

ODREDJIVANJE ELEMENATA SA NISKIM KONCENTRACIJAMA U ŽELEZNIM
RUDAMA ATOMSKOM APSORPCIONOM SPEKTROMETRIJOMT. STAFILOV¹, V. NIKOLOVSKA² i K. VASILEVA³

Prezentirane su metode za određivanje elemenata sa niskim koncentracijama u železnim rudama pomoću atomske apsorpcione spektrometrije. Rastvaranje uzoraka se vrši sa smešom kiselina pod pritiskom u autoklavu. U zavisnosti od koncentracije i osetljivosti, pojedini elementi su određivani plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom (Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Ti, Na i K), a drugi bezplamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom uz korišćenje grafitne peći kao atomizator (V, Mo, Pb, Co, Ni, Ti). Utvrđjeni su i optimalni uslovi za određivanje pomoću grafitne peći.

U zadnje vreme sve su rigorozniji zahtevi za kvalitet proizvoda u crnoj metalurgiji sa aspekta zastupljenosti oligoelemenata. Ovo je svakako kao rezultat proširenja saznanja o mogućih uticaja ovih elemenata na mehaničke, hemijske i fizičke osobine proizvoda. Razlog za prisustvo ovih elemenata u železu i čeliku svakako treba tražiti u sirovinama koje se koriste za njihovu proizvodnju. Zato je neophodno poznavati zastupljenost ovih elemenata u sirovinama.

-
1. Naučni saradnik, OOST Institut za rudarstvo i metalurgija, Rudnici i železarnica "Skopje", 91000 Skopje.
 2. Rukovodilac odeljenja u hemijskoj laboratoriji, OOST Tehnička kontrola, Rudnici i železarnica "Skopje", 91000 Skopje.
 3. Stručni saradnik, OOST Institut za rudarstvo i metalurgija, Rudnici i železarnica "Skopje", 91000 Skopje.

Atomska apsorpciona spektrometrija je savremena tehnika koja se prilično koristi u metalurškim analizama. U ovom radu napravljen je pokušaj da se ova tehnika primeni za određivanje velikog broja elemenata u železnim rudama koje se koriste za proizvodnju železa u železari "Skopje". Ispitivani su različiti načini rastvaranja izoraka rude i kao najbolje se pokazalo rastvaranje pod pritiskom u autoklavu sa smešama mineralnih kiselina. Ovaj način primenjivan je za različite vidove materijala /1-5/, a za neke elemente i u železnim rudama /6,7/.

EKSPERIMENTALNI DEO

Instrumentacija

Rastvaranje uzoraka se vrši u autoklavu tipa Autoclave-2 firme Perkin-Elmer. Određjivanja su vršena na atomskim apsorpcionim spektrometrima firme Perkin-Elmer Model 703 i 370. Grafitna peć je takodje proizvod firme Perkin-Elmer Model HGA-400. Korišćen je i deuteriumov backgroundkorektor i rekorder Model M-56.

Postupak

Uzima se tačno 0,2 g uzorka rude, prethodno dobro samlevene, i stavlja se u teflonsku čašu autoklava. Dodaje se i 0,75 cm³ koncentrovane HCl, 0,25 cm³ koncentrovane HNO₃ i 5 cm³ koncentrovane HF. Autoklav se zagreva na 130-145 °C oko 1 sat. Nakon hladjenja do sobne temperature, uzorku se dodaje 50 cm³ zasićen rastvor borne kiseline. Zatim se rastvor prebaci u odmernoj posudi od 100 cm³ i dopuni demineralizovanom vodom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Obično postoje dva prilaza rastvaranju uzoraka rude za atomsku apsorpcionu spektrometriju (AAS): rastvaranje kiselinama i topljenjem sa alkalnim solima. Rastvaranje topljenjem ima prednost u tome što se uzorak kompletno rastvara, međjutim negativna strana je u tome što su u rastvoru prisutni i soli za topljenje koji utiču na tačnost određjivanja. Rastvaranje kiselinama takodje ima dva pristupa. Prvi je onaj koji predvidja rastvaranje sa kiselinama, ali bez HF, čime se postiže nekompletno

rastvaranje, posebno ako su u uzorcima prisutni silikati. Drugi način rastvaranja kiselinama predviđa i dodavanje HF čime se rastvaraju i silikatni minerali. Kompletnije rastvaranje se vrši posebno ako se ono vrši pod pritiskom u autoklavu. Ovaj postupak je primenjen za rastvaranje različitih materijala a zatim određivanje elemenata plamenom AAS /1-4,6/ ili bezplamenom AAS/5,7/. Prednost ovog načina rastvaranja je i u tome što se može analizirati veliki broj elemenata iz istog rastvora, što je rastvaranje kompletno i što su interferencije minimalne.

Železne rude koje se koriste u železari "Skopje" rastvarane su na sva tri pomenuta načina. Upoređivanjem rezultata može se konstatovati da zbog visoke koncentracije topitelja, matriks interferencije kod uzoraka rastvorenih topljenjem su veoma velike i određivanja su praktično onemogućena. Upoređivanjem rezultata za pojedine elemente određivani iz rastvora dobiveni rastvaranjem sa smešom kiselina na običnom pritisku i u autoklavu, može se videti da su rezultati za rastvore dobiveni na prvi način rastvaranja uvek niži. Ovo ukazuje na fakat da pojedini minerali nemogu se rastvoriti samo sa HCl i HNO₃ i pri običnim uslovima.

Zbog veće osetljivosti nekih elemenata pri određivanju atomskom apsorpcionom spektrometrijom, a kod nekih i zbog njihove veće koncentracije u ispitivanim rudama, pojedini elementi su određivani plamenom AAS direktno iz rastvora dobiven rastvaranjem u autoklavu. To se odnosi na Zn, Mn, Cr, Cu, Ni i Ti. Interferencije matriksa se kompenziraju time što se kalibracija vrši standardnim rastvorima koji sadrže istu koncentraciju kiselina kao i sami rastvori rude. Interferencija elemenata prisutnih u rudi je minimalna zbog male mase uzoraka za analizu, što se moglo videti i analiziranjem pojedinih referentnih standarda železnih ruda, kao i upoređivanjem rezultata sa drugim metodama kao što su spektrofotometrija i rentgenska fluorescentna spektrometrija /8/.

Instrumentalni uslovi za određivanje ovih elemenata plamenom AAS dati su u Tabeli I.

Zbog niske koncentracije i osetljivosti, pojedini elementi su bili određivani bezplamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom uz korišćenje grafitne peći kao atomizator. Ovom tehnikom se znatno povećava osetljivost i mogu se određivati V, Mo, Pb, Co, Ni, Ti. Pri ovim određivanjima moguće interferencije rastvora

Tabela I

Instrumentalni uslovi za određivanje Zn, Mn, Cr, Cu, Ni, Ti, Na i K plamenom AAS

Element	Talasna dužina (nm)	Prorez (nm)	Struja lampe (mA)	Plamen
Zn	213,9	0,7	15	Vazduh-C ₂ H ₂
Mn	279,5	0,2	20	Vazduh-C ₂ H ₂
Cr	357,9	0,7	25	Vazduh-C ₂ H ₂
Cu	324,7	0,7	15	Vazduh-C ₂ H ₂
Ni	232,0	0,2	25	Vazduh-C ₂ H ₂
Ti	365,3	0,2	40	N ₂ O-C ₂ H ₂
Na	589,0	0,7	8	Vazduh-C ₂ H ₂
K	766,5	2,0	12	Vazduh-C ₂ H ₂

su kompenzirani na sličan način kao i kod plamene AAS, odnosno, vršenjem kalibracije sa standardnim rastvorima koji sadrže i kiseline kao i kod uzoraka rude. Ovo je bilo provereno za neke elemente upoređivanjem rezultata određivanja istim postupkom referentnih standarda, a za neke elemente metodom adicija. Optimalne uslove za rad sa grafitnom peći za svaki elemenat utvrđeni su određivanjem maksimalne apsorbance za različite uslove temperature i vremena sušenja uzorka, temperature i vremena žarenja, temperature i vremena atomizacije i drugo. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u Tabeli II. Određivanja bezplamenom AAS vršena su sa background korektorom. Otčitavanja vrednosti apsorbance vršili su se preko visine pika na rekorderu i upoređivanjem sa visinama pikova za standardne rastvore ispitivanih elemenata.

Koncentracione oblasti u kojima su zastupljeni ispitivani elementi za različite rude koje se koriste u železari "Skopje" dati su u Tabeli III.

Tabela III

Koncentraciono područje ispitivanih elemenata (%)
u železnim rudama iz rudnika Tajmište, Demir Hisar
i Damjan

Element	R u d n i k					
	Tajmište		Demir Hisar		Damjan	
Ti	0,05	-0,3	0,1	-0,5	0,05	-0,1
V	0,01	-0,05	0,01	-0,05	0,001	-0,01
Mo	0,0001	-0,005	0,001	-0,005	0,0001	-0,005
Ni	0,001	-0,01	0,001	-0,01	0,001	-0,01
Cr	0,01	-0,1	0,005	-0,05	0,001	-0,05
Cu	0,001	-0,01	0,001	-0,01	0,01	-0,05
Co	0,001	-0,01	0,001	-0,01	0,001	-0,01
Mn	0,05	-0,5	0,01	-0,1	0,1	-0,5
Pb	0,001	-0,01	0,001	-0,01	0,001	-0,01
Zn	0,01	-0,03	0,01	-0,03	0,01	-0,03
Na	0,05	-0,2	0,01	-0,1	0,01	-0,1
K	0,1	-0,5	0,01	-0,2	0,1	-0,5

LITERATURA

1. F. J. Langmyhr, P. E. Paus, *Anal. Chim. Acta*, 43, 397 (1968).
2. F. J. Langmyhr, P. E. Paus, *Anal. Chim. Acta*, 43, 508 (1968).
3. F. J. Langmyhr, P. E. Paus, *Anal. Chim. Acta*, 47, 371 (1969).
4. B. Bernas, *Anal. Chem.* 39, 1210 (1967).
5. Z. Grobenski, *Analysentechnische Berichte, Reports on Analysis Technique, Bodenseewerk Perkin-Elmer Co. Heft 31E* (1973).
6. F. J. Langmyhr, P. E. Paus, *Anal. Chim. Acta*, 45, 157 (1969).
7. M. Tomljanović, Z. Grobenski, *At. Absorpt. Newsl.* 14, 52 (1975).
8. T. Stafilov, D. Mihajlović, K. Vasileva, V. Nikolovska i dr. *RŽS-IRM, Izveštaj br. 186, Skopje, 1987.*