

УДК 543.423

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПОЛИСТИРОЛЕ

© О. Л. Ахсанова, Р. М. Загитов, О. М. Трифонова¹

Статья поступила 27 октября 2015 г.

Описана методика атомно-эмиссионного определения цинка в полистирольных пластиках. Подобраны оптимальные условия регистрации спектров и состав спектрального буфера. Благодаря синтезированным градуировочным образцам, имитирующим состав исследуемых промышленных проб, удалось добиться снижения погрешности анализа до 15 % отн.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуга переменного тока; полистирол; графитовая основа; стандартные образцы.

Полистирол поставляется почти исключительно в виде готовых к переработке гранул. Для оптимизации перерабатываемости в полистирол добавляют так называемые внутренние антиадгезивы (внутренние смазывающие агенты) [1, 2], которые уменьшают степень адгезии расплава полимера к горячим металлическим поверхностям. При этом достигается равномерное снятие с валков горячего отформованного расплава.

Металлические мыла, например, стеарат цинка, в небольшой концентрации (от 0,1 до 1,0 % масс.) [3, 4] широко используют для стабилизации пластмасс. Если смазка введена в надлежащей концентрации, то в таком случае она обеспечивает оптимальное течение расплава в форме. Однако выше конечного предела растворимости мыла склонны к выделению и образованию отложений на поверхностях машины. По этой причине необходимо контролировать содержание стеаратов в полимере.

Помимо обеспечения перерабатываемости за счет применения добавок удается расширить ассортимент выпускаемых пластиков и таким образом удовлетворить запросы потребителей.

Для определения цинка в полистиролах в диапазоне содержаний 1 – 1000 ppm без перевода пробы в раствор целесообразным представляется использование метода атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с дугой переменного тока в качестве источника возбуждения и многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС).

Повышение чувствительности при определении микропримесей в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением возможно за счет применения буферных смесей, в качестве которых часто используют смесь графитового порошка с добавками соединений легкоионизируемых элементов [5, 6].

Применение АЭС с дуговым возбуждением осложняется отсутствием для многих объектов градуировочных образцов, имитирующих состав пробы

[7]. Эти образцы должны быть по возможности идентичны анализируемым пробам не только по химическому составу, но и по физическим свойствам (плотности, летучести и т.д.).

Целью настоящей работы являлась разработка методики атомно-эмиссионного определения цинка в полистироле (выбор условий регистрации спектров, спектроскопического буфера, градуировочных образцов).

Исследования проводили с использованием спектроаналитического комплекса, включающего генератор «ИВС-29», полихроматор «ДФС-462» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (НПО «Сетал», г. Казань). Условия регистрации спектров: переменный ток — 8 А; расстояние между электродами — 0,002 м; ширина щели — $2,5 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма — 0,005 м; время обжига — 5 с; накопление — 1000 мс; экспозиция — 40 с. В работе применяли графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа по ТУ 3497-001-51046676-08: нижние электроды с кратером глубиной 0,004 м и диаметром 0,0035 м, верхние электроды заточены на полусферу.

Пробоподготовку анализируемых образцов выполняли путем озоления в муфельной печи до полукокса (по причине очень низкой зольности полистирола) при температуре 450 °С в течение 6 ч.

Использовали два набора градуировочных образцов: набор стандартных образцов (СО) № 1 на основе графитового порошка осч-8-4, содержащего легкоионизируемый носитель и примеси металлов в интервале содержаний $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$ % масс., и набор градуировочных образцов № 2, который получали следующим способом. На прошедших поверку электронных весах с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,0001 г взвешивали 40,0000 г гранул незаправленного промышленного полистирола и от 0,0100 до 0,6000 г стеарата цинка (Undesa, Испания). Смеси (№ 1 – 8) пластика со стеаратом помещали в доведенные до постоянной массы при температуре 450 °С и взвешенные платиновые тигли и ставили

¹ ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Россия;
e-mail: ool1979@mail.ru

в холодную муфельную печь. Температуру печи постепенно повышали до 450 °С и выдерживали образцы при этой температуре в течение 6 ч. При этом «органический» углерод превращается в низкотемпературный кокс. Полученные и взвешенные остатки механически растирали в агатовой ступке до однородного состояния и смешивали в соотношении 1:4 со спектроскопическим буфером, состоящим из графитового порошка квалификации осч с добавками 1 % масс. CsCl и 0,25 % масс. PbO₂ (Pb служит в качестве элемента сравнения; использовали реактивы квалификации осч). Образцы сравнения, содержание определяемого элемента (Zn) в которых устанавливали гравиметрически, хранили в эксикаторе.

Оптимальную степень разбавления пробы спектроскопическим буфером выбирали по значению относительной интенсивности линий определяемого элемента. Обработку спектров проводили с помощью программы Spectr, разработанной в НПО «Сетал», г. Казань.

Эффективную температуру плазмы дуги рассчитывали по соотношению интенсивностей «термометрической» пары линий Zn I 307,6 нм ($\epsilon = 4,03$ эВ) — Zn I 328,2 нм ($\epsilon = 7,78$ эВ) [8]:

$$T = \frac{18850}{3,258 + \lg \frac{I_{307,6}}{I_{328,2}}}$$

Насыпную плотность графитсодержащих образцов определяли по ГОСТ Р 50019.1–92 [9].

Разработка любой методики эмиссионного спектрального анализа должна начинаться с регистрации графиков выгорания, которые характеризуют кинетику поступления атомов в зону разряда и позволяют выбрать оптимальный режим регистрации спектров. На рис. 1 приведена кривая испарения — возбуждения цинка при экспозиции 100 с. Из рис. 1 видно, что время, характеризующее максимум выгорания цинка, составляет 40 с.

Для увеличения чувствительности определения цинка во все анализируемые образцы добавляли носитель, содержащий легкоионизируемый элемент, задача которого — стабилизация условий анализа путем снижения температуры плазмы.

В качестве носителя часто используется хлорид натрия, который в эмиссионной спектрометрии считается универсальным [5]. Однако натрий часто требуется определять в промышленных образцах, в связи с чем мы остановили свой выбор на хлориде цезия в качестве добавки в спектроскопический буфер. Хлорид цезия, так же как и NaCl, содержит легкоионизируемый элемент, имеет малолинейчатый спектр и превосходит по эффективности хлорид натрия [6].

Когда концентрация примесей в пробе незначительна, температура плазмы дуги определяется основной образца, в данном случае — углеродом, и по при-

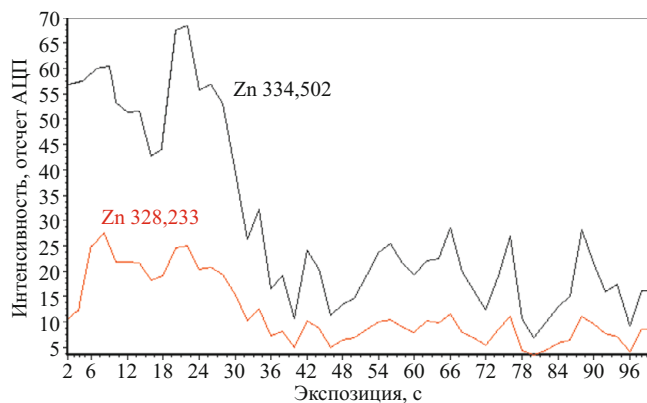


Рис. 1. Кривая испарения — возбуждения цинка из стандартного образца (10⁻¹ % масс.) с использованием в качестве носителя CsCl (0,8 % масс.)

чине его высокой энергии ионизации (11,26 эВ) температура дуги тоже достаточно высока и не является оптимальной для возбуждения атомов цинка (9,39 эВ) [10]. Параметры дуговой плазмы в зависимости от содержания хлорида цезия в графитовом порошке (ГП) приведены ниже:

Состав буфера	Температура плазмы, К
ГП*	6600 ± 66
ГП + 1 % CsCl	6499 ± 65
ГП + 2 % CsCl	6420 ± 64
ГП + 4 % CsCl	6300 ± 63
ГП + 10 % CsCl	6246 ± 63

При добавлении в пробу 0,8 % масс. хлорида цезия температура дуги снижается до оптимального значения (~6500 К) и наблюдается максимальная интенсивность линий цинка (рис. 2).

Так как цинк является трудновозбудимым элементом, то при дальнейшем увеличении содержания CsCl в образце дуговая плазма становится «холодной» и интенсивность линий цинка снижается (см. рис. 2).

Важной стадией спектрального анализа с точки зрения минимизации погрешностей является правильный выбор образцов сравнения. В эмиссионном анализе концентрации определяемых элементов в пределах градуировочной функции могут различаться между собой на несколько порядков. И поэтому особенно остро встает вопрос о влиянии состава на результаты анализа.

Образцы сравнения должны обладать максимальным соответствием по составу, свойствам, степени дисперсности анализируемым пробам. Однако из-за недостатка аттестованных стандартных образцов для анализа многих объектов используют Государственные СО на основе графитового порошка, содержащего примеси металлов в интервале концентраций 1 · 10⁻¹ — 1 · 10⁻⁵ % масс. и хлорид натрия в качестве носителя (комплекты ГСО, г. Екатеринбург) [7, 11].

Использованные нами наборы образцов сравнения № 1 на основе угольного порошка и № 2 на осно-

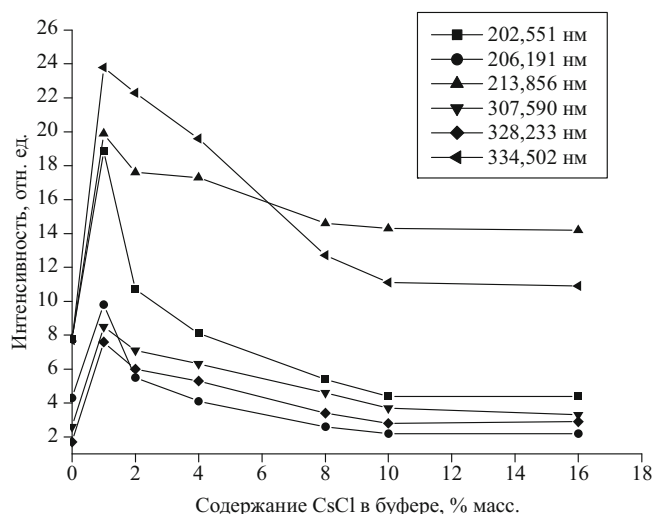


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий цинка от содержания CsCl в буфере

ве полукокса различаются между собой по степени дисперсности, что подтверждает измеренная насыпная плотность образцов. Графитовый порошок с примесями элементов является более тяжелым ($0,89 \text{ г/см}^3$), чем низкотемпературный кокс ($0,66 \text{ г/см}^3$). Даже после перемешивания кокса с угольным порошком в процессе синтеза образцов сравнения разница в плотностях полностью не нивелируется.

Ошибка, вызванная разной степенью однородности (плотностью) проб и образцов сравнения, может оказаться значительной, особенно при работе с небольшими концентрациями. Пользуются установленным соотношением [10, 12] для оценки вклада неоднородности образцов в значение случайной погрешности. Конечно, проблема однородности легко решается использованием «мокрого» озоления, но при этом возникают другие сложности.

Таким образом, плотность образцов сравнения и анализируемых проб должна быть одинакова; при этом в канале электрода будет помещаться одинаковое количество вещества.

Исходя из вышесказанного, меньшую погрешность следует ожидать в случае использования для установления градуировочной характеристики комплекта стандартных образцов № 2 вследствие того, что их синтез моделирует процесс получения анализируемых промышленных проб. В таблице приведены результаты атомно-эмиссионного определения цинка в модельном образце. Набор статистических данных про-

Результаты атомно-эмиссионного определения цинка в модельном образце при использовании приготовленных разными способами наборов СО

Комплект СО	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	$\pm\delta$, % отн.
№ 1	0,1030	0,1330	24,4
№ 2	0,1030	0,1052	15,3

изводился тремя операторами. Правильность оценивали методом «введено – найдено».

Из таблицы видно, что при использовании комплекта СО № 2 на основе полукокса удается получить более точные результаты с меньшей погрешностью (15 % отн.).

Таким образом, разработана методика атомно-эмиссионного определения цинка в полистироле общего назначения, которая применяется для контроля технологического процесса получения полистирольных пластиков различных марок. Методика включает предварительное озоление пробы в муфельной печи до полукокса при температуре 450°C в течение 6 ч. Далее кокс механически перемешивают в соотношении 1:4 с графитовым буфером с добавками 1 % масс. CsCl и 0,25 % масс. PbO_2 . Для установления градуировочной характеристики используют синтезированные образцы на основе низкотемпературного кокса. Режим регистрации спектров: переменный ток — 8 А; накопление — 1000 мс; экспозиция — 40 с. В качестве аналитических рекомендуются следующие линии, нм: 307,590; 328,233; 334,502.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам / Пер. с англ. — СПб.: Профессия, 2010. — 1138 с.
2. Егорова Е. И., Копернамусов В. Б. Основы технологии полистирольных пластиков. — СПб.: Химиздат, 2005. — 272 с.
3. Маслова И. П. Химические добавки к полимерам: справочник. — М.: Химия, 1973. — 272 с.
4. Вторичная переработка пластмасс / Под ред. Ф. Ла Мантия. Пер. с англ. — СПб.: Профессия, 2007. — 397 с.
5. Отмахов В. И., Петрова Е. В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 82 – 85.
6. Ахсанова О. Л., Гилаева Г. В., Загитов Р. М., Никанорова В. Н. О некоторых возможностях улучшения метрологических характеристик методики атомно-эмиссионного анализа донных отложений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 16 – 18.
7. Комиссарова Л. Н., Моисеенко Е. П., Заксас Н. П., Сапрыкин А. И. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 73 – 81.
8. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 415 с.
9. ГОСТ Р 50019.1–92. Графит. Метод определения насыпной плотности. — М., 1992. — 4 с.
10. Кюрегян С. К. Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. — М.: Химия, 1969. — 296 с.
11. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. Г. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
12. Лисенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.

REFERENCES

1. Zweifel H., Maier R. D., Schiller M. Plastics additives handbook. — Munich: Carl Hanser Verlag, 2009. — 1222 p.
2. Egorova E. I., Kopernamusov V. B. Osnovy tekhnologii polistirol'nykh plastikov [Technology bases of polystyrene plastic]. — St. Petersburg: Khimizdat, 2005. — 272 p. [in Russian].

3. Maslova I. P. Khimicheskie dobavki k polimeram [Chemical additives for polymers]. — Moscow: Khimiya, 1973. — 272 p. [in Russian].
4. La Mantia F. (ed.). Handbook of plastics recycling. — Shawbury: Rapra technology limited, 2002. — 421 p.
5. Otmakhov V. I., Petrova E. V. Optimizatsiya uslovii provedeniya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoi osnove [Direct atomic emission spectral analysis of tungsten oxide using a direct current arc and a two-jet arc plasma] / Analit. Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 2. P. 73 – 81 [in Russian].
6. Akhsanova O. L., Gilaeva G. V., Zagitov R. M., Nikanorova V. N. O nekotorykh vozmozhnostyakh uluchsheniya metrologicheskikh kharakteristik metodiki atomno-émissionnogo analiza donnykh otlozhenii [On the capabilities of improving metrological characteristics of atomic-emission analysis of bottom sediments] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 3. P. 16 – 18 [in Russian].
7. Komissarova L. N., Moiseenko E. P., Zaksas N. P., Saprykin A. I. Pryamoi atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz oksida vol'frama s ispol'zovaniem dugi postoyannogo toka i dvukhstruinoi dugovoi plazmy / Analitika Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 2. P. 73 – 81 [in Russian].
8. Zilbershtein Kh. I. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [The spectral analysis of pure substances]. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 415 p. [in Russian].
9. RF State Standard GOST R 50019.1–92. Grafit. Metod opredeleniya nasypnoi plotnosti [Graphite. A method of definition of bulk density]. — Moscow, 1992. — 4 p. [in Russian].
10. Kyuregyan S. K. Émissionnyi spektral'nyi analiz nefteproduktov [The emission spectral analysis of oil products]. — Moscow: Khimiya, 1969. — 296 p. [in Russian].
11. Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. G. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 254 – 260.
12. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Standartnye obrabotki sostava grafitovogo kollektora mikroprimesei: sintez, attestatsiya, primenenie [Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis certification, application] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].

УДК 543.554.6:546.77

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) В РАСТВОРАХ ТРАВЛЕНИЯ

© А. А. Шабарин, Ю. И. Матюшкина, О. П. Лазарева, А. В. Белянушкин¹

Статья поступила 8 октября 2015 г.

Описана методика ионометрического определения молибдена (VI) в растворах травления молибденовых кернов и пластин, применяемых в светотехнической промышленности. В качестве индикаторного использован жидкостной электрод с мембраной на основе нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония. Оптимизированы условия проведения анализа. Определению молибдена (VI) не мешают кратные избытки: 100 — Zn²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺; 5 — Cu²⁺, Fe³⁺. Мешающее влияние анионов усиливается в ряду: SO₄²⁻ < CH₃COO⁻ < Cl⁻ < Cr₂O₇²⁻ < WO₄²⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < Γ. Относительное стандартное отклонение при определении молибдена (VI) на уровне 3,0 · 10⁻⁵ моль/л не превышает 0,05.

Ключевые слова: ионоселективный электрод; селективность определения; молибден (VI); раствор травления.

Металлический молибден широко применяется в электротехнической промышленности. Поскольку данный металл относится к дорогостоящим, а его соединения в высшей степени окисления являются токсичными (ПДК в водоемах нормируется на уровне 0,5 мг/л), то своевременный и надежный контроль его содержания в отработанных электролитах и природных объектах является важной экономической и экологической задачей. Наиболее часто молибден в растворах определяют колориметрическим роданидным методом [1]. Однако его применение в присутствии W (VI) и окрашенных ионов предполагает отделение определяемого и маскирование мешающих компонентов, что ухудшает метрологические параметры методики, замедляет и затрудняет анализ. В работе [2] для определения молибдена (VI) описан более простой

и экспрессный ионометрический метод, при использовании которого удалось улучшить селективность определения переводом MoO₄²⁻ в пероксомолибдат-анион. В настоящей работе, являющейся продолжением исследований, опубликованных ранее, предложен способ ионометрического определения молибдена (VI) в виде его оксалатного комплекса в отработанных электролитах травления молибденовых пластин и кернов.

В качестве индикаторного использовали жидкостной ионоселективный электрод (ИСЭ). Для его изготовления применяли полиэтиленовый наконечник с диаметром активной зоны 2 мм, в нижний конец которого помещали пористый фторопласт, пропитанный 0,01 М нитробензольным раствором хлорида тетрадециламмония. Электрод заполняли водным раствором хлорида калия с концентрацией 0,01 моль/л. Токо-съемником в ИСЭ служил стандартный хлоридсереб-

¹ Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия; e-mail: shab_aa@mail.ru