

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

(21) 94000157

(22) 19941229

(46) 19981225

(76) Ревазов Б. А. (TJ)

(56) С.Бок "Методы разложения в аналитической химии", М., "Химия", 1984, с. 63-67.

(54) СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К АНАЛИЗУ МИКРОПРИМЕСЕЙ

(57) Изобретение относится аналитической химии в частности к способам подготовки проб для количественного определения микропримесей в горных породах, природных углях, биологических материалах и позволяет расширить количество материалов, и определяемых в них элементов хлорируемых при низких температурах, а также повысить чувствительность анализа за счет обеспечения избыточной концентрации свободного хлора в реакционной зоне.

Пробу к анализу подвергают хлорированию при температуре 140-150°C четыреххлористым углеродом в присутствии высокочистого алюминия в двухсекционной стеклянной ампуле, помещенной в вертикальную трубчатую печь при различных температурных градиентах секций ампулы, а концентрацию определяемого элемента в пробе рассчитывают по формуле

$$C = K \cdot C_{\text{э}} = \frac{A}{A_{\text{э}}} 10^{-4}, \text{ где}$$

C - концентрация определяемого элемента, %,

K - отношение масс хлорированной навески к исходной,

C_э - концентрация эталонной смеси, Нг/Мг,

A - величина сигнала сорбции анализируемой смеси, усл. ед.,

A_э - величина сигнала сорбции эталонной смеси, усл. ед.,

при этом массы анализируемой пробы и эталонной смеси берут равными.

Изобретение относится к аналитической химии, в частности, к способам подготовки проб для количественного определения микроэлементов в природных углях, биологических материалах, растениях, а также в горных породах и может быть использовано при проведении анализов атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами.

Известен способ определения металлов в органических материалах путем термообработки анализируемой пробы с последующим пламенным атомно-абсорбционным спектрофотометрированием, согласно которому термообработку ведут в токе хлористого водорода при 400-500° С в течение 20-30 минут, определяют массу углеродного остатка, затем проводят спектрофотометрирование при температуре пламени испарителя 1000-1100°С [1].

Однако, известный способ из-за наличия высоких температур разложения пробы не позволяет расширить количество материалов для определения легколетучих хлоридов, а для хлоридов, переходящих при 1000-1100° С в атмосфере воздуха в нелетучие оксиды (условия испарительной системы ввода вещества в пламя), отмечается низкая чувствительность анализа.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является выбранный в качестве прототипа способ подготовки пробы высокочистого алюминия к анализу микропримесей [2]. В известном способе концентрирование примесей осуществляют путем хлорирования пробы четыреххлористым углеродом с одновременной отгонкой основы в двухсекционной стеклянной ампуле, помещенной в вертикальную трубчатую печь, при различных температурных градиентах секции ампулы. При этом температура внутри ампулы, в которой происходит хлорирование, поддерживается в пределах 230 - 250° С .

Цель изобретения - расширение количества материалов и определяемых в них элементов и повышение чувствительности замеров за счет избыточного хлора в реакционной зоне испарительной системы.

Для достижения поставленной цели в известном способе подготовки проб к анализу микропримесей, включающем их концентрирование путем хлорирования пробы четыреххлористым углеродом с одновременной отгонкой основы в двухсекционной стеклянной ампуле, помещенной в вертикальную трубчатую печь, при различных температурных градиентах секций ампулы и определение концентрации элементов, хлорирование проводят в присутствии высокочистого алюминия. При этом температура внутри ампулы поддерживается в пределах 140 - 150° С, а температуру в трубчатой печи поддерживают равной 300 - 320° С. Концентрацию определяемого элемента в пробе рассчитывают по формуле:

$$C = K \cdot C_{\Sigma} = \frac{A}{A_{\Sigma}} 10^{-4},$$

где C - концентрация определяемого элемента, % ,

K - отношение масс хлорированной навески к исходной,

C_{Σ} - концентрация эталонной смеси, НГ/МГ,

A - величина сигнала сорбции анализируемой пробы, усл. ед.,

A_{Σ} - величина сигнала сорбции эталонной смеси, усл. ед.,

при этом массы анализируемой пробы и эталонной смеси берутся равными.

Эффективность хлорирования достигается при относительно высоких температурах (600-800° С), однако, высокочистый алюминий эффективно взаимодействует с четыреххлористым углеродом уже при температуре 140 -150° С. Специфика взаимодействия такова, что в реакционной зоне образуется большой избыток свободного хлора, а следовательно, создаются условия для хлорирования введенного вещества в ходе процесса взаимодействия четыреххлористого углерода с алюминием. Так как в высокочистом алюминии содержание прочих металлов находится на уровне 10^{-5} - 10^{-7} %, он не вносит существенного заражения анализируемых проб. Механизм хлорирования пробы в присутствии высокочистого алюминия дополняется новым хлорирующим реагентом - хлоридом алюминия $AlCl_3$, который разлагает сульфаты, карбонаты, оксиды, т.е. хлорируются те элементы, у которых энтальпия образования хлорида выше, чем у той формы, в которой он находился в анализируемом веществе.

Образующийся в процессе взаимодействия четыреххлористого углерода с алюминием углерод сорбирует образующиеся хлориды, высокое их содержание в угле способствует росту чувствительности в дальнейшем ходе анализа.

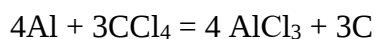
Способ проиллюстрирован следующими чертежами:

на фиг. 1 представлена конструкция печи с установленной в ней ампулой;

на фиг. 2 представлены диаграммные записи замеров анализируемых проб.

Способ осуществляют следующим образом.

Навеску анализируемого вещества засыпают в двухсекционную ампулу 1 (фиг.1) вместе с кусочками высокочистого алюминия и доливают четыреххлористый углерод. Затем ампулу герметизируют, например, запаивают и устанавливают в вертикальную трубчатую печь 2, температура в которой составляет 300 -320° С. Верхняя секция ампулы находится вне печи и может принудительно охлаждаться потоком воздуха. В нижней секции ампулы при достижении температуры 140 -150° С начинается бурное взаимодействие четыреххлористого углерода с алюминием по схеме:



Процесс взаимодействия не протекает в полном соответствии со стехиометрией, реальные условия таковы, что на протяжении всего процесса идет образование свободного хлора, который, в свою очередь, хлорирует находящуюся там же навеску анализируемого материала - горную породу, уголь и т. д.

Большая часть образующегося хлорида алюминия и хлориды мышьяка и сурьмы конденсируются в верхней секции ампулы. Хлорид алюминия хорошо растворим в четыреххлористом углероде, поэтому пары четыреххлористого углерода, конденсируясь, насыщаются хлоридом алюминия и стекают обратно в реакционную зону нижней секции. При этих условиях находящийся в зоне хлорид алюминия эффективно хлорирует сульфаты, оксиды, карбонаты. Непрерывная циркуляция четыреххлористого углерода и хлорида алюминия обеспечивает терморегуляцию всего процесса хлорирования.

Таким образом, присутствие особо чистого алюминия существенно снижает температуру хлорирования при использовании четыреххлористого углерода в качестве хлорирующего агента, а образующийся хлорид алюминия повышает эффективность хлорирования. Весь процесс хлорирования протекает 1,5 - 2 часа и легко контролируется визуально - по заполнению верхней секции ампулы кристаллами хлорида алюминия. После окончания процесса и охлаждения ампулы её верхнюю секцию отламывают (содержимое используют для анализа легко летучих хлоридов мышьяка и сурьмы), а нижнюю секцию вновь ставят в печь на 10 -15 минут для удаления остатка четыреххлористого углерода и хлорида алюминия. После охлаждения содержимое нижней секции переносят в предварительно взвешенный бюкс. После сушки при температуре 300° С в течение 15 минут бюкс вновь взвешивают и определяют массу хлорируемого вещества. Подготовленную таким образом пробу анализируют в атомно - абсорбционном спектрофотометре, а расчет выполняют по формуле 1.

Пример: Навеску природного угля массой 100мг засыпают в двухсекционную ампулу, туда же помещают кусочки особо чистого алюминия массой 100 -150 мг и доливают 1.5-1.6 мл четыреххлористого углерода. Ампулу закрыли, устанавливают в печь с температурой 300° С (температура реакционной смеси в ампуле 140 -150°С). Процесс разложения длится 1.5 - 2.0 часа. После окончания разложения удаляют избыток четыреххлористого углерода и хлорида алюминия, содержимое перетирают, всыпают в бюкс и взвешивают. Вес пробы составляет 120 мг.

На диаграммной записи 1 (фиг. 2) приведены результаты замера меди в каменном угле, подготовленном к замеру согласно прототипному способу (обработка угля в парах соляной кислоты) и предлагаемому. Так, величина сигнала сорбции меди в угле, обработанном соляной кислотой, при навеске сжигания 6 мг составила 0,5 мм, в предлагаемом способе - 21 мм, сигнал сорбции эталонной смеси с содержанием меди 2 нг/мг составил 42 мм. Подставляя полученные данные в расчетную формулу 1, находим содержание меди в угле:

$$C = \frac{120}{100} \cdot 2 \frac{21}{42} \cdot 10^{-4} = 1,2\%$$

Причина более высокой величины сигнала сорбции заключается в том, что уголь, обработанный соляной кислотой, не содержит хлорида алюминия в то время как уголь, обработанный по предлагаемому способу, содержит 5 - 10% хлорида алюминия. Когда анализируемая навеска сжигается, в устройстве ввода происходит не только испарение хлорида меди (CuCl), но и его переход в оксид нелетучий при температуре сжигания, поэтому в пламя попадает ничтожная часть хлорида меди (CuCl). В том случае, когда имеется избыток хлорида алюминия, который при температуре 600° С начинает активно возгоняться, а при наличии кислорода эффективно переходит в оксид, выделяющий свободный хлор, создается благоприятная среда для неустойчивых в атмосфере кислорода хлоридов. Подтверждением роли хлорида алюминия в процессе испарения (сжигания) навески могут служить замеры цинка (диаграммная запись 2 на фиг. 2).

Отношение величины сигналов двух способов составляет: по меди - 42, по цинку - 7. Влияние хлорида алюминия на цинк существенно меньше, так как оксид цинка более летуч, чем оксид меди. На щелочные металлы он вообще не оказывает никакого влияния, поскольку летучесть их оксидов и хлоридов практически одинакова.

Предлагаемый способ подготовки проб удобен для количественного определения микроэлементов в минеральном сырье и природном угле. Он экономичен, повышает чувствительность анализа и практически не дает вредных выбросов в атмосферу.

Формула изобретения

1. Способ подготовки проб высокочистого алюминия к анализу микропримесей, включающий концентрирование примесей путем хлорирования пробы четыреххлористым углеродом с одновременной отгонкой основы в двухсекционной стеклянной ампуле, помещенной в вертикальную трубчатую печь, при различных температурных градиентах секций ампулы, определение концентрации элементов, **отличающийся тем, что** хлорирование проводят в присутствии высокочистого алюминия.

2. Способ по п.1, **отличающийся тем, что** температура внутри ампулы поддерживается в пределах 140 – 150°C.

3. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** температуру в трубчатой печи поддерживают равной 300 – 320°C.

4. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** концентрацию определяемого элемента в пробе рассчитывают по формуле:

$$C = K \cdot C_{\text{э}} = \frac{A}{A_{\text{э}}} 10^{-4}$$

C - концентрация определяемого элемента, %,

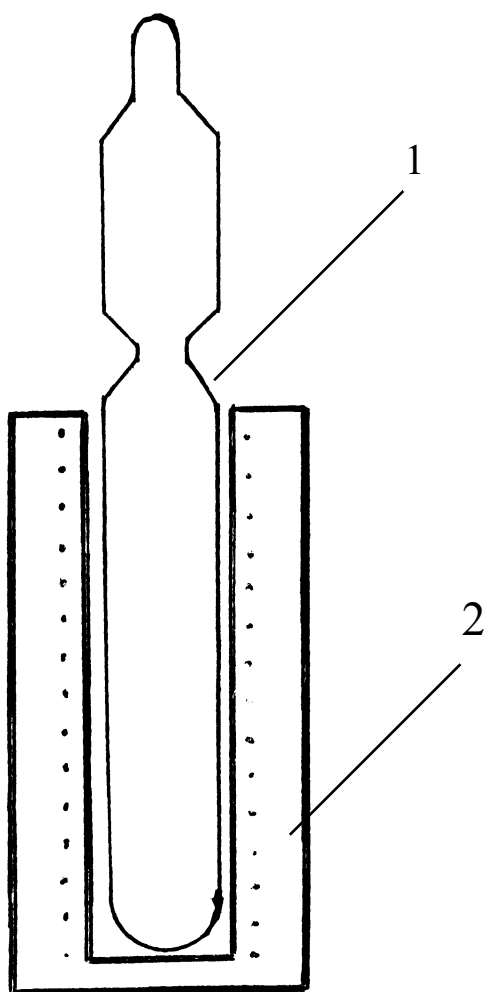
K - отношение масс хлорированной навески к исходной,

C_э - концентрация эталонной смеси, Нг /Мг,

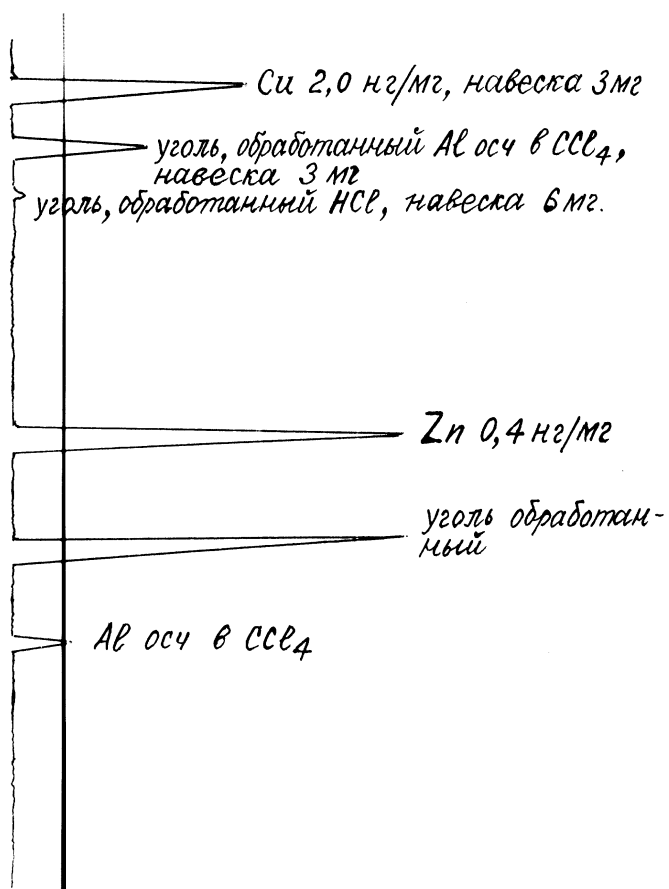
A - величина сигнала сорбции анализируемой смеси, усл. ед.,

A_э - величина сигнала сорбции эталонной смеси, усл. ед.,

при этом массы анализируемой пробы и эталонной смеси берут равными.



ФИГ.1



ФИГ.2