

Ing. Petr P ř s c h e l, VÚHU

Vývoj metodiky stanovení obsahu arsenu v uhlí

Teoretické základy stanovení arsenu

Stanovení obsahu arsenu v tuhých palivech předepisuje Československá státní norma (1). Stanovení spočívá ve spálení vzorku uhlí se směsí uhličitanu sodného a kysličníku hořečnatého. Vzniklé arseničnany se redukuji zinkem v kyselém prostředí. Unikající arsenovodík se jímá v pyridinovém roztoku diethyldithiokarbamátu stříbrného a stanoví fotometricky. Stanovení je zdoluhavé a práce s pyridinem zdraví velice škodlivá a nepříjemná.

Podobným postupem je návrh na normu ISO (2) lišící se od předchozího pouze tím, že arsenovodík je absorbován a oxidován na kyselinu arseničnou zředěným roztokem jodu. Působením roztoku molybdenanu amonného a redukcí hydrazinsulfátem vznikne zbarvení molybdenové modře, které se fotometruje. Toto stanovení vychází z prací A. Grawforda, J.G. Palmera a J.H. Wooda (3) a jeho výhoda spočívá v citlivější reakci předcházející fotometrování a vyloučení potřeby pyridinu.

Oba postupy jsou užívány pro stanovení obsahu arsenu v uhlí. Předností je poměrně vysoká citlivost (dovolují stanovit při navážce 4 g paliva 1 g As^S/t s přesností $\pm 10\%$). Nevýhodou je zdoluhavý, pracný a velmi náročný postup.

Z obecných metod stanovení arsenu lze uvést (4) spektrofotometrické stanovení, využívající extrakci žluté kyseliny arsenomolybdenové do organické fáze složené z n-butanolu a isoamylalkoholu. Extrakci arsenu předchází selektivní extrakce kyseliny fosfomolybdenové isobutylacetátem.

Obdobný postup vypracovali s využitím atomové absorpční spektrofotometrie T.V. Ramakrishna, J.W. Robinson a Philip W. West (5). Při tomto postupu jde v principu o následnou extrakci heteropolykyselin fosforu, arsenu a křemíku organickými rozpouštědly a o stanovení molybdenu, ekvivalentnímu obsahu toho kterého prvku. Tento postup jsme ověřovali v laboratoři VÚHU a získané zkušenosti budou popsány dále.

Velmi elegantní je metoda stanovení arsenu atomovou absorpční spektrofotometrií podle W. Holaka (6), při které se z roztoku vytěsni arsenovodík, který zkondensuje v nádobce, chlazené kapalným dusíkem. Ohrátím nádoby se potom vhání arsenovodík přímo do plamene.

Z nových publikací, týkajících se stanovení arsenu atomovou absorpcí, je práce F.J. Fernandez a D.C. Manninga (7), nebo Edwarda F. Daltona a A.J. Malanoskiho (8). Oba tyto postupy jsou velmi nadějně a výsledky uvedené v citovaných publikacích přesvědčivé. Oba postupy využívají tvorby arsenovodíku z roztoku redukcí vodíkem ve stavu zrodu. Podle (7) se plyn jímá do gumového plynojemu a potom následuje jeho vytlačení do směšovací komory hořáku ejektorem. Podle (8) je arsenovodík z generátoru přímo nasáván, respektive vytlačován do směšovací komory hořáku. Celý proces jednoho stanovení netrvá déle než 40 vteřin.

Další způsob, který lze spíše nazvat izolací arsenu ze vzorku, je popsán B. Tesaříkem (9). Arsenovodík, uvolněný ze vzorku, se vede kapilární trubicí, která je v krátkém úseku zahřívána. Zde dochází k vyloučení kovového arsenu, který se po vylomení příslušné části kapiláry stanoví některou z běžných analytických metod.

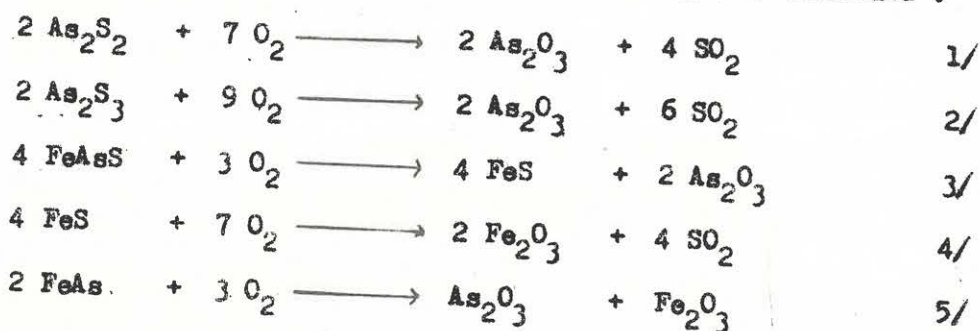
Rozklad vzorku uhlí

Způsoby rozkladu neboli mineralizace vzorku podle (1,2) jsou velmi dobře propracovány, příslušná tavidla lze zajistit v požadované čistotě, ale jejich nevýhoda tkví v časové náročnosti, která je však částečně vyvážena možností rozkladu více vzorků souběžně v prostorné muflové peci. Tímto postupem získané roztoky vzorku jsou vysoce solné a nejsou vhodné pro přímé stanovení arsenu atomovou absorpční spektrofotometrií. Bylo by však možné je použít ke stanovení arsenu, např. podle prací (7,8), které stanovují arsen až ve vznikajícím arsenovodíku.

Byl hledán rychlý způsob rozkladu vzorku uhlí pro následné stanovení obsahu arsenu atomovou absorpční spektrofotometrií buď přímo, nebo nepřímou. Podle (10) by arsen přítomný v uhelné hmotě mohl být ve formě siřičkových minerálů, jako např. realgaru As_2S_2 , auripigmentu As_2S_3 , nebo jako isomorfní příměs pyritu a markazitu FeS_2 . Otázka vázání a přítomnosti arsenu v organické fázi uhelné hmoty byla ověřována

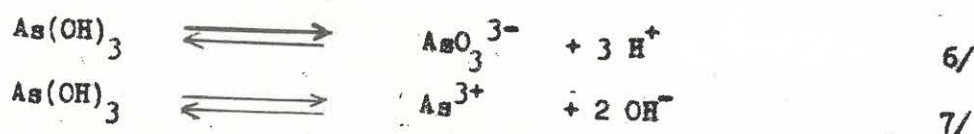
různými autory, např. na základě analýzy sedimentačních frakcí jemně mleté uhelné hmoty. Zde bylo dokázáno, že veškerý arsen je vázán v popelovinách.

Uvažované arsenové minerály : realgar, auripigment, arsenopyrit a isomorfní příměs pyritu a markazitu se mohou rozkládat v oxidačním prostředí za zvýšené teploty a tlaku podle následujícího schématu :



Jako rezultat vzniká vždy pevný kysličník arsenitý; kysličník arsenitý (II) lze snadno zahřátím převést v páry, které kondensují na stěnách nádoby s teplotou nad 310°C na arsenikové sklo, pod touto teplotou vzniká moučka, složená z oktaedrických krystalků tohoto kysličníku. Ve vodě je kysličník arsenitý mírně rozpustný; sklovitě amorfni kysličník arsenitý se však rozpouští podstatně lépe než krystalický. Rozpustnost krystalického kysličníku arsenitého ve 100 g vody stoupá s teplotou takto : $1,2 \text{ g } / 0^\circ\text{C} / \longrightarrow 2,1 \text{ g } / 25^\circ\text{C} / \longrightarrow 6 \text{ g } / 75^\circ\text{C} /$.

Od kysličníku arsenitého se sloučením s vodou odvozuje kyselina arsenitá. Ve vodném roztoku je schopna existence a je v rovnováze se svými disociačními produkty. Disociuje nejen jako kyselina, ale rovněž jako zásada :



podle reakčních podmínek.

Poměr iontů As^{3+} k iontům AsO_3^{3-} závisí velmi silně na koncentraci vodíkových, popřípadě hydroxilových iontů v roztoku. Ionty As^{3+} jsou v patrné míře přítomny jen v silně kyselých roztocích.

Pro vlastní rozklad vzorku uhlí je možno použít mimo jiných metod i spálení navážky vzorku v kalorim. bombě. Je to způsob, který byl

navržen a vyzkoušen v laboratořích VÚHU v Mostě. Při tomto způsobu rozkladu je splněn požadavek rychlosti rozkladu (cca 10 minut i s ochlazením bomby s převedením roztoku) a pro požadavek kvantity bylo nutno učinit několik předpokladů.

Předně je to předpoklad dokonalého spálení vzorku a kvantitativního vytěkání arseu. Tento předpoklad je splněn proto, že ke spálení je použito navážky cca 1 g uhlí, zabalené v cigaretovém papírku tak, jak je to běžné v kalorimetrii (kalorimetrická bomba je natlakována na 25 at kyslíkem). V případě, že jde o vysoce popelnaté uhlí, je možno vzorek ředit kyselinou benzoovou. O možnosti kvantitativního vytěkání arseu ve formě kysličníku arsenitého svědčí výše uvedené rozkladné rovnice 1/ až 5/.

Druhým předpokladem je, že arsen je ve výsledném roztoku rozpustěn kvantitativně. Rozpustnost As_2O_3 je 2,1 g/100 ml při 25°C. Když uvážíme, že výsledný objem roztoku je v nejkrajnějším případě 1 ml, je rozpustnost 0,021 g As_2O_3 v tomto objemu. Toto množství odpovídá při navážce 1 g vzorku uhlí obsahu 20 000 g $\text{As}^{\text{S}}/\text{t}$. Běžné obsahy arseu v uhlí jsou 10 - 500 g $\text{As}^{\text{S}}/\text{t}$ a jen výjimečně také až 5 kg $\text{As}^{\text{S}}/\text{t}$.

Třetí podmínkou je, že se po spálení vzorku v tlakovém kyslíku nevytvoří aerosol, který by obsahoval část arseu a který by při odtlakování spalovací bomby unikl. Tato podmínka byla experimentálně ověřena tak, že se plynný obsah tlakové bomby po spálení navážky uhlí vypouštěl přes absorpční nádobku a As stanovil v získaném roztoku. Negativní výsledek pokusu potvrdil splnění tohoto třetího předpokladu.

Po spálení vzorku a ochlazení tlakové bomby spojeném s protřepáváním obsahu se provádí po odtlakování kvantitativní výplach celého vnitřku tlakové bomby včetně spalovacího kelímku a zapalovacích elektrod. Z výplachu se oddělují nerozpustné části popela z uhlí filtrací.

Výplach kalorimetrické bomby má kyselý charakter, který je možno vyložit tak, že prchavá síra obsažená v palivu se oxiduje na kysličník siřičitý a částečně dále až na kysličník sírový (12). Dusík obsažený v palivu, případně dusík vzdušný, se oxiduje částečně na N_2O_3 nebo N_2O . Výplach bomby obsahuje tedy kyselinu uhličitou, která vyprchá, kyselinu siřičitou (rovněž vyprchá), dále kyselinu sírovou, dusitou a dusičnou. Kyseliny dusíka jsou zde obsaženy v nepatrné míře. Výsledný roztok vzorku je tedy kyselý a při tomto tvrzení je nutno se vrátit k

druhému předpokladu, tj. ke kvantitativnímu rozpuštění přítomného kyslíčnicku arsenitého ve výsledném kyselém roztoku.

Disociační konstanty kyseliny arsenité $\text{As}(\text{OH})_3$ do prvního stupně jako kyseliny - K_A a jako zásady - K_B při 25°C jsou následující (11):

$$K_A = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 6 \cdot 10^{-10} \quad 8/$$

$$K_B = \frac{[\text{As}(\text{OH})_2^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{As}(\text{OH})_3]} \sim 1 \cdot 10^{-14} \quad 9/$$

Isoelektrický bod pI amfolytu kyseliny arsenité je taková hodnota pH, při které je rozpustnost kyslíčnicku arsenitého nejmenší. Je to tedy hodnota pH, při které je stejně disociována kyselá i zásaditá forma amfolytu.

Pro isoelektrický bod platí :

$$[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] = [\text{As}(\text{OH})_2^+] \quad 10/$$

dosazením z 8/ a 9/

$$\frac{K_A \cdot [\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_B \cdot [\text{As}(\text{OH})_3]}{[\text{OH}^-]} \quad 11/$$

$$\text{tj. } [\text{H}^+] = I = \sqrt{K_V \cdot \frac{K_A}{K_B}} \quad 12/$$

$$\text{nebo } pI = \frac{1}{2} (pK_V + pK_A - pK_B) \quad 13/$$

kde K_V je disonanční konstanta vody.

Pro náš případ po dosazení dostaneme :

$$pI = \frac{1}{2} \left[14 - \log(6 \cdot 10^{-10}) + \log(10^{-14}) \right] = 4,61.$$

To znamená, že při $pH = 4,61$ je rozpustnost As_2O_3 nejmenší a při pH různém od hodnoty 4,61 se rozpustnost zvyšuje. V praxi by to zname-

nalo, že do rozkladné bomby by bylo vhodné přidat buď hydroxid, nebo kyselinu.

Jak je ukázáno výše, je roztok po rozkladu kyselý i bez jakéhokoli přídavku kyseliny. Jde tedy jen o to zjistit, jaké kyselosti lze dosáhnout. Provedeme-li úvahu pro vzorek uhlí, obsahující např. zcela běžně 3 % S_{prch}, pak vznikne v ideálním případě (při objemu roztoku 10 ml) takové množství kyseliny sírové, která odpovídá koncentraci 0,1 molu/l, tj. 0,2 N. Z toho plyne, že pH výsledného roztoku má být menší než jedna. Měření pH roztoku vzorku ukázalo výsledky, pohybující se v rozmezí 0,5 až 2,0.

Získané roztoky vzorků je tedy možno použít pro přímé stanovení arсенu atomovou absorpční spektrofotometrií nebo pro stanovení podle (5) nepřímě, tj. měřením absorpce ekvivalentního molybdenu. V případě, že se použije jiné metody, kdy je arsen, např. uvolňován ve formě arsenovodíku a ten dále analyzován, příp. přímo veden do plamene spektrofotometru (7,8), pak je možno roztoky po rozkladu předpokládat i ve větším objemu a koncentraci kyseliny je potom nutno uměle zvýšit.

Experimentální část

Postup práce při rozkladu vzorku

Navážka analytického vzorku uhlí, velikosti cca 1 g a odvážená s přesností 10^{-4} g, nepřímo do cigaretového papírku, upraveného do tvaru válcovité karamely, se vloží do spalovacího nerez-keřímku kalorimetrické bomby. Adjustuje se železný zapalovací drátek mezi zapalovacími elektrodami přes balíček navážky. Před uzavřením bomby se na její dno vpustí cca 5 ml destilované vody, příp. 5 ml 1 %ní HNO₃. Natlakování se provede kyslíkem z tlakové láhve na 25 at. Železný drátek se zapálí pomocí transformátoru 220/6 - 15 V a bomba se po třiceti vteřinách vloží do vodní chladicí lázně. Během pětiminutového chlazení se obsah kalorimetrické bomby alespoň dvakrát protřepe. Po odtlakování se provede kvantitativní výplach celého prostoru bomby včetně elektrod a spalovacího keřímku slabě okyselenou (HNO₃) destilovanou vodou. Výplach se zfiltruje kvantitativním filtrem "černá páska" do teflonové kádinky objemu 200 ml.

Další postup s roztokem vzorku je závislý na metodě stanovení arsenu, kterou právě použijeme a na obsahu arsenu v roztoku. Dalším postupem může být zahuštění a doplnění na objem 10 ml, nebo zahuštění na objem menší než 1 ml a jeho odměření kvalitní tuberkulinovou injekční stříkačkou obsahu 1 ml, případně převedení do vyvíjecí banky (generátoru) pro vývin arsenovodíku.

Ověřené metody stanovení arsenu

A. Nepřímá metoda

Metodika popisovaná v (5) byla ověřována v laboratořích VÚHU v Mostě v roce 1971.

V postupu se jedná o následné stanovení fosforu, arsenu a křemíku. Tyto prvky jsou reakcí s molybdenam amonným v kyselém prostředí převedeny na heteropolykyseliny. Heteropolykyseliny se selektivně extrahují do organické fáze a množství molybdenu, vyskytujícího se v těchto fázích, se stanoví atomovou absorpcí v plameni N_2O - acetylen.

Pomůcky a činidla

K analýzám byl použit přístroj firmy Perkin - Elmer, model 303 s adaptorem a liniovým zapisovačem EZ 8. Dále bylo použito 5 cm titanového hořáku pro spalování s kysličníkem dusným. Molybdenová výbojka s dutou katodou byla rovněž od firmy Perkin - Elmer.

Roztoky : - 10 %ní roztok molybdenu amonného

- standardní roztok As 100 ppm
- 10 %ní roztok kyseliny dusičné
- 1 %ní vypírací roztok - roztok kyseliny dusičné nasycený směsí jednoho dílu ethylacetátu a jednoho dílu n-butanolu
- rozpouštědla pro extrakci - isobuthylacetát, isoamylacetát, směs n-butanolu s ethylacetátem v poměru 1:1

Postup práce : V první řadě byla metodika ověřována přípravou a vyhodnocením kalibrační řady 0; 1; 5; 10; 15; 20 μg arsenu - kalibrační řady, neobsahující žádný faktor. (Přítomnost křemíku byla zcela zanedbána, protože křemík se podle původní práce (5) stanovuje na konci

celého postupu a křemík neinterferuje při stanovení arsenu ani při stanovení fosforu).

K příslušnému množství standardního roztoku arsenu v objemu 10 ml bylo přidáno v dělicí nálevce 1 ml molybdenanov. roztoku a 2 ml 10 %ní kyseliny dusičné; pH výsledného roztoku je menší než 0,7. Takto upravený roztok necháme v klidu po dobu 20 minut, aby molybdenanové činidlo mohlo vázat veškerý arsen ve formě kyseliny arsenomolybdenové. K roztoku bylo přidáno 5 ml směsi ethylacetát - butanolu (1:1) a 1 minutu intenzivně protřepáváno. Potom bylo přidáno 5 ml isoamylacetátu a extrahováno ještě 30 vteřin. Po rozdělení fází byla vodná fáze vypuštěna a organická fáze, obsahující arsenomolybdenovou kyselinu a přebytečné činidlo molybdenan amonný, byla dvakrát vypírána intenzivním protřepáváním 10 ml vypíracího roztoku pro dokonalé odstranění přebytečného molybdenanu amonného.

U výsledných roztoků byla měřena absorpce, způsobená molybdenem v plameni kysličník dusný - acetylen. Ačkoliv se u pokusu jedná o ověření v literatuře popsané metodiky (5) a celý postup stanovení kalibrační křivky byl opakován, výsledky byly naprosto nereprodukovatelné. Další experimenty byly tedy zaměřeny k zjištění příčin nereprodukovatelnosti výsledků a hledání cest k jejich odstranění.

Byly postupně vyzkoušeny tyto případy :

- 1/ Standardní řada As₀; 1; 5; 10; 15; 20 µg arsenu - proveden běžný postup. Výsledky byly nereprodukovatelné.
- 2/ Byl připraven pětikrát vedle sebe nulový roztok standardní řady. Získány čtyři rozdílné výsledky absorpce;
 α (%) - 13,0; 9,3; 15,9; 20,0
- 3/ Měření absorpce těchto roztoků :

	<u>absorpce α (%)</u>
a) butanol : ethylacetát = 1 : 1	0
b) butanol : ethylacetát : isoamylacetát (1 : 1 : 2)	0
c) destilovaná voda	0
d) nulový roztok, připravený bez přídavku molybdenanu a kyseliny dusičné	0
e) nulový roztok, připravený s přídavkem 2 ml 10 %ní kyseliny dusičné	0

f) nulový roztok, připravený s přidavkem

4 ml 10 %ní kyseliny dusičné

0

g) běžně připravený nulový roztok

18,6

4/ K přípravě nulového roztoku bylo jako výchozích roztoků použito :

	α
a) 2 ml 10 %ní HNO_3 + 1 ml roztoku Mo + 7 ml H_2O	17,8
b) 4 ml 10 %ní HNO_3 + 1 ml roztoku Mo + 5 ml H_2O	21,5
c) 6 ml 10 %ní HNO_3 + 1 ml roztoku Mo + 3 ml H_2O	24,3
d) 8 ml 10 %ní HNO_3 + 1 ml roztoku Mo + 1 ml H_2O	22,4

	α
5/ a) 0,05 ml 5 N HNO_3 + 1 ml roztoku Mo doplněno do 10 ml	8,4
b) 0,1 ml 5 N HNO_3 + 1 ml roztoku Mo doplněno do 10 ml	9,3
c) 0,5 ml 5 N HNO_3 + 1 ml roztoku Mo doplněno do 10 ml	8,1
d) 1,0 ml 5 N HNO_3 + 1 ml roztoku Mo doplněno do 10 ml	9,6
e) 5,0 ml 5 N HNO_3 + 1 ml roztoku Mo doplněno do 10 ml	8,8
f) 10,0 ml 5 N HNO_3 + 1 ml roztoku Mo	15,1

6/ Postupně bylo prováděno v jednotlivých stupních vypírání vypíracím roztokem u jediného nulového roztoku a po každém stupni vypírání byla měřena absorpce

	α
a) nulový roztok - jedenkrát vypíráno	60,7
b) tentýž roztok z předešlého vypírání po druhé vypírání	22,3
c) třetí vypírání	8,3
d) čtvrté vypírání	5,0

e) páté vypírání	4,6
f) šesté vypírání	3,3
g) sedmé vypírání	2,2
h) osmé vypírání	2,0

7/ Zjišťování možnosti ovlivnění procesu vypírání přebytečného molybdenu z nulového roztoku, běžně připraveného dvojnásobným vypíráním za předchozího přídavku :

	∞
a) 0,1 g kyseliny oxalové	3,8
b) 0,1 g kyseliny citronové	5,0
c) 3 kapky roztoku oxinu 50 000 ppm	52,4
d) cca 0,01 g dithizonu	8,7
e) cca 1 g octanu sodného	7,7
f) 0,1 g kyseliny vinné	8,2
g) 0,2 g dusičnanu amonného	11,7

8/ Běžně připravená standardní řada s přídavkem kyseliny oxalové a dvojnásobným vypíráním přebytečného Mo :

	∞
a) nulový roztok	3,7
b) 1 μg As	4,2
c) 5 μg As	3,9
d) 10 μg As	1,8
e) 20 μg As	1,9

9/ Běžně připravená standardní řada bez jakéhokoliv přídavku, velmi pečlivě připravená s dvojnásobným vypíráním přebytečného molybdenu :

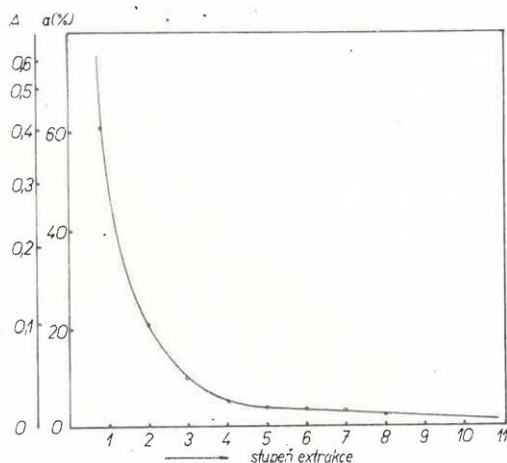
	∞
a) nulový roztok	13,0
b) 1 μg As	15,5
c) 5 μg As	25,3

d) 10 μg As	27,3
e) 20 μg As	48,1

10/ Standardní řada arsenu běžně připravená se čtyřnásobným vypíráním přebytečného molybdenu :

	α
a) nulový roztok	3,9
b) 1 μg As	4,7
c) 5 μg As	7,8
d) 10 μg As	12,4
e) 15 μg As	18,0
f) 20 μg As	24,4

Z výše uvedeného a z grafu na obr. 1 podle pokusu č. 6 vyplývá, že autoři (5) nesledovali vypírání přebytečného molybdenanu amonného, ob-



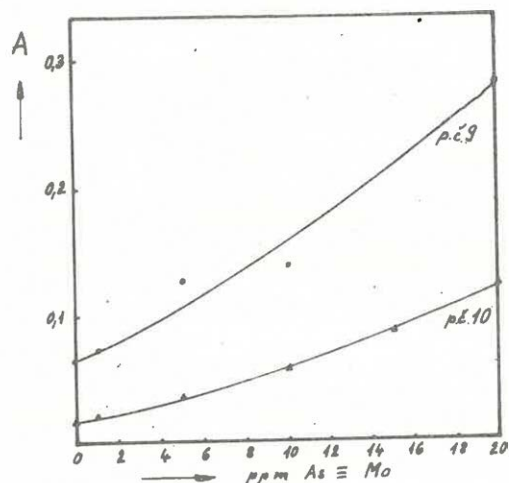
Obr. 1

saženého v organické fázi spolu s molybdenem ekvivalentní obsahu arsenu dosti důkladně. Organická fáze ethylacetát : n-butanol : isoamylacetát (1:1:2) obsahuje nežádoucího molybdenu poměrně velké množství a dvojnásobné vypírání zde zdaleka nepostačuje. Podle našich výsledků lze za přijatelnou mez pokládat vypírání minimálně čtyřnásobné.

Vliv pH na účinek vypírání přebytečného molybdenu podle pokusu č. 4 a 5 není nijak prokazatelný a rovněž přidavek látek, určených k ověření vlivu na vypírání, se neprojevil nijak účinně. Pouze přidavek kyseliny oxalové při přípravě nulového roztoku snížil obsah molybdenu. Z dalšího pokusu č. 8 však vyplývá, že přidavek kyseliny oxalové snižuje ve výsledné standardní řadě i obsah molybdenu ekvivalentního obsahu arsenu.

Další dva pokusy (pokus č. 9 a 10) jsou graficky zachyceny na obr.

2. Pokus č. 9 zachycuje standardní řadu arseu, zpracovanou běžným po-



Obr. 2

stupem, ukončeným dvojnásobným vypíráním přebytečného molybdenu a je vlastně opakováním pokusu číslo 1, který vykazoval naprosto nereprodukovatelné výsledky. Vypírání přebytečného molybdenu je zde nedostatečné a zřejmě i dosti rozličné u jednotlivých stupňů řady. Další pokus číslo 10 ukazuje již výsledky standardní řady, použitelné pro stanovení arseu. Zde bylo konečné vypírání provedeno čtyřikrát.

Teoreticky by měly být obě křivky, uvedené na obr. 2 souběžné, případně rovnoběžné, posunuté pouze o rozdíl kvality vypírání dvoj- a čtyřnásobného. Ve skutečnosti tomu tak není, což opět pouze dokazuje naprostou nedostatečnost dvojnásobného vypírání neužitečného molybdenu.

V dalším bylo přistoupeno k vlastním stanovení arseu v uhlí se známým obsahem arseu, stanoveným předem metodou podle (2) běžným analytickým způsobem.

Vzorek byl rozložen spálením v kalorimetrické bombě. Se vzorky byl opakován postup obdobně jako u standardní řady As včetně čtyřnásobného vypírání přebytečného molybdenu. Navíc byla prováděna jako první extrakce fosfomolybdenové kyseliny (ekvivalentní fosforu přítomnému v roztoku vzorku uhlí) jednoduchou extrakcí isobutylacetátem. Výsledky měření absorpce takto získaných roztoků vzorků byly nepoužitelné, protože absorpce nebyla vůbec úměrná obsahu arseu v uhlí - byla podstatně vyšší - cca 10 až 100krát.

Vysvětlení je možné jedině takovéto : Uhlí obsahuje cca setiny až desetiny procenta P_2O_5 , který přejde téměř kvantitativně do popelu po spálení a právě z popelu se zřejmě fosfor vylouží částečně do roztoku vzorku.

Práce na hledání metodiky stanovení arseu v uhlí tímto postupem byly zastaveny s tím, že po příslušných pokusech by bylo zřejmě možno malé obsahy arseu do hodnoty 20 g/t touto metodikou stanovit při použití opakované extrakce kyseliny fosfomolybdenové isobutylacetátem.

B. Přímá metoda stanovení arsenu

Místo složitého postupu (A) se stále nabízela možnost přímého stanovení arsenu v roztoku vzorku pomocí AAS po rozkladu uhlí spálením v kalorimetrické bombě i za cenu snížené citlivosti a přesnosti. Snížení citlivosti a přesnosti nastává ovšem pouze v tom případě, pokud bude atomovým absorpčním spektrofotometrem k analýze nasáván do směšovací komory hořáku přímo roztok vzorku. Při použití metod s vytěšňováním arsenovodíku do směšovací komory hořáku, např. podle (7,8), by citlivost stanovení snížena nebyla. Tyto postupy však v naší laboratoři prozatím zkoušeny nebyly, a to jak z důvodů časových, tak i technických.

Pro přímé stanovení arsenu v roztoku vzorku je doporučený koncentrační rozsah pro atomovou absorpční spektrofotometrii 20–200 ppm As; plamen acetylen - vzduch (13) a spektrální čára As 1937 Å.

Nejpoužívanější linií pro stanovení arsenu je právě uvedená linie 1937 Å. Podle (13) je citlivost udávána 2 µg/ml. Tabulky citlivosti firmy Perkin - Elmer z roku 1970 udávají hodnotu 0,25 µg/ml.

Podle Slavina (14) je citlivost pro linie arsenu 1890 Å, 1937 Å a 1972 Å - 1; 2 a 3 µg/ml arsenu na 1 % absorpce. Naproti tomu Christian a Feldman (15) udává citlivost pro čáru 1937 Å a plamen acetylen - vzduch 1,5 µg/ml a pro plamen vodík - vzduch rovněž tolik. Pro čáru 1972 Å udává citlivost 2,1 a 2,0 µg/ml pro tytéž plameny.

Důležitou, jimi zjištěnou závislostí, je závislost citlivosti stanovení As na šířce šterbiny hořáku; citlivost roste se šířkou šterbiny. Absorpce spektrální linie plamenem naopak s rostoucí šterbinou hořáku klesá.

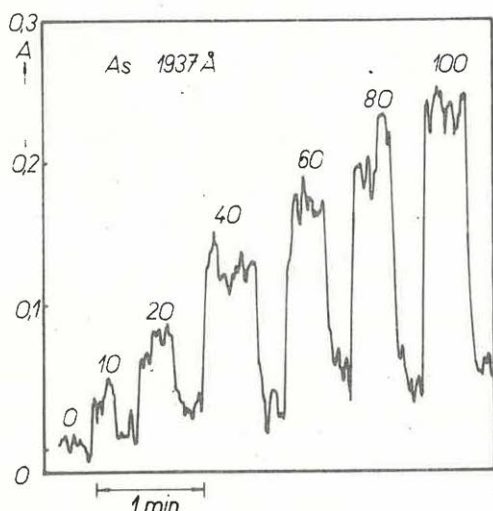
Zdá se tedy nejvýhodnější používat tříšterbinový hořák a plamene vodík - vzduch, jak také někteří autoři doporučují, nebo difusní plamen argon - vodíkový.

Zvětšení citlivosti stanovení arsenu přímou metodou lze také dosáhnout extrakcí arsenového komplexu APDC při pH okolo 6 pomocí extrakčního činidla MIBK (16).

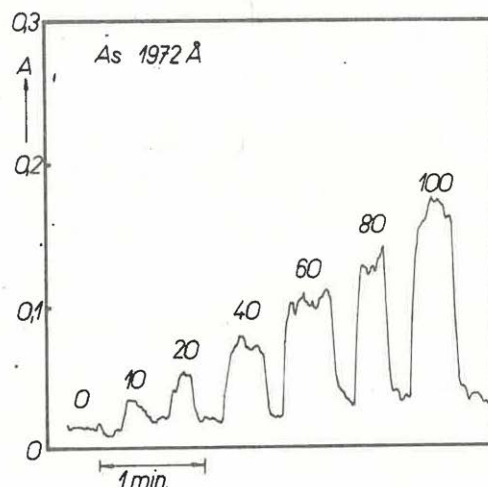
Na pracovišti atomové absorpční spektrofotometrie ve VÚHU v Mostě jsme hledali neoptimálnější cestu stanovení arsenu ve vodném roztoku po rozkladu vzorku uhlí. Použili jsme přístroj firmy Perkin - Elmer, model 303,

spektrální výbojkou s dutou katodou As rovněž firmy Perkin - Elmer, hořák se šterbinou o délce 10 cm a širokou cca 0,5 mm, a se směšovací komorou a atomozérem, odpovídající přístroji firmy Perkin - Elmer typ 403, K zapisování byl použit zapisovač československé výroby EZ 8 s předřazeným adaptorem, který byl vyvinut a vyroben ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí v Mostě (1971). Pro jeden z pokusů byl použit integrátor vyvinutý ve VÚHU v Mostě v roce 1972.

Prvá přímá měření arsenu atomovou absorpční spektrofotometrií byla věnována porovnání citlivosti dvou vybraných čar arsenu 1937 a 1972 Å (viz obr. 3 a 4), které ukazují zápis proměřování standardní řady 10; 20; 40; 60; 80 a 100 ppm arsenu. U obou prověřovaných spektrálních linií bylo použito stejných podmínek.



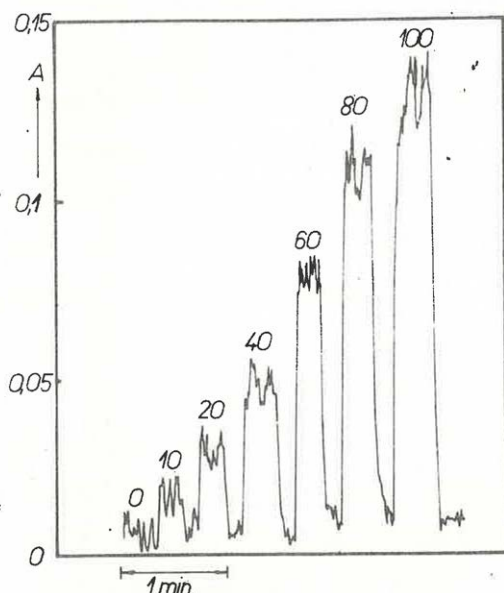
Obr. 3



Obr. 4

Použitý vodík byl elektrolytický, dodávaný n.p. Technoplyn Pardubice. Průtok vodíku činil 12 l/min, průtok vzduchu 8 l/min. Šterbina selektoru 1 mm, citlivost zapisovače 3 stupně s tlumením 1 stupně. Atomizér byl pokusně nastaven tak, aby výchylka absorbance byla nejvyšší. K nastavování a adjustování celého přístroje byl použit standardní roztok arsenu 80 ppm.

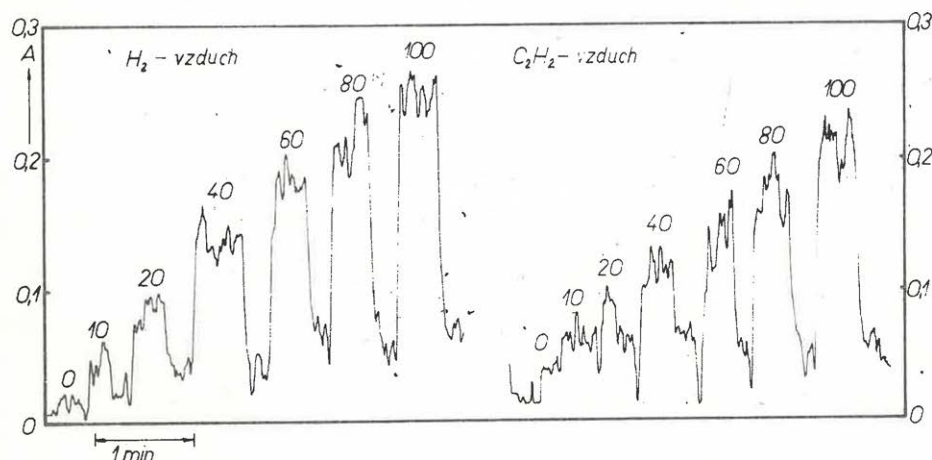
Z měření, uvedeného na obr. 3 a 4 vyplynulo, že spektrální linie 1937 Å je sice citlivější, ale šum je podstatně vyšší než u spektrální čáry 1972 Å. Naměřené hodnoty absorpce vlastního plamene jsou cca 60 % u čáry 1937 Å a cca 30 % u čáry 1972 Å.



Obr. 5

Na obr. 5 je tentýž záznam jako na obr. 4, pouze citlivost je o stupeň zvýšena a tlumení na adaptoru je v nulové poloze.

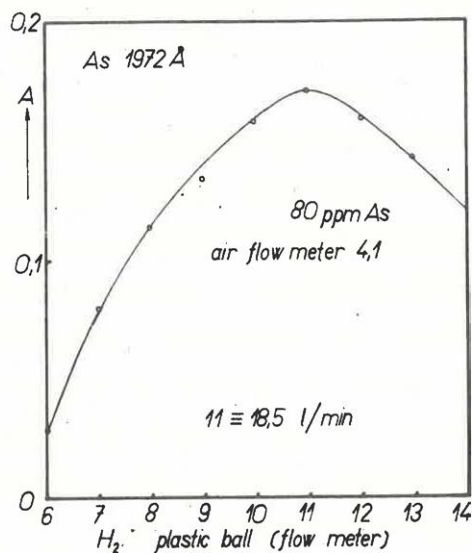
Na dalším obrázku (obr. 6) je názorné srovnání použití plamenů elektrolytického vodíku a vzduchu oproti plameni acetylen - vzduch v obou případech pro spektrální linii 1937 Å. Ze zápisu je zřejmé, že rozlišení obsahu 10 ppm arsenu je velmi problematické hlavně při použití acetylenového plamene.



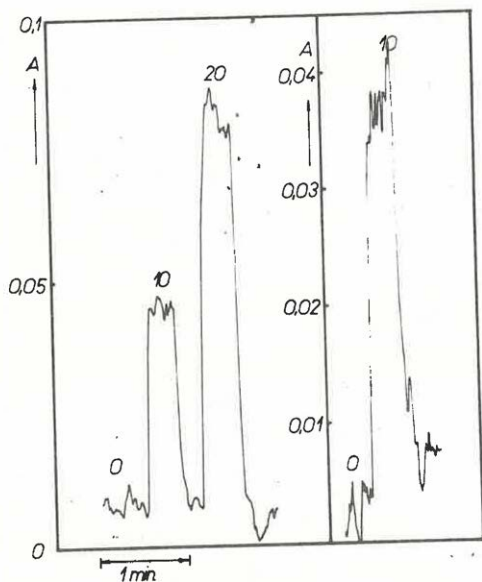
Obr. 6

Ideálním plamenem podle (16) je pro stanovení arsenu difusní plamen vodíkový, kdy atomizér přístroje pracuje s argonem. Tento plamen jsme z technických důvodů použít nemohli, a proto jsme se zaměřili na plamen vodík - vzduch. Ke zjištění optimálních poměrů průtoku vodíku a vzduchu, byl pokus uspořádán tak, že průtok vzduchu zůstal konstantní (8 l/min) a průtok vodíku byl měněn za současného sledování hodnoty absorbance standardního roztoku. U průtoku vzduchu 8 l/min jde skutečně o optimální průtok, protože jeho snižování má za následek nedokonalou funkci atomizéru a zvyšováním průtoku ztrácí plamen difusní charakter, stává se stechiometrickým, roste nebezpečí exploze a také cit-

livost stanovení klesá.



Obr. 7

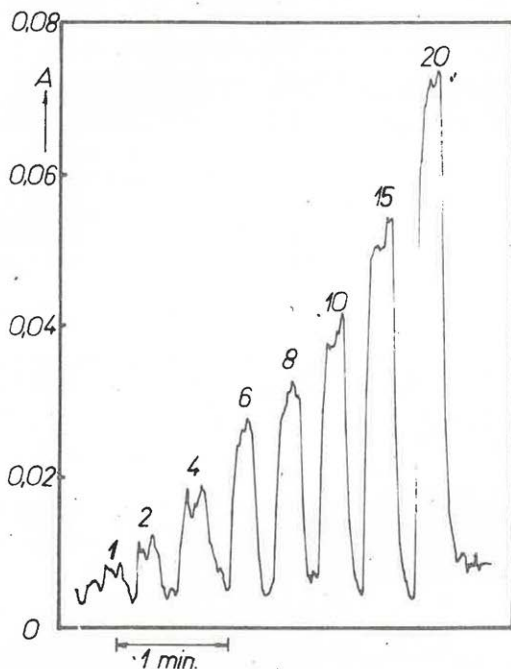


Obr. 8

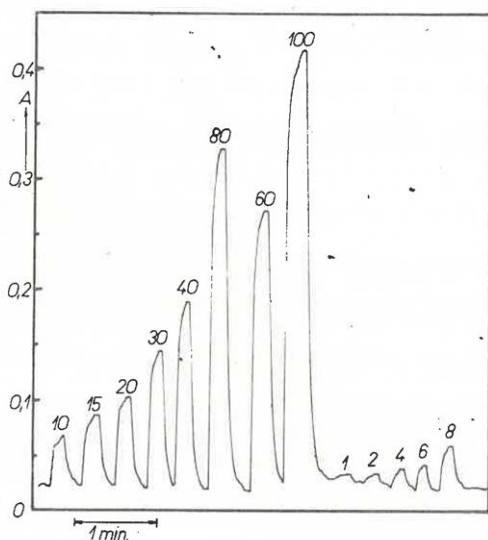
Průtok vodíku byl prověřen v rozsahu 4,5 - 23,0 l/min. Pro proměřování byl použit standardní roztok arsenu 80 ppm. Zřetelné maximum hodnoty absorbance odpovídá průtoku cca 18 - 19 H_2 l/min (viz obr. 7). Prošetřením profilu plamene ve vertikálním směru bylo zjištěno maximum absorbance tehdy, kdy spodní část svazku paprsků arsenové výbojky probíhá cca 1 mm nad ústím hořáku.

Výsledek takto zjištěného a nastaveného optima průtoku plynů dokumentuje obr. 8, kde je záznam absorbance standardů arsenu 10 a 20 ppm při vlnové délce 1972 Å a v pravé části obrázku pro 10 ppm arsenu při vlnové délce 1937 Å.

Na dalším obrázku (obr. 9) je zápis kalibrace standardní řady arsenu do 20 ppm arsenu a na obr. 10 odvozená kalibrační křivka.

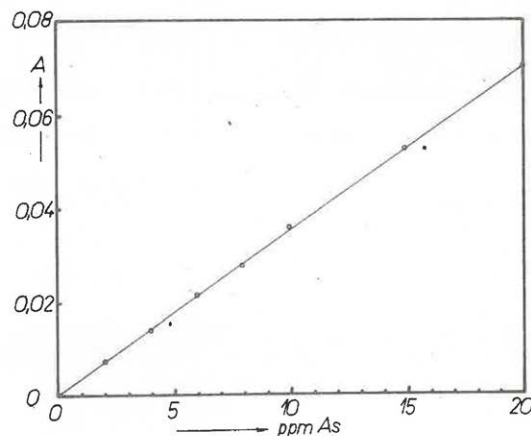


Obr. 9



Obr. 11

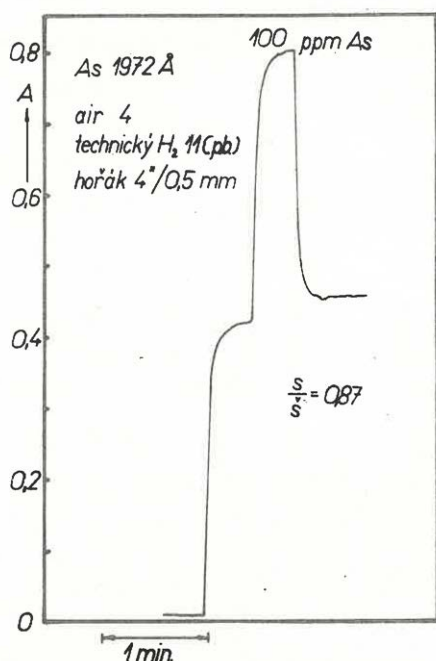
lo použito hořáku se štěrbinou cca 0,5 mm širokou a délkou 10 cm. Užitečné a neužitečné signály se nedají navzájem přímo srovnávat, protože bylo použito rozdílné délky štěrby, ale poměr signálů hovoří naprosto jednoznačně pro použití širší štěrby. Jelikož však nebylo technicky možné realizovat deseticentimetrový hořák s širokou štěrbinou, bylo i nadále používáno standardního hořáku s rozměry štěrby 4"/0,015".



Obr. 10

Na obr. 11 je zápis kalibrace přes celý rozsah standardní řady včetně doplňujících roztoků koncentrace 1 - 8 ppm arsenu při použití nižší nastavené citlivosti adaptéru.

Jako další námět ke studiu bylo vzato zjištění závislosti šířky štěrby hořáku na poměr signálu užitečného a neužitečného. Zápis na levé straně na obr. 12 je pořízen s hořákem se šířkou štěrby cca 1 mm a délkou 5 cm. Při registraci křivky na pravé straně obrázku by-



Obr. 13

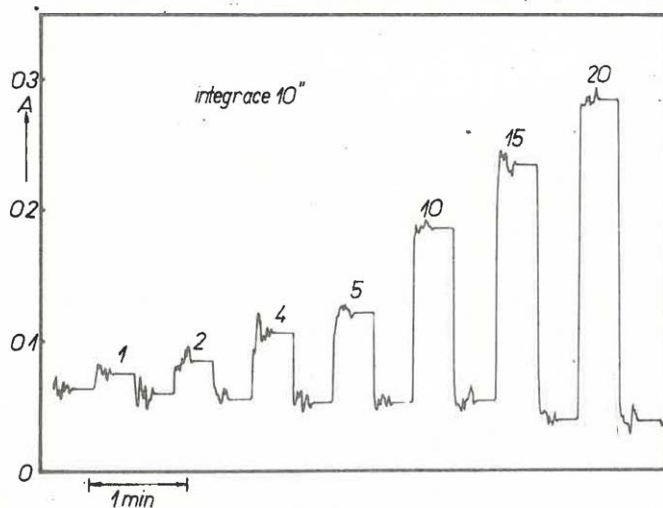
Během sepsování této zprávy (po ukončení pokusů se stanovením arsenu v uhlí), byl pracovníky Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí v Mostě vyvinut doplňující přístroj k adaptoru pro zapisovač. Jedná se o integrátor, který má oproti komerčnímu zařízení fy Perkin - Elmer, použitého v atomovém absorpčním spektrofotometru model 300 tu výhodu, že výstupní zapisovač nezapisuje pouze výsledky integrace absorbance nulových a standardních roztoků, ale že záznamu výsledku integrace předchází běžný neintegrováný zápis hodnoty absorbance A.

Výsledky kalibrace standardní řady roztoků arsenu do hodnoty 20 ppm arsenu jsou zachyceny na obr. 14 a 15. Doba integrace je 10 vteřin a doba záznamu výsledné hodnoty je také cca 10 vteřin. Obr. 14 ukazuje záznam registrace pomocí integrátoru a na obr. 15 je odvozený kalibrační graf pro standardní řadu.

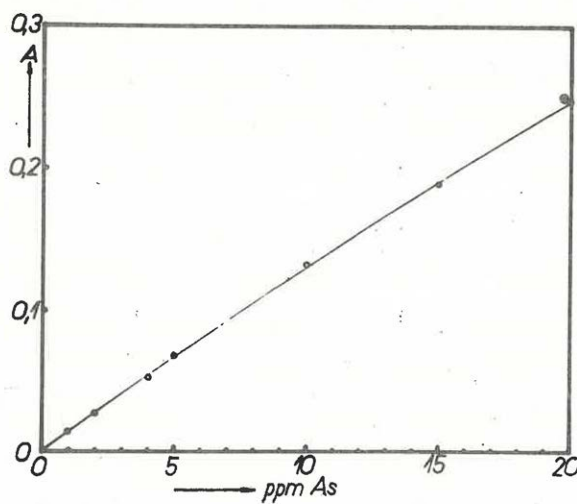
Při všech dalších seriích měření byly proměřovány vždy roztoky vzorků uhlí po rozkladu v tlakové kalorimetrické bombě spolu se serií odpovídajících standardních roztoků. Vyhodnocení těchto měření je uvedeno v následující tabulce. Jako standardu uhlí bylo použito vzorků, analyzovaných v Ústřední laboratoři SHD v Mostě (1971). Roztoky vzorků o objemu do 1 ml byly odměřeny tuberkulinovou injekční stříkačkou a přeneseny do kuželovité teflonové nádoby a z té kvantitativně nasáty

nálu užitečného k neužitečnému se prakticky nemění, a to znamená, že technický vodík pro naše účely naprosto vyhovuje.

kapilárou přístroje pro stanovení arsenu. Výsledky měření těchto vzor-
ků byly korigovány na jednotkový objem.



Obr. 14



Obr. 15

Čís. vz.	Navážka vzorku g	W_a %	Objem vzorku ml	Nalezeno As^S g/t	Standard As g/t	Poznámka
4	0,8344 0,8355 0,8032 0,8011	5,86 5,86 5,86 5,86	10 10 10 10	135 133 137 138	202,7 202,7 202,7 202,7	Elektrody kalor. bomby nebyly oplá- chovány
9	0,8376 0,7806 0,7996 0,7677	8,48 8,48 8,48 8,48	10 10 10 10	32,7 32,9 31,6 33,0	36,6 36,6 36,6 36,6	- " -
3	0,7983	5,62	10	737	700,4	Kvantitativní vý- plach bomby
1	0,8529	5,11	10	387	392	Výplach 1 %ní HNO_3
3	0,7878 0,8106	5,62 5,62	10 10	650 722	700,4 700,4	Výplach bomby de- stilovanou vodou filtrován
7	0,7351	8,60	0,4	5,96	5,94	
12	0,7464 0,7013 0,7117 0,6883	3,73 3,73 3,73 3,73	0,86 0,92 0,60 0,70	22,65 25,00 15,55 18,40	3,3 3,3 3,3 3,3	
I			1,0	μg 9,55	μg 10,0	Dávkováno do 1 g kyseliny benzoové
II			1,0	10,55	10,0	
III			1,0	4,45	5,0	
IV			1,0	5,05	5,0	
V			10,0	39,0	50,0	
VI			10,0	48,6	50,0	
VII			10,0	102,7	100,0	

11	0,7899		1,0	22,73	8,2	
	0,7760		1,12	19,15	8,2	
	0,7739		0,92	23,60	8,2	
	0,7710		0,99	23,65	8,2	
				ug	ug	
A			1,03	20,50	20,0	Dávkováno do 1 g kyseliny benzoové
B			0,95	19,20	20,0	
C			10,0	190,0	200,0	
D			10,0	26,7	20,0	
E			10,0	170,0	200,0	
F			10,0	173,0	200,0	
G			10,0	326,0	400,0	
H			10,0	390,0	400,0	
I			10,0	56,0	50,0	
J			10,0	93,0	100,0	
5	0,8193	6,65	10,0	527,8	557,8	
	0,8680	6,65	10,0	505,5	557,8	
	0,7816	6,65	10,0	528,5	557,8	
4	0,8626	5,86	10,0	186,1	202,7	
	0,7674	5,86	10,0	157,1	202,7	
	0,7674	5,86	10,0	184,3	202,7	
	0,7595	5,86	10,0	203,0	202,7	
3	0,8423	5,62	10,0	656,0	700,4	
	0,7976	5,62	10,0	617,0	700,4	
	0,7823	5,62	10,0	658,0	700,4	
9	0,7728	8,48	10,0	69,6	36,6	
	0,7970	8,48	10,0	49,4	36,6	
	0,8265	8,48	10,0	51,2	36,6	
	0,8332	8,48	10,0	52,6	36,6	

Zhodnocení

Nepřímá metoda stanovení arsenu, využívající selektivní extrakci heteropolykyselin podle autorů Ramakrishny, Robinsona a Westa (5) je metoda skutečně citlivá. Je to dáno již tím, že na jeden atom arsenu připadá v molekule heteropolykyseliny 12 atomů molybdenů. Autoři se však nedostatečně přesvědčili o schopnosti 1 %ního vodného roztoku kyseliny dusičné (nasyceného organickou fází) vypírat přebytek molybdenanu amonného z této fáze. Tím je elegancie této metody dosti otřesena a její použití pro seriové analýzy se tím stává problematické. To je také hlavním důvodem, proč aplikace této metodiky v naší práci, nebyla dovedena do konce, nehledě k tomu, že dalším problémem, kterým by bylo nutno se zabývat podrobněji, je podstatně vyšší obsah fosforu v roztoku rozkladných produktů uhlé hmoty, než uvedená metoda dovoluje.

Přímé stanovení arsenu v roztocích vzorků atomovou absorpční spektrofotometrií je sice poměrně málo citlivé (dolní hranice obsahu arsenu v uhlí, kterou je ještě možno stanovit je asi 10 g arsenu v sušině na tunu při výsledném objemu analyzovaného roztoku 10 ml, což odpovídá koncentraci 1 ppm As), ale je nesporně rychlejší. Zvýšení citlivosti lze dosáhnout úpravou objemu roztoku vzorku na 1 ml. Přesnost stanovení je ovšem složitou manipulací se zahuštěním vzorku a jeho odměřením ohrožena. Z tabulky výsledků vyplývá to, že pokud byly vzorky uměle vyrobeny odměřením standardního roztoku arsenu mikropipetou do navážky kyseliny benzoové, která se po vysušení zpracovávala stejným způsobem, jako vzorek uhlí, jsou výsledky analýzy poměrně dobré. U výsledků analýzy vzorků uhlí je rozptyl hodnot vyšší a také v absolutních hodnotách jsou poměrně vysoké rozdíly. Částečně to lze vysvětlit tím, že za standardní hodnoty obsahu arsenu v uhlí byly vzaty analytické hodnoty běžných sériových analýz, zpracovávaných jinou laboratoří postupem podle (2) a nebyly již žádnou další metodou ověřovány.

Závěr

Hodnocení obou postupů stanovení arsenu v uhlí atomovou absorpční spektrofotometrií ukázalo, že prozatím nelze v žádném případě vypracovanou metodiku bezvýhradně navrhnout jako náhradu za postupy podle norm (1,2).

Zcela jistě lze však daleko lepších výsledků dosáhnout zavedením nové techniky v atomové absorpční spektrofotometrii, jako např. použití grafitové kyvety jako absorpčního prostředí, nebo lodičkové techniky apod. .

Další možností zpřesnění stanovení arsenu bude zcela jistě použití integrace hodnot absorbance, jak ukazují obrázky, uvedené v experimentální části této práce (obr. 14 a 15), kde je použito adaptoru k zapisovači a integrátoru.

Také práce uvedené v časopise Atomic Absorption Newsletter (19), autorů Fernandez a Manninga nebo Daltona a Malanoskiho, dávají velkou naději na zlepšení výsledků stanovení arsenu. U těchto metod by se s velkou výhodou dalo využít zmíněného integrátoru, který mimo třívteřinové a desetivteřinové integrace umožňuje také zápis průběžné integrace hodnoty absorbance. S výhodou proto, že obě metody jsou totiž založeny na kvantitativním vytěsnění arsenovodíku ze vzorku do směšovací komory hořáku a okamžité hodnoty koncentrace arsenu v přicházejícím plynu jsou časově proměnlivé.

Dalším činitelem ovlivňujícím úspěch ve stanovení arsenu je samotná výbojka s dutou katodou. Její životnost je poměrně malá; kvalita jednotlivých kusů výbojek dodávaných firmou Perkin - Elmer v letech 1970 - 1972, je kromě toho naprosto rozdílná, takže i ve vývoji výbojek lze ještě očekávat některá zlepšení.

Tato práce se zabývala stanovením arsenu v uhlí v tom smyslu, že na ní může být navázáno dalšími základními pracemi. Takovýto postup si stanovení arsenu v uhlí zcela jistě zaslouží.

Použitá literatura

- 1/ ČSN 44 1362 - Zkoušky tuhých paliv - stanovení obsahu arsenu
- 2/ ISO/IC 27-1963 Determination of Arsenic in Coal and Coke
- 3/ Crawford A., Palmer J.G., Wood J.H.; Microchim. Acta, 1958/2, str. 277 - 294
- 4/ Pakalns P. : Spektrophotometric determination of traces of arsenic by an extraction method, Analytica Chimica Acta 47 (1969), strana 225 - 236