

Исследование состава гетерогенных катализаторов методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Голубина Е.В., Локтева Е.С.

Количественное определение состава гетерогенных катализаторов является важной и сложной задачей. Как правило, большинство методов анализа дают лишь относительное содержание элементов. Целью данной работы является определение количества металлов в гетерогенных катализаторах методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В основе атомно-абсорбционного анализа лежит способность свободных нейтральных атомов, находящихся в слое нагретого газа, плазме, селективно поглощать излучение определенной длины волны. При этом атомы переходят из нижнего (невозбужденного) состояния с энергией E в верхнее (возбужденное) состояние с энергией E^* . Частоты линий поглощения определяются условием частот Бора

$$\nu_{\text{адс}} = (E^* - E)/h \quad (10.1)$$

Свободные атомы элементов, находящиеся в слое нагретого газа в основном состоянии, поглощают только те кванты светового потока, энергия которых совпадает с энергией, необходимой для перевода атома из основного состояния в одно из возбужденных. Именно с этим связан тот факт, что атомное поглощение, в отличие от молекулярного, наблюдается в узкой области спектра, поскольку число линий в линейчатом спектре строго определено числом возможных электронных переходов в атоме.

Для достижения эффективного результата при измерении величины атомного поглощения австралийский ученый А. Уолш в середине 1950-х годов предложил использовать пучок монохроматического света с длиной волны, соответствующей центру линии атомного поглощения. Для этой цели, например, подходят источники линейчатого спектра того же элемента, концентрацию которого требуется определить в поглощающем слое. Для достижения наилучшего результата при измерении величины атомного

поглощения необходимо выполнение правил, также сформулированных Уолшем:

1. Длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника;

2. Полуширина линии поглощения атомных паров должна быть по крайней мере в два раза больше полуширины линии испускания источника излучения.

Сформулированные правила накладывают жесткие условия на характеристики источника излучения, который необходимо использовать. К источникам излучения, удовлетворяющим этим требованиям, относятся, например, лампы с полым катодом.

В основе качественного атомно-абсорбционного анализа лежит то, что линии поглощения однозначно характеризуется частотами (длинами волн) линий поглощения атомов, входящих в состав атомного пара. Количественный анализ содержания элемента по спектрам поглощения (абсорбции) проводят на основании существующей зависимости между концентрацией элемента и параметром, характеризующим линию поглощения.

В методе ААС измеряют долю излучения, прошедшего через слой атомного пара. В качестве измеряемой величины используют «абсорбцию», которая рассчитывается как отрицательный логарифм пропускания:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (10.2)$$

Величина абсорбции A линейно связана с концентрацией атомов определяемого элемента:

$$A = k \cdot l \cdot C \quad (10.3)$$

где C - концентрация элемента в анализируемом растворе

l – длина оптического пути (толщина слоя атомного пара)

k – коэффициент, включающий в себя коэффициент поглощения k_v и коэффициент, определяющий переход от концентрации атомов в паре к концентрации элемента в анализируемом растворе C .

Коэффициент k является эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и определяется опытным путем.

Для количественного определения содержания определяемого элемента измеряют относительное изменение сигнала источника излучения до и после прохождения через поглощающий атомный слой. Поскольку определяемая экспериментально величина абсорбции является относительной, то при каждом анализе необходимо построение градуировочной зависимости сигнала от концентрации определяемого элемента.

Для количественного определения содержания элементов в методе ААС используют метод градуировочного графика и метод добавок. Оценку точности получаемых в обоих методах линейных зависимостей наиболее часто проводят на основании расчета величины стандартного отклонения.

В *методе градуировочного графика* готовят серию стандартных растворов с различной концентрацией определяемого элемента. Концентрации в стандартных и анализируемых растворах должны попадать в область линейной зависимости величины абсорбции от концентрации. В ходе анализа сначала строят зависимость величины абсорбции от концентрации, а затем по величине абсорбции, измеренной в тех же условиях для остальных растворов, определяют концентрацию элемента.

Для снижения возможных ошибок абсорбцию для стандартных и анализируемых растворов определяют последовательно в ходе одного исследования, а не строят градуировочный график заранее.

Метод добавок обычно используют при определении малых концентраций элемента или в случае, если необходимо определить концентрацию элемента только в одном или нескольких растворах.

В ходе анализа сначала измеряют абсорбцию анализируемого раствора (A_x), а затем в раствор добавляют известное количество определяемого элемента и снова измеряют абсорбцию ($A_{x+ст}$). Важно, чтобы при добавлении стандарта объем раствора не сильно менялся, т.е. в качестве стандарта лучше использовать концентрированный раствор.

Для величины абсорбции можно записать:

$$A_x = k \cdot C_x \qquad A_{x+ст} = k \cdot (C_x + C_{ст})$$

Из этих уравнений выражаем неизвестную концентрацию:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

В методе добавок для повышения точности определения концентрации можно использовать градуировочный график. Для его построения анализируемую пробу делят на равные части и к каждой порции добавляют известное количество стандартного раствора определяемого элемента. При подготовке этой серии проб также важно, чтобы объемы их были одинаковыми. Для этой цели используют концентрированный стандартный раствор либо увеличивают объем всех проб, например, в 2 раза. В последнем случае при расчете исходной концентрации необходимо учесть это разбавление. Для всех полученных растворов измеряют величину абсорбции и строят градуировочный график зависимости величины абсорбции от концентрации.

Основные сложности при определении содержания элементов в гетерогенных катализаторах связаны со стадией перевода металлов в раствор. Стадия пробоподготовки может вносить основной вклад в уровень химических помех и, следовательно, в погрешность результатов. При подготовке проб для анализа необходимо полное количественное извлечение определяемого элемента в раствор. Следует использовать минимальное число стадий при подготовке пробы (перенесение в разные колбы, фильтрование и т.п.), особенно при определении следовых содержаний элементов. Полученные растворы должны быть устойчивы при хранении.

Для перевода в раствор металлов из образцов гетерогенных катализаторов используют методы кислотного растворения и сплавление. В случае, если соединение определяемого элемента хорошо растворяется в кислотах, то подготовка пробы не вызывает особых сложностей. Для перевода в раствор металлов, которые входят в состав трудно растворимых в кислотах соединений, используют фтористоводородную кислоту или ее комбинацию с другими кислотами, например, с HClO_4 .

Для перевода в раствор соединений, устойчивых к действию кислот, используют метод сплавления с карбонатами, боратами или их смесью (например, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или LiBO_2). Этот метод используют при анализе Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO и других стойких оксидов, а также алюмосиликатов. Процесс проводят в тиглях из платины или платиново-родиевого сплава. Если в образце присутствует большое количество элементов, то некоторые авторы предлагают сначала удалить растворимые примеси кислотной обработкой, а затем использовать метод сплавления к нерастворимому остатку.

При анализе гетерогенных катализаторов в растворе после стадии пробоподготовки помимо определяемого элемента содержится большое количество других элементов. Это связано с тем, что каталитические системы имеют сложный состав и могут включать, например, оксидный носитель. В этом случае для уменьшения ошибок при проведении анализа в градуировочные растворы следует вводить основные компоненты анализируемой пробы. Это полезно даже в тех случаях, когда не ожидается каких-либо химических влияний на результаты анализа, поскольку согласование состава проб и градуировочных растворов позволяет избежать различий в вязкости и поверхностном натяжении растворов, а также других возможных проявлений «матричного» эффекта.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. Перечислите принципы, которые лежат в основе атомно-абсорбционной спектроскопии?
2. Какие способы используют для количественного анализа концентрации методом ААС?
3. Как можно перевести твёрдые образцы гетерогенных катализаторов?
4. С какой целью необходимо вводить дополнительные элементы в стандартные растворы при анализе состава гетерогенных катализаторов?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

В работе используется атомно-абсорбционный спектрометр THERMO FISHER SCIENTIFIC серии iCE 3000 с пламенной ионизацией. На рис. 10.1 представлен вид титановой горелки. Проба в пламенный атомизатор вводится в виде аэрозоля, получаемого с помощью распылителя. Крупные капли отсеиваются в распылительной камере, а оставшийся поток аэрозоля поступает в горелку. Постоянное значение сигнала абсорбции обеспечивается стабильной скоростью подачи аэрозоля. Горелка имеет щелевидную форму и ее устанавливают вдоль оптической оси прибора для увеличения длины поглощающего слоя, что приводит к увеличению аналитического сигнала в соответствии с уравнением (10.3).

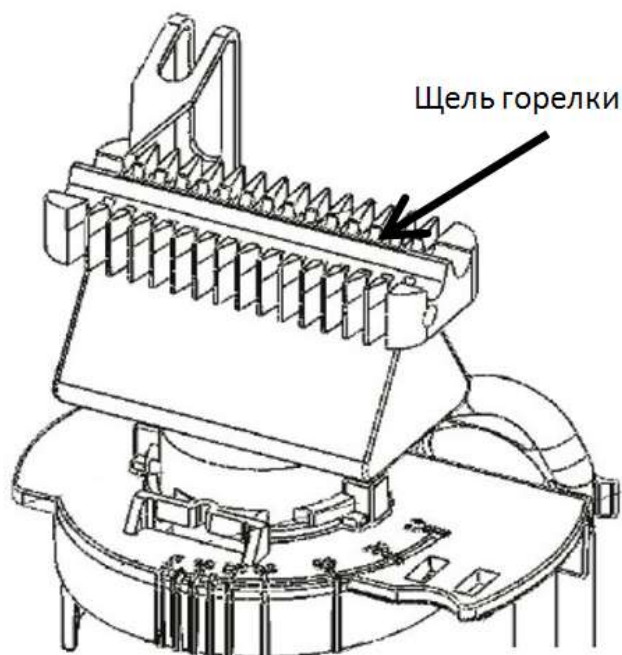


Рис.10.1. Вид титановой горелки атомно-абсорбционного спектрометра.

Прибор позволяет проводить атомизацию с помощью двух типов пламени: «ацетилен – воздух» (температура пламени 2200-2300°C) и «ацетилен – закись азота» (температура пламени 2700 – 2950°C).

В качестве источника излучения используют лампу с полым катодом, схема которой приведена на Рис.10.2.

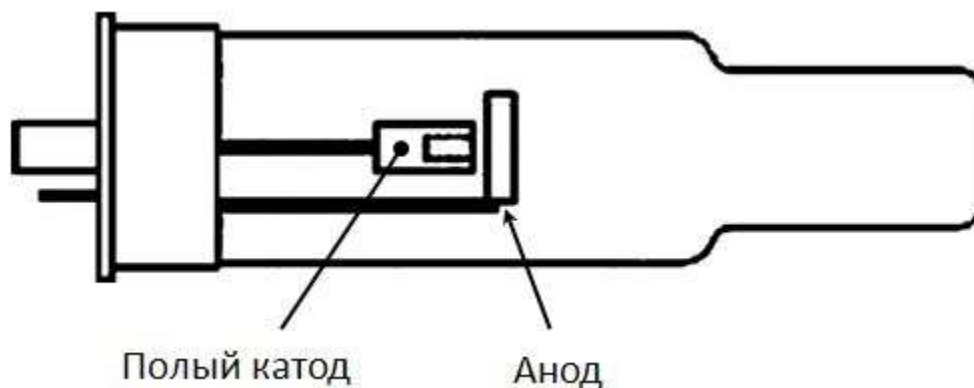


Рис. 10.2. Схема лампы с полым катодом

Лампа с полым катодом представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением, внутри которого находятся два электрода — катод и анод. Катод имеет вогнутую форму и изготавливается из чистого металла. На электроды подают напряжение, и возникающий тлеющий разряд приводит к образованию положительно заряженных ионов газа, которым заполнена лампа. Силу тока разряда регулируют в необходимых пределах (значение тока обычно указывают на

самой лампе). Ионы, бомбардируя поверхность катода, выбивают из него атомы металла в газовую фазу. Плазма тлеющего разряда имеет температуру около 800К, что недостаточно для термической активации, и активация атомов происходит за счет соударений. При релаксации возбужденных атомов происходит излучение света с длиной волны, характерной для соответствующего перехода электронов атома металла. В результате спектр излучения лампы с полым катодом представляет собой атомный спектр материала катода и линии, испускаемые возбужденными атомами газа-наполнителя. Из спектра лампы с помощью монохроматора выделяется одна линия, которая используется для атомно-абсорбционного определения элемента. Недостатком лампы с полым катодом является возможность определения только одного элемента.

2. Проведение эксперимента

2.1. Подготовка образцов и прибора для анализа.

Перед проведением непосредственно измерений на приборе необходимо провести подготовительную работу.

1. Составить список элементов, которые необходимо определить в образце. Для каждого элемента изучить особенности определения методом ААС и диапазон концентраций [1]. Определить тип пламени, который необходимо использовать для определения каждого из элементов.

При атомно-абсорбционном анализе величины абсорбции не должны превышать 0,4 А во избежание кривизны графика. Кроме того, наименьшая погрешность прибора наблюдается при значениях абсорбции выше 0,1 А. Следовательно, концентрации стандартов должны быть подобраны так, чтобы они давали абсорбцию в диапазоне 0,1 – 0,4 А. В этом вам может помочь Справочник прибора, где указаны приблизительные величины концентрации, дающие 0,4 А.

2. Приготовить калибровочные растворы в соответствии с характеристическими концентрациями, которые приведены в справочной информации к прибору.

3. Перевести определяемые ионы из образцов в раствор. Особенности подготовки перевода в раствор образцов гетерогенных катализаторов описаны в [1].

Важно: при определении содержания элементов в катализаторах в раствор могут перейти и другие ионы из образца, например, при растворении носителя. Необходимо заранее из справочной литературы узнать, не повлияет ли присутствие других ионов на точность измерений. Если да, то для устранения возможных ошибок в калибровочные растворы также вводят эти ионы.

4. (**Выполняется совместно с оператором прибора**) Убедиться, что в приборе установлены лампы, необходимые для определения элементов. Если нет, то вместе с оператором прибора установите лампу с полым катодом для определяемого элемента.

2.2. Работа с программой SOLAAR и выполнение анализа

Запустить программу SOLAAR. Во время запуска в появившемся диалоговом окне программы нажмите ОК. Появится рабочее окно программы.

Панель инструментов SOLAAR обеспечивает прямой доступ к некоторым особенно часто используемым командам. Ниже приведено описание команд, которые могут потребоваться при работе со спектрометром:

Для того чтобы провести анализ с использованием спектрометра, нужно:

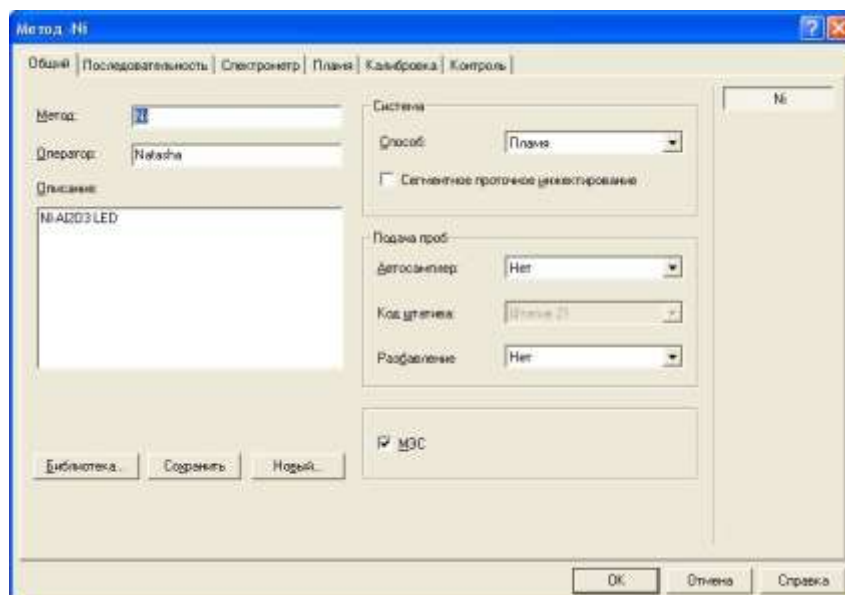
- создать в программе метод;
- настроить спектрометр;
- провести анализ;
- обработать и представить результаты

Создание метода

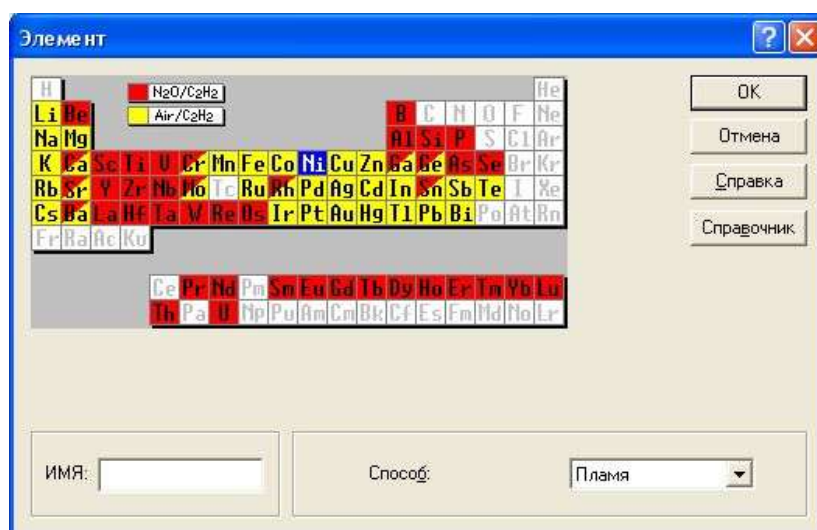
Вызовите диалоговое окно Метод, нажав на соответствующую кнопку

панели инструментов 

Откройте в появившемся окне вкладку **Общий**. Вы можете создать новый метод или изменить уже существующий и сохранить его под новым названием.



Для того чтобы создать метод нажмите кнопку **Новый**. Выберите в появившейся таблице Менделеева необходимый элемент, способ атомизации – пламя и нажмите ОК.



Вернитесь во вкладку **Общий**.

Установите способ: Пламя. Введите название метода, имя оператора и описание метода. Проверьте правильность остальных установок:

Сегментное проточное инжектирование = Нет

Автосамплер = Нет

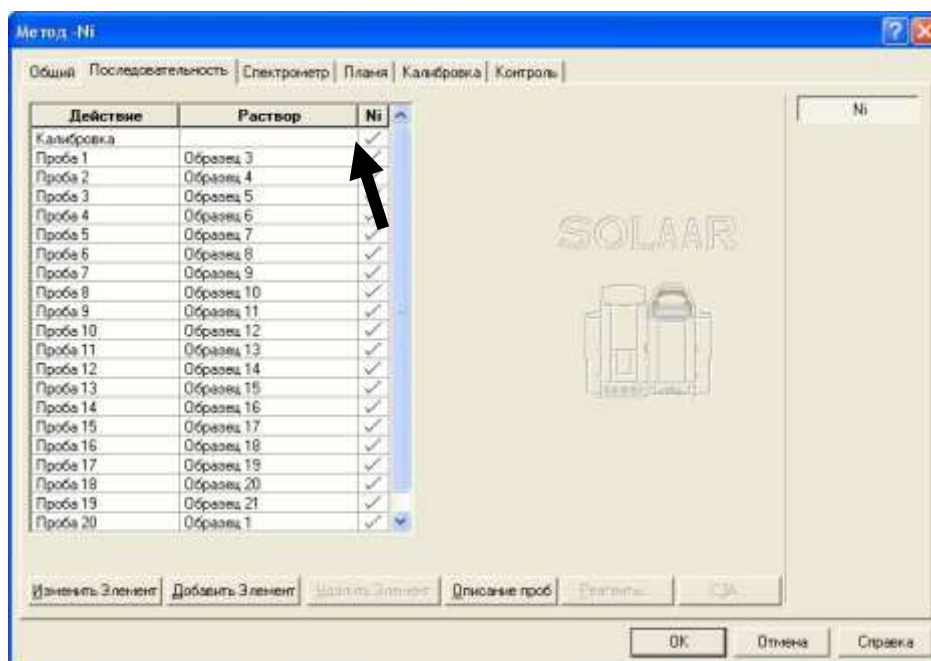
Код штатива = Дезактивировано (когда Автосамплер поставлен на Нет)

Разбавление = Нет

МЭС = Нет

Далее откройте вкладку **Последовательность**.

Убедитесь, что в колонке элементов находится выбранный Вами элемент.



Вкладка **Последовательность** определяет ход анализа. Первым действием должно стоять **Калибровка**, а далее **Проба**. Вы можете удалять или вводить новые действия через меню, щелкнув правой кнопкой мыши.

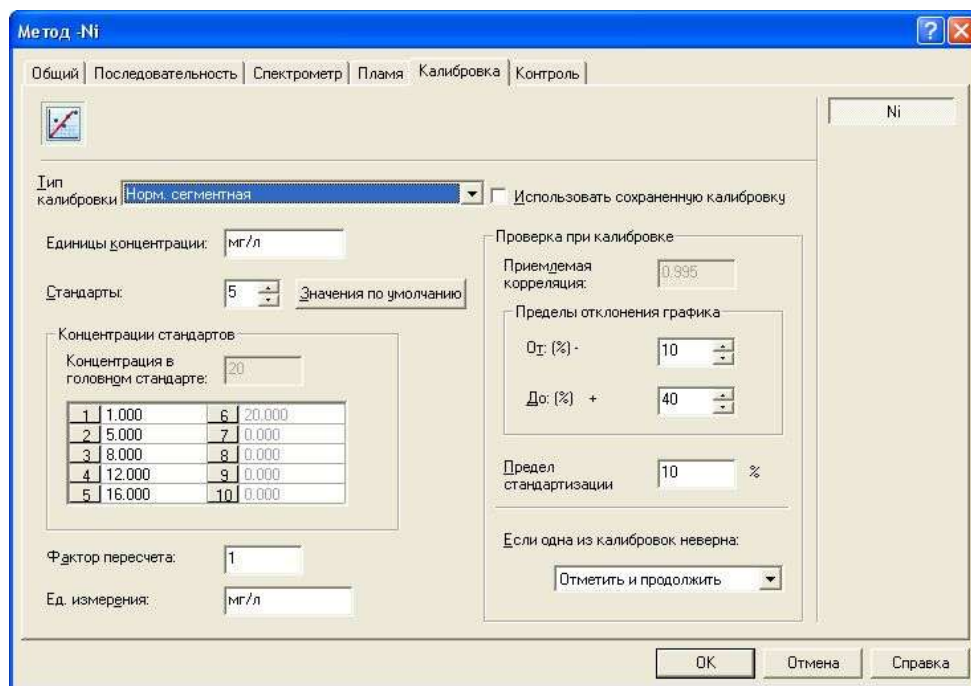
Изменить параметры спектрометра для анализа можно во вкладках **Спектрометр** и **Пламя**. (**Важно!** Изменение параметров этих вкладок можно проводить только вместе с оператором, ответственным за работу прибора.)

Убедитесь, что во вкладке **Спектрометр Режим измерения** установлен на **Абсорбция** и что значения остальных параметров тоже установлены по умолчанию.

Параметры вкладки **Пламя** заполняются автоматически при выборе элемента

Проверьте, чтобы не были выбраны опции *Оптимизации потока топлива*, *Дополнительный окислитель* и *Оптимизация высоты горелки*.

Далее во вкладке **Калибровка** введите параметры, по которым будет проведена калибровка прибора в ходе анализа.



Установите тип калибровки, убедитесь, что в поле **Концентрации стандартов** стоят единицы концентрации мг/л.

В поле **Стандарты** введите число, соответствующее количеству стандартных растворов, которые Вы планируете использовать для калибровки.

Введите в поля таблицы **Концентрации стандартов** значения концентраций приготовленных стандартных растворов, начиная с наиболее разбавленного.

После того как Вы ввели всю необходимую информацию в окно **Метод** рекомендуется метод сохранить. Это можно сделать во вкладке **Общий**. В дальнейшем, если потребуется, Вы сможете загрузить сохраненный метод.

Если не провести процедуру сохранения, то когда вы закроете окно **Метод**, созданный вами метод станет текущим методом, который будет использован при проведении анализа. Выбранный вами метод будет оставаться текущим методом до тех пор, пока он не будет отредактирован или пока не будет загружен другой метод. Это значит, что если вы закроете лист свойств **Метод** до того, как сохраните метод, ничего не произойдет – если вы откроете лист свойств **Метод** снова, вы увидите все изменения, внесенные вами до того, как окно было закрыто.

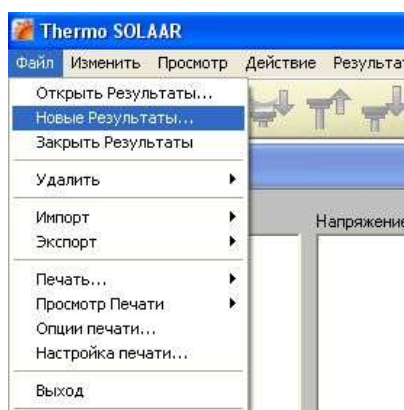
Настройка спектрометра и анализ

Установку лампы в спектрометр проводит оператор, ответственный за работу прибора. Включение лампы и настройка спектрометра проводятся

совместно с оператором прибора. Настройку проводят с использованием стандартного раствора, соответствующего максимальной или близкой к максимальной концентрации.

После завершения настройки и оптимизации параметров прибора можно приступить к проведению анализа.


В меню **Файл** выберите **Новые результаты** и создайте файл, в который будут сохранены результаты измерений.



Для введения раствора в атоизатор необходимо опустить тефлоновый капилляр в раствор. Важно следить, чтобы конец капилляра все время был ниже уровня раствора. При всех дальнейших действиях следует сначала опустить капилляр в раствор, и только потом нажать ОК в окне программы SOLAAR.

Если не производится измерений, то капилляр рекомендуется опустить в деионизованную воду.

Запуск метода анализа осуществляется нажатием соответствующей

кнопки на панели 

Далее необходимо аккуратно выполнить все указания, которые будет выдавать прибор.

Для проведения анализа необходимо будет ввести растворы в следующей последовательности:

1. Деионизованная вода
2. Бланк калибровки: растворитель, который использовали для приготовления растворов
3. Стандартные растворы
4. Анализируемые растворы

После завершения анализа в программе появится окно, в котором можно завершить анализ или, если Вы хотите проанализировать некоторые пробы еще раз, то можете выбрать вариант «Продолжить».

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для обработки результатов необходимо перевести данные в Excel, воспользовавшись в меню *Файл* → *Экспорт*. В сохраненном файле будут отражены все результаты измерений для каждой пробы. Полученный массив результатов необходимо обработать, построив градуировочный график в координатах «Абсорбция – концентрация». С использованием полученного графика определить концентрации определяемых элементов в пробах. Также необходимо рассчитать стандартное отклонение и погрешность определения концентрации.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Пример представления результатов работы:

Название работы	Определение содержания <u>(элемент)</u> в <u>(описание образца)</u>
Сведения об образце	<i>Приводится описание исследованного образца, его состав, внешний вид, приблизительное содержание определяемого элемента</i>
Сведения об определяемом элементе	<i>Справочные данные об определяемом элементе: Рекомендованный тип пламени: _____ Диапазон концентраций области линейности градуировочного графика: _____</i>
Пробоподготовка	<i>Описание использованной методики перевода образца в раствор</i>
Стандартные градуировочные растворы	<i>Концентрация головного раствора: _____ Концентрации стандартных градуировочных растворов:</i>

Тип калибровки, установленной в программе															
Результаты	<i>Проба</i>	<i>Абсорбция</i>	<i>Концентрация (по данным SOLAAR)</i>												
Градуировочный график															
Результаты обработки															
<table border="1"> <thead> <tr> <th><i>Проба</i></th> <th><i>Абсорбция</i></th> <th><i>Концентрация элемента</i></th> <th><i>Погрешность определения концентрации</i></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				<i>Проба</i>	<i>Абсорбция</i>	<i>Концентрация элемента</i>	<i>Погрешность определения концентрации</i>								
<i>Проба</i>	<i>Абсорбция</i>	<i>Концентрация элемента</i>	<i>Погрешность определения концентрации</i>												
Дополнительные сведения и результаты:															

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Голубина Е., Туракулова А. Определение содержания металлов в гетерогенных катализаторах методом атомно-абсорбционной спектроскопии. — Издательство Химического факультета МГУ Москва, 2013
2. Основы аналитической химии, том 2. Методы химического анализа /под ред. Золотова Ю.А., изд.3 - М.: Высшая школа, 2004
3. Хавезов И., Цалев Д., Атомно-абсорбционный анализ /Л: Химия, 1983