

Laboratorní a výpočetní technika

SPEKTOGRAFICKÉ ŠTÚDIUM MATRIXOV NA BÁZE CEMENTU

KAROL FLÓRIÁN, NATÁLIA PLIEŠOVSKÁ

Katedra chémie hutnickej fakulty Vysokej školy technickej Švermova 9, 043 85 Košice

Došlo 19. 9. 1986

Spektrografická analýza práškových materiálov je mnohoprvkovou metódou nevyžadujúcou chemickú úpravu vzoriek. Optimalizácia metódy umožňuje dosiahnuť dostačujúcej spoloahlivosť a súčasne využívať dôkazuschopnosti.

Práca je venovaná optimalizácii metódy spektrografického stanovenia vedľajších (Al, Fe, Mg, Si) a niekoľkých dôležitých stopových (B, Cr, Mn, Ti) prvkov cementových matrixov modelového zloženia: 70 % CaO, 20 % SiO₂, 5 % Al₂O₃, 3 % Fe₂O₃ a 2 % MgO.

ÚVOD

Technologické vlastnosti cementov sú závislé na ich kryštalochemickom a chemickom zložení. Od mineralogického zloženia je závislá rýchlosť chemických reakcií, ktoré prebiehajú počas tuhnutia; čas potrebný na dosiahnutie vopred určenej mechanickej pevnosti a ďalšie dôležité technologické vlastnosti [1].

Kvalitný portlandský cement má zloženie: 60 až 67 % CaO, 17 až 25 % SiO₂, 3 až 8 % Al₂O₃, 0,3 až 6 % Fe₂O₃; ďalej môže obsahovať ešte 0,5 až 6 % MgO, 0,5 až 3 % SO₃, občas aj TiO₂ (menej ako 0,5 %), Mn₃O₄ (okolo 1,5 %), 0,1 až 0,3 % P₂O₅ a 0,5 až 1 % Na₂O, K₂O [2].

MgO sa dostáva do cementu vo forme izomorfnej prímesi, prípadne vo forme mechanických zložiek. Maximálne prípustný obsah je do 6 % MgO. TiO₂ sa dostáva do slinku ako komponent suroviny, v koncentráции do 0,5 % neprejavuje škodlivý vplyv na hotové výrobky; pri obsahu okolo 3 % má priaznivý vplyv na tuhnutie, pri koncentráции nad 5 % progresívne znižuje pevnosť v tlaku aj fahu [3]. Mn₃O₄ pochádza zo surovinovej zmesi, obsahujúcej granulovanú mangánovú vysokopevnú trosku, vo vyššej koncentráции spôsobuje hnedé zafarbenie cementu. Menšie množstvo Mn v surovine reaguje spoločne so zlúčeninami Fe a vo výrobku sa neprejavujú odchýlky vo sfarbení [3].

V cementovom matrixe sa ďalej môže ešte vyskytovať Cr₂O₃ a B₂O₃, ktoré sa dodávajú pri technologickom procese za účelom prednostného vzniku 3CaO · SiO₂ (trikalcium silikátu) [2].

Na základe vyššie uvedeného sa pri spektrografickej metóde upriamila pozornosť na vedľajšie prvky Al, Fe, Mg a Si a stopové prvky B, Cr, Mn a Ti.

EXPERIMENTÁLNE PODMIENKY

Experimenty sa uskutočnili za pomocí modelového matrixu (70 % CaO, 20 % SiO₂, 5 % Al₂O₃, 3 % FeO₃, 2 % MgO), ktorý sa miešal s prísadami v týchto pomeroch [4, 5, 6]:

1 diel modelového matrixu

1 diel spektrochemickej prísady

1 diel C, obsahujúci sledované stopové prvky

1 diel C, obsahujúci porovnávacie prvky (0,4 % PdO, 0,1 % Ga₂O₃).

Porovnávacie prvky boli zvolené na základe skúseností s obdobnými matrixmi [4–6].

Pri všetkých experimentoch sa používali 3 typy spektrochemických príasad s totožným katiónom Li, ktorý bol definovaný [7, 8] ako optimálny „pufrujúci“ prvk: príсадa s halogenačným účinkom (LiF), s tzv. „nosičovým“ účinkom (Li₂CO₃) ako aj zmes oboch príasad, doporučovaná [9] ako veľmi účinná príсадa.

Zmesi vzoriek sa navážovali do nosných elektród typu — 380 [10] 15 mg s reprodukovateľnosťou plnenia $\pm 2\%$ [4].

Vzorky sa budili v oblúku jednosmerného prúdu (nosná elektróda — anóda; $I = 8 \text{ A}$).

Spektrá sa snímali na spektrografe PGS-2 v oblasti žiarenia 240–320 nm ($m = 2$, $D = 0,363 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$) s expozičnou dobou 80 s (totálne vyparenie), na fotografickú emulziu ORWO, WU-3. Spektrá sa vyhodnocovali na mikrodenzitometri MD-100 (zväčšenie 21násobné, štrbina $16 \times 0,20 \text{ mm}$). Sledované spektrálne čiary sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I

Sledované spektrálne čiary a ich najdôležitejšie údaje podľa [11]

Prvok a charakter	$\lambda [\text{nm}]$	Intenzita v Cu-oblúku	E_{bud} [eV]	E_{ion} [eV]
a) vedľajšie prvky				
Al I	265,34	—	4,76	5,98
Fe I	281,33	42	5,32	7,87
Mg I	277,83	32	7,18	7,64
Si I	251,43	160	4,93	8,15
b) stopové prvky				
B I	249,77	480	4,96	8,30
Mn I	279,98*)	28	6,54	7,43
Mn I	280,11**)	480	4,43	7,43
Cr I	302,16	360	5,13	6,76
Ti II	308,80	300	4,07	6,82
c) porovnávacie prvky				
Ga I	294,36	950	4,29	6,00
Pd I	302,79	130	5,05	8,33

Poznámka:

*) pre stanovenie vyšších c

**) pre stanovenie nižších c

Hodnoty sčernaní spektrálnych čiar sa transformovali za použitia 1-transformácie [12]; hodnoty gradácie fotografickej emulzie γ a transformačnej konštanty k sa určili výpočtovým postupom [13].

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Výber materiálu pomocných elektród a spektrochemickej prísady

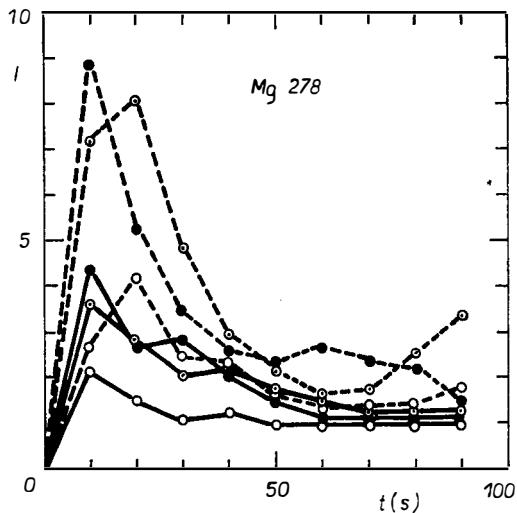
Vyparovací proces, odohrávajúci sa vo vrtaní nosnej elektródy pri vysokých teplotách elektrického výboja, závisí okrem typu použitého budenia a intenzity prúdu aj od vlastnosti pomocných elektród a spektrochemických prísad. Zistilo sa [14], že pri použití spektrálneho C-prášku SU-601 sa najmenej prejavuje vplyv materiálu pomocných elektród, ako aj druhu ďalších spektrochemických prímesí na reprodukovateľnosť budenia.

Sledovanie procesu vyparovania vtedajších a stopových prvkov

Vyparovanie sledovaných prvkov (včítane porovnávacích prvkov) sa podrobne študovalo formou vyparovacích krviek ($I = f(t)$) a normovaných vzťahových krviek [15] ($\Sigma N_X = f[\Sigma N_R]$).

Z priebehu závislosti $I = f(t)$ vyplýva že tak ľahko a stredne prchavé Mg resp. Mn, ako aj ľahko prchavý Si sa vyparujú intenzívnejšie a rovnomernejšie za použitia vysokoodporových pomocných elektród typu SW. Vyparovanie je súčasne najintenzívnejšie pri použití prísady Li_2CO_3 a najmenej intenzívne pri použití LiF (typický príklad: obr. 1).

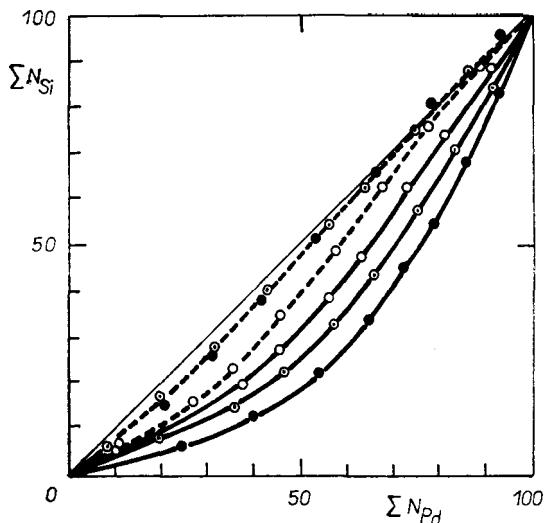
Vyparovacie krvky však nie sú v plnej miere vhodné na hodnotenie vplyvu rôznych spektrochemických prísad na priebeh vyparovacieho procesu [16], lebo charakterizujú len relatívnu mieru vyparovania prvkov počas horenia oblúka.



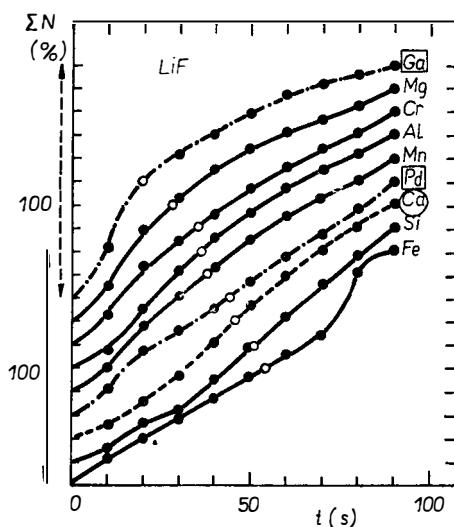
Obr. 1. Vyparovacie krvky $I = f(t)$ pre Mg pri použití troch druhov spektrochemických prísad a dvoch typov pomocných elektród

prísada	LiF	elektrody:	SU—○—SW—○—
	Li_2CO_3		SU—●—SW—●—
	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$		SU—○—SW—○—

Proporcionalitu vo vyparovovaní vhodne zohľadňujú tzv. normované vzťahové krivky [15]. Táto je výhodnejšia za použitia vysokoodporových (SW-) pomocných elektród, pričom vplyv použitej prisady je menej výrazný ako pri použití grafitových (SU-) elektród (typický príklad: obr. 2).



Obr. 2. Normované vzťahové krivky $\Sigma N(Si) = f(\Sigma N(Pd))$, (označenie ako na obr. 1)



Obr. 3. Priebeh závislosti $\Sigma N(X) = f(t)$ pri použití prisady LiF (□ ... porovnávacie prvky; ○ matrixový prvk Ca).

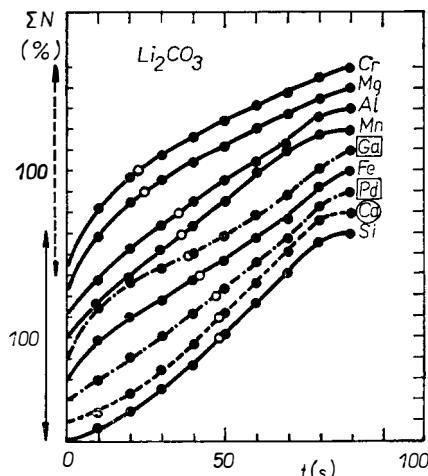
Na základe týchto konštatovaní sa experimenty v ďalšom zamerali len na použitie elektród typu SW-. Určitú kvantifikáciu sledovania vyparovacieho procesu umožňuje postup, navrhnutý Kántorom a Pungorom [17].

Princípom metódy je použitie hodnôt normovaných integrálnych intenzít [15], znázornených v závislosti na čase ($\Sigma N = f[t]$). Hodnota t , zodpovedajúca hodnote $\Sigma N = 50\%$ sa nazýva „poločas vyparovania“ a jej reciproká hodnota (Φ) je definovaná ako „priemerná miera vyparovania“ za daných podmienok. Ak hodnota Φ_i jednotlivého komponentu sa vzťahne na hodnotu Φ , prislúchajúcu matrixovému prvku, potom koeficient

$$\alpha_i = \frac{\Phi_i}{\Phi(\text{MATRIX})} \quad (1)$$

zohľadňuje priemernú relatívnu prchavosť a môže sa nazvať „priemernou prchavostou konštantou“ [17].

Závislosti $\Sigma N = f[t]$ pre jednotlivé prvky sú znázornené na obrázkoch 3 (prídavok LiF), 4 (prídavok Li_2CO_3) a 5 (prídavok LiF + Li_2CO_3).

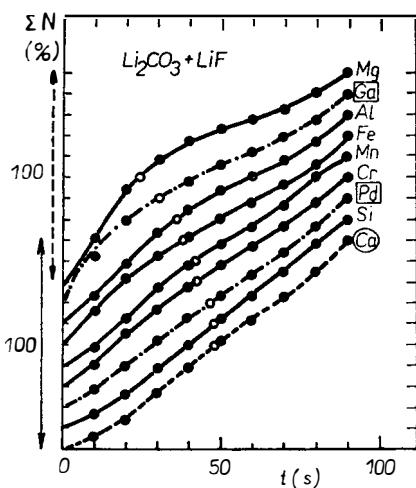


Obr. 4. Priebeh závislosti $\Sigma N(X) = f(t)$ pri použití prísady Li_2CO_3 (označenie ako na obr. 3).

Vypočítané hodnoty α_i sú uvedené v tabuľke II.

Priebeh závislostí $\Sigma N = f[t]$ (obr. 3 – 5) umožňuje závery: Menej prchavé Pd, Si, stredne prchavé Al, Mn a najviac prchavý Mg nemenia výraznejšie charakter vyparovania v závislosti na použitej spektrochemickej prísade. U ďalších dochádza zmenou prísady k zmene charakteru vyparovania. Napríklad Cr (najviac prchavý pri použití Li_2CO_3 , stredne prchavý pri použití LiF, $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$); Fe (najmenej prchavý pri použití LiF, stredne prchavý pri použití $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$, Li_2CO_3). Prísada výrazne ovplyvňuje aj vyparovanie Ga (typicky ľahkoprchavý pri použití LiF a $\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$; stredne prchavý pri použití Li_2CO_3).

Uvedené zmeny v charaktere vyparovania sú dôsledkom odlišného pôsobenia prímesi Li_2CO_3 (tzv. „nosičový efekt“) a LiF (slabé halogenačné činidlo [9]). Tomuto zodpovedajú aj hodnoty tzv. priemernej prchavostnej konštanty α_i , (tabuľka II).



Obr. 5. Priebeh závislosti $\Sigma N(\lambda) = f(t)$ pri použíti zmesi prísad $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$.

Tabuľka II

Hodnoty tzv. priemernej prehavostnej konštanty α_i pre jednotlivé sledované prvky a použité spektrochemické prímesi

Prvok	Prímes		
	LiF	Li_2CO_3	$\text{LiF} + \text{Li}_2\text{CO}_3$
Al	1,269	1,385	1,354
Fe	0,900	1,161	1,277
Mg	1,630	2,000	2,010
Si	0,849	1,000	1,010
Cr	1,301	2,176	1,141
Mn	1,224	1,337	1,150
Ga	2,301	1,278	1,592
Pd	1,046	1,034	1,039

Hodnotenie reprodukovateľnosti vyparovania a budenia

Spektrochemické príasy neovplyvňujú len procesy prebiehajúce v elektródach, ale aj procesy prebiehajúce v medzielektródovom priestore. Komplexné hodnotenie ich vplyvu sa preto musí opierať aj o celkovú reprodukovateľnosť vyparovacieho a budiaceho procesu — vyhodnotenie opakovanych meraní totožnej vzorky, pričom relativná štandardná odchýlka definuje presnosť vypracovanej metodiky [18].

Údaje, získané z 10-tich opakovanych meraní udáva tabuľka III, ako hodnoty relativnej štandardnej odchýlky pomeru intenzít spektrálnych čiar analytického (I_X) a porovnávacieho (I_R) prvku [19]

$$RSD(I_X/I_R) = 230 s_{\Delta Y} \quad [\%] \quad (2)$$

Tabuľka III

Hodnoty relatívnych štandardných odchýiek $RSD (I_X/I_R)$, definujúcich presnosť metódy pre jednotlivé kompozície X/R a aplikované spektrochemické prísady

Analytická dvojica X/R	Prísada	$RSD [\%]$		
		Li_2CO_3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$	LiF
Al/Ga		14,0	9,9,	21,6
Al/Pd		18,2	24,6	37,9
Fe/Ga		26,0	28,8	44,9
Fe/Pd		7,8	4,8	12,0
Mg/Ga		10,8	7,8	22,1
Mg/Pd		20,7	26,7	35,4
Si/Ga		30,1	33,4	32,4
Si/Pd		18,4	14,0	30,0
B/Ga		40,5	43,2	45,1
B/Pd		25,3	21,2	10,8
Cr/Ga		15,9	17,5	31,1
Cr/Pd		19,3	16,3	24,2
Mn/Ga		12,4	9,0	23,5
Mn/Pd		20,7	29,4	35,0
Ti/Ga		37,0	45,3	61,4
Ti/Pd		21,6	18,4	14,0

Poznámka:

Kurzívové hodnoty sa štatisticky významne nelisia od optimálnej hodnoty pre daný analytický prvok (X).

Zvlášť sú označené hodnoty, ktoré sa pre $\alpha = 0.05$ štatisticky významne nelisia (F-test) od optimálnej hodnoty dosiahnutej pre daný prvok [19].

Je možné konštatovať, že najmenej výhodné výsledky sa dosiahli pri použití prísady LiF s výnimkou B a čiastočne Ti. Tu hrá pravdepodobne úlohu skutočnosť, že LiF potláča [11] tvorbu karbidov a týmto mení charakter vyparovania oboch prvkov. Na základe údajov RSD (tab. III), charakterizujúcich presnosť sa zvolili aj najvhodnejšie dvojice spektrálnych čiar: Al/Ga, Fe/Pd, Mg/Ga, Si/Pd, B/Pd, Mn/Ga, Ti/Pd.

Hodnoty parametra RSD sú v dobrom súlade s konštatovaniami, vyplývajúcimi zo zhodnotenia vyparovacieho procesu.

Analytická kalibrácia a jej zhodnotenie

Kalibračné vzorky sa pripravili zo spektrálne čistých chemikálií, namiesto definovaného modelového matrixu sa postupne použili kalibračné matrixy zloženia uvedeného v tabuľke IV. Ich zloženie bolo volené tak, aby obsahli koncentračné rozpätie suroviny a aj páleného Ca-materiálu.

Tabuľka IV
Zloženie kalibračných vzoriek

Vzorka	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	CaO [%]
1	30	10	10	10	40
2	13	1	1	1	84
3	6,3	3,1	0,1	0,1	91,4
4	15	5	5	5	70
5	21	7	7	7	58
6	10,5	3,5	3,5	3,5	69
7	7,5	2,5	2,5	2,5	85
8	6,5	0,5	0,5	0,5	92

Pri stopových prvkoch sa tieto v definovanom modelovom matrixe postupne odstupňovali faktorom 3,16 v koncentračnom rozmedzí od 1,0 % po 0,000 316 %.

Priebehy kalibračných priamok, definovaných v spektrografií vzťahom {20—22}:

$$\Delta Y = A + B \log C \quad (3)$$

sa určili výpočtovým postupom z nameraných hodnôt sčernaní spektrálnych čiar, získaných pri 5-násobne opakovanom exponovaní všetkých kalibračných vzoriek. Experimentálne údaje boli podrobenej štatistickému zhodnoteniu z hľadiska splnenia základných podmienok pre aplikáciu metódy najmenších štvorcov [21, 22], tj. normality hodnôt a homogenity rozptylov. Vhodnosť použitia lineárneho modelu analytickej funkcie bola overená aplikovaním tzv. testu linearity [19—22].

Pri posúdení kalibračných priamok sa okrem hodnoty smernice B (v optimálnom prípade $B = 1$ [23]) hodnotila aj očakávateľná presnosť stanovenia, vztiahnutá na ľažisko kalibračnej priamky vyjadriteľná [20, 22, 24] ako

$$s_r(C) = \frac{23}{B} s_{\Delta Y} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M}}, \quad (4)$$

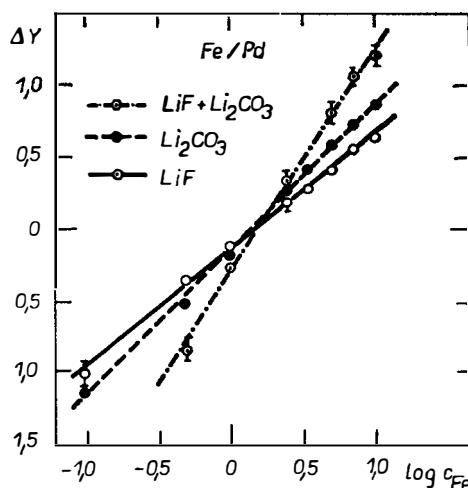
kde $s_{\Delta Y}$ je tzv. reziduálny rozptyl charakterizujúci tesnosť preloženia priamky cez experimentálny súbor bodov; N je počet kalibrujúcich koncentrácií C_i , M je predpokladaný počet opakovaní pri analýze, B je smernica priamky.

Charakterizujúce parametre kalibračných priamok sú uvedené v tabuľke V. Ich zhodnotenie viedie k záveru, že k najvhodnejším výsledkom viedie použitie prísady Li₂CO₃. V tomto prípade sú u väčšiny prvkov hodnoty $s_r(C)$ pod hranicou 10 %, alebo túto len nepatrnne prevyšujú. Priebehy kalibračných priamok sa hlavne za použitia zmesi Li₂CO₃ + LiF dosť výrazne odlišujú, čo sa prejavuje bud' zmenou smernice B (najvýraznejšie u dvojice Fe/Pd — obr. 6), alebo súčasne zmenou parametra A aj B (najvýraznejšie v prípade Al/Ga — obr. 7). V prípade stopových prvkov sa rozdielny vplyv zmesi Li₂CO₃ + LiF prejavuje vždy zmenou parametra A — paralelným posunom kalibračnej priamky (najvýraznejšie u dvojice Ti/Pd — obr. 8); kde dochádza súčasne aj porušenie linearity). Uvedené skutočnosti umožňujú záver, že kombinovaný vplyv halogenizačného (LiF) prídavku a prídavku s nosičovým efektom (Li₂CO₃) nie je vhodný pre študovaný typ matrixu.

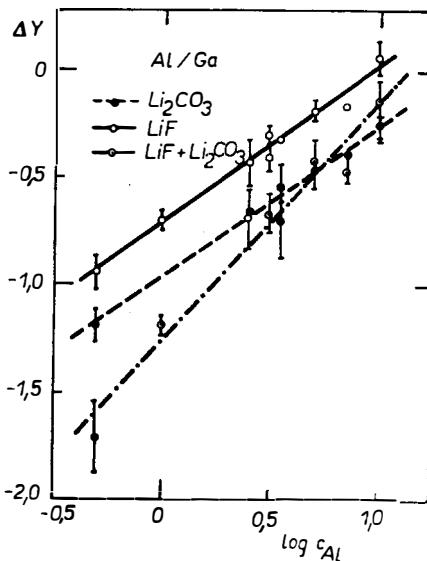
Tabuľka V

Hodnotiace parametre kalibračných priamok za použitia rôznych spektrochemických príavkov

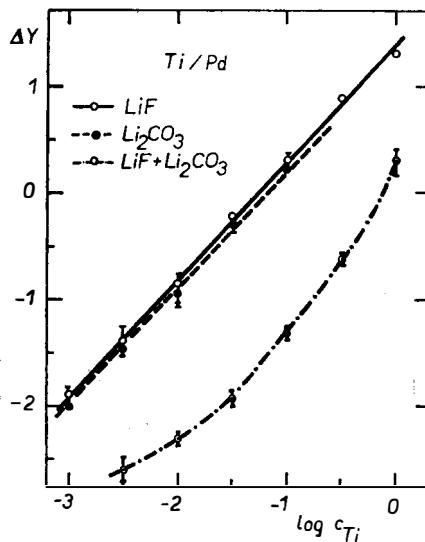
Dvojica spektrálnych čiar	Parameter	Príavok		
		LiF	Li ₂ CO ₃ + LiF	Li ₂ CO ₃
Al/Ga	$B_{s_r^*(C)}$	0,73 14,8	1,15 24,7	0,71 11,0
Fe/Pd	$B_{s_r^*(C)}$	0,82 9,4	1,59 7,9	1,03 6,4
Mg/Cr	$B_{s_r^*(C)}$	0,78 14,4	1,34 12,7	0,93 12,1
Si/Pd	$B_{s_r^*(C)}$	0,61 23,2	0,90 13,0	0,95 9,4
B/Pd	$B_{s_r^*}$	1,11 17,3	1,21 15,6	1,15 8,1
Cr/Pd	$B_{s_r^*(C)}$	0,95 12,8	1,14 10,9	1,06 7,2
Mn 279/Ga	$B_{s_r^*(C)}$	1,08 19,4	1,22 10,3	1,04 11,5
Mn 280/Ga	$B_{s_r^*(C)}$	0,79 22,8	0,82 17,2	0,83 13,7
Ti/Pd	$B_{s_r^*(C)}$	1,11 10,8	1,29 8,4	1,08 8,5



Obr. 6. Priebehy kalibračných priamok dvojice spektrálnych čiar Fe/Pd.



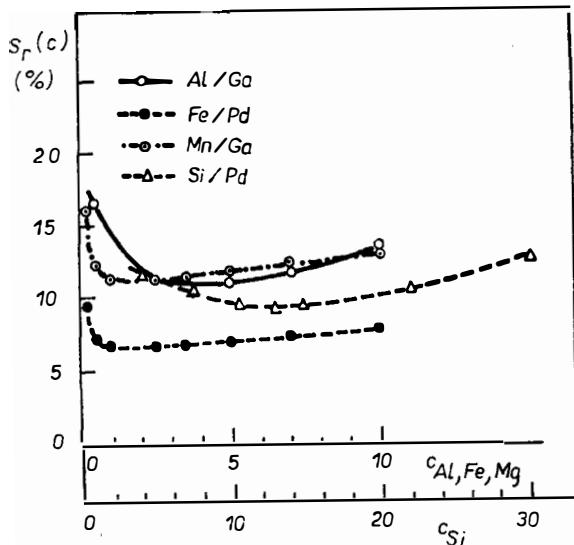
Obr. 7. Priebehy kalibračných priamok dvojice spektrálnych čiar Al/Ga.



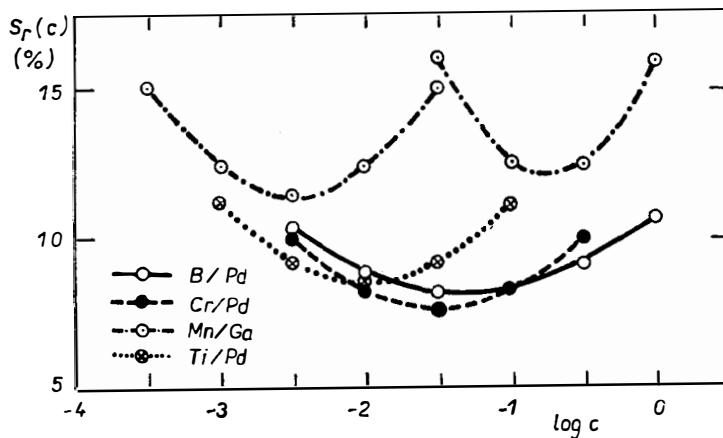
Obr. 8. Priebehy kalibračných priamok dvojice spektrálnych čiar Ti/Pd.

Pre optimálny prípad — použitie prísady Li_2CO_3 sú znázornené hodnoty $s_r(C)$ na obr. 9 (vedľajšie prvky), resp. na obr. 10 (stopové prvky). Zo závislostí $s_r(C) = f(C)$, resp. $s_r(C) = f(\log C)$ vyplýva, že až na niektoré prvky (Mn, Al, Mg) a koncentrácie v blízkosti hraníc aktuálnej koncentračnej oblasti sú očakávateľné hodnoty $s_r(C)$ nižšie ako 10 %, resp. len nepatrne prevyšujú túto hranicu.

Pri stanovení stopových prvkov sú dôležitým hodnotiacim kritériom aj hodnoty hraníc dôkazu, určených v súlade s návrhom [25], (tabuľka VI). Tieto hodnoty sú z hľadiska diskutovanej problematiky prijateľné a nevykazujú výraznejšiu závislosť od aplikovanej spektrochemickej prísady.



Obr. 9. Hodnoty očakávateľnej relatívnej presnosti koncentračného stanovenia $s_r(c)$ pre vedľajšie prvky.



Obr. 10. Hodnoty očakávateľnej relatívnej presnosti koncentračného stanovenia $s_r(c)$ pre sledované stopové prvky.

Tabuľka VI

Hodnoty hraníc dôkazu C_L pre sledované stopové prvky a jednotlivé typy spektrochemických prípadkov

Prvok /	C_L [ppm]		
	Li_2CO_3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$	LiF
B	31	18	36
Cr	5	23	13
Mn	0,3	0,1	0,6
Ti	5	27	6

Hodnotenie správnosti metódy

Pri hodnotení správnosti metodiky sa vychádzalo z kontrolných analýz 13 oveřených vzoriek, dodaných Východoslovenskými cementárňami, n. p. Košice (vzorky č. 1 až 7) a Výskumným ústavom stavebných hmôt, Brno (vzorky č. 8 až 13).

Obsahy vedľajších prvkov boli udané v rozmedzí:



Pri hodnotení sa použil postup [19]. Každý výsledok analýzy, tvorený priemerom z troch stanovení sa vypočítal vo forme

$$\bar{C}_x \pm \Delta C, \quad (5)$$

kde

$$\Delta C = \pm s_{C_x} \sqrt{\frac{t}{M}} \quad (6)$$

sú hranice dôvery pre priemernú hodnotu \bar{C}_x , určené štatistickou odchýlkou s_{C_x} , tabelovanou hodnotou Studentovho rozdelenia t (pri stupni voľnosti $f = M - 1$ a štatistickej istote $P = 95\%$), počtom opakovania $M = 3$.

Pokiaľ udaná (deklarovaná) hodnota koncentrácie spadá do rozmedzia $\bar{C}_x \pm \Delta C$, v zmysle návrhu [19] sa prisúdi výsledku stanovenia faktor = 1, v opačnom prípade sa vypočíta

$$\text{faktor} = \frac{\bar{C}_{\text{stanovené}}}{\bar{C}_{\text{udané}}} . \quad (7)$$

Určené hodnoty „faktora“ sú udané v tabuľke VII, pre prípad použitia prímesi Li_2CO_3 , ktorá bola na základe zhodnotenia analytickej kalibrácie určená ako najvhodnejšia.

U stopových prvkov sa pre nedostatok vhodných vzoriek previerka správnosti uskutočniť nedala.

V tabuľke VII sú uvedené aj priemerné hodnoty relatívnej presnosti stanovenia.

Je možné konštatovať, že vcelku sa dosiahli prijateľné výsledky aj z hľadiska správnosti metodiky. Pri použití prísady $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$ a samotného LiF boli výsledky nevýhodnejšie a často poukazovali na systematické chyby, ktorých

pričiny je treba hľadať v jednotlivých etapách (vyparovanie, presnosť, analytická kalibrácia) metódy.

Pri použití prísady Li_2CO_3 sa dosiahli najmenej výhodné výsledky v správnosti pri vzorkách vápenec a hlina, ktorých zloženie bolo extrémne z hľadiska zvoleného modelu.

Tabuľka VII

Hodnotenie správnosti metodiky pomocou „faktorov“, určených v súlade s návrhom [19] pre prípad použitia primesi Li_2CO_3

Por. čís.	Vzorka	Dvojica spektrálnych čiar			
		Al/Ga	Fe/Pd	Mg/Ga	Si/Pd
1.	Surov. múčka	1	0,71	0,67	1
2.	Vápenec	1	0,71	0,43	1,1
3.	Cement 320	1	0,75	1	0,90
4.	Slinok	1	1	1	1,3
5.	Hlina	×	0,87	0,63	1,3
6.	C-BL-SPE-250	1	0,70	1	1
7.	C-BL-SPE-325	1	0,73	0,67	1
8.	Slinok B. Bystrica	0,65	1	1	1,4
9.	Struskoportl. Horné Srnie	1,35	1	1,38	1
10.	Slinok Lochov	1,78	0,82	1	1
11.	Slinok Maloměř.	1	0,88	1	1
12.	Portland. Prachov	1	1	1,46	1
13.	Portland. Štamberk	1	1	1	1,3
Priemerná relat. chyba stanovenia [%]		7,8	6,6	11,2	16,6

ZÁVER

Komplexným štúdiom možnosti spektrografického sledovania matrixov na báze Ca● bolo overené, že optimalizáciou jednotlivých pochodov spektrochemickej analýzy je možné vypracovať metodiku, ktorá je vhodná na súčasné sledovanie vedľajších a najdôležitejších stopových prvkov cementových matrixov pri dosiahnutí hodnotiacich parametrov, bežných v spektrochemickej praxi.

Podakovanie

Autori sú zaviazaní vďakou Výskumnému ústavu stavebných hmôt v Brne a Východoslovenským cementárniám, n. p. v Košiciach za poskytnutie kontrolných vzoriek.

Literatúra

- [1] Lurje N. C.: *Portlandcement*. Promstrojizdat, Moskva 1959.
- [2] Toropov N. A.: *Chimija cementov*. Promstrojizdat, Moskva 1956.
- [3] Žabka A.: Pisomná práca k aspirantskému minimu, Archív Nerudný prieskum, n. p. Brno, 1956.
- [4] Flórián K., Pliešovská N., Zimmer K.: Zborník vedeckých prác VŠT 1981, 263, ALFA Bratislava (1983).
- [5] Flórián K., Pliešovská N.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 103, 301 (1980).

- [6] Flórián K., Zimmer K.: Spectrochim. Acta 37B, 29 (1982).
- [7] Boumans P. W. J. M.: *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger and Watts, Ltd., London 1966.
- [8] Decker R. J., Eve D. J.: Appl. Spectrosc. 22, 13 (1968).
- [9] Rautschke R.: Kémiai közlemények 52, 63 (1979).
- [10] Spektrálne uhlíkové elektródy, katalóg podniku Elektrokarbon, Topoľčany.
- [11] Zajdel A. N., Prokofjev V. K., Rajskij S. M., Slavnyj V. A., Šrejder E. Ja.: Tabuľky spektrálnych liníj. Izd. Nauka, Moskva 1969.
- [12] Török T., Zimmer K.: *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of l-Transformation*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
- [13] Flórián K., Heltai Gy., Zimmer K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 102, 277 (1979).
- [14] Flórián K., Pliešovská N.: Acta Chim. Hung. 117, 21 (1984).
- [15] Plško E.: Pure Appl. Chem. 48, 69 (1967).
- [16] Decker R. J., Eve D. J.: Appl. Spectrosc. 22, 243 (1968).
- [17] Kántor T., Pungor E.: Spectrochim. Acta 29B, 139 (1974).
- [18] Guide for Use of Terms in Reporting Data in Anal. Chemistry, Anal. Chem. 53, 141 (1981).
- [19] Maessen F. J. M. J., Elgersma J. W., Boumans P. W. J. M.: Spectrochim. Acta 31B, 179 (1976).
- [20] Zimmer K., Heltai Gy., Flórián K.: Progr. analyt. atom. spetrosc. 5, 341 (1982).
- [21] Klockenkämper R., Bubert H.: Spectrochim. Acta 37B, 127 (1982).
- [22] Flórián K.: Kémiai közlemények — v tlači (1987).
- [23] Zajdel A. N.: *Spektrální analýza*. SNTL, Praha 1970.
- [24] Laqua K.: Emissionsspektroskopie in: *Üllmanns Encyclopädie der Technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 5., 441—500, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980.
- [25] Matherney M.: Z. Anal. Chem. 271, 101 (1974).

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЦ НА БАЗЕ ЦЕМЕНТА

Карол Флориан, Наталия Плишовска

кафедра химии металлургического факультета Политехнического института,
04385 Кошице

Комплексное исследование показало, что оптимизация отдельных шагов спектрографического анализа (испарение, воспроизводимость возбуждения, аналитическая градуировка) позволяет разработать метод для одновременного определения элементов примесей (Al, Fe, Mg, Si) и следовых элементов (B, Cr, Mn, Ti) в CaO матрице.

При оптимизации было установлено, что применение угольных вспомогательных электродов высокого сопротивления обеспечивает более интенсивное и равномерное испарение. Слабый галогенизирующий буфер LiF изменяет характер испарения B и отчасти также Ti, так как подавляет образование труднолетучих карбидов. С точки зрения воспроизводимости возбуждения в дуге постоянного тока и пропорциональности испарения более выгодным буфером является Li_2CO_3 . Смесь LiF + Li_2CO_3 менее пригодна для исследования матриц, так как вызывает неравномерность испарения и изменение хода градуировочных графиков.

Использование возгоняющего буфера Li_2CO_3 позволяет достигнуть ожидаемую точность определения $s_r(c)$ 10 % и получить хорошие результаты при контроле правильности метода.

Разработанный метод позволяет определять элементы примеси в диапазоне концентраций, определенном а налитической градуировкой: $\text{SiO}_2 < 30; 6,3>\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10; 0,5>\%$, Fe_2O_3 и $\text{MgO} < 10; 0,1>\%$.

Диапазон концентраций для определения элементов следов ограничивается наивысшей градуировочной концентрацией 1 % элемента в пробе с одной стороны и пределом обнаружения для соответствующего элемента, который изменяется от 0,3 ppm (для Mn) до 31 ppm (для B), с другой стороны.

Рис. 1. Кривые испарения I = f(t) для Mg при применении трех видов спектрохимических дифферов и двух типов вспомогательных электродов. Буфера LiF, Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$, электроды: SU —○— SW-○--; SU—●— SW-●--; SU—○—, SW --○--.

- Рис. 2.* Нормирование кривые отношение испарения $\Sigma N(Si) = f(\Sigma N(Pd))$ (обозначение рис. 1).
- Рис. 3.* Ход зависимостей $\Sigma N(X) = f(t)$ при применении буфера LiF (□ элементы сравнения; О матричный элемент Ca).
- Рис. 4.* Ход зависимостей $\Sigma N(X) = f(t)$ при применении буфера Li_2CO_3 (обозначение см. рис. 3).
- Рис. 5.* Ход зависимости $\Sigma N(X) = f(t)$ при применении смеси буферов $Li_2CO_3 + LiF$.
- Рис. 6.* Ход градиуровочных прямых пары спектральных линий Fe/Pd.
- Рис. 7.* Ход градиуровочных прямых пары спектральных линий Al/Ca.
- Рис. 8.* Ход градиуровочных прямых пары спектральных линий Ti/Pd.
- Рис. 9.* Величины ожидаемой относительной точности концентрационного определения $s_r(c)$ для элементов примесей.
- Рис. 10.* Величины ожидаемой относительной точности концентрационного определения $s_r(c)$ элементов следов.

SPECTROGRAPHIC STUDY OF MATRICES BASED ON CEMENT

Karol Florián, Natália Pliešovská

Department of Chemistry, Metallurgical Faculty of the Technical University, 043 85 Košice

Detailed study showed that optimization the individual steps of spectrographic analysis (evaporation, reproducible excitation, analytical calibration) produced a method for simultaneous determination of the minor elements (Al, Fe, Mg, Si) as well as the important trace elements (B, Cr, Mn, Ti) in a matrix of CaO. The optimization demonstrated that the use of high-resistivity carbon electrodes ensured more extensive and uniform evaporation. A low halogenizing additive LiF changes the character of evaporation of B and partially also of Ti, since it suppresses formation of poorly volatile carbides. However, the Li_2CO_3 additive is more favourable with respect to excitation reproducibility in the DC arc, and to evaporation proportionality. The $Li_2 + Li_2CO_3$ additive is less suitable for the matrix in question because it leads to non-uniformity in evaporation and changes the course of calibration lines.

Use of the Li_2CO_3 additive with the so-called carrier effect leads to the expected determination precision $s_r(c)$ of 10 % and acceptable results in checking the accuracy of the method. The method is suitable for determination of the minor elements in the following concentration ranges given by analytical calibration: $SiO_2 \langle 30 ; 6.3 \rangle \%$, $Al_2O_3 \langle 10 ; 0.5 \rangle \%$, Fe_2O_3 and $MgO \langle 10 ; 0.1 \rangle \%$.

The determinability range for trace elements is given by the upper limit defined as the highest calibration concentration of 1 % of the element, and the lowest limit, associated with the detection limit for the individual elements, which varies between 0.3 ppm (for Mn) and 31 ppm (for B).

Fig. 1. Evaporation curves $I = f(t)$ for Mg with the use of three types of spektrochemical additives and two types of auxiliary electrodes

Additive	LiF	Electrodes:	SU —○—, SW -·○··-
Li_2CO_3		SU —●—, SW -·●··-	
$Li_2CO_3 + LiF$		SU —○—, SW -·○··-	

Fig. 2. Standardized curves $\Sigma N(Si) = f(\Sigma N(Pd))$, (symbols the same as in Fig. 1).

Fig. 3. Course of relationship $\Sigma N(X) = f(t)$ for LiF additive (□ ... comparison elements; ○ matrix element Ca).

Fig. 4. Course of relationship $\Sigma N(X) = f(t)$ for Li_2CO_3 additive (symbols the same as in Fig. 3).

Fig. 5. Course of relationship $\Sigma N(X) = f(t)$ for mixed $Li_2CO_3 + LiF$ additive.

Fig. 6. Calibration lines of the Fe/Pd spectral line pair.

Fig. 7. Calibration lines of the Al/Ga spectral line pair.

Fig. 8. Calibration lines of the Ti/Pd spectral line pair.

Fig. 9. Values of expected relative precision for concentration determination $s_r(c)$ for minor elements.

Fig. 10. Values of expected relative precision for concentration determination $s_r(c)$ for the trace elements followed.