

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-6-53-57

УДК 543.053

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АРГОНА ИЛИ ГЕЛИЯ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБООТБОРА ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

STUDY OF THE POSSIBILITY OF ALTERNATIVE USE OF ARGON OR HELIUM AS A CARRIER GAS IN THE TECHNOLOGY OF LASER SAMPLING OF ASH-CONTAINING MATERIALS FOR USE IN OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

Колмыков Роман Павлович¹,

канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru

Roman P. Kolmykov¹, Senior Researcher, Ph.D.

Созинов Сергей Анатольевич¹,

канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: sozinov71@mail.ru

Sergei A. Sozinov¹, Leading Researcher, Ph.D.

Петрушина Анна Владимировна¹,

канд. пед. наук, ведущий инженер, e-mail: science@iccms.sbras.ru

Anna V. Petrushina¹, Leading Engineer, Ph.D.

Михайлик Татьяна Анатольевна²,

студент, e-mail: tata96butenko@mail.ru

Tatyana A. Mikhailik², student

Карвацкая Валентина Игоревна²,

студент, e-mail: 79831961851@mail.ru

Valentina I. Karvatskaya², student

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

¹The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of the SB RAS

²Кемеровский государственный университет

²Kemerovo State University

Аннотация: В наши дни достаточно остро стоит проблема накопившихся золошлаковых отходов. С другой стороны, существует проблема эффективной переработки отходов, в том числе и зольных. Для решения этих проблем совершенно необходимо развитие аналитических техник, позволяющих достаточно быстро и без излишних осложнений, а также с высокой точностью определять химический состав исследуемого материала. В области элементного анализа оптико-эмиссионная спектроскопия занимает практически лидирующую позицию, а использование лазерной абляции в качестве методики пробоотбора позволяет проводить полный анализ содержания золообразующих компонентов. Такая методика пробоотбора нуждается в совершенствовании для достижения лучших аналитических характеристик, таких как точность, правильность, воспроизводимость. Целью данной работы является исследование влияния инертной среды пробоотборной камеры лазерного гравера на качество получаемого аэрозоля. Для достижения поставленной задачи в работе использовались техники лазерного пробоотбора и сканирующей электронной микроскопии. В качестве опытного исследовательского образца использовался ГСО золы уноса КАТЭКа ЗУК-1.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерный пробоотбор, зола, компактирование, элементный анализ, электронная микроскопия, эмиссионная спектроскопия, аргон, гелий

Abstract: Nowadays, the problem of accumulated ash and slag waste is quite acute. On the other hand, the problem of recycling including ash waste exists. To resolve these problems, it is necessary to develop some analytical techniques, which are appropriate to determine an chemical composition of an investigated material rather fast without any complications and with high accuracy. Obviously, optical emission spectrometry takes al-

most leading position in the field of elemental analysis and using laser ablation as a method for sample preparation allows complete analysis of the ash-forming components. Such way of sample preparation needs to be improved to achieve the best analytical characteristics such as precision, correctness, reproducibility. The purpose of this paper is to investigate the influence of an inert carrier gas in the sampling chamber of a laser engraver on the quality of the obtained aerosol. To achieve this task, laser sampling and scanning electron microscopy techniques were used. The GSO fly ash KATEK ZUK-1 was used as a pilot research sample.

Keywords: laser ablation, laser sampling, ash, compacting, elemental analysis, electronic microscopy, emission spectrometry, argon, helium

Введение

В процессе работы предприятий топливно-энергетического комплекса, сжигающих угольное топливо, образуется огромное количество золошлаковых отходов. Применение подобных отходов в хозяйственных целях ограничено несколькими причинами: отсутствием заинтересованности в переработке со стороны собственников, которое обусловлено проблемами, связанными с действующим природоохранным законодательством, недостатками технологии, в том числе трудностями в области химического анализа этих отходов, и, конечно же, их токсичностью. Золошлаковые отвалы постоянно выделяют аэрозоль, подвижные формы токсичных элементов активно вымываются осадками, что приводит к загрязнению воздуха, воды и почвы.

Для адекватной оценки эффективности переработки зол углей в качестве вторичного сырьевого источника крайне необходима разработка комплекса аналитических методов, позволяющих определять валовый состав – содержание золообразующих и микропримесных элементов.

Для количественного определения золообразующих компонентов и микропримесей в отходах используют следующие методы: оптико-эмиссионную и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП и МС-ИСП) [1–10], атомно-адсорбционную спектрометрию [11–16] и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [4, 17–20]. Применение последнего метода сильно ограничено для определения микропримесей. Однако ни в одной из указанных работ не проводилось системных исследований, связанных с попытками улучшения технологии твердого пробоотбора для улучшения аналитических характеристик используемых методов.

Задачей данной работы является получение компактов одноосным прессованием для исследования влияния газа-носителя аэрозоля, его однородности и, как следствие, улучшение аналитических характеристик метода оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором при анализе проб, основой которых является оксид кремния.

Методика эксперимента

Высушенный до постоянной массы в вакуум-

ном сушильном шкафу государственный стандартный образец (ГСО) золы уноса КАТЭКА ЗУК-1 производства Института геохимии им А.П. Виноградова СО РАН смешивался со связующим агентом (поливиниловым спиртом марки 40/2 высшего сорта) в соотношении 1:1. Состав совместно истирался в агатовой ступке до однородного цвета.

Полученные таблетированные образцы помещались в рабочую камеру системы лазерного пробоотбора New Wave UP 266 MACRO, которая продувалась током аргона или гелия. Лазер Nd:YAG работает в УФ области на длине волны 266 нм. Чтобы обеспечить фокус на образце и идентификацию областей пробоотбора, наблюдение за процессом осуществляли с помощью видеокамеры, подключенной к монитору. При помощи лазера отбирались пробы с поверхности полученных таблетированных образцов, при этом в атмосфере аргона выжигалась буква «А», гелия – буква «Н». Частицы образца уносились потоком транспортирующего газа на предметный столик с нанесенным на его поверхность углеродным скотчем.

В дальнейшем напыленные таким образом образцы и компакты с выжженными буквами «А» и «Н» исследовались при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LV, на базе которого проводился и рентгенофлуоресцентный анализ при помощи энергодисперсионной приставки JED 2300. Регистрация спектра характеристического рентгеновского излучения пробы проводилась с участка площадью 1 мм² при ускоряющем напряжении – 20кВ и токе зонда – 1нА. Разрешающая способность энергодисперсионного детектора – 133 эВ. Расчет процентного содержания каждого элемента в анализируемом веществе проводился по полученным спектрам с помощью программного обеспечения Analysis Station версии 3.62.07 компании JEOL Engineering с использованием нестандартного метода ZAF.

Результаты эксперимента

Для анализа методом сканирующей электронной микроскопии частицы уноса, образующиеся в процессе лазерной абляции таблетированного образца золы, осаждали на углеродный скотч. На рис. 1 приведены результаты микроскопических наблюдений поверхности компактов и углеродно-

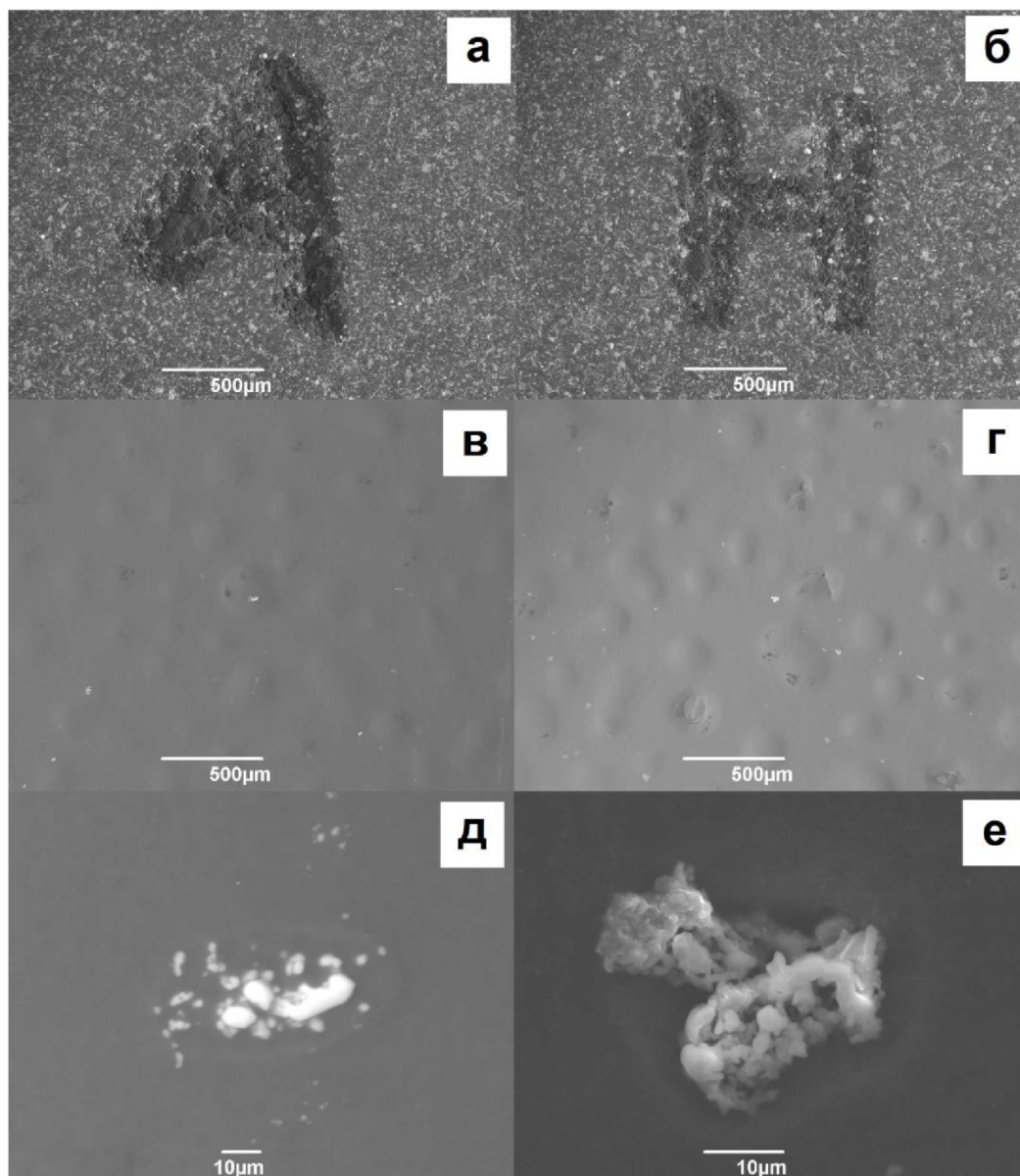


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (в обратно-рассеянных электронах) поверхности компактных образцов, содержащих ГСО ЗУК-1 и поливиниловый спирт с нанесенным лазерным выжиганием литером «А» в атмосфере аргона (а), литера «Н» в атмосфере гелия; СЭМ-изображение частиц аэрозоля, образовавшихся в атмосфере аргона (в) и гелия (г), осажденных на углеродный скотч за одинаковые отрезки времени; микрофотографии скоплений частиц в аргоновом (д) и гелиевом аэрозолях (е).

Fig. 1. The electronic microphotograph of the surface of the pellets which contain the GSO ZUK-1 and polyvinyl alcohol with the laser-scorched letters 'A' (a) and 'H' (b) at the argon and helium atmosphere respectively; the SEM-photo of the aerosol particles formed at the atmosphere of argon (v) and helium (g) and placed on the carbon tape at regular time intervals; the microphotographs of the particles in the argon (d) and helium aerosol (e)

го скотча. Лазерная бомбардировка скомпактированного образца производилась в двух инертных атмосферах аргона и гелия. В атмосфере аргона выжигалась буква «А» (рис. 1а), в атмосфере гелия выжигалась буква «Н» (рис. 1 б). На рис. 1 а, б можно наблюдать однородность распределения частиц золы ЗУК-1 (светлые включения) и частиц поливинилового спирта (темный фон). На этом

основании можно считать выбранную процедуру смешения образца со связующим агентом достаточно эффективной для подготовки таблетированного образца. На рис. 1 в, г показаны участки поверхности углеродного скотча с осажденными на него частицами уноса. Из микрофотографий видно, что на поверхности скотча скоплений частиц уноса аргоном (рис. 1 в) меньше, чем частиц уноса

гелием (рис. 1 г). Это означает, что поток более легкого газа-носителя гелия гораздо лучше уносит образующиеся в ходе лазерной абляции частицы материала, нежели поток аргона. По результатам прямых подсчетов скоплений частиц в поле зрения на одинаковых по размерам участках углеродного скотча можно сделать вывод о том, что количество осажденных на поверхность частиц при использовании гелия в качестве газа-носителя в 3-4 раза больше количества осажденных частиц из аргонового аэрозоля. Сами скопления частиц, полученные при использовании гелия, имеют меньшие размеры, чем скопления, полученные в атмосфере аргона (рис. 1 д, е).

Отдельно нужно выделить тот факт, что каждое такое скопление окружено определенным ореолом, что может быть следствием капсулирования частиц золы поливиниловым спиртом во время лазерной абляции или же в ходе процедуры совместного истирания в агатовой ступке.

Элементный анализ поверхности углеродного скотча показал приблизительные соотношения основных золообразующих компонентов стандартного образца, что позволяет однозначно иден-

тифицировать полученные частицы и подтверждает достоверность полученных результатов.

Заключение

В данной работе было проведено комплексное электронно-микроскопическое исследование процесса получения аэрозоля для оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Получено подтверждение предположения о том, что более легкий инертный газ покажет себя лучше для транспортировки аналита в камеру эмиссионного спектрометра и потенциально улучшит аналитические характеристики эмиссионного спектрального анализа с лазерным преоботбором.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9). Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Li, X., Dai, S., Zhang, W., Li, T., Zheng, X., Chen, W. Determination of As and Se in coal and coal combustion products using closed vessel microwave digestion and collision/reaction cell technology (CCT) of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // *International Journal of Coal Geology*. 2014. Vol. 124. P. 1-4.
2. Das A. K., Chakraborty R., de la Guardia M., Cervera M. L., Goswami D. ICP-MS multielement determination in fly ash after microwave-assisted digestion of samples // *Talanta*. 2001. Vol. 54. No. 5. P. 975-981.
3. Spears D. A. The use of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA ICP-MS) for the analysis of fly ash // *Fuel*. 2004. Vol. 83. No. 13. P. 1765-1770.
4. Suzuki K. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS // *Atmospheric Environment*. 2006. Vol. 40. No. 14. P. 2626-2634.
5. Antes F. G., Duarte F. A., Mesko M. F., Nunes M. A., Pereira V. A., Müller E. I., Flores E. M. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion // *Talanta*. 2010. Vol. 83. No. 2. P. 364-369.
6. Smeda A., Zyrnicki W. Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes // *Microchemical Journal*. 2002. Vol. 72. No. 1. P. 9-16.
7. Iwashita A., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A., Fujita Y., Yamashita T. Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2007. Vol. 71. No. 1. P. 251-257.
8. Iwashita A., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A., Fujita Y., Yamashita T. Effect of pretreatment conditions on the determination of major and trace elements in coal fly ash using ICP-AES // *Fuel*. 2006. Vol. 85. No. 2. P. 257-263.
9. Low F., Zhang L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES // *Talanta*. 2012. Vol. 101. P. 346-352.
10. Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., Saito I. Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS // *Analytica chimica acta*. 2004. Vol. 514. No. 1. P. 115-124.
11. Ebdon L., Evans E. H. An introduction to analytical atomic spectrometry. – John Wiley & Sons, 1998.
12. Alinnor I.J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash // *Fuel*. 2007. Vol. 86 P. 853-857

13. Schlemmer G., Welz B. Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1987. Vol. 328. No. 4. – P. 405-409.
14. Sushil S., Batra V. S. Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India // *Fuel*. 2006. Vol. 85. No. 17. P. 2676-2679.
15. Arbogast B. F. *Analytical Methods Manual for the Mineral Resource Surveys Program*, US Geological Survey. – US Department of the Interior, US Geological Survey, 1996.
16. Singh R., Singh D. P., Kumar N., Bhargava S. K., Barman S. C. Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area // *Journal of Environmental Biology*. 2010. Vol. 31. P. 421-430.
17. Vincze L., Somogyi A., Osan J., Vekemans B., Toeroek S., Janssens K., Adams F. Quantitative trace element analysis of individual fly ash particles by means of X-ray microfluorescence // *Analytical chemistry*. 2002. Vol. 74. No. 5. P. 1128-1135.
18. Dogan O., Kobya M. Elemental analysis of trace elements in fly ash sample of Yatağan thermal power plants using EDXRF // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2006. Vol. 101. No. 1. P. 146-150.
19. Dogan O., Symsek Ö., Nuhoglu Y., Kopya M., & Ertugrul M. X-ray fluorescence spectrometry analysis of trace elements in fly ash samples of Kemerköy thermal power plants // *Journal of trace and microprobe techniques*. 2001. Vol. 19. No. 2. P. 289-295.
20. Kutchko B. G., Kim A. G. Fly ash characterization by SEM–EDS // *Fuel*. 2006. Vol. 85. No. 17. P. 2537-2544.

Поступило в редакцию 08.12.2018
Received 08 December 2018