

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-5-14-19

УДК 543.053

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ КОМПАКТОВ ЗОЛЫ УНОСА И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИГНАЛЫ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

THE INFLUENCE OF DENSITY OF FLY ASH AND BINDER PELLETS ON THE ANALYTICAL SIGNALS OF SOME ELEMENTS DURING EMISSION SPECTRAL ANALYSIS WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA AND LASER SAMPLING

Колмыков Роман Павлович,

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

Roman P. Kolmykov¹, Senior Researcher, C. Sc. in Chemistry

Петрушина Анна Владимировна

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

Anna V. Petrushina¹, Leading Engineer, C. Sc. in Pedagogy

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского Отделения Российской академии наук, 650065, Россия, г. Кемерово, пр. Ленинградский, 10.

Federal Research Center of Coal and Coal chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 10, Leningradsky Ave., Kemerovo, 650065, Russian Federation

Аннотация:

Работа посвящена определению химического состава угольных зол (УЗ). Этот показатель является очень важным так как во многом определяет возможность переработки данного материала и степень его вредного воздействия на окружающую среду. В качестве метода исследования использована оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ОЭС ИСП ЛА). Целью данной работы является определение возможного влияния плотности компактных материалов, полученных из зол углей и связующего агента, на качество аналитических сигналов определяемых элементов: Ba, Be, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Zr и Zn. В работе использован стандарт золы уноса ЗУК-1 и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) как связующее для получения компактов. Для получения пригодных для анализа компактных материалов на основе угольных зол и других геологических объектов необходимо использовать МКЦ свободную от определяемых элементов. Для получения смесей использовали равные весовые количества золы и целлюлозы. В результате экспериментов было установлено, что при увеличении плотности таблетированных форм стандартного образца золы, происходит увеличение аналитических сигналов определяемых элементов. Для того, чтобы сделать выводы о влиянии давления прессования на точность анализа необходимы дополнительные эксперименты.

Ключевые слова: зола уноса, ОЭС ИСП, лазерная абляция.

Abstract:

This work is devoted to the determination of chemical composition of fly ash (FA). This parameter is very important as it largely determines the possibility of processing this material and its probable harmful effect on the environment. We chose laser assisted optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (LA ICP OES) as a research method. The aim of this work is to determine the possible influence of the density of compact materials obtained from coal ashes and a binder on analytical signals of the elements Ba, Be, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Zr, and Zn. We used the referenced fly ash ZUK-1 and pure microcrystalline cellulose (MCC) as a binding agent with the weight ratio 1:1 to produce pellets. To obtain compact materials based on coal ash, the

binder is suitable if its chemical purity is provided. Having completed the experiments, we found that an increase in the density of pellets leads to a rise in the analytical signals of the elements. It is necessary to carry out additional experiments in order to draw conclusion about the effect of pressing pressure on the accuracy of analysis.

Key words: fly ash, ICP-OES, laser ablation.

Введение

Известно, что уголь содержит минеральные компоненты наряду с его горючими составляющими. Эти минеральные примеси находятся либо в тонкодисперсном состоянии, либо в виде тончайших прослоек, линз, кристаллов и конкреций в органической массе. В процессе работы предприятий, сжигающих угольное топливо, образуется большое количество золошлаковых отходов, применение которых в хозяйственных целях ограничено из-за их высокой токсичности. Для того, чтобы определять соотношение польза/вред от использования зол углей в качестве вторичного сырьевого источника, необходим целый комплекс биологических, физических и химических методов. Основопологающим фактором для проведения таких работ является определение химического состава золы. Для определения примесных компонентов угольных зол обычно используют спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, причем методы подготовки пробы, используемые в работах, можно разделить на три группы: микроволновое разложение [1–5], экстракция [6–8] и лазерная абляция [9–16]. Проведение последнего варианта подготовки анализируемых проб не требует использования трудоемких длительных процедур, что в свою очередь, приводит к уменьшению ошибок анализа, связанных с потерями материала, и препятствует загрязнению анализируемых проб. Безусловно, для получения достоверных результатов анализа, условия приготовления компактных образцов (состав, давление прессования) играют такую же важную роль, как и настройки системы лазерного пробоотбора. Изучению влияния плотности получаемых таблеток на параметры анализа достаточного внимания не уделялось. Например, анализируемые таблетки

получают при давлениях от 10 МПа [10] до 624 МПа [16], без какого-либо объяснения. Авторы других работ (например, [12, 14]) используют сплавление с боратами лития для получения плавней, которые подвергают лазерной обработке, но это делает определение содержания бора и лития в образце совершенно невозможным. Кроме того, такой метод требует наличия платиновой посуды, высокотемпературного оборудования и редких и дорогостоящих реактивов высокой чистоты.

Данная работа посвящена улучшению метода ОЭС ИСП ЛА для анализа состава угольных зол. В ее рамках проведено пробное исследование влияния плотности компактов анализируемых композиций «зола – связующее» на интенсивность аналитических сигналов определяемых элементов.

Экспериментальная часть

Высушенные до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу УТ-4660V (Россия) пробы стандартного образца ЗУК-1 [17], прессовали в таблетки с использованием гидравлического пресса ПЛГ-10 (Россия) и металлической пресс-формы при давлениях 125, 250, 500 и 1000 МПа. Для компактирования исследуемые образцы смешивались с фармакопейной микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) в соотношении 1:1 по массе при совместном истирании в агатовой ступке. Плотность таблеток вычислялась по измерениям их веса на аналитических весах ВСЛ-200 (Россия) и толщины при помощи настольного микрометра ИЧ-10 (Россия). Полученные таблетки помещались в рабочую камеру системы лазерного пробоотбора New Wave UP 266 MACRO (США), которая продувалась аргоном. Лазер Nd:YAG работает в УФ области на длине волны 266 нм. Чтобы

обеспечить идентификацию областей пробоотбора, наблюдение за процессом осуществляли с помощью видеокамеры, подключенной к монитору. При помощи лазера проводился отбор образца. Частицы образца уносились потоком аргона (транспортирующего газа) в плазменный разряд эмиссионного спектрометра iCAP 6500 DUO (Великобритания). В плазме происходила атомизация и ионизация материала. Для получения микрофотографий использовали оптический микроскоп Neophot 21 (Германия).



Рис. 1. Микрофотография растра, выжженного на поверхности таблетированного ЗУК-1 (МКЦ, 500 МПа) в ходе элементного анализа

Fig. 1. Microphotograph of a raster burnt out on the surface of a ZUK-1 pellet (MCC, 500 MPa) during element analysis

Таблица 1. Параметры спектрометра при анализе
Table 1. The parameters of spectrometer for analysis

Параметры измерений	
Мощность плазмы, Вт	1150
Распылительный поток, л/мин	0,85
Охлаждающий поток, л/мин	12
Вспомогательный поток, л/мин	1,0
Обзор плазмы	Радиальный
Время записи сигнала, с	10
Количество параллельных измерений	9
Запуск лазера	Каждый образец
Число лазерных растров на образец	1
Время работы с лазерным шаблоном, мин	3

Таблица 2. Параметры приготовленных компактов стандартного образца ЗУК-1, необходимые для анализа полученных результатов
Table 2. The parameters of ZUK-1 pellets, which are necessary for the interpretation of results having been obtained

Компонент	λ , нм	W, % [21]	$\rho_{100\text{МПа}}$, г/см ³	$\rho_{250\text{МПа}}$, г/см ³	$\rho_{500\text{МПа}}$, г/см ³	$\rho_{1000\text{МПа}}$, г/см ³
Ba	455,403	0,225±0,023	1,40±0,02	1,61±0,03	1,78±0,03	1,84±0,04
Be	313,042	0,00029±0,00005				
Cu	324,754	0,0045±0,0007				
Cr	267,716	0,0045±0,0005				
Li	670,784	0,0032±0,0004				
MnO	257,610	0,094±0,005				
Ni	231,604	0,0049±0,0006				
Pb	220,359	0,0013±0,0002				
Sc	361,384	0,0011±0,0001				
Sr	421,522	0,33±0,03				
V	290,882	0,0061±0,0008	1,40±0,02	1,61±0,03	1,78±0,03	1,84±0,04
Zn	206,200	0,0065±0,0007				
Zr	339,198	0,0119±0,0015				

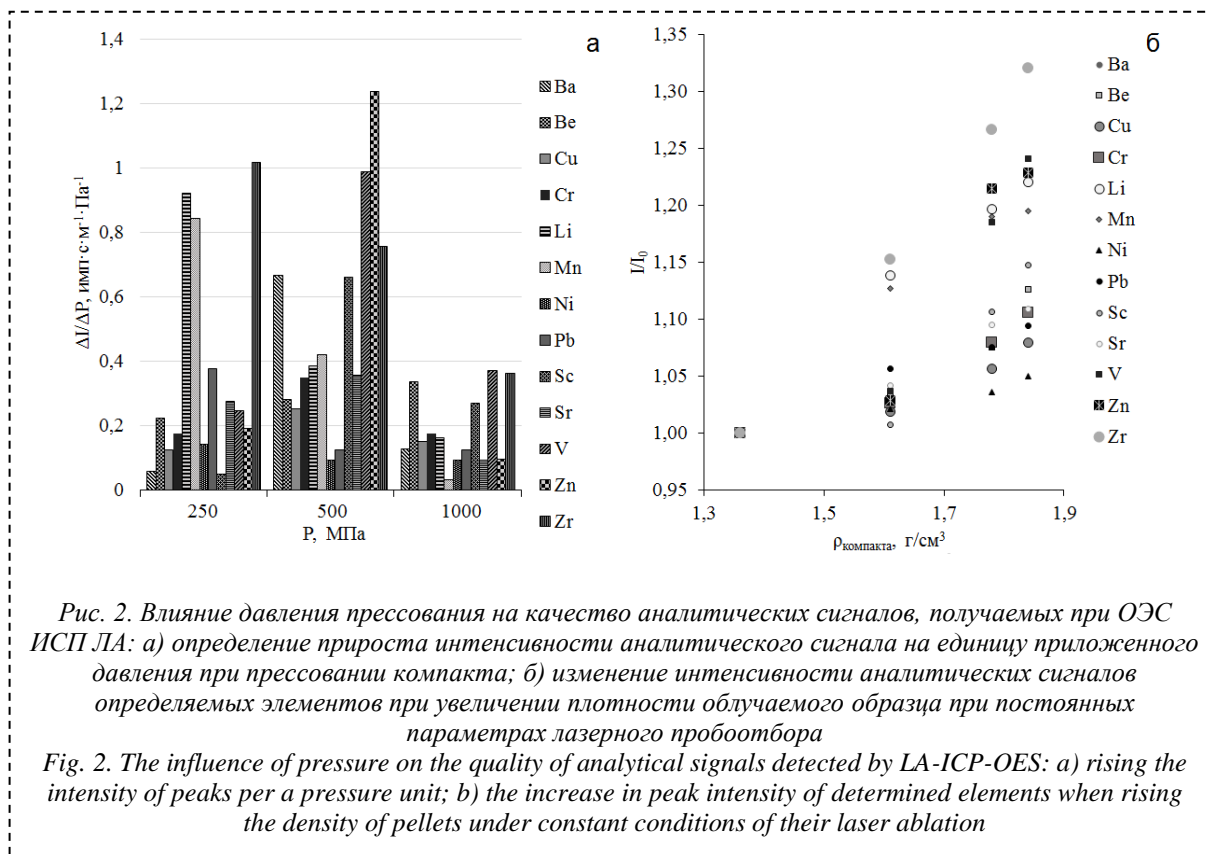
Результаты и их обсуждение

В ходе работы лазерный отбор пробы проводился с прямоугольного участка поверхности компактного образца. Известно, что при таком методе отбора проб, может происходить селективное испарения материала, что приводит к его фракционированию, поэтому локальный пробоотбор не позволяет получить достоверных результатов из-за систематических ошибок измерений. Для получения стабильных результатов анализа с допустимой ошибкой определения интенсивности аналитических сигналов элементов не более 10% выбран размер раstra 2500 мкм × 1000 мкм. На рис. 1 приведено изображение одного из таких растров, выжженного на поверхности компактного образца. За время сканирования лазерного шаблона 3 мин проводилась продувка рабочих объемов спектрометра и гравера, предварительный обжиг поверхности образца и сами аналитические измерения. Проводить предварительной обжиг необходимо, так как при прессовании материала происходит контакт с пресс-формой, что приводит к искажению

результатов анализа. Чистое время регистрации сигнала составляло 90 с.

Для проведения исследований были выбраны параметры работы спектрометра, приведенные в табл. 1. Эти настройки позволяют получить устойчивый аналитический сигнал, снизить время анализа, правильным образом синхронизировать работу спектрометра с устройством лазерной абляции.

В качестве аналитических линий для определения концентраций элементов выбрано сочетание длин волн, удовлетворительным образом защищенное от наложений со стороны спектральных линий основных элементов пробы: кремния, алюминия и железа. Выбранный ансамбль длин волн, паспортные массовые содержания компонентов стандартного образца и определенные в ходе эксперимента плотности исследуемых компактов приведены в табл. 2. Плотность исследуемых компактов определяли по их геометрическим параметрам и их массам, определенным взвешиванием на аналитических весах, при помощи формулы (1):



$$\rho = \frac{4 \cdot m}{h \cdot \pi \cdot d^2} \quad (1)$$

m – масса таблетки, измеренная на аналитических весах;
 h – толщина таблетки, измеренная настольным микрометром;
 d – диаметр таблетки, который определяется диаметром пресс-формы.

Все измерения проводились параллельно по 9 раз, чтобы получить минимальный доверительный интервал определения плотности компактов с учетом сложения инструментальных ошибок. Очевидно, что при увеличении давления прессования, плотность получаемых компактных материалов будет увеличиваться, причем ее увеличение будет гораздо интенсивнее при росте давления на начальных этапах. Поэтому шаг, с которым увеличивалось давление прессования в ходе экспериментов, рос с величиной этого давления – оно удваивалось для каждого последующего образца, получая 125, 250, 500 и 1000 МПа, соответственно.

Получив и обработав массив результатов по определению интенсивностей аналитических сигналов обнаружена их тенденция к увеличению с ростом плотности компактов. Все сигналы исследуемых элементов по отклику на увеличение давления прессования можно разделить на две группы. Для первой группы характерен максимальный прирост интенсивности при давлении 500 МПа. К этой группе относятся Ba, Cu, Sc, V и Zn. Вторая же

группа, состоящая из Be, Li, Mn, Ni, Pb, Sr и Zr, имеет постоянное уменьшение эффекта во всем ряду давлений (Рис. 2 а). Одновременно можно наблюдать и замедление роста интенсивности при увеличении плотности материала, начиная со значений около 1,78 г/см³ (Рис. 2 б).

Известно, что стандартный образец золы уноса КАТЭКа ЗУК-1 состоит из трех минеральных ассоциаций [17]: новообразований, стеклофазы переменного состава и первичных минеральных фаз угля. Так как стеклофаза (прослойки, линзы) априори имеет массивную относительно однородную структуру, между собой следует сравнивать новообразования (тонкодисперсные фазы) и первичные минеральные фазы (кристаллы и конкреции). Говоря о лазерном испарении материала просто, лазерный импульс разрушает матрицу, а остальная часть его энергии тратится на образование атомного пара при разрушении кристаллической решетки анализируемого компонента. Чем выше порядок этой решетки, тем труднее ее испарять. После разрушения всех связей в материале образуется атомный пар, конденсирующийся в микрочастицы, которые попадают в камеру спектрометра. При взаимодействии вещества с лазерным излучением его дисперсность, безусловно, является положительным фактором, т.к. мелкие частицы проще испарять и получать однородный аэрозоль. Более крупные частицы будут испытывать воздействие лазера, но энергии одного импульса уже не будет хватать, чтобы полностью испарить облученный материал. Соответственно, не

испаренная порция, получившая кинетическую энергию, оседает пылью в камере гравера и на протяжении транспортного тракта до спектрометра.

Рост давления прессования увеличивает плотность компакта и, соответственно, его прочность, что препятствует сильному пылению. Очевидно, что эмиссионный сигнал будет возрастать для компонентов, находящихся в менее дисперсной фазе, при увеличении давления, так как более плотный компакт сопротивляется оптико-механическому воздействию сильнее. Более дисперсная фаза достаточно хорошо испаряется с поверхности менее компактного образца, поэтому с увеличением давления прессования будет наблюдаться не такой интенсивный прирост сигнала, как в предыдущем случае. Таким образом, можно сделать предположение о нахождении определяемых компонентов в этих двух фазах. Согласно этому утверждению, элементы первой группы в своем большинстве могут содержаться в первичных минеральных образованиях, а второй – в новообразованиях. Данное предположение необходимо проверить в достаточно широком ряду стандартных образцов зол и других геологических материалов.

К сожалению, изучить влияние давления прессования на другие аналитические характеристики метода не удалось вследствие недостаточного количества измерений для соответствующей статистической обработки данных. Однако, такая работа планируется.

Анализируя столбчатую диаграмму на рис. 2, можно прийти к выводу о том, что практический эффект прессования исследуемой смеси достигается при 500 МПа. Таким образом, при этом давлении мы получаем максимально эффективный прирост интенсивности среднего аналитического сигнала.

Заключение

Проанализировав полученные экспериментальные данные можно прийти к выводу о том, что при увеличении давления прессования и

соответственно плотности получаемых компактов стандартного образца золы уноса возрастает интенсивность аналитических сигналов определяемых элементов. Согласно экспериментальным результатам, наибольшее увеличение интенсивности эмиссионных длин волн происходит при давлении прессования 500 МПа. Это связано и с тем, что уплотнение смеси, состоящей из золы уноса и микрористаллической целлюлозы, замедляется при давлениях выше указанного. Очевидным ограничением процесса получения таблетированных образцов является мощность лабораторного оборудования, но установленное оптимальное давление позволяет исследователям использовать обычный лабораторный пресс на 100 – 150 бар, при условии, что диаметр пресс-формы не будет превышать 1,5 см. К сожалению, в рамках проведенного исследования, получить достоверные результаты о влиянии плотности образцов на улучшение таких аналитических характеристик как правильность и воспроизводимость результатов элементного анализа не удалось из-за недостаточного количества экспериментальных данных. Описанные результаты были получены в ходе трех параллельных серий приготовления и анализа экспериментальных образцов, что позволяет не сомневаться в их достоверности. В ходе дальнейших исследований необходимо произвести подобные эксперименты с несколькими стандартными образцами зол уноса разного состава, так как предположены некоторые закономерности, позволяющие объяснить проблемы, вызывающие ухудшение аналитических характеристик используемого метода, связанные с различной природой исследуемых образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9) с использованием оборудования Научно-аналитического центра исследования химического состава и структуры углеродистых веществ (КемЦКП) 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. – V. 124. – P. 1-4. DOI: 10.1016/j.coal.2014.01.002
2. 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. – V. 83. – N 2. – P. 364-369.
3. Low F., Zhang L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES // *Talanta*, 2012. – V. 101. – P. 346-352.
4. 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. – V. 514. – N 1. – P. 115-124. DOI: 10.1016/j.aca.2004.03.040

5. 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. – V. 54. – N 5. – P. 975-981.
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. – V. 72. – N 1. – P.9-16. DOI: 10.1016/S0026-265X(01)00143-6
7. 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. – V. 85. – N 2. – P. 257-263. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.04.034
8. 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. – V. 71. – N 1. – P. 251-257. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.03.053
9. Spears D.A. The use of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA ICP-MS) for the analysis of fly ash // *Fuel*, 2004. – V. 83. – N 13. – P. 1765-1770. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.02.018
10. Stankova A., Gilon N., Dutruch L., Kanicky V. Comparison of LA-ICP-MS and LA-ICP-OES for the analysis of some elements in fly ashes // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011. – V. 26. – P. 443-449. DOI: 10.1039/c0ja00020e
11. Yamasaki T., Yamashita K., Ogasawara M., Saito G. Multiple trace element analyses for silicate minerals and glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 2015. – V. 66. – P. 179-197.
12. Park C.-S., Shin H.S., Oh H., Cho H., Chang-sik Cheong A. Trace element analysis of whole-rock glass beads of geological reference materials by Nd:YAG UV 213 nm LA-ICP-MS // *Journal of Analytical Science and Technology*, 2016. – V. 7. – P. 15. DOI 10.1186/s40543-016-0094-5
13. Diwakar P.K., Harilal S.S., LaHaye N.L., Hassanein A., Kulkarni P. The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013. – V. 28. – P. 1420–1429. DOI: 10.1039/C3JA50088H
14. Thompson R.L., Bank T., Montross S., Roth E., Howard B., Verba C., Granite E. Analysis of rare earth elements in coal fly ash using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and scanning electron microscopy // *Spectrochimica Acta Part B*, 2018 – V. 143. – P. 1-11. DOI: 10.1016/j.sab.2018.02.009
15. Liu Y., Hu Z., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C., Chen H. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard // *Chemical Geology*, 2008. – V. 257. – P. 34-43. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.004
16. Coedo A.G., Padilla I., Dorado M.T. Determination of minor elements in steelmaking flue dusts using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta*, 2005. – V. 67. – P. 136–143. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.02.029
17. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/186-gruppa-25-4/3412-standartnye-obraztzy-sostava?Itemid=746> (30.09.2019).

Поступило в редакцию 05.11.2019

Received 05 November 2019