

УДК 543.427: 543.05

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ УГОЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Н.В. Алов, П.Ю. Шаранов

(кафедра аналитической химии; e-mail: alov@analyt.chem.msu.ru)

Рассмотрены современные методы определения элементного состава угольных материалов. Предложены новые подходы к пробоподготовке угольных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Выбран экспрессный способ подготовки пробы к анализу – приготовление суспензий. Экспериментально определены условия приготовления и анализа: навеска образца, тип и концентрация ПАВ, внутренний стандарт. Дана оценка устойчивости получаемых суспензий и рекомендации по их применению в практическом РФА ПВО угольных материалов.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, пробоподготовка, каменный уголь, кокс.

Показатели качества угольных материалов в значительной степени определяются их элементным составом [1]. Макроэлементы (Al, Si, K, Ca, Fe) влияют на качество конечной продукции, а микроэлементы (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Ba, Pb, PЗЭ) определяют экологические аспекты утилизации шлаков [2, 3], они могут быть выделены из отходов коксохимического и энергетического производства [4, 5].

Способы химического определения элементов в золе, установленные государственными стандартами [6, 7], включают как химические (титриметрия, гравиметрия [6]), так и физические (спектрофотометрия, эмиссионная фотометрия пламени [6], атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС)) [7] методы. Помимо отбора и измельчения пробы эти методы требуют озоления и перевода золы в раствор. Эти операции могут являться источником погрешности определения.

Для прямого определения элементного состава подвергают анализу исходный образец кокса или угля [8–10] или готовят суспензию мелко размолотого образца, которую вводят непосредственно в атомизатор [11–13]. Эти методики имеют ряд недостатков: сравнительно высокая стоимость анализа (ИСП АЭС, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) [11–13], требуют применения сложной аппаратуры (нейтронно-активационный анализ) [3, 8] и тщательной градуировки для устранения матричных эффектов (рентгенофлуоресцентный анализ) [9, 10], не позволяют одновременно определять многие элементы (атомно-абсорбционная спектроскопия) [14, 15].

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) устраняет эти недостатки, поскольку характеризуется низким пределом обнаружения, возможностью одновременного определения макро-, микро- и следовых концентраций элементов, экспрессностью и отсутствием матричных эффектов [16]. Анализ твердых проб методом РФА ПВО возможен для проб как в виде порошка [17] (в этом случае, как правило, анализ проводят нестандартным методом или полуколичественно), так и в виде суспензий (при этом возможен количественный анализ методом внутреннего стандарта) [18, 19].

Цель настоящей работы – разработка способов пробоподготовки угольных материалов для определения элементного состава методом РФА ПВО.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны образцы угольных материалов, являющихся сырьем или продуктами в коксохимическом производстве предприятия ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (нефтяной кокс, каменноугольный кокс и каменный уголь). Исходные образцы смешаны в разных соотношениях для моделирования составов и свойств угольных материалов в широком диапазоне. Образцы имеют названия и номера (от СОП-1 до СОП-9). Соотношение исходных компонентов в составе смесей представлено в таблице.

Образцы угольных материалов измельчали в агатовой ступке («Carl Roth», Германия) и планетарной мельнице «Pulverisette 7» («Fritsch», Германия) в твердой фазе в агатовой чаше с агатовыми шарами диаметром 10 мм при скорости 750 об/мин.

Массовое соотношение каменноугольного кокса, нефтяного кокса и каменного угля в образцах СОП-1–СОП-9

Название образца	Содержание нефтяного кокса, мас.%	Содержание каменно-угольного кокса, мас.%	Содержание каменного угля, мас.%
СОП-1	100	0	0
СОП-2	82	18	0
СОП-3	62	38	0
СОП-4	48	52	0
СОП-5	28	72	0
СОП-6	13	87	0
СОП-7	0	95	5
СОП-8	0	65	35
СОП-9	0	0	100

Распределение размеров частиц исследовали на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 MicroTec plus» («Fritsch», Германия).

После измельчения готовили аликвоты. Навеску образца (10–20 мг) взвешивали с точностью 0,1 мг на аналитических весах «ED224S» («Sartorius», Германия) и переносили в виалу объемом 1,5 мл («Carl Roth», Германия), куда вводили 1 мл раствора ПАВ (Triton X-100, «Fisher Chemical», Великобритания) и раствор внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали растворы галлия (1000 мкг/мл, «Fluka Analytical», США), селена (1000 мкг/мл, «Acros Organic», Бельгия) и иттрия (1000 мкг/мл, «ABCR», Германия). Смесь в виале перемешивали на лабораторном шейкере «MS3» («IKA», США) до образования однородной среды и переносили 3 мкл раствора на кварцевую подложку-отражатель («Bruker Nano», Германия). Раствор высушивали в вакуумном эксикаторе («ISO Lab», Германия). Спектры рентгеновской флуоресценции регистрировали с помощью спектрометра РФА ПВО «S2 PICOFOX» («Bruker Nano», Германия). Для возбуждения флуоресценции использовали монохроматическое рентгеновское излучение Mo K α (17,441 кэВ). Время набора спектра составляло 650 с.

Результаты и их обсуждение

Выбор способа пробоподготовки

Процесс размолва кокса для приготовления суспензии исследован на примере образца СОП-7 при

измельчении в агатовой ступке и планетарной микромельнице в течение 13 и 23 мин. При ручном помоле максимальный размер частиц в материале составил 46,4 мкм (99,9% объема всех частиц материала), при помоле в микромельнице – 46,1 и 37,2 мкм (13 и 23 мин соответственно). Среднеобъемные значения размера частиц для этих трех проб составляют соответственно 12,8; 12,0 и 9,4 мкм. Несмотря на малые различия в размерах частиц в разных экспериментах, размол в мельнице на порядки превосходит ручной размол по производительности. Дальнейшее уменьшение размера частиц возможно при размоле в жидкой фазе.

Разработка способа приготовления суспензии

В литературе [11–13] встречаются указания по использованию растворов Triton X-100 с концентрацией примерно 0,1–1,0% для приготовления суспензий.

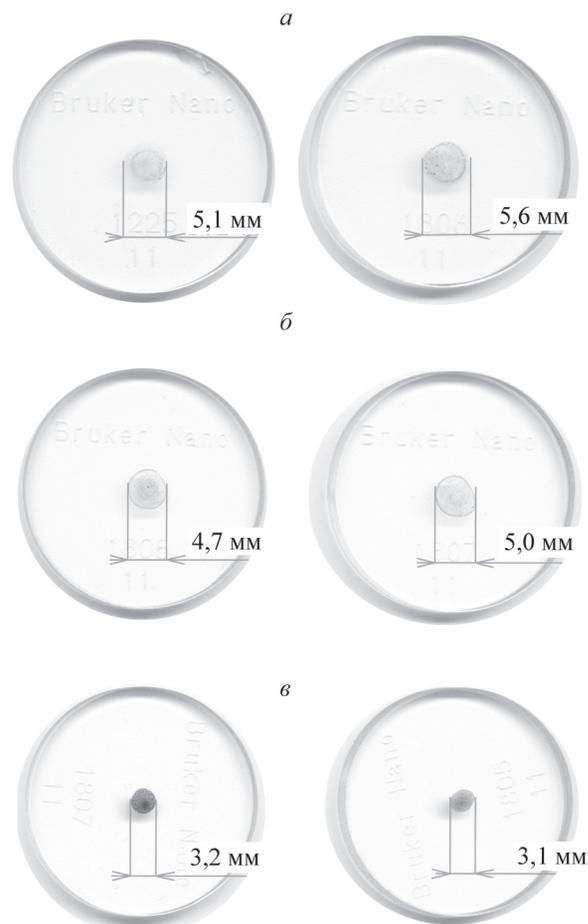


Рис. 1. Примеры пятен сухого твердого образца кокса (СОП-7) при разной концентрации ПАВ Triton X-100 (%): а – 1, б – 0,1, в – 0,01

При такой концентрации ПАВ наблюдается хорошее смачивание частиц. Побочный эффект – сильное растекание капли (до 6 мм в диаметре) по поверхности прободержателя (рис 1, а, б). Это приводит к повышенной неоднородности в распределении твердой (образец) и жидкой (внутренний стандарт) фаз на поверхности, снижает количество анализируемого материала в зоне фокуса рентгеновской трубки, ухудшая чувствительность метода.

На основании визуальной оценки определено, что наиболее удовлетворительные результаты дает последовательное добавление 100 мкл 0,1%-го раствора ПАВ к сухой навеске, взбалтывание до образования однородной смеси, а затем ее разбавление 900 мкл дистиллированной воды. Концентрация Triton X-100 в конечном растворе составляет 0,01%. Диаметр капли при нанесении ее на поверхность подложки-отражателя в этом случае не превышает 3–4 мм (рис. 1, в).

Выбор внутреннего стандарта

На выбор внутреннего стандарта влияют прежде всего наличие этого элемента в составе пробы, а также возможные наложения спектральных линий внутреннего стандарта и самого образца. Определение элементного состава показывает, что образцы кокса и каменного угля не содержат детектируемых концентраций элементов Sc, Rh, Ga, Se и Y, стандартные растворы которых обычно используют при выполнении РФА ПВО. Однако при разрешающей способности детектора 120–150 эВ и при использовании стандартов Sc, Se и Rh возможны спектральные наложения Sc K α -Ca K α , Se K β -Pb L β . Применение родия в качестве внутреннего стандарта с возбуждающим излучением Mo K α

нежелательно, так как в этих условиях возможно возбуждение только L-линий Rh низкой интенсивности. Наиболее оптимальными элементами для использования в качестве внутреннего стандарта с исследуемыми образцами угольных материалов являются Y и Ga. На рис. 2 представлены спектры образцов с внутренними стандартами Y и Ga. Характеристическая линия Y K α значительно перекрывается линией некогерентного рассеяния возбуждающего излучения Mo K α , что может привести к ошибкам в расчете интегральной интенсивности линии и повлиять на определение элементного состава в целом. В области характеристических линий галлия наблюдается постоянный фон рассеянного излучения, поэтому наиболее предпочтительным элементом внутреннего стандарта является галлий.

Оценка устойчивости суспензий

Для оценки устойчивости водных суспензий и оценки погрешности анализа, вызванной оседанием твердых частиц, была исследована зависимость определяемой концентрации от времени осаждения. Суспензию образца (8 мг СОП-7) перемешивали на лабораторном шейкере и оставляли в состоянии покоя для оседания взвешенных частиц на определенное время. После этого с поверхности жидкой фазы отбирали 3 мкл пробы, переносили ее на кварцевый прободержатель, измеряли спектр РФА ПВО и определяли концентрацию элементов по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор галлия.

Полученные седиментационные зависимости представлены на рис. 3. Кривые осаждения демонстрируют низкую устойчивость суспензий кокса. При

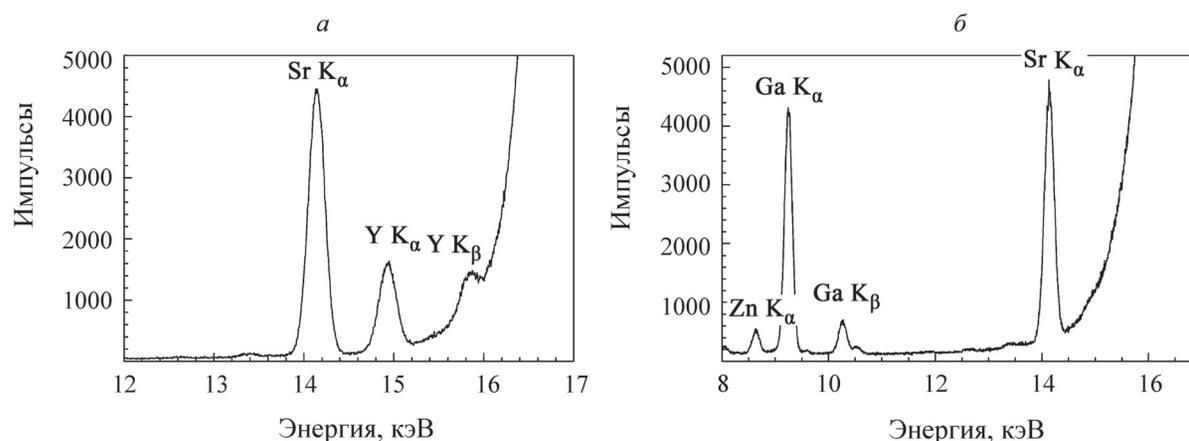


Рис. 2. Спектры РФА ПВО образцов каменного угля с внутренними стандартами Y (а) и Ga (б)

отборе суспензии более чем через 30 с после прекращения перемешивания существенно искажаются результаты определения.

Для минимизации влияния седиментации отбор суспензии из виалы в дальнейших экспериментах проводили с глубины 7–10 мм, а не с поверхности суспензии.

Выбор оптимальной навески образца

Поскольку метод РФА ПВО очень чувствителен к качеству поверхности образца [20], исследовали воспроизводимость измерений при разном содержании твердого образца кокса в суспензии. Для этого образец кокса, содержащий 16,4 мг образца СОП-9 и

5 мкг Ga, последовательно разбавляли в 2, 4 и 8 раз. Для каждого из разбавленных растворов определяли концентрацию по выработанной выше схеме.

Обнаружено, что при разбавлении концентрация основных золообразующих элементов изменяется незначительно, однако наилучшая воспроизводимость параллельных измерений наблюдается при двукратном разбавлении (примерно 8 мг твердой фазы в 1 мл воды, рис. 4). Вероятно, это связано с образованием более однородного слоя на поверхности кварцевого прободержателя. Обработка параллельных измерений более разбавленных растворов демонстрирует снижение воспроизводимости, что обусловлено искажениями формы капли в процессе

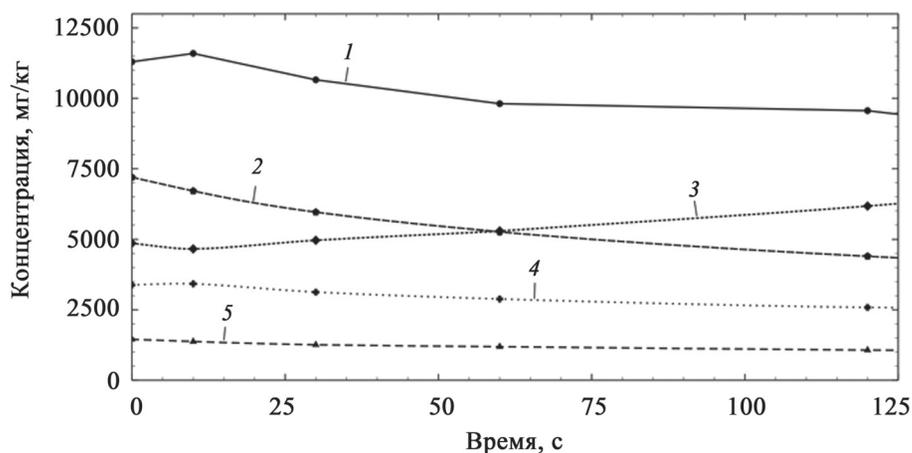


Рис. 3. Зависимость концентрации макроэлементов в суспензии кокса СОП-7 (8 мг в 1 мл воды) от времени осаждения: 1 – Al, 2 – Fe, 3 – Ca, 4 – S, 5 – K

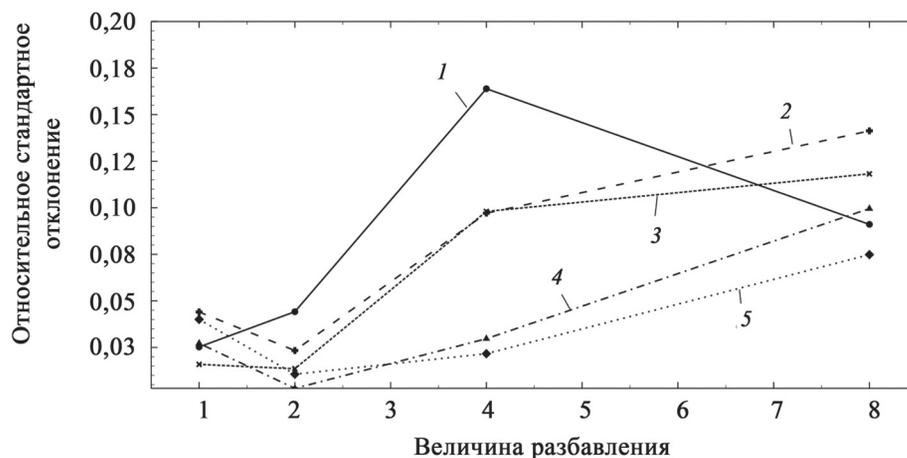


Рис. 4. Зависимость относительного стандартного отклонения концентрации макроэлементов в образце кокса СОП-7 (16,4 мг в 1 мл воды) от степени разбавления исходной суспензии: 1 – Al, 2 – S, 3 – Fe, 4 – K, 5 – Ca

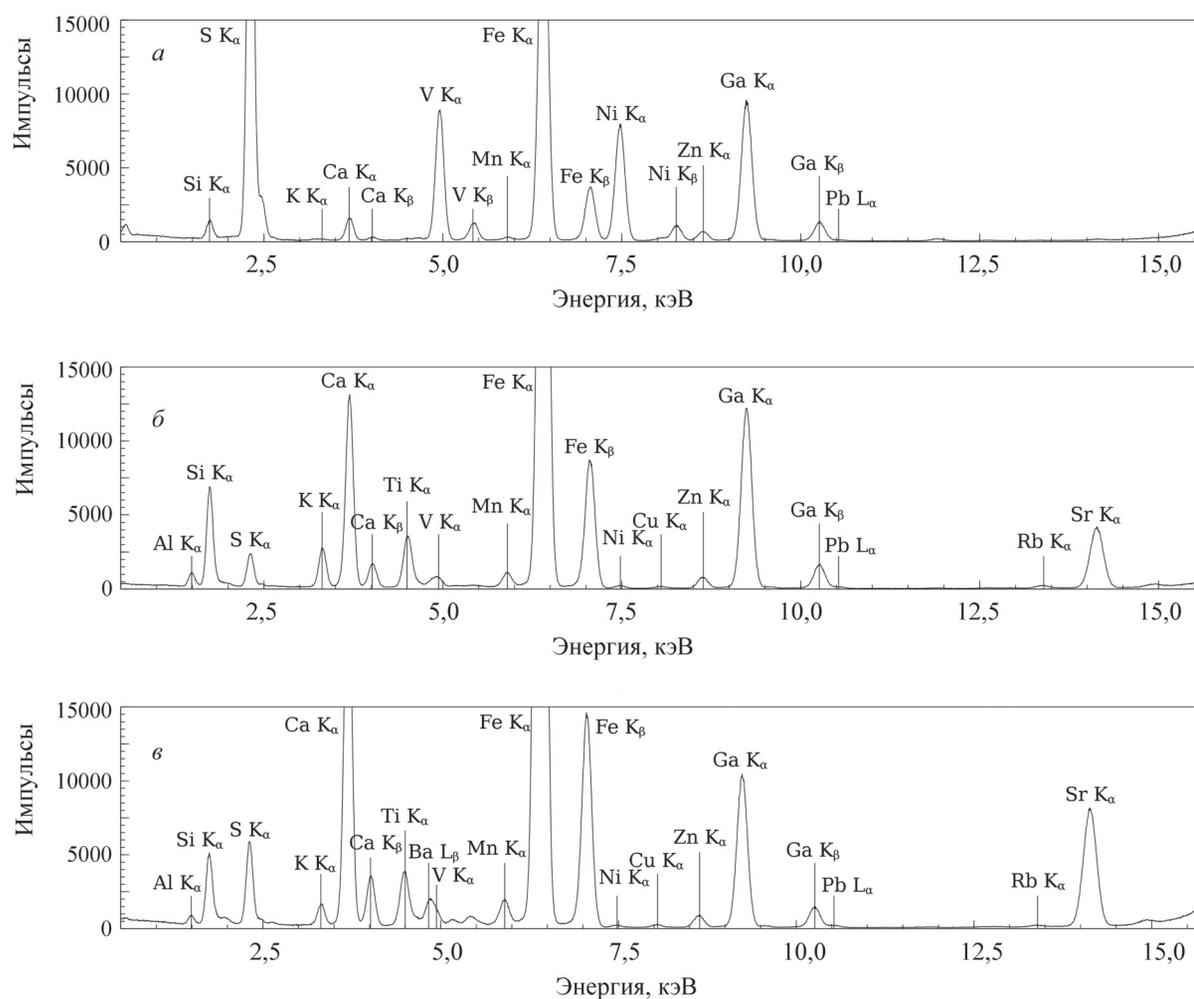


Рис. 5. Спектры РФА ПВО образцов нефтяного кокса (а), каменноугольного кокса (б) и каменного угля (в)

высыхания. По результатам эксперимента оптимальная навеска образца кокса составила 8–10 мг в 1 мл аликвоты.

Элементный состав образцов

Спектры РФА ПВО образцов нефтяного кокса, каменноугольного кокса и каменного угля, подготовленных описанным выше способом, представлены на рис. 5. Как видно из спектров, образцы угольных материалов содержат макроэлементы Al, Si, S, Ca, K, Fe и микроэлементы P, Cl, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Rb, Pb. Особенностью нефтяного кокса является повышенное содержание ценных элементов V и Ni, кроме того, его отличает высокое содержание S. Соотношение концентраций элементов в образцах каменноугольного кокса и каменного угля значи-

тельно различается, что свидетельствует о том, что образец каменноугольного кокса получен из каменного угля другого месторождения.

Таким образом, в результате работы проведен анализ методов определения элементного состава угольных материалов. Определены оптимальные условия пробоподготовки: размол образца до 10–30 мкм, образование суспензии 8–10 мг образца в водном растворе Triton X-100 с концентрацией 0,01%. Выбран внутренний стандарт – галлий. Предложенный способ пробоподготовки можно использовать в методиках определения элементного состава угольных материалов.

Авторы выражают благодарность Е.Б. Кукину за помощь в определении размеров частиц угольных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mathews J.P., Krishnamoorthy V., Louw E., Tchapda A., Castro-Marciano F., Karri V., Alexis D.A., Mitchell G.D. // Fuel Process. Technol. 2014. **121**. P. 104.
2. Pandey V.C., Singh J.S., Singh R.P., Singh N., Yunus M. // Cons. Recycl. 2011. **55**. P. 819.
3. Senior C.L., Zeng T., Che J., Ames M.R., Sarofim A.F., Olmez I., Huggins F.E., Shah N., Huffman G.P., Kolker A., Mroczkowski S., Palmer C., Finkelman R. // Fuel Process. Technol. 2000. **63**. P. 215.
4. Jack T.R., Sullivan E.A., Zajic J.E. // Fuel. 1979. **58**. P. 589.
5. Watkins R.T., Ridley M.K., Bruno P., Willis J.P. // Chem. Geol. 1995. **121**. P. 273.
6. ГОСТ 10538-87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы».
7. ГОСТ Р 54237-2010 «Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой».
8. Palmer C.A. // Energy Fuels. 1990. **4**. P. 436.
9. Kuhn J.T., Harfst W.F., Shimp N.F. // Trace Elem. Fuel. Adv. Chem. Ser. 1975. **141**. P. 66.
10. Evans J.R., Sellars G.A., Johnson R.G. // Energy Fuels. 1990. **4**. P. 440.
11. Ebdon L., Wilkinson J.R. // J. Anal. At. Spectrom. 1987. **2**. P. 325.
12. Mujuru M., McCrindle R.I., Panichev N. // J. Anal. At. Spectrom. 2009. **24**. P. 494.
13. Borges D., Welz B., Curtius A.J. // Microchim. Acta. 2007. **159**. P. 19.
14. Silva M.M., Goreti M., Vale R., Caramao E.B. // Talanta. 1999. **50**. P. 1035.
15. Bizzi C.A., Paniz J.N., Rodrigues L.F., Dressler V.L., Marlon de Moraes Flores E. // Microchem. J. 2010. **96**. P. 64.
16. Алов Н.В. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. **76**. № 1. С. 4.
17. Klockenkämper R., von Bohlen A., Moens L. // X-Ray Spectrom. 2000. **29**. P. 119.
18. Margui E., Floor G.H., Hidalgo M., Kregsamer P., Román-Ross G., Strelí C., Queralt I. // Anal. Chem. 2010. **82**. P. 7744.
19. Marks M., Wenzel T., Whitehouse M.J., Loose M., Zack T., Barth M., Worgard L., Krasz V., Eby G.N., Stosnach H., Markl G. // Chemical Geol. 2012. **291**. P. 241.
20. Alov N. // Inorg. Mat. 2011. **47**. P. 1487.

Поступила в редакцию 12.10.14

NEW TECHNIQUES OF COAL MATERIALS PRETREATMENT FOR TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

N.V. Alov, P.Yu. Sharanov

(Division of Analytical Chemistry)

The modern methods of determination of coal materials element composition are considered. The approaches to solving this problem with Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) method are suggested. The slurry preparation is chosen as a method for express sample pretreatment. The slurry preparation conditions are determined: sample mass, surfactant type and concentration, internal standard. The estimation of slurries stability and practical guidelines for its application in TXRF are given.

Key words: Total Reflection X-Ray Fluorescence, sample pretreatment, coal, coke.

Сведения об авторах: Алов Николай Викторович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук, доцент (alov@analyt.chem.msu.ru); Шаринов Павел Юрьевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (sharanov_pu@analyt.chem.msu.ru).