

УДК 543.423.1

**ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ  
ОБРАЗЦОВ И УГОЛЬНЫХ ЗОЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ  
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ  
И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ**

**Колмыков Р.П., Цветков В.Э., Петрушина А.В.**

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,*

*e-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru*

Актуальная проблема современности – переработка полезных ископаемых с максимальной эффективностью. Для решения этой проблемы необходимо разрабатывать методический комплекс, включающий в себя в числе прочих аналитические методики для определения химического состава отходов. Одним из перспективных отходов для переработки является зола, полученная при сжигании углей, так как содержит в себе большое количество ценных микроэлементов. В работе получены экспериментальные результаты по исследованию возможности определения восьми микропримесных элементов Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, La, Y в угольных золах методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором. В результате проведенных работ получены градуировочные графики для определения концентраций указанных элементов, характеризующие отклонения полученных в эксперименте концентраций от паспортных для аттестованных угольных зол (ЗУК-1, ЗУК-2, СО-1) и других геологических стандартных образцов (СГ-1а, СГД-2а, СГ-3). При сравнительном анализе всего массива результатов определения элементного состава используемым методом определенные концентрации Zn и Y в ЗУК-1; Y, V, La и Cr в ЗУК-2; Zn в СГ-1; Y, La в СГ-3 отличаются от паспортных значений. Таким образом, в работе определены границы применимости стандартных образцов при выбранных условиях для калибровки спектрометра при помощи лазерного пробоотбора в отношении определяемых элементов. Были сделаны предположения о причинах этих различий. Также в работе было проведено ориентировочное определение концентраций непаспортизованных Cu, V, Zn, La, Y в стандартном образце СО-1.

**Ключевые слова:** зола, ОЭС ИСП, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, лазерная абляция, лазерный пробоотбор, микроэлементы

**PROBLEM OF USING STANDARD GEOLOGICAL SAMPLES  
AND COAL ASHES FOR THE DETERMINATION OF SOME  
MICROELEMENTS BY THE METHOD OF OPTICAL-EMISSION  
SPECTROMETRY WITH INDUCTIVE COUPLED PLASMA AND LASER SAMPER**

**Kolmykov R.P., Tsvetkov V.E., Petrushina A.V.**

*Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the SB RAS, Kemerovo,*

*e-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru*

The actual problem of modernity is the processing of fossils with maximum efficiency. To solve this problem, it is necessary to develop methodological complexes, including, among others, analytical methods for determining the chemical composition of the waste. One of the promising wastes for processing is the ash obtained from the combustion of coals, as it contains a large amount of valuable microelements. The experimental results of the possibility of determining the eight microelements Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, La, Y in coal ash using optically-emission spectrometry with inductively coupled plasma with laser ablation are obtained. As a result of these studies, calibration curves were obtained to determine the concentrations of these elements, characterizing the deviations in the concentrations obtained in the experiment from the passport concentrations for certified coal ash (ZUK-1, ZUK-2, SO-1) and other geological reference samples (SG-1a, SGD- 2a, SG-3). In a comparative analysis of all the results of the determination of elemental composition by the used method, certain concentrations of Zn and Y in ZUK-1; Y, V, La and Cr in ZUK-2; Zn in SG-1; Y, La in SG-3 are different from the passport values. Thus, the current limits of applicability of the standard samples for calibration of the spectrometer at the chosen conditions using laser sampling with respect to the elements determined. Assumptions were made about the reasons for these differences. In addition, in the work, an approximate determination of the concentration of Cu, V, Zn, La, Y in a standard CO-1 sample was carried out.

**Keywords:** ash, ICP OES, optic-emission spectrometry with inductively coupled plasma, laser ablation, laser sampling, microelements

Наряду с основными горючими составляющими уголь содержит различные золообразующие компоненты – минеральные примеси. Минеральные примеси находятся в углях в тонкодисперсном состоянии в органической массе, или в виде тончайших прослоек, линз, кристаллов и конкреций. Процентное содержание негорючего остатка, образующегося за

счет минеральных примесей топлива при его полном сгорании, определяет один из самых важных показателей качества угля – его зольность. Зола – сильный загрязнитель окружающей среды, спекается в шлак на колосниках, что затрудняет горение угля.

К решению вопроса об определении пригодных для извлечения микроэлементов

можно подходить различными путями, но круг экономически выгодных методов определения микропримесей будет сведен к оптико-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС ИСП и МС ИСП), благодаря возможности одновременного определения большого количества определяемых элементов. Для пробоподготовки к таким методам анализа зольных образцов используются системы микроволнового разложения [1]. Для повышения экспрессности спектрометрии с индуктивно связанной плазмой классические жидкостные методы пробоподготовки заменяют способами твердотельного пробоотбора, например лазерной абляцией в сочетании с методом масс-спектрометрии [2], или с методом эмиссионной спектрометрии [3]. В ряде работ рассмотрены возможности лазерного пробоотбора при анализе зол уноса ОЭС ИСП и МС ИСП [4–5]. В отечественной научной литературе работы в данной области практически отсутствуют.

#### Материалы и методы исследования

Высушенные до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу стандартные образцы ЗУК-1, ЗУК-2, СГ-1А, СГ-3, СГД-2А, СО-1 [6] прессовали в таблетки с использованием гидравлического пресса и металлической пресс-формы при давлении 6 т/см<sup>2</sup>. Для компактирования исследуемые образцы смешивались с поливиниловым спиртом высшего сорта (ГОСТ 10779-78) в соотношении 1:1 по массе при совместном растирании в агатовой ступке. Полученные таблетированные образцы помещались в рабочую камеру системы лазерного пробоотбора New Wave UP 266 MACRO, которая продувалась током аргона. Лазер Nd:YAG работает в УФ области на длине волны 266 нм (UP – 266). Чтобы обеспечить фокус на образце и 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. В плазме происходила атомизация и ионизация материала.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для проведения исследований были выбраны параметры работы спектрометра, приведенные в табл. 1. Данные параметры позволяют получить устойчивый аналити-

ческий сигнал, снизить время анализа, правильным образом синхронизироваться с работой устройства лазерной абляции.

**Таблица 1**  
Параметры спектрометра при анализе

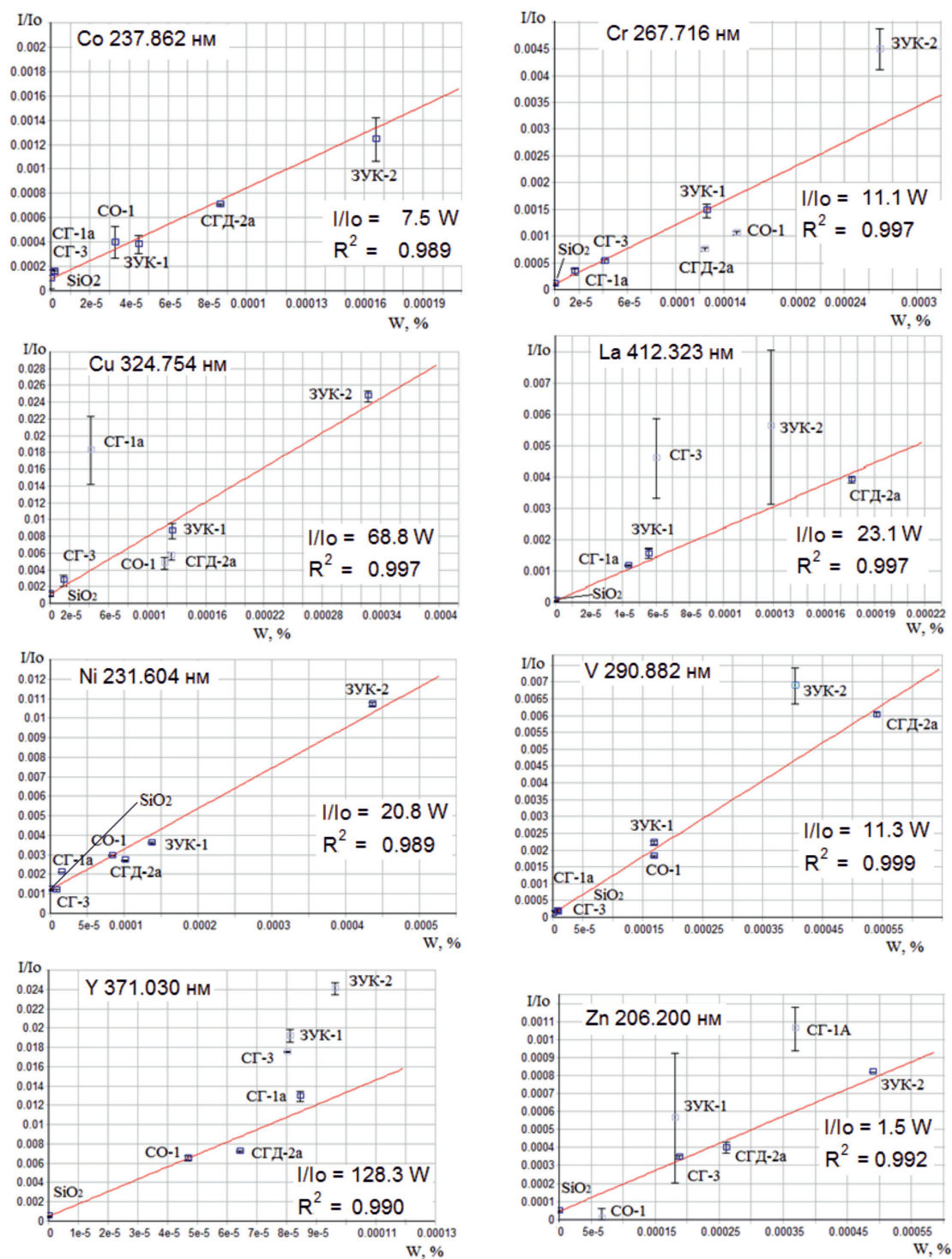
Параметры измерений	
Мощность плазмы, Вт	1150
Распылительный поток, л/мин	0,85
Охлаждающий поток, л/мин	12
Вспомогательный поток, л/мин	1,0
Обзор плазмы	Радиальный
Время записи сигнала, с	10
Запуск лазера	Каждый образец
Число лазерных растров на образец	1

В качестве аналитических линий для определения концентраций элементов выбрано сочетание длин волн, удовлетворительным образом защищенное от наложений со стороны спектральных линий доминирующих элементов алюминия и железа. Выбранный ансамбль длин волн и определенные в ходе эксперимента пределы обнаружения приведены в табл. 2.

**Таблица 2**  
Аналитические длины волн, использованные для определения микроэлементов в золах

Элемент	Длина волны (нм)	Предел обнаружения, мас. %
Co	237,862	8·10 <sup>-6</sup>
Cr	267,716	9·10 <sup>-6</sup>
Cu	324,754	2·10 <sup>-6</sup>
La	412,323	1,2·10 <sup>-5</sup>
Ni	231,604	1,4·10 <sup>-5</sup>
V	290,882	2·10 <sup>-6</sup>
Y	371,030	2·10 <sup>-6</sup>
Zn	206,200	2,2·10 <sup>-5</sup>

В ходе выполнения испытаний выявлен ряд особенностей. На рисунке представлены полученные калибровочные графики. На этих калибровочных прямых нет грубых выбросов точек интенсивности аналитических сигналов для определения кобальта, меди, никеля, в остальных случаях наблюдаются выбросы. Это могло бы быть обусловлено недостаточной однородностью исследованных образцов, однако повторные эксперименты, включающие повторение этапов пробоподготовки с увеличением времени совместного истирания со связующим, с другими компактами показали тот же результат.



Градуировочные графики для определения микроэлементов, полученные при помощи лазерного проботбора

Стандартный образец ЗУК-1 не вписывается в калибровочные прямые для определения цинка и иттрия. Интенсивности аналитических сигналов иттрия, ванадия,

лантана и хрома стандартного образца ЗУК-2 не вписываются в ряд интенсивностей других стандартных образцов. Интенсивность аналитического сигнала цинка у СГ-1 явля-

ется промахом на калибровочном графике. Интенсивности аналитических длин волн иттрия и лантана стандартного образца СГ-3 не вписываются в линейный ряд интенсивностей других стандартных образцов, так же, как и в случае с содержанием хрома в образце СО-1. Таким образом, определены текущие границы применимости стандартных образцов для калибровки спектрометра при помощи лазерного пробоотбора в отношении определения элементов, определенных для данного исследования.

Результаты определения содержания микропримесей в исследуемых образцах при помощи полученных калибровочных зависимостей, представленных на рисунке, приведены в табл. 3. Калибровочные зависимости получены на стандартных образцах, приготовленных отдельно от исследуемых образцов государственных стандартов, используемых для определения возможности описанной методики анализа элементного состава.

Необходимо отметить, что как промахи, так и удачные определения воспроизводятся на разных компактированных образцах одного и того же стандартного образца. Количества стандартных образцов, используемых в одном акте анализа, превышают минимальные, необходимые

для представительности проб по определяемым элементам.

Соответственно, можно сделать предположение о том, что количества определяемых элементов в стандартных образцах не соответствуют паспортным, либо же причиной обнаруженных промахов является селективное испарение пробы лазером, или же причина кроется в различных структурных особенностях стандартных образцов.

Данные предположения можно попытаться проверить, используя при калибровке один стандартный образец, смешанный в разных пропорциях со связующим, или же пропитывать золу мультиэлементной смесью в процессе пробоподготовки (метод добавок) с последующим определением содержания микроэлементов в стандартном образце. Также необходимы исследования по замене газа-носителя (аргона на гелий) и связующего компонента.

Для проведения комплексных исследований все лазерно-эмиссионные исследования необходимо сопрягать с рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими, чтобы получать информацию о дисперсности и однородности получаемых золей, а также об их рентгеноструктурных характеристиках. Это, безусловно, повысит научную ценность работ.

Таблица 3

Количества микропримесей, определенные в стандартных образцах методом лазерного пробоотбора

Образец	Элемент	Аттестат W, %	Лазерный пробоотбор W, %	Расхождение, %
СО-1	Co	0,0020 ± 0,0005	0,0022 ± 0,0002	10
	Cr	0,009 ± 0,001	0,005 ± 0,001	44
	Ni	0,005 ± 0,001	0,004 ± 0,001	20
ЗУК-1	Co	0,0016 ± 0,0002	0,0015 ± 0,0003	6
	Cr	0,0045 ± 0,0005	0,0044 ± 0,0004	2
	Cu	0,0045 ± 0,0007	0,0039 ± 0,0002	13
	Ni	0,0049 ± 0,0006	0,0045 ± 0,0005	8
	V	0,0061 ± 0,0008	0,0064 ± 0,0006	5
	Zn	0,0065 ± 0,0007	0,0035 ± 0,0003	46
	La	0,0020 ± 0,0003	0,0021 ± 0,0004	5
ЗУК-2	Y	0,0029 ± 0,0004	0,0028 ± 0,0003	3
	Co	0,0026 ± 0,0002	0,0024 ± 0,0004	8
	Cr	0,0042 ± 0,0004	0,0062 ± 0,0005	48
	Cu	0,0051 ± 0,0007	0,0049 ± 0,0005	4
	Ni	0,0068 ± 0,0008	0,0072 ± 0,0006	6
	V	0,0063 ± 0,0007	0,0093 ± 0,0003	48
	Zn	0,0076 ± 0,0006	0,0080 ± 0,0007	5
La	0,0020 ± 0,0002	0,0030 ± 0,0004	50	
Y	0,0015 ± 0,0002	0,0029 ± 0,0003	74	

В приборном комплексе Федерального исследовательского центра угля и углекислоты СО РАН имеется оборудование (спектрометр iCAP6500 DUO, лазерный гравер New Wave UP-266, дифрактометр Bruker D8 Advance, электронный микроскоп JEOL JSM 6390 LV), позволяющее провести дальнейшие исследования.

На основании полученных в работе калибровочных графиков было установлено ориентировочное содержание не определенных в паспорте стандартного образца СО-1 меди, ванадия, лантана и иттрия. Результаты определения приведены в табл. 4.

Следует отметить, что полученные значения концентраций микроэлементов находятся в адекватных границах для образцов с их аттестованным содержанием. Данный факт также означает, что все определенные концентрации лежат в пределах градуировочной кривой, а это также усиливает доверие к полученным результатам.

**Таблица 4**

Содержание элементов в СО-1, количественно не определенных в паспорте стандартного образца

Образец	Элемент	W <sub>прогноз</sub> , %
СО-1	Cu	0,0031 ± 0,0006
	V	0,0061 ± 0,0001
	La	0,0032 ± 0,0002
	Y	0,0029 ± 0,0002

### Заключение

В ходе выполнения работы было обнаружено расхождение между количествами элементов в стандартных образцах, определенными согласно их паспортам, с полученными экспериментально. Это явление может быть спровоцировано несколькими физико-химическими причинами, связанными с пробоподготовкой, пробоотбором и анализом элементного состава, различной структурой государственных стандартных образцов.

Отмечена необходимость проведения комплексных исследований, сочетающих в себе лазерно-эмиссионные, рентгеноструктурные и электронно-микроскопические, для одновременного получения информации о дисперсности, однородности, кристаллической структуре и других морфологических характеристик.

Спрогнозировано ориентировочное содержание определяемых микроэлементов, отсутствующих в паспорте стандартного образца СО-1, что может служить рекоменда-

цией к аттестации концентрации указанных микроэлементов классическими методами: оптико-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и атомно-адсорбционным спектральным анализом жидких аналитических проб, полученных при полном разложении золы (ГСО СО-1).

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

### Список литературы

1. 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.
2. Limbeck A., Bonta M., Nischkauer W. Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP-based measurement techniques // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2017. Vol. 32. P. 212–232.
3. 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. Vol. 26. – No. 2. – P. 443–449.
4. Hattendorf B., Pisonero J., Günther D., Bordel N. Thickness determination of subnanometer layers using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84. P. 8771–8776.
5. Garcia C.C., Lindner H., Niemax K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009. Vol. 24. P. 14–26.
6. Стандартные образцы состава Института геохимии им. А.П. Виноградова [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/186-gruppa-25-4/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746.html> (дата обращения: 30.07.2018).

### References

1. 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.
2. Limbeck A., Bonta M., Nischkauer W. Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP-based measurement techniques // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2017. Vol. 32. P. 212–232.
3. 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. Vol. 26. – No. 2. – P. 443–449.
4. Hattendorf B., Pisonero J., Günther D., Bordel N. Thickness determination of subnanometer layers using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84. P. 8771–8776.
5. Garcia C.C., Lindner H., Niemax K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry-current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009. Vol. 24. P. 14–26.
6. Standartny'e obrazcy sostava Instituta geoximii im. A.P. Vinogradova [E'lektronny'j resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/186-gruppa-25-4/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746.html> (data obrashheniya: 30.07.2018).