

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-26-29

УДК (UDC) 543.61:543.423.1

# АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОСОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ АНАЛИЗАТОРОМ СПЕКТРОВ

© Леонид Иванович Торопов, Евгения Рамилевна Мокрушина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия;  
e-mail: leontor2@gmail.com

*Статья поступила 17 января 2018 г.*

Исследована возможность атомно-эмиссионного определения основных компонентов в порошкообразных пробах с возбуждением спектров в дуге переменного тока. Дуговой источник возбуждения для определения основных компонентов фактически применяют только при проведении приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов. Задача исследования состояла в снижении погрешности определения макрокомпонентов проб указанным методом. Объект исследования — цинк-алюминиевый катализатор. Спектры регистрировали с использованием автоматизированного атомно-эмиссионного спектрометра DFS-458C, в качестве приемника излучения служила фотоэлектронная приставка FEP-454 с ПЗС-линейками Toshiba. Основное отличие FEP-454 от аналогичных фотоэлектрических анализаторов заключается в наличии системы динамического накопления, позволяющей более эффективно проводить одновременное определение примесей и компонентов основы пробы. Для определения матричных элементов в реальных объектах построена градуировочная характеристика с использованием модельных смесей. Установлено, что взаимное влияние определяемых элементов матрицы в дуговом разряде практически полностью нивелируется разбавлением проб спектрографическим буфером не менее чем в 16 раз. Проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования дугового атомно-эмиссионного анализа для определения в порошковых пробах не только микро-, но и макрокомпонентов с удовлетворительной погрешностью.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; фотоэлектрический анализатор спектров; порошкообразные пробы; катализаторы; макрокомпоненты.

## ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF THE MACRO COMPOSITION OF THE CATALYST OF METHANOL SYNTHESIS WITH A PHOTOELECTRIC SPECTRUM ANALYZER

© Leonid I. Toropov, Evgenia R. Mokrushina

Perm State University, Perm, Russia; e-mail: leontor2@gmail.com

*Submitted January 17, 2018.*

The possibility of atomic-emission determination of the main components in powder samples with spectra excitation in an AC arc is studied. An arc source of excitation is actually used mainly in approximate-quantitative emission spectral analysis of geological objects for determination of the main components. The goal of the study is to reduce the error of determination of the macro components of the samples when using the aforementioned procedure. The object of the study is a zinc-aluminum-copper catalyst. The spectra are recorded on a DFS-458C automated atomic-emission spectrometer. A photo-electron attachment FEP-454 with a CCD-array (Toshiba) is used as a radiation detector in the spectrometer. FEP-454 boasts a system of dynamic accumulation which provides more efficient simultaneous determination of the impurity and sample base components. A calibration curve was constructed using model mixtures for quantitative determination of the matrix elements in real samples. It is shown that the mutual impact of the matrix elements in the arc discharge is almost completely leveled by 16-fold dilution of the samples with a spectrographic buffer. The results of the study prove the possibility of using arc atomic emission analysis for determination both micro- and macro-components in powder samples with a satisfactory accuracy.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; photoelectric spectra analyzer; powder samples; catalysts; macrocomponents.

Многоэлементный анализ трудно разлагаемых образцов, таких как катализаторы различного состава, почвы, горные породы, руды, минералы и др., является актуальной задачей, причем наряду с микрокомпонентами необходимо определять и макрокомпоненты в составе этих объектов [1 – 3]. Как правило, данную проблему решают путем использования таких современных методов анализа, как ИСП-АЭС и ИСП-МС [4 – 6]. Используют также тлеющий разряд по Гrimmu [7, 8]. Дуговой источник возбуждения для определения основных компонентов фактически применяют только при проведении приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа (ПКЭСА) геологических объектов [1, 9]. Это связано с низкой точностью спектрального анализа даже при введении в пробу внутреннего стандарта, особенно при регистрации спектра дугового разряда фотографическим методом (8 – 12 % отн.) [10, 11]. Однако при использовании фотоэлектрических приставок для спектрографов удается добиться значительного снижения погрешностей дугового метода [1, 12].

Цель настоящей работы — исследование возможности определения основных компонентов в порошкообразных пробах спектральным атомно-эмиссионным методом с возбуждением спектров в дуге переменного тока. В качестве объекта исследования выбирали цинк-алюминиевый ( $ZnO \cdot CuO \cdot Al_2O_3$ ) катализатор, применяемый для синтеза метанола. Спектры регистрировали с использованием автоматизированного атомно-эмиссионного спектрометра ДФС-458С (НПО «Сетал», г. Казань, Россия) с универсальным электронным генератором УГЭ-4. В качестве приемника излучения в спектрометре служит фотоэлектронная приставка ФЭП-454 с ПЗС-линейками Toshiba, имеющими размер элементарной чувствительной ячейки  $8 \times 200$  мкм, что позволяет полностью использовать оптическое разрешение спектрографа. Проведение качественного и количественного анализа и обработка измерительной информации осуществлялись аналитической программой «Spectr», которая также управляет источником возбуждения спектров и проводит смену дифракционных решеток. Основные отличия ФЭП-454 от аналогичных фотоэлектрических анализаторов заключаются в наличии системы динамического накопления и возможности сохранения полученного сигнала в формате EXCEL, что позволяет проводить дополнительную математическую обработку с помощью различных программ. Система динамического накопления (СДН) позволяет экспонировать сигнал каждого приемника со своим индивидуальным временем накопления, т.е. можно за-

давать разную чувствительность для каждого из приемников. Это позволяет как расширить динамический диапазон определяемых концентраций, так и анализировать пробы, в спектре которых одновременно присутствуют аналитические линии малой и большой интенсивности, например, при одновременном определении примесей и компонентов основы пробы.

Спектры регистрировали при следующих условиях: переменный ток — 7 А; время экспозиции — 30 с; аналитический промежуток — 2,5 мм; промежуточная диафрагма — круглая; щель спектрометра — 0,017 мм; дифракционная решетка — 1800 штр/мм; спектральный диапазон — 230 – 350 нм. Использовали угольные электроды осч — 7 – 2: нижний — с кратером  $5 \times 3,5$  мм; верхний — заточен на конус с площадкой 2 мм<sup>2</sup>. Содержания определяемых элементов рассчитывали по градуировочному графику, построенному в координатах  $\lg C_{Me} - \lg I$ , где  $C_{Me}$  — массовая доля определяемого элемента в образце,  $I$  — интенсивность аналитической линии. Пересчет содержания металлов в оксидную форму проводили с использованием программного обеспечения «Spectr». Для получения градуировочной характеристики готовили искусственные смеси оксидов элементов. Для этого исходное количество оксидов цинка, меди (II) и алюминия последовательно разбавляли графитовым порошком в 4, 8, 16, 32 и 64 раза. Как градуировочные, так и анализируемые смеси порошков готовили растиранием образцов в яшмовой ступке в течение 30 мин. Внутреннюю стандартизацию проб не проводили.

Согласно литературным данным исследуемый образец должен удовлетворять следующим требованиям по составу: CuO — 50 – 70 %, ZnO — 20 – 30 %,  $Al_2O_3$  — 5 – 15 % [13]. Поэтому градуировочную характеристику для определения элементов в реальных образцах строили с использованием образца сравнения, содержащего 60 % CuO, 25 % ZnO и 10 %  $Al_2O_3$ .

Уравнения градуировочных характеристик для определения макроколичеств металлов в графитовой основе приведены в табл. 1. Сравнительно низкий коэффициент корреляции для алюминия, вероятно, свидетельствует о недостаточном числе параллельных определений.

При анализе реальных проб необходимо учитывать взаимное влияние определяемых элементов матрицы в дуговом разряде. Для установления пределов этого влияния анализировали реальные образцы цинк-алюминиевого катализатора (табл. 2). Из табл. 2 следует, что добавление спектрографического буфера практически полностью нивелирует взаимное влияние компонентов

**Таблица 1.** Уравнения градуировочных характеристик для определения макроколичеств металлов в графитовой основе ( $n = 3$ )

Определяемый элемент	$C_{\text{Me}}, \%$	Спектральная линия, нм	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции
Cu	60	288,293	$\lg C_{\text{Cu}} = 1,064 \lg I - 1,951$	0,9997
Al	10	265,243	$\lg C_{\text{Al}} = 1,242 \lg I - 3,039$	0,9968
Zn	25	301,835	$\lg C_{\text{Zn}} = 1,353 \lg I - 2,492$	0,9999

**Таблица 2.** Результаты анализа образцов цинк-алюмомедного катализатора при их разбавлении спектроскопическим буфером (графитовым порошком)

Разбавление	Найдено, %			Сумма компонентов, %
	ZnO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Cu	
4 раза	$33,0 \pm 1,9$	$8,5 \pm 1,1$	$42,2 \pm 3,2$	83,7
8 раз	$28,5 \pm 4,1$	$13,7 \pm 0,2$	$46,9 \pm 0,6$	89,1
16 раз	$28,0 \pm 0,3$	$14,9 \pm 0,3$	$54,7 \pm 0,5$	97,6
32 раза	$27,6 \pm 0,8$	$17,4 \pm 0,1$	$56,6 \pm 0,1$	101,6
Сканирующий электронный микроскоп (Hitachi S-3400 N)	$43,4 \pm 3,0$	$16,9 \pm 0,4$	$38,4 \pm 5,7$	98,7

основы пробы при ее разбавлении графитовым порошком в 16 раз и окончательно — в 32 раза. В связи с отсутствием стандартных образцов правильность определения оценивали по соответствуанию регламентируемому интервалу компонентов, а также по суммарному содержанию оксидов ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и металлической меди, поскольку последняя находится в катализаторе в восстановленном состоянии [13]. На результаты определения форма элемента практически не влияет, так как при температуре дуги в графитовой основе происходит восстановление оксида меди до металла. Исходный состав катализатора был исследован при помощи сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400 N» с микроанализатором ВДС Bruker XSense. Различие в полученных данных (см. табл. 2) связано, очевидно, с недостаточной однородностью состава катализатора. Неоднородность пробы очень сильно влияет на результаты определения состава образца микроаналитической системой и практически не оказывается на атомно-эмиссионном определении вследствие высокотемпературной гомогенизации.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования дугового атомно-эмиссионного анализа для определения в порошковых пробах не только микро-, но и макрокомпонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 31 – 34.
- Пелевина Н. Г., Жарлыкова Т. Н., Геращенко Т. А. Опыт применения анализатора МАЭС для определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 35 – 37.
- Аношин Г. Н. Аналитический процесс в геохимических исследованиях / В кн. Химический анализ в геологии и геохимии. — Новосибирск: Гео, 2016. С. 113 – 124.
- Walsh J. N. Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Chemio Geol. 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
- Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C. Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
- Brenner I. B., Zander A. Geoanalysis using plasma spectrochemistry-milestones and future prospects / Anal. Bioanal. Chem. 1996. Vol. 355. N 5 – 6. P. 559 – 570.
- Kenneth Marcus R., Harrison W. W. Analysis of geological samples by hollow cathode plume atomic-emission spectrometry / Anal. Chem. 1987. Vol. 59(19). P. 2369 – 2373.
- Пупышев А. А. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование и применение в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2 – 3. С. 74 – 130.
- Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 294 с.
- Пупышев А. А. О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 2. С. 21 – 30.
- Moor G. L. Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
- Киселева Д. В., Любимцева Ю. П., Горбунова Н. П. и др. Применение фотоэлектронной кассеты для регистрации атомно-эмиссионных спектров горных пород / Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 3. С. 288 – 291.
- Крылов О. В. Гетерогенный катализ. — М.: Академкнига, 2004. — 679 с.

## REFERENCES

1. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** New possibilities of using a three-phase arc and an analyzer of the MAES for spectral analysis of rocks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. P. 31 – 34 [in Russian].
2. **Pelevina N. G., Zharlikova T. N., Gerashchenko T. A.** Experience of application of the MEA analyzer for determination of arsenic, tin, antimony, thallium, gallium, germanium and indium in ores and their processing products / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. P. 35 – 37 [in Russian].
3. **Anoshin G. N.** Analytical process in geochemical research / In book: Chemical analysis in geology and geochemistry. — Novosibirsk: Geo, 2016. P. 113 – 124 [in Russian].
4. **Walsh J. N.** Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Chemp Geol. 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
5. **Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C.** Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
6. **Brenner I. B., Zander A.** Geoanalysis using plasma spectrochemistry-milestones and future prospects / Anal. Bioanal. Chem. 1996. Vol. 355. N 5 – 6. P. 559 – 570.
7. **Kenneth Marcus R., Harrison W. W.** Analysis of geological samples by hollow cathode plume atomic-emission spectrometry / Anal. Chem. 1987. Vol. 59(19). P. 2369 – 2373.
8. **Pupyshev A. A.** Glowing discharge. Physical fundamentals, research and applications in atomic emission spectral analysis / Analitika i kontrol'. 2007. Vol. 11. P. 74 – 130 [in Russian].
9. **Lontsikh S. V., Nedler V. V., Raikhbaum Ya. D., Kho-khlov V. V.** Spectral analysis in the search for ore deposits. — Leningrad: Nedra, 1969. — 294 p. [in Russian].
10. **Pupyshev A. A.** On the possibility of reducing the systematic and random errors in atomic emission spectroscopic analysis using multiline calibration / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. P. 21 – 30 [in Russian].
11. **Moor G. L.** Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
12. **Kiseleva D. V., Lyubimtseva Yu. P., Gorbunova N. P., et al.** The use of a photoelectric cassette for recording atomic-emission spectra of rocks / Analitika i kontrol'. 2004. Vol. 8. P. 288 – 291 [in Russian].
13. **Krylov O. V.** Heterogeneous catalysis. — Moscow: Akademkniga, 2004. — 679 p. [in Russian].