

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-45-49

ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» С ВВЕДЕНИЕМ ПРОБЫ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД СПОСОБОМ ПРОСЫПКИ – ВДУВАНИЯ

© Герман Алексеевич Шевелев¹, Людмила Ильинична Василенко¹, Ольга Михайловна Пахорукова¹, Ольга Николаевна Кошелева¹, Тлеужан Сабиржанович Турмагамбетов¹, Эмма Николаевна Каменская¹, Николай Геннадьевич Каменский², Анатолий Александрович Дзюба³

¹ ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: german@2k.kz

² ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: info@2k.kz

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 28 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Для эмиссионного экспресс-определения фтора в пробах флюорита была опробована дополнительная линейка БЛПП-369, установленная в спектрометр «Гранд». Фторсодержащие пробы флюорита вводили в плазму дугового разряда способом просыпки – вдувания с одновременным введением оксида кальция квалификации осч по второй транспортной ленте. Использование дополнительной линейки с рабочим диапазоном 528 – 536 нм позволило получить развернутый молекулярный спектр CaF с интенсивностью, достаточной для определения фтора в пробах флюорита. Линейный динамический диапазон построенной градуировочной зависимости — 0,12 – 47,63 %. Было проанализировано порядка 200 проб флюорита. Интеграция дополнительной линейки позволила увеличить верхнюю границу определяемых содержаний фтора до его максимальных концентраций в флюорите, что значительно упростило и ускорило проведение анализа: отпала необходимость дополнительного разбавления пробы, что, в свою очередь, уменьшило погрешность измерений. Показано, что не требуется вводить дополнительных буферных смесей (кроме CaO) и использовать линии сравнения для определения фтора, что также упрощает проведение измерений.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; метод просыпки – вдувания; фтор; флюорит; атомно-эмиссионные спектры; предел обнаружения; градуировка; фотодиодная линейка.

EMISSION DETERMINATION OF FLUORINE USING “GRAND-POTOK” COMPLEX WITH SAMPLE INJECTION INTO DC ARC BY SPILL-INJECTION METHOD

© German A. Shevelev¹, Lyudmila I. Vasilenko¹, Olga M. Pakhorukova¹, Olga N. Kosheleva¹, Tleuzhan S. Turmagambetov¹, Emma N. Kamenskaya¹, Nikolay G. Kamensky², Anatoly A. Dzyuba³

¹ Center Consulting LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: german@2k.kz

² Two Kay LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: info@2k.kz

³ “VMK-Optoelektronika”, Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: info@vmk.ru

Received October 3, 2018. Revised October 28, 2018. Accepted November 25, 2018.

An additional photodetector array BLPP-369 was installed on a “Grand-Potok” complex for rapid atomic-emission determination of the fluorine concentration in fluorite samples. Introduction of fluorite samples was carried out using the spill-injection method simultaneously with high pure calcium oxide introduction using the second conveyor belt. The use of an additional photodetector array with a spectral range of 528 – 536 nm provides the possibility of expanding the spectrum of CaF molecular lines with the intensity sufficient for determination of fluorine concentrations in fluorite samples. A calibration curve for fluorine determination in a concentration range of 0.12 – 47.63% was plotted using measurement results for 200 fluorite samples. Integration of the additional photodetector array provided increased detection limit for the mass fractions of fluorine up to the maximum possible concentrations in fluorite samples. The observed effect simplifies and speeds up the analysis in the absence of the necessity to dilute the sample, thus reducing the error of measurements. The results show that there is no need to introduce

additional buffer mixtures (except CaO) and use reference lines to determine the fluorine concentration, which also simplifies the measurement procedure.

Keywords: atomic emission spectral analysis; spill-injection method; fluorine; fluorite; atomic emission spectra; detection limits; calibration; photodetector array.

Методика определения фтора по эмиссии молекулы CaF при введении пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания была разработана в 70-х годах В. Р. Огневым и Л. Л. Петровым в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН [1]. Для получения максимально интенсивной молекулярной полосы CaF необходимо смешивать анализируемую пробу с модификатором, содержащим 50 % графитового порошка, 43 % оксида кальция и 7 % хлорида натрия. В методике использовали фотографическую регистрацию спектра, и для определения фтора был выбран первый кант полосы CaF с длиной волны 529,100 нм.

В настоящее время для регистрации спектров используют фотодиодные линейки и специальное программное обеспечение для обработки спектров. В связи с этим существующая методика была усовершенствована и доработана рядом авторов [2, 3]. В указанных работах приведены результаты исследований для двух различных способов подачи пробы в плазму дугового разряда: способа просыпки – вдувания и испарения из канала электрода. Сотрудниками ИГХ СО РАН разработана методика [4] количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания — ФР.1.31.2015.20474. Методика предназначена

для определения от 0,0050 до 3,5 % масс. фтора. В работе [3] измеряли интенсивность четырех кантов молекулярной полосы CaF с длинами волн 529,11; 529,29; 529,86 и 531,48 нм.

Цель настоящей работы, проведенной в аналитической лаборатории ТОО «Центр консалтинг», — определение фтора в пробах флюорита, в которых содержание фтора в большинстве случаев значительно выше, чем возможно определить по методикам [2 – 4].

Аппаратура и реактивы. В работе использовали атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» (рис. 1), состоящий из спектрометра «Гранд», анализатора МАЭС и установки «Поток», предназначенной для возбуждения в электрической дуге эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки – вдувания [5, 6]. Рабочий спектральный диапазон спектрометра — 190 – 350, 385 – 943 нм (рис. 2). Для расширения рабочего диапазона, кроме стандартной комплектации линеек фотодетекторов БЛПП-369, в спектрометр установлены: линейка БЛПП-2000 (258 – 269 нм, для сцинтилляционного определения золота) [7] и спектрометр «Коллибри-2» [8] (475 – 943 нм). Кроме того, по просьбе ТОО «Центр Консалтинг» специалистами ООО «ВМК-Оптоэлектроника» была установлена дополнительная линейка с рабочим спектральным диапазоном 528 – 536 нм (см. рис. 2) для определения фтора. Все измерения и обработку

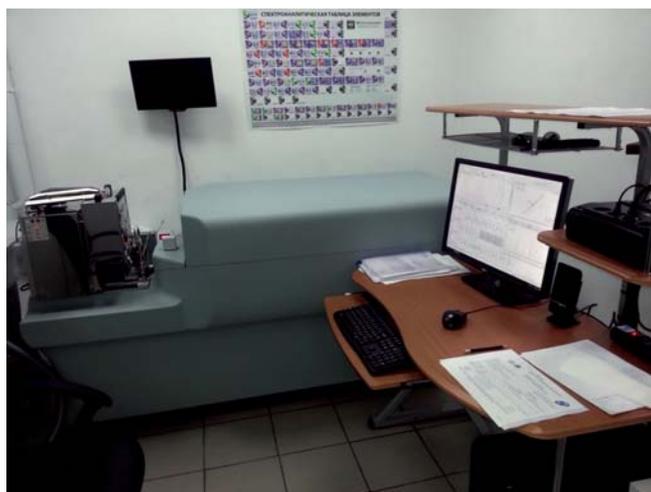


Рис. 1. Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС

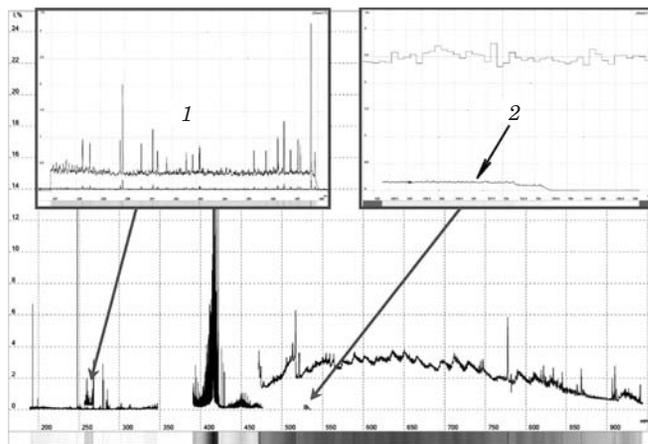


Рис. 2. Пример спектров, зарегистрированных во всем рабочем диапазоне отдельными линейками, для сцинтилляционного определения золота (1) и определения фтора (2)

спектров выполняли с помощью программного обеспечения «Атом 3.3» [9].

Для построения градуировочной зависимости использовали стандартные образцы (СО), содержащие от 0,12 до 47,63 % фтора: СО состава сланца черного (СЧС-1) ГСО 8549–2004 (0,12 % F); СО состава хвостов флюоритовых (ХФ-32) ГСО 5133–89 (2,03 % F, в пересчете на CaF_2 — 4,17 %); СО состава руды карбонатноплавиковошпатовой (Яр-1) ГСО 2665–83 (18,49 % F, в пересчете на CaF_2 — 38,00 %); СО состава концентрата плавиковошпатового химического обога-

щения (ФХС-98) ГСО 6346–92 (47,63 % F, в пересчете на CaF_2 — 97,87 %).

Установка дополнительной линейки (528–535 нм) позволила определять высокие содержания фтора без разбавления пробы. На рис. 3 показаны примеры спектра ГСО 6346–92 (с высоким содержанием фтора): из рис. 3, а видно, что при использовании спектрометра «Колибри-2» в спектре наблюдается зашкаливание всех пиков молекулярной полосы CaF , что делает невозможным определение фтора по канту полосы 529,11 нм без дополнительного разбавления пробы. В то же время в спектре, полученном с использованием новой линейки (см. рис. 3, б, в), молекулярные пики четко разделены и их интенсивность значительно ниже, что позволяет анализировать пробу без дополнительного разбавления.

При обработке спектров исследовали возможность использования других пиков (529,29 нм; 529,69 нм; 529,86 нм) молекулярной полосы CaF для определения фтора. Первый пик молекулярной полосы CaF с длиной волны 529,11 нм был выбран как оптимальный для построения градуировочной зависимости и проведения измерений. Кроме того, изучили возможность применения линии Са в качестве внутреннего стандарта: результаты показали неэффективность его использования, что подтверждается литературными данными [1, 3, 10]. При проведении измерений использовали минимальное время экспозиции 5 мс.

Применение дополнительной линейки позволило построить градуировочный график (рис. 4) без введения модификатора, описанного в работах [2, 3], и без использования линий сравнения.

На рис. 5 приведены фрагменты спектров четырех СО, используемых для градуировки, в области первого канта молекулярной полосы CaF

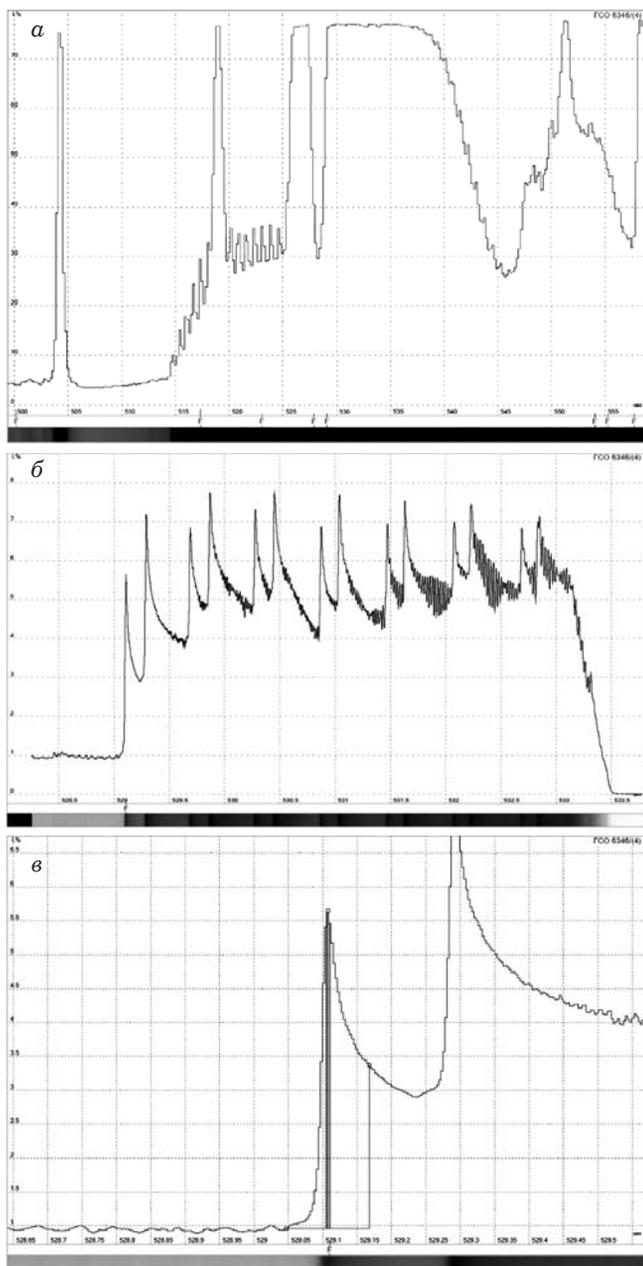


Рис. 3. Фрагменты спектра СО ГСО 6346–92 с содержанием фтора 47,63 %, зарегистрированные с помощью спектрометра «Колибри-2» (а), дополнительной линейки БЛПП-369 (б); в — первый кант молекулярной полосы CaF (529,11 нм)

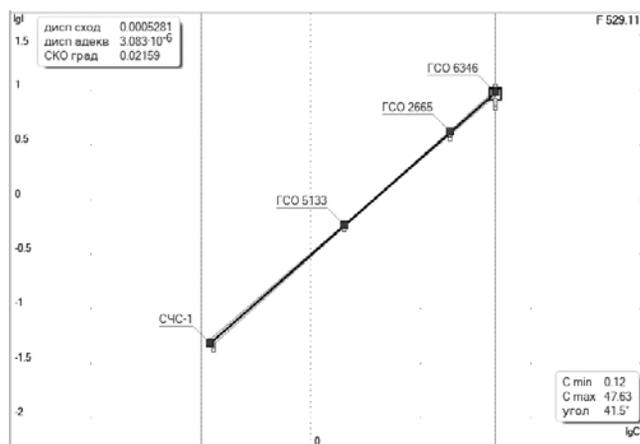


Рис. 4. Градуировочный график для определения фтора, построенный с использованием четырех СО

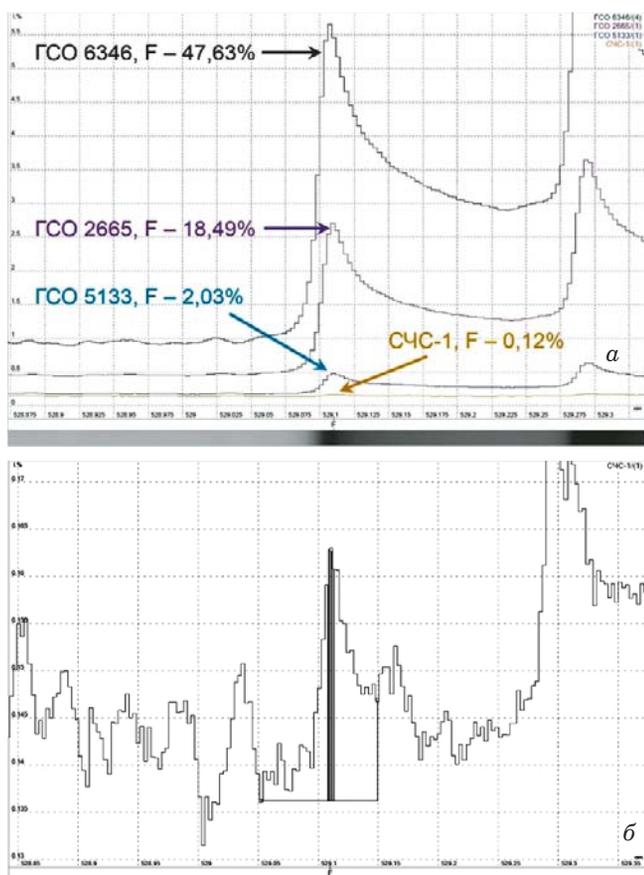


Рис. 5. Фрагменты спектров четырех СО с различным содержанием фтора в области первого канта молекулярной полосы CaF (529,11 нм) (а) и фрагмент спектра СО СЧС-1, содержащего 0,12 % F (б)

(529,11 нм). Видно, что при выбранных режимах работы прибора предел обнаружения фтора достаточно высокий, порядка 0,1 %. С другой стороны, имеется значительный запас по максимально определяемой концентрации фтора. Так как задачей был анализ проб флюорита, содержание фтора в которых, как правило, значительно, для нас более важна возможность проведения измерений в диапазоне высоких концентраций без дополнительного разбавления пробы.

Целью работы было определение фтора в пробах флюорита (CaF_2) месторождения «Кулановское». После построения градуировочного графика проанализировали 202 порошковые пробы флюорита с размером зерен менее 100 мкм. Интервал определяемых содержаний фтора в образцах флюорита (от 0,2 до 40 %) укладывается в линейный динамический диапазон построенного градуировочного графика, что позволяет получать достоверные результаты определения фтора. При необходимости определения более низких содержаний фтора можно понизить предел обнаружения изменением режима работы прибора, например, увеличением времени минимальной экспозиции.

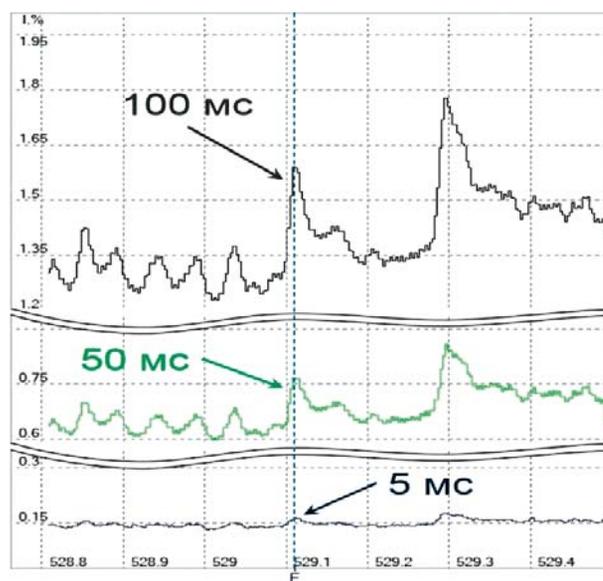


Рис. 6. Фрагменты спектров СЧС-1 в области 529,11 нм, зарегистрированных при различном времени экспозиции

Для уменьшения предела обнаружения фтора мы провели эксперимент по изменению режима регистрации спектра: были зарегистрированы спектры СО СЧС-1 с различным временем экспозиции (рис. 6). При увеличении времени экспозиции наблюдалось значительное увеличение интенсивности сигнала (и естественно, увеличение интенсивности фона), которое с вычетом фона составило: для 50 мс — 5,3 раза и для 100 мс — 11,7 раз. Таким образом, можно понизить предел обнаружения фтора на порядок величины, изменяя только время экспозиции.

Исследовали также влияние добавления оксида кальция на интенсивность сигнала при анализе проб флюорита. Для того чтобы связать весь фтор в соединение CaF, просыпку проб осуществляли одновременно с просыпкой CaO (осч) с двух транспортерных лент. Оксид кальция добавляли к навеске пробы в соотношении 1:1 (по массе) для того, чтобы перевести как можно больше фтора в CaF. На рис. 7 показано, как меняется интенсивность канта полосы CaF при просыпке пробы с добавлением CaO. Видно, что для получения максимально интенсивного канта полосы CaF предпочтительно вводить избыток кальция.

Таким образом, показано, что использование новой линейки с рабочим спектральным диапазоном 528 – 536 нм в спектрометре «Гранд-Поток» позволяет получать спектры с достаточной интенсивностью для определения фтора по канту молекулярной полосы CaF 529,11 нм.

Интеграция новой линейки также позволила увеличить верхнюю границу определяемых содержаний фтора по сравнению с существующими методиками без использования разбавления

пробы. Экспериментально подтверждено, что можно понизить предел обнаружения фтора путем увеличения времени экспозиции.

При проведении измерений необходимо добавление только оксида кальция в достаточном для полного связывания фтора количестве и не требуется добавок буферных смесей. Полученные результаты показывают, что использование дополнительной линейки упрощает и ускоряет проведение анализа фторсодержащих проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Под ред. Я. Д. Райхбаума. — Новосибирск: Наука, 1976.
2. **Чумакова Н. Л., Зарубина О. В., Халбаев В. Л.** Определение фтора в почвах г. Иркутска методом атомно-эмиссионного анализа / Вестник ИрГТУ. 2013. № 1(72). С. 55 – 58.
3. **Шабанова Е. В.** Многомерная обработка спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов. дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Иркутск, 2013.
4. http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view_file.aspx?id=20474 (дата обращения 3.10.2018).
5. **Лабусов В. А.** Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
6. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 19.
7. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бабин С. А.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.
8. **Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А.** Применение малогабаритного спектрометра «Колibri-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
9. <http://www.vmk.ru> (дата обращения 3.10.2018).
10. **Васильева И. Е., Кузнецов А. М., Васильев И. Л., Шабанова Е. В.** Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров / Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 12. С. 1238 – 1248.

REFERENCES

1. Emission spectral analysis in geochemistry / Ya. D. Reichbaum (ed.). — Novosibirsk: Nauka, 1976 [in Russian].

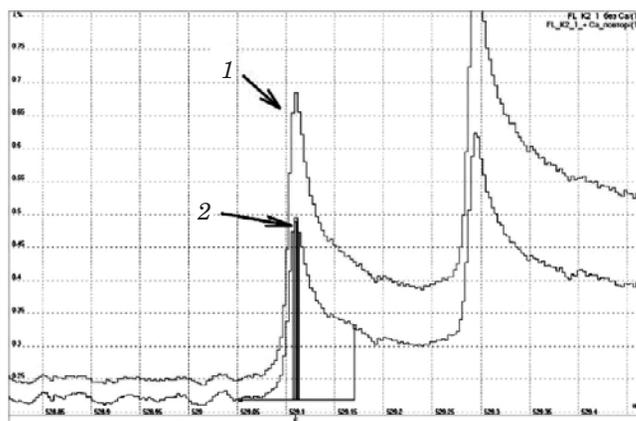


Рис. 7. Фрагменты спектров одной и той же пробы флюорита, полученных с добавлением (1) и без добавления (2) оксида кальция

2. **Chumakova N. L., Zarubina O. V., Khalbaev V. L.** Determination of fluorine in the soils of Irkutsk by the atomic emission analysis method / Vestnik IrSTU. 2013. N 1(72). P. 55 – 58 [in Russian].
3. **Shabanova E. V.** Multidimensional processing of spectral information in arc atomic-emission analysis of natural and technogenic samples. PhD Thesis. — Irkutsk, 2013 [in Russian].
4. http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view_file.aspx?id=20474 (accessed October 3, 2018).
5. **Labusov V. A.** Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-Art / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
6. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** New spectral systems based on MAES analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N. 1. Part II. P. 15 – 19.
7. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasilieva I. E., Shabanova E. V., Babin S. A.** Analytical capabilities of the Grand-Potok spectral complex with scintillation determination of gold and silver content in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].
8. **Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A.** Application of the small-sized “Kolibri-2” spectrometer in atomic emission analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89.
9. <http://www.vmk.ru> (accessed October 3, 2018).
10. **Vasilieva I. E., Kuznetsov A. M., Vasilyev I. L., Shabanova E. V.** Graduating of the methods of atomic emission analysis with computer processing of spectra / Zh. Analit. Khim. 1997. Vol. 52. N 12. P. 1238 – 1248 [in Russian].