

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-86-90

О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ И ВОДНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС

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

¹ ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: german@2k.kz² ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 2 ноября 2018 г.
 Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Исследована возможность модернизации атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск), предназначенного для анализа порошковых проб, в целях его применения для анализа растворов и водных аэрозолей без изменения конструкции системы ввода пробы. Показано, что ее оснащение распылителем (небуляйзером) позволяет определять в водных растворах платиноиды и золото с пределами обнаружения 1 – 5 ppm. Проведен анализ водных аэрозолей, содержащих наночастицы серебра, в режиме сцинтилляций: показано, что можно регистрировать отдельные наночастицы серебра размером около 200 nm и более. Таким образом, установлено, что проведенная модернизация комплекса позволяет использовать его для анализа не только растворов, но и аэрозолей, полученных при электроискровой и лазерной абляции различных материалов, а также для микроанализа объектов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ с прямым вводом порошковых проб в дуговой разряд; метод сцинтилляций; USB-микроскоп; атомно-эмиссионные спектры; временнное разрешение; предел обнаружения; стандартные образцы растворов ионов; градуировочный график; атомные линии; наночастицы.

ON THE POSSIBILITY OF USING “GRAND-POTOK” UNIT WITH MAÉS ANALYZER FOR ANALYSIS OF SOLUTIONS AND WATER AEROSOLS

© German A. Shevelev¹, Lyudmila I. Vasilenko¹,
 Emma N. Kamenskaya¹, Tleuzhan S. Turmagambetov¹,
 Olga M. Pakhorukova¹, Olga N. Kosheleva¹, Nikolai G. Kamenskii²

¹ Center Consulting LLP, Tlendieva 258 V, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: german@2k.kz² Two Kay LLP, Tlendieva 258 V, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

Received October 3, 2018. Revised November 2, 2018. Accepted November 25, 2018.

Modernization of “Grand-Potok” atomic emission complex with MAÉS analyzer (“VMK-Optoélectronika”, Novosibirsk, Russia) first designed for analysis of powder samples is considered in view of the possibility of analysis of solutions and aqueous aerosols avoiding changes in the sample injection. It is shown that upgraded input system equipped with a nebulizer provides determination of platinum and gold in aqueous solutions with detection limits 1 – 5 ppm. Analysis of water aerosols with silver nanoparticles by scintillation method revealed the possibility of detecting separate silver nanoparticles about 200 nm and more. Thus we have demonstrated that modernization of the complex provides the possibility for analysis of solutions and aerosols obtained upon electro-spark and laser ablation of various materials, as well as for microanalysis of the objects.

Keywords: atomic emission analysis with direct injection of powder samples into the arc discharge; scintillation method; USB microscope; atomic emission spectra; time resolution; detection limit; standard solution of ions; calibration graph; atomic lines; nanoparticles.

В настоящее время на рынке аналитического оборудования появились коммерческие приборы

с прямым вводом порошкообразных проб в дуговой разряд и одновременной регистрацией спек-

тров. Лидером в производстве таких приборов является компания «ВМК-Оптоэлектроника». Разработанный ООО «ВМК-Оптоэлектроника» комплекс «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС и прямым введением порошковой пробы в дуговой разряд с помощью установки «Поток» оснащен программным обеспечением «Атом 3.3» для обработки регистрируемых спектров. Система ввода пробы в дуговой разряд по принципу просыпки – вдувания обеспечивает подачу порошковой пробы массой до 150 мг и крупностью не более 100 мкм с транспортерной ленты в дуговой разряд через кварцевую воронку, установленную вертикально вблизи факела дугового разряда. Комплекс «Гранд-Поток» в стандартной комплектации, который был введен в эксплуатацию в компании ТОО «Центр Консалтинг» в 2017 г. специалистами ООО «ВМК-Оптоэлектроника», включает быстродействующий многоканальный анализатор МАЭС с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 (регистрируемый диапазон — 190 – 346 и 390 – 475 нм) и одной линейки БЛПП-2000 (регистрируемый диапазон — 258 – 269 нм). Минимальное время экспозиции составляет 3 мс. Кроме того, по заказу ТОО «Центр Консалтинг» для работы в длинноволновой области спектра был установлен спектрометр «Колибри-2» (регистрируемый диапазон — 480 – 900 нм) [1 – 3], а для определения фтора в области 528 – 536 нм — линейка БЛПП-369М1. Таким образом, наш комплекс «Гранд-Поток» предназначен для определения золота и других благородных металлов методом сцинтилляций в порошковых пробах, вводимых просыпкой – вдуванием в дуговой разряд [4, 5].

Экспериментальная часть. В связи с тем, что в лабораторию поступает достаточно много заказов по анализу растворов, мы попытались модернизировать систему ввода пробы комплекса «Гранд-Поток» без изменения ее конструкции путем введения в приемную воронку для порошковых проб мельчайшего водного аэрозоля из системы распыления (небулайзера). Было опробовано несколько различных систем распыления — от ультразвуковых до компрессорных. В конечном счете была выбрана система распыления компрессорного типа, которая давала аэрозоль с размером частиц от 3 мкм и менее. На рис. 1 показана фотография этой системы, установленной на верхней части установки «Поток» комплекса «Гранд-Поток».

Аэрозоль, который вдували в горловину установки «Поток», проходил через кварцевую воронку: его поток между графитовыми стержнями виден на рис. 2. При этом не наблюдалось отложения конденсата на стенках входной и кварце-

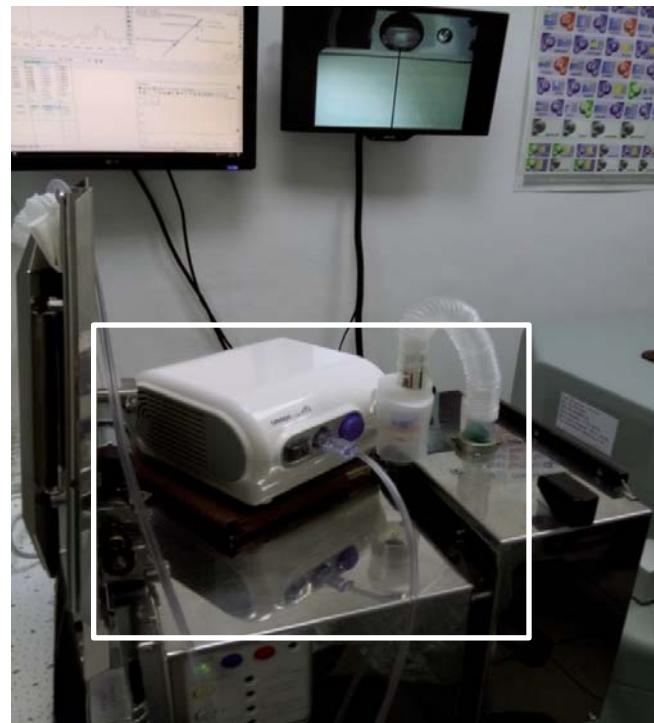


Рис. 1. Фотография компрессорного распылителя, установленного на электродуговой установке «Поток»



Рис. 2. Фотография устройства просыпки – вдувания, через которое в разрядный промежуток вводят водный аэрозоль: 1 — струя водного аэрозоля; 2 — кварцевая воронка, через которую в разрядный промежуток вводят порошковую пробу или аэрозоль; 3 — угольные стержни, между которыми горит дуга

вой воронок. В ходе экспериментов все настройки оставались такими же, как и в стандартном режиме измерений, который был выбран для определения золота и платиновых металлов в порошковых пробах.

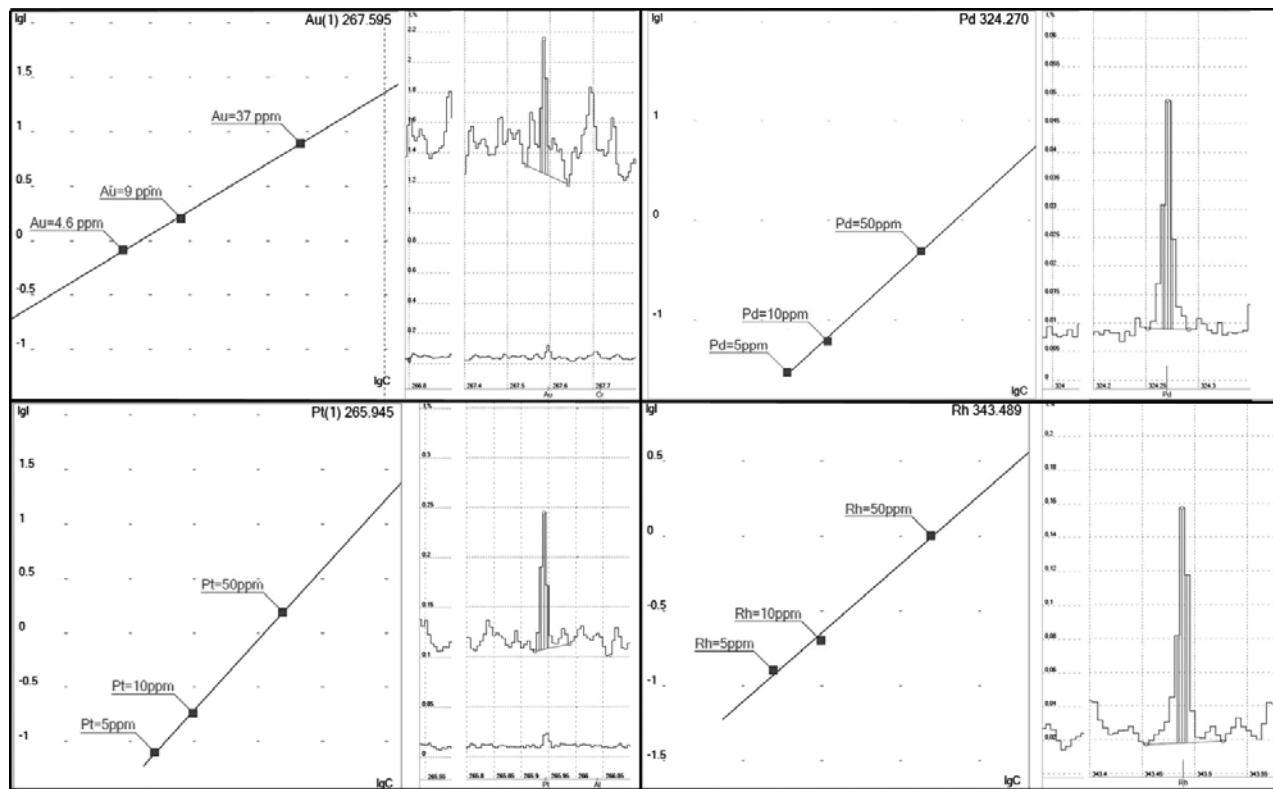


Рис. 3. Временные регистрограммы интенсивности линий Au, Pt, Rh, Pd и градуировочные графики для определения этих элементов, построенные с использованием стандартных растворов ионов металлов

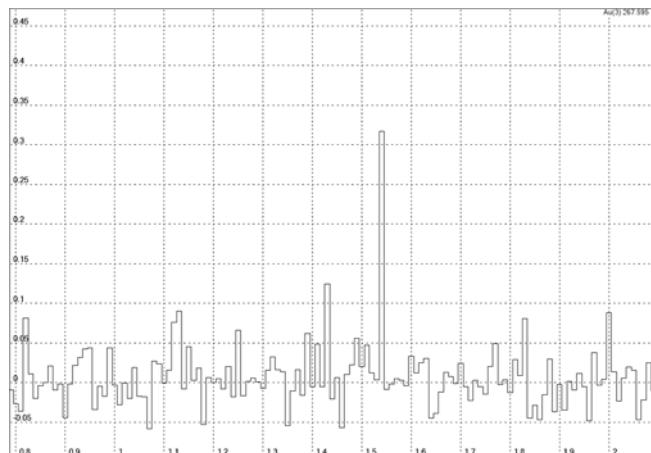


Рис. 4. Временная регистрограмма интенсивности линии Au I 267,595 нм, зарегистрированная для водного аэрозоля выделенных в ультразвуковой ванне частиц угля месторождения «Шоптыколь» (видны сцинтилляции мелких частиц золота)

Результаты и их обсуждение. Для проверки работы системы распыляли бидистиллированную воду. В зарегистрированном спектре во всем диапазоне длин волн не было замечено каких-либо линий. Затем распыляли растворы, содержащие от 1 до 50 ppm платиновых металлов и золота, которые были приготовлены из стандартных растворов ионов металлов. Растворы поочередно вводили в систему ввода с помощью компрессор-

ного распылителя и измеряли интенсивность линий платиновых металлов и золота. Были получены градуировочные зависимости для определения всех платиновых металлов.

На рис. 3 приведены временные регистрограммы интенсивности линий платиновых металлов (10 ppm) и градуировочные графики для определения этих элементов. Пределы обнаружения составляют примерно 1–2 ppm, в случае осмия — 3–5 ppm.

Интерес представляет определение взвешенных в воде аэрозольных частиц в режиме сцинтилляций. Для этой цели были опробованы аэрозоли, полученные путем ультразвукового разделения стандартных геологических проб (200 меш), однако такие пробы не удалось распылить небулайзером, даже если размер частиц составлял порядка 10 мкм. Однако при ультразвуковом разделении порошковых проб угля месторождения «Шоптыколь» удалось создать мелкодисперсный аэрозоль, при распылении которого были зарегистрированы золотые частицы (порядка 10 мкм и менее). На рис. 4 показана временная регистрограмма интенсивности линии золота, зарегистрированная для водного аэрозоля частиц угля (известно, что уголь месторождения «Шоптыколь» содержит золото и серебро [6]). Видно, что интенсивность вспышек Au низкая, а частицы очень мелкие (<10 мкм) и выгора-

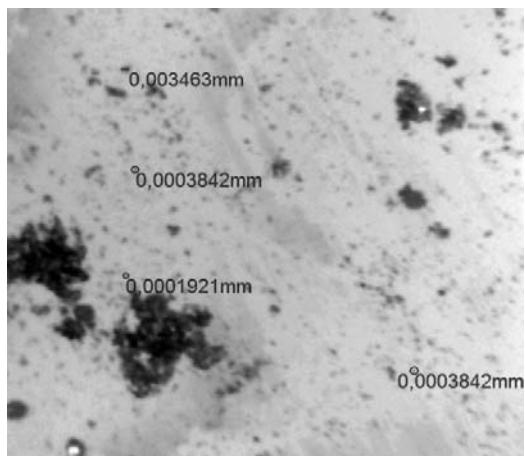


Рис. 5. Фотография наночастиц серебра при увеличении в 2000 раз (кружками отмечены отдельные наночастицы серебра: наименьший размер частиц составляет 192 нм)

ют в течение 5 мс. При этом вспышки золота и серебра не совпадают по времени. Для определения возможности регистрации наночастиц серебра методом сцинтилляций были приготовлены растворы путем анодного растворения серебра в дистиллированной воде.

Известно, что размер частиц серебра в приготовленных таким образом растворах составляет десятки нм. На рис. 5 приведена фотография частиц серебра, выделенных из раствора путем упаривания, при 2000-кратном увеличении. Видно, что отдельные частицы имеют размер около 200 нм. Видны также агрегаты частиц, нанесенных на подложку. Для растворов наночастиц серебра были зарегистрированы временные регистрограммы интенсивности линии Ag I 338,289 нм при выбранных ранее условиях (рис. 6).

На рис. 7 показаны фрагменты этих регистрограмм, на которых можно видеть сцинтилляции, соответствующие отдельным наночастицам серебра и их агрегатам (см. рис. 7, *a*, *b* соответ-

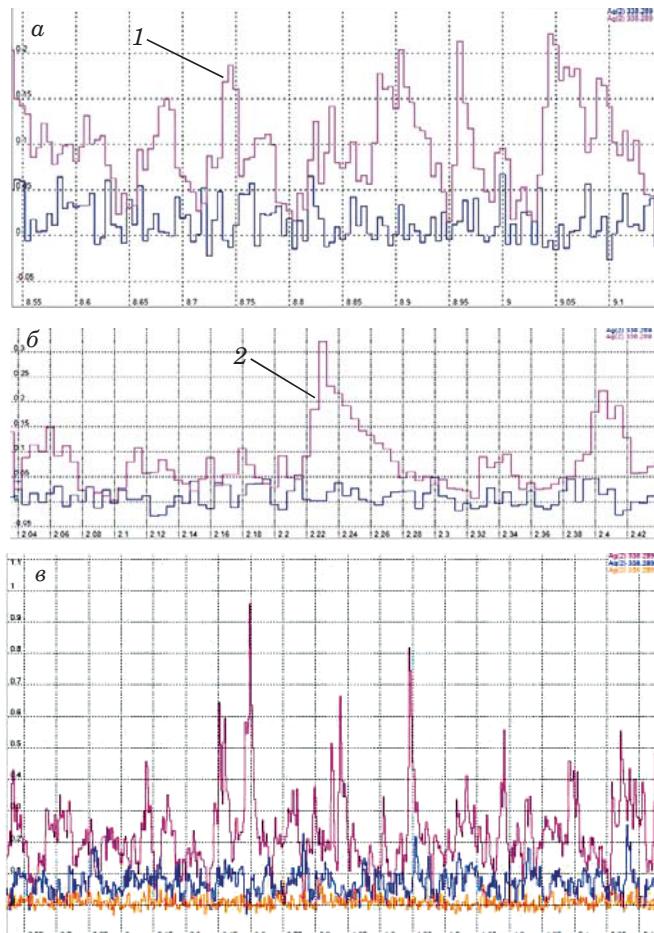


Рис. 7. Фрагменты временной регистрограммы интенсивности линии Ag I 338,289 нм (*a*, *b*): видны сцинтилляции, соответствующие отдельной наночастице серебра (1) и агрегату частиц (2); временная регистрограмма интенсивности линии Ag I 338,289 нм для растворов с различным содержанием серебра (*c*): желтый — анодное растворение Ag в течение 1 мин, синий — 5 мин, коричневый — 30 мин

ственno). По приближенным оценкам содержание наночастиц серебра в исследуемых растворах составляет сотые доли ppm. На основании

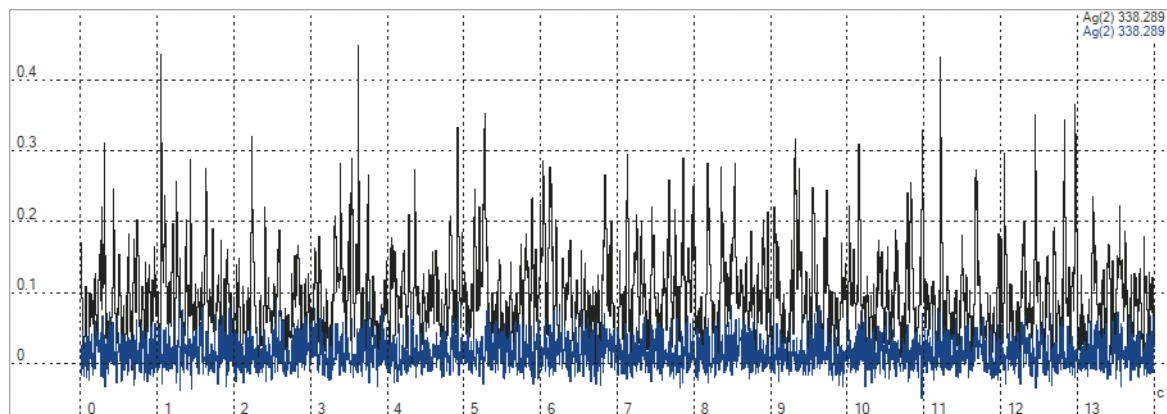


Рис. 6. Временные регистрограммы интенсивности линии серебра в дистиллированной воде (синий) и в воде с наночастицами серебра (черный)

проведенных измерений можно заключить, что метод позволяет определять отдельные наночастицы серебра при их содержании в растворах до 0,03 – 0,02 ppm.

Мы попытались также определить содержание молибдена в природных водах некоторых источников в окрестностях г. Алматы, которое ранее определили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Оценки показали, что предел обнаружения молибдена в растворах составляет порядка 0,1 ppm, что сопоставимо с результатами, полученными ранее методом ИСП-МС.

Таким образом, разработан способ ввода водных растворов в установку «Поток» атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» без изменения его конструкции. При этом на поверхностях приемного устройства «Поток» конденсата не образуется.

Путем анализа модельных растворов, содержащих ионы металлов платиновой группы и золота, показана возможность определения примесей в растворах с пределами обнаружения благородных металлов 1 – 3 ppm в стандартном режиме измерений, предусмотренном для анализа порошков.

При анализе водных аэрозолей угля месторождения «Шоптыколь» методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии зарегистрированы сцинтилляции частиц золота при его содержании 0,007 г/т (результат, приведенный в докладе [6]).

Показано, что в режиме сцинтилляций можно регистрировать отдельные наночастицы серебра размером до ~200 nm и более в водных растворах.

Метод ввода аэрозоля через приемную воронку установки «Поток» может быть использован и для полученных путем электроискрового отбора (например, искровой стенд компании «ВМК-Оптоэлектроника» [7]) или лазерной абляции проб металлических образцов. Это позволяет проводить микронализ полученного аэрозоля (локальный анализ объекта) на уровне десятка мкм и более (в зависимости от диаметра лазерного пучка). Такими объектами могут быть как микрокристаллы, так и монолитные кристаллические и металлические образцы. Можно также изучать распределение элементов как по глубине, так и по поверхности образца.

Для обеспечения многофункциональности комплекса «Гранд-Поток» необходимо оснастить его установками для электроискровой или лазерной абляции, при этом сама установка «Поток» не меняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 101 – 105.
2. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 nm / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 105 – 107.
3. 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 – 20.
4. Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб: особенности выбора прибора и программного обеспечения / Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок, 2016. С. 59 – 61.
5. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.
6. Айбеков К. Ж., Василенко Л. И., Каменский Н. Г. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Тезисы доклада на 25-м Всемирном горном конгрессе, г. Астана, 2018.
7. Шевелев Г. А., Зубкова Е. А., Семочкин В. Е. Применение искрового стенда компании «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа драгоценных металлов / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок, 2012. С. 96 – 98.

REFERENCES

1. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Luminosity and Spectral Resolution of "Grand", "Grand-1500", and STE-1 Spectrometers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 101 – 105 [in Russian].
2. Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A. MAES Analyzers for a Grand Spectrometer with Improved Performance in the Range of 258 – 269 nm / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 105 – 107 [in Russian].
3. 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 – 20 [in Russian].
4. Shabanova E. V., Vasilieva I. E., Labusov V. A., Neklyudov O. A. Scintillation atomic emission analysis of powder samples: features of the instrument and software selection / Proc. of the 16th International Symposium "Application of Analyzers of the MAES in Industry", Novosibirsk, Akademgorodok, 2016. P. 59 – 61 [in Russian].
5. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analytical capabilities of "Grand-Potok" spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].
6. Aibekov K. Zh., Vasilenko L. I., Kamensky N. G., et al. Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / Abstracts of the report at the 25th World Mining Congress, Astana, 2018 [in Russian].
7. Shevelev G. A., Zubkova E. A., Semochkin V. E. Application of the spark console of the company "VMK-Optoeklektronika" for the analysis of precious metals / Proc. of the XII International Symposium "Application of Analyzers of MAES in Industry". Novosibirsk, Akademgorodok, 2012. P. 96 – 98 [in Russian].