Доронина Марина Сергеевна

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗВРАТНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в Государственном научном центре «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Научный руководитель:

кандидат технических наук,

доцент

Барановская Василиса Борисовна

Научный консультант:

член-корр. РАН, доктор химических

наук, профессор

Карпов Юрий Александрович

Официальные оппоненты:

Кубракова Ирина Витальевна, доктор химических наук, заведующая лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)

Тесёлкина Анна Эдуардовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Инновационные металлургические технологии» Национального исследовательского технологического университета "МИСиС".

Ведущая организация: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС»)

Защита диссертации состоится «25» июня 2014 г. в «11.00» часов на заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»: 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОАО «Гиредмет».

Автореферат разослан «23» мая 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат технических наук

М.В. Воробьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность работы</u>. Возвратное металлсодержащее сырье (ВМС) является доступным и перспективным для дальнейшей переработки источником ценных компонентов (цветных, редких, благородных металлов), содержание которых превышает таковое в природном сырье многократно. В то же время переработка вторичного сырья предотвращает его негативное воздействие на окружающую среду.

Аналитический контроль ВМС является важнейшим этапом его переработки, рыночной реализации, трансграничных перевозок. стоимость кардинально содержания зависит не только OT компонентов, но и от наличия сопутствующих, примесных и токсичных элементов. Аналитическую задачу усложняют такие особенности ВМС как многокомпонентный и нестереотипный состав, неоднородность проб, отсутствие адекватных стандартных образцов состава. При этом к методам анализа ВМС предъявляются высокие требования по чувствительности, экспрессности, универсальности, многоэлементности, точности.

В арсенале аналитиков такой высокочувствительный, многоэлементный, производительный и гибкий метод, позволяющий получать точные результаты при определении микро- и макроконцентраций элементов в объектах сложного состава есть. Этими характеристиками обладает метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Этот метод применяется для анализа всех видов ВМС, однако акцент большинства работ сделан на определении только благородных металлов. Комплексное изучение вторичных металлсодержащих объектов носит эпизодический характер и методически не оформлено.

Аналитические характеристики АЭС-ИСП являются серьезными предпосылками для решения проблемы унификации многоэлементного анализа ВМС. Однако надо принять во внимание необходимость решения

методических задач, обусловленных широким диапазоном содержаний определяемых элементов (от 10^{-4} до 40 % масс.), необходимостью очистки сигналов аналитических искомых элементов OT матричного И межэлементного воздействия, обеспечения условий возбуждения атомов более 25 элементов одновременно и учета еще множества факторов, влияющих на определение аналитов. Решение этой комплексной задачи наряду с разработкой конкретных методик анализа предопределяет разработку общего методического подхода к многоэлементному анализу ВМС, включающего как прямое определение искомых элементов, так и комбинирование инструментального подхода к анализу с предварительным отделением мешающих элементов.

<u>Цель работы.</u> Исследование особенностей возвратного металлсодержащего сырья как объекта анализа, разработка общего методического подхода к многоэлементному анализу ВМС, исследование аналитических возможностей метода АЭС-ИСП применительно к анализу ВМС, разработка многоэлементных универсальных методик определения ценных, сопутствующих и токсичных компонентов в ВМС.

В рамках поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

- изучение особенностей ВМС как объекта анализа;
- выбор условий анализа ВМС методом АЭС-ИСП: спектральных линий, параметров и настроек прибора, влияющих на интенсивность аналитического сигнала, способов обработки результатов и др.;
- изучение влияния матричных компонентов ВМС (Al, Cu, Fe, Ni) на результаты прямого АЭС-ИСП определения примесных элементов, исследование возможностей по устранению и/или учету влияния мешающих элементов;
- выбор способа подготовки проб BMC, позволяющего достичь полного растворения пробы без потери определяемых элементов;

- исследование возможностей группового концентрирования токсичных элементов сорбционного отделения As, Bi, Sb, Se, Te с помощью S,N- содержащих комплексообразующих гетероцепных полимерных сорбентов и выделения As, Cd, Se, Te с помощью гидроксидов металлов;
 - оценка метрологических характеристик разработанных методов;
- разработка и аттестация прямых атомно-эмиссионных и сорбционноатомно-эмиссионных с индуктивно связанной плазмой методик анализа конкретных видов ВМС на содержание ценных, сопутствующих и токсичных элементов.

Научная новизна.

Исследованы и охарактеризованы основные виды возвратного металлсодержащего сырья. Выявлены его особенности – многокомпонентность, переменный химический состав, неоднородность.

Показано, что АЭС-ИСП является универсальным методом анализа, потенциально пригодным для анализа практически всех видов ВМС.

Выявлено и оценено влияние матричных элементов ВМС на результаты прямого АЭС-ИСП определения примесных элементов.

Исследованы возможности и предложены пути устранения и/или учета влияния мешающих элементов.

Предложен и разработан способ группового отделения и концентрирования токсичных элементов из растворов ВМС с помощью S,N-содержащих комплексообразующих гетероцепных полимерных сорбентов и гидроксидов металлов.

Практическая значимость.

- 1 Выбраны условия анализа ВМС, позволяющие одновременно определять ценные, сопутствующие и токсичные элементы.
- 2 Систематизированы полученные экспериментальные данные по матричному эффекту при определении примесей в ВМС.
- 3 Получен массив данных по сорбции As, Bi, Sb, Se, Te S,Nсодержащими комплексообразующими гетероцепными полимерными

сорбентами и выделению As, Cd, Se, Te с помощью гидроксидов металлов (Fe, Mg, La) из растворов ВМС.

4 Разработаны методики:

- многоэлементного прямого атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения ценных, сопутствующих и токсичных элементов (Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn) в ВМС с улучшенными метрологическими характеристиками;
- сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения токсичных элементов (As, Bi, Sb, Se, Te) в ВМС после концентрирования на S,N-содержащих комплексообразующих гетероцепных полимерных сорбентах;
- сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения токсичных элементов (As, Cd, Se, Te) в ВМС после выделения на гидроксидах металлов (Fe, Mg, La).

Положения, выносимые на защиту.

- 1 Результаты изучения особенностей ВМС как объекта анализа и потенциальных возможностей АЭС-ИСП в качестве универсального метода анализа ВМС.
- 2 Общий методический подход к АЭС-ИСП анализу различных видов ВМС.
- 3 Результаты изучения влияния мешающих компонентов при анализе ВМС методом АЭС-ИСП, способы его учета и устранения.
- 4 Результаты изучения условий группового сорбционного концентрирования As, Bi, Sb, Se, Te на S,N-содержащих гетероцепных комплексообразующих сорбентах и группового выделения As, Cd, Se, Te на гидроксидах металлов (Fe, Mg, La).
- 5 Аттестованная методика многоэлементного прямого АЭС-ИСП определения ценных, сопутствующих и токсичных элементов в ВМС.

6 Аттестованные методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения токсичных элементов в ВМС.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на Всероссийской конференции ПО аналитической спектроскопии международным участием (г. Краснодар, 23-29 сентября 2012 III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием 2-7 октября 2011 г.), (г. Краснодар, XIIмеждународном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (г. Новосибирск, 14-16 августа 2012 г.).

<u>Публикации.</u> По материалам работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 тезисов докладов:

<u>Структура и объем работы</u>. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-5), выводов, списка литературы из 137 наименований. Объем диссертации 134 стр. текста, содержит 6 рисунков, 27 таблиц, 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Обобщены и изучены литературные и нормативные источники ПО аналитическому контролю возвратного металлсодержащего сырья. Показано, что метод АЭС-ИСП является перспективными ДЛЯ одновременного определения цветных, BMC. токсичных благородных металлов В Рассмотрены И проанализированы особенности и способы предварительной химической подготовки проб BMC, числе способы сорбционного TOM концентрирования отдельных элементов ВМС. На основании проведенного литературного обзора выбраны объекты и направления исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Аппаратура, реактивы и материалы, объекты исследования

возможностей метода АЭС-ИСП Исследование проводили на 6300 спектрометре iCAP (Thermo Electron США). Для Corp., идентификационного анализа проб использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией ARL Optim'X (Thermo Techno Scientific, Швейцария). Дополнительно для проведения сравнительных анализов и контроля правильности полученных результатов использовали атомноэмиссионный дифракционный спектрограф ДФС-8, оснашенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) («ВМК-Оптоэлектроника», Россия), атомно-абсорбционный спектрометр Z-3030 (Perkin-Elmer, CIIIA).

В работе использовали многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства High Purity Standards (США); азотную кислоту марки «о.с.ч.» по ГОСТ 11125; хлористоводородную кислоту марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14261; серную кислоту марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14262, фтористоводородную кислоту марки «х.ч.» по ГОСТ 10484.

Для отделения и концентрирования токсичных элементов (ТЭ) использованы полимерные S- и S,N-содержащие гетероцепные сорбенты, полученные реакцией тиометилирования полиаминов; растворы гидроксидов металлов (железа, магния, лантана).

В качестве объектов исследования выбраны образцы возвратного металлсодержащего сырья, наглядно отражающие химический состав такого вида сырья и наиболее пригодные для разработки методического подхода:

- лом изделий электронной техники («электронный лом»);
- промежуточные продукты и отходы производства ЗФ ГМК «Норильский никель» (никелевый шлам, отвальные хвосты);
- отходы металлургического производства заводов по переработке руд цветных металлов г. Владикавказа (отходы хвостохранилища Мизурской

горно-обогатительной фабрики Садонского горного комбината (МИЗУР) и завода «ЭЛЕКТРОЦИНК» (ЭЦ)).

Данные проведенного предварительного обзорного рентгенофлуоресцентного анализа показали, что содержание определяемых элементов колеблется от 0,0003 % масс. до 40 % масс. и даже выше в зависимости от вида ВМС, что представляет собой определенные трудности для унифицирования АЭС-ИСП анализа.

Общий методический подход к многоэлементному анализу ВМС

Разработка методического подхода осуществлялась с учетом ограничений метода (спектральных и ионизационных помех) и особенностей объекта.

Методический подход включает проведение предварительного рентгенофлуоресцентного изучения состава проб, выбор условий АЭС-ИСП анализа, изучение аппаратурных возможностей, исследование аналитических характеристик прямого многоэлементного анализа ВМС, поиск способов очистки аналитического сигнала от мешающего воздействия матричных и интерферирующих элементов, сорбционное концентрирование отдельных элементов и метрологическую обработку результатов.

Предварительный обзорный рентгенофлуоресцентный анализ является не только необходимым этапом данной научно-исследовательской работы, но и источником получения исходной информации о содержании матричных и сопутствующих элементов в ВМС для дальнейшего применения метода АЭС-ИСП в практической деятельности.

Такой методический подход к анализу можно представить в виде алгоритма процесса (рис. 1).

Таким образом, исследование и разработка метода АЭС-ИСП применительно к анализу ВМС состоит из трех этапов.

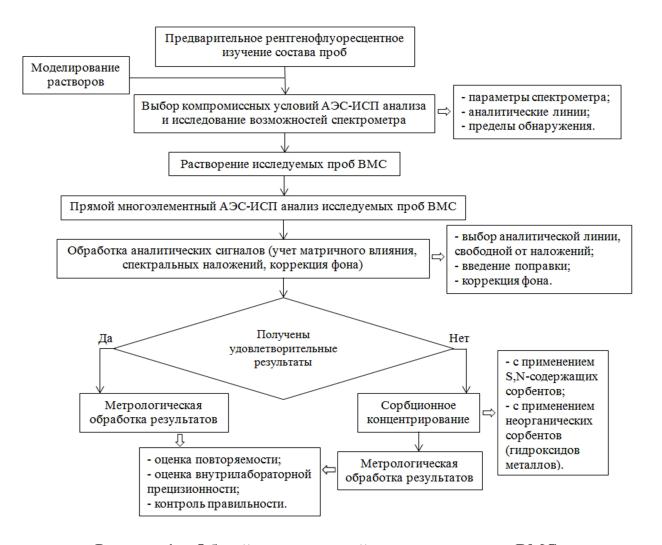


Рисунок 1 – Общий методический подход к анализу ВМС.

Первый этап исследования и разработки метода анализа ВМС посвящен исследованию аналитических возможностей метода АЭС-ИСП применительно к прямому одновременному определению ценных компонентов в возвратном металлсодержащем сырье, в том числе изучению возможных влияний макрокомпонентов на аналитические сигналы примесей и определению способов учета и минимизации этих влияний. Для этого необходимо решить следующие задачи:

- 1) Выбрать компромиссные условия проведения анализа;
- 2) Выбрать аналитические линии, оценить пределы обнаружения и выявить потенциальные мешающие влияния в пределах разрешающей способности спектрометра;
 - 3) Оценить влияния матричных элементов на определяемые примеси;

- 4) Оценить нижние границы определяемых содержаний;
- 5) Выбрать подходящие способы пробоподготовки ВМС для последующего одновременного многоэлементного определения состава.

На втором этапе, если прямым методом АЭС-ИСП не удается решить все проблемы определения низких содержаний токсичных элементов, необходимо разработать способы отделения и концентрирования токсичных возвратном металлсодержащем элементов В сырье, позволяющие минимизировать спектральные влияния матричных и сопутствующих компонентов пробы и определять достаточно низкие содержания. На данном этапе исследование способов планируется двух отделения концентрирования токсичных элементов: сорбционное концентрирование с применением S,N-содержащих сорбентов и гидроксидов металлов. При разработке способов отделения и концентрирования токсичных элементов для выбранных объектов анализа необходимо исследовать следующее:

- 1) Зависимость степени извлечения ТЭ от кислотности раствора, а также влияние солевого фона;
 - 2) Кинетику извлечения ТЭ;
- 3) Селективность сорбентов избирательность сорбента по отношению к матричным и сопутствующих компонентам проб;
- 4) Влияния сопутствующих компонентов пробы, перешедших в сорбционный концентрат, на результаты определения ТЭ;
 - 5) Продолжительность процесса разложения.

Третий (заключительный) этап включает в себя разработку методик атомно-эмиссионного анализа индуктивно плазмой c связанной применительно к исследуемым объектам и их метрологическую оценку. Необходимо разработать методику прямого одновременного определения цветных, редких, токсичных и благородных металлов в возвратном металлсодержащем сырье; методику определения токсичных элементов с применением методов сорбционного концентрирования, в том числе при S,N-содержащих сорбентов сорбентов помощи И неорганических

(гидроксидов металлов). Оценку метрологических характеристик проводят в соответствии с Рекомендациями по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010.

Исследование аналитических возможностей и методические особенности АЭС-ИСП применительно к прямому одновременному определению ценных компонентов в ВМС

Выбор условий анализа и аналитических линий

Для одновременного определения большого количества элементов (Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Zn) необходимо найти компромиссные условия, при которых величина отношения аналитического сигнала определяемых элементов к фону (сигнал/фон) будет максимальной для большинства элементов

В работе выделены три основных фактора, влияющих на интенсивность аналитического сигнала (мощность генератора, скорость распылительного потока аргона, высота радиального наблюдения), и с помощью методов планирования эксперимента выбраны их оптимальные значения. В результате выбраны следующие рабочие условия проведения исследований (таблица 1).

Таблица 1 – Рабочие условия проведения исследований

Параметр	Значение
Мощность генератора, Вт	1350
Частота плазменного генератора, МГц	27,12
Скорость плазмообразующего потока аргона, л/мин	12
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0,5
Скорость распылительного потока аргона, л/мин	0,80
Высота радиального наблюдения, мм	12
Время измерения, с	30
Время интегрирования сигнала:	
1-я щель, с	10
2-я щель, с	5

В ходе работы на основании справочника спектральных линий и библиотеки программного обеспечения АЭС-ИСП спектрометра iCAP 6300 выбрано по несколько аналитических линий для каждого определяемого элемента. В связи со сложностью и нестереотипностью состава ВМС для определения элементов, находящихся В пробах на низком уровне содержаний, выбраны наиболее интенсивные аналитические линии, свободные от спектральных наложений; для определения макроэлементов – менее интенсивные аналитические линии, что обеспечивается возможностями прибора, спектральный диапазон которого составляет 166 – 847 нм. В случаях, когда не удается выбрать аналитическую линию свободную от спектральных помех, используют линии, для которых влияния матричных компонентов могут быть скорректированы. Для выбранных спектральных линий оценены пределы обнаружения по 3S-критерию. Пределы обнаружения элементов составляют от 10^{-4} до 10^{-1} мкг/мл (таблица 2). Таким образом, получена опорная информация для дальнейшего исследования границ определяемых содержаний в реальных пробах ВМС.

Оценка влияния матричных и интерферирующих элементов

В работе выявлены элементы — потенциальные интерференты, присутствие которых в анализируемых растворах может оказывать влияние на аналитические сигналы определяемых элементов. Спектры сопутствующих элементов, присутствующие в растворах проб ВМС, могут перекрывать аналитические линии определяемых элементов или изменять величину фона, на котором необходимо выделить и зарегистрировать аналитический сигнал. В случае выявленных спектральных наложений необходимо использовать спектральные линии, свободные от наложений, или проводить корректировку фона аппаратурным способом.

Так как большинство проб ВМС характеризуются высоким содержанием Сu, Fe, Ni, Al, оценивали влияние этих макрокомпонентов на аналитический сигнал определяемых элементов. Для этого был приготовлен ряд модельных растворов, содержащих переменное количество

определяемых элементов (0,1-10 мкг/мл) и переменное количество матричных (от 50 мкг/мл до 2 мг/мл).

Оценивали влияние различных количеств матричных элементов на интенсивность излучения аналитической линии за вычетом фона.

Присутствие меди с концентрацией 1000-2000 мкг/мл приводит к занижению интенсивности аналитических сигналов As, Cd, Ge, In, Te, Y на 5-7 %, Bi на 30 %; завышению интенсивности аналитических сигналов Pd на 7-15 %, Zn на 10-15 %. Интенсивность аналитических сигналов Pb повышается на 15 % уже при содержании меди 100 мкг/мл и возрастает до 35 % при содержании меди 1000 мкг/мл. Медь при концентрации до 2000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов Au, Co, Cr, Ga, Mn, Mo, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, V.

Присутствие никеля с концентрацией 1000 мкг/мл приводит к занижению интенсивности аналитических сигналов As, Cd, Cr, Mn, Mo, Te, Ti на 15 %, Y, Co, Ge, Sc на 5 %; завышению интенсивности аналитических сигналов Pb, Pt на 12 %, Sn более чем на 20 %. Интенсивность аналитических сигналов Zn повышается на 12 % уже при содержании никеля 100 мкг/мл и возрастает до 40 % при содержании никеля 1000 мкг/мл. Никель при концентрации до 1000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов Au, Bi, Ga, In, Pd, Sb, Se, Sr, V.

Присутствие алюминия с концентрацией 1000 мкг/мл приводит к занижению интенсивности аналитических сигналов In на 5 %; завышению интенсивности аналитических сигналов Au, Pt на 5 %, Se на 30 %. Интенсивность аналитических сигналов Pb, Мо повышается на 15 % уже при содержании алюминия 100 мкг/мл и возрастает до 35-40 % при содержании алюминия 1000 мкг/мл. Алюминий при концентрации до 1000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов As, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Mn, Pd, Sb, Sc, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn.

Присутствие железа с концентрацией 1000-2000 мкг/мл приводит к занижению интенсивности аналитических сигналов As, Ga, Mo, Se, Te, Y на

5-7 %, Sn на 10 %; завышению интенсивности аналитических сигналов Au на 5 %, Pt на 10-15 %, Ge, Pb на 20 %. Железо при концентрации до 2000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов Bi, Cd, Co, Cr, In, Mn, Pd, Sb, Sc, Sr, Ti, V, Zn.

Таким образом, при выполнении анализа конкретных проб ВМС необходимо учитывать присутствие указанных мешающих и матричных элементов, применяя следующие способы: выбор альтернативной аналитической линии, свободной от наложений, коррекция фона или введение поправки в результаты анализа. Первый и самый доступный способ учета влияния мешающих и матричных элементов — выбор альтернативной аналитической линии, свободной от наложений (таблица 12).

В том случае, когда не удается найти линию полностью свободную от спектральных наложений, необходимо введение поправки в результаты анализа. Для этого из аналитического сигнала определяемого элемента в пробе вычитается сигнал на линии аналита от матричного элемента, соответствующего его содержанию в растворе пробы.

Величина поправки ($C_{\text{попр.}}$) рассчитана следующим образом:

$$C_{\text{попр.}} = \frac{C'_{\text{опр.эл.}}}{C_{\text{матр.эл.}}} \cdot C_{\text{матр.эл. в пробе}}, \tag{1}$$

где $C'_{\text{опр.эл.}}$ — «ложное» содержание определяемого элемента, установленное при введении в плазму стандартного раствора, содержащего только матричный элемент (с концентрацией 1000 или 2000 мкг/мл), мкг/мл;

 $C_{\text{матр.эл.}}$ — содержание матричного элемента в стандартном растворе, введенном в плазму, мкг/мл;

С_{матр.эл. в пробе} — содержание матричного элемента в растворе анализируемой пробы, мкг/мл.

При содержании в анализируемой пробе нескольких матричных элементов, оказывающих влияние на аналитический сигнал определяемых элементов, $C_{\text{попр.}}$ рассчитывается для каждого матричного элемента. И из полученного аналитического сигнала определяемого элемента вычитается суммарное значение рассчитанных $C_{\text{попр.}}$.

Коррекцию фона осуществляют аппаратурно с использованием программного обеспечения спектрометра iCAP 6300, когда интенсивность фона измеряем в окрестностях аналитической линии и интерполируем величину фона на центр линии, а затем это значение автоматически вычитается из интенсивности на длине волны максимума аналитической линии.

В работе проведена оценка границ определяемых содержаний (пределов определения) искомых микрокомпонентов по каждой спектральной линии для конкретных объектов анализа.

Сложность этой задачи состоит в том, что для каждого объекта анализа возвратного металлсодержащего сырья пределы определения могут значительно отличаться в связи с различным соотношением компонентов (наличием то одних, то других матричных элементов с изменяющейся концентрацией, или их различных сочетаний).

Для оценки пределов определения готовили модельные растворы, по матричному составу идентичные анализируемым пробам, содержащие 1000 мкг/мл Сu, 200 мкг/мл Fe, 600 мкг/мл Ni для никелевого шлама; 200 мкг/мл Al, 1500 мкг/мл Fe для отвальных хвостов; 50 мкг/мл Al, 700 мкг/мл Fe для отвалов, содержащих продукты переработки свинцовоцинковых руд Садонского свинцово-цинкового комбината (ЭЦ); 100 мкг/мл Al, 200 мкг/мл Fe для отходов Мизурской горно-обогатительной фабрики (МИЗУР); 1200 мкг/мл Al, 800 мкг/мл Fe, 1500 мкг/мл Cu для электронного лома. Модельные растворы распыляли в плазму и измеряли интенсивности выбранных спектральных линий для определяемых элементов.

В таблице 2 приведены пределы определения (нижние границы определяемых содержаний), рассчитанные в данной работе по 3S-критерию для 10 параллельных измерений приготовленных модельных растворов.

Таблица 2 – Пределы обнаружения и пределы определения

			Предел определения, мкг/мл						
Эле-	Аналити- ческая линия,	обнару- жения,	у- водства ЗФ ГМК го я, «Норильский никель»		металлу го прои	коды ргическо зводства икавказа	Электрон- ный лом		
	НМ	мкг/мл	шлам никелевый	хвосты отвальные	ЭЦ	мизур			
1	2	3	4	5	6	7	8		
Al	396,1	0,006	0,05	1	-	-	-		
	189,0	0,01	0,05	0,02	0,03	0,02	0,08		
As	193,7	0,02	0,08	0,09	0,06	0,03	0,08		
	197,2	0,02	0,12	0,10	0,06	0,03	0,14		
	208,2	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03		
Au	242,7	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02		
	267,5	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,04		
	190,2	0,02	0,07	0,05	0,04	0,05	0,08		
Bi	223,0	0,01	0,08	0,09	0,09	0,05	0,31		
	306,7	0,09	0,14	0,12	0,11	0,12	0,24		
Cd	226,5	0,0006	0,04	0,002	0,002	0,001	0,05		
Cu	228,8	0,001	0,006	0,005	0,003	0,003	0,01		
Co	228,6	0,002	0,008	0,005	0,005	0,004	0,004		
	238,8	0,004	0,05	0,04	0,04	0,02	0,01		
Cr	283,5	0,002	0,06	0,009	0,006	0,005	0,01		
Cr	284,3	0,005	0,08	0,01	0,008	0,008	0,03		
Co	294,3	0,01	0,04	0,12	0,06	0,04	0,11		
Ga	417,2	0,04	0,05	0,15	0,05	0,05	0,12		
Ge	219,8	0,03	0,11	0,16	0,08	0,04	0,28		
Ge	265,1	0,02	0,09	0,14	0,07	0,04	0,17		
In	230,6	0,02	0,35	0,08	0,05	0,03	0,76		
111	325,6	0,05	0,58	0,08	0,07	0,06	1,5		
M	191,5	0,04	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05		
Mn	257,6	0,0006	0,08	0,004	0,003	0,002	0,007		
Mo	202,0	0,002	0,005	0,01	0,007	0,004	0,008		
1010	281,6	0,006	0,03	0,12	0,09	0,09	0,23		
Ni	221,6	0,002	-	-	0,008	0,008	0,02		
111	231,6	0,003	-	-	0,007	0,005	0,05		

Окончание таблицы 2

OKUH	нание таол	ицы 2				,	1		
			Предел определения, мкг/мл						
Эле-	Аналити- ческая линия,	обнару- жения,	Отходы произ- водства ЗФ ГМК «Норильский никель		Отх металлу го прои г. Владі	Электрон- ный лом			
	НМ	мкг/мл	шлам никелевый	хвосты отвальные	ЭЦ	мизур			
1	2	3	4	5	6	7	8		
	216,9	0,04	1,9	0,91	0,72	0,46	2,7		
Pb	220,3	0,01	0,18	0,13	0,10	0,09	1,4		
	261,4	0,09	0,38	0,64	0,28	0,19	1,3		
	324,2	0,04	0,08	0,07	0,05	0,05	0,10		
Pd	340,4	0,02	0,05	0,03	0,04	0,04	0,06		
	360,9	0,05	0,09	0,09	0,09	0,06	0,06		
D4	214,4	0,01	0,02	0,05	0,03	0,03	0,04		
Pt	265,9	0,02	0,08	0,11	0,09	0,05	0,07		
Ch	206,8	0,01	0,02	0,05	0,04	0,03	0,06		
Sb	217,5	0,01	0,05	0,03	0,02	0,03	0,06		
Sc	361,3	0,0003	0,001	0,001	0,0008	0,0009	0,001		
SC	363,0	0,0006	0,002	0,0009	0,0006	0,0006	0,001		
	196,0	0,02	0,04	0,07	0,05	0,04	0,05		
Se	203,9	0,03	0,06	0,17	0,11	0,05	0,22		
	206,2	0,13	0,18	0,49	0,30	0,24	0,89		
Sn	189,9	0,004	0,009	0,06	0,04	0,01	0,05		
511	283,9	0,05	0,10	0,25	0,21	0,09	0,22		
Sr	407,7	0,0001	0,0003	0,004	0,004	0,002	0,006		
51	421,5	0,0004	0,0006	0,007	0,006	0,004	0,009		
	214,2	0,02	0,03	0,14	-	-	0,24		
Te	225,9	0,12	0,27	1,1	-	-	1,5		
	238,5	0,12	0,23	0,32	-	-	0,25		
Ti	323,4	0,002	0,02	0,01	0,01	0,005	0,01		
11	334,9	0,001	0,01	0,005	0,004	0,002	0,008		
V	309,3	0,0003	0,0006	0,0003	0,0006	0,002	0,0006		
•	310,2	0,001	0,002	0,004	0,004	0,005	0,005		
Y	360,0	0,0009	0,004	0,006	0,003	0,002	0,008		
1	371,0	0,0004	0,002	0,002	0,0009	0,0006	0,004		
Zn	206,2	0,001	0,10	0,01	0,008	0,006	0,06		
Z 11	213,8	0,0009	0,16	0,009	0,006	0,005	0,09		

Предварительная подготовка пробы

Главной задачей предварительной подготовки проб для дальнейшего АЭС-ИСП анализа является перевод всего комплекса определяемых элементов ВМС в раствор.

Накопленный опыт по растворению проб ВМС показывает, что преимущества и недостатки есть во всех способах растворения. Однако наиболее рациональными являются способы кислотного растворения.

В работе выбран компромиссный способ растворения ВМС в открытых системах с использованием смеси хлористоводородной и азотной кислот.

Навеску пробы массой 0,2 — 0,5 г растворяют в 40 мл свежеприготовленной смеси хлористоводородной и азотной кислот (3:1) при кипении в течение 40 — 60 мин. Раствор, охлажденный до комнатной температуры, переводят в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают. При таких условиях кремний не растворяется, поэтому раствор отфильтровывают через фильтр «синяя» лента. Для определения высоких содержаний компонентов пробы полученный раствор разбавляют в 25 или 50 раз в зависимости от концентрации определяемых макрокомпонентов.

Также в работе использован способ растворения с использованием фтористоводородной кислоты. В стеклоуглеродный тигель навеску пробы массой 0,15 г, 2-3 мл фтористоводородной кислоты, 2 мл азотной кислоты и 2 мл раствора серной кислоты (1:1), нагревают и выпаривают досуха для удаления паров серной кислоты и избытка Затем добавляют 40 фтористоводородной кислоты. ΜЛ раствора хлористоводородной (1:1), доводят до кипения, охлаждают до комнатной температуры, переводят в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Данный способ позволяет перевести в раствор труднорастворимые соединения, однако этот способ достаточно трудоемкий и продолжительный по времени. Его использование целесообразно только при высоком содержании кремния в анализируемых пробах.

На основе проведенных исследований разработаны методики и проведен анализ «электронного лома»; промежуточных продуктов и отходов производства ЗФ ГМК «Норильский никель» (никелевого шлама, отвальных хвостов); отходов металлургического производства заводов по переработке руд цветных металлов г. Владикавказа: отходов хвостохранилища Мизурской горно-обогатительной фабрики Садонского горного комбината (МИЗУР) и завода «ЭЛЕКТРОЦИНК» (ЭЦ).

Оценку правильности полученных результатов анализа проводили сопоставлением с известными значениями, аттестованными или полученными в результате межметодного эксперимента. Установленные значения были получены методами РФА и АЭС-ДПТ. В таблице 3 приведены результаты анализа пробы никелевого шлама.

Таблица 3 – Результаты анализа никелевого шлама

	Массовая	я доля, %
Элемент	АЭС-ИСП $X_{cp} \pm \Delta^*$, n=4, P=0,95	Результаты анализа ГМК «Норильский Никель»
Al	0,074±0,003	0,083±0,009
As	0,34±0,01	0,35±0,02
Au	$0,046\pm0,002$	$0,043\pm0,003$
Bi	0,017±0,001	$0,013\pm0,003$
Cd	$0,0015\pm0,0002$	$0,0010\pm0,0005$
Со	$0,48\pm0,02$	$0,49\pm0,03$
Cr	$0,013\pm0,001$	$0,017\pm0,004$
Cu	26,7±1,3	25,9±1,1
Fe	5,0±0,2	5,2±0,2
Ga	0,0011±0,0001	0,0015±0,0006
Ge	$0,0065\pm0,0003$	$0,0058\pm0,0009$
In	$0,0026\pm0,0002$	< 0,01
Mn	$0,0023\pm0,0002$	0,0017±0,0004
Ni	15,8±0,7	15,3±0,8
Pb	$0,140\pm0,006$	$0,160\pm0,011$
Pd	1,72±0,06	1,80±0,09
Pt	$0,84\pm0,03$	$0,84\pm0,03$
Sb	0,042±0,002	0,043±0,004
Se	$0,102\pm0,004$	$0,111\pm0,009$

Окончание таблицы 3

	Массовая доля, %					
Элемент	АЭС-ИСП	Результаты анализа				
	$X_{cp} \pm \Delta^*, n=4, P=0.95$	ГМК «Норильский				
	$\Lambda_{\rm cp} \pm \Delta$, II-4, I -0,93	Никель»				
Sn	$0,053\pm0,002$	$0,053\pm0,004$				
Te	$0,104\pm0,004$	$0,108\pm0,009$				
Ti	0,010±0,001	$0,009\pm0,002$				
Zn	Zn 0,0044±0,0003					
* $\Delta = 1,96 \cdot S_r$, где S_r – стандартное отклонение повторяемости.						

По данным таблицы 3 видно, что результаты, полученные методом АЭС-ИСП, удовлетворительно согласуются с результатами, предоставленными ГМК «Норильский Никель». Границы интервала ($\pm \Delta$), в котором погрешность находится с вероятностью P=0,95, для найденных содержаний уже, чем для известных значений содержания элементов. Расчеты показывают, что смещения между найденными и установленными значениями по t-критерию незначимы.

Таким образом, проведенные исследования по прямому АЭС-ИСП анализу показали возможность одновременного определения ценных, сопутствующих и токсичных элементов, таких как Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn в возвратном металлсодержащем сырье с нижней границей определяемых содержаний $10^{-3}-10^{-4}$ % масс. Однако при этом необходимо учитывать факторы, влияющие на правильность анализа, в том числе спектральные и матричные влияния.

В случаях определения низких содержаний (n·10⁻⁴ – n·10⁻⁵ % масс.) токсичных элементов (As, Bi, Cd, Sb, Se, Te) при наличии значительных влияний со стороны сопутствующих компонентов на результаты анализа, необходимо проводить предварительное сорбционное выделение и концентрирование ТЭ.

Применение методов выделения и концентрирования для определения токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье

Важность определения элементов-экотоксикантов возвратном переоценить. металлсодержащем сырье трудно Накопленный массив техногенного сырья на обширных территориях представляет серьезную экологическую опасность – содержащиеся в нем соединения токсичных элементов (ТЭ) оказывают негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду. Так, As, Cd, Sb, Se, Te, Bi и их соединения переменного состава в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Контроль содержания As, Cd, Sb, Se, Te и Bi также необходим при переработке и трансграничных перевозках вторичного сырья и регулируется соответствующими нормативами.

При определении низких содержаний ($n\cdot 10^{-4} - n\cdot 10^{-5}$) % токсичных элементов атомно-спектральными методами возникают серьезные затруднения, связанные с влияниями со стороны не только матричных, но и сопутствующих компонентов.

В таких случаях целесообразно проводить предварительное сорбционное выделение и концентрирование ТЭ.

Сорбционное концентрирование экотоксикантов на полимерных гетероцепных серу, азот-содержащих сорбентах

Предварительные эксперименты по изучению комплекообразующих свойств S,N-содержащих сорбентов показали перспективность их использования для выделения элементов имеющих сродство к сере.

Определяемые экотоксиканты — элементы 15 и 16 подгрупп периодической системы (As, Sb, Bi, Se, Te) обладают этим свойством, что было использовано при выборе сорбентов для группового концентрирования, а именно — серу- и серу,азот-содержащих гетероцепных полимерных сорбентов.

В качестве S-содержащего сорбента в работе использовали полимерный тиоэфир (ПТЭ). Для выбора S,N-содержащего сорбента проведено исследование по степени сорбции аналитов, результаты которого приведены в таблице 4. Для этого исследования использовали модельные растворы, содержащие одинаковое количество (2 мкг/мл) определяемых ТЭ.

Таблица 4 — Степень сорбции аналитов с помощью S,N-содержащих сорбентов (N=2), рассчитанная (в %) по отношению аналита в сорбате и в растворе

Элемент	Сорбент						
	КРН	МТД	ЭДК				
As	12	11	87				
Bi	90	82	~100				
Sb	71	78	90				
Se	77	81	83				
Те	45	Не обнаружено	85				

Разница в эффективности сорбции, предположительно, обусловлена различием в структуре сорбентов. КРН и МТД – полимеры, образованные амидами, в то время как ЭДК образован на основе первичного диамина. Кислород в карбонильной группе мочевины КРН или сера в аналогичной группе тиомочевины МТД влияют на электронную плотность атома азота, изменяя способность к комплексообразованию.

Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны Sсодержащий сорбент ПТЭ и S,N-содержащий сорбент ЭДК.

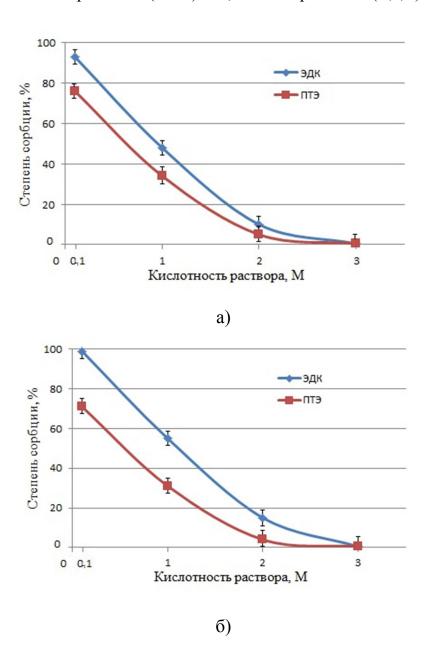
S- и S,N-содержащие комплексообразующие сорбенты содержат в основной цепи чередующиеся метиленсульфидные группы и третичный азот.

Исследование свойств S,N-содержащих сорбентов

Зависимость степени извлечения ТЭ от кислотности раствора

Сорбцию проводили из солянокислых сред в статическом режиме. Время контакта фаз – 60 мин. В условиях данного эксперимента варьировали кислотность раствора от 0,1 до 3 M HCl. Соотношение объема раствора и массы сорбента = 50 мл: 50 мг.

На рисунке 2 показана степень извлечения As (рис. 2a), Bi (рис. 2б), Se (рис. 2в) и Те (рис. 2г) при варьировании кислотности раствора в интервале 0,1 – 3 М HCl S-содержащим (ПТЭ) и S,N – содержащим (ЭДК) сорбентами.



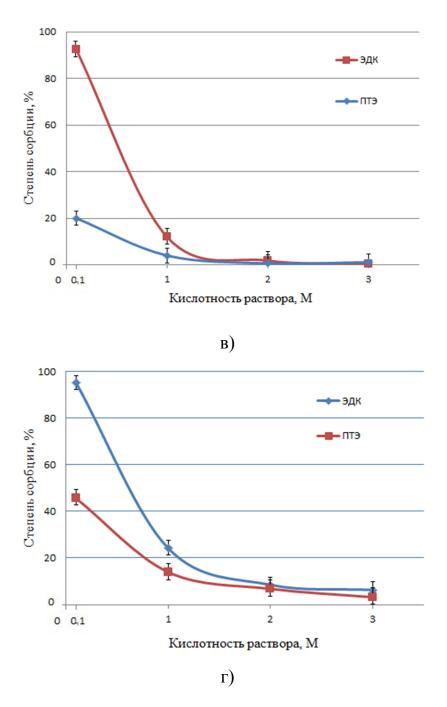


Рисунок 2 — Зависимость степени сорбции ТЭ от типа сорбента и кислотности раствора: а) для мышьяка; б) для висмута; в) для селена; г) для теллура.

Как видно из представленных данных, S,N-содержащий сорбент обладает большей эффективностью по сравнению с S-содержащим. Это связано с промежуточной координацией сорбируемых элементов через азот,

а также большей разветвленностью и, соответственно, увеличенной поверхностью S,N-содержащего сорбента.

Механизм сорбции этими сорбентами — комплексообразование. Согласно теории Пирсона (жестких и мягких кислот и оснований) мышьяк и висмут (например, в виде мышьяковистой кислоты и висмутата в растворе) легко образуют соединения с серосодержащими группами сорбента. Однако в сильнокислой среде происходит частичное разрушение сорбента, образующиеся в таком случае сульфиды мышьяка и висмута нерастворимы в соляной кислоте и теряются.

Аналогичные зависимости наблюдали и для сорбции Se и Te. Уменьшение сорбции теллура с увеличением кислотности раствора связано с тем, что в растворах HCl до ее концентрации 0,8 М преимущественно присутствует форма TeCl₃⁺, а в диапазоне концентраций кислоты от 1 М до 8 М образуется незаряженный комплекс TeCl₄. Уменьшение сорбции селена с увеличением концентрации соляной кислоты может быть связано с восстановлением селена сорбентом, имеющим восстановительные свойства.

Извлечение Sb наиболее эффективно в растворах серной кислоты (0,1 M), что обусловлено сульфидной формой нахождения сурьмы в растворе.

В таблице 5 приведены данные о полноте сорбции As, Se, Te, Bi, Sb сорбентом ЭДК в 0,1 М HCl при температуре 100 °C в течение 60 минут после растворения сорбата в азотной кислоте.

Таблица 5 — Полнота сорбции методом «введено-найдено» по содержанию в сорбате после его растворения

Элемент	As	Bi	Se	Te	Sb
Введено, мкг	50	50	50	50	50
Найдено, мкг	48,6	49,0	47,5	46,5	41
Степень сорбции, %	97	98	95	93	82

Кинетика извлечения ТЭ

Кинетику извлечения аналита изучали путем измерения его содержания в растворе через определенные промежутки времени. Кинетические кривые извлечения аналита S,N-содержащим сорбентом ЭДК приведены на рисунке 3.

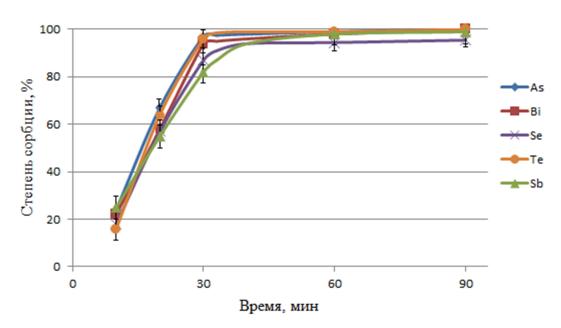


Рисунок 3 – Кинетические кривые извлечения ТЭ S,N-содержащим сорбентом ЭДК

Из рисунка видно, что при использовании ЭДК степень сорбции всех аналитов достигает практически 100 % в течение 60 мин взаимодействия сорбента с раствором.

На основании проведенных исследований разработана методика получения сорбционного концентрата As, Bi, Sb, Se и Те для последующего атомно-эмиссионного определения этих элементов.

Условия получения концентрата:

Сорбент – ЭДК.

Масса сорбента -0,1-0,2 г.

Объем раствора 50 - 200 мл, 0,1 М по HCl.

Статический режим – при перемешивании и нагревании до 100 °C, время контакта фаз не менее 60 мин.

Концентрат отделяют от раствора фильтрованием и растворяют в разбавленной азотной кислоте.

Сорбенты обладают достаточной эффективностью, с помощью S,N-сорбентов можно извлекать десятые доли мкг/мл и менее, что позволит проводить анализ металлсодержащих продуктов возвратного сырья в диапазоне $(n\cdot10^{-5}-n\cdot10^{-1})$ % масс.

Результаты определения As, Bi, Sb, Se, Te в отходах металлургических производств методами АЭС-ИСП и АЭС-ДПТ анализа после сорбции S,Nсодержащим сорбентом ЭДК приведены в таблице 6. Для получения АЭС-ДПТ использовали результатов методом атомно-эмиссионный дифракционный спектрограф ДФС-8, оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (MA3C)фирмы «ВМК-Оптоэлектроника».

Таблица 6 – Результаты анализа сорбционного концентрата

	Массовая доля, %						
Определяемый	АЭС-ИСП,	АЭС-ДПТ,	Аттестованные				
элемент	$\bar{x} \pm 1.96 \cdot S_{\rm r}$	$\bar{x} \pm 1.96 \cdot S_{\rm r}$	значения				
	(n=4, P=0,95)	(n=4, P=0,95)	зпачения				
As	$0,019 \pm 0,001$	$0,020 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,002$				
Bi	$0,0069 \pm 0,0009$	$0,0060 \pm 0,0010$	$0,0065 \pm 0,0012$				
Sb	$0,0094 \pm 0,0014$	$0,0094 \pm 0,0013$	$0,0090 \pm 0,0015$				
Se	$0,015 \pm 0,001$	0.016 ± 0.002	0.015 ± 0.002				
Te	$0,0081 \pm 0,0012$	$0,0075 \pm 0,0011$	$0,0078 \pm 0,0013$				

Из приведенных данных видно, что результаты, полученные методом АЭС-ИСП и АЭС-ДПТ согласуются между собой и с аттестованными значениями. Отсутствие значимых различий результатов, полученных представленными методами при анализе проб из растворов или из твердой фазы после применения группового концентрирования As, Bi, Sb, Se, Te с использованием S,N-содержащих сорбентов, подтверждает эффективность

применения атомно-эмиссионных методов для определения токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье.

Селективность сорбентов

При выборе сорбентов для выделения ТЭ из конкретных сред важнейшим критерием является их селективность. Выбранные сорбенты в предложенных условиях не сорбируют такие компоненты возвратного сырья, как Cd, Pb, Co; частично сорбируют Sn, Ni (степень сорбции не более 20 %) и Fe (степень сорбции ~ 40 %); Cu сорбируется во всем диапазоне кислотности от 0,1 M до 3 M HCl на 80 – 90 %.

Таким образом, задача селективного выделения ТЭ полностью не решена и необходим дальнейший поиск сорбционных систем, в том числе с возможностью выделения и концентрирования Cd, так как его содержание также контролируется наряду с As, Bi, Sb, Se, Te при трансграничных перевозках.

Сорбционное концентрирование экотоксикантов на неорганических сорбентах (гидроксидах металлов)

Так как S,N-содержащие сорбенты не избирательны к меди, что особенно сказывается при анализе медьсодержащего вторичного сырья при высоком (> 80 %) содержании меди, а также не сорбируют кадмий, предложено выделять ТЭ на гидроксидах Fe, La, Mg.

Для отделения от основы и концентрирования As, Se и Te, находящихся в растворе в виде анионов, используют их способность сорбироваться на гидроксидах железа, лантана или композитах на основе гидроксида магния.

К аликвотной части пробы, растворенной в смеси HCl и HNO₃, или модельного раствора добавляли раствор соли сорбента-осадителя, концентрация которого составляла ~ 0.4 мг/мл. Раствор нагревали и проводили выделение гидроокисей железа (pH 3-4), лантана (pH 12) и магния (pH 10) (образуются осадки Fe(OH)₃, La(OH)₃ и Mg(OH)₂) при добавлении раствора NH₄OH до растворения гидроксида меди и появления ярко-синей

окраски аммиаката меди (pH 9-10). После коагуляции осадка гидроокисей сорбат, содержащий мышьяк, кадмий, селен и теллур, отфильтровывали и растворяли в концентрированной хлористоводородной или азотной кислоте.

Условия выделения определяемых элементов на индивидуальных гидроксидах исследовали на модельных растворах, содержащих As, Se, Te, Cd от 0,5 до 3 мкг/мл и Fe, La или Mg от 0,1 до 0,8 мг/мл, в области рН (1 – 14) путем определения концентрации аналита и осадителя в растворе или в фильтрате.

На рисунке 4 приведены результаты осаждения аналитов на гидроксидах железа (а), лантана (б) и магния (в) из хлоридно-азотнокислой среды.

Так как pH начала выпадения гидроксидов железа, лантана и магния — 3, 8 и 8,9 соответственно, изучена сорбция As, Se, Te и Cd в различных диапазонах pH.

Практически полное осаждение мышьяка (рис. 4а) к началу осаждения гидроксида железа связано с тем, что осаждение арсената железа начинается при более низких значениях рН, чем осаждение гидроксида железа. Селениты и селенаты не образуют стабильных форм в растворе и абсорбируются всеми гидроксидами (рис 4 а, б и в). Соосаждение кадмия на обусловлено электростатическим гидроксидах взаимодействием на поверхности сорбента, а также осаждением в форме нерастворимых кадмия гидроксосоединений. Отсутствие сорбции на поверхности гидроксидов железа и магния связано с конкурентной сорбцией анионов в условиях эксперимента. As, Se, Te не образуют нерастворимых соединений с магнием до его осаждения и количественно сорбируются при pH > 8, при этом степень сорбции оксианионов высока за счет образования внутри- и внешнесферных комплексов аналита с гидроксидами.

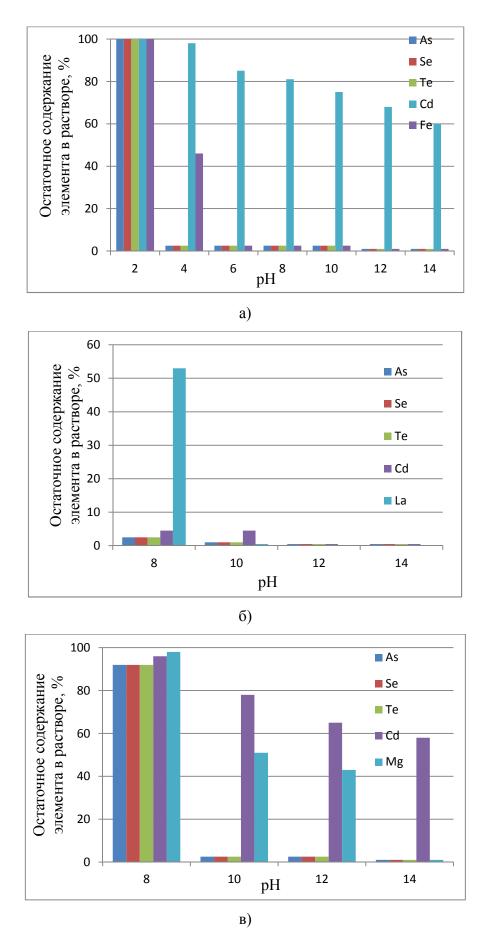


Рисунок 4 – Осаждение токсичных элементов на гидроксидах железа (a), лантана (б), магния (в).

Для количественного группового осаждения As, Se, Te (до 2 мкг/мл) и Cd (до 1 мкг/мл) необходимо от 0,4 до 0,5 мг/мл металла-осадителя (гидроксида железа, магния, лантана).

При исследовании влияний основы — сорбента установлено, что при концентрации металла-осадителя (Mg, La) > 0,5 мг/мл в присутствии магния снижаются сигналы определяемых элементов (As, Se, Te, Cd) примерно на 15 %; спектр лантана частично перекрывает линии As-189,0 нм и Te-214,2 нм, а сигналы линий As-193,7 нм, Se-196,0 нм, Cd-226,5 нм снижает. Влияния Mg и La на результаты учитывают введением поправки или выбором альтернативной линии.

Степень сорбции As, Cd, Se и Te на гидроксидах железа (1), лантана (2) и магния (3) из раствора меди (5 мг/мл) приведена в таблице 7. Определяемые элементы вводили в качестве добавок. Установлено, что сорбция As, Se на оксидах железа, магния и лантана составляет ~95 % и выше, степень сорбции теллура ~90 %. Сорбция Cd на оксиде лантана составляет ~95 % как при использовании модельных растворов, так и при анализе медьсодержащих растворов. В условиях сорбции микросодержаний анионов (0,4-0,8) мкг/мл), удается сорбировать кадмий и на гидроксидах железа и лантана за счет снижения конкурентной сорбции. Ионы меди образуют в аммиачной среде (рН 7-10) водорастворимый аммиакат меди, а комплексные аммиакаты меди не разрушаются в растворе и поэтому не сорбируются на поверхности гидроксосоединений в отличие от оксианионов аналитов. Таким образом, достигается практически полное отделение от меди, оказывающей подавляющее влияние на аналитический сигнал мышьяка других аналитов при атомно-спектральном анализе медьсодержащих растворов.

Таблица 7 – Степень сорбции As, Cd, Se, Te на гидроксидах железа (1), лантана (2) и магния (3)

	Введено		Найдено						
Сорбент	ΤЭ,	As	3	Se	;	Те		Cd	
	мкг/мл	мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%
1	2,0	1,91	95	1,87	93,5	1,69	84,5	1,21	60
2	2,0	1,93	96,5	1,89	94,5	1,84	92	1,90	95
3	2,0	1,99	~100	1,98	~100	1,91	95,5	1,16	58

Показано, что сорбция оксианионов мышьяка, селена и теллура на гидроксидах железа не зависит от их степени окисления (в отличие от метода гидридной генерации с требованием обязательного предварительного восстановления As(V) до As(III) и т.д.); степень сорбции оксианионов высока за счет образования внутри- и внешнесферных комплексов аналита с гидроксидами. Показано, что сорбат легко растворяется в кислотах без потери определяемых компонентов. Метод прост, достаточно хорошо изучен в литературе для мышьяка и опробован на разных объектах. Согласно литературным источникам кадмий также можно выделить на гидроксиде лантана. При атомно-спектральном определении мышьяка, селена и теллура во вторичном сырье этот прием ранее не использовался.

Для проверки правильности полученных результатов проводили сопоставление с результатами атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС), используя атомно-абсорбционный спектрометр Z-3030 (с Зеемановской коррекцией фона) фирмы Perkin-Elmer.

В таблице 8 приведены результаты анализа проб медьсодержащих отходов после осаждения на гидроксиде магния методами АЭС-ИСП и ЭТААС.

Данные таблицы 8 свидетельствуют об отсутствии значимых расхождений между результатами двух аналитических методов.

Таблица 8 – Результаты определения методами АЭС-ИСП и ЭТААС

ПС		$x_{cp} \pm \Delta^*$, массовая доля, % ($n = 10$; $P = 0.95$)				
Проба	Элемент	АЭС-ИСП	ЭТААС			
Продукт	As	0,263±0,013	0,259±0,012			
переработки	Se	0,012±0,001	0,012±0,001			
медных	Те	0,010±0,001	0,012±0,001			
отходов	16	0,010±0,001	0,012±0,001			
Шлам	As	$0,031\pm0,002$	$0,029\pm0,002$			
медного	Se	$0,0066\pm0,0009$	$0,0063\pm0,0008$			
производства	Te	$0,00079\pm0,00014$	$0,00080\pm0,00013$			
Энаитрании	As	$0,0018\pm0,0003$	$0,0017\pm0,0003$			
Электронный лом	Se	$0,00081 \pm 0,00015$	$0,00078\pm0,00014$			
	Te	$0,0022 \pm 0,0003$	0,0023±0,0003			
$^* \Delta = 1,96 \cdot S_r$, где S_r – стандартное отклонение повторяемости.						

Таким образом, показана взаимодополняющая возможность группового выделения As, Se, Te как на гидроксиде железа, так и на гидроксиде магния, а также возможность группового выделения As, Cd, Se, Te на гидроксиде лантана. Выбраны условия выделения, оценено влияние основы сорбента.

Разработанные методики сорбционно-атомно-эмиссионного анализа ВМС позволяют расширить границы аналитической характеризации этого объекта и более полно представить информацию для дальнейшего технологического передела и паспортизации по экологической безопасности.

Разработка методик определения цветных, редких, благородных металлов и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье

На основе проведенных исследований разработаны методики атомноэмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения цветных, редких, благородных металлов и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье.

Правильность анализа контролировали использованием синтетических смесей, метода «введено-найдено», варьированием навески, а также сопоставлением с результатами, полученными другими методами анализа.

Методика прямого АЭС-ИСП определения цветных, редких, благородных металлов и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье

Разработана методика прямого определения Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn в электронном ломе изделий электронной техники; промежуточных продуктах и отходах производства ЗФ ГМК «Норильский никель» (никелевом шламе и отвальных хвостах); отходах металлургического производства заводов по переработке руд цветных металлов г. Владикавказа в интервале от 0,0003 % масс. до 40 % масс.

Разработанная методика позволяет одновременно определять цветные, редкие, благородные металлы и токсичные элементы в возвратном металлсодержащем сырье с высокой чувствительностью и без применения предварительного химического разделения и концентрирования, что способствует расширению круга определяемых элементов, повышению точности и значительно сокращает время проведения анализа. Относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанной методике, составляет для матричных элементов (10 - 40 % масс.) не более 3 %, для сопутствующих (1 - 10 % масс.) составляет 2 - 4 %, а для примесей ($10^{-4} - 1$ %) не более 13 %.

Методики сорбционного АЭС-ИСП определения токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье

Разработаны методики определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Те с использованием предварительного группового концентрирования с применением серу, азот-содержащих сорбентов и гидроксидов металлов. Диапазоны определяемых содержаний токсичных элементов составили $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %.

Оценку метрологических характеристик, а также проверку правильности разработанных методик проводили с использованием метода «введено-найдено», метода варьирования навески, а также сопоставлением

полученных результатов с известными значениями, аттестованными или полученными в результате межметодного эксперимента.

Методика сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения мышьяка, висмута, сурьмы, селена и теллура в возвратном металлсодержащем сырье с применением серу, азот-содержащих сорбентов

Разработана методика определения мышьяка, висмута, сурьмы, селена и теллура в возвратном металлсодержащем сырье после группового концентрирования с применением S,N-содержащего сорбента ЭДК на уровне $n\cdot 10^{-5}$ – $n\cdot 10^{-3}$ массовых долей, %. В ходе метрологической аттестации методики установлено, что относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанной методике, составляет 15-7 %.

Методика сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения мышьяка, кадмия, селена и теллура в возвратном металлсодержащем сырье с применением неорганических сорбентов (гидроксидов металлов)

Разработана экспрессная методика определения мышьяка, кадмия, селена и теллура в возвратном металлсодержащем сырье, включающая сорбцию на гидратированных оксидах железа, магния и лантана с последующим определением методом АЭС-ИСП. Методика позволяет определять токсичные элементы на уровне $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %. В ходе метрологической аттестации методики установлено, что относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанной методике, составляет 9 - 2.5 %.

ВЫВОДЫ

1 Исследованы особенности возвратного металлсодержащего сырья (ВМС) как объекта аналитического контроля. Отмечены такие характеристики ВМС как многоэлементность, широкий диапазон концентраций, нестандартный состав и неоднородность. Рассмотрена

экономическая и экологическая целесообразность аналитического контроля ВМС при сборе, переработке и трансграничном перемещении отходов и, как следствие, необходимость разработки многокомпонентных методов анализа.

- 2 В качестве наиболее универсального и метрологически пригодного метода анализа выбрана атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Детально исследованы аналитические возможности метода АЭС-ИСП для одновременного определения цветных, редких, благородных металлов и токсичных элементов в ВМС различного состава и происхождения. Установлены закономерности изменения интенсивностей спектральных линий в присутствии матричных компонентов.
- 3 Найдены условия анализа ВМС методом АЭС-ИСП, позволяющие одновременно определять более 25 элементов в широком интервале массовых долей от п⋅10⁻⁴ % до десятков процентов. Оценены пределы обнаружения и определения элементов (Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn). Выбран способ пробоподготовки, позволяющий количественно перевести в раствор определяемые элементы.
- 4 Предложен и разработан способ группового концентрирования токсичных элементов As, Se, Te, Bi, Cd, Sb с применением серуазотсодержащих сорбентов и неорганических сорбентов (гидроксидов металлов), установлены условия полноты извлечения аналитов (степень извлечения As, Se, Te, Bi, Cd, Sb составляет 90 − 95 %) в групповой концентрат, выбраны условия их количественного АЭС-ИСП определения в возвратном металлсодержащем сырье в интервале n·10⁻⁵ − n·10⁻¹ массовых долей, %.
- 5 Разработаны методики прямого одновременного АЭС-ИСП определения цветных, редких, благородных металлов и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье (10⁻⁴ 40 % масс.), а также сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения As, Bi, Se, Te, Sb в BMC с применением серу-азотсодержащего

сорбента ЭДК ($n\cdot 10^{-5} - n\cdot 10^{-3}$ % масс.) и сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения As, Cd, Se, Te в ВМС с применением неорганических сорбентов (гидроксидов металлов – Fe, Mg и La) ($n\cdot 10^{-4} - n\cdot 10^{-1}$ % масс.). Возможности разработанных методик продемонстрированы на примере анализа различных видов ВМС из разных металлургических производств.

6 Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмета.

Основное содержание диссертации изложено в следующих опубликованных работах:

- 1. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 8. С. 3-7
- 2. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Дальнова О.А., Карпов Ю.А. Определение мышьяка, селена и сурьмы методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой после группового сорбционного выделения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 3-5.
- 3. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Петров А.М., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Аs, Bi, Sb, Se и Те в возвратном металлсодержащем сырье. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 11. С. 3-7.
- 4. Дальнова О.А., Петров А.М., Семенова (Доронина) М.С., Филатова Д.Г., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Применение S- и S,N- содержащих сорбентов для выделения и концентрирования мышьяка, селена, теллура и сурьмы. Тезисы докладов III Всероссийского симпозиума «Разделение

- и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. г. Краснодар, 2-7 октября 2011 г. с. 108.
- 5. Петров А.М., Дальнова О.А., Климова О.И., Семенова (Доронина) М.С., Карпов Ю.А. «Определение Se, Te и As в индии и галлии атомно-эмиссионным методом с МАЭС с применением сорбционного концентрирования». Тезисы докладов XII международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». г. Новосибирск, 14-16 августа 2012 г. с.98.
- 6. Семенова (Доронина) М.С., Ширяева О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение неорганических экотоксикантов в возвратном сырье. Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. г. Краснодар, 23-29 сентября 2012 г. с.73.

Благодарность

Автор приносит свою благодарность канд. хим. наук О.А. Ширяевой (ОАО «Гиредмет») и канд. хим. наук Д.Г. Филатовой (МГУ им. Ломоносова) за неоценимую помощь в процессе выполнения данной работы при постановке задачи, проведении исследований и обсуждении результатов