Módszertani fejlesztés kritikus elemtartalom meghatározásra,

különös tekintettel a Ge, Ga, Be tartalomra

Nagyné Zengő Lívia PhD,

Nagy Géza DSc,

Hámorné Vidó Mária PhD

A hazai szénvagyon gazdaságfejlesztési perspektívái
Budapest 2018. május 24.

Tartalom

- Kritikus elemek pl. Be, Ga, Ge és előfordulásuk
- Be, Ga, Ge elemtartalom meghatározás három területről származó mintákból
- Módszerfejlesztés AAS és elektrokémiai (zavaró hatások)
- Analitikai minta – a készítés körülményei
  - Finomhangolási szempontok: - híg oldat
    - kis só koncentráció
    - veszteségek elkerülése
    - megfelelően nagy elemkoncentráció
    - emlékező effektus
- GF-AAS módszer jellemzése
- Elektrokémiai módszer jelemzése
- Minták értékelése
  - Dél-Afrikai standard minta
  - Blank C és Blank G minta
  - Minták a három területről

Előfordulás és hasznosítás

- **Nagy Ge koncentrációjú széntelepek a Földön (Belső Mongólia, Magyarország)**
  - **Amennyiben a szénben a germánium tartalma meghaladja a 100×10^{-6}-ot, a Ge a gazdaságilag hasznosítható**
  -
- **A Ga gallium ritka elem a Földön. Az összes bauxitmennyiség $1{,}6 \cdot 10^{6}$ tonna galliumot tartalmaz.**
  - **Hőmérséklet standard.**
  - **A galliumot az alumíniumgyártás melléktermékeként nyerik a Bayer-eljárásban, nátrium-gallát keverékként.**
- **A Be a földkéregben, levegőben, a tengervízben megtalálható. Kitermelése ipari méreteket ölt három országban. Ezek: USA, Kína és Kazahasztán.**
  - **Fémötvözetek keménységét és korrózióállóságát növelik Be hozzáadásával.**

Kritikus elemtartalom meghatározásra - AAS

- AAS

FAAS **(**acetilén-N_2O gázelegy – háttérkorrekció, deutérium lámpa**)**

GF-AAS

(nagy frekvenciájú modulációjú polarizációval, longitudinális Zeeman korrekció[**1**])

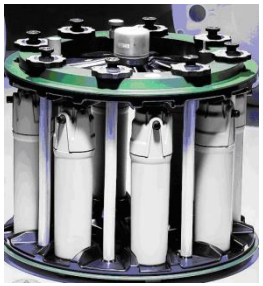
- Elektrokémiai négyszöghullám voltammetriás módszer

Ga és Ge egymás mellett, egy mérésből

1. Ivanenko NB1, Solovyev ND, Ivanenko AA, Ganeev AA. **Application of Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry with high-frequency modulation polarization for the direct determination of aluminum, beryllium, cadmium, chromium, mercury, manganese,nickel, lead, and thallium in human blood**
Arch Environ Contam Toxicol. 2012 Oct;63(3):299-308. doi: 10.1007/s00244-012-9784-1. Epub 2012 Aug 7.

.

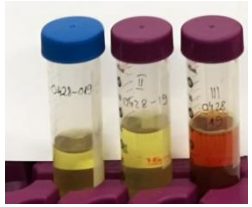
Mikrohullámú savas roncsolásos eljárás



Feltárás I.: **Feltáró elegy: 4 ml 69% nt. HNO_3+ 2 ml 30% H_2O_2.**
Teljesítmény: 600 watt
Felfűtési idő 10perc
Hőfoktartás 20 perc
Hűtés

Feltárás II.: **Feltáró elegy: 3 ml 69% nt. HNO_3+ 3 ml 30% H_2O_2.**
Teljesítmény 400 watt
Felfűtési idő 10 perc
Hőfoktartás 65 perc
Hűtés

Feltárás III. Feltáró elegy: **4 ml 69% nt. HNO_3+ 3 ml 30% H_2O_2.**
Teljesítmény 250 watt
Felfűtés 20 perc
Hőfoktartás 120 perc
Hűtés

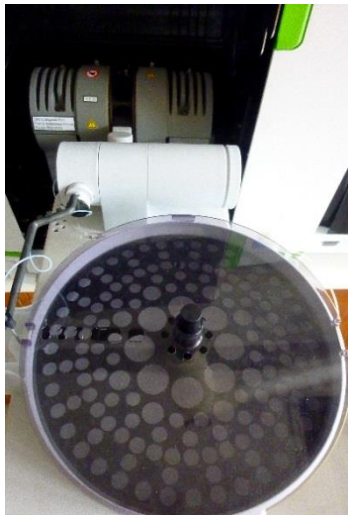


AntonPaar 3000 mikrohullámú készülék és rotor tartozéka 8 db FX 100 típusú feltáró egység biztonsági burkolattal ellátott, zárható 100 ml térfogatú

Az optimális mintasúly megválasztása: 0,250g
Hígítás: 20- 30 ml oldat végtérfogat

AAS elemanalízis

- PinAAcle™ 900T láng/longitudinalis Zeeman hatáson alapuló háttérkorrekciós Grafit kemence rendszer



Detektor: kis zajú CMOS erősítéssel ellátott „solid state” detektor.

GF-AAS eljárások

- Ge
- Ga
- Be

- **Zavarások:**
- Elemek okozta zavarás – mátrix módosító elegy alkalmazása
- Az egyes elemek zavarása függ az oldat mátrix összetételétől
- Zavarást okoz a minta mátrixban Pl. fény szóródás,
- Háttér zavarás korrekciója: - deuterium lámpa alkalmazása
  - longitudinális Zeeman korrekció
- Nagy hőmérsékleten grafittal képzett vegyület – korrekciója ródiumozott Lvov-platformú grafit kemence

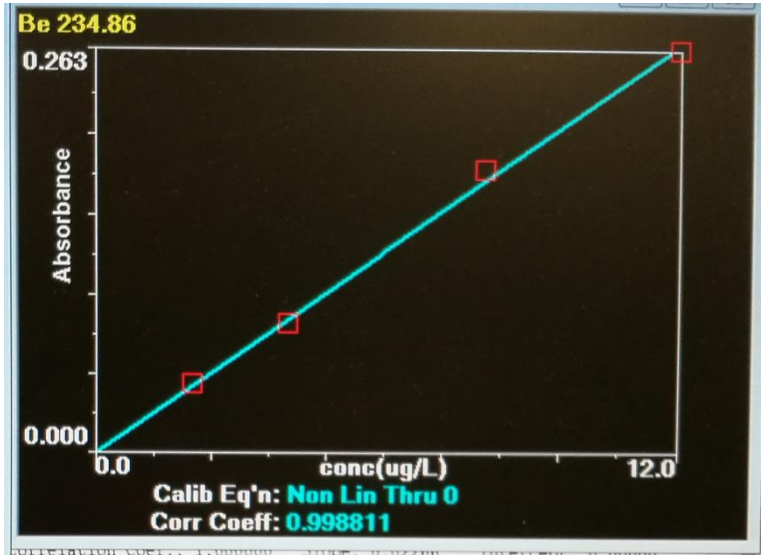
•M. Bar-Natan, G.M. Larson, G. Stephens, Riccardo Leardi: Study of interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry by means of experimental design
•June 1996. Analytica Chimica Acta 327(1) DOI10.1016/0003-2670(96)00048-7

Method for the determination of beryllium and its inorganic compounds https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.ar

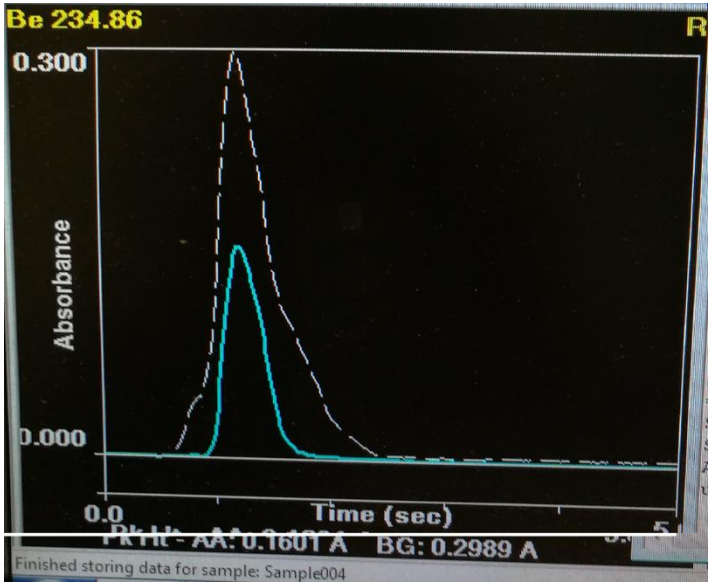
Be λ=234,86 nm

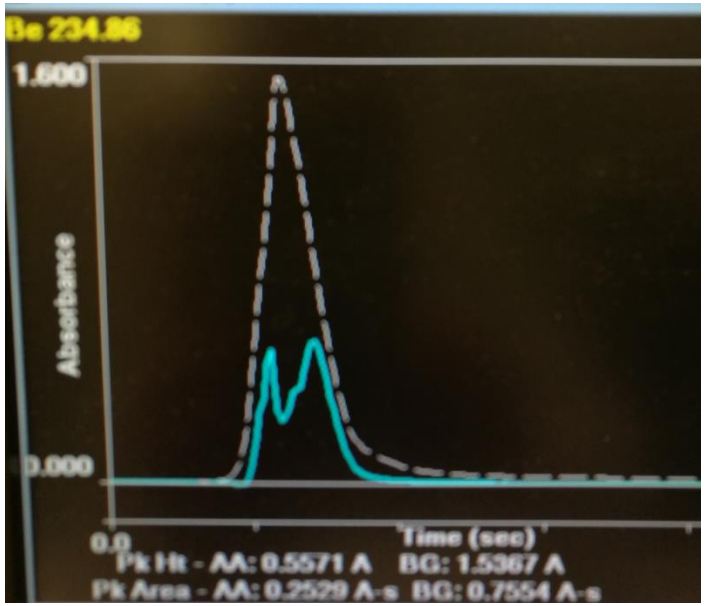
Be GF-AAS analízis grafitkemence hőfok programja

Funkció	Hőmér-séklet/°C	Felfűtési idő/s	Hőfokon tartás/s	
beszárítás	100	1	30	
beszárítás	130	15	30	
beszárítás	300	5	15	
pirolízis	1500	10	20	
atomizáció	2300	0	5	
tisztítás	2450	1	3	



Berillium minta oldat szimmetrikus (türkisz) és a háttérzavarást mutató (fehér szaggatott) tranziens csúcsa.





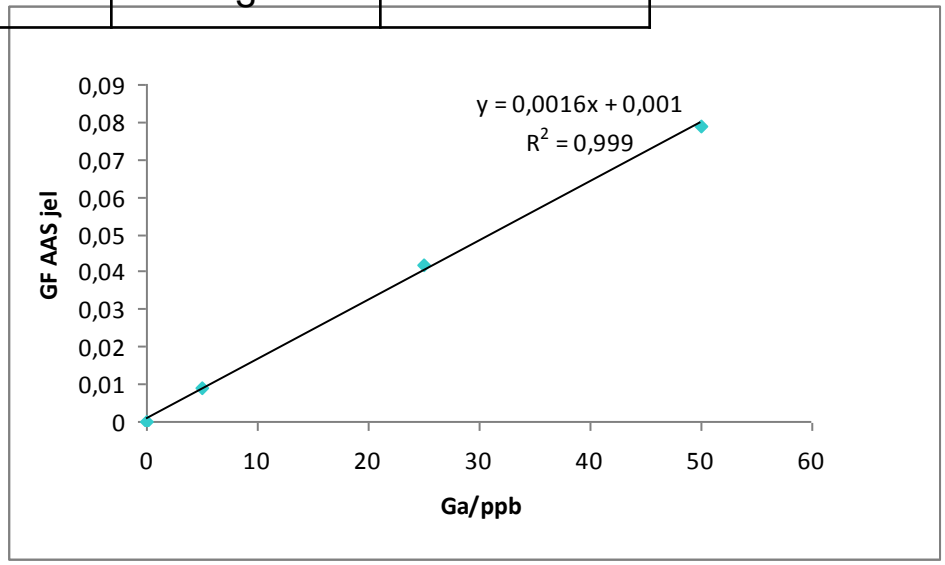
Ga λ=287,42 nm

Ga GF-AAS analízis grafitkemence hőfok programja

Funkció	Hőmérséklet/ ^{o}C	Felfűtési idő/s	Hőfokon tartás/s	Megjegyzés
beszárítás	100	1	30	
beszárítás	130	15	30	
pirolízis	1200	5	10	
atomizáció	2300	0	5	
tisztítás	2450	1	3	

A háttér effektus minden esetben nagy volt, háttérkorrekciót alkalmaztunk a kiértékeléskor.

A 0-125 ppb koncentráció tartományban lineáris válaszjelet kaptunk.

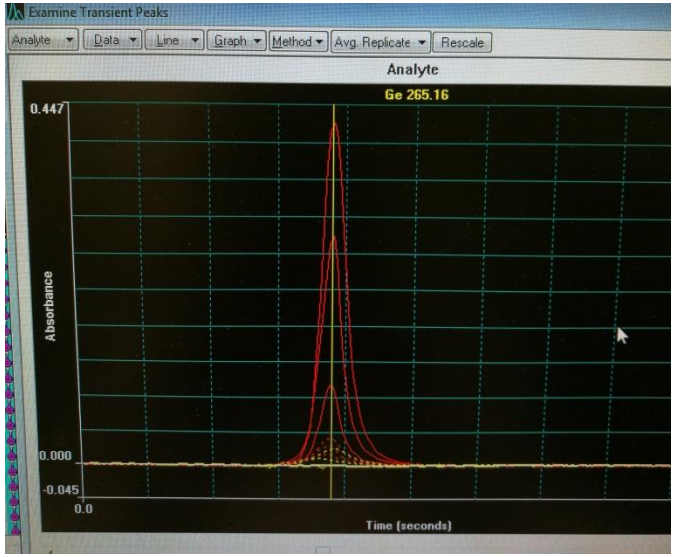


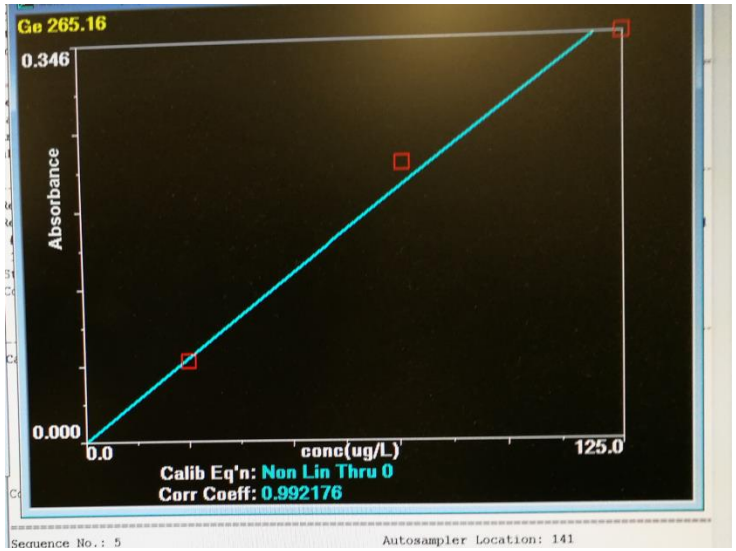
Ge

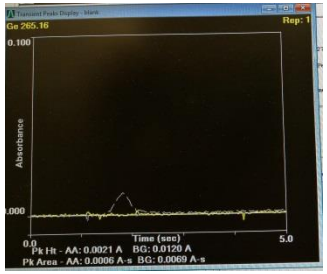
λ=287,42 nm.

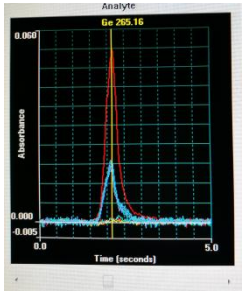
Ge GF-AAS analízis grafitkemence hőfok programja

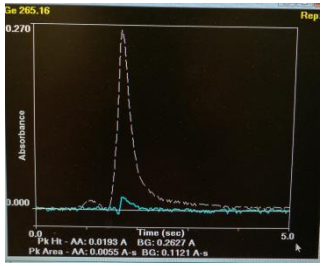
Funkció	Hőmér-séklet/°C	Felfűtési idő/s	Hőfokon tartás/s	
beszárítás	100	1	30	
beszárítás	150	15	30	
pirolízis	600	10	20	
atomizáció	2300	0	5	
tisztítás	2450	1	3	











EREDMÉNYEK

Standard Dél-Afrikai szén

#	Minta/g	V/ml	Be/ppm	Ga/ppm	Ge/ppm	Megjegyzés
1	0.254	30.000	2.744	14.395	15.505	
2	0.251	30.000	2.569	13.351	16.476	
4	0.253	30.000	2.804	9.088	13.700	
5	0.251	30.000	2.698	14.604	17.268	
6	0.250	30.000	2.674	14.126	13.400	
7	0.250	30.000	2.775	13.921	13.848	
átlag			**2.711**	**13.247**	**15.033**	
szórás			**0.077**	**1.901**	**1.480**	

3.000	0.250	30.000	A feltáróedény meghibásodott.

Eredmények

#	Minta/g	V/ml	Be/ppm	Ga/ppm	Ge/ppm
Blank G					
1	0.252	30.000	0.408	0.065	0.585
2	0.252	30.000	0.384	0.000	0.491
3	0.254	30.000	0.312	0.000	1.011
átlag			**0.368**	**0.022**	**0.696**
szórás			**0.041**	**0.031**	**0.226**
Blank C					
1	0.255	30.000	0.336	0.000	0.381
2	0.252	30.000	0.351	0.000	0.386
3	0.250	30.000	0.347	0.000	0.288
átlag			**0.345**	**0.000**	**0.352**
szórás			**0.006**	**0.000**	**0.045**

Eredmények

- 20170428-001 - 019

Be	**≤5ppm**	**5-10 ppm**	**>10ppm**
Ga	**≤5ppm**	**5-10 ppm**	**10-12ppm**
Ge	**≤5ppm**	**5-10 ppm**	**>10ppm**

- 2017926-01 – 16

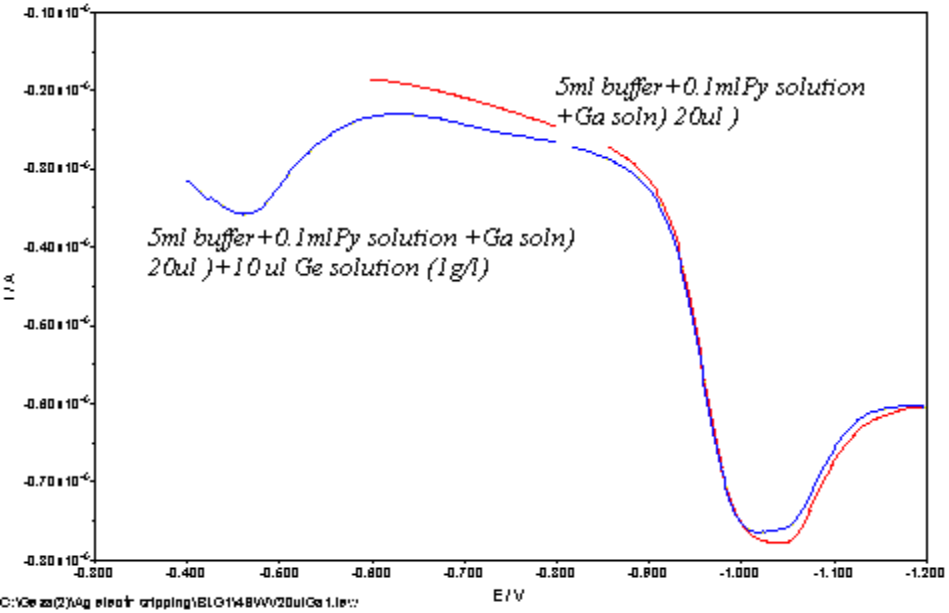
Be	**≤2ppm**		
Ga	**≤5ppm**	**5-10 ppm**	**10-11ppm**
Ge	**≤15ppm**	**15-25 ppm**	**25-33ppm**

- 2017928-01 - 20

Be	**≤2.5ppm**		
Ga	**≤5ppm**	**5-10 ppm**	**10-11ppm**
Ge	**≤5ppm**	**5-10 ppm**	**max.26pp**

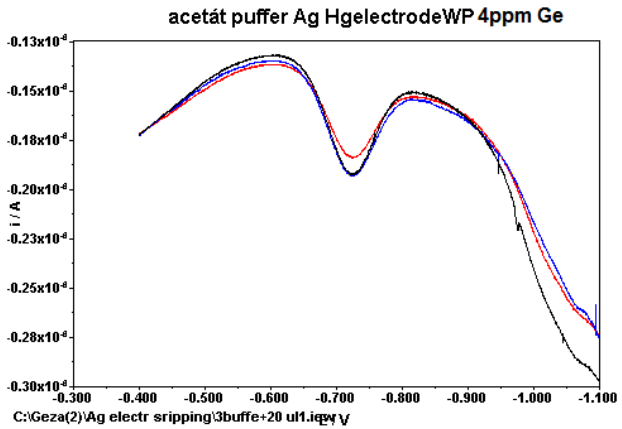
Ge és Ga mennyiségi meghatározása katódos strippig voltammetriás (CSV) mérési módszerrel

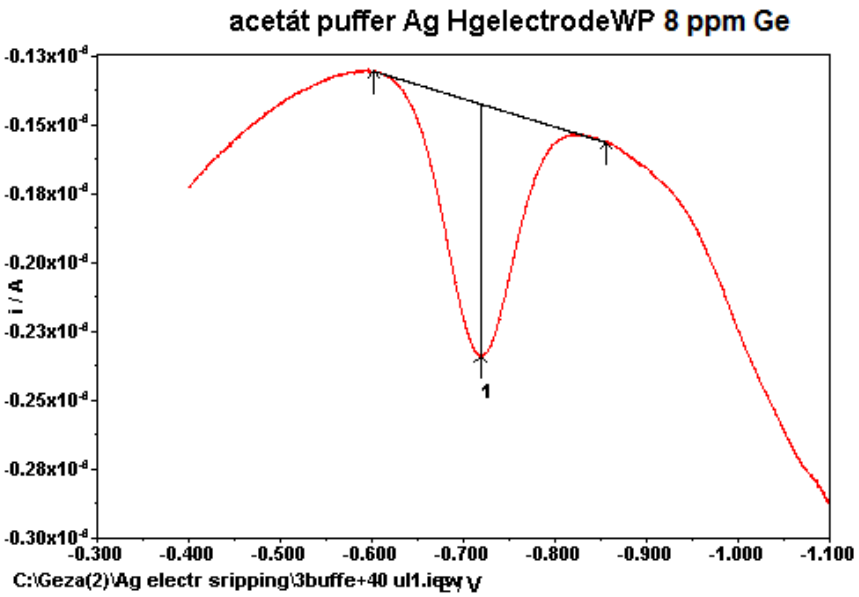
Munka elektród: ezüst amalgám korong
Referencia elektród: telített kalomel



- **Ga SW voltammogramja (piros görbe)**
- **Az együtt jelenlevő Ge és Ga minta anyagok SW voltammogramja.**
- **Kondicionálás -1.3 V vs.TKE, 10s, akkumulálás- 0.2 V, 150s, ekvilibrálás -0.4 V, 10s, mérési frekvencia 25 Hz**

Ge SWV mérés kiértékelés és reprodukálhatóság

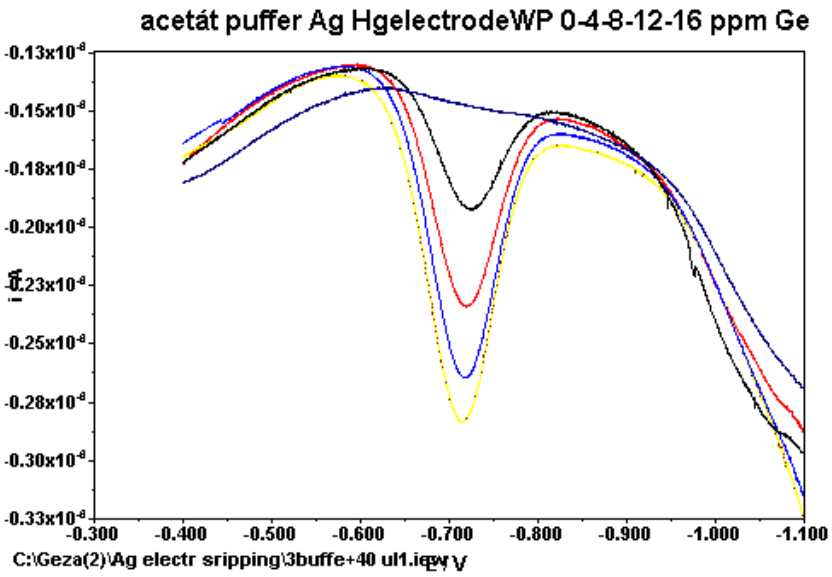




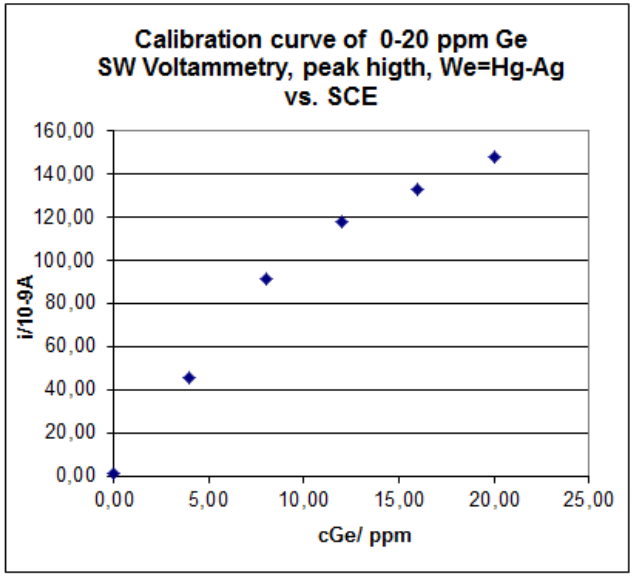
- **4 ppm ncentrációjú Ge oldat SW voltammogramjai**
- **Kondicionálás -1.3 V vs.SKE, 10s, akkumulálás- 0.2 V, 150s, ekvilibrálás -0.4 V, 10s, mérési frekvencia 25 Hz**

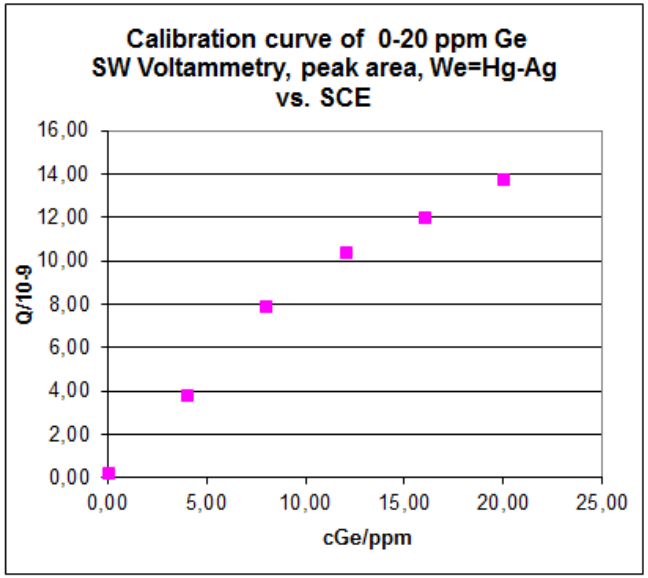
- **8 ppm koncentrációjú Ge oldat SWvoltammogramja**

Ge kalibráció



- **Ge oldatok SW voltammogramjai**
- **Kondicionálás -1.3 V vs.TKE, 10s, akkumulálás- 0.2 V, 150s, ekvilibrálás -0.4 V, 10s, mérési frekvencia 25 Hz**

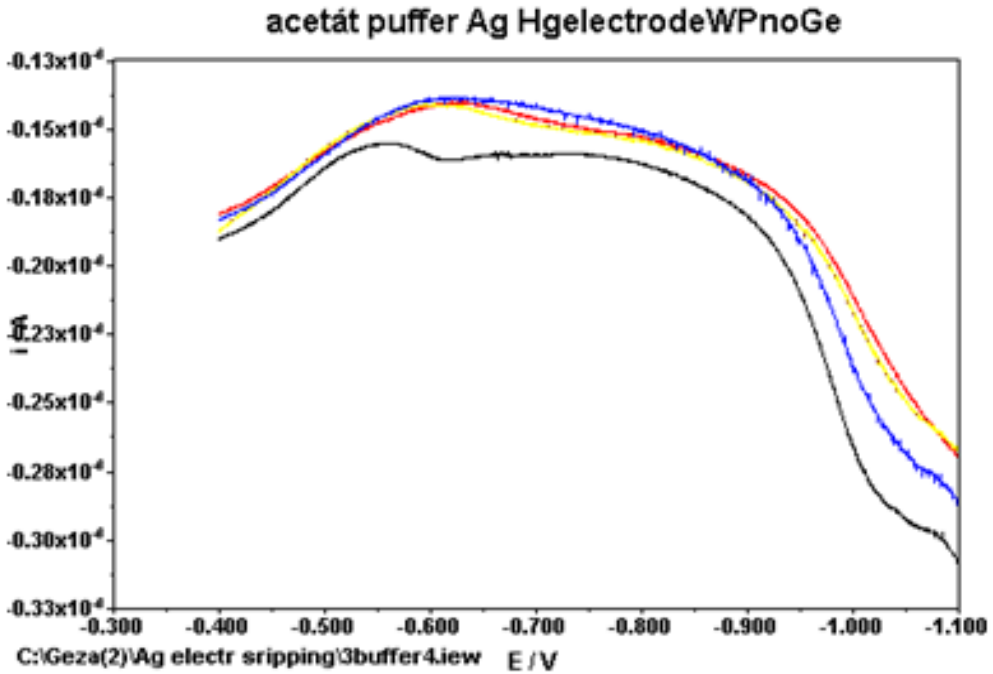




Ge és Ga mennyiségi meghatározása katódos strippig voltammetriás módszerrel

Szénminta Ga, Ge és Be tartalmának kinyerése extrakcióval

Az extrakciót hőkezelés súlyállandóságig 60°C majd pH=4.8 oldatos pirogallol (későbbiekben katekol) oldattal való extrakció.



- Acetát pufferben készített SW voltammogramok
- Kondicionálás -1.3 V vs.TKE, 10s, akkumulálás-0.2 V, 150s, ekvilibrálás -0.4 V, 10s, mérési frekvencia 25 Hz

Összefoglalás

- A germánium, gallium és berillium tartalom meghatározáshoz, az ellenőrző feladatokat és a hitelesítő anyagvizsgálatokat kétféle méréstechnikával, a standard elemanalízisben jól ismert atomabszorpciós mérési technikával és a területen kevéssé használatos és fejlesztést igénylő elektrokémiai eljárással terveztük ellátni. A feladathoz teljes kiépítésű,Perkin Elmer PinAAcle 900T Atomabszorpciós Spektrométer készüléket (2012) használtunk, felkészülve arra az esetre is ha a minták koncentráció indokolja, érzékeny láng atomizációs, grafit kemencés és hidrid generálásos technikákat vegyünk igénybe.

- Dél-Afrikai standard, Blank G és Blanc C szén minták Be, Ga és Ge kritikus elem koncentrációinak meghatározására.

- 60 szén és mellékkőzet vizsgálatot végeztünk el germánium, gallium és berillium elemek specifikus minőségi és mennyiségi meghatározására nagy érzékenységű grafitkemencés atomabszorpciós mérési módszerrel. A feladatot ionokban gazdag környezetben, zavaró komponensektől nem mentes mintákban végeztük. Az összetételi elemzések meghatározásáról írásbankétszer beszámoltunk, és az eredmények kiértékelését elvégeztük.

- Érdeklődéssel végeztük feladatunkat. Érdekes részfeladatnak tekintettük az elemek egymásmelletti meghatározás lehetőségét, az elektrokémiai megoldását. Ehhez a rendelkezésünkre álló elektrokémiai munkaállomás (Autolab 12) megfelelő eszköznek bizonyult. Inverz voltammetriás technika kedvezően több nagyságrenden keresztül lineáris összefüggést mutat pl 0.1-90 µg/L méréstartományban. Az opcionálisan tervezett kísérletsor gyors és olcsó tájékoztató értékekhez vezetett a germánium és gallium egymás melletti analízisében.

- A szénhasznosításra begyűjtött kb. 60 db kőzetminta minta előkészítéséről az oldatos feltárásáról, a germánium, gallium és berillium elemek atomabszorpciós eljárással történő vizsgálati módszertanának kidolgozásáról, az A meghatározásokkal kapcsolatos mérési eredmények, kiegészítő információk dokumentálva laboratóriumunkban rendelkezésre állnak.

Köszönet

- A jelen beszámoló nem szól azokról a kérésünkre megküldött $LiBO_2$ feltárás mintákról, amelyek nagy hőmérsékleten ömlesztéses eljárással készültek. Remélve akkor, hogy egyrészt összehasonlító adatok születnének a két mérési módszer azonos feltárása eredményeként, másrészt a magas meddő tartalmú kőzetekre információt a feltárási maradék milyen veszteséget jelent a vizsgált Ga, Ge, Be elemtartalomra.

  A nagy Si tartalom analitikai zavarást jelent és nagyon igénybe veszi a grafit kemencét.

- Külön szeretnénk kiemelni, hogy a nehéz feladat megoldásában jelentős segítségünkre volt a Dél-Afrikai standard szénminta és dokumentációja. A nagyszámú szén és mellékkőzetek kritikus elem tartalmának meghatározása, a módszerek kidolgozása e-nélkül a standard nélkül nagyobb nehézséget jelentett volna. A bizonylattal ellátott szén standartot (SA Bureau of Standards P/Bag x 191 Pretoria 0001 Republic of Sauth Africa) a cég Council for Mineral Technology készítette és

  Földessy János professzor úr bocsájtotta rendelkezésünkre.