На правах рукописи

Заякина Светлана Борисовна

Двухструйный дуговой плазмотрон в атомно-эмиссионном анализе геологических проб и дисперсных технологических материалов

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва 2009

Работа выполнена в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения РАН

Официальные оппоненты: доктор хим. наук, проф. Зоров Н.Б.

доктор техн. наук, проф. Коровин Ю.И.

доктор техн. наук Аполицкий В.Н.

Ведущая организация ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН

Защита диссертации состоится 24 июня в 11^{00} на заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ), по адресу 119017 Москва, Б. Толмачевский пер 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИРЕДМЕТа.

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу диссертационного совета.

Автореферат разослан 15 мая 2009г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук Э.С. Блинова

Актуальность работы. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ, как непрерывно развивающаяся область аналитической химии, является мощным инструментом для определения элементного состава вещества. С развитием геохимических исследований основная задача аналитиков сводится к разработке методик спектрального анализа, обеспечивающих высокую производительность и требуемую точность при одновременном определении содержания большого числа элементов в пробах переменного состава. Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из твердофазных образцов. В отечественной аналитической практике широкое распространение для анализа твердофазных геологических проб получили дуговые двухструйные плазмотроны, разработанные в 70-х годах прошлого столетия, к настоящему времени многие из них исчерпали свои материальные ресурсы.

В работе рассматривается **актуальная проблема: прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ твердофазных дисперсных проб** (геолого-геохимических и др.), с применением высокотемпературного, стабильного источника возбуждения спектров - дугового двухструйного плазмотрона новой конструкции (ДДП), разработанного ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г.Новосибирск). Корректно решить задачу оптимизации условий проведения анализа с применением плазмотрона новой конструкции невозможно без исследования условий формирования аналитического сигнала в плазменном источнике.

Цель работы заключалась в исследовании условий формирования аналитического сигнала в дуговом двухструйном плазмотроне новой конструкции и оценке аналитических возможностей атомно-эмиссионного определения широкого круга элементов в дисперсных геохимических, технологических и экологических материалах на основе разработанных оптимальных условий проведения анализа.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Выявить связь энергетических характеристик плазмотрона, задаваемых применяемыми конструкциями электродных головок: током, формирующим плазму; углом между плазменными струями, а также расходами плазмообразующего и транспортирующего пробу газов - с температурой плазмы. Установить влияние параметров плазмотрона на распределения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов (аналитов) и отношений $I_{линии}/I_{фон}$. Показать возможность учета изменения температуры плазмы при определении благородных металлов в различных геохимических объектах с помощью установленных корреляционных зависимостей аналитического сигнала от температуры плазмы.
2. Применить математический метод планирования эксперимента для обоснования оптимальных условий проведения анализа.
3. Определить аналитические возможности плазмотрона для анализа дисперсных технологических материалов, в том числе для экологических целей.
4. Разработать спектральный способ регистрации эмиссионных спектров отдельных частиц пробы применительно к двухструйному плазмотрону с регистрацией многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС).

Реализация поставленных задач базируется на полученной в работе фактической информации о пространственных распределениях температуры в плазменном факеле и их влиянии на интенсивности спектральных линий аналитов при различных параметрах дугового двухструйного плазмотрона (при различных конструкциях электродных головок; токах, формирующих плазму, различных углах между плазменными струями и расходах газов). Основным вопросом, на котором было сфокусировано исследование, являлась оптимизация условий для определения благородных металлов (БМ) при проведении геохимических исследований природных объектов.

Защищаемые положения

На основе полученных результатов на защиту выносится следующее:

1. Разработанная экспериментальная установка, состоящая из ДДП новой конструкции и двух спектрографов, позволяющая проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ геологических и дисперсных технологических проб одновременно двумя способами: традиционным интегральным и разработанным кинетическим.
2. Результаты исследования распределений температуры, интенсивностей аналитических линий БМ и отношений интенсивностей аналитических линий к фону по вертикальной оси плазменного факела, полученные для разных конструкций электродных головок и рабочих характеристик плазмотрона (варьировались величины тока, формирующего плазму; угла между плазменными струями и соотношения расходов плазмообразующего и транспортирующего пробу газов).
3. Установленные регрессионные зависимости интенсивностей спектральных линий от условий проведения опыта, построенные с использованием приемов математического планирования многофакторного эксперимента и позволяющие обосновать оптимальные условия проведения анализа. Рассчитанные корреляционные зависимости между аналитическим сигналом и сигналами, зависящими от процессов возбуждения, позволяющие учитывать влияние изменения температуры на интенсивность аналитической спектральной линии
4. Аналитические возможности ДДП для одновременного определения макро- и микропримесей, в том числе благородных металлов, в различных твердых дисперсных пробах при проведении геолого-геохимических, технологических и экологических исследований.
5. Кинетический спектральный способ (КСС) регистрации эмиссионных спектров частиц, содержащих благородные металлы, позволяющий определять распределение их по массе и содержание элементов в каждой микропорции пробы (10^{-5} г).

Научная новизна работы. Автором впервые проведено комплексное исследование ДДП новой конструкции, как источника возбуждения спектров в атомно-эмиссионном методе определения широкого круга элементов в твердофазных дисперсных пробах (геологических, технологических и экологических).

1. Для ДДП новой конструкции, позволяющей изменять угол между плазменными струями, показано, что с уменьшением угла максимум в распределении температуры по оси плазменного факела удаляется от его основания, а значение температуры в максимуме распределения уменьшается. При этом максимальные интенсивности спектральных линий удаляются от основания факела, что показано на примере спектральных линий ряда благородных металлов (БМ). Установлено, что при наиболее возможном для данной конструкции плазмотрона угле между плазменными струями получены максимальные температура и интенсивности спектральных линий. Показано, что уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к повышению температуры плазменного факела ДДП и увеличению интенсивностей спектральных линий. На основании комплексных исследований выявлены существенные отличия нового плазмотрона по сравнению с плазмотроном ДГП-50-Т. Максимальная температура $T_{мах}$ = 7900±100К выше, чем достигается в ДГП-50-Т. Зона высоких температур существенно уже, чем в ДГП-50-Т, и находится ближе к основанию факела. Для ДДП характерен большой градиент температур в зоне от основания факела до слияния потоков.
2. Разработан кинетический спектральный способ регистрации эмиссионных спектров частиц пробы, содержащих золото и/или платиновые металлы, позволяющий определять распределение частиц золота и/или платиновых металлов по массе и содержание элементов в каждой микропорции пробы (10^{-5} г). Получено положительное решение по заявке о выдаче патента.

3. Разработана экспериментальная установка, позволяющая проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ одновременно двумя способами: традиционным, интегральным и разработанным автором кинетическим спектральным, являющимся развитием известного сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа. Одновременно можно определять состав матрицы (содержание основных породообразующих элементов от нескольких масс.%) и содержание микропримесей на уровне 10^{-5} масс.%, а также исследовать неоднородность распределения определяемого элемента в объеме пробы.

Практическая значимость. Применение плазмотрона новой конструкции и системы регистрации МАЭС, а также модернизация спектрографа существенно расширили информативность атомно-эмиссионного спектрального метода анализа.

- Разработанная методика определения золота прямым атомно-эмиссионным методом применена для анализа проб различных основных и сульфидных пород: габбро - амфиболит, кварцевые жилы с сульфидами, а также различных осадочных и метаморфических пород. Результаты согласуются с данными анализа другими методами.
- Продемонстрирована перспективность применения для атомно-эмиссионного анализа дисперсных трудновскрываемых материалов новой двухстадийной схемы химической пробоподготовки. Комбинированная двухстадийная химическая пробоподготовка применена для определения БМ в различных черносланцевых объектах. Разработана приближенно-количественная методика определения некоторых элементов макроосновы в черносланцевых материалах, при этом невязка материального баланса не превышает случайных погрешностей результатов определения.
- Разработана методика анализа новых углеродных - фторуглеродных композитных материалов, позволяющая одновременно определять до 26 микропримесей в интервале концентраций 10^{-1} – 10^{-6} масс.%. Методика позволила контролировать технологии получения и процесс очистки материалов с заданными свойствами и составом.
- Разработана методика анализа литийсодержащих материалов, которая позволяет определять 23 микропримеси на уровне 10^{-3} -10^{-6} масс.%. Методика применена для выбора основы при изготовлении партии стандартных образцов карбоната лития.
- Разработана методика определения бора в минеральном сырье. Определение одновременно по 4 аналитическим линиям повышает точность и достоверность результатов.
- Продемонстрировано применение автоматизированной установки на базе двухструйного плазмотрона для экологических исследований. Разработана методика одновременного определения ртути и сопутствующих элементов в углеродных сорбентах, применяемых для очистки сточных вод. Показана возможность определения тяжелых металлов в почвах.
- Разработанный кинетический способ регистрации эмиссионных спектров частиц пробы, содержащих золото и/или платиновые металлы, позволяющий определять распределение частиц БМ по массе и содержание элементов в каждой частице пробы, представляет большой интерес для геохимических исследований. Метод применен для исследования геохимических образцов различного состава, содержащих БМ. Получено положительное решение по заявке на выдачу патента.

Апробация работы Результаты исследований по тематике диссертации докладывались автором на конференциях (устные, секционные или приглашенные доклады):

- XV, XVII, XVIII Международные Черняевские совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 1993, 2001, 2006 г.
- V, VI, VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Новосибирск,1996, 2000, 2004г.
- XIII, XIV, XV, XVI, XVII Уральские конференции по спектроскопии. Екатеринбург – Заречный, УРО РАН, 1997,1999, 2001; Новоуральск- Екатеринбург 2003, 2005г.

- Международный симпозиум по прикладной геохимии стран СНГ. Москва, 1997.
- I и II Международные Геоаналитические Сибирские Семинары "INTERSIB-GEOCHEM-99". Новосибирск, 1999 г.; "INTERSIBGEOCHEM 2001", Иркутск, 2001 г.
- *Всероссийская конференция « Актуальные проблемы аналитической химии»*, Москва, 2002 г.
- III Международный Симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды», Томск, 2002 г.
- XVII, XVIII Менделеевские съезды по общей и прикладной химии. Казань, 2003г., Москва 2007г.
- XII International Conference on the Methods of Aerophysical Research. Новосибирск, 2004г.
- Всероссийская конференция «Аналитика России», Москва, 2004 г.
- 4-й и 5-й Международные симпозиумы по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново.2005, 2008г.г..
- Региональная конференция «Благородные и редкие металлы Сибири и дальнего Востока». Иркутск. 2005 г.
- VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006», Самара, 2006 г.
- Московский аналитический семинар (Научный Совет по аналитической химии), Москва, 2006г.
- XIII International Conference on the Methods of Aerophysical Research «ICMAR 07». Новосибирск, февраль 2007 г.
- Всероссийская (с международным участием) конференция по физике низкотемпературной плазмы «ФНТП- 07»,С.-Петербург- Петрозаводск, июнь 2007 г.
- II-VIII международные Симпозиумы «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» Новосибирск, 2001-2007 г. г.

Работа поддержана несколькими грантами РФФИ:

« Диагностика и расчет состава плазменного источника для атомно-эмиссионного и сцинтилляционного методов анализа» - автор руководитель проекта №94 - 03 - 08697.

«Наноминералогия благородных металлов в процессе кристаллизации и стеклования базальтовых расплавов», 05-05-65226-а – ответственный исполнитель.

Данное исследование выполнялось в соответствии с планами НИР ОИГГМ (с мая 2006 г. ИГМ) СО РАН, в том числе по **Приоритетному направлению СО РАН 7.5.** Геология месторождений полезных ископаемых; научные основы формирования минерально-сырьевой базы. **Проект 7.5.2.5.** Геохимия благородных металлов, микроэлементов, изотопов и наночастиц в природных и техногенных системах Сибири (№ гос. Рег. 01200702875)

Разработка одновременного определения благородных металлов атомно-эмиссионным методом двумя способами: прямым (интегральным) и новым вариантом сцинтилляционного способа, проведена в рамках Интеграционного проекта СО РАН на 2006-2008 гг. № ИП-83 «Разработка новых методов определения благородных металлов» с участием ИГМ СО РАН, ИЯФ и ИНХ СО РАН.

Исследования черносланцевых материалов проведены в рамках Интеграционного проекта СО РАН на 2006-2008 гг. № ИП-119 с участием ИНХ и ИГМ СО РАН, ГИН ДВО РАН

Публикации Основное содержание работы изложено в 17 статьях, опубликованных в рецензированных журналах, рекомендованных по списку ВАКа, и 40 расширенных тезисах Международных конференций и совещаний. По разработанному кинетическому спектральному способу получено положительное решение по заявке на патент. Всего автором опубликовано более 100 работ в отечественной и зарубежной печати, посвященных вопросам исследования параметров плазмы различных источников

возбуждения спектров, применяемых в атомно-эмиссионном анализе, и оценке влияния параметров плазмы на аналитические возможности этих источников спектров.

Личный вклад автора заключается в постановке всех рассматриваемых в работе задач. Автору принадлежит идея сочетания двух способов регистрации спектров при прямом атомно-эмиссионном анализе дисперсных материалов: традиционным интегральным и разработанным кинетическим спектральным. При модернизации спектрографа ДФС 458С автором получены данные по изменению дисперсии прибора. Автор принимал непосредственное участие в создании и усовершенствовании базы данных аналитических линий в короткой ультрафиолетовой области $\lambda < 230$нм.

Автор участвовал в разработке технического задания на конструирование и изготовление нового двухструйного плазмотрона. Соискателем определены параметры плазмотрона, которые должны изменяться, интервалы варьирования их и точность измерения изменения параметров. Весь экспериментальный материал, используемый в диссертации, получен лично автором.

Лично соискателем разработаны методики атомно-эмиссионного определения широкого круга элементов в разнообразных геологических объектах, экологических и технологических дисперсных пробах, которые успешно применялись при выполнении указанных выше Интеграционных проектов и Грантов РФФИ. При этом соискатель выполнила более нескольких десятков тысяч элементоопределений.

Разработанный д.т.н. Митькиным В.Н. с сотрудниками (ИНХ СО РАН) способ окислительного фторидного разложения пробы дополнен соискателем процедурой сульфатизации, для получения гомогенизированного негигроскопического материала, пригодного для атомно-эмиссионного спектрального анализа..

Степень обоснованности результатов. Исследование проводилось на большом фактическом материале, полученном автором при исследовании условий возбуждения аналитических линий определяемых элементов.

Для измерения температуры использовался метод относительных интенсивностей. Автором показано, что для выбранных термометрических линий железа наблюдается больцмановское распределение по возбужденным уровням, что обеспечивает корректное использование их для измерения «эффективной» температуры.

Соискатель применял пакет прикладных программ «Атом», разработанный «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск), который зарегистрирован в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ, свидетельство №2004611127. Пакет «Атом» обеспечивает весь цикл атомно-эмиссионного спектрального анализа и проводимых исследований, включая статистическую обработку результатов, и постоянно совершенствуется В.Г. Гараниным и сотрудниками.

Для обоснования выбора оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа автором применена многофакторная оптимизация.

Результаты определения элементов по разработанным автором методикам хорошо согласуются с результатами, полученными другими физическими методами: атомно-абсорбционным анализом по аттестованным методикам, рентгенофлуоресцентным методом, а в некоторых случаях привлекался масс-спектральный анализ (например, для анализа карбоната лития). Правильность методик проверялась анализом аттестованных образцов сравнения .

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав и заключения, списка литературы, включающего 329 наименований. Работа изложена на 350 стр. текста, включает 84 таблицы, 100 рисунков.

В основу диссертации положены результаты многолетних (1991 – 2007гг.) исследований, выполненных в лаборатории аналитической геохимии ОИГГМ (с мая 2006 - ИГМ), под научным руководством заведующего лабораторией, члена Научного совета

РАН по аналитической химии, доктора геол.-мин. наук, проф. НГУ, действительного члена РАЕН Г.Н. Аношина, которому автор выражает искреннюю признательность и. глубокую благодарность. Автор признателен рук. группы, д.т.н В.Н. Митькину (ИНХ СО РАН) за научные консультации и постоянную поддержку. Автор выражает благодарность техн. директору ООО «ВМК – Оптоэлектроника» к.т.н. В.А. Лабусову, генеральному директору этой фирмы В.И Попову и ее сотрудникам А.Н. Путьмакову и А.Ф. Веряскину – за постоянную и своевременную техническую помощь в работе, В.К Гаранину, много сделавшему для постоянного улучшения программы «Атом». Автор благодарен д.х.н., г.н.с. В.И. Белеванцеву(ИНХ) за помощь при редактировании текста диссертации и ценные замечания, а также ряду сотрудников лаборатории геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии (№ 216) ИГМ СО РАН и группы № 481 (ИНХ СО РАН) за многолетнюю моральную и дружескую поддержку при выполнении данной работы, а также сотрудникам этих и других институтов и организаций, в той или иной мере способствовавших выполнению данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Описание применяемых плазмотронов

При геологических и геохимических исследованиях, в том числе связанных с поиском БМ, особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ твердофазных дисперсных проб.

Двухструйный плазмотрон ДГП-50 мощностью 10-15 кВт разработан в 70-х годах прошлого века в Институте физики АН Киргизии. Этот плазмотрон успешно применялся в отечественной практике при атомно-эмиссионном анализе твердофазных геологических проб. Первоначально наши исследования проводились на подобном двухструйном плазмотроне, модернизированном А.П.Тагильцевым. Этот плазмотрон мы в тексте обозначили ДГП-50-Т. Основными его недостатками являются: недостаточная стабилизация выходного тока, обусловленная изменением сопротивления стабилизирующего реостата со временем и нестабильностью сети; низкий КПД (20-30 %), связанный с большими потерями мощности на стабилизирующем элементе.

Плазмотрон новой конструкции разработан и изготовлен ООО «ВМК - Оптоэлектроника» при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Проект № 4818) (фонд Бортника).

ДДП состоит из двух идентичных электродных головок. Каждая электродная головка – однокамерный плазмотрон линейной схемы. Электродные головки закрепляются на юстировочном столике, перемещение которого обеспечивается с помощью микрометрического винта вдоль вертикальной оси с точностью ± 0,5 мм.

Для ввода порошковой пробы в ДГП-50-Т применялось пневматическое устройство, в котором мелкодисперсная аэровзвесь образца образуется и далее транспортируется потоком газа (аргоном). Для устранения слипания частичек аэрозоля дополнительно применялся высокочастотный диспергатор.

В новой установке для равномерной подачи порошковых проб в аналитическую зону применен наиболее усовершенствованный способ – распыление порошковой пробы посредством волны, создаваемой при электрическом пробое промежутка над поверхностью пробы. Устройство для введения порошковых проб в плазму управляется через компьютер и позволяет варьировать количество подаваемой пробы и скорость ее подачи.

Для регистрации спектра в кассетных частях спектрографов помещены многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС на основе фотодиодных линеек. МАЭС создан ООО «Оптоэлектроника», зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01 (сертификат RU.C.27.003A.N 9760).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕРНИЗАЦИИ СПЕКТРОГРАФА ДФС 458С

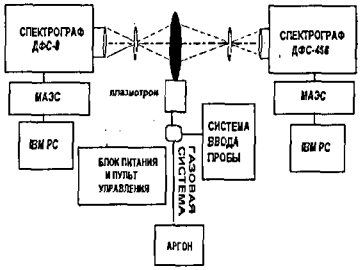


Рис.1. Блок-схема установки.

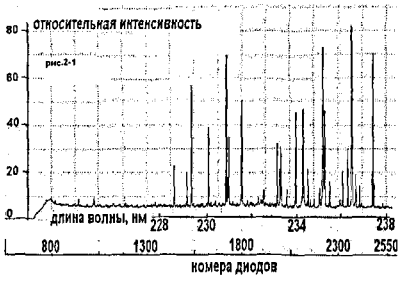
Особенность разработанной соискателем установки заключается в том, что два дифракционных спектрографа: ДФС-8 и ДФС–458С, расположены на одной оптической оси. Плазменный факел находится на общей оптической оси. Такая компоновка приборов позволила проводить атомно-эмиссионный анализ двумя способами: прямым интегральным и кинетическим спектральным.

В экспериментальную установку входят следующие основные блоки (рис.1):
- источник возбуждения спектров - аргоновый дуговой двухструйный плазмотрон,
- дифракционные спектрографы ДФС-458С и ДФС-8,
- система регистрации: многоканальный анализатор МАЭС,
- компьютер и программное обеспечение «Атом».

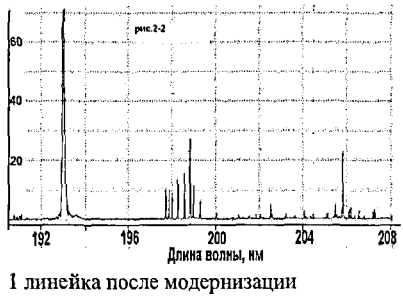
Спектрограф ДФС-8 ($\Delta\lambda/l$ = 0.3 нм/мм) с плоской дифракционной решеткой предназначен для регистрации спектра в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм. В кассетной части спектрографа вместо фотопластинки расположен анализатор МАЭС. На этом спектрографе реализован кинетический спектральный способ КСС.

Оптическая схема спектрографа ДФС-458С ($\Delta\lambda/l$ = 0.48 нм/мм) построена на основе вогнутых неклассических дифракционных нарезных решеток с переменным шагом нарезки и криволинейным штрихом. Конструктивные особенности решеток практически исключают астигматизм изображения, и увеличивает светосилу прибора. Спектрограф ДФС - 458С был модернизирован. Для этого фирмой «Оптоэлектроника» был изготовлен анализатор МАЭС, специальной конструкции и состоящий из 10 фотодиодных линеек, которые расположены по хордам круга Роуланда. Каждая отдельная фотодиодная линейка состояла из 2550 диодов, фотодиод имел размер 12.5x1000 мкм. Корректирующая линза, которая ограничивала короткий диапазон спектра (см. рис.2-1), была удалена. Как показали исследования, проведенные соискателем, в результате модернизации спектрографа спектральный диапазон для решетки 1800 штрихов/мм расширился и составил 190-370 нм (до модернизации 230-350 нм). Особенно перспективной оказалась возможность работать в диапазоне длин волн короче 230нм.

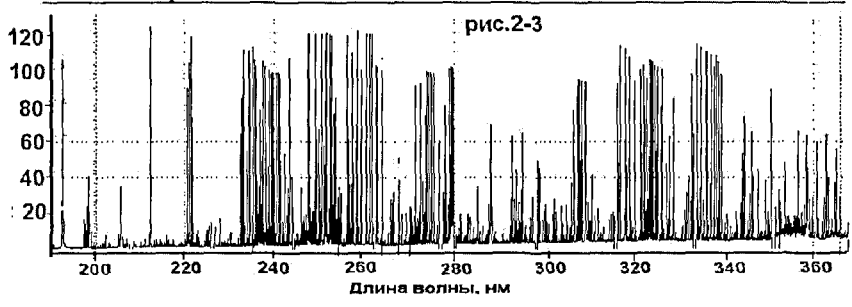
Исследования соискателя показали, что модернизация спектрографа ДФС-458С сказалась на изменении линейной дисперсии вследствие изменения положения анализатора МАЭС относительно дифракционных решеток. До модернизации зависимость обратной линейной дисперсии от длины волны носила достаточно сложный параболический характер. Это вызывало существенные трудности при калибровке спектра по длинам волн. Мы провели измерение обратной линейной дисперсии до и после модернизации. После модернизации аппроксимацию зависимости длины волны от номера диода можно выполнять полиномом не выше 2 степени. После модернизации величина обратной линейной дисперсии несколько увеличилась (рис.2-4):
до модернизации $\Delta\lambda/l$ = 0. 48 - 0.5 нм/мм; после модернизации $\Delta\lambda/l$ = 0.525 –0.535 нм/мм.



1 линейка до модернизации



1 линейка после модернизации



Весь диапазон от 190 до 368 нм, регистрируемый МАЭС (после модернизации).

Рис. 2. Иллюстрация эффективности модернизации спектрографа ДФС-458С, спектр стандартного образца СОГ13-4.

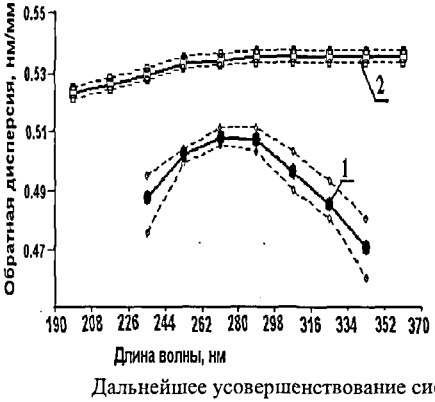


Рис. 2-4. Сравнение обратных линейных дисперсий до (1) и после модернизации (2) спектрографа ДФС-458С (пунктиром показаны доверительные интервалы для P=0.95)

Дальнейшее усовершенствование системы регистрации заключалось в применении двухстрочного МАЭС. Такая конструкция МАЭС позволяет одновременно регистрировать два спектра от участков плазменного факела, отличающихся по высоте на 2 мм. Двухстрочный анализатор МАЭС применен для измерений распределений температуры и интенсивностей аналитических линий благородных металлов по высоте факела. Эти исследования подробно описаны в главе 4 диссертации.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАЗМЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

- Спектрометрическое измерение распределений температуры по вертикальной оси факела аргонового дугового двухструйного плазмотрона

Локальные параметры плазмы определяются обращением уравнения Абеля, при этом оптическая ось спектрографа и вертикальная ось плазменного факела должны быть скрещены. Для регистрации радиального распределения интенсивности необходима двумерная матрица диодов. Поэтому по конструктивным особенностям системы регистрации с применением МАЭС мы не имели возможности провести определение локальных параметров плазмы дугового двухструйного плазмотрона, а измеряли так называемую «эффективную» или интегральную температуру. Известно, что значения $T_{эф}$, определенные из относительных интенсивностей термометрической пары, могут быть использованы для описания интенсивностей спектральных линий атомов с приблизительно такой же разницей энергий возбуждения и с близкими значениями потенциала ионизации. Для описания процессов при определении благородных металлов в качестве термометрического элемента выбрано железо.

Для расчета температуры использовался метод относительных интенсивностей. Основное уравнение этого метода получается из уравнения интенсивности линии. Наиболее простой вариант этого метода, когда берутся линии одного элемента одной степени ионизации. Для вычисления температуры применяли формулу (Грим Г.,1969):

$$T = 5040\,(E_2 - E_1)/[\lg(I_1 a_1) - \lg(I_2 a_2)], \qquad (1)$$

где $a = \lambda/A\,g$; E - энергия возбуждения спектральной линии, индекс 1 относится к первой линии, индекс 2 – ко второй. Атомные константы A,g взяты из справочника (Корлисс Ч, Бозман У.1968). Точность определения тем выше, чем больше разница E_2-E_1. Экспериментально нами показано, что для выбранных термометрических линий наблюдается больцмановское распределение по возбужденным уровням, что обеспечивает корректное использование их для измерения температуры.

Для обоих применяемых плазмотронов изучены распределения «эффективной» температуры и интенсивностей спектральных линий определяемых элементов по вертикальной оси плазменного факела. Для этого нами проведено сканирование излучения факела по вертикальной оси. Осветительной системой добивались четкого изображения факела в плоскости щели спектрографа. Щелью спектрографа вырезалась вертикальная осевая часть изображения факела. Ширина щели составляла 15мкм, высота 1мм. С помощью микрометрического винта горелку плазмотрона перемещали в вертикальном направлении с шагом 1мм, регистрируя спектр излучения при каждом положении электродных головок.

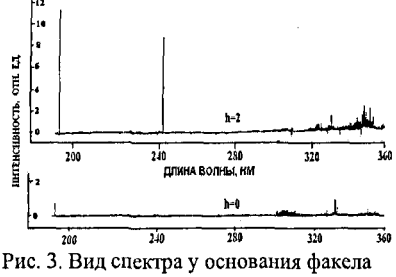


Рис. 3. Вид спектра у основания факела

Из рис. 3 видно, что при высоте h=2мм явно присутствуют линии углерода, а при h=0 спектр, зарегистрированный анализатором МАЭС, практически отсутствует. Это положение принимали за основание факела, а соответствующий этому положению отсчет микрометрического винта h=0.

При изучении распределений мы использовали стандартный образец (СО) СОГ 13-4, который содержал Fe и БМ в концентрации 10^{-4} масс. % каждого элемента. На каждой высоте факела регистрировали 10 – 15 параллельных спектров СО. С помощью программы « Атом» на каждой высоте для каждого спектра измеряли интенсивности выбранных спектральных линий железа и БМ; вычисляли средние значения результатов параллельных измерений интенсивности, дисперсии и стандартные отклонения повторяемости измеренных интенсивностей каждой линии. Все эти операции заложены в программе « Атом». Для расчета температуры подставляли значения интенсивности каждой спектральной линии железа в выбранной термометрической паре в формулу (1). При однородности дисперсий полученных значений температуры по разным парам линий железа для каждой высоты их усредняли, и вычисляли стандартные отклонения повторяемости значений температуры.

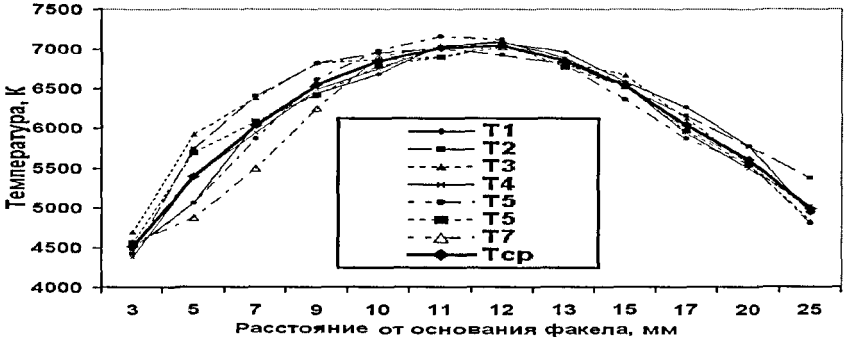


Рис. 4. Сопоставление распределений температуры по оси факела

Таблица 1. Распределение температуры плазменного факела плазмотрона ДГП-50-Т, рассчитанное по 7 различным парам линий железа

Расстояние от основания, мм	Выбранные пары линий железа Fe I, нм							
	272.090 /270.857	273.547 /270.857	273.731 /270.857	275.014 /275.088	296.525 /301.148	304.760 /318.022	304.760 /322.578	среднее Tcp
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	
3	4500	4422	4692	4380	4480	4560	4560	4510±95
5	5060	5740	5923	5410	5060	5700	4870	5400±375
7	6063	6408	6380	5943	5872	6084	5500	6050±290
9	6433	6813	6825	6486	6613	6417	6248	6550±200
10	6680	6951	6857	6745	6980	6785	6900	6840±100
11	7035	7000	6900	7025	7160	6900	7030	7010±85
12	7085	6920	7020	7100	7120	7060	7020	7050±65
13	6960	6804	6840	6880	6800	6770	6870	6850±60
15	6584	6525	6666	6542	6357	6528	6569	6540±90
17	6263	5917	6125	5935	5872	5966	5992	6010±130
20	5782	5775	5550	5495	5553	5542	5577	5610±110
25	4920	5370	4824	5022	4800	4960	4980	4980±175

На рис. 4 сопоставлены распределения температуры по вертикальной оси факела плазмотрона ДГП-50-Т, рассчитанные по 7 парам линий железа, а в таблице 1 приведены результаты расчета температуры по каждой паре для каждой высоты. Значение T_i получено усреднением 10 параллельных измерений для данной пары линий железа.

- Распределение интенсивностей аналитических линий по оси факела плазмотрона ДГП-50-Т

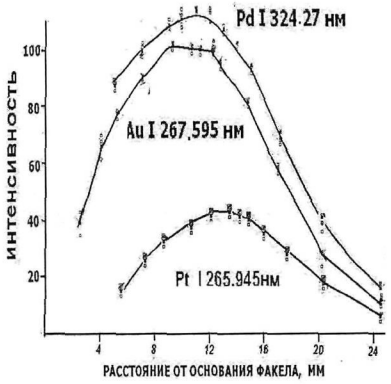


Рис. 5 Распределение интенсивностей линий Au, Pd и Pt. по вертикальной оси факела плазмотрона ДГП-50-Т

Из рисунка 5 видно, что максимальная интенсивность линий благородных металлов наблюдается на высоте 9-12 мм от основания факела. Это вблизи зоны слияния плазменных струй, где наблюдается максимум в распределении температур. Эта зона выбрана нами в качестве аналитической для плазмотрона ДГП-50-Т.

- Исследования распределений температуры и интенсивностей спектральных линий в ДДП

Нами исследовано влияние параметров плазмотрона на распределения температуры по оси плазменного факела и интенсивностей аналитических линий. Изменяли угол между электродными головками и расход плазмообразующего газа. Юстировочный механизм головок плазмотрона ДДП обеспечивает изменение угла между плазменными струями в пределах от 50^0 до 80^0. При изменении угла между электродными головками менялся вид разряда (рис.6). Эти исследования проведены при силе тока 80А, расходах газа-аргона: плазмообразующего–5л/мин, транспортирующего пробу – 0.8 л/мин.

Изучено влияние изменения угла между электродными головками на пространственные распределения температуры и интенсивностей аналитических линий. Как показали наши измерения, при уменьшении угла между электродными головками максимум в распределении температуры удаляется от основания факела и максимальная температура понижается (рис.7).

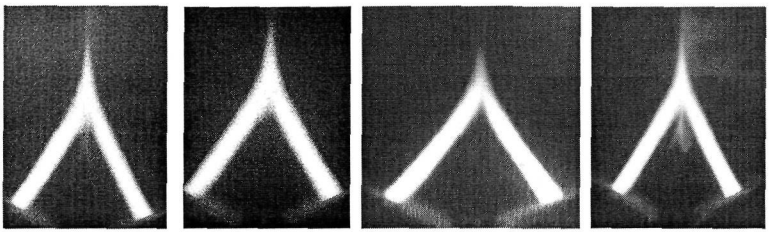


Рис.6. Вид разряда при разных углах между плазменными струями

Это объясняется тем, что при малом угле между плазменными струями имеется относительно холодная зона, в которую вводится холодная струя аргона, транспортирующая анализируемый порошок. При увеличении угла струи плазмы прижимаются друг к другу на более близком расстоянии от основания факела и зона слияния струй становится более нагретой. При дальнейшем увеличении угла между струями возникают возвратные потоки, обусловленные магнитогазодинамическим соударением струй плазмы.

Изменение поля температур сказывается на распределениях как интенсивности аналитической линии, так и на распределении отношения $I_{линии}/I_{фон}$.

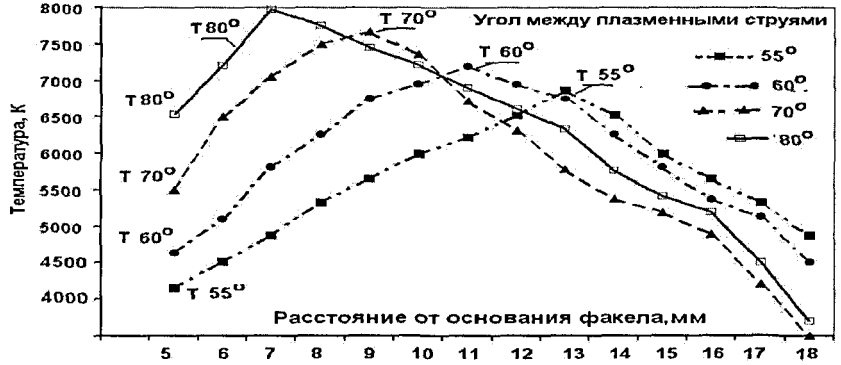


Рис. 7. Распределения температуры по оси плазменного факела ДДП при разных углах между плазменными струями.

Исследования показали, что максимальные интенсивности линий серебра, платины и палладия достигаются при максимально возможном для данной конструкции плазмотрона угле между электродами, в то время как для золота оптимальным является угол в 70°(рис.8).

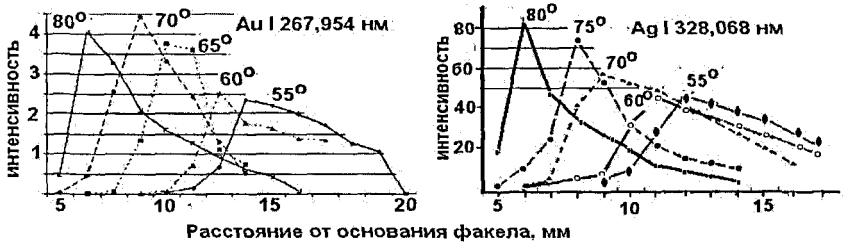


Рис.8 Сравнение распределений интенсивностей линии Au 267.954 нм и Ag I 328.068 нм по вертикальной оси факела плазмотрона при разных углах между плазменными струями.

Нами также исследованы распределения отношения $I_{линии}/I_{фон}$ аналитических линий золота, серебра и элементов платиновой группы при разных углах между электродными головками.

Максимальная интенсивность обоих линий серебра достигается при угле 80^0 между электродными головками, при этом максимумы в распределениях интенсивности линии и относительной интенсивность $I_{линии}/ I_{фон}$ находятся на одной высоте (расстоянии от основания факела). При угле 60^0 максимумы интенсивностей обоих линий серебра

сдвинуты на большее расстояние от основания факела, чем при угле в 80^0. При этом максимум в распределении относительной интенсивности $I_{линии}/ I_{фон}$ наблюдается ближе к основанию факела, чем максимум распределения интенсивности линии (рис.9).

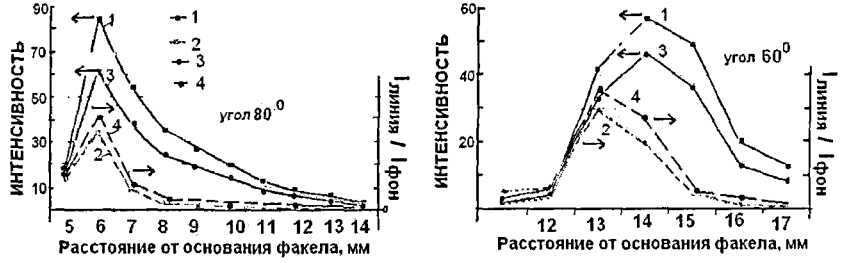


Рис.9. Сравнение распределений интенсивностей линий серебра при разных углах между электродными головками:
1- интенсивность Ag I 328.068 нм; 2- $I_{линии}/ I_{фон}$ для Ag I 328.068 нм;
3 - интенсивность Ag I 338.286 нм; 4- $I_{линии}/ I_{фон}$ для Ag I 338.286 нм

Максимальная интенсивность линии Au I 267,595нм достигается при угле 70°, а относительная интенсивность $I_{линии}/I_{фон}$ максимальна при угле 80^0. При угле 80^0 максимумы в распределениях интенсивности линии золота и относительной интенсивности находятся на одной высоте. При других углах максимумы в распределениях интенсивности линии и относительной интенсивности пространственно разделены, причем максимум в распределении относительной интенсивности находится ближе к основанию факела, чем максимум интенсивности линии. Очевидно, это связано с характерным распределением фона по оси факела.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный угол между электродными головками в 80^0, для большинства аналитических линий при этом наблюдается существенное увеличение интенсивности.

Влияние расхода плазмообразующего газа на распределение температуры и интенсивностей аналитических линий для плазмотрона ДДП проведено при оптимальном угле между электродными головками в 80^0. Из рис.10. видно, что при уменьшении расхода плазмообразующего газа в плазмотроне ДДП температура повышается от основания факела до зоны слияния примерно на 800К -1000К по сравнению с расходом 5л/мин. Зона высоких температур при расходе 4л/мин смещается к основанию факела. В периферийных зонах факела (Н > 15 мм) наблюдается несколько большая нестабильность по сравнению с расходом 5 л/мин. Изменение расхода плазмообразующего газа существенно сказывается на интенсивностях спектральных линий.

Усиление интенсивности линий при уменьшении расхода плазмообразующего газа наблюдается для всех благородных металлов. При расходе 4л/мин максимальные значения интенсивностей линий, находятся ближе к основанию факела, чем в распределениях при расходе 5 л/мин. Максимумы отношений I(Ag) /$I_{фон}$, I(Au) /$I_{фон}$, I(Pd) /$I_{фон}$, I(Pt) /$I_{фон}$ при разных расходах плазмообразующего газа находятся ближе к основанию факела, чем высота, на которой находятся максимумы распределений интенсивностей аналитических линий.

При уменьшении расхода плазмообразующего газа для аналитических линий золота, серебра и палладия отмечается увеличение отношения $I_{линия}/I_{фон}$.

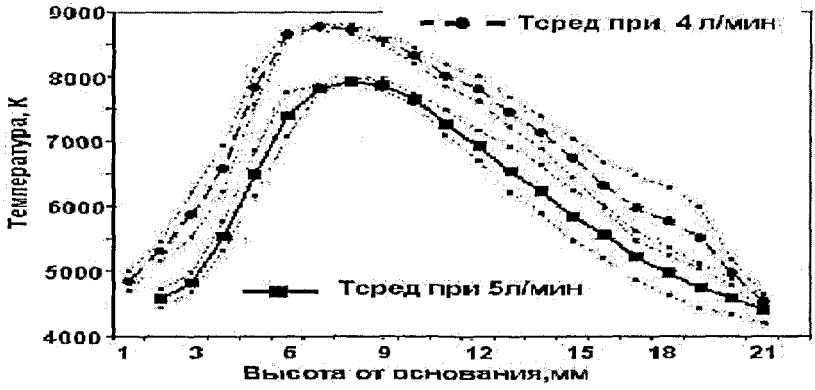


Рис. 10. Сравнение распределений температур ДДП при расходах плазмообразующего газа 4л/мин и 5л/мин. Средние значения приведены с симметричными границами доверительного интервала Δ для уровня значимости α=0,05.

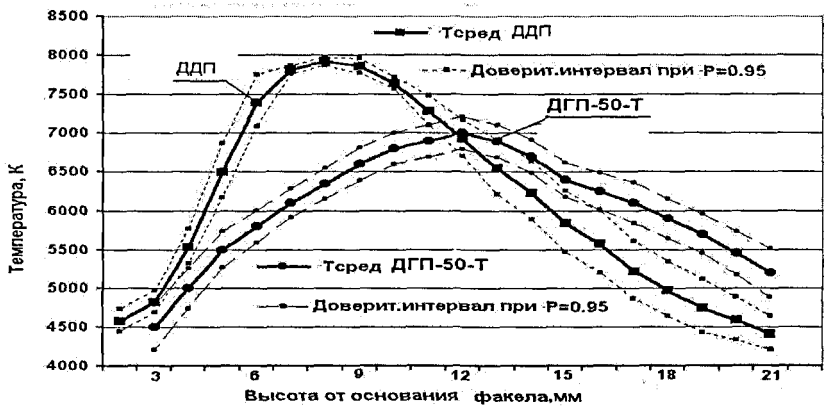


Рис. 11. Сравнение распределений температуры по вертикальным осям факелов в плазмотронах ДГП-50-Т и ДДП.

Как видно из рис. 11, распределение температуры по оси факела ДГП-50-Т имеет более пологий вид. Максимальное значение температуры T_{max}=7000-6900К достигается на расстоянии 9-12 мм от основания факела, причем имеется достаточно широкое плато, на котором температура практически не меняется в пределах ошибки измерений. Это зона слияния плазменных струй плазмотрона ДГП-50-Т.

Максимальная температура ДДП T_{max} = 7900±100 К выше, чем достигается в плазмотроне ДГП-50-Т . Зона высоких температур существенно уже, чем в плазмотроне ДГП-50-Т, и находится ближе к основанию факела. Существенным отличием нового плазмотрона является большой градиент температур в зоне от основания факела до слияния потоков.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМОТРОНОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ

- Математическое планирование эксперимента при выборе оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа

Как было показано выше, параметры плазмотрона: ток, формирующий плазму; угол между плазменными струями; расходы газов - сильно влияют на распределения по высоте плазменного факела температуры и интенсивностей спектральных линий определяемых элементов (аналитов). Мы экспериментально установили влияние отдельно каждого из параметров на исследуемые распределения. Для определения совместного влияния всех параметров на распределение интенсивностей спектральных линий аналитов и для выбора оптимальных условий проведения анализа применили метод математического планирования многофакторного эксперимента. Задачей планирования эксперимента являлось определение условий проведения анализа, при которых интенсивность аналитической линии максимальна. В терминах метода математического планирования необходимо выбрать независимые параметры (факторы), варьируя которые можно осуществить оптимизацию в исследованной области многофакторного пространства. Как было показано выше, температура плазмы зависит от тока, формирующего плазму, и расхода плазмообразующего газа; изменяется по высоте от основания плазменного факела. Температура не является независимой величиной и не может служить в качестве фактора. Угол между плазменными струями решено выбрать максимальным $\alpha = 80^0$. Расход пробы 10мг/с.

На основании анализа однофакторных зависимостей мы ограничились следующими факторами, определяющие процесс (x̃- натуральное значение): $\tilde{x}_1$ – расход плазмообразующего газа, $\tilde{x}_2$ – расход газа, транспортирующего пробу; $\tilde{x}_3$ - ток, формирующий плазму; $\tilde{x}_4$ – удаление (высота) аналитической зоны от основания факела.

Максимальному натуральному значению фактора присваивали код +1, минимальному значению фактора -1. За максимальные значения тока и высоты выбраны условия, при которых в однофакторных экспериментах были получены максимальные значения интенсивностей спектральных линий аналитов при концентрации 1г/т каждого элемента. Интервал варьирования каждого фактора определялся условиями опыта(табл.2).

Таблица 2. Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	значение			Шифр фактора	Размер-ность	интервал варьирования
	Мах	Сред	мин			
код	+1	0	-1			
Расходы газов: плазмообразующего	5	4.5	4	x_1	л/мин	0.5
транспортирующего	1.0	0.8	0.6	x_2	л/мин	0.2
Ток	80	70	60	x_3	А	10
Высота аналитической зоны от основания факела	6	5	4	x_4	мм	1

В экстремальном «эксперименте» полнофакторная матрица состояла из 12 столбцов значений факторов (учитывали парное и тройное взаимодействие) и 16 строк (опытов), в которых реализован перебор значений факторов. Условия каждого опыта (строки) повторяли 3 раза.

Гипотеза об адекватности модели проверялась по F-критерию. Коэффициенты регрессии b_i рассчитываются по формуле: $b_i = (\Sigma_N y_i x_i)/N$. Значимость коэффициентов регрессии оценивали двумя равноценными способами: построением доверительного интервала и по t-критерию Стьюдента.

Анализируя полученные результаты для выбранных аналитических спектральных линий БМ, мы установили, что принятая нами модель адекватна. Для расчета крутого восхождения применим полином, в котором учитывали только значимые коэффициенты регрессии. Уравнения регрессий для аналитических линий БМ приведены в табл.3 с учетом только значимых коэффициентов.

Таблица 3. Уравнения регрессии для линий БМ

Элемент	λ,нм	$Y= b_0 + b_1 x_1 + b_2x_2+ b_3x_3+ b_4x_4+ b_{14}x_{14}+ b_{24}x_{24}+ b_{34}x_{34}$
Ag	328.068	$Y(Ag)=88 -15x_1+23x_2+24x_3+72x_4 -13x_{14}+15x_{24}+17x_{34}$
Au	267.594	$Y(Au) =70 -10.5x_1+17x_2+24x_3+38.5x_4 - 6x_{14}+11.8x_{24}+14.7x_{34}$
Pd	324.27	$Y(Pd\ 1)=116 -17x_1+28x_2 + 36x_3+92x_4 -13x_{14}+22x_{24}+29x_{34}$
	340.45	$Y(Pd\ 2) =261 - 38x_1 + 57x_2 + 75x_3 + 220x_4 -28x_{14}+52.5x_{24}+67x_{34}$
	342.12	$Y(Pd3\ ) = \ 103 -11x_1 + 20x_2 + 29x_3 + 86x_4 - 9x_{14}+17x_{24}+24x_{34}$
Pt	265.94	$Y\ (Pt1\ ) =189 - 34x_1 + 18x_2 +62x_3 + 164x_4 - 43x_{14}+35x_{24}+47x_{34}$
	299.79	$Y(Pt\ 2) =157\ - 40x_1 + 28x_2 + 69x_3 +132x_4 - 32x_{14}+22x_{24}+65x_{34}$

По рассчитанным величинам коэффициентов регрессии определили направление изменения факторов планирования: надо уменьшить расход плазмообразующего газа (фактор x_1), выбрать максимальное значение x_2, увеличить факторы x_3 и x_4.

Максимальные значения интенсивностей всех выбранных аналитических линий получены при следующих условиях(см. табл.4): расход плазмообразующего газа ($\tilde{x}_1$) равен 4 л/мин, расход газа, транспортирующего пробу($\tilde{x}_2$),-1 л/мин, ток($\tilde{x}_3$) -80А, удаление аналитической зоны от основания факела($\tilde{x}_4$) 7 мм.

Дальнейшее удаление аналитической зоны от основания факела не приводит к увеличению интенсивностей спектральных линий. Это указывает, что максимум пройден.

Таблица 4. Интенсивности линий БМ при условиях крутого восхождения

Условия опыта Натуральные значения $\tilde{x}_1$-$\tilde{x}_2$-$\tilde{x}_3$-$\tilde{x}_4$	Интенсивности аналитических линий (эксперимент)						
	Ag	Au	Pd			Pt,	
	328.06	267.59	324.27	340.45	342.12	265.94	299.79
4-0.6-80-7	322	229	327	735	322	594	588
4-1-80-7	343	246	382	832	358	734	677
5-0.6-80-7	148	118	179	408	187	410	383
5-1-80-7	196	154	238	522	238	496	475
4-0.6-80-8	275	224	311	687	294	568	589
4-1-80-8	290	239	344	726	314	673	671
5-0.6-80-8	125	77.8	155	348	152	407	393
5-1-80-8	111	73.4	154	313	140	456	448

На основании этого делаем вывод об эффективности крутого восхождения, условия которого и реализовали. Рассчитанные интенсивности хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл.5).

Таблица 5. Сопоставление экспериментальных интенсивностей с рассчитанными по уравнениям регрессии

	Условия опыта	Ag	Au	Pd			Pt,	
		328.068	267.594	324.27	340.458	342.124	265.945	299.7962
Экспери-мент	4-1-80-7	343	246	382	832	358	734	677
расчет		315	214	419	864	367	718	638

Таким образом, продемонстрирована эффективность крутого восхождения, оптимальные условия найдены. Дальнейшее их улучшение ограничено точностью изменения факторов и параметрами установки. В нашей установке максимальная сила тока - 80А. Дальнейшее уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к нестабильности положения плазменного факела. Дальнейшее увеличение расхода транспортирующего газа приводит к уменьшению времени нахождения частиц пробы в зоне разряда и увеличению расхода пробы.

Применение математического метода планирования эксперимента позволило на втором этапе существенно сократить число экспериментов (до 8). Математическое планирование позволило выбрать оптимальные условия проведения анализа, что было подтверждено практически.

Стандартные образцы. Для построения градуировочных графиков на благородные металлы использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей СОГ 13 (СО1-4-94), выпускаемые Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета. Стандартные образцы содержат Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в интервале концентраций от $9.6x10^{-2}$ (СОГ13-1) до $1.01x10^{-4}$ масс. % (СОГ 13-4).

При определении пределов обнаружения большой группы элементов использовали предоставленный этой лабораторией комплект стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-24 (ГСО 7751-2000), который содержал : Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Se, Sn, Te, Tl. Массовая доля каждого элемента составляла от $9.8 x10^{-2}$масс. % в СОГ 24-1 до $1x10^{-6}$ масс. % в СОГ 24-6.

Для геолого-геохимических исследований использовались стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ ХО-1, ВП-2, Ж-3, Штейн РТП. Кроме того, для исследования применяли зарубежные Геостандарты SARM-7 и SARM-65 (ЮАР), подвергавшиеся международной аттестации геохимических и геологических образцов в рамках программы GeoPT4 (Open University, Milton Keynes, England), выполненной в 1998-2000 гг. Данные по содержанию благородных металлов в используемых стандартных образцах приведены в таблице 6.

- Аналитические возможности плазмотрона ДГП-50-Т

Для одновременного определения большой группы элементов, включая золото, серебро и платиновые металлы, были выбраны следующие условия: сила тока дуги - 90А, расход аргона для образования плазмы 5 л/мин, для подачи порошка 0,8 л/мин. Масса порошка для регистрации спектра 30 мг. Время регистрации 5с (20 накоплений по 250 мс).

Таблица 6. Аттестованные значения содержаний благородных металлов в стандартных образцах (ppm)

Стандартный образец	Ag	Au	Ir	Os	Pd	Pt	Rh	Ru
SARM - 7	0.42 ±0.04	0.310 ±0.015	0.074 ±0.012	0.063 ±0.007	1.53 ±0.03	3.74 ±0.05	0.24 ±0.01	0.43 ±0,06
SARM – 65		0.034 ±0.013	0.186 ±0.034	0.105 ±0.019	1.29 ±0.11	2.66 ±0.12	0.52 ±0.05	0.89 ±0,14
Штейн рудно-термической плавки Шт-Ртп	41.45 ±3.46	1.60 ±0.16	0.44 ±0.06		51.5 ±2.6	16.6 ±1.5	3.72 ±0,70	
ВП-2-Руда сульфидная, медно-никелевая	2.15 ±0.37	0.27 ±0.05	0.042 ±0.004		6.63 ±0.42	2.64 ±0.34	0.36 ±0.05	
Ж3-Руда сульфидная, медно-никелевая	2.6 ±0.09	0.12 ±0.03	0.06 ±0.01		5.64 ±0.30	1.16 ±0.11	0.66 ±0.07	0.2 ±0.02
ХО-1 Хвосты обогощения	0.58 ±0.07	0.07 ±0.01	0.01± 0.001		0.84± 0.17	0.43 ±0.09	0.096 ±0.013	

Примечание: Со знаком ± приведены симметричные границы доверительного интервала аттестованных значений при доверительной вероятности 0.95.

Характеристики градуировочных графиков. Градуировочные графики(ГГ) строили в координатах lg I - lg C, использовали линейную формулу $\lg I = a_0 + a_1 \lg C$. Алгоритм расчета характеристик ГГ реализован в программе «Атом».

Для построения градуировочных графиков и оценки пределов обнаружения регистрировали по 15-20 параллельных съемок каждого образца сравнения. В таблице 7 приведены характеристики градуировочных графиков для золота, серебра и ЭПГ. Как видно из таблицы 7, для большинства аналитических линий угол наклона градуировочной зависимости около 40^0, что обеспечивает хороший концентрационный ход. Малые значения дисперсий повторяемости и адекватности означают достаточно высокую точность определения.

Таблица 7. Параметры ГГ для золота, серебра, палладия и платины $\lg I = a_0 + a_1 \lg C$, α^0 -угол наклона градуировочной зависимости (плазмотрон ДГП-50-Т)

Элемент	λ, нм	Параметры градуировочных графиков			Проверка однородности дисперсий по разным критериям				Дисперсии	
		a_0	a_1	α^0	Кохрена		Фишера		Повторяемости, $S_п^2$	градуировки, $S_{гр}^2$
					Таб.	Рас.	Таб	Рас.		
Ag	I 328.068	1.678	0.857	40	0.51	0.37	2.85	1.35	0.0002	0.0003
Au	I 267.595	0.915	0.772	37	0.50	0.35	2.56	2.38	0.0009	0.0021
Pd	I 340.458	1.050	0.830	39	0.44	0.30	2.8	0.49	0.0007	0.0003
	I 342.124	0.970	0.840	40	0.61	0.48	3.26	2.47	0.0013	0.0032
Pt	I 265.945	0.764	0.685	34	0.73	0.68	4.07	1.98	0.0006	0.0012

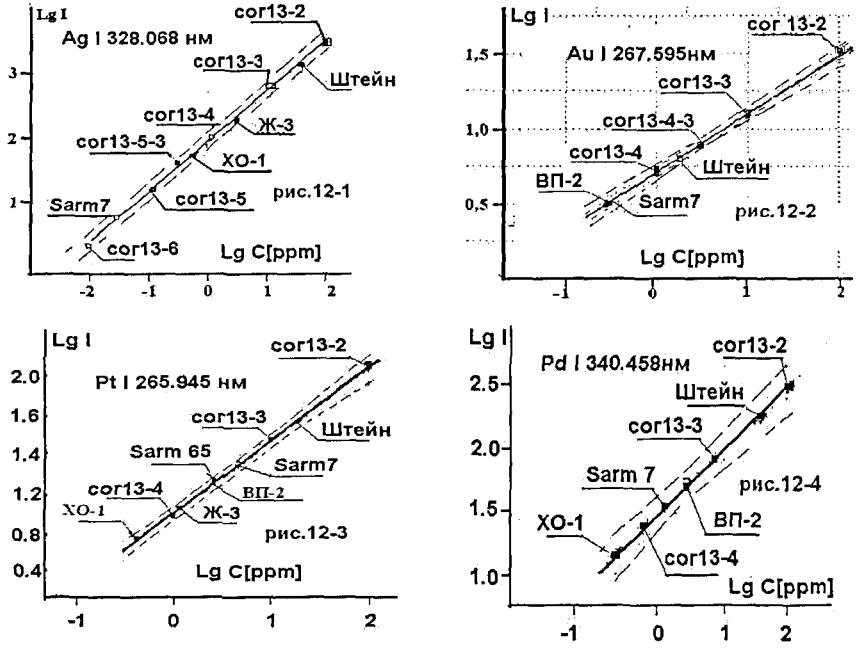


Рис. 12. Градуировочные графики для плазмотрона ДГП-50-Т:
рис.12-1 Ag I 328.068 нм, рис.12-2 Au I 267.595 нм;
рис.12-3 Pt I 265.945 нм, рис.12-4 Pd I 340.458нм.

На рисунках 12 приведены ГГ, на которых показаны доверительные интервалы определения концентраций при доверительной вероятности P = 0.95 (приводится реальная компьютерная выдача результатов). Высокая температура плазмы и выбранные условия проведения анализа позволили существенно уменьшить влияние основы на интенсивности спектральных линий. Как видно из рис.12, все стандартные образцы хорошо описываются единым градуировочным графиком, несмотря на существенное различие в основе. Это позволяет проводить анализ различных пород и руд с большинстве случаев по единому набору стандартных образцов.

Применение нескольких аналитических линий для одного элемента позволяет в некоторых случаях существенно снизить, а иногда и исключить погрешность, вызванную наложением сопутствующих элементов.

Приемлемость результатов параллельных определений оценивали в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Предел обнаружения рассчитывали по стандартной методике, по 3s -критерию. При определении предела обнаружения микропримесей в графитовом концентрате в качестве контрольного опыта регистрировали 20 спектров чистого графитового порошка (ОСЧ8-4). Измеряли интенсивность сигнала $I_к$ на месте аналитической линии, рассчитывали среднее значение $I_{к,сред}$ и дисперсию сходимости $s(I_к)$. Пределу обнаружения приписывали сигнал$I_{по}$= $I_{к,сред}$+3$s(I_к)$, по градуировочному графику находили концентрацию, соответствующую этому сигналу.

По разработанной методике получены пределы обнаружения золота, серебра и платиновых металлов (ppm) : Ag - 0.03; Au - 0.3; Pt- 0.7; Pd – 0.5; Ru, Rh -1.

Для проверки правильности методики определения золота проанализированы стандартные образцы, содержащие золото: РЗС-2 ГСО1677-79 - кварцевая золото-серебряная руда, СЗР-1 ГСО1789-80 - золотосодержащая руда, СЗХ-1 ГСО 1790-80 - хвосты флотации, СЗХ-2 ГСО 2791-80 - хвосты гравитации. Анализ проводили по трем линиям золота, результаты показали хорошую сходимость(табл.8).

Таблица 8. Контроль правильности определения золота

Образец	аттестовано	Au, λ, нм			
		201,200	242.795	267.594	Среднее
РЗС-2	5.8± 0.4	5.65±0.07	5.90±0.1	6.0±0.2	5.85±0.18
СЗР-1	4.5±0.1	4.65±0.05	4.80±0.15	4.70±0.25	4.72±0.08
СЗХ-1	1.0±0.1	0.95±0.05	1.1±0.1	1.1±0.1	1.05±0.09
СЗХ-2	2.0±0.1	1.9±0.1	2.2±0.1	2.3±0.25	2.13±0.21

Методика применена для анализа основных и сульфидных пород, при этом образцы сравнения готовили смешиванием пустой породы со стандартными образцами СОГ -13 в соотношении 1:1. Анализируемую пробу смешивали с графитовым порошком в соотношении 1:1. Такая процедура минимальной пробоподготовки позволяла уменьшить влияние основы на результаты анализа. Проанализированы пробы различных пород: габбро - амфиболит, кварцевые жилы с сульфидами, различные сланцы: биотитовый, актинолитовые, хлоритовый и др. Результаты хорошо согласуются с данными анализа другими методами.

- Аналитические возможности ДДП

В результате исследований влияния параметров ДДП на интенсивности спектральных линий и применения математического метода планирования оптимального эксперимента выбраны следующие оптимальные условия:

- Ток, формирующий плазму, 80 А
- Расход плазмообразующего газа – 4 л/мин (по 2 л/мин через каждую электродную головку).
- Угол между плазменными струями максимальный $\alpha = 80^0$.
- Расход пробы 10мг/с, расход газа, транспортирующего пробу, равен 1 л/мин.
- Время экспозиции 5с (40 накоплений по 125 мс).

Число параллельных спектров n не менее 4. Полное время экспозиции определяется программой через задание аналитиком n и m (масса анализируемой пробы). Весь процесс анализа управляется через компьютер.

В результате оптимизации режимов проведения анализа улучшены аналитические характеристики описанной выше методики определения золота, серебра, палладия и платины. В таблице 9 приведены характеристики градуировочных графиков и пределы обнаружения для золота, серебра и группы платиновых металлов. Как видно из таблицы 9, для большинства аналитических линий угол наклона градуировочной прямой около 45^0, что обеспечивает высокую концентрационную чувствительность. Отметим малые значения дисперсий повторяемости и градуировки, что в конечном счете сказывается на правильности определения. В новом плазмотроне при оптимальных условиях проведения анализа пределы обнаружения в графитовой основе для указанных БМ снижены в 2-3 раза по сравнению с указанными выше ПО для ДГП-50-Т. Высокая температура плазмы и выбранные условия проведения анализа позволили существенно уменьшить влияние основы на интенсивности спектральных линий.

Таблица 9. Параметры градуировочных графиков ДДП, $C_{мин}$

Элемент	λ, нм	Угол α^0	Проверка однородности дисперсий по разным критериям				Дисперсии		$C_{мин}$ (ppm)
			Кохрена/ Бартлет		Фишера		Повторяемости, S_n^2	градуировки, $S_{ад}^2$	
			Таблич	Расчет.	Таблич	Расчет.			
Ag	I 328.068	45.2	0.43	0.22	3.11	0.81	0.0006	0.0005	0.01
	I 338.29	44.4	0.43	0.33	2.77	0.89	0.0001	0.0001	0.01
Au	I 267.595	45.15	0.4	0.3	2.8	2.1	0.0008	0.002	0.1
	I 201.08	44.8	0.5	0.35	2.6	1.9	0.0007	0.002	0.1
Pd	I 340.458	45.4	0.44	0.30	2.8	0.49	0.0001	0.0003	0.2
	I 342.124	45.1	0.61	0.48	3.26	2.47	0.0007	0.002	0.2
Pt	I 265.945	39.4	0.33	0.28	2.5	0.28	0.0003	0.00008	0.3

- Учет изменения условий возбуждения в плазмотроне при определении микропримесей

Для учета влияния изменения условий возбуждения на интенсивность аналитической линии мы применили технику корреляционного спектрального анализа (*Петров А.А., Пушкарева Е.А.* 1993.) При определении золота в качестве аналитического сигнала взяли отношение интенсивностей Y= Au I 267.594 нм/ Fe I 270.857 нм.

В качестве пары, корректирующей изменение условий возбуждения, оптимальной, с точки зрения получения надежных корреляционных связей, выбрана пара линий термометрического элемента (железа) с максимальной разностью потенциалов возбуждения Z =Fe I 273.73 / Fe I 270.857 нм, ΔE = 2.49 эВ.

На разных высотах от основания факела измеряли отношения интенсивностей в выбранных парах Y и Z, и строили корреляционную зависимость между сигналами Y и Z. На рис.13 показаны для Au и Pd диаграммы рассеяния точек и линии корреляционной связи между аналитическим Y и корректирующим сигналом Z, следящим за изменением температуры в плазменном факеле. Наблюдается сильная корреляционная связь между аналитическим Y и корректирующим Z сигналами, которую можно объяснить близкими значениями разности потенциалов возбуждения используемых пар линий. При определении БМ эту зависимость можно использовать для исключения резко выделяющихся значений из-за изменений условий возбуждения при разных матричных влияниях.

Подобные корреляционные зависимости установлены и для всех элементов платиновой группы. Нами показано, что, применяя при построении градуировочных графиков аналитический сигнал, учитывающий корректирующее отношение линии термометрической пары, можно учесть влияние не только изменений условий возбуждения, но и влияния, обусловленные различием матриц образцов сравнения и исследуемой пробы.

Проиллюстрируем этот метод на примере определения палладия. В нашем случае для построения градуировочных графиков в качестве аналитического сигнала приняли величину $Lg\ I_{kor} = Y - nZ$, $Y = Lg\ (I_n/Fe_2)$, $Z = Lg\ (Fe_1/Fe_2)$. Коэффициент корреляции n рассчитывали из опыта, n - тангенс угла наклона линии корреляционной связи между аналитическим Y и корректирующим сигналом Z, следящим за изменением температуры в плазменном факеле. При построении градуировочных графиков использовали комплект СОГ 13.

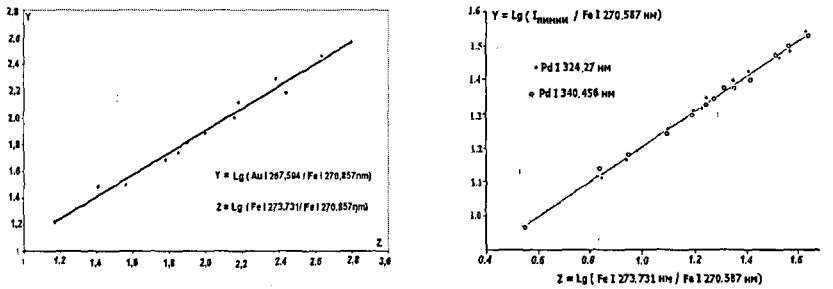


Рис.13. Диаграммы рассеяния точек и линия регрессии корреляционной связи между *аналитическим Y и корректирующим сигналом Z, следящим за изменением температуры в* плазменном факеле.

Для проверки эффективности применения корреляционных зависимостей мы провели определение золота, палладия и платины в стандартном образце SARM-7. В табл. 10 приведены результаты, полученные нами по градуировочным графикам, построенным по комплекту СОГ13 с применением корреляции и без корреляции. Для проверки эффективности учета условий возбуждения спектры стандартных образцов СОГ13 для построения градуировочных графиков снимали на высоте 6 мм от основания факела, а стандартный образец SARM-7 на высоте 8мм, моделируя различие условий возбуждения (ДДП, расход плазмообразующего газа 4л/мин, рис.10). Результаты получены из 10 параллельных определений. Применяя корреляционные зависимости при построении градуировочных графиков и вычислении аналитического сигнала определяемого элемента, мы получили значения содержания золота, платины и палладия очень близкие к аттестованным значениям, при этом значительно уменьшились относительные стандартные отклонение повторяемости .

Таблица 10. Влияние корреляции на результаты определений БМ в SARM 7.

Элемент, λ, нм	Аттестованные содержания, ppm	Определено по градуировочным графикам			
		без корреляции		с корреляцией	
		C, ppm	s_r,%	C, ppm	s_r,%
Au I 267.59	0.31±0.015	0.44±0.08	18	0.33±0.04	13
Pd I 324.27	1.53±0.03	6.4±1.3	20	1.3±0.2	15
Pd I 340.458	1.53±0.03	3.0±0.6	20	1.4±0.2	15
Pt I 265.945	3.74±0.05	1.8±0.34	19	3.6±0.3	7

- Определение благородных металлов в геологических материалах с применением двухстадийной химической пробоподготовки

Наибольшие сложности определения золота, серебра и платиновых металлов возникают при количественном определении кларковых содержаний ($n*10^{-8}$ –$n*10^{-6}$ %) благородных металлов (БМ) в геохимических пробах. Проблема получения достоверных аналитических данных усугубляется тем, что в большинстве таких объектов ультрамалые количества БМ неравномерно распределены в трудноразлагаемых минеральных матрицах. Важно отметить, что при химической пробоподготовке должен быть получен анализируемый материал, гарантирующий гомогенное распределение БМ.

В Институте неорганической химии (Земсков С.В., Митькин В.Н., 1983) разработана экспрессная схема окислительной фторидной пробоподготовки наиболее сложных геохимических и геологических образцов, содержащих малые и ультрамалые количества БМ. Для получения порошкообразных высокогомогенных негигроскопичных материалов, пригодных для использования в атомно-эмиссионном спектральном анализе, соискателем совместно с В.Г. Цимбалист предложена дополнительная процедура сульфатизации фторидных спеков или сплавов (операции фторирования и сульфатизации проб проводились А.А. Галицким, ИНХ СО РАН).

На первой стадии проводили окислительное фторидное разложение пробы для получения гомогенного спека или сплава фторидных солей. Окислительное фторидное разложение полученного материала проводили при 360 - 440°С в лабораторной муфельной печи.

На второй стадии применена сульфатизация для получения порошкообразных гомогенных негигроскопичных проб, пригодных для атомно-эмиссионного определения БМ для полного удаления фтора в виде HF и перевода пробы в негигроскопичные сульфаты. Наблюдения за изменением массы материала, полученного после сульфатизации, при хранении в течение 6 месяцев показали, что после сульфатизации при 450-500°С материал негигроскопичен. Эта двухстадийная химическая пробоподготовка названа нами ОФРС.

Нами исследованы влияние массы взятой навески образца и отношения массы этой навески к массе KHF_2. Для этого KHF_2 смешивали с материалом стандартных образцов (SARM-7 и SARM-65) при отношениях их масс 10:1; 6: 1 и 4:1. Строили градуировочный график по стандартным образцам СОГ–13 и в каждой серии рассчитывали среднее значение $\bar{X}$ содержания БМ по результатам n параллельных определений. При расчете содержания БМ учитывалось изменение массы образца после фторирования и последующей сульфатизации, а также степень разбавления, т.е. учитывалось точное значение отношения окислительной смеси к массе анализируемого образца.

Средние значения серии $\bar{X}$ сопоставляли с аттестованным значением A_{co} элемента в стандартном образце. Считали, что если модуль разности вычисленной и аттестованной величины меньше величины случайной погрешности

$$| \bar{X} - A_{co} | \leq \Delta, \qquad (2)$$

то процесс ОФРС не искажает результаты определений содержаний БМ.

$\Delta = t_{Pf}\, s_{cx}$ (P=0.95), $s_{cx} = \{ (1/n-1) \Sigma_n (\bar{X} - X_i)^2 \}^{0.5}$,

где s_{cx} - значение стандартного отклонения сходимости, рассчитанное для данной серии измерений.

На основании всей совокупности полученных данных можно рекомендовать использовать навеску пробы 0.6 г и отношение массы KHF_2 к массе навески образца равное 4:1.

В табл. 11 и 12 сравниваются результаты определения БМ атомно-абсорбционным (ААА) и атомно-эмиссионным спектральным (АЭСА) методами. Для всех измерений выполнялось условие (2). Для среднего значения приводятся симметричные границы доверительного интервала при P=0.95. Для атомно-эмиссионного метода определения БМ значение $| \bar{X} - A_{co} |$ меньше, чем при атомно-абсорбционном определении. Это вызвано усреднением большого числа параллельных определений (N= 50–80), что стало возможным при полной автоматизации и компьютеризации методики атомно-эмиссионного анализа. Проведенные исследования с использованием трудно разлагаемых стандартных образцов состава геологических проб показали, что в результате окислительного фторидного разложение проб тетрафторобромата калия с их последующей сульфатизацией получается негигроскопичный гомогенный материал, пригодный для массового атомно-эмиссионного анализа геохимических и геологических проб.

Таблица 11. Сопоставление результатов определения БМ в геохимическом образце SARM-65 различными методами [$A_{со}$, $\bar{X}$, $|\bar{X}- A_{со}|$ даны в ppm)

Элемент	Метод	$\bar{X}$	$A_{со}$	$\lvert \bar{X}- A_{со} \rvert$	число измерений и степеней свободы , f	$s_{воспр}$	Δ
Pd	ААА.	1.12 ± 0.08	1.29	0.17	14. f=8	0.13	0.30
	АЭСА.	1.21 ± 0.03		0.08	65. f=53	0.12	0.24
Pt	ААА	2.21 ± 0.06	2.66	0.45	16, f=10	0.11	0.24
	АЭСА.	2.46 ± 0.04		0.20	83, f=67	0.17	0.34
Ir	АЭСА.	0.157 ± 0.004	0.19	0.033	65, f=53	0.017	0.034
Os	АЭСА.	0.115 ± 0.002	0.105	0.005	65, f=53	0.007	0.014
Rh	АЭСА.	0.585 ± 0.027	0.52	0.065	65. f=53	0.100	0.196
	ААА	0.585 ± 0.061		0.065	16, f=10	0.11	0.245

Таблица 12. Сопоставление результатов определения благородных металлов в образце SARM-7 различными методами ($A_{со}$, $\bar{X}$, $|\bar{X}- A_{со}|$ в ppm.)

Элемент	Метод	$\bar{X}$	$A_{со}$	$\lvert \bar{X}- A_{со} \rvert$	число измерений n и степеней свободы f	$s_{воспр}$	Δ
Au	ААА	0.185 ± 0.072	0.31	0,125	7, f=4	0.07	0.195
	АЭС.	0.300 ± 0.008		0.01	76, f=68	0.035	0.070
Ag	ААА.	0.398 ± 0.017	0.42	0.022	7, f=4	0.016	0.045
	АЭС.	0.415 ± 0.002		0.005	76, f=8	0.011	0.022
Pd	ААА.	1.33 ± 0.14	1.53	0.2	14, f=8	0.11	0.51
	АЭС.	1.550 ± 0.001		0.02	76, f=65	0.03	0.06
Pt	ААА.	3.50 ± 0.59	3.74	0.24	12, f=6	0.84	1.75
	АЭС	3.760 ± 0.025		0.02	76, f=68	0.11	0.22
Ir	АЭС	0.0720±0.0003	0.074	0.002	76, f=68	0.0014	0.003
Os	АЭС	0.060 ± 0.002	0.063	0.003	76, f=68	0.008	0.016
Rh	АЭС	0.233 ± 0.006	0.24	0.007	76, f=68	0.025	0.05
	ААА.	0.26 ± 0.03		0.02	14, f=8	0.05	0.11

Данные определений содержаний БМ атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами практически совпадают с аттестованными значениями других методов анализа. Для этого комбинированного метода с применением ДДП получены пределы обнаружения (ppm): Ag - 0.01, Au – 0.05; Pt, Pd – 0.07; Ru, Rh – 0.09.

Разработанная методика ОРФС применена нами для анализа черносланцевых материалов, на примере месторождений Тургенево-Тамгинской группы в северной части Ханкайского массива (Приморье), в которых было обнаружено комплексное золото-платиноидное оруденение со следами региональной графитизации.

Особенностью проанализированных проб месторождений Приморья является наличие углеродистого вещества (УВ), которое в значительной мере графитизировано. По данным электронной микроскопии, большая часть проб Приморья характеризуется высоким содержанием УВ, которые покрыты тонкими графитоподобными слоями. Однократное разложение таких проб с $KBrF_4$ приводит к образованию фторидного гомогенного плава и значительного количества гидрофобного сажеподобного слоя, изучение которого (Фурье ИКС) показало, что он состоит из мелких частиц материалов фторированной матрицы, покрытых плотным тонким слоем высокофторированного УВ

(F/C ~ 0.9 : 1). Полное разложение и анализ таких проб требует в 2-3 раза больше фторокислителей и времени, чем по отработанной схеме ОРФС.

Для примера в таблице 13 приведены результаты определения БМ в одной из проб Приморья несколькими методами, из которых видно, что полный анализ этих материалов требует привлечения нескольких методов.

Таблица 13. Результаты определения БМ (ppm) в одной из проб руды Приморья

Метод анализа	Au	Pt	Pd	Rh	Ru	Ag
ЭК ААС- ЭТ (раствор)	0.022	0.014	0.012	0.006	0.007	
ОФРС РФСА СИ			0.29	2.9		1.64
ОФРС АЭСА - ДДП	0.053	0.029	0.3			2.1
Н.О. ОФРС АЭСА - ДДП	0.090	0.024	0.06	0.038		0.28
Н.О. РФСА СИ			0.035	0.042	0.02	0.06

Определение БМ в растворах и порошках проводилось несколькими инструментальными окончаниями:

- атомно-абсорбционный анализ с электротермическим нагревом хлоридного раствора, полученного по схеме фторидного разложения, с экстракционным концентрированием БМ на n-алкиланилин (ЭК ААА- ЭТ);
- рентгено-флуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения образца(РФСА СИ), полученного по схеме ОФРС без разделения фаз (ОФРС РФСА СИ);
- РФСА СИ нерастворимого осадка (Н.О.) после повторного ОФРС (Н.О. ОФРС РФСА СИ);
- атомно-эмиссионный спектральный анализ образца, полученного после ОФРС исходной руды (ОФРС АЭСА-ДДП);
- атомно-эмиссионный спектральный анализ нерастворимого остатка после повторного ОФРС, (Н.О. ОФРС АЭСА-ДДП)

Нами были проанализированы геологические образцы некоторых золоторудных черносланцевых, золото-сульфидных и серебряно-полиметаллических рудопроявлений и рудообразований Западного Забайкалья. Важной особенностью процедуры ОРФС для разложения природных оксидных и сульфидных материалов является практически полное удаление кремния и сульфидной серы из макроосновы, что выявлено нами при анализе SARM-65, SARM-7 после ОРФС. Для контроля был использован метод определения БМ с применением переведением фторидов в хлориды, экстракционным концентрированием с последующим ААА БМ в экстрактах – (ОФР ЭК ААС- ЭТ). Следует отметить, что БМ в этих материалах распределено неоднородно (рис. 14).

Таблица 14. Данные определений БМ в материалах Западного Забайкалья

Материал	Метод анализа	Найдено, ppm				
		Ag	Au	Pt	Pd	Rh
Тн-351	ОФРС АЭСА- ДДП	112	0.03	0.426	0.21	0.039
	ОФР ЭК ААС - ЭТ		0.08	0.358	0.06	0.033
	ОФРС РФСА СИ	145			0.19	0.030
Тн-458	ОФРС АЭСА- ДДП	280	0.8	2.34	0.16	0.042
	ОФР ЭК ААС - ЭТ		0.33	2.03	0.19	0.038
	ОФРС РФСА СИ	394			1.2	

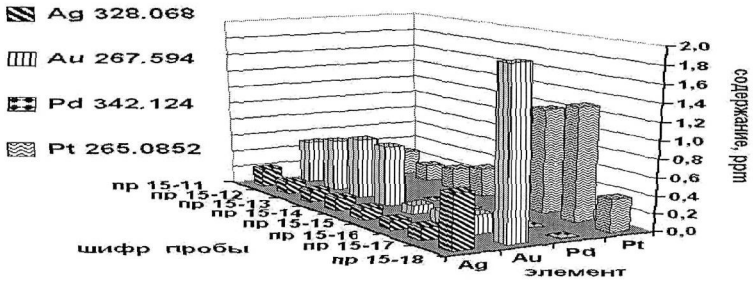


Рис. 14 Распределение БМ в некоторых черносланцевых пробах западного Забайкалья

Проведенные исследования подтвердили повышенные содержания платины и палладия в некоторых типах золоторудных и серебро-полиметаллических месторождений, в Саяно-Байкальской складчатой области. Исследования выполнены в рамках Интеграционного проекта СО РАН на 2006-2008 гг. № ИП-119 с участием ГИН СО РАН, ИГМ СО РАН. ИНХ СО РАН.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ

Нами изучена возможность определения одновременно с золотом, серебром и платиновыми металлами большой группы сопутствующих элементов. Пределы обнаружения оценивались по 20 параллельным определениям в соответствии с методикой описанной выше. Значения пределов обнаружения приведены в таблице 15. Пределы обнаружения рассчитывались по СО СОГ 24 и СОГ 21. При проведении анализа минерального сырья, аналитические линии выбирались с учетом возможных наложений сопутствующих элементов. Как видно из таблицы, в качестве аналитических линий для многих элементов выбирались ионные линии, а также аналитические линии с $\lambda<230$нм.

Таблица 15. Пределы обнаружения ПО (ppm) (рассчитанные по 3s-критерию)

№ п/п	Элемент	λ (нм)	ПО	№ п/п	Элемент	λ (нм)	ПО	№ п/п	Элемент	λ (нм)	ПО
1.	Al I	308.215	0.03	9.	Co I	341.2336	0.05		Mo II	202.030	0.1
		309.284	0.03		Co II	229.616	0.07	19.	Nb II	210.942	0.1
2.	As I	284.9727	0.05	10.	Cr II	267.716	0.02	20.	Ni I	300.363	0.01
		221.008	0.1		Cr II	284.325	0.02		Ni II	221.647	0.01
3.	B I	249.773	0.05	11.	Cu I	324.754	0.04	21.	P I	253.565	0.01
		249.6772	0.01		Cu I	327.396	0.04		P I	214.914	0.01
		208.893	0.03	12.	Fe II	259.837	0.02	22.	Pb I	283.307	0.1
		208.959	0.01		Fe II	238.863	0.02		Pb II	220.353	0.1
4.	Ba II	233.5269	0.1	13.	Ga I	294.364	0.01	23.	Sb I	252.853	0.15
5.	Bi I	306.772	0.04	14.	Hf II	232.247	0.1	24.	Sn I	283.999	0.05
		223.061	0.07	15.	Eu	308.935	0.05	25.	Te I.II	238.576	0.1
6.	Be I	265.045	0.1	16.	Mg II	280.270	0.02	26.	Ti I	310.3811	0.1
7.	CaII	315.887	0.01		Mg I	285.213	0.02	27.	Tl I	255.253	0.1
		317.933	0.01	17.	Mn II	257.610	0.01	28.	V I	318.5385	0.1
8.	Cd I	228.802	0.01		Mn I	279.482	0.04	29.	W I	301.715	0.1
	Cd II	214.438	0.01	18.	Mo I	313.259	0.07	30.	Zn I	213.8573	0.05

- Анализ образца щелочного гранита

Важной особенностью геологических проб является сложная матрица. В связи с этим при анализе таких проб в ведущих зарубежных странах (США.Франция,Германия, Япония) использовалось большое количество хорошо аттестованных стандартов пород, минералов и руд. Некоторые из них получили статус международных стандартов. В нашей стране в Институте геохимии СО РАН и Институте прикладной физики при ИрГУ(г. Иркутск), начиная с 70-х годов прошлого века была проведена исследовательская-прикладная работа по разработке и выпуску отечественных СО основных геологических материалов, которые в настоящее время широко используются в лабораториях нашей страны и в некоторых зарубежных лабораториях.

Нами проведен анализ образца щелочного гранита, который рекомендуется в качестве СО СГ-4, в дополнение к уже имеющимся СО гранитов.СГ-1А и СГ-3 Проба образца щелочного гранита делилась на 8 навесок по 3г из разного объема пробы. Из каждой навески регистрировали 10 параллельных спектров. В каждом спектре регистрировали несколько аналитических линий определяемого элемента. Градуировочные графики строили по стандартным образцам гранита СГ-1А и СГ-3 (Институт геохимии, г. Иркутск). В каждой навеске находили среднее значение содержания элемента, стандартное отклонение повторяемости результата и доверительный интервал с учетом степеней свободы и числа параллельных измерений. В таблице 16 приведены усредненные значения концентраций определяемых элементов-примесей. При расчете средней концентраций и доверительного интервала определяемого элемента учитывалось, что m=8-число навесок, n-число аналитических линий определяемого элемента, k-число параллелей. Число единичных измерений N= mnk.

Таблица 16. Сводная таблица анализа образца щелочного гранита

№	Элемент	C(г/т)±Δ	n,	s_r, %	№	Элемент	C(г/т)±Δ	n,	s_r, %
1	Ag	0.26 ± 0.03	n=2,	10	13.	Pb	35 ±1	n=1	11
2	Cr	43 ± 2	n=1	5	14.	Sb	1.01 ±0.05	n=1	15
3	Cu	9.9 ±0.7	n=2	24	15.	Sr	14.9 ± 0.5	n=1	13
4	As	2.3 ± 0.1	n=3	17	16.	Nb	15.9 ±0.7	n=3	17
5	B	9.2 ±0.5	n=1	17	17.	Ni	8.3 ± 0.3	n=3	14
6	Ba	134 ±8.0	n=1	20	18.	Eu	0.23 ± 0.01	n=3	23
7	Be	6.5 ± 0.2	n=4	19	19.	Ti	0.17 ± 0.01	n=1	19
8	Cd	0.21 ± 0.01	n=2	15	20.	V	5.0 ± 0.4	n=1	10
9	Co	1.65 ± 0.02	n=3	8	21.	W	5.5 ± 0.6	n=1	12
10	Mo	3.24 ± 0.09	n=2	13	22.	Zn	150 ± 20	n=1	16
11	Ga	21.6 ± 0.9	n=1	12	23.	Zr	660 ± 40	n=1	19
12	Nd	62±2	n=1	11					

Проведенные исследования показали, что исследуемые примеси равномерно распределены по объему пробы. Исследуемый образец являлся кандидатом в стандартные образцы состава щелочного гранита СГ-4.

- Определение бора в геологических пробах

При проведении ряда геолого-геохимических исследований важно количественное определение бора. Использование угольных электродов для анализа по способу испарения затруднено тем, что бор при температурах 2500 - 2600^{0}C реагирует с углеродом с образованием карбита бора, имеющего температуру кипения 3500^0 C. В большинстве работ отмечается существенное влияние состава анализируемых проб на результаты

определений. При определении бора в минеральном сырье следует учитывать наложения линий железа и молекулярного спектра SiO_2.

Разработанная нами методика атомно-эмиссионного определения бора в минеральном сырье характеризуется рядом особенностей:

- чистотой аналитической зоны. Анализ ведется в атмосфере аргона и материал электродов не содержит бора.
- высокой температурой плазменного факела, которая обеспечивает наиболее полное испарение пробы и ослабляет влияние состава на результаты анализа.

После модернизации спектрографа появилась возможность использовать, кроме обычно применяемых при определении бора линий B I 249.6772нм и B I 249.7723нм, также дополнительно B I 208.8891нм и B I 208.9564нм. Определение по 4 аналитическим линиям одновременно повышает точность и достоверность результатов. В таблице приведены спектральные характеристики линий бора и интенсивности линий «мешающих» элементов. Коротковолновые линии бора более свободны от наложений сопутствующих элементов. Определение бора по линии B I 249.7723нм затруднено из-за большого числа наложений от сопутствующих элементов, особенно Fe.

На рис. 15 приведены контуры этих линий и схема вычисления аналитического сигнала. Линии зарегистрированы в спектре стандартного образца СГХ-1, аттестованное содержание бора в нем 70 ppm.

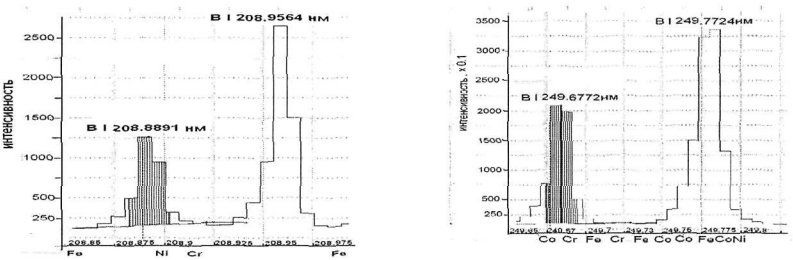


Рис.15. Линии бора B I 208.8891нм и B I 208.9564нм, B I 249.6772нм и B I 249.7723нм. Под шкалой длин волн указаны элементы, спектральные линии которых могут присутствовать в спектре (т. наз «мешающие «элементы). Спектр СО СГХ-1.

Градуировочные графики строили по стандартным образцам, в которых аттестовано содержание бора: СГХ-1(карбонатный фоновый ил ГСО 3131-85),СГ-3(агпаитовый гранит СТ СЭВ 812-85), СГХМ-4(алюмосиликатные отложения ГСО 3486-86). В области низких содержаний применяли комплект стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-28 (ГСО 4166-87-4171-87). Параметры *градуировочных графиков приведены в таблице*17.

Таблица 17. Параметры градуировочных графиков для определения бора

λ, нм	Параметры градуировочных графиков			Проверка однородности дисперсий по разным критериям				СКО Гра-дуи-ровки	$C_{мин}$ ppm
	a_0	a_1	α^0	Кохрен		Фишер			
				табл	расчет	табл	расчет		
I 208.8891	1.3453	0.999	45	0.56	0.46	3.74	0.7	0.077	0.03
I 208.9564	1.72	0.966	43.9	0.73	0.56	3.88	0.2	0.050	0.01
I 249.6772	2.464	0.983	44.5	0.705	0.505	3.13	2.77	0.034	0.01
I 249.7723	2.748	0.997	44.81	0.36	0.28	2.76	2.35	0.055	0.05

Проверку правильности методики определения бора проводили на основе анализа стандартных образцов, аттестованных по бору(табл.18). В таблице приведены *рассчитанные результаты по каждой линии бора и усредненные значения.* Контроль правильности не обнаружил систематических погрешностей.

Таблица 18. Контроль правильности определения бора

Образец	аттесто-ванно (ppm)	Определенное по 5 параллельным (ppm)								
		B I 208.89	s_r,%	B I 208.95	s_r,%	B I 249.68	s_r,%	B I 249.773	s_r,%	Среднее
сгхм-1	90±10	87 ± 1.4	5	88 ± 4.0	1.5	86.6 ± 4.1	1.9	97 ± 19	13	89.6 ±4.9
сгх -5	60±6	60.2 ± 9.5	15	59.4 ± 9.4	15	57.9 ± 7.6	18	62.9 ± 20	36	60.1 ±2.1
сгд-1А	16±3	16.8 ±4.5	6	17.2 ±3.5	15	15.6 ±1.5	10	18 ±2	12	16.9 ±1.0
сг-1А	10±2	9.5 ±1.2	8	9.7 ±0.8	10	11 ±1.5	10	12 ±1.3	10	10.55 ±1.1

По заказу ИГМ СО РАН была проанализирована большая партия проб силикатных и силикатно-карбонатных пород, некоторые результаты представлены в табл.19 и 20.

Таблица 19. Определение бора по группе линий в силикатных и силикатно-карбонатных породах (концентрация в ppm)

№ пробы	шифр	Аналитическая линия, λ, нм				Среднее	s_r, %
		208.89	208.95	249.68	249.77		
20	B-YV197	75.3	79.4	80.6	94	82.3 ± 8.1	10
21	B-YV226	40.2	40.1	40.5	40.5	40.3 ± 0.2	0.5
22	B-YV227	50.6	50.9	50.9	49.6	50.5 ± 0.6	1
23	B-YV228	79.3	80.2	80.6	78.6	76.7 ± 0.9	1

Таблица 20 демонстрирует, что результаты нашего метода неплохо согласуются с данных Национальной Геологической службы Израиля. Одновременно с бором в пробах были определены Ba, Cd, Cr .

Таблица 20. Сравнение результатов анализа силикатно-карбонатных пород

Анализ проб (концентрация в ppm)					
метод	шифр	B	Ba	Cd	Cr
АЭС-ДДП	B-YV226	40.3	760	55.2	211
Геол. служба Израиль		40	755	55	210
АЭС-ДДП	B-YV227	50.5	817	2.39	105
Геол. служба Израиль		50	630	2.5	120
АЭС-ДДП	B-YV228	76.7	1614	2.5	225
Геол. служба Израиль		80	2200	2.0	200

- **Результаты анализа проб карбоната лития**

Новосибирским заводом химконцентратов (НЗХК) были предоставлены для анализа 5 проб Li_2CO_3 для оценки чистоты проб, используемых в качестве основы для приготовления серии стандартных образцов. Из каждой пробы взято по 5 навесок по 1-2 г из разного объема пробы. Использовали стандартные образцы состава карбоната лития СОЛ-23, предоставленные НЗХК. Для каждой навески регистрировали по 5 параллельных спектров, по которым затем вычисляли среднее значение и доверительный интервал для P=0.95.

Получены данные по распределению всех определяемых примесей по всем пробам. Для примера, на рис. 16 показаны распределения Al, Ca, Mg, Ni в пробах карбоната лития. В четвертой пробе выявлено большое загрязнение и неоднородность.

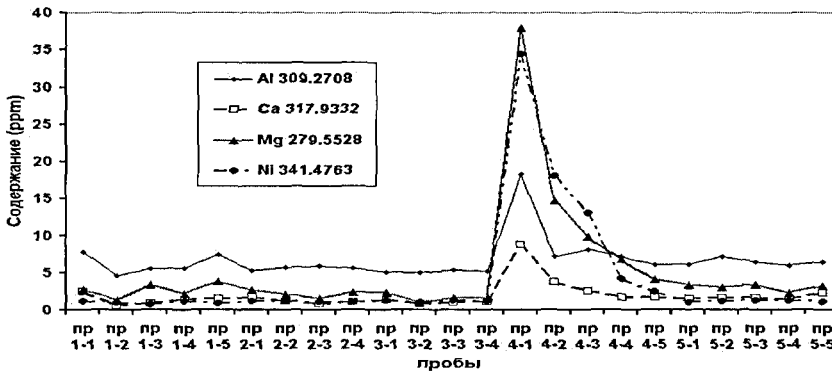


Рис. 16. Распределения Al, Ca, Mg, Ni в пробах карбоната лития

В качестве основы при приготовлении серии стандартных образцов состава карбоната линия были рекомендованы образцы 2 и 3.

- **Анализ экологических объектов**

Широкий круг определяемых элементов и низкие значения пределов обнаружения (табл. 15) позволили нам провести анализ ряда проб экологического значения.

Нами показана возможность определения токсичных металлов в почве на примере определения таллия. Отношение Rb/Tl и K/Tl являются геохимическими индикаторами и используюся при изучении магматических пород, это обусловлено близостью ионных радиусов Rb^+, Tl^+ и K^+. В ряде случаев это ведет к их изоморфному замещению и вхождению Tl в K-содержащие минералы.

Растения наряду с необходимым для них калием, могут поглощать и таллий, что может приводит к резкому ухудшению качества сельскохозяйственной продукции. Определяли таллий в образцах почв юга Западной Сибири прямым атомно-эмиссионным методом и по методике School (Конарбаева Г.А., 2000), по которой металл извлекается из пробы концентрированной азотной кислотой (мокрое озоление). При атомно-эмиссионном методе таллий определяли одновременно по 5 аналитическим линиям. Градуировочные графики строили по стандартным образцам СОГ-21. Правильность методики проверяли по образцамРУС-2 и РУС-3, результаты проверки правильности приведены в таблице 21.

Результаты прямого атомно-эмиссионного анализа показали, что содержание таллия в почвах юга Западной Сибири варьируются в диапазоне 2,1 – 2,9 мг/кг почвы, в то время как по методике School концентрация таллия изменяется в пределах 0,1-

0,98мг/кг. Это различие объясняется тем, что по предложенной нами методике прямого атомно-эмиссионного анализа определяется валовое содержание таллия в почве, в то время как по методике School – определяется таллий, извлекаемый при мокром озолении.

Таблица 21 Проверка правильности методики, $C_{ат}$ (ppm) – аттестованное значение, $C_{гг}$(ppm)- содержание таллия, определенное по градуировочному графику, s_r – относительное стандартное отклонение по 5 параллельным измерениям.

Образец сравнения	$C_{ат}$	Аналитические линии таллия, Tl									
		255.253 нм		258.014 нм		276.83 нм		291.83 нм		322.975нм	
		$C_{гг}$	s_r	$C_{гг}$	s_r	$C_{гг}$	s_r	$C_{гг}$	s_r	$C_{гг}$	s_r
РУС-2	6.3	6.17	0.10	6.0	0.10	6.1	0.10	6.21	0.10	6.12	0.10
РУС-3	11	11.5	0.10	12	0.10	11	0.10	11.2	0.10	11.2	0.10

- Определение ртути

Для аналитического контроля ртути в твердых промышленных пробах разработана методика атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием ДДП. Показана возможность прямого определения ртути атомно-эмиссионным методом в порошкообразных пробах Использование для анализа порошковых проб позволяет существенно сократить время пробоподготовки и избежать систематических погрешностей, связанных с внесением загрязнений или потерей ртути при разложении. Высокая температура плазмы устраняет влияние на результаты анализа формы нахождения ртути.

Для построения градуировочных графиков при определении ртути был использован комплект стандартных образцов массовой доли ртути СОРт ГСО 7183-95, (сертификат соответствия №1386 от 27.06.00), который выпускается Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики при Уральском государственном техническом университете.

Нами были приготовлены две серии образцов сравнения. Основой для образцов сравнения выбран новый углеродный модифицированный сорбент НУМС. В первую серию образцов ртуть вводили в виде HgO. Во вторую серию образцов сравнения ртуть была введена в виде HgJ_2. Проведенные нами исследования показали, что все образцы сравнения описываются единым градуировочным графиком и на результаты анализа не влияет, в какой форме введена ртуть.

При определении ртути в отработанных углеродных сорбентах мы столкнулись с ситуацией, когда самая сильная линия ртути Hg I 253.651нм закрыта линиями сопутствующих элементов и определение по ней невозможно (см. рис.17-а). После модернизации спектрографа появилась возможность использовать линию ртути Hg II 194.164 нм, контур которой показан на рис. 17-б, градуировочный график для определения ртути по этой линии приведен на рис17-в.

Показано, что применение нескольких аналитических линий атомной эмиссии Hg повышает точность определения микропримесей ртути и расширяет диапазон определяемых концентраций без предварительного концентрирования. Получены пределы обнаружения ртути: по линиям Hg I 253.652 нм(4.88эВ) и Hg II 194.164 нм(6.39эВ) $C_{мин}$ = 0.00001%, а для линий Hg I 312.5665нм(8.85эВ) и Hg I 313.184 нм(8.85эВ) $C_{мин}$ = 0.001%. Интервал определяемых концентраций по линии Hg I 253.652 нм составляет 4 порядка от 0,1 - 10^{-5} %. При концентрациях выше 3% следует пользоваться линиями Hg I 312.5665нм и Hg I 313.184нм. Метод позволил не только определить содержание ртути в пробе, но и оценить примесный состав отработанного сорбента: содержание лития, кальция, натрия, калия.

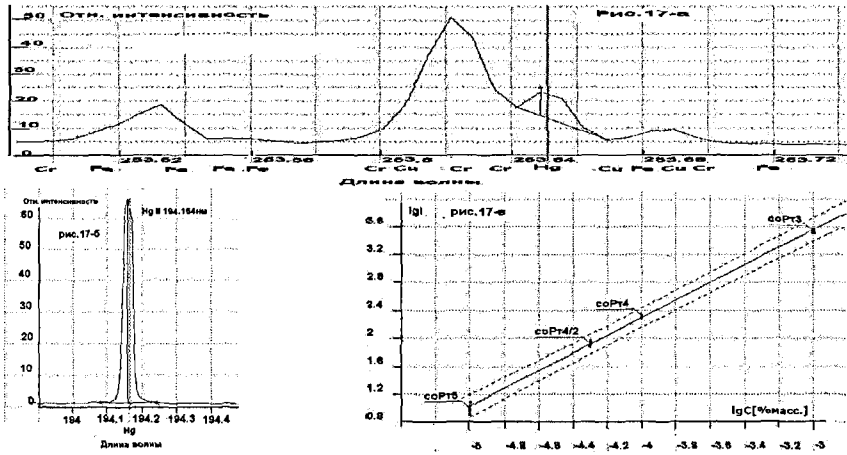


Рис. 17. а- Вид спектра в области 253.5 –253.7 нм ; б-. Контур линии Hg II 194.164 нм в- Градуировочный график Hg II 194.164 нм

КИНЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ БМ ПО МАССЕ И КОНЦЕНТРАЦИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ

В настоящее время в физических и химических науках значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением и созданием условий и процессов, при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов. В науках о Земле активно обсуждаются вопросы, касающиеся выявления условий образования и миграции наночастиц в различных геологических процессах. Изучение золоторудных месторождений (Проект РФФИ «Наноминералогия благородных металлов в процессе кристаллизации и стеклования базальтовых расплавов», 05-05-65226-а) показывает, что наряду с золотом различной гранулометрической размерности в значимых количествах присутствуют и субмикронные его формы, находящиеся в дисперсном ультратонком состоянии в сульфидах, так называемое «невидимое» или упорное золото. Проблема упорного золота и элементов платиновой группы тесно связана с проблемой выяснения форм и механизмов их вхождения в сульфидные минералы. Данные о составе и структуре субмикронных частиц, кластеров и наночастиц позволяют получить новую информацию о геохимических процессах и условиях формирования полезных ископаемых.

Способ регистрации атомно-эмиссионных спектральных линий БМ от отдельных частичек пробы, так называемый сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ (СЭСА), разработан в самом начале 60-х г. прошлого века (Б.Бинек., Я. Д. Райхбаум, С.И. Прокопчук и др.). Этот метод является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах. Основой СЭСА послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина «вспышек» спектральных линий определяемых элементов. Основная область применения при поисковых геолого-геохимических и биогеохимических работах традиционного СЭСА - приближенно-количественные определения. Этот метод по ряду причин не нашел еще широкого применения в аналитических лабораториях, особенно ввиду отсутствия серийных приборов.

Разработанный нами кинетический спектральный способ определения распределения частиц БМ по массе и концентрации искомых элементов в дисперсной пробе является дальнейшим развитием метода СЭСА на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

Кинетический спектральный способ (КСС) обеспечен тем, что чувствительность фотодиодных детекторов позволяет надежно регистрировать спектр пробы при экспозиции несколько миллисекунд.

Способ КСС реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 шт/мм (обратная дисперсия 0,3 нм/мм), в кассетной части которого была установлена фотодиодная линейка. Программа « АТОМ», обеспечивающая проведение атомно-эмиссионного анализа, позволяет по результатам измерений построить «гистограммы» - графики зависимости интенсивности линии определяемого элемента от номера спектра (времени поступления пробы в плазму). Для съемок гистограмм применяли малую скорость расхода пробы (10 мг/с). Скорость транспортирующего газа была равна 1 л/мин. За 1с регистрировали 200 спектров, каждый из которых содержит информацию о содержании элементов в образце массой $5x10^{-5}$ г.

Отличия разработанного кинетического спектрального способа (КСС) перед традиционным СЭСА (Прокопчук, 1994) состоят в следующем:

- регистрируется весь спектральный диапазон и имеется возможность корректно учитывать фон, что существенно уменьшает влияние основы;
- регистрируется весь диапазон интенсивностей спектральных линий, динамический диапазон фотодиодов составляющий 65000;
- анализ ведется в атмосфере аргона, высокая температура плазменного факела ДДП обеспечивает более полное сгорание частиц пробы и уменьшает влияние размера частиц на результаты анализа;
- регистрация спектрального диапазона, включающего аналитические спектральные линии всех искомых элементов, позволяет вести одновременное определение концентраций этих элементов;
- последовательная регистрация набора спектров пробы (1000 спектров и более) одновременно во всём рабочем спектральном диапазоне обеспечивает регистрацию аналитических спектральных линий всех искомых элементов в течение времени ввода пробы. Время регистрации 1 спектра составляет 5мс, что в 20 раз меньше, чем указанное в патенте RU 2248556 C2 (Аполицкий В.Н., 20.03.2005).

Измерение интенсивности аналитических линий в каждом спектре с учётом фона под линией позволяет построить графики изменения концентраций искомых элементов от времени поступления пробы в плазму с помощью предварительно полученных градуировочных зависимостей. Использование этих зависимостей с учётом массы пробы, вводимой в плазму за время регистрации одного спектра, позволяет расчётным путём определить массу отдельных частиц БМ и концентрацию искомых элементов в микропорции пробы (10^{-5}г).

В традиционной методике СЭСА для нахождения содержания элемента вместо интенсивности спектральной линии используют регистрацию N числа вспышек линии золота, в этом случае для оценки содержания золота в пробах предлагается пользоваться упрощенной формулой: C = 0.01N г/т. Для оценки гранулометрических характеристик частиц регистируют амплитуду импульса A. Утверждается, что нет необходимости регистрировать отдельно каждый импульс, достаточно разбить весь диапазон фиксируемых амплитуд на 3-6 поддиапазонов. Связь между величиной A и массой частицы M была найдена экспериментальным способом $A = kM^{2/3}$

По нашему мнению недостатком приближенной оценки размеров частиц и концентрации определяемых элементов является то, что она основывается на эмпирических коэффициентах, которые применимы только для исследованных условий и

метода регистрации. Разрабатываемый способ КСС дает информацию о гранулометрическом распределении частиц и содержании определяемых элементов в различных породах на основе градуировочных графиков (ГГ), а не основывается на эмпирических закономерностях.

Для количественной оценки измерений разработанным нами методом КСС построены градуировочные графики по комплекту стандартных образцов СОГ 13, (СО1-4-94). Для получения образцов сравнения с более низкими содержаниями БМ применяли последовательное разбавление образца СОГ13-4 графитовым порошком (ОСЧ8-4) по ГОСТ 23463-79 в 3, 10, 30 и более раз. Образец СОГ 13-61 содержал $1{,}25 \times 10^{-6}$ масс. %. На *рис. 16 приведены градуировочные графики для определения платины и золота в* графитовой основе, в таблице 22 приведены характеристики градуировочных графиков. При исследовании геологических образцов готовятся градуировочные смеси на основе конкретной пустой породы, которую смешивают в определенных долях со стандартными образцами.

В нашем случае минимальный сигнал оценивается уровнем шумов, $I_{min} = 3\sigma_{\phi}$, соответствующая концентрация золота равна 0.01г/т , при этом регистрируется сигнал от навески пробы 5×10^{-5} г. Абсолютный предел обнаружения 5×10^{-10} г.

В разработанном нами способе при построении ГГ по стандартным однородным образцам сходимость (повторяемость) в середине диапазона не превышает 0.05-0.1, и при низких и высоких концентрациях - не больше 0.15-0.2. Повторяемость зависит от однородности образца, например, после механоактивации $\sigma_r < 0.02$-0.03. Разработанный способ КСС позволяет выявить неоднородность распределения определяемых элементов в пробе. Наши исследования показали, что концентрация золота на уровне 10^{-2} масс.% определяется без дополнительного разбавления. Предложенный нами способ не ограничен величиной навески, масса навески обычно- 1-5 г, обусловлена задачей, что обеспечивает представительность анализа.

Таблица 22. Характеристики градуировочных графиков $\lg I = a_0 + b \lg C$

Элемент, λ, нм	Угол α	Проверка однородности дисперсий по разным критериям				Дисперсии		$C_{мин}$ (ppm)
		Кохрен/ Бартлет		Фишер		повторяемости $s_п^2$	градуировки $s_{град}^2$	
		Таб.	Рас.	Табл	Расч.			
Au I 267.595	45	0.4	0.3	0.05	0.02	0.0008	0.002	0.011
Pt I 265.945	*39*	*0.33*	*0.28*	*0.2*	*0.08*	*0.0003*	*0.00008*	*0.026*

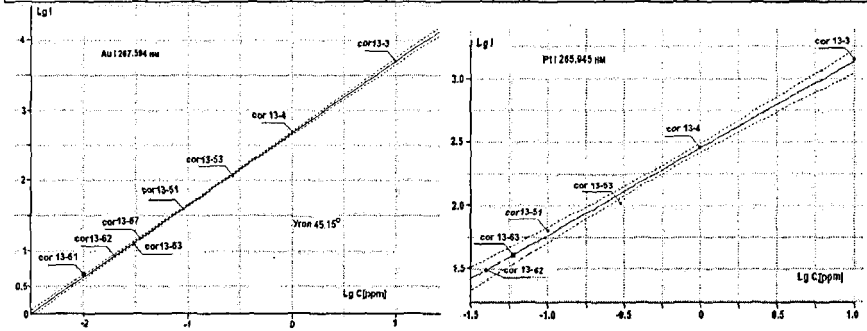


Рис. 18. Градуировочные графики, построенные по комплекту СОГ-13 при оптимальных условиях анализа на плазмотроне ДДП, время экспозиции 5мс.

- Результаты исследования распределений БМ в геохимических образцах

Разработанный нами способ регистрации был опробован на наборе образцов состава руды рассыпного месторождения платиновых металлов СОП, разработанных в НИИ Прикладной физики при Иркутском государственном университете. Набор этих образцов предназначен для градуировки сцинтилляционных спектрометров. На рис. 19-20 показаны зависимости интенсивностей линий золота Au I 267.594 нм и платины Pt I 265.945 нм от номера экспозиции – времени поступления пробы в плазму. Интенсивность линии золота в каждом спектре пересчитывалась в концентрацию по градуировочному графику. В полученном распределении выделялась группа сигналов, расположенная *между двумя близлежащими минимумами, которая приписывалась* «частице». За минимум принимали значение концентрации в 5 и более раз меньше ближайшего максимума. Массу частицы определяли по формуле $M_i = mN$, исходя из предположения, что проба подается равномерно и за время 1 экспозиции, равной 5 мс, регистрируется спектр от пробы, масса которой равна m $=5x10^{-5}$г. N- количество экспозиций, приписанных частице. Масса золота в каждой частице определялась умножением средней концентрации золота, рассчитанной в выделенной группе сигналов, на массу частицы. В таблице 23 приведены рассчитанные массы частиц золота. На рис.19 на нижней шкале *показаны выделенные сигналы, приписанные определенным* частицам на основании расчетов табл.23. Следует отметить, что большинство частиц золота имеют массу 0.3-0.5 нг, но отдельные частицы превышают это значение. Группы №5 и №19 имеют массу 1,1нг, частицы №4 -1.23нг и №9 -1.9 нг. Имеются и более мелкие частицы (например, масса каждой частицы № 14, 16,18,16, 24, 26 составляет 0.11 -0.14 нг). В целом, распределение частиц золота в образце СОП 1-90 достаточно однородно. Среднее значение концентрации золота, полученное разработанным способом регистрации, равно $C_{сред}$= 1.59 ppm, что ниже аттестованного $C_{атт}$=1.94±0.09 ppm. Концентрация золота, *полученная обычным (интегральным) эмиссионным методом регистрации*, равна 1.90 ±0.05 ppm, аттестованное значение 1.94±0.08 ppm

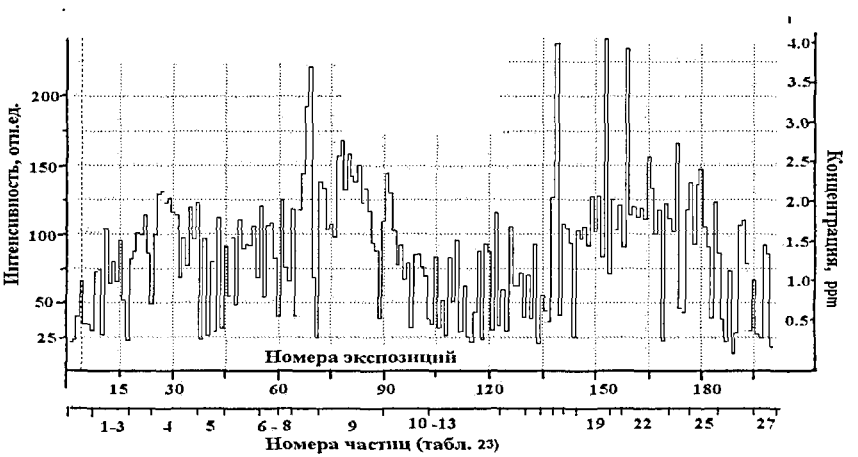


Рис. 19. Зависимость интенсивности линии Au I 267,594 нм от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму) для образца СОП

Таблица 23. Расчет масс частиц золота

Номер частицы	Масса частицы Au, нг	Номер частицы	Масса частицы Au, нг	Номер частицы	Масса частицы Au, нг
1	0.22±0.01	10	0.70±0.03	19	1.08±0.08
2	0.53±0.03	11	0.34±0.02	20	0.63±0.05
3	0.54±0.03	12	0.35±0.02	21	0.44±0.02
4	1.23±0.08	13	0.51±0.03	22	0.94±0.07
5	1.09±0.07	14	0.12±0.01	23	0.44±0.03
6	0.43±0.03	15	0.56±0.04	24	0.14±0.01
7	0.42±0.02	16	0.14±0.01	25	0.90±0.07
8	0.78±0.05	17	0.64±0.05	26	0.14±0.01
9	1.89±0.09	18	0.11±0.01	27	0.53±0.03

$\Sigma M(Au) = 15.85 \pm 0.15$нг

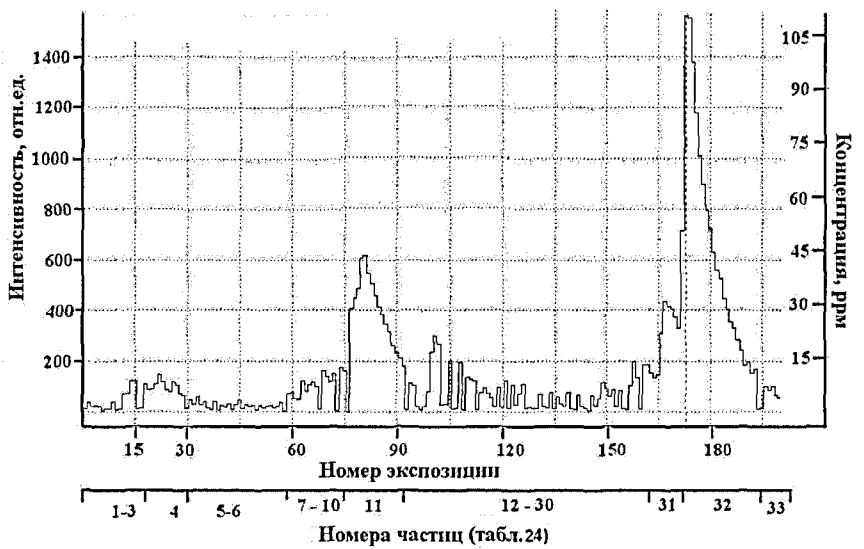


Рис. 20. Зависимость интенсивности линии Pt I 265.945 нм от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму) для образца СОП

Распределение интенсивности линии Pt I 265.945 нм (рис.20) очень неоднородно. Рассчитанные массы частиц платины приведены в табл.24.. Можно выделить две самые крупные группы сигналов - частицы № 11 и 32, масса платины в частице №11 равна 22.8нг, а в частице №32 – 50.64 нг. Средняя концентрация, рассчитанная в частице №32, почти в два раза меньше, чем аттестованное значение. Аттестованному значению соответствует только среднее значение пяти экспозиций 173-177 (см. рис.20). В целом

следует отметить, что платина распределена в образце СОП очень неравномерно, и навеска в 10 мг не является представительной.

Таблица 24. Расчет масс частиц платины

№ частицы	Масса Pt, нг	№ частицы	Масса Pt, нг	№ частицы	Масса Pt, нг	№ частицы	Масса Pt, нг
1	0.44±0.04	9	4.12±0.35	17	0.72±0.06	25	0.24±0.02
2	0.39±0.02	10	1.81±0.04	18	0.11±0.01	26	0.14±0.01
3	2.09±0.09	11	22.80±2.10	19	0.70±0.06	27	1.05±0.15
4	4.30±0.25	12	1.17±0.12	20	1.84±0.03	28	1.32±0.11
5	1.28±0.13	13	0.19±0.02	21	1.35±0.02	28	1.68±0.17
6	1.53±0.21	14	0.29±0.03	22	0.38±0.04	30	2.6±0.20
7	1.14±0.15	15	3.80±0.35	23	1.83±0.03	31	10.9±1.1
8	1.91±0.20	16	0.22±0.02	24	0.22±0.02	32	50.6±2.5

$\Sigma M(Pt) = 124.45 \pm 10.55$ нг | $C_{сред} = \Sigma M(Pt)/\Sigma M_{(пробы)} = 12.45 \pm 1.5$ppm

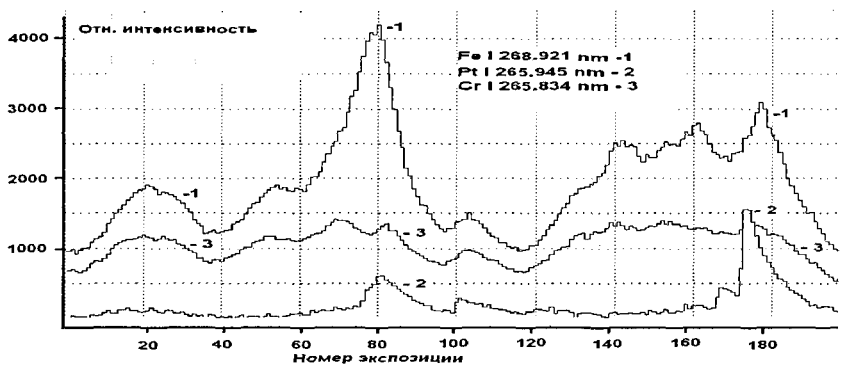


Рис.21. Зависимости интенсивностей спектральных линий Fe I 268.921нм, Pt I 265.945нм и Cr I 265.834 от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму)

Программное обеспечение «Атом» позволяет проследить характер поступления в плазму всех элементов, содержащихся в пробе. На рис.21 приведены кривые изменения интенсивности спектральных линий железа, платины и хрома от времени поступления пробы в плазму. По этим кривым можно выявить корреляцию изменения интенсивности спектральных линий с составом пробы, а также установить минеральную форму вхождения БМ.

Для исследования была предоставлена проба месторождения Западного Забайкалья, содержащая золото на уровне 100 г/т. Для исследования была взята навеска 20мг. На рис.22 предоставлены зависимости интенсивности линии Au I 267,594 нм от номера экспозиции (от времени поступления пробы в плазму), было зарегистрировано 400 спектров за 2 с. Проба анализировалась атомно-эмиссионным спектральным методом одновременно атомно-эмиссионным интегральным (АЭСИ) и разработанным кинетическим спектральным способами. По результатам АЭСИ среднее содержание C(Au) = 108.6 г/т(ppm). Как видно из рис.22, для распределения характерны четкие границы между отдельными группами сигналов. По нашим расчетам можно выделить 25 частиц. Частицы отличаются по массе золота. Самая большая частица золота № 23 имеет массу 280 нг. Частицы золота № 4, 10 и 17 имеют массу 160 – 180 нг, а частицы №10 и 24

имеют массу 120 нг. Большинство частиц золота имеет массу примерно 50-70нг. Имеются и более мелкие частицы: №1 имеет массу 17нг, № 7 – 30нг, № 12 и 20 – по 40нг. Самая большая по массе частица № 23 представляет собой явно совокупность нескольких частиц, которые могли быть различимы при меньшем времени экспозиции. Тоже можно сказать про группы №16-22. Частица № 6 состоит из нескольких мелких частичек, масса золота в которых не превышает 60 нг. Средняя концентрация золота в пробе, рассчитанная по способу КСС, равна 109 ppm.

Таким образом, предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о массе частиц и концентрации в них БМ. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе. Для дальнейшего развития данного способа необходимо разработать новую систему регистрации спектров со временем экспозиции до нескольких микросекунд, а также программное обеспечение метода необходимое для автоматического расчета сигналов от отдельных частиц пробы.

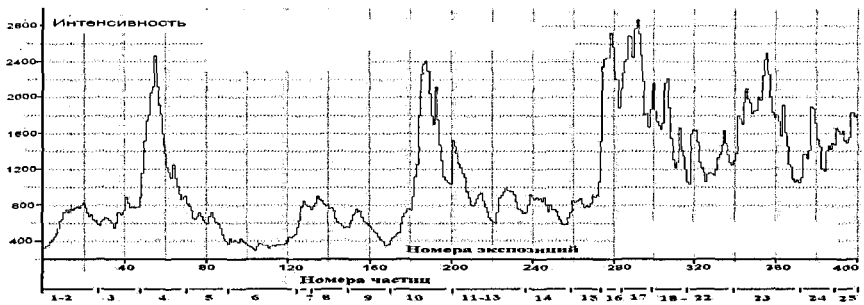


Рис. 22. Зависимость интенсивности линии Au I 267,594 нм от номера экспозиции для пробы месторождения Западного Забайкалья

ВЫВОДЫ

1. Для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа дисперсных проб проведено комплексное исследование автоматизированной установки на базе дугового двухструйного плазмотрона и двух спектрографов с регистрацией посредством применения анализаторовМАЭС. Созданная экспериментальная установка позволяет проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ одновременно двумя способами: традиционным интегральным и новым вариантом сцинтилляционного - спектральным кинетическим.

Для установления закономерностей формирования аналитического сигнала проведено измерение распределений «эффективной» температуры и интенсивностей аналитических линий благородных металлов по высоте факела двухструйного плазмотрона. Максимальная температура факела плазмотрона ДДП $T_{max,ДДП}$ = 7900±100К. выше, чем достигается в плазмотроне ДГП-50, Зона высоких температур плазмотрона ДДП существенно уже, чем в плазмотроне ДГП-50, и находится ближе к основанию факела.

Впервые показано, что максимальные значения интенсивностей аналитических линий и максимум отношения Iлинии/Iфон могут при определенных условиях находиться на разной высоте от основания плазменного факела.

Выявлены закономерности влияния параметров плазмотрона на распределение интенсивностей аналитических линий. Анализ экспериментальных данных позволяет заметить, что применение корреляционных зависимостей интенсивностей аналитического сигнала от параметров плазмы при построении градуировочных графиков уменьшает погрешности результатов анализа, за счет учета изменения условий возбуждения и матричных эффектов.

2. Изучены и продемонстрированы аналитические возможности плазмотронов.

Оптимальные условия проведения анализа выбраны на основе математического метода планирования оптимального эксперимента с учетом полученных экспериментальных данных по распределению температуры и интенсивностей спектральных линий по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазмотрона. Для плазмотрона ДГП-50 в оптимальных условиях получены пределы обнаружения (по критерию 3s) для золота, серебра и платиновых металлов (ppm): Ag, - 0.03; Au – 0.3; Pt-0.7; Pd – 0.5; Ru, Rh -1 . За счет оптимизации условий анализа и применения новой конструкции электродных головок плазмотрона ДДП пределы обнаружения благородных металлов снижены в 2 -3 раза.

3. Проведенные исследования с использованием трудно разлагаемых стандартных образцов состава геологических проб показали, что окислительное фторидное разложение проб тетрафторобромата калия с их последующей сульфатизацией является удобным и экспрессным методическим приемом. Установлено, что предложенная комбинированная двухстадийная пробоподготовка не искажает результаты определений. Данные определений содержаний БМ атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами практически совпадают с аттестованными данными других методов анализа. Для этого комбинированного метода получены пределы обнаружения (ppm): Ag - 0.01, Au – 0.05; Pt, Pd – 0.07; Ru, Rh – 0.09

4. Изучена возможность определения одновременно с золотом, серебром и платиновыми металлами большой группы сопутствующих элементов ($C_{мин}$ на уровне (0.01-0.03 ppm). Перспективность применения плазмотрона ДДП продемонстрирована на анализе различных дисперсных объектов: экологических, геологических – углеродистых (черносланцевых) пород, предполагаемого стандартного образца щелочного гранита СГ-4, технологических (Li-содержащих материалов, углеродных-фторуглеродных композитных наноматериалов). При проведении экологических исследований важными являются определения тяжелых токсичных металлов в почве, в том числе таких «суперэкотоксикантов» как ртуть и таллий, а также их одновременного определения в модифицированных углеродных сорбентах, применяемых для очистки сточных вод химического производства.

5. Разработан кинетический спектральный способ (КСС) одновременного определения распределения частиц золота и элементов платиновой группы по массе и концентрации элементов в дисперсной пробе. За счет уменьшения времени экспозиции предел определения БМ снижен и составляет для Au -$1 \cdot 10^{-2}$ ppm, для Pt – $2.5 \cdot 10^{-2}$ ppm (3s-критерий). Предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о массе частиц БМ, а также концентрации элементов в дисперсной пробе.

6. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о распределении элементов и формы их нахождения в пробе.

Атомно-эмиссионный анализ дисперсных проб с применением дугового двухструйного плазмотрона реализован в Институте геологии и минералогии СО РАН, г.Новосибирск. Дальнейшее развитие этого способа требует разработки новых систем регистрации с временем экспозиции менее 10^{-3}с, а также разработки программного обеспечения метода.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Заякина С.Б., Дамен Ф.И., Юделевич И.Г.. Исследование возможностей емкостно-связанной плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа (Обзор). *//Высокочистые вещества*, 1994. –№ 1. –С.120 - 129.
2. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А, Смирнов А.В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // *Журнал аналитической химии, 1999 –№ 8–С. 877-884.*
3. Zayakina S.B., Anoshin G.N. Determination of Gold, Silver and Platinum - Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Spectral Analysis Using a Multichannel Analyser Recording Device. *// Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. – Vol.25– №1– P. 57-66.*
4. Заякина С.Б, Конарбаева Г.А. Сравнительная оценка методик определения валового таллия на примере почв юга Западной Сибири *// Сибирский экологический журнал. 2000. –№6. –С. 671-677.*
5. Митькин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. Методы пробоподготовки и многоэлементного спектрального экспресс-определения благородных металлов и элементов макроосновы в сырье с применением двуструйного плазмотрона и МАЭС-10. *// XVII Междунар. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. –Москва. 2001–С.150*
6. Митькин В.Н., Заякина С.Б, Цимбалист В.Г, Корда Т.М., Аношин Г.Н. Метрологические результаты анализов геохимических стандартных образцов состава на благородные металлы и элементы макроосновы с применением окислительного фторидного разложения в сопоставлении с данными межлабораторных экспериментов *//XVII Междун. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. –Москва,2001. –С.166*
7. Митькин В.Н., Цимбалист В.Г., Заякина С.Б Сочетание окислительного фторидного разложения с сульфатизацией - метод вскрытия и гомогенизации пробы при инструментальном определении благородных металлов в геологических материалах. *//XVII Междун.Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Москва. 2001–С.152*
8. Заякина С.Б., Митькин В.Н., Аношин Г.Н. Повышение чувствительности и точности многоэлементного атомно-эмиссионного метода при геохимических исследованиях. *//Всеросс. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии» Т.2 – Москва. 2002 –.С. 179-180*
9. Левченко Л.М, Митькин В.Н., Заякина С.Б., Денисова Т.Н. Контроль содержания ртути в технологических растворах и отработанных ртутьсодержащих углеродных сорбентах литиевого производства. *// III Междун. Симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды», – Томск.. 2002.* –С.110.
10. Митькин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. Пробоподготовка с использованием окислительного фторидного разложения и сульфатизации на примере определения благородных металлов в стандартных образцах состава геологических проб. *//Журнал аналитической химии . – 2003 – №1 –С.22-33.*
11. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Tsimbalist V.G., Galizky A.A. Application of potassium tetrafluorobromate to the rapid decomposition and determination of noble metals in chromites and related materials. *// Spectrochimica Acta, – 2003 – Vol. 58B –*P.297-310.
12. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials. *//Spectrochimica Acta – 2003 – Vol. 58B – P.311 - 328*
13. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Galizky A.A. Application of bromine trifluoride and potassium tetrafluorobromate (III) for rapid chemical sampling and noble metals n determination in the persistent materials". *// Advanced Inorganic Fluorides . Proceedings of ISIF –2003. The First International Siberian Workshop INTERSIBFLUORINE 2003. – Novosibirsk. –2003* –P.144-149.
14. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Митькин В.Н., Левченко Л.М.. Расширение возможностей и информативности при компьютеризации атомно-эмиссионного спектрального анализа *//XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Т.1. – Казань. 2003. – С.334.*
15. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Заякина С.Б и др. Модифицированные синтетические углеродные сорбенты *//XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез.докл.Т.3 –Казань. – 2003 –С.244.*

16. Заякина С. Б., Аношин Г.Н., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Путьмаков А. Н. Высокая информативность прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа при применении МАЭС. *// Аналитика и контроль – 2004 – Т.8 – № 3. – С. 236-247.*

17. Zayakina S.B., Anoshin G.N. Account for the spatial parameter distribution in two-jet plasma torch plasma while analytic procedures are developed. *// XII International Conference on the Methods of Aerophysical Research. Proceedings. Part III. – Novosibirsk : Publishing House " Nonparel", 2004. –P.193-197.*

18. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Компьютеризированный эмиссионный спектральный анализ: перспективы и возможности. *// Всеросс. конф. по аналитической химии «Аналитика России» – Москва. 2004. – С.115.*

19. Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н. Модернизация дифракционного спектрографа ДФС–458С: расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа *//Аналитика и контроль. – 2005. – № 2 –С.212-221*

20. Заякина С.Б., Засыпкин И.М., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Параметры плазмы двухструйного дугового плазмотрона, применяемого для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых геохимических образцов // Материалы *4-го Междунар. Симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Т.2 – Иваново.2005. – С. 543-547*

21. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Перспективы и возможности современного эмиссионного спектрального анализа - модернизация оборудования и автоматизация, компьютеризация всего процесса анализа//*Электронный журнал» Исследовано в России» –2005. – С.1025-1033 /http://zhurnal.ape.relarm.ru /2005/100.pdf*

22. Митькин В.Н., Левченко Л.М., Ханчук А.Н., Заякина С.Б. и др . Определение благородных металлов в черносланцевых материалах рудных месторождений Восточной Сибири, Северо-Востока и Приморья с применением окислительного фторирования и других методов разложения *// Материалы конф. «Благородные и редкие металлы Сибири и дальнего Востока. Т.2 – Иркутск. 2005 – С. 228 – 231.*

23. Заякина С.Б. К вопросу об определении эффективных температур в двухструйном дуговом плазмотроне *// Журнал аналитической химии* –2006 –№3 – С.275-280

24. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Учет влияния условий возбуждения в аргоновом дуговом двухструйном плазмотроне при определении микропримесей *// Журнал аналитической химии. – 2006 – № 8 – С 350-365.*

25. Заякина С.Б, Левченко Л.М., Митькин В.Н. Атомно- эмиссионный способ определения ртути и широкого круга элементов в углеродных сорбентах, применяемых в технологии очистки сточных вод литиевого производства *//Химия в интересах устойчивого развития. – 2006 – №1–С.127-135.*

26. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Заякина С.Б., Денисова Т.Н., Галкин П.С., Уланов А.В. Определение ртути в технологических литийсодержащих растворах и ртутьсодержащих углеродных сорбентах *//Химия в интересах устойчивого развития –2006 – №2 –С.251-258.*

27. Заякина С.Б, Аношин Г.Н., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Определение тяжелых и токсичных металлов в экологических твердых объектах на универсальной установке для атомно-эмиссионного анализа *//Материалы VI Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006». –Самара 2006* –С.151.

28. Митькин В.Н., Галицкий А.А., Заякина С.Б., Ханчук А. И., Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Колмогоров Ю.П., Андросова Н.В., Сапрыкин А.И. Особенности окислительной фторидной пробоподготовки и определения благородных металлов в углеродсодержащих геологических материалах месторождений Приморья *//XVIII Междун. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тезисы докл. Ч. II. –Москва. 2006. – С.73-75*

29. Заякина С.Б., Митькин В.Н., Галицкий А.А., Миронов А.Г., Аношин Г.Н. Определение благородных металлов в черносланцевых, золото-сульфидных и серебряно-полиметаллических рудах Западного Забайкалья с применением окислительного фторидного разложения *//XVIII Междунар. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Ч. II. – Москва. 2006. –С.48-49.*

30. Заякина С.Б., Митькин В.Н., Аношин Г.Н. Количественное атомно-эмиссионное определение металлов платиновой группы в природных и технологических материалах с применением окислительного фторидного разложения, двухструйного дугового плазмотрона и регистрации МАЭС. *// XVIII Междунар. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Ч. II —Москва. 2006 — С. 9-11.*

31. Zayakina S.B. Study of impact of plasmatron characteristics on analytical line intensity of elements being determined *// International Conference on the Methods of Aerophysical Research ICMAR07. Proceedings. Part II. –Novosibirsk : Publishing House "Parallel", 2007 — P. 235-239.*

32. Заякина С. Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке при одновременном применении двух способов регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционного и интегрального *//Заводская лаборатория.*2007 — Специальный выпуск —С.100-106.

33. Заякина С.Б., Аношин Г.Н, Митькин В.Н., Миронов А.Г. Возможности новой универсальной установки для атомно-эмиссионного анализа дисперсных природных и технологических проб *//Заводская лаборатория.2007.* — Специальный выпуск — *С.73 - 79*

34. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение распределений температуры возбуждения и интенсивностей аналитических линий благородных металлов в двухструйных дуговых плазмотронах, применяемых в атомно-эмиссионном анализе// *Химия высоких энергий. — 2007 —Т.41 —№4 —.С. 319-324*

35. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Митькин В.Н. Новая автоматизированная установка для атомно-эмиссионного анализа порошковых геологических проб одновременно двумя способами: интегральным и сцинтилляционным *// XVIII Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Т.4 — Москва 2007 —. С.141.*

36. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А. Спектральные характеристики дугового двухструйного плазмотрона *//Материалы Всеросс. (с международным участием) конф. по физике низкотемпературной плазмы "ФНТП-2007" — С-Петербург. 2007 — С.62-66.*

37. Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Заякина С.Б. и др. Роль наночастиц в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов.*//Наука и нанотехнологии. Материалы научной сессии Президиума СО РАН. —Новосибирск.2007 —.С. 208-226.*

38. Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Митькин В.Н., Заякина С.Б., Галицкий А.А., Цимбалист В. Г. Благородные металлы в графитизированных породах Ханкайского террейна (Приморье) по результатам анализа на основе окислительного фторидного разложения *//Доклады АН,* —2008, —Т.422, —№2 — С.239-243.

39. Митькин В.Н., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Заякина С.Б., Галицкий А.А., Цимбалист В. Г. Изучение кандидата в стандартные образцы состава благородных металлов (МПГ,Au.Ag) графитизированных пород *//Доклады АН,* —2009. —Т.424. —№3 —С. 380-384.

40. Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М., Митькин В.Н., Дамдинов Б.Б., Заякина С.Б. Элементы платиновой группы в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой области и возможные формы нахождения платины и палладия в сульфидах// *Геология рудных месторождений.* — 2008. — Т.50. — №1 — С.47-66.

41. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы /ЗаякинаС.Б., Лабусов В.А., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н.(ООО «Оптоэлектроника», ИГМ СО РАН)// заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008, дата подачи заявки 27.06.2007.

Подписано к печати 27 апреля 2009 г.
Тираж 100 экз. Заказ № 855.
Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 335-66-00