

ОЦЕНКА РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, А.Е. Бусько, А.Б. Кунаев

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН,
664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А
shev@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 16 сентября 2010 г.

Исследованы возможности выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на золото и серебро в геологических пробах с использованием нового спектрального оборудования: установка "Поток" с электродуговым генератором "Шаровая молния"; спектрограф СТЭ-1, оснащённый многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) с высоким временным разрешением; программа АТОМ 3.2. Выбраны условия получения и регистрации последовательности сцинтилляционных спектров для базовой экспозиции 4 мс; рекомендована аналитическая навеска 150 мг. Для учёта влияния фонового шума дугового разряда и спектрометра рассчитаны нулевые пороги интенсивности по 3-σ критерию для четырёх линий аналитов. При условии, что частицы имеют сферическую форму и полностью испаряются в плазме, вычислены зависимости интенсивности сцинтилляционного сигнала от диаметра частиц Au и Ag. Зависимости использованы для расчёта верхних порогов интенсивности для линий аналитов и оценки гранулометрического состава частиц Au и Ag в образцах. Распределения по размерам частиц золота в государственных стандартных образцах (ГСО), полученные на МАЭС с высоким временным разрешением, аналогичны данным для сцинтилляционного анализа с фотоэлектронным умножителем и значениям, приведенным в сертификате ГСО.

Оценка возможностей спектральной установки и программы АТОМ 3.2 позволила уточнить направления совершенствования МАЭС и дальнейшего развития компьютерных способов обработки сцинтилляционных спектров.

Ключевые слова: сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ, МАЭС с высоким временным разрешением, крупность частиц золота и серебра в геологических образцах

Шабанова Елена Владимировна – старший научный сотрудник лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: многоэлементные спектральные методы анализа, хемотетрика.

Автор 95 публикаций.

Васильева Ирина Евгеньевна – заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 150 публикаций.

Бусько Александр Евгеньевич – инженер лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор 3 публикаций.

Кунаев Антон Борисович – инженер лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор 3 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к определению благородных металлов (**БМ**) в природных и техногенных объектах обусловлен их уникальными свойствами при практическом использовании в самых разнообразных сферах жизнедеятельности человека. Поиск месторождений рассеянных в природе золота, серебра и платиновых металлов связан с выяснением поведения этих элементов в геохимических процессах [1-8]. Проведение поисковых геологоразведочных работ на БМ предусматривает использование аналитических методик, которые имеют пределы обнаружения на уровне или ниже кларка этих металлов при условии выполнения за короткий срок сотен и тысяч анализов проб [1-3]. Надёжные аналитические данные также необходимы при изучении технологических процессов переработки благороднометаллических руд, характеристики источников вторичного сырья БМ, при разработке и использовании катализаторов, медицинских препаратов, экологическом мониторинге. Однако низкие содержания БМ, одновременное присутствие в природных и техногенных объектах разнообразных по размерам и составу минеральных форм БМ [6, 7], в том числе связанных с органическим веществом [4, 8], создают существенные проблемы при аналитических исследованиях.

Атомно-эмиссионная спектроскопия является эффективным аналитическим методом получения первичных геохимических данных о химическом составе различных горных пород, руд и минералов [9-11]. Кроме того, один из вариантов этого аналитического метода – сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ, теоретические основы и аппаратура которого были разработаны более 40 лет назад иркутскими спектроскопистами под руководством Я.Д. Райхбаума [10, 11], – позволяет установить валовые содержания определяемых элементов в дисперсных пробах и, одновременно, получить уникальную информацию о гранулометрическом составе частиц размером более 2 мкм.

Дисперсная геологическая проба состоит из частиц порошка, представленных минералами и самородными элементами. При непрерывном введении порошка в дуговой разряд каждая частица при пролёте через плазму нагревается и испаряется. Наблюдаемая вспышка (аналитический сигнал) регистрируется как импульс интенсивности на длине волны спектральной линии элемента, из которого состоит частица, в течение некоторого интервала времени. Интенсивность и продолжительность импульса пропорциональны количеству атомов, которые испаряются и высвечиваются при возбуждении во время пролёта частицы через плазму. Длительность импульса зависит от скорости испарения частицы, то есть от её размера и макросостава (температуры плавления

вещества, из которого она состоит), времени нахождения частицы в плазме (скорости вдувания). Если при интегральных способах время накопления сигнала измеряется 10-100 с и более, то длительность вспышек (сцинтилляций) составляет 10^{-4} – 10^{-3} с. При регистрации кратковременных импульсов излучения интенсивность спектрального фона мала, и отношение сигнал/шум увеличивается, поэтому предел обнаружения химического элемента может снижаться в 100-1000 раз [10, С. 115]. За счёт этого достоинства способа регистрации индивидуальных вспышек пределы обнаружения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа для БМ сопоставимы с их кларками.

Практическое применение сцинтилляционного анализа оказалось наиболее эффективным для регистрации частиц самородных металлов (золото, серебро и элементы платиновой группы) или их минералов (пирит, арсенипирит и др.) в разнообразных породах и рудах [10, 11]. Количество и интенсивность отдельных вспышек на длинах волн линий элементов, из которых состоят частицы дисперсной пробы, регистрируется набором фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), расположенных на фокальной поверхности спектрального прибора. По величине и форме аналитических сигналов делается заключение о распределении по размерам присутствующих в дисперсной пробе частиц БМ и валовом содержании каждого металла. Корреляция импульсов нескольких элементов во времени для одной частицы даёт информацию о макросоставе и соотношении элементов в этой частице, например о пробыности золота [11].

Модель сцинтилляционного метода основана на пуассоновском распределении и предполагает, что каждая частица в плазме разряда даёт одну вспышку, импульсы не зависят друг от друга, и вероятность одновременного появления нескольких вспышек пренебрежимо мала [10]. Но эти условия выполняются не всегда, поэтому модель сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа требует дальнейшего уточнения и развития.

В целях совершенствования сцинтилляционного анализа и использования его данных для решения перечисленных выше проблем геохимии и технологии БМ была предпринята разработка современного оборудования на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров на фотодиодных линейках МАЭС [12]. При финансовой поддержке РФФИ (грант 08-05-05023_б) создан вариант МАЭС, обеспечивающий регистрацию излучения с высоким временным разрешением для базовой экспозиции от 1 мс и более при непрерывной записи спектров в течение десятков секунд. Новые аппаратные решения для осуществления высокоскоростной регистрации и последующей ком-

пьютерной обработки спектров потребовали существенного совершенствования программного обеспечения. Некоторые особенности регистрации и обработки сцинтилляционных спектров реализованы в программе АТОМ 3.2 [13, 14]. Переход на современное компьютеризированное спектральное оборудование открывает новые аналитические возможности сцинтилляционного способа атомно-эмиссионной спектроскопии.

В первой части нашего исследования рассмотрено применение методических приёмов, которые позволили адаптировать условия получения и способы обработки спектров из ранее разработанной методики сцинтилляционного анализа дисперсных геологических проб на золото и серебро [10, 11], к новому спектральному оборудованию и МАЭС с высоким временным разрешением при использовании программы АТОМ 3.2. Эксперименты по адаптации включали:

- определение параметров получения и регистрации спектров с использованием высокоскоростной МАЭС при близких величинах базовой экспозиции: 5 мс – ФЭУ и 4 мс – МАЭС;
- выбор аналитической навески и нулевого порога для учёта спектрального шума и надёжного счёта импульсов золотых и серебряных частиц;
- установление по экспериментальным данным для модели сферической частицы математической зависимости интенсивности и продолжительности импульсов от размера (диаметра) частиц золота и серебра;
- оценка размеров и числа золотых и серебряных частиц в пробах и описание их распределения по крупности;
- апробацию и проверку предложенных способов обработки аналитических сигналов на спектрах стандартных образцов;

- демонстрацию необходимости описания алгоритма учёта спектральных помех, возможности оценки пробыности частиц золота и определения элементного состава дисперсных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для возбуждения атомно-эмиссионных спектров порошковых проб применялась установка «Поток» с электродуговым генератором «Шаровая молния» [12]. В качестве полихроматора использован спектрограф СТЭ-1 с трёхлинзовой системой освещения. Регистрирующей системой является расположенный в кассетной части анализатор МАЭС с временным разрешением 1 мс и более [13]. Высокоскоростной анализатор МАЭС включает четыре высокочувствительные фотодиодные линейки с размером диода 12,5 мкм x 4 мм (высота). Специальная коммутационная плата служит для одновременного считывания четырёх участков спектрального диапазона. Каждая линейка регистрирует спектральный диапазон, в котором находятся аналитические линии золота и серебра, а также платины, палладия, родия и рутения для разработки в дальнейшем методик сцинтилляционного анализа на элементы платиновой группы.

В программе АТОМ 3.2 можно наблюдать кривую испарения-возбуждения («кривую выгорания» – термин из программы АТОМ) каждой частицы как индивидуальный импульс на заданной длине волны Au, Ag и других элементов, измерять интенсивность с учетом индивидуального фона под линией аналита и длительность этого импульса, а также записывать интегральное излучение на этих же длинах волн (рис. 1). От размера частицы зависит интенсивность аналитического сигнала (импульса) и его продол-

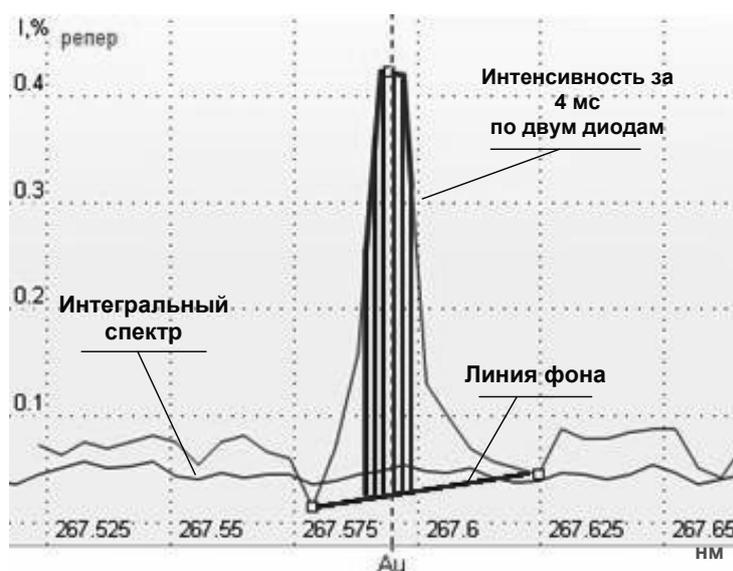


Рис. 1. Кривая испарения-возбуждения (кривая выгорания) частицы за некоторый промежуток времени. Способ расчёта интенсивности вспышки частицы

жительность при условии беспрепятственного вхождения порошка в плазму. Пример записи последовательности спектров выгорания частиц золота различного размера (стандартный образец ОХ-1) приведен на рис. 2. По аналогии с методикой [11] программа АТОМ 3.2 выполняет счёт количества вспышек отдельных частиц различной крупности за некоторой промежуток времени при условии, если задана интенсивность фонового шума и указаны поддиапазоны интенсивности для интервалов измеряемых диаметров золотых и серебряных частиц.

Компьютерная обработка спектров, зарегистрированных многоканальными детекторами МАЭС, для получения достоверных результатов предусматривает регистрацию в каждом спектре групп линий аналитов и контрольных линий интерферентов для учёта спектральных помех, а также групп реперных линий, чтобы обеспечить надёжный поиск положения линий аналитов и интерферентов [15, 16]. Для выполнения сцинтилляционного анализа на золото и серебро необходимо регистрировать последовательности спектров для групп: 1 – реперных линий; 2 – линий аналитов (хотя бы по одной линии Au и Ag); 3 – линий элементов-интерферентов, создающих спектральные наложения. Списки рекомендуемых для регистрации спектральных линий приведены в табл. 1. Для используемого оборудования объём сохраненной информации при регистрации одной последовательности спектров меняется в зависимости от величины базовой экспозиции в 2,5-3 раза. От длительности базовой экспозиции зависит одновременно записываемый спек-

тральный диапазон (число активных диодов) и задаваемый перечень линий. При работе с базовыми экспозициями 1-4 мс требуются значительные компьютерные ресурсы. Приведённые размеры файлов создают определённые трудности при выполнении анализа больших партий геологических проб. Даже при базовой экспозиции 4 мс файл, в котором записаны последовательности спектров не более 40 образцов (по 2 параллельных измерения), имеет размер ~ 400 Мб. Файлы большего размера в программе АТОМ 3.2 обработать невозможно.

В табл. 2 представлены стандартные образцы (СО) состава горных пород и руд, использованные для оценки параметров модели расчёта результатов сцинтилляционного анализа и верификации способов обработки спектральной информации.

Условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров

Режим работы генератора «Шаровая молния» был максимально приближен к условиям горения дуги постоянного тока при сцинтилляционном анализе [11]: непрерывный однополярный переменный ток ± 22 А по 3,5 с; обжиг электродов – 30 А в течение 2,5 с. Проба с помощью шаблона равномерно распределялась на транспортёре. Подача порошка в дуговой разряд осуществлялась при скорости движения транспортера 15 мм/с. Запись интегрального спектра пробы и последовательности спектров производились в течение 14 с, опрос линеек – каждые 4 мс. Интегральный спектр за 14 секунд включал 3500

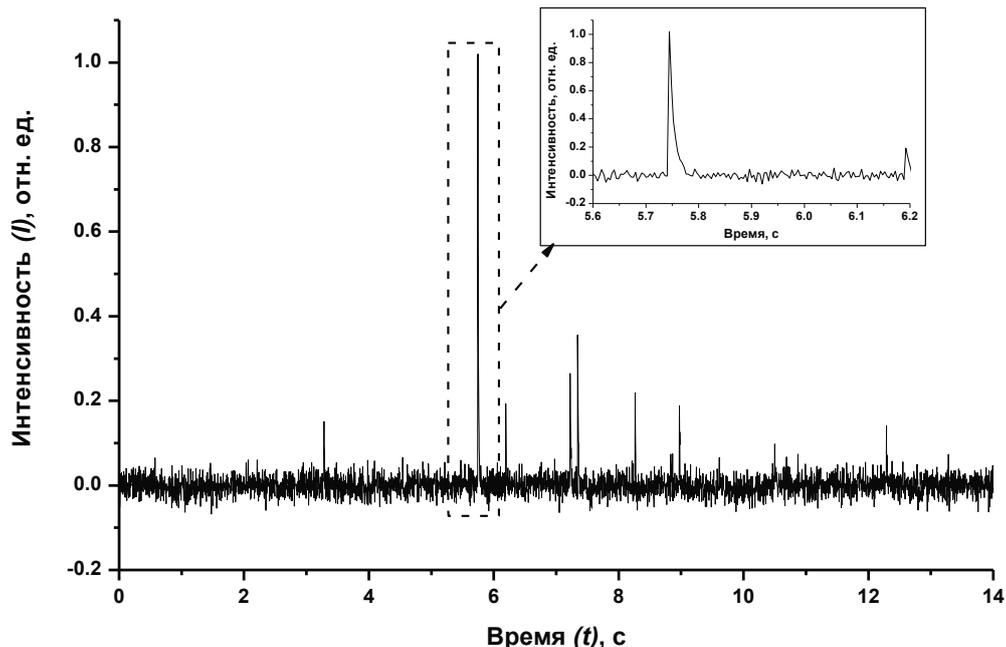


Рис. 2. Последовательность во времени спектров выгорания золотых частиц на длине волны Au 267,595 нм в СО ОХ-1

Таблица 1

Регистрируемые спектральные диапазоны, число активных диодов и размеры получаемых файлов при различных базовых экспозициях

Базовая экспозиция, мс	Число активных диодов	№ линейки, регистрируемый спектральный диапазон, нм				Длины волн (нм) регистрируемых линий аналитов и реперов; контрольные линии интерферентов для учёта спектральных помех	Размер файла, Мб
		1	2	3	4		
1	250	242,359-243,539	265,702-266,851	327,012-328,455	342,838-344,251	Au I 242,795	23
						Si I 243,515	
						<i>Cu I 327,396</i>	
						Ag I 328,068	
						<i>Mn I 325,841</i>	
Ti II 338,376							
2	1100	242,39-247,586	265,689-270,752	322,064-328,449	337,986-344,256	Au I 242,795	29
						Si I 243,515	
						Au I 267,595	
						Fe I 267,906	
						Fe I 322,578	
						<i>Mn I 325,841</i>	
						<i>Sb I 326,751</i>	
						<i>Cu I 327,396</i>	
						Ag I 328,068	
						Ag I 338,289	
Ti II 338,376							
4	2580	242,343-254,521	265,678-277,510	313,375-328,461	329,486-344,253	Au I 242,795	9-10
						Si I 243,515	
						Au I 267,595	
						Fe I 267,906	
						<i>W I 272,435</i>	
						<i>Nb II 316,34</i>	
						Fe I 322,578	
						<i>Mn I 325,841</i>	
						<i>Sb I 326,751</i>	
						<i>Cu I 327,396</i>	
						Ag I 328,068	
						Ag I 338,289	
						Ti II 338,376	

Примечание: жирным шрифтом отмечены реперы, курсивом – интерференты.

накоплений по 4 мс (базовая экспозиция). Записанная последовательность также состояла из 3500 спектров при длительности каждого 4 мс. В этих режимах была проведена регистрация последовательностей спектров стандартных образцов для выбора условий получения и обработки спектральной информации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор массы аналитической навески

Для выбора аналитической навески было выполнено четыре опыта. В каждом опыте регистрировали 2-4 последовательности спектров

СО разнообразного состава с различными валовыми содержаниями золота: ЗСХ-2, ОХ-1, СЗХ-1, СЗХ-4, СЗР-2, НР-4, ZB-2, ОВН-Au и TsВН-Au (табл. 2). Для навесок каждого СО массой 100, 150, 200, 250 и 300 мг скорость подачи пробы в плазму разряда составила около 7, 10, 13, 17 и 20 мг/с соответственно. По литературным данным оптимальная подача пробы с транспортёра при скорости отсоса воздушного потока 2 м/с составляла 6-8 мг/с [10] или 14,8 мг/с [11]. Для сравнения сигналов от различных аналитических навесок и выбора наилучшего варианта при использовании установки "Поток" в каждом спектре каждого стандартного образца было подсчитано количество зарегистрированных

Таблица 2

Стандартные образцы, использованные для оценки параметров модели расчёта результатов сцинтилляционного анализа и верификации способов обработки спектров

Стандартный образец	Номер по реестру	Аттестованное или рекомендованное содержание, г/т	
		Au	Ag
ЗСХ-2	СОП 37-90, ВНИИ-1	0,13±0,05	28,17±0,69
ОХ-1	СОП 31-90, ВНИИ-1	0,45±0,16	Нет данных
СЗХ-1	ГСО 1790-80, Россия [17]	0,9±0,1	0,31±0,05
СЗХ-4	ГСО 2741-83, Россия [17]	1,6±0,2	0,53±0,06
СЗР-2	ГСО 2738-83, Россия [17]	4,6±0,2	1,1±0,1
НР-4	СОП 34-90, ВНИИ-1	9,62±1,5	4,23±0,61
ZB-2	USZ 21.98, Монголия [18]	1,06±0,16	1,12
ОВН-Au	USZ 22.98, Монголия [18]	3,7±0,58	0,68
TsBH-Au	USZ 23.98, Монголия [18]	10,72±0,78	21,48±0,807
СГД-2	ГСО 8670-2005, Россия [17]	0,004	0,09
СГ-2	ГСО 812-85, Россия [17]	0,0007	0,11
Кв-1	СОП ИГХ СО РАН	< 0,001	< 0,01

частиц, которое пересчитывалось на 1 грамм вещества. В табл. 3 для пяти вариантов аналитической навески каждого СО приведены: среднее количество Au-частиц, зарегистрированных в 4-х опытах, и величины относительного среднеквадратичного отклонения (**ОСКО**, %). Там же указаны размахи ОСКО для диапазона содержаний золота 0,13-10,7 г/т.

Необходимо отметить, что в паспортах почти всех стандартных образцов крупность золотых и серебряных частиц не указана, но в эксперименте материал каждого СО характеризуется индивидуальным распределением Au- и Ag-частиц по диаметрам (табл. 3). Например, для близких содержаний золота количество зарегистрированных частиц в образцах СЗР-2 и ОВН-Au отличается для любых навесок в 2-3 раза, а в образцах НР-4 и TsBH-Au – в 100 раз. В образце НР-4 частицы золота значительно крупнее, их меньше почти в 100 раз по сравнению с TsBH-Au, и примерно в два раза меньше, несмотря на то, что содержание Au в НР-4 в 2 раза больше, чем в образце СЗР-2.

Данные счёта частиц указывают на уменьшение числа регистрируемых частиц при увеличении аналитической навески, так как число одновременно происходящих вспышек увеличивается, что хорошо согласуется с выводами [10]. При высоких содержаниях золота в СО наибольшее количество частиц регистрируется для аналитических навесок 100 и 150 мг, обеспечивая наилучшую чувствительность к присутствию в пробе частиц золота в заданных условиях получения и регистрации спектров. Неудовлетворительные результаты счёта особенно мелких частиц получены при скорости поступления вещества в разряд более 10 мг/с, то есть для навесок более 200 мг. Только при ис-

пользовании навески 150 мг, заведомо непредставительной для определения золота в СО из табл. 2, погрешность счёта частиц не превышает 33 % отн. Кроме того, для аналитической навески 150 мг также получен минимальный размах ОСКО. Таким образом, при выполнении сцинтилляционного анализа использовали навеску массой 150 мг. Как отмечается в [10], увеличение числа параллельных измерений может приблизить аналитическую навеску к представительной пробе, при этом эффект одновременного свечения частиц не будет существенно искажать результаты счёта. Для повышения точности счёта частиц возможно использование других соотношений между аналитической массой и интегральным временем регистрации спектра, например, при изменении формы шаблона для размещения аналитической навески пробы на транспортёре, при этом нежелательно, чтобы скорость введения вещества в разряд превышала 6-10 мг/с.

Расчет нулевого порога спектрального фона и размеров частиц

Интенсивность спектрального фона обусловлена такими причинами как сплошной спектр дугового разряда, особенности оптической схемы и электронные шумы спектрометра. При регистрации сцинтилляционных спектров фотоэлектронными умножителями для учёта спектрального фона отдельным ФЭУ измеряли интенсивность излучения на некоторой длине волны, свободной от спектральных линий, и вводили пороговое значение интенсивности фона (нулевой порог – Pr_0) [10, 11]. Особенно-стью регистрации спектра фотодиодными ли-

Таблица 3

Среднее количество частиц в 1000 мг СО при использовании различных аналитических навесок

СО	Au, г/т	Навеска СО, мг									
		100		150		200		250		300	
		сред-нее	ОСКО, %	сред-нее	ОСКО, %	сред-нее	ОСКО, %	сред-нее	ОСКО, %	сред-нее	ОСКО, %
ЗСХ-2	0,13	39	18	46	21	36	5,3	76	96	29	16
ОХ-1	0,45	118	16	85	13	70	38	57	27	35	39
СЗХ-1	0,9	249	43	189	11	157	24	124	17	98	17
СЗХ-4	1,6	373	30	316	24	255	25	204	37	144	34
СЗР-2	4,6	1461	22	1041	24	874	20	1455	103	559	41
НР-4	9,62	679	21	547	24	421	16	390	33	246	6,0
ЗВ-2	1,06	838	98	997	33	1460	21	1960	28	2304	22
ОВН-Au	3,7	503	18	521	33	489	57	766	70	597	96
TsBH-Au	10,72	6675	16	5155	6,0	4323	8,3	3514	5,6	2979	7,5
Размах ОСКО		16 - 98		6,0 - 33		5,3 - 57		5,6 - 103		6,0 - 96	

Примечания: Количество измерений для каждой навески составляло $n = 8-12$; минимальный размах ОСКО выделен жирным шрифтом

нейками является возможность индивидуального учёта фона для каждой аналитической линии [12-16], но предварительно необходимо исключить в зарегистрированной последовательности спектров ложные шумы, которые можно принять за вспышки частиц золота или серебра. Поэтому для уменьшения влияния шума спектрометра на результаты анализа величину нулевого порога для каждой линии определяемого элемента рассчитывали отдельно. Для этого были использованы последовательности спектров стандартных образцов (табл. 2), в которых содержание аналита ниже его кларковых значений: кларк серебра – $2 \cdot 10^{-6}$ мас. %, кларк золота на порядок ниже – $1 \cdot 10^{-7}$ мас. %. Рассматривали два варианта расчёта величины нулевого порога Pr_0 .

Вариант 1. Проводили расчёт средне-квадратичного отклонения (СКО) величины

аналитического параметра для каждого из двух параллельных спектров выгорания, полученное значение СКО умножали на три (3σ -критерий).

Вариант 2. Проводили расчёт СКО величины аналитического параметра по двум параллельным спектрам выгорания, затем вычисляли нулевой порог $Pr_0 = 3 \times \text{СКО}$.

Размеры отдельных частиц золота и серебра можно рассчитать из соотношения интенсивности импульса и времени свечения частицы, и диаметра этой же частицы. Для этого находят, так называемые, верхние пороги диапазонов интенсивности, которые соответствуют определенным размерам частиц. В программе АТОМ 3.2 эти пороги вводятся в «Гистограмму интенсивностей пиков» (рис. 3), а в «спектре выгорания» отображается табли-

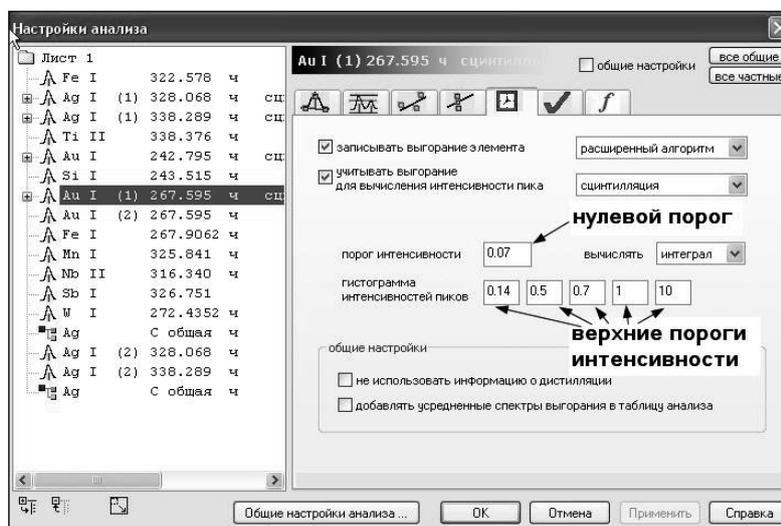


Рис. 3. Окно программы Atom 3.2 «Гистограмма интенсивностей пиков» – настройки для сцинтилляции

ца значений пороговых интенсивностей и количества частиц (рис. 4).

В монографии С.И. Прокопчука [11] приведены формулы, которые использованы для расчета зависимости интенсивности полученного скантillationного импульса от диаметра частиц. Все выполненные нами вычисления также основаны на предположении, что частицы имеют сферическую форму и полностью испаряются при прохождении через плазму, высвечиваясь только один раз.

Зависимость длительности импульса от размера частиц (данное уравнение применимо только к частицам золота)

$$\lg \tau = -0,02 + 1,1 \times \lg d, \quad (1)$$

где τ – длительность импульса частицы золота, мс; d – диаметр частицы, мкм. Зависимость интенсивности импульса от массы частицы

$$I^{1,4} = km \text{ или } I \approx (km)^{0,71}, \quad (2)$$

где m – масса частицы, k – коэффициент пропорциональности, I – интенсивность. Уравнение зависимости массы частицы от её плотности и радиуса

$$m = \rho \times V = \frac{4}{3} \pi \times \rho \times r^3, \quad (3)$$

где ρ – плотность частицы, V – объем частицы, r – радиус частицы, π – константа.

Использование уравнений (1)-(3) даёт возможность рассчитывать размеры регистрируемых частиц как золота, так и серебра.

Расчет порогов интенсивности для линий золота

Расчёт нулевого порога интенсивности выполнен по спектрам стандартных образцов: СГД-2, СГ-2, Кв-1 (табл. 2). Содержания золота в них составляют $\leq 0,004$ г/т. Неоднократно были зарегистрированы спектры каждого СО для навесок 100, 150, 200 и 300 мг. В табл. 4 показана зависимость величины нулевого порога Pr_0 от способа его расчета и от используемой аналитической массы для двух линий золота Au I 267,595 нм и Au I 242,795 нм. Проведено сравнение возможного влияния на интенсивность фона Fe и Si, которые могут создавать матричные и спектральные помехи. Как следует из данных табл. 4, влияние увеличения содержания железа в СО на величину Pr_0 для Au 267,595 нм не наблюдается, а изменение содержания кремния на величину нулевого порога для линии Au 242,795 нм существенно, хотя вариации содержания кремния в СО значительно меньше, чем железа. Однако линии Si более сильные и расположены ближе к линии аналита Au 242,795 нм, чем линия железа к линии Au 267,595 нм. Зависимость величин нулевого порога интенсивности от массы аналитической навески не выявлена, то есть рассчитанные значения Pr_0 характеризуют, в первую очередь, интенсивность фона спектральной установки. Для линии Au 267,595 нм нулевой порог установлен как максимальное значение интенсивности для навески 150 мг для различных по составу СО и равен 0,07. Для линии Au 242,795 нм, в связи с тем, что спектральное влияние кремния в различных по составу СО существенна, было выбрано значение нулевого порога, равное 0,2.

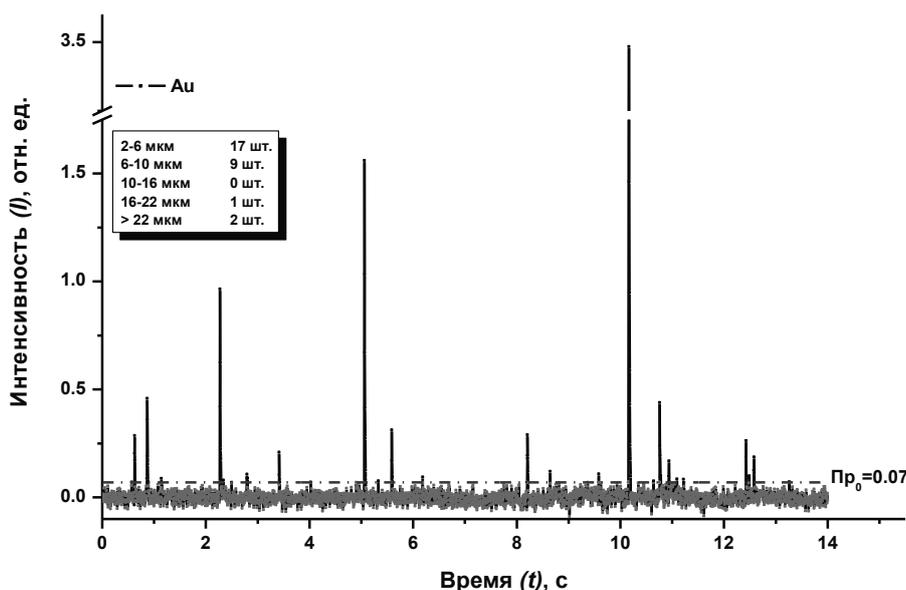


Рис. 4. Результаты счёта Au-частиц на длине волны 267,595 нм в последовательности спектров СО СЗХ-4 с использованием рассчитанных значений нулевого и верхних порогов интенсивностей импульсов

Таблица 4

Величины нулевых порогов интенсивности линий золота для двух вариантов расчета ($n = 4-8$) и разных аналитических масс

Стандартный образец	Аналитическая навеска, мг	Среднее значение Pr_0			Максимальное значение Pr_0 (для 150 мг)	Содержание влияющего на фон компонента, мас. %	
		Вариант 1		Вариант 2			
		1-ый спектр	2-ой спектр	2 спектра			
Линия Au I 267,595 нм						Fe	
СГД-2	100	0,059	0,059	0,059	0,065	7,93	
	150	0,061	0,060	0,060			
	200	0,063	0,064	0,064			
	300	0,063	0,064	0,063			
СГ-2	100	0,062	0,066	0,064		1,61	
	150	0,065	0,065	0,065			
	200	0,065	0,068	0,066			
Кв-1	300	0,063	0,066	0,065		0,32	
	100	0,062	0,066	0,064			
	150	0,063	0,063	0,063			
	200	0,077	0,073	0,075			
	300	0,073	0,066	0,069			
Линия Au I 242,795 нм						Si	
СГД-2	100	0,063	0,062	0,062	0,17	21,78	
	150	0,065	0,066	0,065			
	200	0,067	0,067	0,067			
	300	0,068	0,063	0,066			
СГ-2	100	0,16	0,18	0,17		33,67	
	150	0,10	0,11	0,11			
	200	0,21	0,26	0,24			
Кв-1	300	0,12	0,12	0,12		46,4	
	100	0,17	0,19	0,18			
	150	0,17	0,16	0,17			
	200	0,37	0,36	0,36			
	300	0,20	0,23	0,21			
Линия Ag I 328,068 нм						(Si); Mn	
СГД-2	100	0,095	0,11	0,10	0,09	(21,78); 0,13	
	150	0,060	0,060	0,060			
	200	0,10	0,17	0,14			
	300	0,10	0,17	0,14			
СГ-2	100	0,062	0,064	0,063		(33,67); 0,014	
	150	0,062	0,067	0,064			
	200	0,058	0,060	0,059			
Кв-1	300	0,058	0,060	0,059		(46,4); 0,0013	
	100	0,060	0,049	0,055			
	150	0,095	0,091	0,093			
	200	0,068	0,059	0,064			
	300	0,068	0,059	0,064			
Линия Ag I 338,289 нм						Полоса CN	
СГД-2	100	0,11	0,096	0,10	0,10	Интенсивность канта полосы CN – постоянная величина для дуги, горящей на воздухе	
	150	0,10	0,10	0,10			
	200	0,089	0,097	0,092			
	300	0,090	0,10	0,095			
СГ-2	100	0,097	0,10	0,10			
	150	0,11	0,096	0,10			
	200	0,092	0,090	0,091			
Кв-1	300	0,089	0,10	0,096			
	100	0,078	0,082	0,080			
	150	0,10	0,10	0,10			
	200	0,082	0,083	0,082			
	300	0,080	0,081	0,081			

Таблица 5

Зависимость диаметра (d) одной золотой частицы и интенсивности (I) сигнала от времени её свечения (t) на длине волны 267,595 нм

Длительность одного импульса		Диаметр частицы, мкм d	Средняя интенсивность импульса, усл. ед. I
N, диоды	t , мс		
1	4	4	0,08
2	8	7	0,14
3	12	10	0,24
4	16	13	0,35
5	20	15	0,39
6	24	18	0,70
7	28	21	0,91
8	32	24	1,22
9	36	27	2,36
13	52	38	9,2

Для расчета верхних порогов поддиапазонов интенсивностей для линии золота Au 267,595 нм была использована формула (1) зависимости длительности импульса от размера частиц. Наш алгоритм расчёта величин пороговых значений для используемых линий золота состоял из следующих шагов:

- В спектрах выгорания отсечены все пики, лежащие ниже рассчитанного значения Pr_0 .
- Частицы условно разбиты на группы по длительности вспышки. Время экспозиции составляет 4 мс, поэтому длительность каждого импульса (каждой вспышки) относится к одной из нескольких групп частиц с разной длительностью импульса: 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 и 36 мс. Каждая группа частиц имеет свою среднюю интенсивность импульса (вспышки).
- Диаметр частиц золота, соответствующий каждой группе импульсов рассчитан в соответствии с формулой (1). Примером является табл. 5 для линии Au 267,595 нм.

- Зависимость интенсивности импульса от диаметра частиц (рис. 5) установлена по экспериментальным данным из табл. 5. По этой зависимости построена расширенная табл. 6, с помощью которой можно определить диаметр золотой частицы, зная величину импульса, полученного для исследуемой длины волны.

Результатом расчётов, по описанному алгоритму, является экспоненциальная зависимость интенсивностей импульсов от диаметра частиц золота для линии Au I 267,595 нм.

Расчет порогов интенсивности для линий серебра

Трудность вычисления нулевого порога интенсивности для линий серебра заключается в том, что в стандартных образцах серебро обычно присутствует на уровне кларкового содержания. Поэтому для расчета нулевых порогов для линий Ag I 328,068 и Ag I 338,289 нм были взяты спектры тех же стандартных образцов, но из спектров вы-

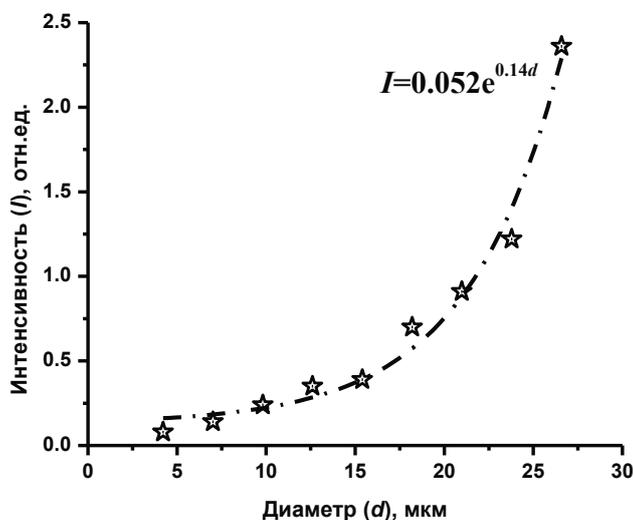


Рис. 5. Зависимость интенсивности импульса (длина волны 267,595 нм) частиц золота от их диаметра

Интенсивность импульса Au- и Ag-частиц в зависимости от диаметра

Диаметр частицы (<i>d</i>), мкм	Интенсивность импульса (<i>I</i> , усл. ед.) на длине волны	
	Au 267,595 нм	Ag 328,068 нм
2	0,07	0,14
4	0,09	0,62
6	0,12	1,48
8	0,16	2,72
10	0,21	4,38
12	0,28	6,46
14	0,37	8,97
16	0,48	11,92
18	0,64	15,32
20	0,84	19,18
22	1,11	23,49
24	1,47	28,27
26	1,95	33,53
28	2,57	39,26
30	3,40	45,48
32	4,50	52,18
34	5,95	59,37
36	7,86	67,06
38	10,39	75,25
40	13,73	83,93
42	18,15	93,13
44	23,99	102,83
46	31,71	113,04
48	41,91	123,76
50	55,40	135,01
Уравнение зависимости интенсивности импульса частицы от ее диаметра	$I = 0,052e^{0,14d}$	$I = 0,033 \times d^{2,13}$

горения были предварительно удалены все пики, существенно превышающие фон, от вспышек отдельных частиц серебра. Результаты расчетов нулевых порогов для линий серебра представлены в табл. 4. Исходя из этих данных, для линии Ag 328,068 нм был установлен $Pr_0 = 0,09$, а для линии Ag 338,289 нм – $Pr_0 = 0,10$.

Для расчета верхних порогов линии Ag 328,068 нм было использовано уравнение зависимости интенсивности от массы частицы (2) и зависимости массы частицы от ее плотности и радиуса (3) при плотности серебра $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$. Если в уравнении (2) использовать $k = 1$, тогда интенсивность импульса для частицы серебра диаметром 5 мкм будет составлять 452,411 условных единиц (усл.ед.) Например, для образца СЗХ-4 в спектрах выгорания максимальная интенсивность линии Ag 328,068 нм составила 45,48 усл.ед., а по данным сцинтилляционного анализа с применением ФЭУ в данном образце максимальный размер частиц не превышает 28-30 мкм [11]. Поэтому предположили, что импульс

45,48 усл.ед. для линии Ag 328,068 нм соответствует частице размером 30 мкм. Таким образом, был вычислен коэффициент k в уравнении (2), он составил 0,001457 в случае использования высокоскоростного многоканального анализатора спектров МАЭС с базовой экспозицией 4 мс. Далее были рассчитаны интенсивности верхних порогов, соответствующие определенным диаметрам частиц (табл. 6), и построен график степенной зависимости интенсивности импульсов от диаметра частиц серебра.

Оценка размеров числа золотых и серебряных частиц в пробах и описание их распределения по крупности

После задания порогов интенсивности (рис. 3) программа АТОМ 3.2 классифицирует и подсчитывает количество импульсов (рис. 4) от золотых и серебряных частиц на заданных длинах волн в пяти диапазонах

диаметра, например: 2-6; 6-10; 10-16; 16-22; более 22 мкм. Эта информация используется для представления распределений частиц золота и частиц серебра по крупности. Суммарное количество зарегистрированных импульсов принимается за 100 %. В Протоколе результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, выдаваемом заказчику, указывается суммарное количество зарегистрированных в пробе частиц Au и Ag, а также процентные доли частиц для каждого класса крупности. Такие расчёты выполняют авторы в программе Excel.

Предположения, на которых основана модель сцинтилляционного анализа, о том, что все частицы золота или серебра сферические, высвечиваются в плазме только один раз и одновременно, в реальных условиях полностью не выполнимы для любого спектрального оборудования. Поэтому точность оценки размеров в значительной степени зависит от соответствия установленных распределений частиц по классам крупности в образцах, для которых такие данные опубликованы или аттестованы.

Проверка правильности предложенных способов обработки аналитических сигналов

Верификация предложенных способов обработки аналитических сигналов при адаптации модели сцинтилляционного анализа к спектральной установке с высокоскоростной МАЭС была выполнена при исследовании распределений золотых частиц по диаметрам в материале стандартных образцов. Спектральные установки и методики выполнения сцинтилляционного анализа имеют принципиальные отличия. Для ФЭУ надёжный счёт ограничен 400 частицами [11], в программе АТОМ 3.2 при регистрации спектров МАЭС с удовлетворительной воспроизводимостью возможен счёт тысяч частиц (табл. 3). Аналитические навески, скорости подачи вещества в разряд, расчётные значения нулевого и верхних порогов интенсивности, диапазоны классов частиц различных диаметров и т.д. существенно различаются. На рис. 6 дано сравнение распределений частиц золота в образцах СЗХ-3, СЗР-2 и ОВН-Au, полученных на высокоскоростной МАЭС по описанным алгоритмам, с литературными данными [11] и распределением, приведённым в сертификате ОВН-Au [18]. Наиболее близкие оценки (отличие составляет менее 10 % отн.) наблюдаются для

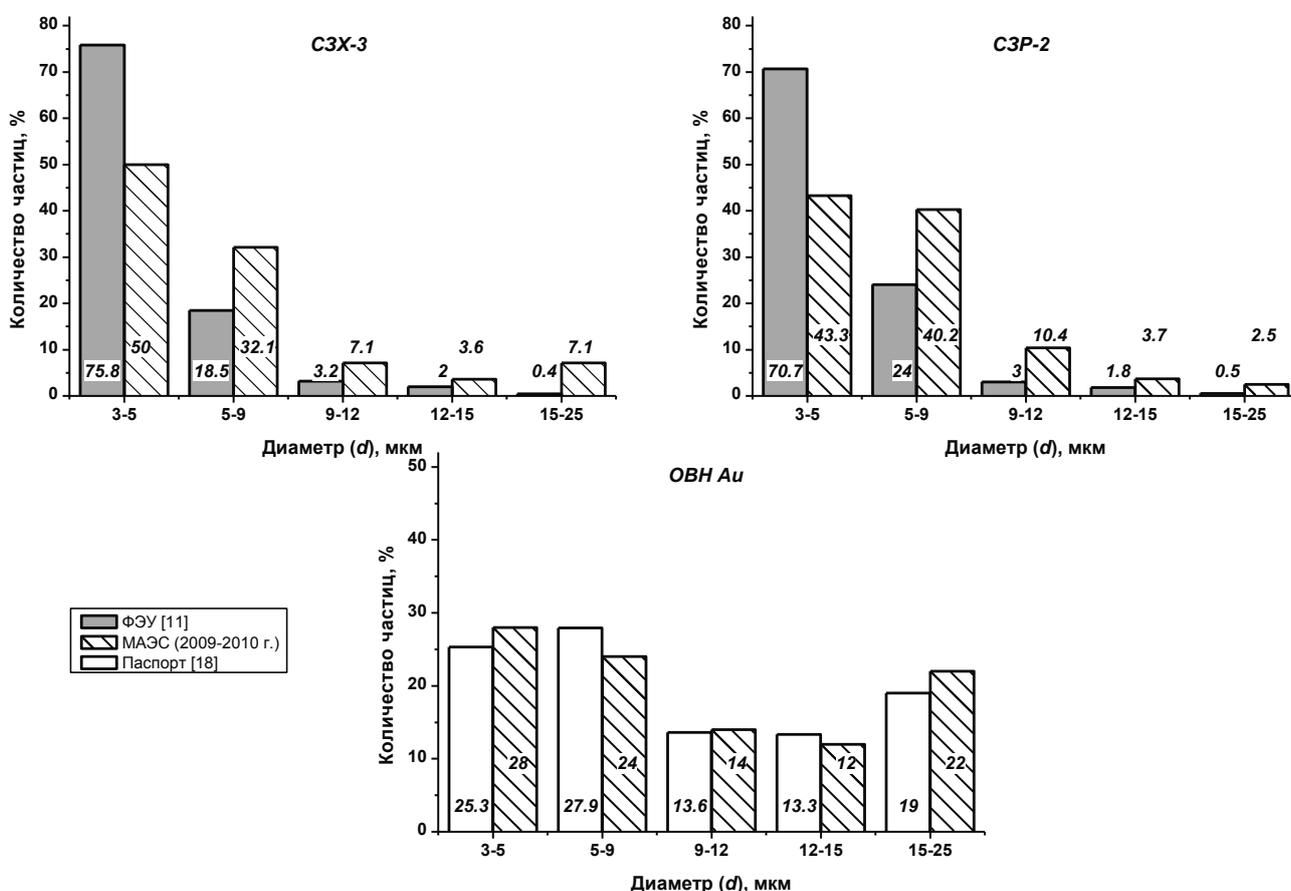


Рис. 6. Распределения частиц золота по диаметрам в образцах СЗХ-3, СЗР-2 и ОВН Au

распределений частиц образца ОВН-Аи. Приведённые распределения частиц в образцах демонстрируют удовлетворительную сопоставимость, что подтверждает правильность предложенных способов обработки аналитических сигналов.

О необходимости создания алгоритма и программы учёта спектральных помех

Важной особенностью МАЭС по сравнению с квантометрами является возможность одновременной регистрации вспышек на нескольких линиях аналитов, а также линиях элементов-интерферентов, присутствие больших содержаний которых создает наложения на сигналы аналитов как в виде импульсов, так и в интегральных спектрах. Эти помехи могут быть минимизированы при увеличении разрешения двух типов: спектрального ($\Delta\lambda$) или временного (Δt). Как показано в табл. 1 и 4, помехи для близких по чувствительности линий золота создают разные элементы. Поэтому, когда на длине волны одной из линий импульсы частиц регистрируются, а на другой – нет, то необходимо выполнить проверку присутствуют ли частицы мешающих элементов в анализируемой пробе. Программа АТОМ 3.2 позволяет вывести на экран последовательности, зарегистрированные во времени, импульсов на двух линиях золота или на любой линии золота и наиболее чувствительной линии интерферента (рис. 7). На рис. 7 для порошка геологической пробы представлены последовательности спектров, записанные на длинах волн линий золота, ниобия и тантала. Не все импульсы, зарегистрированные

на длине волны золота, принадлежат золотым частицам, что свидетельствует о присутствии в данной пробе частиц тантало-ниобата, которые приводят к образованию спектральных помех [9, 11]. При интегральной регистрации в спектре на линии золота также появляются спектральные помехи от мешающих линий ниобия и тантала. Наблюдаемые кратковременные вспышки от Та-Nb частиц и сцинтилляции золотых частиц не совпадают во времени. Применение корреляционного анализа для обработки последовательностей спектров позволяет однозначно отнести зарегистрированный импульс к частице аналита или к частице интерферента.

Демонстрация возможности оценки пробыности частиц золота и определения элементного состава дисперсных частиц

На рис. 8 приведены записи последовательностей вспышек частиц золота и серебра из образца НР-4 в течение 0,7 секунды. Одни частицы состоят только из серебра, другие – только из золота, в состав третьих входят оба металла. Соотношение масс золота и серебра, а также других элементов, например, меди или цинка, определяет пробыность золотинок. Такая информация интересна и необходима при выяснении генетических особенностей образования самородных и минеральных фаз благороднометалльных месторождений.

Для автоматизации процедур обработки сцинтилляционных спектров с целью оценки пробыности каждой частицы золота, выяснения наиболее часто встречаемых примесей в составе золотых частиц определённой крупности

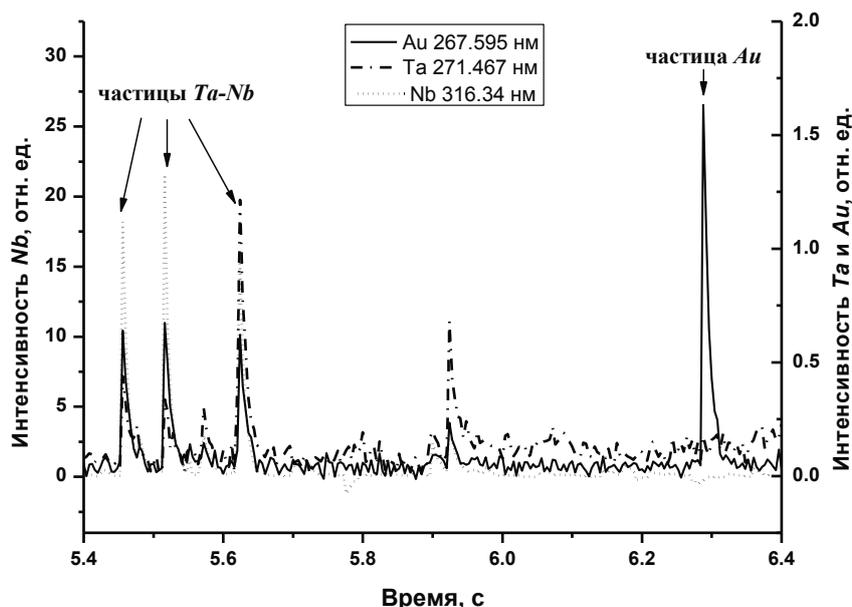


Рис. 7. Записи вспышек за 1 секунду на линиях Au, Ta и Nb при испарении в дуге геологической пробы

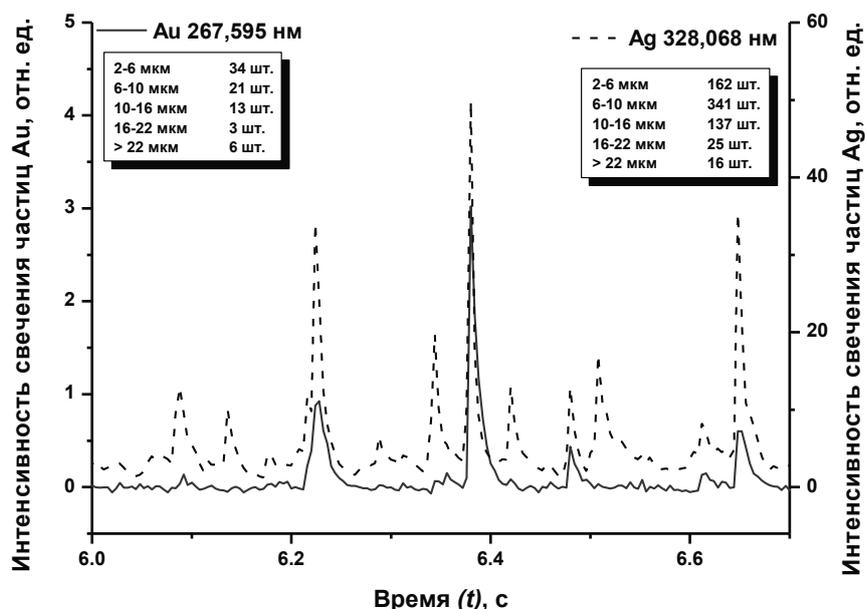


Рис. 8. Возможность оценки пробности частиц золота (СО НР-4) при корреляции последовательностей спектров золота и серебра

необходима разработка соответствующих алгоритмов с привлечением методов корреляционного анализа.

Программное обеспечение АТОМ 3.2 должно быть дополнено соответствующими модулями решения корреляционных задач учёта спектральных помех, оценки состава частиц и т.д.

ВЫВОДЫ

Исследованы возможности выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на золото и серебро в геологических пробах с использованием нового спектрального оборудования: установка «Поток» с электродуговым генератором «Шаровая молния»; спектрограф СТЭ-1 с высокоскоростной линейкой МАЭС и программным обеспечением АТОМ 3.2.

Выбраны условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров для базовой экспозиции 4 мс; рекомендована аналитическая навеска 150 мг. Для учёта влияния фонового шума дугового разряда и прибора рассчитаны нулевые пороги интенсивности по 3σ -критерию для двух линий Au и двух линий Ag. При условии, что частицы имеют сферическую форму и полностью испаряются в плазме, вычислены зависимости интенсивности сцинтилляционного сигнала от диаметра частиц Au и Ag. Зависимости использованы для расчёта верхних порогов интенсивности для линий аналитов и оценки гранулометрического состава частиц Au и Ag в образцах.

Распределения по размерам частиц золота в СО, полученные на МАЭС с высоким временным разрешением, аналогичны данным для квантометрического сцинтилляционного анализа с ФЭУ и аттестованным значениям. Применение

МАЭС с высоким временным разрешением сохраняет экспрессность и экономичность метода при оценке размеров частиц золота и серебра в геологических образцах.

Показана возможность существенного расширения аналитических возможностей сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа при использовании нового спектрального оборудования. Компьютеризация метода невозможна без совершенствования программного обеспечения на основе теоретического развития и экспериментального уточнения модели сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа.

Широкое внедрение метода в практику геологоразведочных работ также должно предусматривать создание комплекта образцов с различными содержаниями благородных металлов. В этих образцах размеры, формы и состав синтетических и природных частиц БМ, а также их распределение по крупности должны быть надёжно установлены с привлечением уникальных дорогостоящих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимов А.П., Фунтиков Б.В., Лючкин В.А. и др. Прогнозно-геохимическая оценка золотосодержащих перспективных площадей на Полярном Урале // Руды и металлы. 2006. № 5. С. 13-22.
2. Пересторонин А.Е., Степанов В.А. Перспективные типы золото-сульфидных месторождений в Приамурье // Руды и металлы. 2007. № 2. С. 19-29.
3. Санин В.Н. Модель золоторудных проявлений в структурах Майско-Лебединской площади

ди, Республика Алтай // Руды и металлы. 2009. № 4. С. 42-54.

4. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. С. 363-430.

5. Никулин А.И., Романчук А.И., Павлова Н.Н., Пономаренко В.И., Жарков В.В., Богомоллов В.А. Технология переработки золотосодержащих руд месторождения Сухой Лог с предварительной крупнокусковой фотометрической сепарацией // Руды и металлы. 2009. № 2. С. 68-77.

6. Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. Платина и другие самородные металлы в рудах месторождения Сухой Лог // Доклады АН. 1997. Т. 355. № 5. С. 664-668.

7. Моисеенко В.Г., Кулик Е.Н. Условия формирования сфероидальных наночастиц золота // Доклады Академии наук. 2010. Т. 431. № 1. С. 91-94.

8. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геохимия. 2010. № 2. С. 115-125.

9. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.

10. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука. 1980. 159 с.

11. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.

12. ВМК новости. [Электронный ресурс]: <http://www.vmk.ru> (дата обращения – октябрь 2010 г.).

13. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Пищенко С.М. Анализаторы МАЭС для получения кинетики атомно-эмиссионных спектров с временным разрешением 1 мс // Материалы X международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности". Новосибирск, 4-7 августа 2009 г. С. 29-33.

14. Косых В.П., Шаталов И.Г., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Методы обработки кинетики спектров для снижения пределов обнаружения элементов // Материалы X международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности". Новосибирск, 4-7 августа 2009 г. С. 34-39.

15. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.

16. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 150-156.

17. Каталог стандартных образцов ИГХ СО РАН. [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru> (дата обращения – октябрь 2010 г.).

18. Certified reference materials USZ 21-98, USZ 22-98, USZ 23-98. Central Geological Laboratory, Mongolia.

ESTIMATION OF AU- AND AG- PARTICLE SIZES IN GEOLOGICAL SAMPLES USING HIGH TIME-RESOLVED SCINTILLATION ATOMIC EMISSION ANALYSIS

E.V. Shabanova, I.E. Vasilyeva, A.E. Busko, A.B. Kunaev

*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1a Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia
shev@igc.irk.ru*

This paper is dedicated to investigating facilities of the scintillation atomic-emission analysis for gold and silver in geological samples by using new spectral equipment: the apparatus «Stream» with the electric arc generator «Fare Ball»; spectrograph STE-1 to be equipped with the high time-resolved MAES; program ATOM 3.2. The choice of operation conditions of getting and registration of scintillation spectra are presented. The 150 mg of substance are recommended as analytical weight for basic exposition in 4 msec. In order to take into account of noise background of arc discharge and spectrometer, the zero thresholds of four lines of analytes are calculated by the 3σ -criteria. The dependences of intensity of scintillation signals on diameter of Au- and Ag- particles are computed on condition that these parts have spherical shape and are completely evaporated in plasma. These computed dependences are used to estimate grain-size distribution of Au- and Ag- particles in samples. The obtained grain-size distributions of Au-particles in CRMs by high time-resolved MAES are analogous to the data of scintillation analysis with photoelectric multiplier and certificate of CRM.

The evaluation of the facilities of such spectral equipment and program ATOM 3.2 makes it possible to specify the development directs of MAES and computer-ways of scintillation spectra treatments.

Key words: scintillation atomic-emission analysis, high time-resolved MAES, Au- and Ag- particle sizes, geological samples.