

## МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЗОЛОТА

Н. Ж. Жеенбаев \*, Г. Д. Доржуева, Р. А. Таштанов

УДК 543.42:546.59

*Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН Кыргызской Республики,  
720071, Бишкек, Кыргызская Республика; e-mail: las.if-2011@mail.ru*

*(Поступила 18 марта 2019)*

*Предложен высокочувствительный спектрометр для эмиссионного спектрального анализа на базе модифицированного двухструйного плазматрона ДГП-50М и высокоразрешающей спектральной аппаратуры с использованием многоканального регистратора спектра. Апробация спектрометра проведена путем измерения концентраций золота классическим и сцинтилляционным методами спектрального анализа. Показана возможность существенного уменьшения пределов чувствительности спектрального анализа при определении малых содержаний золота сцинтилляционным методом.*

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, спектрометр, частица золота.

*The high-sensitivity spectrometer for emission spectral analysis based on a modified two-jet plasmatron DGP-50M and high resolution spectral equipment using a multichannel spectrum recorder is proposed. The spectrometer was tested by measuring gold concentrations using classical and scintillation spectral analysis methods. The possibility of a significant decrease of the sensitivity limits of spectral analysis when determining small gold contents by the scintillation method is shown.*

**Keywords:** atomic emission spectral analysis, spectrometer, gold particle.

**Введение.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ достиг больших успехов в связи с введением в практику измерений высокоточной и многофункциональной современной научной аппаратуры, в первую очередь высокочувствительных эмиссионных спектрометров, использующих эффективные источники возбуждения и многоканальные анализаторы спектров [1, 2]. Решение задач определения малых содержаний вещества, например драгоценных металлов, в ореолах рассеяния методами спектрального анализа более эффективно благодаря созданию соответствующих стендовых условий эксперимента, включающих в себя такую аппаратуру. В частности, для Кыргызской Республики, обладающей разнообразными видами залежей золота и других драгоценных металлов, актуально развитие научно-исследовательской базы, которая обеспечивает требуемый уровень точности прогнозных оценок месторождений, поскольку именно он является главным показателем прибыльности. В настоящей работе предложена схема высокочувствительного эмиссионного спектрометра, которая позволяет на порядок увеличить чувствительность классического спектрального анализа с применением сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭА).

Спектральная сцинтилляция в случае САЭА возникает при попадании частиц определяемого элемента в плазменный поток и возбуждении их паров, т. е. при непрерывном введении исследуемой мелкодисперсной пробы в виде порошка в источник возбуждения спектров, когда каждая частица при пролете через поток плазмы нагревается и испаряется, а атомы элементов, из которых она состоит, возбуждаются и высвечиваются. Вспышка, которая является аналитическим сигналом, регистри-

---

## UPGRADED EMISSION SPECTROMETER FOR SCINTILLATION SPECTRAL ANALYSIS OF GOLD

N. J. Jeenbaev \*, G. D. Dorjueva, R. A. Tashtanov (*Academician Janybek Jeenbaev Institute of Physics of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Bishkek, 720071, Kyrgyz Republic; e-mail: las.if-2011@mail.ru*)

руется как импульс интенсивности на длине волны спектральной линии элемента, из которого состоит частица, в течение короткого промежутка времени. Сигнал является импульсом с переменной амплитудой и длительностью.

Для эффективного измерения малых содержаний золота в исследуемых пробах применяемый спектрометр должен соответствовать по своим техническим параметрам условиям проведения элементного анализа. В связи с этим важно принять во внимание необходимость выполнения ряда требований, которые обеспечивают получение информативных и достоверных результатов. Обобщение литературных данных показывает наиболее важные среди них: 1) кларк золота  $5 \cdot 10^{-7} \%$  в изверженных породах,  $1 \cdot 10^{-7} \%$  в осадочных породах (глина, сланцы), в подземных и поверхностных водах  $6 \cdot 10^{-10} \%$  (океаническая) и  $10^{-9} - 3 \cdot 10^{-13} \%$  (речная) [3], что требует уровней чувствительности анализа не ниже указанных; 2) золото характеризуется высокими потенциалом ионизации (9.22 эВ) и энергией возбуждения аналитических линий (5.1 эВ для Au I 242.8 нм и 4.6 эВ для Au I 267.6 нм), что требует применения высокотемпературных источников возбуждения спектра [3]; 3) неравномерность распределения золота (или другого драгоценного металла) в рудах и горных породах требует увеличения аналитической навески (пробы) от 1 до 10 г и более при прямом экспрессном анализе [4].

Для достоверности анализа необходима аналитическая проработка большого объема представительных навесок на протяжении многих часов работы в горнодобывающем секторе, что требует обеспечения эффективных и в то же время экономичных эксплуатационно-технических характеристик аппаратуры [5].

С целью выполнения отмеченных требований анализа в лаборатории атомной спектроскопии Института физики им. акад. Ж. Жеенбаева НАН Кыргызской Республики разработана и апробирована новая схема эмиссионного спектрометра на базе усовершенствованного двухструйного плазматрона ДПП-50М, высокоразрешающей спектральной аппаратуры с использованием многоканального регистратора спектра МОРС-9. Для получения оптимальных параметров разрабатываемого спектрометра в экспериментах варьировались такие параметры, как сила тока, расход плазмообразующего и транспортирующего газа, угол и расстояние между соплами различных конструкций плазматронов, контролировалось равномерное поступление пробы в плазму, совершенствовались методы регистрации спектральных линий, в том числе использующие программное обеспечение измерений.

По сравнению с предыдущими версиями ДПП важным преимуществом модифицированного двухструйного плазматрона ДПП-50М является то, что электродные струи теснее прижимаются друг к другу, вследствие чего, место до слияния плазменных струй становится достаточно плотным [6]. Интенсивное термическое воздействие на вводимые мелкодисперсные материалы, которое начинается до слияния плазменных струй, способствует полному испарению вводимых проб в потоке плазмы. Отметим, что в прежних конструкциях двухструйного плазматрона электродные струи постепенно изгибались и в месте слияния имели относительно холодную зону. Проведенные эксперименты показывают, что изменение в ДПП-50М физических особенностей струи плазмы и места слияния плазменных потоков положительно сказывается на результатах спектрального анализа.

При определении элементного состава вещества достигнута малая скорость плазменного потока, обеспечивающая более продолжительное пребывание вводимых мелкодисперсных материалов в разряде и, как следствие, необходимое полное испарение пробы за счет продолжительного термического воздействия в дуговом генераторе плазмы ДПП-50М. Кроме того, протяженная аналитическая зона обуславливает отсутствие взаимного влияния элементов в пробе и минералогического состава на результаты анализа, что способствует повышению точности получаемых результатов.

**Эксперимент.** Для апробации предлагаемой схемы измерены малые концентрации золота классическим и сцинтилляционным методами спектрального анализа при силе тока  $I = 55$  А и расходе плазмообразующего (рабочего) газа  $G = 2.5$  л/мин. Транспортирующим газом, обеспечивающим подачу пробы в разрядную зону, является аргон, его расход 1 л/мин. Угол наклона катодного и анодного головок плазматрона варьировался в диапазоне  $60 - 65^\circ$ . Излучение от приосевых участков разряда через однолинзовую систему освещения фокусировалось на высоту щели ( $H = 15$  мм) спектрографа шириной 12 мкм. Автоматизированная регистрация спектров проведена на базе спектрографа ДФС-13-2 с дифракционной решеткой 600 штр/мм (дисперсия  $4 \text{ \AA}/\text{мм}$ ) фотоэлектронной кассетой "МОРС-9" с 9 ПЗС без мертвых зон. Экспозиция фотоэлектронной кассеты для измерения интегральной интенсивности спектральной линии золота 500 мс, количество снимаемых кадров 200. Для сцинтилляционного анализа экспозиция 5 мс, количество снимаемых кадров 3000. Исследован

стандартный образец ГСО 1121-77 с паспортным содержанием золота 0.00205 %. В плазму дугового разряда вводилась порошкообразная проба массой 1.025 г, время подачи 75—80 с.

Предлагаемый спектрометр (рис. 1) обладает следующими оптимальными характеристиками: сила тока 50—55 А, расстояние между соплами 9 мм, расход плазмообразующего газа 2.5 л/мин, расход транспортирующего газа 1 л/мин, обратная дисперсия 1—2 Å/мм, спектральный диапазон 250—850 нм, используемая компьютерная программа WINDOWS.

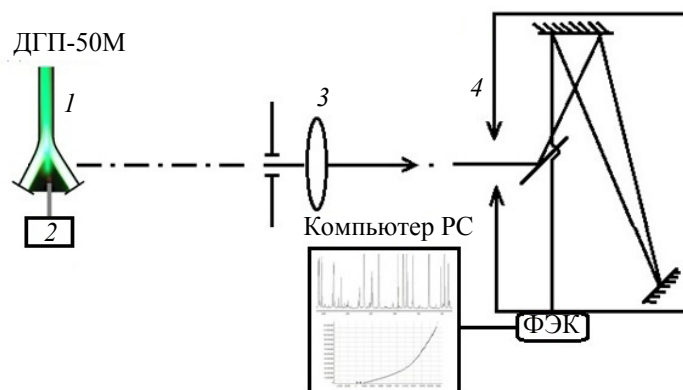


Рис. 1. Схема высокочувствительного спектрометра: 1 — двухструйный плазмотрон ДГП-50М, 2 — дозатор проб, 3 — линза, 4 — спектрограф ДФС-13

Оптимальная скорость плазменного потока определялась по изменению интенсивности спектральной линии хрома. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности линии Cr II 284.32 нм от расхода рабочего газа (аргона). Как видно, оптимальный расход рабочего газа 2—2.5 л/мин, когда наблюдается максимальная интенсивность спектральной линии хрома. Дальнейшее увеличение расхода газа ведет к уменьшению интенсивности исследуемой атомарной линии, что снижает чувствительность и точность спектрального анализа.

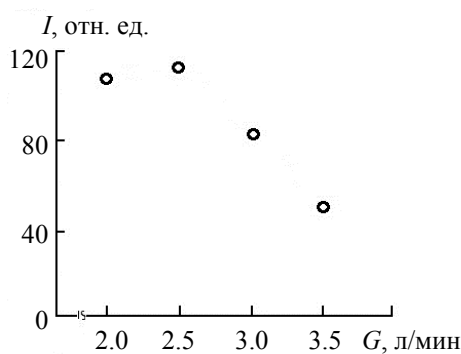


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии Cr II (284.32 нм) от расхода плазмообразующего газа

Равномерность поступления пробы с определяемым содержанием золота контролировалась по интенсивности линии Au I 267.595 нм. Характерный вид зависимости интенсивности линии золота от количества кадров представлен на рис. 3.

Подбор оптимальных параметров показывает, что наиболее эффективно задачам эмиссионного спектрального анализа золота отвечает предлагаемый вариант высокочувствительного спектрометра, работающий по следующей конструктивной схеме: модернизированный двухструйный плазмотрон ДГП-50М в сочетании со спектральным прибором высокой разрешающей силы ДФС-13 (со сменной дифракционной решеткой 600 или 1200 штр/мм) и многоканальным регистратором спектра на базе фотоэлектронной кассеты МОРС-9 (фотоэлектронная кассета с 9 ПЗС без мертвых зон). Максимальное соотношение сигнал/шум для линии золота (Au I 267.595 нм) обеспечивается вблизи (до) слияния

плазменных струй. Применение в спектрометре оптических приборов высокой разрешающей силы ( $\sim 1\text{—}2 \text{ \AA}/\text{мм}$ ) позволяет не только уверенно выделять необходимый аналитический сигнал и ослаблять помехи со стороны близлежащих линий, но и устойчиво разрешать исследуемые спектральные линии.

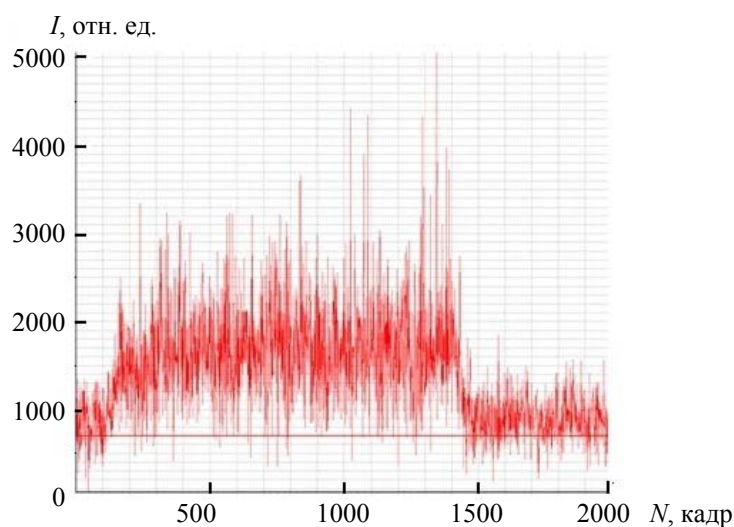


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии Au 267.595 нм от количества кадров

**Результаты и их обсуждение.** Содержание золота, измеренное классическим методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием разработанного высокочувствительного варианта спектрометра, составило 0.2—0.3 г/т при вводимой навеске весом  $\sim 1$  г [7]. На рис. 4 представлена градуировочная зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации (г/т), построенная на основе программного обеспечения МОРС-9. Эти значения существенно превышают измеренное ранее аналогичным спектральным методом содержание золота на спектрометрической установке, включающей в себя двухструйный плазмотрон предыдущей версии (ДГП-50) и спектрограф с фотографической регистрацией спектров, которое составило 1.32 г/т [8] при аналогичной навеске пробы. Вместе с тем при геохимических поисках достигнутых в данной работе пределов чувствительности классического спектрального метода недостаточно для выявления ореолов рассеяния золота или его малых содержаний в россыпных месторождениях ( $\sim 0.1$  г/т и ниже), поэтому в аналитической химии до анализа спектров прибегают к предварительному концентрированию золотосодержащей пробы. Сочетание физико-химического концентрирования со спектральным анализом решает многие задачи, однако такой химико-спектральный метод во многом проигрывает атомно-эмиссионному спектральному анализу при массовых обработках проб, что необходимо для полноценной оценки их запасов; при непосредственном определении малых содержаний золота в продуктах переработки горных пород; при осуществлении контроля технологического процесса извлечения золота.

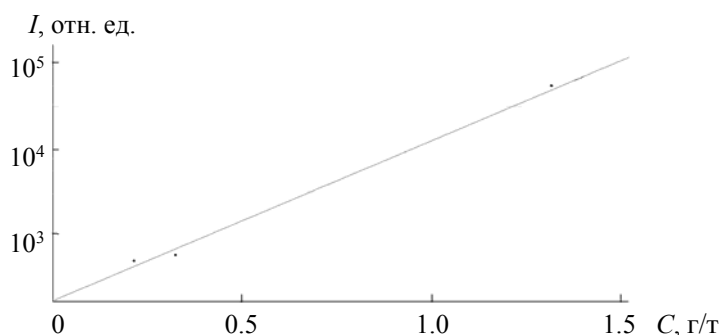


Рис. 4. Градуировочная зависимость относительной интенсивности спектральных линий Au от концентрации

Для уменьшения пределов чувствительности при определении малых содержаний золота применен САЭА. Для измерений содержания золота осуществлен режим записи эмиссионных спектров с дискретизацией полной экспозиции на ряд последовательных кадров и выделения в некоторых кадрах сцинтилляционных сигналов от микрочастиц золота. При делении на кратковременные ( $\sim 10^{-3}$  с) импульсы интегрального аналитического сигнала продолжительностью 60—75 с (время подачи пробы) интенсивность спектрального фона мала, а отношение сигнал/шум увеличивается, т. е. достигается более высокое отношение сигнал/шум.

Как установлено в [9], в эмиссионном сцинтилляционном анализе предел обнаружения полезного сигнала и, соответственно, определяемого элемента по сравнению с классическим атомно-эмиссионным спектральным анализом снижается в  $\sqrt{T/\tau}$  раз, где  $T$  — время регистрации,  $\tau$  — длительность сцинтилляции. Общий аналитический сигнал интенсивности линии ( $I$ ) при сцинтилляционном способе регистрации является суммой всех импульсов, зарегистрированных на  $\lambda = 267.595$  нм. Использование в качестве аналитического параметра суммы интенсивностей импульсов всех зарегистрированных частиц на каждой аналитической линии с учетом индивидуального фона для каждой вспышки позволяет уменьшить пределы обнаружения на один-два порядка, что практически приближает достигаемое значение к кларку золота.

На рис. 5 показана последовательность трех кадров 2674, 2675, 2676 при проведении САЭА порошкообразных проб, содержащих золото. Зарегистрирована спектральная линия золота Au I 267.595 нм. В среднем кадре (2675) зарегистрирован сцинтилляционный сигнал. Количество сцинтилляций при данной выборке 27. При длительности единичного кадра 5—7 мс спектроскопический фон не регистрируется, возможность регистрации слабых сцинтилляционных сигналов (при малых размерах частиц золота 1—2 мкм) ограничивает среднеквадратичное отклонение шума ПЗС.

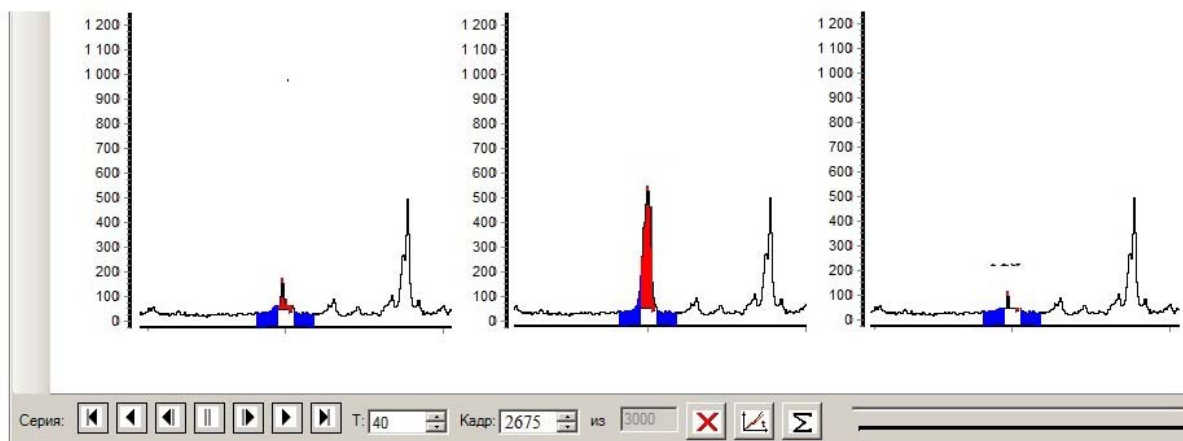


Рис. 5. Последовательность кадров 2674, 2675, 2676 при САЭА

**Заключение.** По сравнению с ранее используемым вариантом эмиссионного спектрометра достигнуто существенное улучшение чувствительности атомно-эмиссионного спектрального анализа. Условия измерений позволяют теоретически оценить возможность снижения предела обнаружения золота или другого химического элемента на один-два порядка. Спектрометр может быть применен для элементного анализа не только золота, но и других веществ, таких как благородные, тяжелые и иные металлы, различные виды тугоплавких и легколетучих веществ. Дальнейшая научно-исследовательская работа по данному направлению связана с оценкой различных специализированных стандартов с известным гранулометрическим составом для определения минимального размера регистрируемых частиц золота при конкретных параметрах системы регистрации. При изучении последовательности вспышек линий во времени можно сделать заключение о равномерности распределения элементов в пробе и оценить степень однородности, а форма и размеры вспышек содержат информацию о характере нахождения золота в образце и размерах частицы.

- [1] **С. Б. Заякина, Г. Н. Аношин, В. А. Лабусов, А. Ф. Веряскин.** Завод. лаб. Диагностика материалов, **73**, спец. вып. (2007) 100—106 [**S. B. Zayakina, G. N. Anoshin, V. A. Labusov, A. F. Veryaskin.** Industr. Lab., Diagnost. Mater., **73**, special ed. (2007) 100—106]
- [2] **Е. В. Шабанова, А. Е. Бусько, И. Е. Васильева.** Завод. лаб. Диагностика материалов, **78**, № 1 (2012) 24—33 [**E. V. Shabanova, A. E. Bus'ko, I. E. Vasil'eva.** Industr. Lab., Diagnost. Mater., **78**, N 1 (2012) 24—33]
- [3] **А. К. Русанов.** Основы количественного спектрального анализа руд и минералов, Москва, Недра (1978) 233—234
- [4] **Е. А. Тагильцева.** Матер. III междунар. науч.-практ. конф. “Научные достижения биологии, химии, физики”, 27 декабря 2011 г., Новосибирск, СибАК (2011) 90—97 [**H. A. Tagiltseva.** Proc. III Int. Scient. Conf. “Scientific Achievements on Biology, Chemistry, Physics” December 27, 2011, Novosibirsk, SibAK (2011) 90—97]
- [5] **В. С. Энгельшт, К. Урманбетов, Ж. Ж. Жеенбаев.** Завод. лаб., **43**, № 2 (1976) 174—176 [**V. S. Engelsht, K. Urmanbetov, Zh. Zh. Zheenbaev.** Industr. Lab., **43**, N 2 (1976) 174—176]
- [6] **Ж. Ж. Жеенбаев, К. Урманбетов, Р. А. Таштанов.** Журн. аналит. химии, **61**, № 4 (2006) 1—7 [**Zh. Zh. Zheenbaev, K. Urmanbetov, R. A. Tashtanov.** J. Anal. Chem., **61**, N 4 (2006) 1—7]
- [7] **Н. Ж. Жеенбаев, Э. Г. Силькис.** Изв. НАН КР, № 3 (2013) 17—21 [**N. J. Jeenbaev, E. G. Silkis.** Izvestiya (Kabarlary) NAN KR, N 3 (2013) 17—21]
- [8] **К. Урманбетов, Ж. Жеенбаев, О. Абдылдаев, А. Медетов, А. Ажигулов.** Изв. НАН КР, № 4 (1996) 17—19 [**K. Urmanbetov, Zh. Zheenbaev, O. Abdyldaev, A. Medetov, A. Ajigulov.** Izvestiya (Kabarlary) NAN KR, N 4 (1996) 17—19]
- [9] **Х. И. Зильберштейн.** Спектральный анализ чистых веществ, Ленинград, Химия (1971) 68—69