

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

КУПЦОВ Алексей Владимирович

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРО-
МЕТРИИ НА ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.т.н. Сапрыкин Анатолий Ильич

Новосибирск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Месторождения благородных металлов и минералы	14
1.2. Пробоотбор	15
1.3. Методы определения благородных металлов	15
1.3.1. Пробирная плавка	15
1.3.1.1. Пробирная плавка на никелевый штейн	16
1.3.1.2. Пробирная плавка на свинец	18
1.3.2. Галогенирование	19
1.3.2.1. Газофазное и жидкофазное фторирование	20
1.3.2.2. Окислительное фторирование твёрдым тетрафторборатом калия	21
1.3.2.3. Хлорирование	22
1.3.2.4. Сухое хлорирование проб газообразным хлором	23
1.3.3. Щелочная плавка	24
1.3.4. Растворение в кислотах	25
1.3.4.1. Кислотное разложение в открытых системах	25
1.3.4.2. Методики с микроволновым и автоклавным разложением	26
1.3.5. Методы разделения и концентрирования	28
1.3.5.1. Соосаждение	28
1.3.5.2. Разделение с использованием сорбентов	29
1.3.6. Инструментальные методы определения БМ	30
1.3.6.1. Спектрофотометрия	30
1.3.6.2. Электрохимические методы	30
1.3.6.3. Рентгеновские методы	31
1.3.6.4. Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени	31

1.3.6.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией.....	32
1.3.6.6. Нейтронно-активационный анализ	33
1.3.6.7. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	35
1.3.6.8. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	36
1.3.6.9. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия.....	38
1.3.6.9.1. Сцинтилляционный анализ в пламени	39
1.3.6.9.2. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия в дуге постоянного и переменного тока.....	41
1.3.6.9.3. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия на двухструйном плазмотроне	43
1.3.7. Стандартные образцы.....	45
1.4. Двухструйный дуговой плазмотрон.....	46
1.4.1. Влияние параметров плазмотрона на интенсивность аналитических линий	48
1.4.1.1. Влияние силы тока.....	48
1.4.1.2. Влияние расхода рабочих газов	49
1.4.1.3. Влияние угла слияния плазменных струй.....	50
1.5. Выводы из литературного обзора.....	52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	54
2.1. Аппаратура и реактивы	54
2.1.1. Оборудование и программное обеспечение.....	54
2.1.2. Объекты исследования и стандартные образцы.....	62
2.2. Оптимизация условий возбуждения и регистрации спектров.....	66
2.2.1. Влияние расхода плазмообразующего газа.....	66
2.2.2. Влияние расхода транспортирующего газа	67
2.2.3. Влияние угла между струями плазмы	69

2.2.4. Влияние силы тока.....	70
2.2.5. Многофакторное математическое планирование эксперимента	72
2.2.6. Выбор оптимальной скорости поступления пробы в плазму	80
2.2.7. Оценка величины нулевого порога.....	82
2.2.8. Построение градуировочных зависимостей	84
2.2.9. Выбор алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров	86
2.3. Изучение влияния матричных компонентов на результаты анализа	91
2.4. Метрологические показатели метода ДДП-САЭС	96
3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДДП-САЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БМ В ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	99
3.1. Определение концентрации БМ в пробах из гидротермальных источников	99
3.2. Определение БМ в образцах горных пород Канады и Австрии – кандидатов в стандартные образцы	100
3.3. Определение Au и Ag в образцах месторождения Зун-Холба	101
3.4. Определение Au в отходах металлообрабатывающей промышленности	102
3.5. Определение Au и Pd в печатных платах	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
ВЫВОДЫ.....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108
БЛАГОДАРНОСТИ	137

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия
БМ – благородные металлы
ГП – графитовый порошок
ДДП – двухструйный дуговой плазмотрон
ДПТ – дуга постоянного тока
ИСП – индуктивно связанная плазма
ИР – изотопное разделение
ЛА – лазерная абляция
МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров
ММПЭ – многофакторное математическое планирование эксперимента
МС – масс-спектрометрия
НАА – нейтронно-активационный анализ
ПО – предел обнаружения
САЭС – сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия
СО – стандартный образец
ФЭУ – фотоэлектронный умножитель
ЭПГ – элементы платиновой группы
ЭТА – электротермическая атомизация

ВВЕДЕНИЕ

Элементы платиновой группы (ЭПГ) и золото классифицируются как важнейшие сырьевые продукты ввиду ограниченных производственных мощностей и широкого применения. Россия занимает одно из лидирующих мест в мире по добыче золота и ЭПГ: более 250 т золота в год (4-е место в мире) более 20 т платины (2-е место) и более 80 т палладия (1-е место). Эти цифры постоянно растут. Основными областями применения ЭПГ и золота являются: производство автомобильных катализаторов, ювелирная промышленность, медицина, химическая промышленность, электроника и нефтехимическая промышленность [1, 2].

Автомобильная промышленность является одним из основных потребителей ЭПГ. Pt, Pd и Rh используются в автомобильных катализаторах для снижения уровня угарного газа, недогоревших углеводородов и оксидов азота в выхлопных газах. Несмотря на то, что доля ЭПГ в катализаторе обычно не превышает 1% (автомобильные катализаторы, как правило, содержат 0,08% Pt, 0,04% Pd и 0,005-0,007% Rh, нанесенного на носитель [1]), увеличения числа автомобилей по всему миру, а так же ужесточение контроля к уровню автомобильных выбросов привело к повышению спроса на ЭПГ. Катализаторы на основе платины и серебра широко применяются в химической промышленности, в том числе для производства кислот и формалина, а также в нефтехимической промышленности.

Растет спрос на ЭПГ, Au и Ag в медицине ввиду широкого использования лекарственных препаратов на основе БМ, в том числе препаратов на основе Pt в цитостатической терапии при лечении рака.

Топливные элементы являются важной отраслью промышленности, где ЭПГ становятся все более востребованы [3-5]. БМ применяются в электронике для изготовления контактов и гальванических покрытий и производстве стекла. Постоянно увеличивающаяся сфера использования и объемы добычи создает повышенный интерес к поиску месторождений ЭПГ и золота, в том

числе с их низким содержанием. Это приводит к улучшению методик обнаружения и определения.

Таким образом, в последние годы, развитие чувствительных и надежных методов определения ЭПГ привлекает большой интерес. Это объясняется не только растущим экономическим интересом, но и возможностью нахождения аномалий распределения металлов в осадочных породах, связанных, например, с геологическими процессами или катастрофическими событиями. Определение концентраций ЭПГ и золота важно для понимания эволюции Земли и процессов генезиса горных пород. Кроме того, из-за своей высокой химической устойчивости, переработка БМ требует применения трудоемких и энергозатратных процедур, которые сопровождаются образованием большого количества вторично сырья (тигли, зубные сплавы, растворы и различные другие отходы). Вторичное сырье содержит БМ в различной концентрации и так же является важным источником этих элементов. Количественное определение БМ является исключительно важной задачей для разведывательных работ и эффективного использования отработанных катализаторов.

Основные проблемы при определении ЭПГ независимо от аналитического метода – это низкие концентрации и отсутствие сертифицированных образцов сравнения для контроля качества. Большинство доступных образцов сравнения – это различные типы минералов, руд и тп. или переработанные автомобильные катализаторы, где концентрация БМ значительно выше, чем в объектах окружающей среды и матричный состав и формы БМ сильно различаются. Из-за большого разнообразия матриц (геологические, промышленные, биологические), низких концентраций (нг и пг уровни в геологических и биологических объектах) и гетерогенности исследуемых материалов, как правило, необходима предварительная обработка образцов. Часто требуется количественное превращение металлов платиновой группы в подходящие комплексы, выделение отдельных элементов из интерферирующих матриц и их концентрирование до уровня, обнаруживаемого соответствующим аналитическим методом [6-11]. Низкая реакционная способность благород-

ных металлов по отношению к одиночному химическому реагенту, их большое химическое сходство, образование соединений аналогичного состава и свойств, многочисленные состояния окисления, склонность к гидролизу, а также формирование полиядерных комплексов делают их определение (особенно при низких уровнях концентрации) очень трудным даже для опытных аналитиков. Полное растворение благородных металлов, количественное превращение в подходящие комплексы и их разделение и концентрирование до окончательного обнаружения являются необходимыми шагами почти во всех аналитических методиках.

Выбор подходящего метода определения является сложной задачей, особенно для неспециалиста. Учитывая, что концентрация этих элементов, как правило, очень низкая (кларки в земной коре составляют 10^{-6} - 10^{-7} мас. %, при этом содержание в геологических материалах составляет от 0.1 нг/г и менее в магматических ультраосновных и основных породах, увеличиваясь на порядки в продуктах дифференциации пород до долей и единиц мкг/г в околорудных породах и рудах), аналитические методики должны включать в себя соответствующий пробоотбор, эффективное приготовления раствора, концентрирование и анализ. Особый интерес представляют методы, позволяющие проводить определение ЭПГ и Au непосредственно в твердых дисперсных образцах. Одним из таких методов является сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии на двухструйном дуговом плазмотроне (ДДП-САЭС). Метод ДДП-САЭС является вариантом метода дуговой САЭС, впервые предложенным Райхбаумом. Плазмотрон является стабильным высокотемпературным источником возбуждения спектров. Применение плазмотрона позволяет снизить влияние матрицы на аналитический сигнал и повысить пределы обнаружения.

Степень разработанности темы исследования

Поиск новых месторождений ЭПГ и Au с низким их содержанием, изучение распределения БМ в осадочных породах и разработка способов переработки вторичного сырья невозможно без развития современных методов

определения низких концентраций ЭПГ и Au. Существующие методики основаны на применении методов разделения и концентрирования. Вместе с тем применение методов, позволяющих проводить прямое определение ЭПГ и Au в таких объектах, позволяет существенно снизить пределы обнаружения. Одним из таких методов является метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии, в том числе вариант метода с применением двухструйного дугового плазмотрона. Ввиду недостаточного уровня теоретического и методического развития метода, а так же из-за отсутствия серийного производства приборов, сцинтилляционный метод анализа долгое время не находил широкого применения. Большинство методик САЭС анализа выполнено на устаревшем оборудовании и не могут использоваться в современных лабораториях. В настоящее время, появление новых систем регистрации спектров и усовершенствование имеющихся источников возбуждения спектров, таких как двухструйный плазмотрон, открывает широкие перспективы для дальнейшего расширения возможностей сцинтилляционного метода анализа, повышения чувствительности и стабильности результатов.

Цель работы – Оценка аналитических возможностей сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на новом спектральном комплексе на основе ДДП и спектрометра «Гранд» (ВМК-Оптоэлектроника) для определения содержания золота, серебра, платины и палладия в порошковых пробах различного минерального состава.

В ходе работы решались следующие задачи:

- исследование и оптимизация условий возбуждения и регистрации сцинтилляционных спектров БМ на спектральном комплексе, состоящем из ДДП и спектрометра «Гранд» («ВМК-Оптоэлектроника») с высокоскоростным анализатором эмиссионных спектров МАЭС.
- изучение влияния матричного состава образцов величину аналитического сигнала Ag, Au, Pd и Pt.
- выбор и обоснование использования единого набора стандартных образцов на основе графитового порошка и щелочного гранита при построе-

нии градуировочных зависимостей для определения БМ в пробах с различным минеральным составом.

– оценка метрологических характеристик метода САЭС и проверка правильности получаемых результатов определения БМ в образцах горных пород, руд и продуктов их переработки.

Научная новизна:

– Предложен способ выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов различной природы с использованием спектрального комплекса, состоящего из ДДП и спектрометра «Гранд» с высокоскоростным анализатором эмиссионных спектров МАЭС и проведена оценка аналитических характеристик метода (правильность, случайная погрешность, пределы обнаружения).

– Изучено влияние компонентов матрицы на результаты определения Ag, Au, Pd и Pt. Показано, что применение ДДП позволяет снизить влияние матрицы и минеральной формы элементов и снизить пределы обнаружения.

– Предложен способ градуировки с использованием единого образца сравнения на основе графитового порошка и щелочного гранита при построении градуировочных графиков для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа.

– Разработана методика ДДП-САЭС одновременного определения Au, Ag, Pd и Pt в горных породах, рудах, сорбентах и промышленных отходах с пределами обнаружения Au 0,001 г/т; Ag 0,007 г/т; Pd 0,003 г/т и Pt 0,004 г/т, что ниже кларковых содержаний элементов в земной коре.

Практическая значимость работы:

Расширены возможности метода САЭС за счет применения двухструйного дугового плазмотрона «Факел», анализатора эмиссионных спектров МАЭС, оснащенного новой высокочувствительной фотодиодной линейкой с повышенным отношением сигнал/шум и увеличенным временным разреше-

нием (до 3 мс), и оптимизации условий возбуждения и регистрации спектров Au, Ag, Pt и Pd.

Проведена метрологическая оценка характеристик метода ДДП-САЭС при анализе руд, горных пород и продуктов их переработки (нижняя граница определяемых концентраций, правильность, повторяемость). Определены нижние границы определяемых концентраций Au, Ag, Pd и Pt. Полученные пределы обнаружения сопоставимы или ниже кларковых содержаний элементов в земной коре.

Разработанная методика ДДП-САЭС анализа с использованием единого образца сравнения применена для определения Au, Ag, Pd и Pt в перемолотых печатных платах, горных пород, сорбентов и отходов металлообрабатывающей промышленности в диапазоне концентраций от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ г/т. Правильность результатов методики подтверждается данными независимых методов, а также результатами анализа аттестованных стандартных образцов различного состава.

На защиту выносятся:

- результаты исследования аналитических возможностей спектрального комплекса для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, состоящего из двухструйного дугового плазмотрона новой конструкции и спектрометра «Гранд», оснащенного МАЭС с высоким временным разрешением («ВМК-Оптоэлектроника»);
- оптимизированные условия возбуждения и регистрации сцинтилляционных спектров Au, Ag, Pt и Pd, включая данные о влиянии параметров плазмотрона и зоны регистрации спектров на величину аналитического сигнала БМ;
- способ градуировки по единому образцу сравнения для выполнения количественного химического анализа с построением градуировочных графиков по единому образцу сравнения на основе графитового порошка и щелочного гранита;

- оценка влияния элементов матрицы на результаты количественного определения Au, Ag, Pd и Pt и способы их устранения;
- результаты оценки метрологических характеристик метода ДДП-САЭС при определении БМ в объектах различной природы (нижняя граница определяемых концентраций, правильность, повторяемость);

Степень достоверности результатов.

Все исследования проводили на современном аналитическом оборудовании, включая высокоточные многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС. Достоверность полученных результатов определения Au, Ag, Pd и Pt подтверждена с использованием методов контроля качества: анализом сертифицированных стандартных образцов состава, а так же данными независимых методов.

Апробация работы:

Основные результаты работы были доложены на Всероссийских и международных конференциях: XIV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2014), VI Всероссийская конференция «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (Новосибирск, 2015), XV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2016), X Всероссийская научная конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016), XXI международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов» (Екатеринбург, 2016).

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 6 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях. Соавторы публикаций не возражают против использования представленных материалов в диссертационной работе Купцова А.В.

Личный вклад автора

В диссертационную работу включены результаты экспериментальных исследований, полученных автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментов, метрологическая оценка полученных результатов и апробация разработанных подходов выполнения анализа на реальных объектах различной природы выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов к публикации проводились совместно с научным руководителем, научным консультантом и соавторами.

Структура и объем работы

Работа изложена на 137 страницах, иллюстрирована 18 рисунками и содержит 29 таблиц. Диссертация состоит из 3 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Глава 1 посвящена литературному обзору по методам определения благородных металлов. Глава 2 включает в себя экспериментальная часть, посвященную оптимизации условий и разработке методики ДДП-САЭС определения Au, Ag, Pd и Pt. Глава 3 посвящена использованию метода ДДП-САЭС при анализе объектов различной природы. Список цитируемой литературы включает 253 работы отечественных и зарубежных авторов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Месторождения благородных металлов и минералы

В настоящее время известно более 30 золотосодержащих минералов [12], наиболее важными из которых является самородное золото и его разновидности, образованные в результате замещения золота другим элементом в различных соотношениях (Ag, Cu, Pd и Hg), а также теллуриды и сульфиды. Содержание серебра в сплаве с золотом обычно составляет до 10%. Однако электрум может содержать более 20% Ag. Самородное золото в виде микроскопических частиц преимущественно находится в районах образования силикатных и алюмосиликатных, а также сульфидных минералов, таких как пирит, арсенопирит, галенит, сфалерит [13]. Золото образуется и в постмагматических месторождениях, в том числе гидротермальных.

Серебро, в отличие от других БМ образует большое количество минералов, в настоящее время известно более 130 видов [14] и чаще встречается в месторождениях с другими благородными и цветными металлами. Кроме разновидностей самородного серебра и твердых растворов с золотом (электрум, кюстелит), серебро может замещать медь в сульфидных минералах, а так же свинец в теллуридах и селенидах [15, 16]. Подобно золоту, серебро концентрируется в сульфидных, силикатных и алюмосиликатных минералах (глинистые сланцы, полевые шпаты и тд.). Большая часть серебра, добывается попутно из руд золотосеребряных, серебро-полиметаллических, медно-никелевых и медно-цинковых месторождений [17]

ЭПГ часто находятся в сульфидных минералах, хромитах [18], теллуридах, селенидах, арсенидах и антимонитах [19]. Силикатные минералы, как правило, свободны от ЭПГ [20]. В земной коре обычно находятся в самородной форме, связанные с одним или более другим ЭПГ, наряду с золотом, железом, медью и хромом. Состав их природных сплавов показывает значительную степень изменчивости, и сплавы часто образуют более или менее непрерывный ряд, в котором не наблюдается резкой границы между различными минералами [18]. Вмещающая порода для ЭПГ обычно состоит из ос-

новых и ультраосновных магматических пород, включая перидотит, пироксениты и дуниты. В осадочных породах ЭПГ, как правило, ассоциируются с кварцем, медью, никелем, серебром и т.д., в то время как в россыпях они связаны с хромитом, магнетитом, ильменитом и тп. [21].

1.2. Пробоотбор

Поскольку горные породы и руды, которые содержат БМ, как правило, неоднородны, пробоотбор и подготовка гомогенных образцов, в особенности тех, которые используются в качестве образцов сравнения, является важной задачей. Образец должен быть представительным. Такая информация, как природа образца, приближенное содержание аналита, цель анализа часто необходима для успешного отбора проб. Исключая случаи, когда возможен прямой анализ (например, методом НАА), негомогенность и дисперсность пробы играет важную роль при выборе оптимальной массы пробы. Из-за большого разнообразия образцов и их сложности, методы пробоотбора значительно отличаются. Данные о состоянии и размере частиц могут помочь выбрать адекватный метод пробоотбора и пробоподготовки. Приготовление представительной пробы должно учитывать малое содержание ЭПГ и неоднородность распределения.

1.3. Методы определения благородных металлов

При определении благородных металлов в рудах сложного состава и продуктах их переработки стадия разложения пробы является наиболее сложной и длительной и в значительной степени определяет метрологические характеристики методики анализа. Наиболее распространенными методами разложения проб являются пробирная плавка, кислотное разложение, галогенирование и спекание. Ниже описаны основные методики, а так же преимущества и ограничения каждого из методов.

1.3.1. Пробирная плавка

Пробирный анализ представляет собой уникальный метод концентрирования БМ. Он чрезвычайно полезен, когда требуется определение чрезвычайно низких концентраций БМ в большом количестве образцов разнообраз-

ного состава. Наиболее распространенными коллекторами являются свинец и сульфид никеля, используются так же медь, висмут, олово, Cu-Fe-Ni сплав.

Образец сплавляется с флюсом при 1000⁰C. Результирующий расплав разделяется на две несмешивающихся фазы. Верхний стекловидный шлак, который содержит алюмосиликаты и цветные металлов, отбрасывается. Плотная фаза, как правило, состоящая из свинца или сульфида никеля опускается на дно. БМ входят в фазу коллектора, из которого они впоследствии могут быть выделены для анализа. Одним из главных преимуществ метода является возможность анализа больших масс проб до нескольких десятков грамм, таким образом, значительно снижая погрешность анализа из-за неоднородности распределения БМ в пробах и давая возможность определять низкие содержания элементов. Комбинированные методики пробирного анализа с ИСП-АЭС и ИСП-МС методами обеспечивают высокую точность определения БМ, позволяя использовать их как контрольные и рассчитывать на основании полученных результатов содержание БМ в месторождениях.

Преимущества методик пробирной плавки.

1. Легкость обработки выборки большой массы, содержащей низкие концентрации аналитов.
2. Количественное выделение БМ и их полное отделение от цветных металлов и других элементов матрицы.

Недостатки:

1. Большой расход реагентов, используемых для разложения остатка.
2. Необходимость тщательного выбора состава и массы флюса.
3. Высокие требования к квалификации персонала

Несмотря на недостатки, метод является одним из наиболее предпочтительных при концентрировании ЭПГ из геологических объектов.

1.3.1.1. Пробирная плавка на никелевый штейн

Пробирный анализ с концентрированием на сульфиде никеля является очень эффективным для выделения ЭПГ и Au и широко используется в настоящее время. Впервые пробирный анализ с использованием NiS был

применен для предварительного концентрирования Os с его последующим определением спектрофотометрическим методом [22]. В дальнейшем метод стал использовать для концентрирования БМ перед НАА [23, 24] и ИСП-МС анализом [25]. Метод применим к различным типам пород, но некоторые матрицы могут вызвать трудности при сплавлении. Так в работе [26] наблюдалось образование твердого осадка Cr, Al, Fe, что, тем не менее, не мешало полному переходу БМ в сульфидную фазу при условии тонкого измельчения пробы. Кроме самого сульфида никеля и БМ в сульфидную фазу могут переходить и сульфиды других элементов, присутствующих в пробе [27-29]. Это может вызвать трудности при дальнейшем определении БМ методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Так, при разложении образцов с высоким содержанием меди (более 10%), медь частично переходит в сульфидную фазу в виде нерастворимого CuS и может сорбировать БМ, приводя к потерям при дальнейшем растворении в HCl [30]. В то же время, обработка сульфидного концентрата смесью кислот, приводит к получению растворов с высоким содержанием меди, которая мешает определению Pd [31]. Присутствие в образце органического углерода, как, например, в черных сланца, может препятствовать образованию никелевого штейна. Такой же эффект наблюдается для образцов магнетита, из-за высокого содержания кислорода, который окисляет серу [27] а так же при высоком содержании цинка.

После пробирной плавки на NiS сульфидный концентрат анализируют напрямую либо с растворением, а так же проводят дополнительное разделение и концентрирование методами соосаждения и сорбции. Прямое определение обычно проводят методами НАА и ЛА-ИСП-МС. Пределы обнаружения составляют: Au – 0,01 г/т, Pt – 0,007-0,09 г/т, Pd – 0,08 г/т [32-34]. Однако, в большинстве случаев прямой анализ невозможен, поэтому сульфидную фазу растворяют в концентрированной HCl и анализируют методом ИСП-МС, либо проводят соосаждение с Te. Остаток анализируют методом НАА или растворяют в смеси кислот (царская водка, HCl+HNO₃+H₂O₂). ПО достигают до 10⁻⁴ г/т. В работе [35] авторы проводят последовательное сплавление

с Na_2O_2 , выщелачивание и сорбцию, однако процедура может занимать до 3 дней. Проводят также микропробирное концентрирование [36]. Потери элементов при анализе образцов в основном возникают на стадиях растворения сульфидной фазы в соляной кислоте, соосаждения с Те, а также в процессе дробления перед обработкой кислотами.

Одним из главных недостатков методик с плавкой на NiS является высокое значение контрольного опыта, связанное с присутствием БМ в никелевом коллекторе. В связи с этим, разрабатываются методики в применении меньшей массы никеля [37-39], при этом полное извлечение ЭПГ при содержании БМ в образце на уровне 1 нг/г может быть проблематичным из-за зависимости степени извлечения от массы Ni [40]. Поэтому, упрощение процедуры получения сульфидного концентрата и очистка реактивов являются обязательными для расширения применения метода при определении суб-нг концентраций БМ. В работах [22-51] описаны основные методики определения ЭПГ и золота с применением пробирной плавки на NiS.

1.3.1.2. Пробирная плавка на свинец

Пробирная плавка на свинец обычно используется для концентрирования Au, Pt и Pd. Величина аналитических навесок обычно варьируется от 10 до 50 г. При этом возможно прямое определение БМ в полученном сплаве методами НАА, ЛА-ИСП-МС, ЛА-ИСП-АЭС, АЭС с искровой или дуговой атомизацией [52-56]. Пределы обнаружения составляют в зависимости от метода определения и типа образца от 0,01 г/т [56] до 10 г/т [55]. Однако, в большинстве случаев проводят предварительное отделение свинца для уменьшения влияния на аналитический сигнал. Отделение Pb проводят разными способами. Наиболее распространенный – купелирование при 800-900⁰С в окислительной атмосфере (окислителем может выступать кислород воздуха) до массы 0,03-0,1г. При этом в образце должно быть достаточное количество Ag [57]. Кроме того, используют неполное купелирование, при котором удаление свинца проводят не полностью, что позволяет сократить потери золота и ЭПГ [57-62]. Свинцовый королек растворяют в кислотах

(HNO_3 , $\text{HCl}+\text{HNO}_3$, $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$). Авторами [63] предложено использовать для ускорения пробирной плавки ультразвук. Таким методом удастся сократить время плавки в несколько раз и снизить температуру плавки. При этом степень извлечения БМ оказывается выше (97-99%), чем при однократной плавке без использования ультразвука. Определение БМ проводят методами ААС в пламени или ЭТА-ААС, АЭС. Пределы обнаружения составляют 0,01 г/т. Степени отделения свинца при купелировании может оказаться недостаточно для определения методом ААС [61, 62].

Менее распространенный способ удаления свинца – пробирно-вакуумное концентрирование [64]. Часто проводят дополнительное отделение свинца в виде хлорида [57], осаждение сульфидом [65], а так же сорбцией [66]. Пределы обнаружения в таком случае снижаются примерно на порядок.

Для снижения влияния свинца разрабатываются методики микропробирного анализа. Аналитические навески составляют менее 2,5 г. Определение проводят методами НАА (ПО составляют 10^{-6} - 10^{-2} г/т) и ДПТ-АЭС (ПО составляют 10^{-3} - 10^{-2} г/т) [67].

К недостаткам метода плавки на свинец стоит отнести высокое значение контрольного опыта. Основные результаты применения методик пробирной плавки на Рb описаны в работах [52-70]

Резюмируя все вышесказанное, можно сказать, что методы пробирной плавки характеризуются низкими пределами обнаружения и высокой точностью получаемых результатов. Из описанных методик чаще всего используется плавка на NiS с растворением сульфидной фазы и соосаждением с Те, которая характеризуется наиболее низкими пределами обнаружения. В то же время, методики характеризуются высоким контрольным опытом и трудоемкостью процедур.

1.3.2. Галогенирование

Альтернативой пробирной плавке является окислительное фторирование [71, 72]. Сложные матрицы (черные сланцы, сульфиды, хромиты и т.д.) могут

быть эффективно разложены с применением различных фторирующих агентов. Используются как газообразный фтор, так и различные твердые и жидкие фториды: ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 , KBrF_4 . Одной из важных особенностей применения окислительного фторирования является образование в процессе окисления летучих фторидов кремния, серы, мышьяка и других мешающих элементов. Удаление фтора при использовании фторокислителей обычно проводится обработкой небольшим количеством концентрированной HCl .

1.3.2.1. Газофазное и жидкофазное фторирование

Фторирование в открытых системах с применением F_2 , ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 не всегда проходит до конца из-за образования на поверхности металлов фторидной пленки. Никель и платиновые металлы слабо реагируют с BrF_5 . Применение BrF_3 в качестве фторирующего агента приводит к образованию растворимых фторидов в зависимости от реакционной температуры [71]. В работе [73] применяются методики газофазного и жидкостного фторирования различных золотосодержащих материалов, содержащих сульфиды, пирит, арсенопирит и силикаты. Газофазное фторирование проводили газообразным фтором и трифторидом хлора. При этом для образцов, содержащих сурьму и серу наблюдалось возгорание, приводящее к потере образца. Потери золота наблюдались и для остальных образцов, независимо от типа при температуре фторирования выше 300°C , что, вероятно, связано с потерями золота в виде AuF_3 . Недостатком газофазного фторирования так же является трудоемкость и сложность с аппаратным оформлением ввиду крайне высокой реакционной способности газообразного фтора.

Жидкофазное фторирование трифторидом брома лишено этих недостатков. Окисление происходит быстро и не требует сложного оборудования (окисление проводят в кварцевой или стеклоуглеродной посуде). Удаление избыточного реагента проводят упариванием, при этом для образцов с высоким содержанием сурьмы наблюдается систематическое занижение результатов определения золота. В работе [74] авторы сравнивают две методики проведения фторирования. В первой методике проводилось разложение пробы

трифторидом брома без предварительной обработки, во второй пробу предварительно обрабатывали царской водкой и упаривали до влажных солей. Было установлено, что предварительная обработка кислотами не приводит к снижению расхода фторирующего агента, однако способствует доступу реагента за счет дезагрегации пробы, в то время как при обычном фторировании возможно образование пленок фторидов Ni, Cu и других металлов, затрудняющих разложение. Результаты при таком способе пробоподготовки анализа хорошо согласуются с аттестованными при стандартном отклонении не выше 15%.

В работе [75] предложен автоклавный вариант окислительного фторирования тетрафторидом ксенона с последующим разделением газообразных фторидов на хроматографической колонке и определением БМ атомно-флуоресцентным методом. Методика характеризуется низкими пределами обнаружения на уровне 15-30 пг и стандартным отклонением 0,07.

Методика фторирования жидким BrF_3 применялась для анализа образцов черных сланцев [76]. Результаты анализа хорошо сходились с данными других методов. В работе [77] авторы анализируют образцы пироксенита, хромита и молибденита. В целом, время анализа большинства образцов (за исключением хромитов) сокращается в несколько раз. Было отмечено, что в случае образцов хромитов могут образовываться нерастворимые осадки, вызывая потери ЭПГ и золота от 10% до 30%. В этом случае требуется дополнительное разложение осадков другими методами. Кроме того, работа с жидким BrF_3 требует использования средств защиты и серьезных мер безопасности, что затрудняет работу.

1.3.2.2. Окислительное фторирование твёрдым тетрафторборатом калия

Более широкое применение нашли методики с разложением проб твердым KBrF_4 [71, 78-82]. Тетрафторборат калия является менее опасным и более простым в обращении фторокислителем, чем жидкий BrF_3 или газообразные фторокислители. При использовании KBrF_4 для разложения любых образцов наблюдается почти полное отсутствие потерь БМ. При этом металлы

быстро и полностью окисляются даже находясь в виде крупных частиц при температуре 300-400⁰С [71]. Неблагородные металлы, такие как Fe, Ni, Cu также полностью окисляются. Методика отличается относительной простотой и снижением затрат времени на пробоподготовку, относительно других распространенных методик [78]. Методика пригодна для анализа образцов с высоким содержанием ЭПГ (шлиховая платина и т.д.), бедных и трудноскрываемых геологических проб (хромиты, молибдениты, кварциты) [71].

Помимо KBrF₄ применяются легкоплавкие смеси KBrF₄ с KHF₄, которые проявляют большую активность. Методика вскрытия используется для вскрытия хромитов при температуре 360-440⁰С с последующим удалением фторидов обработкой концентрированной серной кислотой и определением проводят методами ДПТ-АЭС с пределами обнаружения 10⁻³-10⁻² г/т [79].

1.3.2.3. Хлорирование

Другим типом галогенирования является хлорирование. Существует несколько методик хлорирования: прямое хлорирование в присутствии больших количеств хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, сухое хлорирование газообразным хлором в присутствии хлорида натрия, хлорирование в закрытых системах хлорсодержащими реагентами или выделяющимся хлором [83-86].

Прямое хлорирование приводит к сильному загрязнению пробы хлоридами (более чем 10-кратному по массе), что исключает возможность анализа концентрата методом ИСП-АЭС из-за высокого содержания солей в растворах и подавления процесса ионизации в плазме легкоионизируемыми щелочными металлами [83].

Для хлорирования в закрытых системах (запаянных ампулах, автоклавах и т.д) используют различные хлорсодержащие реагенты [84]. Для анализа продуктов переработки сульфидных медно-никелевых руд в автоклаве предложено использовать смесь KMnO₄ и HCl при температуре 160⁰С. В этих условиях удается достигнуть полного разложения шламов, концентратов платиновых металлов и других продуктов переработки. Результаты опреде-

ления БМ хорошо согласуются с результатами, полученными после спекания с BaO_2 и сплавления с N_2O_2 . Присутствие в конечном концентрате избытка марганца оказывает буферирующее действие при анализе растворов методом ААС. При анализе методом ИСП-АЭС влияния солей марганца обнаружено не было. Однако, растворения сплавов на основе платиновых металлов по данной методике добиться не удастся.

При проведении хлорирования в закрытых ампулах авторами предложено использовать четыреххлористый углерод для окисления небольших по массе проб при температуре от 300°C до 900°C . Удовлетворительные результаты были получены для образцов, содержащих платиновые металлы в виде примесей, концентратов платиновых металлов и оксидов. Но использование CCl_4 имеет некоторые недостатки: необходимость тщательного подбора соотношения массы пробы и хлорирующего агента, невозможность использования больших навесок проб (более 50 мг), высокое давление в ампулах. Для предотвращения этих недостатков предложено использовать CuCl_2 . Хлорирование в таком случае протекает в более мягких условиях и значительно быстрее, появляется возможность использования больших навесок пробы.

1.3.2.4. Сухое хлорирование проб газообразным хлором

Сухое хлорирование было разработано для определения низких концентраций ЭПГ и Au. БМ в виде сплавов, самородных металлов и сульфидных минералов легко превращаются в водорастворимые соли натрия путем нагревания образцов с NaCl в токе хлора при 580°C . Хлоридные соли растворяются в теплой разбавленной HCl или в воде и, таким образом, отделяются от устойчивых к хлорированию и нерастворимых в воде компонентов [83,85]. Определение проводят методом ИСП-МС. Диапазон определяемых концентраций 10^{-7} - $10^{-8}\%$. Преимуществом является очень низкие затраты реагентов. В некоторых случаях происходит образование нерастворимого осадка, которых подвергают дальнейшему микроволновому разложению в смеси кислот. Результаты анализов стандартных образцов предложенным способом были

сопоставимы или лучше, чем полученные с помощью пробирной плавки. Уровень контрольного опыта был очень низкий.

Методики окислительного галогенирования адаптируются для все большего круга объектов. Очевидными плюсами методик является снижение времени анализа за счет быстрого разложения пробы и низкий контрольный опыт. Для большинства типов трудноскрываемых руд удается добиться количественного извлечения. Главные недостатки – возникновение нерастворимых осадков при растворении окисленных проб и использование опасных высокореакционных веществ, повышенных температур и давления, требующих использования повышенных мер безопасности, в некоторых случаях сложного оборудования, а также дороговизна некоторых реагентов, что не позволяет использовать метод повсеместно.

1.3.3. Щелочная плавка

Щелочная плавка редко используется как самостоятельный метод вскрытия проб. Обычно метод применяют для разложения нерастворимых остатков после вскрытия пробы другими методами. Для сплавления чаще всего используют пероксид натрия. Но применяют также и пероксиды щелочноземельных металлов, например BaO_2 [84]. Авторы [87] используют для плавки эвтектическую смесь LiBO_2 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при температуре 950°C . Преимуществом метода является легкость и эффективность разложения сложных матриц, таких как хромиты, молибдениты, сульфидные руды [88, 77]. После плавки проводят выщелачивание азотной кислотой.

Недостатком является использование малых навесок пробы 0,5-2 г, однако, в некоторых случаях используют большие навески до 20 г [89, 90]. Большая концентрация солей натрия, приводящая к дополнительному влиянию многоатомных ионов при определении БМ методом ИСП-МС [57, 91] и загрязнение из реагентов и материалов тигля, а также влияние компонентов матрицы препятствует прямому определению БМ в растворах, полученных после плавки. Следовательно, необходимо проведение дополнительных процедур очистки и концентрирования [92]. Отделение БМ проводят соосажде-

нием с Te или Se [89,90, 93], экстракцией [77, 94], сорбцией [88, 95-97]. Более подробно процедуры отделения будут рассмотрены в следующей главе. Определение БМ проводят методами ИСП-МС, ИСП-АЭС, ЭТА-ААС. Пределы обнаружения достигают 10^{-9} - 10^{-7} %.

1.3.4. Растворение в кислотах

Процедура растворения в кислотах широко используется для определения ЭПГ и Au. Используются смеси HCl, HF, HClO₄, HNO₃, HBr, H₂O₂ и т.д. в открытых либо закрытых сосудах. Выбор способа растворения образца зависит от природы определяемых элементов и формы их нахождения в образце, от матричного состава и других факторов. Популярно разложение в микроволновой печи. Для определения БМ часто необходимо дополнительное разделение и концентрирование. Кислотное разложение часто не приводит к полному растворению БМ особенно для геологических образцов. Одной из причин для этого является размер частиц, большое разнообразие матриц [98, 99] и различные условия проведения растворения. Использование смесей кислот дает преимущества, такие как низкая стоимость, низкий уровень контрольного опыта и легкая адаптация для потокового анализа. Эти методы часто предпочтительны для объектов окружающей среды [100] и некоторых промышленных объектов [45,46] из-за низкого уровня фона и легкой адаптации. Анализ большого числа образцов из полевых исследований обычно делается с помощью кислотного извлечения в геохимических разведочных программах [101,102]. Кислотное разложение применяют как для непосредственного разложения руд так и для растворения продуктов переработки после пробирной плавки, галогенирования, спекания.

1.3.4.1. Кислотное разложение в открытых системах

Кислотное разложение в открытых системах редко применяется как самостоятельный метод вскрытия сложных объектов, так как не всегда обеспечивает полный перевод БМ в раствор для ряда объектов, таких как черные сланцы [103-105], силикаты [105-107], сульфидные руды [106-108], хромиты [109], железные породы [105]. Поэтому чаще всего используется в комплексе

с другими методами. Для обеспечения полного вскрытия, пробы предварительно подвергают дополнительной обработке. Пробы подвергают обжигу в муфельной печи на воздухе при 450-850⁰С [35, 42, 49, 104, 108], в токе кислорода [76, 110] или в присутствии окислителей $Pb(NO_3)_2$, NH_4NO_3 , NH_4HF_2 , KNO_3 [35, 42, 104, 111, 112]. Нерастворимые осадки подвергают окислительной плавке с Na_2O_2 или в смеси Na_2O_2 со щелочами, оксидами и пероксидами щелочно-земельных металлов или карбонатами щелочных металлов [62, 93, 104, 105, 113].

Пробы после кислотного разложения анализируют напрямую методами ААС в пламени или с электротемрической атомизацией или ИСП-АЭС. Однако, прямой анализ как правило затруднен высоким содержанием солей и компонентов матрицы. Определение БМ без предварительного разделения и концентрирования возможно для ограниченного числа образцов. Так в работе [63] не удастся провести определение золота для некоторых образцов сульфидных медно-никелевых руд после разложения «царской водкой». Точные результаты определения Au, Ag и Pd достигаются лишь для образцов кварцевых и карбонатных руд. В работе [114] удастся получить точные результаты определения Au в ряде стандартных образцов Китая.

1.3.4.2. Методики с микроволновым и автоклавным разложением

Методики с микроволновым разложением применяются для анализа образцов различного происхождения: сульфидных медно-никелевых руд [104, 111, 113, 115, 116], стандартных образцов состава [117, 118], углеродистых материалов [113, 119] и тд. Растворение проводят в смесях кислот HNO_3 , HCl , HF , $HClO_4$. Процедура микроволнового разложения обычно занимает не более 1 часа. Помимо значительного сокращения времени разложения, микроволновое разложение имеет ряд других достоинств: большая полнота разложения образцов по сравнению с разложением в открытых системах и значительное снижение объемов используемых кислот, совмещение процедур окисления и растворения, низкое значение контрольного опыта и снижение потерь и загрязнения образца. Однако, как и при кислотном разложении в от-

крытых системах, не всегда удается добиться полного переведения пробы в раствор [111, 113, 116, 117, 119]. Поэтому для разложения нерастворимых остатков применяют щелочную плавку с последующим выщелачиванием соляной кислотой. Однако, только БМ в концентрации больше 0,001 г/т могут быть определены ввиду необходимости сильного разбавления растворов после кислотного разложения. Для определения более низких содержаний необходимо применять методы разделения и концентрирования. В некоторых случаях удается добиться полного растворения в «царской водке» с добавлением HF при температуре 160⁰С и давлении 60 атм. Микроволновое разложение технологических продуктов проводят при давлении 0,7 МПа в смеси кислот [116] или при высоком давлении (1,4 МПа) в смеси «царской водки» и HF [116, 117]. Для определения БМ используют методы ИСП-МС, ЭТА-ААС и ИСП-АЭС.

Альтернативой микроволновому разложению является использование автоклава. Однако, в связи с меньшей доступностью оборудования, данные методики менее распространены. При анализе геологических образцов, применяют автоклавное вскрытие при 160-170⁰С в смеси «царской водки» с HF [120, 121]. В работе [122] стандартные образцы различного состава (габбро, ультрамафические рудные хвосты, перидотит, сульфид) разлагают 28-48 часов в смеси HNO₃ с HF. БМ отделяют от матричных компонентов на ионообменном сорбенте или соосаждением с Se или Te.

Для сокращения времени разложения сульфидных медно-никелевых проб в работе [123] авторы использовали обработку проб низкотемпературной плазмой в специальном реакторе. Степень извлечения БМ составляла порядка 80%. При этом степень извлечения матричных элементов (Cu, Fe, Ni) составляла 50-70%, что в конечном итоге благоприятно влияет на результаты ААС определения БМ. Данный подход, кроме того, уменьшает затраты реактивов. Для улучшения степени растворения так же проб проводят предварительный обжиг геологических проб в присутствии Pb(NO₃)₂. Определение БМ в сырье и продуктах медно-никелевого производства проводят методами

ААС в пламени [104], ЭТА-ААС [104, 120, 121, 124], ИСП-АЭС [125], ИСП-МС с изотопным разбавлением [126-128]. Прямое определение БМ в растворах после автоклавного разложения так же обычно затруднено, поэтому используются сорбцию и соосаждение.

Пределы обнаружения при разложении образцов в микроволновых печах и в автоклаве достигают в зависимости от методики и типа образца от 0,1 пг/г до 10 нг/г.

1.3.5. Методы разделения и концентрирования

Во многих случаях, прямой анализ концентратов и растворов после разложения геологических и промышленных проб различными методами затруднен ввиду большого содержания матричных компонентов. Для устранения мешающего влияния компонентов матрицы перед определением БМ проводят отделение всех или интересующих БМ путем соосаждения, экстракцией, сорбцией на различных типах сорбентов и другими методами. Ниже описаны основные методы разделения и концентрирования, применяющиеся в аналитической практике для данных целей

1.3.5.1. Соосаждение

Соосаждение проводят с теллуrom, селеном, тиомочевинной и хлоридом олова [129, 130]. После осаждения растворы анализируют напрямую [131] либо растворяют в «царской водке» и отделяют мешающие элементы (Cu, Ni, Zr, Hf) сорбцией на колонке [93, 107, 132]. При анализе сульфидных концентратов, руд, штейнов и других геологических объектов после осаждения с Те не рекомендуется определять Au и Ag методом ЭТА-ААС ввиду мешающего влияния Те [107]. В работе [132] авторы отмечают значительные потери Pt (около 50%) при определении БМ в стандартном образце SARM-7, что связано неполным растворением хромитов, сперрилитов и других платиносодержащих руд в выбранных условиях. Так же наблюдается плохая воспроизводимость результатов определения Au. Предварительный обжиг проб при 700⁰С обеспечивает полное растворение проб и сходимость результатов определения платины с аттестованными значениями.

1.3.5.2. Разделение с использованием сорбентов

Для отделения БМ от основы используют разные типы сорбентов: анионообменные на основе солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), азот-, серосодержащие комплексообразующие сорбенты и др. Одним из наиболее эффективных способом концентрирования благородных металлов при анализе объектов сложного состава является сорбция комплексообразующими сорбентами, в частности, разработанными в институте ГЕОХИ РАН сорбентами серии ПОЛИОРГС, обладающими селективными свойствами по отношению к золоту и платиновым металлам в кислых растворах [133-141]. Сорбцию обычно проводят из солянокислых растворов в статическом, так и в динамическом режиме. Сорбцию в статических условиях проводят при комнатной температуре, термическом нагреве и под воздействием микроволнового излучения. Время количественного извлечения Au и Pd при комнатной температуре составляет около 15 минут. Количественное извлечение платины достигается в течение 30-60 минут при нагреве. В работах [134-141] показана эффективность применения микроволнового излучения для интенсификации процесса сорбции.

Разработана методика сорбционного ЭТА-ААС определения БМ в рудах и горных породах с использованием азотсодержащих полистирольных сорбентов в динамических условиях [142, 143]. В работах [144, 145] используются N-производные хитазана для извлечения Pd и Pt.

Разрабатываются методики сорбционного концентрирования с использованием анионообменных сорбентов на колонке с последующей десорбцией HCl и HNO₃ или разложением в автоклаве в азотной кислоте. Степень извлечения составляет 60-70% для Pt и Pd. Определение БМ в растворе проводят методом ИСП-МС [126, 146]. В работах [87, 88, 97, 147] разработаны методики сорбционного ИСП-АЭС определения БМ в хромитах. Авторы отмечают снижение эффективности и избирательности извлечения сорбентами на основе ЧАО при высокой концентрации матричных компонентов в растворе, что объясняется тем, что такие сорбенты не являются селективными на БМ и

могут сорбировать некоторые переходные металлы (Hf, Zr и др) [146]. В таком случае, необходима дополнительная очистка сорбента от неблагородных металлов элюированием или использование маскирующих агентов [35].

1.3.6. Инструментальные методы определения БМ

ЭПГ определяют различными инструментальными и классическими методами. Методы концентрирования и тип образца влияют на выбор метода.

Гравиметрические и титриметрические методы в значительной степени используются для точной проверки и подтверждения концентрации стандартных растворов, а также в анализе ЭПГ-богатых образцов и фармацевтических препаратов [1,146].

1.3.6.1. Спектрофотометрия

Все ЭПГ в растворах образуют комплексы. Инертность многих комплексов ЭПГ означает, что любое замещение лиганда требует жестких условий, таких как нагревание, высокая концентрация реагента и длительное время реакции. Сложность химических свойств ЭПГ и кинетики их реакций представляют собой серьезную проблему, особенно для разделения и концентрирования с помощью жидкостной хроматографии и их определения с помощью спектрофотометрических методов. Для калибровки необходимо использовать стандартные растворы содержащие ЭПГ в определенной степени окисления и форме. Таким образом, применение спектрофотометрических методов для определения ЭПГ ограничено из-за низкой чувствительности. Однако, разрабатываются новые высокочувствительные методы и синтезируются селективные органические реагенты [149, 150]. Методика [151] обеспечивает легкое определение многих металлов от низких до высоких концентраций. Следовательно эти методы по прежнему широко используются.

1.3.6.2. Электрохимические методы

Методы, основанные на электрохимических свойствах ЭПГ выборочно используются для их определения. Они особенно полезны для определения форм ЭПГ и мониторинга концентраций в стандартных образцах, биологических и экологических объектах. Наиболее популярна техника вольтамперо-

метрического определения с накоплением комплекса ЭПГ на поверхности ртутного капаящего электрода.

1.3.6.3. Рентгеновские методы

Аналитические методы, основанные на рентгеновском излучении находят широкое применение, особенно полезны для проведения неразрушающего анализа. Однако, ввиду низкой чувствительности при прямом анализе, отсутствия стандартных образцов с матричным составом, адекватным составу исследуемых образцов, метод в основном используется для проведения неразрушающего анализа БМ богатых руд и стандартных образцов, а также концентратов полученных после пробирной плавки, сорбции и т.д. Рентгенофлуоресцентный анализ используют для определения ЭПГ в рудах после проведения пробирной плавки на NiS и восстановления металлов тетрагидроборатом натрия [152]. Разработаны методики РФА определения Au и Ag в рудах и продуктах их переработки после сорбции комплексообразующими сорбентами [153], Pt и Au в геологических образцах после концентрирования методом экстракции, низких содержаний Au в рудах после концентрирования на активированном углероде, определения Au, Ag и некоторых цветных металлов в стандартных образцах [151].

1.3.6.4. Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени

В пламенной ААС раствор образца распыляется в пламя воздуха-ацетилен или закись азота-ацетилен. Метод по-прежнему находит применение при определении БМ, но, из-за невысокой чувствительности и низких содержаний БМ в горных породах и рудах, метод применяют в основном при анализе концентратов и образцов с высоким содержанием БМ [154]. Пределы обнаружения в растворе примерно равны 0,1-1 мкг/мл, что в среднем на 1-3 порядка выше, чем в методах ИСП-МС, ЭТА-ААС и сопоставимы с пределами методом ИСП-АЭС [8]. Детали использования методик с определением БМ в пламени описаны в предыдущих разделах. Метод применяют при анализе концентратов, полученных после пробирной плавки, кислотного разложения, галогенирования и щелочной плавки.

Недостатками пламенного варианта являются низкая эффективность использования пробы при большом ее расходе, высокие пределы обнаружения, фактическая невозможность определения элементов в порошкообразных и твердых пробах. Однако, в работе [155] рассматривается возможность прямого введения порошковых проб почв, горных пород и минералов в пламя. Автор применяет суспензию для распыления порошковых материалов и построения градуировочных графиков. Эффективность такого метода зависит от крупности частиц пробы, о возможности такого способа ввода пробы при определении БМ информации нет. Более широкое распространение при анализе БМ на низких уровнях в настоящее время получила ААС с электротермической атомизацией.

1.3.6.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

В ААС с электротермической атомизацией (ЭТА) небольшой объем образца нагревают в графитовой трубке, где происходят процессы испарения и атомизации, и измеряют поглощение образца. ЭТА-ААС определение является хорошим дополнением к методу ИСП-АЭС при определении наиболее летучих компонентов – золота и палладия. Время пребывания отдельных атомов в оптическом пути составляет примерно 1-2 с, в то время как в пламенном варианте 10^{-4} с. Таким образом, пределы обнаружения снижены по меньшей мере на 1-2 порядка в зависимости от элемента и объема образца. Метод сопоставим по пределам обнаружения с ИСП-МС и НАА [8]. Тем не менее, очень часто, из-за влияния матрицы, необходимы некоторые дополнительные операции при подготовке образцов минералов. Из-за очень низкой концентрации БМ в пробах, необходимо отделить и сконцентрировать эти элементы. Для достижения этой цели могут быть использованы различные методы: экстракция, ионный обмен, осаждение и т.д. Для устранения помех может быть использована модификация матрицы, коррекция фона, источники непрерывного излучения (дейтериевая лампа, например), метод стандартных добавок и др методы. Основными недостатками по сравнению с пламен-

ным вариантом ААС является более низкая производительность (традиционная программа печи, которая включает в себя стадии сушки, озоления, атомизации и очистки, длится более 100 сек) и худшая сходимости результатов. В графитовую кювету пробу обычно вводят в виде раствора, что приводит к необходимости кислотного разложения проб, однако разрабатываются методики с вводом проб в виде суспензий [156]. Так в работе [157] использовали метод в сочетании с микроволновым разложением и распылением суспензии для определения низких концентраций ЭПГ. Разрабатываются методы с двухстадийной зондовой атомизацией позволяет применять атомно-абсорбционную спектрометрию для прямого экспрессного определения золота и серебра как в бедных, так и в богатых горных породах и рудах, приготовленных к анализу в виде суспензии. Это достигается за счет снижения матричных помех фракционированием пробы на вольфрамовом зонде, а в случае богатых образцов также за счет разбавления их паров непосредственно в атомизаторе [158,159].

Одним из наиболее существенных недостатков метода атомно-абсорбционного анализа является необходимость последовательного определения отдельных элементов. Но и в этом направлении за последние годы достигнуты серьезные успехи. Многолетние исследования по изучению возможности создания атомно-абсорбционных приборов с использованием источников непрерывного спектра привели к созданию приборов, позволяющие определять все элементы одновременно [160-162]. Одним из первых коммерческих приборов высокого разрешения для атомно-абсорбционного анализа с непрерывным источником излучения стал выпущенный в 2004 году прибор ContrAA.

1.3.6.6. Нейтронно-активационный анализ

Активационные методы играют важную роль в определении ЭПГ во многих типах образцов и геологических материалах. Инструментальный нейтронно-активационный анализ представляет собой метод, основанный на измерении гамма-излучения индуцированного путем облучения образца

нейтронами. Основным источником нейтронов, как правило, является ядерный реактор. Каждый элемент, который был активирован, испускает индивидуальный спектр гамма излучения, которое может быть количественно измерено. Исследуемые образцы и образцы сравнения облучаются в одном реакторе. Гамма спектр в НАА существенно проще и меньше подвержен интерференциям, чем спектры в методе ИСП-АЭС или рентгеновские спектры [163]. Измерения в НАА основаны на физических явлениях, происходящих в ядрах элементов, поэтому результаты не зависят от формы нахождения элемента в образце. Главным достоинством метода является тот факт, что образец не нужно переводить в раствор, что зачастую представляет серьезную трудность для некоторых типов матриц. Кроме того, отсутствие стадии разложения образца в НАА обеспечивает относительную свободу от загрязнения, связанного со стадией разложения. Единственным источником загрязнения может выступать стадия подготовки образца к анализу и взвешивание. После того, как образец подвергается облучению, любое вносимое загрязнение будет невозможно обнаружить. Поэтому, образцы сначала подвергают облучению, а затем разлагают [30]. В большинстве случаев, НАА проводят после плавки на NiS для предварительно выделения аналитов из матрицы. В результате, пределы обнаружения снижаются из-за более низкого фонового сигнала. Данная процедура так же устраняет проблему неоднородности в распределении определяемого аналита. Хоффман [23] впервые применил процедуру пробирного концентрирования на NiS перед НАА и получил пределы обнаружения 0,1 (Au) – 5 (Pt, Pd) ppb. В работах [164, 165] подробно обсуждаются различные радиохимические процедуры разделения для определения БМ в геологических образцах. Помимо пробирного разделения применяются методы возгонки, ионного обмена, экстракции, осаждения и др. Принимая во внимание тот факт, что БМ очень неоднородно распределены в геологических матрицах, требуется анализ большого объема материала. В работе [166] описаны различные методики определения Au в горных породах, почвах, донных отложениях и т.д., количество образца варьируется от 1

до 500г. Главным недостатком метода является ограниченная доступность источников нейтронов, в связи с чем, метод не получил широкого распространения. С появлением более универсальных методов ИСП-МС и ИСП-АЭС использование НАА стало постепенно уменьшаться.

1.3.6.7. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ИСП-МС является мощным методом для определения следовых количеств элементов. ИСП-МС метод является наиболее широко используемым аналитическим методом для определения ЭПГ. Преимуществом метода является более простой по сравнению с ИСП-АЭС спектр, широкий динамический диапазон (6-8 порядков), отличные пределы обнаружения в растворе (обычно 10^{-10} - 10^{-8} %) и возможность измерения изотопного соотношения. Методики пробирной плавки на NiS с последующим ИСП-МС анализом является наиболее широко используемыми для определения ЭПГ в геологических материалах [8, 65]. По сравнению с НАА с близкими пределами обнаружения, NiS/ИСП-МС дает преимущество по скорости определения.

Спектральные помехи обычно меньше чем в ИСП-АЭС анализе, однако неспектральные помехи и матричные влияния выше и еще более серьезны для легких элементов. Основным ограничением является сильное влияние высоких концентраций солей в растворе. Общее содержание растворенных солей обычно не должно превышать 0,1-0,5% мас. Наиболее распространены квадрупольные масс-спектрометры, имеющие ограниченное разрешение, что приводит к перекрыванию сигналов от ионов, многоатомных ионов и аналитов, чьи массы различаются менее чем на 0,5 ед [1]. Помехи в ИСП-МС делятся на три типа: полиатомные ионы, двукратно заряженные ионы и тугоплавкие оксиды. Они могут быть уменьшены путем использования методом разделения. Новые методы введения образца, такие как лазерная абляция, электротермическое испарение, распыление суспензий и т.д. расширили применимость метода, так же как и новые модификации приборов (временные масс спектрометры, приборы высокого разрешения и т.д.) [8].

Применение масс-спектрометра с магнитным сектором частично решает проблему перекрытия сигналов за счет более высокого разрешения. Кроме того, такие спектрометры имеют более низкий фоновый сигнал [169]. Пределы обнаружения могут достигать 10^{-4} г/т в образцах хромита и базальта [126].

Лазерная абляция представляет собой универсальный способ отбора твердых проб. Коротким лазерным импульсом небольшой объем образца испаряется с поверхности и транспортируется в индуктивно связанную плазму. Преимуществами лазерной абляции является возможность прямого анализа твердых проб, что устраняет необходимость растворения образца. Еще одной важной особенностью является возможность изучения пространственного распределения аналита в образце. Метод широко используется для определения БМ в образцах сравнения после пробирной плавки на NiS [32, 33], сульфидных, силикатных и хромитовых пород [167], и для анализа распределения элементов в образце [168]. Пределы обнаружения составляют 0,1-100 нг/г в зависимости от элемента и типа образца.

Метод ИСП-МС с изотопным разбавлением (ИР) в настоящее время является одним из наиболее точных методов определения элементов и БМ в частности. Одним из главных преимуществ метода является отсутствие влияния потерь аналита в процессе пробоподготовки на результаты анализа, кроме того, на результаты не влияют матричные эффекты [127]. Пределы обнаружения обычно на порядок ниже, чем в обычном ИСП-МС анализе. Разработаны методики ИСП-МС с ИР определения БМ в разнообразных геологических объектах [126, 128, 146]. Существенным недостатком метода является необходимость в использовании стандартных образцов с точно известным изотопным составом, а так же необходимость наличия у определяемого элемента не менее 2-х стабильных изотопов [127].

1.3.6.8. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения спектров получила широкое распростране-

ние как универсальный аналитический метод анализа геологических проб. Метод характеризуется низким фоновым сигналом, высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном. Высокая температура плазмы (до 10000 К) дает снижение влияния матрицы. Образец обычно вводится в виде раствора и распыляется в центр плазмы, где происходит выпаривание, атомизация, ионизация и возбуждение. В ИСП-АЭС излучение измеряется оптическим спектрометром. Преимущество использования плазмы состоит в возможности одновременного многоэлементного анализа. Кроме того, калибровочные кривые являются линейными в диапазоне по меньшей мере 3-4 порядка по сравнению с 2-3 для ААС. ИСП-АЭС спектрометрия в сочетании с пробирным анализом на Рb и кислотным разложением широко применяется для определения БМ в геологических образцах и обеспечивает пределы обнаружения на уровне 0,01 г/т. Для повышения точности и сведения к минимуму помех, связанных с разницей кислотности растворов, используют внутренний стандарт (например, скандий) [30]. Спектральные помехи в ИСП-АЭС можно разделить на два типа: перекрытие, вызванное повышением фона вблизи аналитической линии и спектральные наложения, приводящие к увеличению интенсивности линии [170]. На результаты определения БМ оказывают влияние такие элементы как Al, Fe, Cu, Ni, Ca, Mg, Mn, Ti и др. Пределы обнаружения в идеальном растворе обычно составляют 0,01-0,1 мкг/мл, но, ввиду необходимости использования большой степени разбавления для сведения к минимуму спектральных помех, реальные пределы обнаружения, как правило, на 1-2 порядка выше [171].

Разработка новых источников возбуждения спектров приводит к усовершенствованию метода АЭС. Прямой анализ порошковых и твердых образцов приводит к уменьшению количества стадий пробоподготовки и объемов используемых реагентов, что снижает риск потери аналита или внесения загрязнения. Таким образом, в промышленности широко используются методы анализа твердых образцов [172]. Искровая АЭС широко используется в металлургической промышленности, включая платино-металлургическую

промышленность. В этом методе прикладывается высокая разность потенциалов между двумя электродами в атмосфере аргона, одним из которых является образец, в результате происходит испарение части вещества с поверхности. В работе [56] показано, что пределы обнаружения БМ методом искровой АЭС сопоставимы с ПО методом ЛА-ИСП-АЭС при прямом определении после плавки на Рb и составляют 0,01-0,1 г/т, а результаты могут быть получены значительно быстрее, т.к. не требуется вскрытие проб (менее 100 секунд в среднем на один образец). В то же время, авторы отмечают невозможность использования некоторых чувствительных аналитических линий ввиду сильных спектральных помех.

1.3.6.9. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия

Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) основана на счете вспышек определяемого элемента при вдувании порошковой пробы в источник возбуждения спектров. Впервые сцинтилляционный способ спектрального анализа был применен Бинекком Б. в 1959 году для определения ряда элементов в аэрозолях [173]. Дальнейшее развитие метод получил в работах Райхбаума Я.Д. и Прокопчука С.И. [174, 175]. Метод наиболее эффективен при регистрации аналитов, находящихся в пробе в виде дискретных частиц и тем эффективнее, чем более неоднородно распределение аналита в пробе. Благодаря высокому временному разрешению и высокой концентрации паров аналита во время прохождения через зону регистрации спектра, интенсивность импульса может значительно превышать уровень фона. Ввиду недостаточного уровня теоретического и методического развития метода, а так же из-за отсутствия серийного производства приборов, сцинтилляционный метод анализа долгое время не находил широкого применения. С развитием теоретической базы и совершенствованием систем регистрации метод стал находить применение при решении различных задач: изучение распределения элементов (Nb, Ta, Au, Hg и тд) в минералах [175,176,177], анализ аэрозолей [178], при геохимическом поиске золотосодержащих месторождений [174, 179].

Аналитическим сигналом является некоторый единичный импульс, форма и величина которого характеризует массу частицы. Регистрацию сигнала проводят атомно-эмиссионным или атомно-абсорбционным способом, где в качестве аналитического сигнала используют один из возможных параметров импульса: число импульсов N , площадь импульса S , амплитуду A , длительность T , или совокупность тех или иных перечисленных величин [174]. При использовании в качестве аналитического сигнала числа импульсов требуется наличие стандартных образцов с гранулометрическим составом, идентичным составу анализируемых образцов. Такое условие выполнить достаточно трудно. Поэтому в качестве аналитического сигнала целесообразнее использовать амплитуду импульсов или их площадь [180, 181]. Для измерения используются анализаторы с высоким временным разрешением до 3-4 мс. Измерение интенсивности аналитических линий во времени позволяет получать информацию об элементном, фазовом составе пробы, количестве частиц аналита и однородности его распределения в пробе. Кроме того, интенсивность вспышек дает информацию об их размерах, что позволяет получать информацию о гранулометрическом составе пробы. Длительность импульса определяется скоростью испарения вещества частицы, т.е. ее объемом и составом, временем нахождения частицы в аналитической зоне. В качестве источника возбуждения используется дуга постоянного или переменного тока, плазмотрон и ацетилен-воздушное пламя [177, 178, 182, 183]. Эффективнее всего применять для данных целей высокотемпературные источники возбуждения спектров. Так, при использовании дуги постоянного тока (при $I=15$ А), для испарения частиц менее 100 мкм длительность импульса составляет от 2 до 10 мс [183]. При использовании более высокотемпературного источника, такого, как плазмотрон, время импульса снижается в несколько раз.

1.3.6.9.1. Сцинтилляционный анализ в пламени

Атомно-абсорбционный сцинтилляционный анализ с введением пробы в ацетилен-воздушное пламя начал применяться с 70-х годов для определения различных элементов геологических и экологических объектах. Частицы

пробы вводятся в пламя в потоке кислорода для увеличения температуры пламени, что приводит к более полному испарению частиц и увеличению амплитуды импульса. В работе [177] авторы использовали метод для определения Li, Cs, Ga и Sr. Амплитуда импульса значительно превышает уровень фонового сигнала для частиц более 3 мкм. При размере частиц 3 мкм и менее амплитуда сигнала близка по величине к фоновому сигналу для всех элементов кроме лития. Для количественного анализа использовали градуировочные зависимости $I_g C$ от $I_g N$ – где N число импульсов. Авторам удалось добиться пределов обнаружения 10^{-6} - 10^{-4} % мас. в зависимости от элемента при относительном стандартном отклонении от 30% на уровне предела обнаружения до 6-8% при концентрациях 0,01%. Аналогичная зависимость влияния размера частиц на амплитуду импульсов аналита описана в работе [183]. Авторами было проверено влияние степени измельчения пробы на число регистрируемых импульсов при сцинтилляционном атомно-эмиссионном определении лития с возбуждением в пламени. Увеличение времени измельчения пробы с 1 до 8 минут в шариковой вибромешалке приводило к уменьшению числа регистрируемых сигналов более чем в 10 раз из-за уменьшения размера частиц и связанного с этим уменьшения амплитуд сцинтилляционных импульсов. В работе [178] авторы определяли Cd, Pb и Cu в аэрозолях. Было отмечено, что график зависимости логарифма оптической плотности от логарифма концентрации имеет малый наклон. Авторы объясняют это неполнотой испарения определяемых элементов из частиц большого размера. При определении БМ в геологических объектах методом атомно-абсорбционного сцинтилляционного анализа авторами [182] были достигнуты пределы обнаружения 0,0001 г/т (Ag) – 0,1г/т (Pt). При анализе образцов различного происхождения (сульфидные медно-никелевые руды, руды из россыпных месторождений) наблюдалось различие в количестве регистрируемых импульсов и их средней величине, что объясняется различием минеральных форм нахождения БМ в рудах и вариацией размеров частиц. Результаты анализа аттесто-

ванных СО являются полуколичественными, погрешность определения находилась в пределах порядка при двух параллельных измерениях.

Вариант сцинтилляционного анализа с использованием пламени в качестве источника возбуждения обеспечивает низкие пределы обнаружения, высокую производительность и низкую стоимость анализа, однако, пламя зачастую не обеспечивает полного испарения крупных частиц тугоплавких элементов (более 1-3 мкм) из-за низкой мощности. Кроме того, на результаты анализа оказывает значительное влияние форма нахождения аналита в образце, что приводит к необходимости тщательного выбора стандартных образцов аналогичного состава.

1.3.6.9.2. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия в дуге постоянного и переменного тока

Дуга постоянного и переменного тока наиболее распространенный источник возбуждения в САЭС. Порошковая проба непрерывно вводится в дуговой разряд между двумя графитовыми электродами. Обычно в САЭС использовали дугу постоянного тока для предотвращения появления ложных сигналов [174, 175]. В работах [184, 185] проведено сравнение полученных спектров в режимах постоянного и переменного тока. При использовании постоянного тока с переключением полярности электродов для предотвращения налипания пробы на анод, наблюдали частичную потерю информации в спектрах. В то время как при использовании переменного тока такого не происходило. Использование переменного тока снижает нижнюю границу определяемых концентраций золота. Авторы рекомендовали использовать для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа (САЭА) режим переменного тока. Кроме того, показано [186], что увеличение силы переменного тока способствует более полному испарению пробы и снижает влияние основы на величину аналитического сигнала. Использование для регистрации сцинтилляционных спектров высокоскоростного анализатора эмиссионных спектров МАЭС [187] производства «ВМК-Оптоэлектроника» с временным разрешением 4 мс удастся снизить пределы обнаружения Au, Pd и Pt на пол по-

рядка по сравнению с ФЭУ и улучшить метрологические характеристики методики [185, 188]. Метод используется для оценки размеров частиц БМ и определения гранулометрического состава образцов [184, 185, 189].

В другом варианте САЭА используется 3 полюсный источник постоянного тока «спектроплазма-3» [181, 190, 191]. Порошковая проба подается методом «просыпки-вдувания» между двумя анодами и катодом. Время экспозиции составляет менее 100 мс. Для предотвращения налипания пробы на концы электродов автор предлагает использовать малые аналитические навески 20-30 мг, которые вводят близко к концам электродов в течение 1-2 с. Методика используется не только для определения БМ, но и других примесных элементов с содержанием ниже 0,01%.

Известна методика САЭА с испарением пробы из кратера электрода [192, 193]. Анализируемое вещество помещают в глубокий электрод ниже верхнего края на 2-3 мм. Это позволяет избежать прямого воздействия плазмы на исследуемое вещество и уменьшить резкое разогревание вещества в верхней части. При таком расположении наблюдается четкое раздельное фракционное испарение всех элементов. В таком варианте СЭА используют большее время экспозиции (>100 мс) чем в случае «просыпки-вдувания». Это объясняется большей длительностью сцинтилляционных сигналов даже при малых содержаниях определяемого элемента в пробе. Автор утверждает, что такой способ ввода пробы дает преимущество при исследовании объектов с малым содержанием определяемых элементов, равномерно распределенных в пробе. Это достигается за счет фракционного испарения.

Для снижения погрешностей анализа, возникающих вследствие изменения условий возбуждения атомов и изменения количества реально попадающего в плазму вещества, возможно применение внутреннего стандарта. В работе [194] показано, что применение олова в качестве внутреннего стандарта улучшает повторяемость определения золота. Внутренний стандарт вводится в исследуемую пробу и стандартные образцы на стадии пробоподготовки [190].

1.3.6.9.3. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия на двухструйном плазматроне

Как было сказано выше, использование мощных высокотемпературных источников возбуждения предпочтительно для сцинтилляционного анализа. Для атомно-эмиссионной спектрометрии благородных металлов высокая температура, реализуемая в двухструйном плазматроне, весьма важный параметр при определении малых содержаний золота не только с точки зрения реализации высоких значений энергий возбуждения спектральных линий (4.6 эВ для Au I 267.595 нм), но и для обеспечения полного испарения в зоне разряда вводимых проб. Высокая мощность, температура, большая протяженность аналитической зоны и малый расход плазмообразующего газа способны обеспечить эффективное испарение и возбуждение больших представительных навесок анализируемых проб и повысить метрологические характеристики анализа. Ограничения использования ДДП связаны в первую очередь с полным отсутствием серийного производства таких приборов.

Первые методики сцинтилляционного анализа появились в конце 60-х годов. Крестьянинов, Райхбаум и др. использовали плазматрон с силой тока 40-50А при напряжении 380В для определения золота в рудах [195]. В качестве аналитического сигнала использовали число зарегистрированных импульсов. Было установлено, что число импульсов зависит от диаметра вводимых в плазму частиц, возрастая при увеличении диаметра. При диаметре частиц более 50 мкм число импульсов превышает число введенных частиц. Авторы объясняют данный эффект дроблением частиц при введении в плазму и сложной структурой отдельной вспышки. При этом общая зависимость числа импульсов от концентрации элемента остается линейной. Предел обнаружения Au по данной методике составляет 0,1 г/т при стандартном отклонении от 10% до 30% в зависимости от концентрации определяемого элемента. Погрешность анализа в диапазоне концентраций 0,1-1 г/т не превышал 0,17 г/т.

В методике [196] при использовании в качестве аналитического сигнала интенсивности импульсов удалось добиться предела обнаружения золота

~0,07 г/т. Результаты анализа при 3-х параллельных измерениях являются количественными для концентрации золота более 0,1 г/т. Для достижения количественных результатов при меньшей концентрации необходимо увеличивать число повторений.

В работах Жеебаева [197-199] и Тагильцевой [200] используются плазмотроны ДГП-50М и ДДП-У-100. Время экспозиции составляет 50 мс и ограничено возможностями системы регистрации. Предел обнаружения золота по разработанным методикам сравним с методикой [196]. Результаты анализа стандартных образцов хорошо согласуются с аттестованными значениями. Однако, данных о возможности определения других БМ не приведено.

Методика определения Au и Pt в геологических объектах описана в работах [201, 202]. Для регистрации спектров авторы используют спектрометрДФС-8 оборудованный многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС. Пределы обнаружения по методике составляют 0,01 г/т Au и 0,03 г/т Pt. Авторами реализован вариант с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: интегральным и сцинтилляционным. Факел ДДП расположен на оси двух спектрометров, что позволяет регистрировать разные участки спектра с различным разрешением. Метод используется для изучения распределения частиц БМ в образцах геологических проб.

В большинстве известных работ по применению ДДП для проведения САЭА авторы изучают лишь возможность определения Au, возможность определения других БМ описана только в работах Заякиной [201, 202]. Кроме того, возможности описанных методик ограничиваются возможностями систем регистрации сцинтилляционных спектров, позволяющих использовать время экспозиции не менее 50 мс, и плазмотронов старой конструкции.

САЭС предоставляет широкие возможности для изучения геологических объектов. Метод позволяет определять напрямую низкие концентрации БМ, проводить гранулометрический анализ, изучать распределение элементов в образце. Вместе с тем метод по-прежнему не нашел широкого применения.

Развитие и совершенствование микроэлектроники и компьютерных программ, позволяющих обрабатывать большие массивы данных, появление новых и усовершенствование имеющихся источников возбуждения спектров, таких как двухструйный плазмотрон, открывает широкие перспективы для дальнейшего расширения возможностей сцинтилляционного метода анализа, повышения чувствительности и стабильности результатов.

1.3.7. Стандартные образцы

Определение БМ в горных породах всегда было затруднено и остается таковым сегодня, даже при использовании современных и чувствительных методов, таких как НАА и ИСП-МС. Не все результаты определения БМ в горных породах очень точны, и повторяемость результатов варьируется от материала к материалу. Стандартные образцы имеют большое значение в аналитической работе, поскольку они обеспечивают средства проверки точности новых или существующих аналитических методов и для калибровки приборов [203]. Однако, ограниченное количество стандартных образцов доступно для работы с БМ за исключением геологических образцов с высоким содержанием элементов. Принимая во внимание широкий спектр исследуемых материалов и ограниченную доступность подходящих СО, надежность определения ЭПГ часто вызывает беспокойство. Часто используется процедура проверки, при которой один или более доступных стандартных образцов анализируется вместе с другими пробами. Но не всегда есть возможность использовать СО с подходящей матрицей, в такой ситуации метод и полученные результаты могут дать неправильную картину. Результаты могут содержать большую погрешность, особенно когда исследуемый образец и СО относятся к разному типу. В работе [204] обсуждаются результаты использования СО отличных по матричному составу и дисперсности от анализируемых образцов. Показано, что образцы отложений, изверженных пород, кимберлитов гораздо более гетерогенны, и результаты их анализа имеют гораздо большее стандартное отклонение, чем мелкодисперсные стандартные образцы, которые чаще всего используют при анализе. Поэтому аналитические ме-

тодики должны тщательно поверяться на наличие ошибок на всех этапах. Межлабораторное сравнение и подтверждение результатов различными способами имеют большое значение [205] для повышения качества определения ЭПГ. Таким образом, существует необходимость в СО с варьированным содержанием ЭПГ в различных матрицах.

1.4. Двухструйный дуговой плазмотрон

В атомно-эмиссионной спектроскопии значительный интерес представляют источники возбуждения спектров, позволяющие проводить прямой анализ твердых и порошковых объектов. При этом, как правило, не требуется сложная химическая пробоподготовка. Наиболее часто для прямого анализа таких проб используют дугу постоянного тока. Двухструйный дуговой плазмотрон имеет существенно меньшие матричные влияния и более низкие пределы обнаружения. ДДП стал применяться в аналитической практике для анализа порошковых проб с 70-х годов прошлого века. Одной из первых удачных конструкций был разработанный в Институте физики АН Киргизии плазмотрон ДГП-50 [206]. Плазмотрон состоит из двух расположенных под углом электродных узлов. В отличие от известного на тот момент плазмотрона Валенте и Шренка малой мощности ($I \approx 10\text{A}$) [207], ДГП-50 обладает значительно большей мощностью ($I \approx 100\text{A}$, $U \approx 120\text{B}$) и позволяет вводить аэрозоль непосредственно между струями плазмы вне электродных узлов. В качестве плазмообразующего газа мог использоваться аргон, воздух, водород и др. Эрозия электродных узлов была мала, что значительно продлевало срок эксплуатации плазмотрона без замены электрода. Недостатком конструкции было смещение аналитической зоны ввиду того, что газовые струи на выходе из сопел имели недостаточно организованный характер. Это приводило к изменению температуры и искажению результатов анализа. Еще одним недостатком является большое расстояние между соплами, составляющее 15 мм, что снижало температуру плазмы. Плазмотрон был усовершенствован Тагильцевым, была разработана система зажигания плазмы без изменения угла между электродами [208, 209]. Высокая мощность позволяла вводить в плаз-

му растворы и порошки. Диспергирование раствора осуществляли пневматическим распылителем. Порошковые пробы вводились в плазму дозатором в виде аэрозвеси. Температура плазмы в аналитической зоне достигала 7000-8000 К. Пределы обнаружения элементов в геологических образцах достигали 0,01 г/т [210, 211]. Плазмотрон ДГП-50 успешно применяли в Институте геологии и минералогии СО РАН и Институте неорганической химии СО РАН для решения различных задач: анализа геологических, технологических и экологических образцов, высокочистых материалов и объектов окружающей среды (растительные материалы, донные отложения, биологические объекты) [79-81, 212-216].

Плазмотрон ДГП-50 был усовершенствован в начале 2000-х годов [217, 218]. В модернизированном плазмотроне ДГП-50М уменьшено расстояние между срезами сопел до 9 мм, сила тока до 50А и расход газа до 2,5 л/мин. Изменение конструкции позволило повысить эффективность ввода пробы в плазму, процессы испарения и возбуждения атомов. Это привело к изменению интенсивности спектральных линий вдоль потока плазмы. В результате пределы обнаружения элементов были снижены на 1-2 порядка.

В 2006 году компанией ООО «ВМК-Оптоэлектроника» разработан плазмотрон новой конструкции [219]. По сравнению с плазмотроном [206] в новой конструкции улучшена стабилизация положения аналитической зоны плазмы, что повышает точность и стабильность результатов количественного химического анализа. Плазмотрон имеет большую мощность (сила тока дуги до 120А, напряжение до 100В). Установка, состоящая из нового плазмотрона и двух спектрометров ДФС-458С и ДФС-8, на протяжении длительного времени применяется в Институте геологии и минералогии СО РАН для анализа твердых дисперсных объектов: геолого-геохимических, технологических и экологических [201, 202, 220-223]. Пределы обнаружения микропримесей достигают 0,01-0,04 г/т. Реализована возможность сцинтилляционного спектрального анализа.

1.4.1. Влияние параметров плазмотрона на интенсивность аналитических линий

Параметры плазмотрона такие как: сила тока, расходы газов и угол между электродами оказывает существенное влияние на величину аналитических линий определяемых элементов. При этом, степень влияние того или иного параметра разнится в зависимости от определяемых элементов, типа линии (ионная или атомная) и конструкции плазмотрона. Обычно операционные параметры выбираются в зависимости от поставленных задач.

1.4.1.1. Влияние силы тока

Сила тока в ДДП является одним из важнейших параметров, определяющих температуру плазмы и интенсивность линий. Сила тока в зависимости от модели плазмотрона обычно варьируется от 50А до 100А. Так в работе [224] авторы, проведя изучение распределения максимумов интенсивности линий CrII 284.3, CrI 302.2 и AsI 286.0, отмечают, что максимумы интенсивности линий почти не изменяются при увеличении силы тока. При этом максимумы интенсивности линий с высоким потенциалом ионизации находятся в точке слияния плазменных струй, а линий с низким потенциалом ионизации на 4 мм ниже. Интенсивность фона растет пропорционально силе тока. В качестве оптимальной принята сила тока 55А. В то же время, на плазмотроне более старой конструкции максимальная интенсивность линий наблюдали при более высокой силе тока. В работе [225] при изучении разности почернения фотопластин при регистрации аналитической линии и фона ΔS в диапазоне 50-100А максимум наблюдается при силе тока 85А, а интенсивность фона растет значительно быстрее интенсивности линий, начиная с силы тока 80А. А в работе [226] при анализе растворов оптимальной выбрана сила тока 95-100А. С увеличением силы тока до 110А интенсивность начинает падать. Тагильцевой [227] установлено, что оптимальная сила тока зависит от расхода плазмообразующего газа и угла между струями плазмы, кроме того, различается для атомных и ионных линий. В других работах оптимизацию условий проводят при фиксированной силе тока 80-90А [228, 229].

1.4.1.2. Влияние расхода рабочих газов

Исследованию влияния расходов плазмообразующего и транспортирующего газов на величину осевого распределения интенсивности линий и температуры факела уделено большое количество работ. Изменение расходов газов приводит к изменению плотности, скорости потока плазмы и температуры, времени пребывания частиц в плазме, что влияет на эффективность процессов испарения и возбуждения.

Расход плазмообразующего газа. Расход плазмообразующего газа оказывает влияние, как на интенсивность аналитических линий, так и на положение максимума интенсивности. В зависимости от конструкции плазмотрона в плазме может образовываться один или два максимума интенсивности линий. Увеличение расхода плазмообразующего газа с 2,5 л/мин до 5,5 л/мин приводит к росту интенсивности линий и смещение максимумов к месту слияния струй плазмы [225]. Похожая зависимость описана для плазмотрона ДГП-50М и установки «Нур» на базе ДГП-50 [224, 226] При увеличении расхода плазмообразующего газа до 4,6 л/мин [226] и 3 л/мин [224] происходит рост интенсивности ионных и атомных линий, дальнейшее увеличение расхода приводит к снижению интенсивности.

В работе [228] при расходе газа 4-5 л/мин авторы отмечают образование двух максимумов интенсивности, разделенных областью слияния плазменных струй. Уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к росту интенсивности атомных и ионных линий и снижению фонового сигнала, а максимумы интенсивности сближаются, образуя при расходе газа 2,3 л/мин единый максимум. Однако, для некоторых ионных линий, например, CaII 318.13 и MnII 279.08 происходит уменьшение сигнала при расходе газа 2,3 л/мин.

Оптимальный расход плазмообразующего газа значительно различается в зависимости от конструкции плазмотрона и определяемых элементов, однако в большинстве работ авторы указывают на снижение интенсивности линий элементов при больших расходах газа. Авторы [224-226] объясняют та-

кой эффект затруднением введения порошка пробы в наиболее горячие зоны плазмы из-за появления обратных потоков, обусловленных соударением струй плазмы. Кроме того, при уменьшении расхода плазмообразующего газа повышается стабильность факела, что увеличивает сходимость результатов [230, 231, 232].

Расход транспортирующего газа. Расход транспортирующего газа является одним из важнейших параметров, наряду с силой тока и расходом плазмообразующего газа, и определяет скорость подачи порошковых проб и время пребывания частиц в плазме. При низкой скорости подачи частицы не смогут попасть в наиболее горячую область плазмы, при высокой время пребывания частиц в зоне регистрации будет снижаться, что приведет к снижению интенсивности. Оптимальный расход транспортирующего газа зависит от выбранной силы тока и расхода плазмообразующего газа. Так в работе [229] показано, что при малых расходах плазмообразующего газа (3 л/мин) с увеличением расхода транспортирующего газа эффективная температура плазмы падает, и максимум температуры перемещается вверх по оси факела. Однако при увеличении расхода плазмообразующего газа до 5 л/мин зависимость температуры плазмы от расхода транспортирующего газа меняется в обратную сторону и становится менее выраженной.

В большинстве работ оптимальный расход транспортирующего газа авторы выбирают при выбранных фиксированных значениях расхода плазмообразующего газа и силы тока, поэтому зависимость распределения интенсивности и оптимальное значение расхода сильно различаются (от 0,2 л/мин до 1,5 л/мин). Кроме того, как отмечено авторами [224], скорость поступления пробы в плазму зависит от поперечного сечения трубки, по которой подается порошок.

1.4.1.3. Влияние угла слияния плазменных струй

В зависимости от угла слияния струй в плазме возникают обратные потоки, которые либо препятствуют попаданию частиц пробы в наиболее высокотемпературную зону (такой эффект усиливается с повышением расхода

плазмообразующего газа), либо создают зоны пониженного давления, облегчающие поступление частиц в высокотемпературную зону плазмы, но снижается время пребывания частиц в ней [233]. Зависимость интенсивности линий от угла сильно различается для различных конструкций плазмотрона и разных элементов. При изучении распределения интенсивности аналитических линий БМ в работе [232] показано, что максимальная интенсивность линий Ag и Pd достигается при угле 80° , тогда как для Au и Pt при угле 70° . Кроме того, изменяется положение максимумов, смещаясь вниз по оси факела при увеличении угла. Аналогичная зависимость показана в работах Тагильцевой [227, 229], но оптимальное значение угла при этом различается для атомных и ионных линий. Для атомных линий выбран угол $60-65^{\circ}$, в то время, как для ионных – $70-75^{\circ}$. Однако Урманбетов и Жеебаев описывают другую зависимость для плазмотрона ДПП-50 при изучении распределения интенсивности линии CrII 284.32 [226]. При увеличении угла между плазменными струями более 60° сильно снижается интенсивность, а максимум смещается в хвостовую часть факела.

Из приведенных в литературе данных о влиянии параметров плазмотрона на интенсивность аналитических линий элементов нельзя сделать однозначных выводов об оптимальных значениях параметров и закономерности изменения интенсивности. Задачу выбора оптимальных операционных параметров усложняет и их взаимное влияние (например, влияние расхода плазмообразующего газа на оптимальную скорость подачи пробы), влияние на положение максимума интенсивности сигнала по оси факела, а так же различном влиянии параметров на атомные и ионные линии элементов. Очевидно, что оптимальные параметры необходимо выбирать только после определения поставленных задач, в том числе выбора определяемых элементов и используемых аналитических линий.

1.5. Выводы из литературного обзора

1. Наиболее распространенными методами определения БМ в геологических и промышленных объектах являются пробирная плавка, растворение в кислотах и галогенирование с последующим инструментальным определением. Перечисленные методы позволяют определять все ЭПГ и Au в большинстве известных матриц. Пределы обнаружения могут достигать 10^{-6} - 10^2 г/т.

2. Из инструментальных методов определения наибольшее распространение получили ИСП-МС, ЛА-ИСП-МС, ЭТА-ААС, ИСП-АЭС. Однако, прямое определение ЭПГ и Au в геологических объектах как правило невозможно ввиду значительных спектральных помех. НАА является наиболее чувствительным методом, но ввиду ограниченного доступа к реакторам его применение в качестве метода определения БМ в настоящее время значительно уменьшилось.

3. В последнее время все больший интерес вызывают чувствительные инструментальные методы, позволяющие определять БМ в твердых образцах с минимальной пробоподготовкой. Одним из таких методов является САЭС, пределы обнаружения которого при прямом анализе геологических объектов достигают $n \cdot 10^{-3}$ г/т. Однако, ввиду отсутствия серийного производства приборов, позволяющих проводить САЭС анализ, метод не получил широкого применения. В настоящее время, в связи с развитием современных систем регистрации и обработки спектров и появлением новых источников возбуждения, метод получил новый толчок к развитию.

4. ДДП является перспективным источником возбуждения спектров при прямом анализе твердых объектов. Особый интерес вызывает применение данного источника при анализе объектов, для анализа которых требуется применение сложных процедур пробоподготовки, в особенности геологических объектов.

5. Серийное производство ДДП практически отсутствует, каждый плазмотрон имеет уникальные характеристики и различное влияние операционных параметров (угол между струями плазмы, расходы газов, сила тока, рас-

стояние между электродами) на величину интенсивности аналитических линий и распределение интенсивности по оси факела. Применение ДДП для анализа конкретных объектов требует проведения процедуры оптимизации условий в зависимости от поставленных задач.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Аппаратура и реактивы

2.1.1. Оборудование и программное обеспечение

Установка для выполнения атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из двухструйного дугового плазмотрона «Факел» новой конструкции и спектрометра «Гранд» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Для обработки спектров использовали программу «Атом».

ДДП «Факел». Дуговой двухструйный плазмотрон «Факел» (рис. 1) [219, 234, 235] разработан компанией «ВМК-Оптоэлектроника» по заказу аналитического отдела Института геологии и минералогии СО РАН. Плазмотрон предназначен для проведения прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб, состоит из анодного и катодного узлов, расположенных под углом друг к другу, генератора тока, системы ввода пробы, системы регулирования потока аргона и системы охлаждения.



Рис. 1. Двухструйный дуговой плазмотрон «Факел»

В отличие от плазмотрона Жеебаева и Энгельшта в данном плазмотроне изменена конструкция электродных узлов, что позволяет стабилизировать положение аналитической зоны плазмы, улучшить охлаждение электродов и повысить эффективность использования плазмообразующего газа за счет дополнительного нагрева газа перед вводом в плазму дуги. По сравнению со старой конструкцией, данный плазмотрон отличается более массивным корпусом электродов, снижающим влияние восходящего воздушного потока на

ввод пробы в плазму. Такая конструкция позволяет повысить точность и воспроизводимость результатов спектрального анализа. В табл. 1 приведены основные параметры плазмотрона.

Т а б л и ц а 1

Технические параметры двухструйного дугового плазмотрона «Факел»

Параметр	Значение
Угол между струями, град.	60 ÷ 100
Ток дуги, А	40 ÷ 100
Расход плазмообразующего газа, л/мин	до 5
Расход транспортирующего газа, л/мин	до 1
Разность потенциалов на дуге, не более, В	150
Выходная мощность, не более, кВт	15

Сила тока дуги задается программно в диапазоне 40-100 А. Расход плазмообразующего и транспортирующего газов регулируется вручную с помощью блока управления потоком аргона. Анализируемая порошковая проба помещается в стаканчик из оргстекла. Стаканчик поднимается вверх с заданной скоростью, попадая в цилиндр с разрядным устройством. Высокочастотный разряд взмучивает пробу, которая подхватывается потоком транспортирующего газа и через трубку, проходящую внутри разрядного устройства, вдувается между струями плазмы. Система ввода пробы позволяет регулировать количество вводимого в плазму порошка в секунду путем изменения скорости движения стаканчика с пробой. В процессе работы с ДДП была обнаружена проблема, связанная с неполным поступлением пробы в плазму. Данная проблема характерна, в первую очередь, для мелкодисперсных образцов, характеризующихся высокой гигроскопичностью и слипаемостью. При анализе таких образцов часть пробы оставалась на дне стаканчика независимо от скорости его движения, расхода транспортирующего газа и частоты разряда, что вносило серьезную погрешность в результаты количествен-

ного анализа. Данную проблему устраняли путем помещения на дно стаканчика слоя (~2 мм) пустой пробы с низкой гигроскопичностью и слипаемостью, например, графитового порошка (рис. 2).



Рис. 2. Стаканчик с пробой и слоем графитового порошка

Спектрометр «Гранд». Спектрометр создан по схеме Пашена-Рунге на основе неклассической вогнутой дифракционной решетки [234, 236, 237]. Схема спектрометра показана на рис. 3. Корпус спектрометра не вакуумирован, спектрометр предназначен для использования с источниками возбуждения эмиссионных спектров на воздухе. Нижняя граница спектрального диапазона ограничена 190 нм. Для проведения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа в спектрометр был установлен высокоскоростной многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [238] с гибридной многокристальной сборкой из 12 линеек фотодиодов типа БЛПП-369М1 [239-241] и одной линейки типа БЛПП-2000 [234, 242], позволяющих работать с временами экспозиции до 3 мс. Отношение сигнал/шум повышается обратно пропорционально корню из времени экспозиции, таким образом, уменьшение времени экспозиции по сравнению с другими известными системами регистрации сцинтилляционных спектров позволяет снизить предел обнаружения в несколько раз. Линейка БЛПП-369М1 состоит из 2580 фотодиодов высотой 1 мм с шагом размещения 12,5 мкм. БЛПП-369М1 имеет рабочий спектральный диапазон от 190 до 350 нм. Дополнительная высокочув-

ствительная линейка БЛПП-2000 установлена параллельно 6-ой линейке БЛПП-369М1, охватывает диапазон длин волн от 255 до 280 нм, в который входят две аналитические линии Au 267,595 нм и Pt 265.945 нм. БЛПП-2000 имеет в 4 раза меньший шум чтения выходного сигнала, что при проведении САЭА имеет большое значение. Отношение сигнал/шум вспышек спектральной линии Au 267.595 примерно в 10 раз выше для линейки БЛПП-2000, чем для БЛПП-369М1.

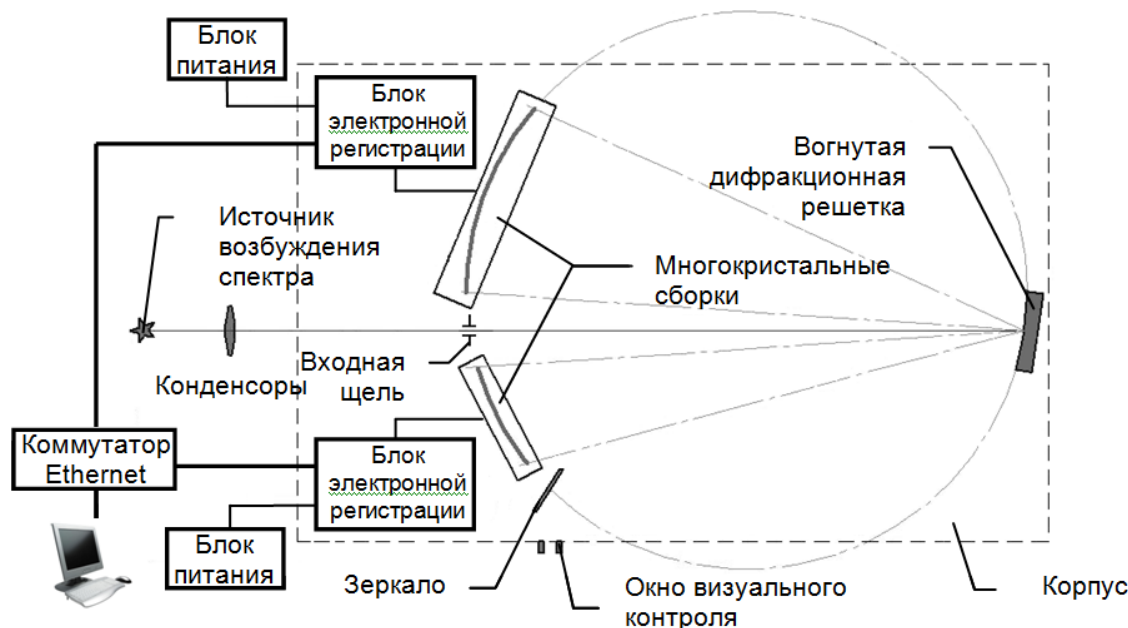


Рис. 3. Схема спектрометра «Гранд»

Для регистрации и обработки спектров использовали ПО «Атом 3.3» [243]. В программе проводилась настройка параметров анализа, таких как: время экспозиции, скорость движения стаканчика с пробой, параметры вычисления фона, поиска линий и т.д. Профилирование проводилось еженедельно по спектральным линиям Fe и W. Для предотвращения сдвига положения спектра вследствие изменения температуры воздуха в помещении использовали привязку к реперным линиям. При необходимости проводили коррекцию профилирования по аналитическим линиям Au, Ag, Pt и Pd. Для этого перед проведением анализа регистрировали спектры образца на основе спектрально чистого графитового порошка, содержащего перечисленные элементы. Время базовой экспозиции выбирали в зависимости от режима регистрации спектров. Для сцинтилляционного режима было выбрано мини-

мально возможное время экспозиции 3 мс. При интегральной регистрации экспозиция составляла 150 мс, а спектр представлял собой сумму всех накоплений интенсивности за полное время экспозиции. Полное время экспозиции (время регистрации спектра) зависит от массы навески (высоты навески пробы) и скорости движения стаканчика с пробой. Так, при высоте навески пробы 2 мм и скорости движения стаканчика с пробой 0,1 мм/с полное время экспозиции будет равно 20 сек.

При сцинтилляционном анализе происходит регистрация последовательности спектров с временем экспозиции 3 мс. Такую последовательность можно представить в виде 3-х мерного графика в осях длина волны – время – интенсивность (рис. 4).

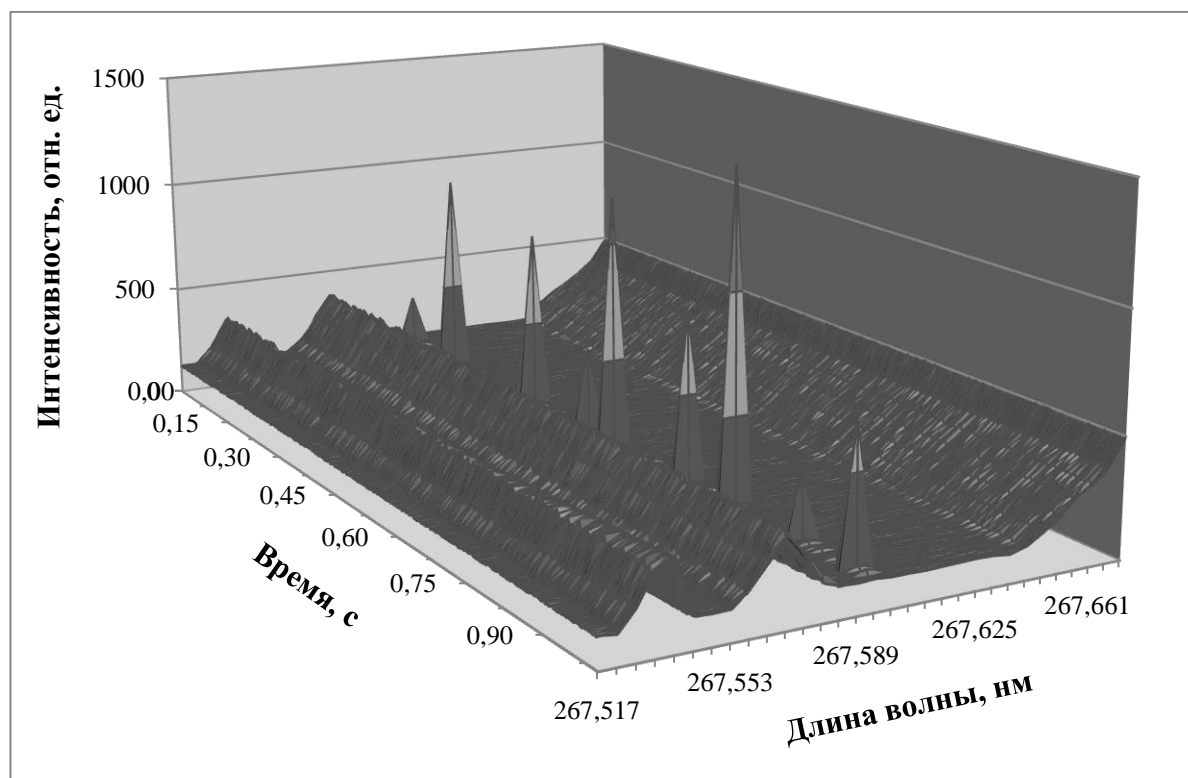


Рис. 4. Последовательность спектров с временем экспозиции 3 мс в области длин волн 267.517-267.671 нм.

Число зарегистрированных спектров определяется временем полной и базовой экспозиций. При базовой экспозиции 3 мс регистрируется несколько тысяч спектров. Если рассматривать последовательность спектров в осях время – интенсивность на определенной длине волны, то полученная зависимость интенсивности излучения от времени будет представлять собой кри-

вую выгорания. На рис. 5 представлена кривая выгорания – зависимость аналитического сигнала на длине волны Au 267.595 от времени. Пики соответствуют вспышкам отдельных частиц золота, находящихся в пробе в самородном виде, либо в виде различных минералов. Фоновый сигнал обусловлен сплошным фоном источника возбуждения спектров (ДДП), шумами оптической системы и системы регистрации (МАЭС), излучением элементов матрицы пробы. Интенсивность фона меняется в зависимости от длины волны, типа матрицы и может превышать интенсивность вспышек частиц БМ. В таком случае ограничивается возможность наблюдения и вычисления интенсивности слабых сцинтилляционных сигналов. Ввиду того, что значительная часть сцинтилляционных сигналов представлена именно сигналами низкой и средней интенсивности, результаты количественного анализа могут быть искажены. Без выделения из фонового излучения полезного аналитического сигнала невозможно проведение количественного химического анализа.

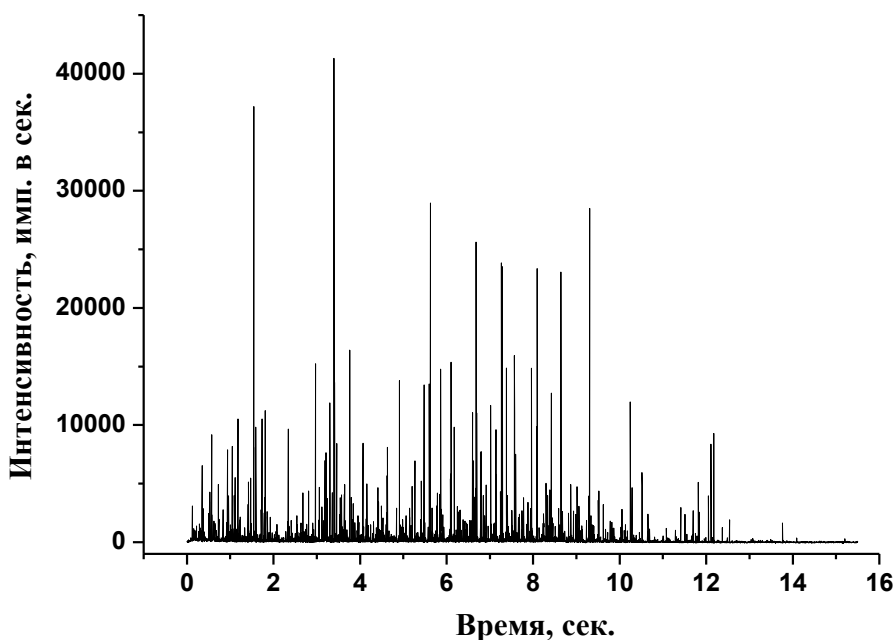


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии Au 267.595 от времени для образца КП-1(экспозиция 3 мс)

В программе «Атом» реализованы алгоритмы обработки последовательности сцинтилляционных спектров «базовый», «стабильный» [244] и «рас-

ширенный» [245]. Каждый из алгоритмов использует различные методы нахождения интенсивности спектральной линии и фона, и результатом их работы является повышение отношения сигнал/шум и получение зависимости интенсивности аналитической линии от времени. Использование этих алгоритмов позволяет выделять из фонового излучения слабые сцинтилляционные вспышки и повышать точность анализа. Алгоритм «базовый» использует для вычисления интенсивности фона точки перегиба на спектрах вблизи аналитических линий. Алгоритмы «стабильный» и «расширенный» используют математические модели, основанные на учете временного изменения фона вблизи аналитических линий определяемых элементов. Выбор алгоритма обработки спектров, настройки параметров вычисления фона и интенсивности линий, поиска центра и границ аналитических линий проводили индивидуально для каждой аналитической линии. На рис. 6 представлены интегральный и сцинтилляционный спектры Au 267.595 для образца сульфидной медно-никелевой руды РВМ-8. Ввиду высокого фонового излучения элементов матрицы, на интегральном спектре не удастся выделить пик золота. Регистрация спектра с временем экспозиции 3 мс и применение оптимальных алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров позволяет значительно повысить отношение сигнал/фон в момент пролета частицы через зону регистрации и выделить интенсивный пик, соответствующий вспышке частицы золота.

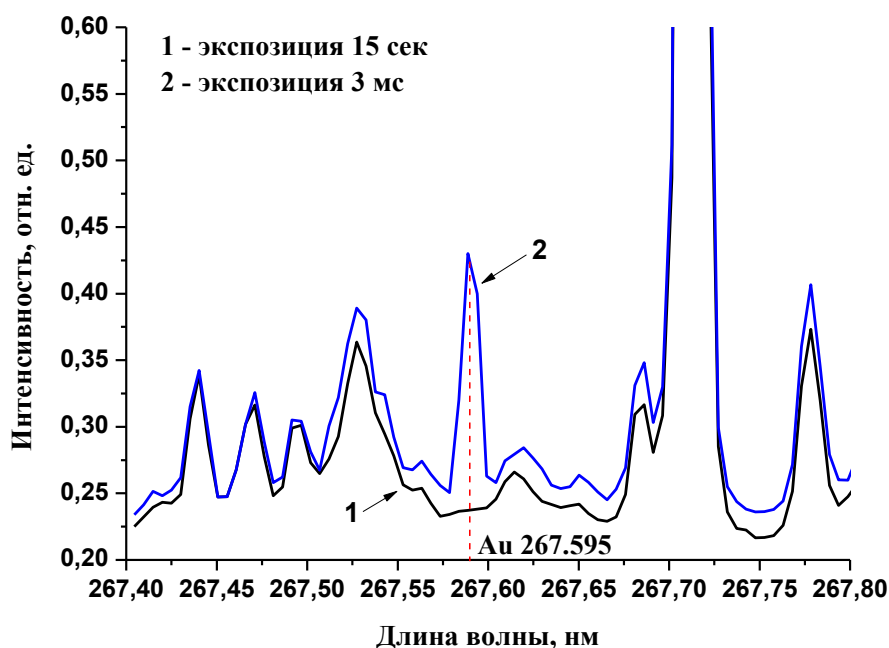


Рис. 6. Интегральный (1) и сцинтилляционный (2) спектры в области длины волны Au 267.595 для образца РВМ-8

Объем информации, получаемой при записи спектров с высоким временным разрешением значительно выше, чем при интегральной регистрации. Объем сохраненной информации будет зависеть от величины базовой и полной экспозиции, количества регистрируемых спектральных линий. При регистрации 4 параллельных сцинтилляционных спектров для 4 спектральных линий с базовой экспозицией 3 мс, полной экспозицией 15 с, полный объем информации составляет около 25-30 Мб. Недостатком программы «Атом» является нестабильная работа с файлами большого объема. Исходя из опыта использования программы при проведении сцинтилляционного анализа, для оптимальной работы программы «Атом» файл не должен превышать объем 500-600 Мб. Такой файл может содержать спектры 10 стандартных образцов для построения градуировочного графика и спектры не более чем 10-15 анализируемых образцов (по 4 параллельных измерения). Это может создавать трудности при проведении рутинного анализа. По этой причине, при оптимизации условий проведения анализа, нами были выбраны оптимально-компромиссные условия, чтобы избежать возможных проблем при регистрации большого количества спектров.

2.1.2. Объекты исследования и стандартные образцы

Метод САЭС является относительным, для количественного измерения концентрации элементов в образце необходимо построение градуировочного графика, представляющего собой зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента. ДДП предназначен для прямого анализа твердых образцов. Построение градуировочных графиков проводили по образцам, представляющим из себя порошковые материалы. Методика САЭА предполагает введение образцов в плазму с минимальной пробоподготовкой. Пробоподготовка заключается в измельчении анализируемых образцов в мельнице до размера частиц менее 100 мкм для устранения влияния дисперсности пробы на результаты анализа. Важным моментом является устранение влияния состава проб на результаты измерений и создание единого образца сравнения. Проблема заключается в том, что изменение матричного состава анализируемой пробы и формы нахождения определяемого элемента может сопровождаться изменением состава и температуры плазмы. Это оказывает влияние на интенсивность аналитических спектральных линий и на интенсивность линий примесей, что приводит к возникновению погрешности или неверной интерпретации спектра. В этой связи актуальна задача подбора и приготовления образцов сравнения с составом, адекватным матричному составу анализируемых проб. Как было отмечено в литературном обзоре, широкий спектр геологических матриц приводит к тому, что не всегда есть возможность подобрать стандартные образцы с составом, адекватным составу анализируемых образцов для построения градуировочного графика во всем диапазоне исследуемых концентраций. Снижения влияния матричного состава можно также добиться использованием мощного источника возбуждения, в котором влияние матричного состава отсутствует или очень слабо. Из литературы известно, что в ДДП за счет высокой мощности влияние матричного состава снижено. В связи с этим, мы использовали для построения градуировочных графиков единый набор стандартных образцов на основе графитового порошка и щелочного гранита. Для выбора параметров

вычисления интенсивности фона и аналитического сигнала и проверки правильности методики использовали стандартные образцы с различным содержанием БМ и матричных компонентов. В работе были использованы как геологические образцы и их смеси (сульфидные медно-никелевые руды, флотоконцентраты, продукты обогащения золотосодержащих руд, силикатные и алюмосиликатные руды, черные сланцы), так и образцы, приготовленные искусственно. Полный список стандартных образцов, используемых в работе, приведен в табл. 2.

Список стандартных образцов, используемых в работе

Образец		Аттестованное содержание, г/т			
Название	Тип	Au	Ag	Pd	Pt
РВЗ-8	Сульфидная медно-никелевая руда	0.21±0.02	1.6±0.1	4.9±0.2	1.8±0.1
РВМ-6	Сульфидная медно-никелевая руда	0.41±0.01	7.0±0.3	6.8±0.2	2.5±0.1
РМО-5	Сульфидная медно-никелевая руда	1.4±0.1	22.8±0.7	16.0±0.4	4.2±0.1
РЗ-6	Сульфидная золотосодержащая руда	4.1±0.1	0.73±0.08	-	-
ШТ-1	Штейн рудно-термической плавки	1.62±0.16	41.45±3.46	51.50±2.60	16.60±1.50
КЧС-10	Черные сланцы	-	-	5.3	5.3
КЧС-50	Черные сланцы	-	-	1.1	1.1
СЗР-1	Золотосодержащая руда	4.5±0.1	1.1±0.1	-	-
СЗР-3	Золотосодержащая руда	4.25±0.11	0.71±0.01	-	-
СЗР-4	Золотосодержащая руда	2.13±0.05	0.36±0.01	-	-
СЗК-1	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	36±1	6.7±0.3	-	-
СЗК-2	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	33±1	6.2±0.3	-	-
СЗК-3	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	34±1	5.7±0.3	-	-
СЗХ-1	Хвосты флотации золотосодержащей руды	1.0±0.1	0.31±0.05	-	-
СЗХ-2	Хвосты гравитации золотосодержащей руды	2.0±0.1	0.62±0.06	-	-
СЗХ-3	Хвосты флотации золотосодержащей руды	0.9±0.1	0.31±0.02	-	-
СЧС-1	Черный сланец	0.10±0.02	0.10±0.02	0.0013± 0.00026	0.00122± 0.00049
СЛг-1	Руда Сухого Лога	2.5±0.3	0.47±0.08	0.0023± 0.00056	0.0022± 0.00046

Образец		Аттестованное содержание, г/т			
Название	Тип	Au	Ag	Pd	Pt
КП-1*	Концентрат платиновый	3.05±0.05	13.43±0.05	46.86±0.10	12.32±0.03
СОГ-13-1	Графитовый коллектор микропримесей	956±12	961±13	96±12	96±13
СОГ-13-2	Графитовый коллектор микропримесей	96±3	96±3	958±3	960±3
СОГ-13-3	Графитовый коллектор микропримесей	9.6±0.5	9.6±0.5	9.6±0.5	9.6±0.5
СОГ-13-4	Графитовый коллектор микропримесей	1.01±0.12	1.01±0.12	1.01±0.12	1.01±0.12
СОП-2-90	Платиносодержащая руда	0.6 ±0.03	-	0.3	30±2
SARM-7	Платиновая руда, ЮАР	0.31±0.02	0.42±0.04	1.53±0.03	3.74±0.05
СГ-3	Щелочной агапитовый гранит	-	0.06	-	-
Кв-1	Кварцит	-	-	-	-
Кв-2	Кварцит	-	-	-	-

* – содержание БМ приведено в % мас.

2.2. Оптимизация условий возбуждения и регистрации спектров

Оптимизация условий анализа заключается в поиске рабочих параметров плазмотрона, влияющих на эффективность атомизации и возбуждения элементов. Как было сказано ранее, степень влияния того или иного параметра может зависеть от определяемого элемента и выбранной аналитической линии, поэтому необходимо выбрать оптимально-компромиссные условия, при которых достигается максимальный аналитический сигнал определяемых элементов. Для выбора оптимальных условий возбуждения спектров проводили изучение распределения величины аналитического сигнала Au, Ag, Pd и Pt вдоль оси факела ДДП при разных рабочих параметрах: угле между струями плазмы, расходе плазмообразующего и транспортирующего газа, силе тока. В качестве аналитического сигнала выбрана разность интенсивности линии определяемого элемента и интенсивности фона $I = I_{л+ф} - I_{ф}$. В качестве объекта исследования использовали образцы, приготовленные методом последовательных разбавлений стандартного образца (СО) концентрата платинового КП-1 ГОСТ2208-81. Для разбавления использовали спектрально чистый графитовый порошок (ГП). Регистрацию спектров образца проводили с шагом 1 мм по высоте факела, при этом на "0" точку принимали нижнее положение горелки, предусмотренное конструкцией плазмотрона. Записывали не менее 8-10 интегральных спектров в каждой точке.

2.2.1. Влияние расхода плазмообразующего газа

Изучение влияния расхода плазмообразующего газа проводили при силе тока 85А, расходе транспортирующего газа 0,75 л/мин и угле 60° . На рис.7 показано распределение аналитического сигнала вдоль оси факела при разных расходах плазмообразующего газа. Максимум интенсивности аналитических линий находится на высоте 10-12 мм от основания факела в области до слияния плазменных струй. С уменьшением расхода газа величина аналитического сигнала растет, а максимум смещается вверх от основания факела. Это связано с тем, что при больших расходах газа затруднено попадание частиц пробы в наиболее горячую область плазмы из-за возникновения образ-

ных потоков газа вследствие соударения плазменных струй. При уменьшении расхода газа с 3,5 л/мин до 3 л/мин рост аналитического сигнала замедляется ввиду снижения плотности плазмы, что приводит к уменьшению времени пребывания частиц в плазме.

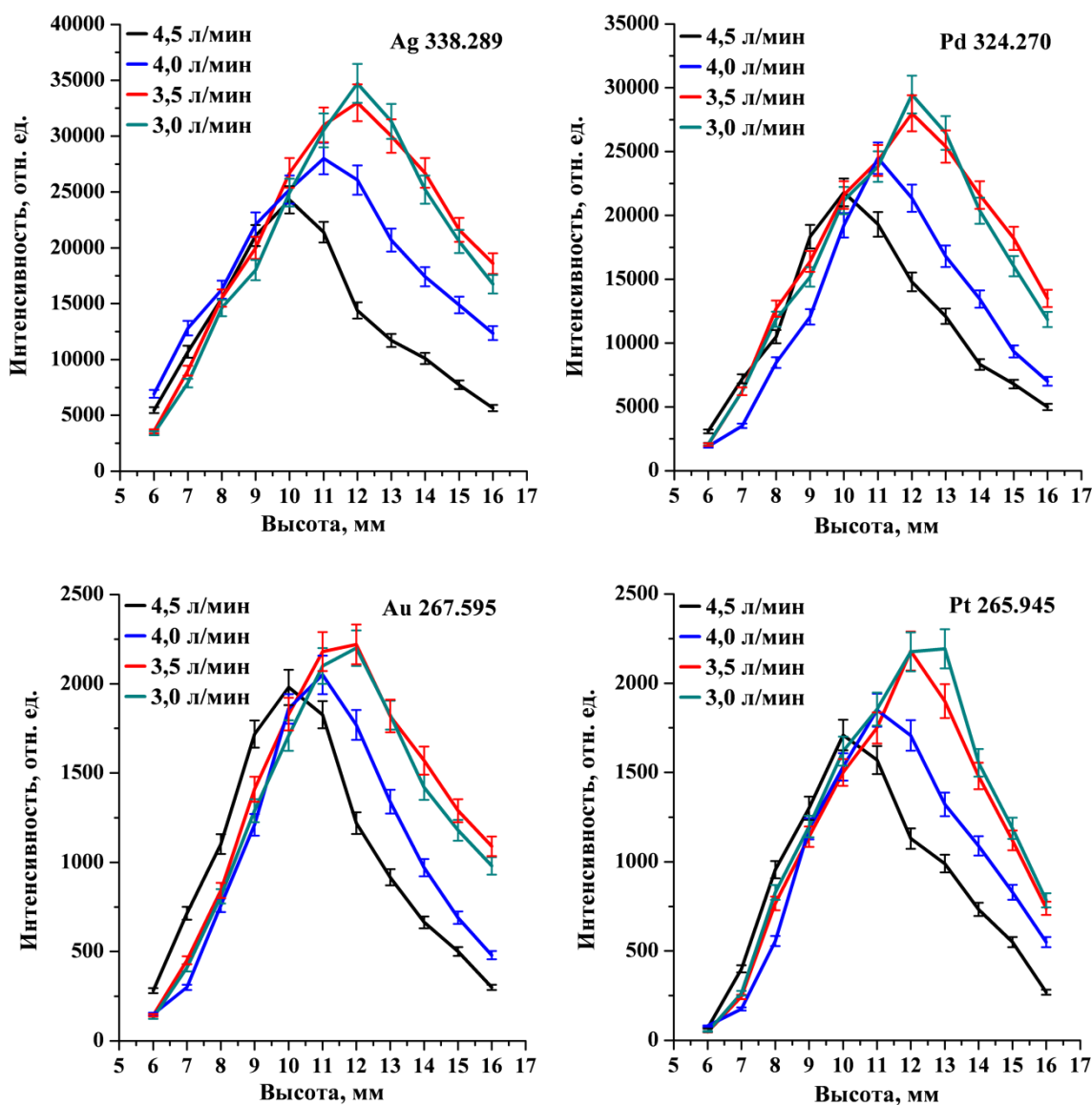


Рис. 7. Распределения интенсивностей линий по высоте факела ДДП в зависимости от расхода плазмообразующего газа

2.2.2. Влияние расхода транспортирующего газа

Изучение распределения аналитического сигнала при разных расходах транспортирующего газа (сила тока 85А, угол 60°, расход плазмообразующего газа 4,5 л/мин) показало незначительный рост аналитического сигнала с

увеличением расхода газа при неизменных значениях остальных параметров без заметного сдвига максимума по оси факела (рис. 8).

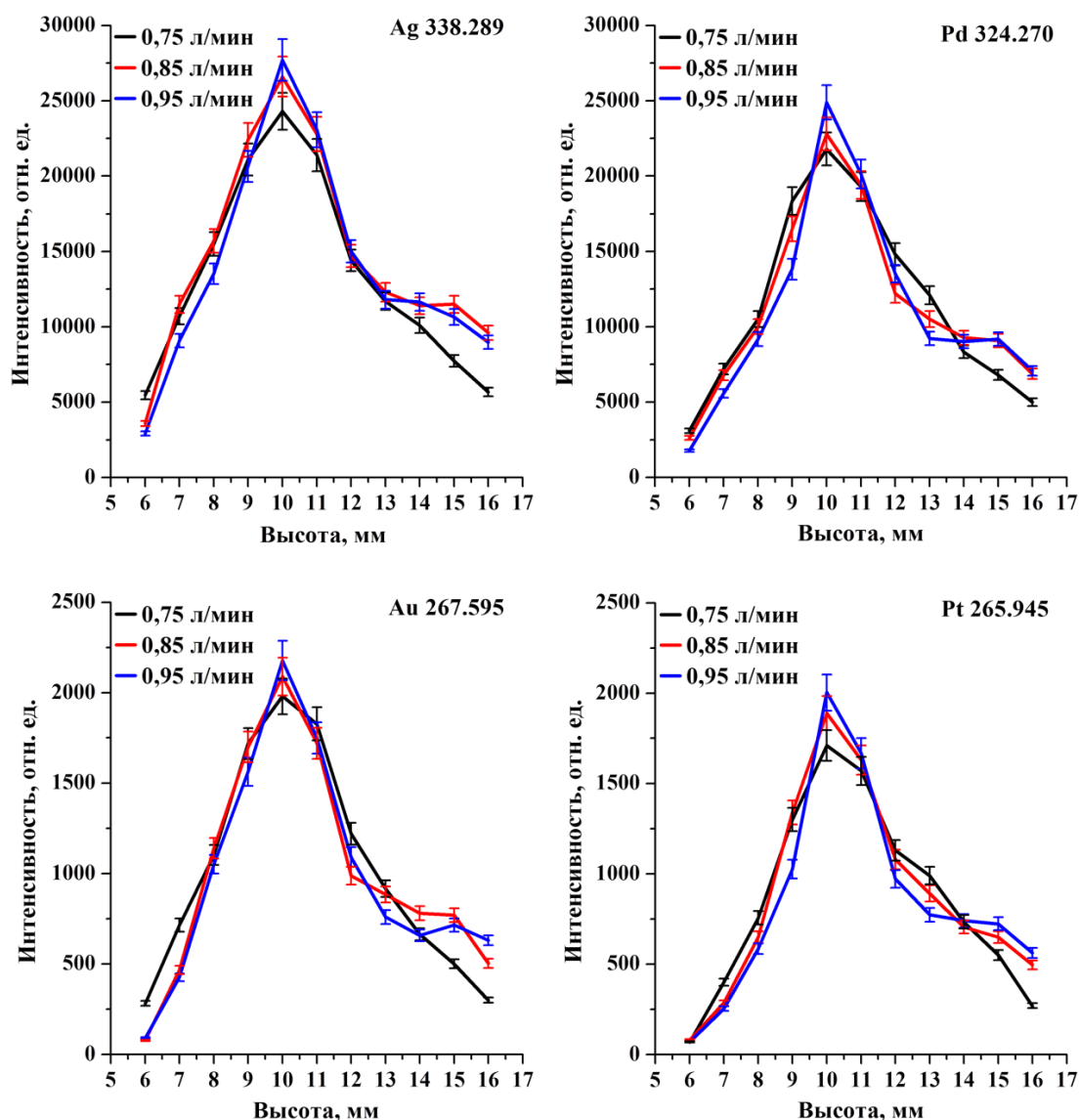


Рис. 8. Распределения интенсивностей линий по высоте факела ДДП в зависимости от расхода транспортирующего газа

При этом появляется второй небольшой пик в зоне после слияния плазменных струй. При малом расходе транспортирующего газа увеличивается тормозной эффект и время пребывания частиц в плазме растет, однако, затруднено попадание пробы в высокотемпературную зону. Очевидно, что для достижения максимального аналитического сигнала необходимо найти баланс между эффективным попаданием частиц в высокотемпературную зону и временем пребывания частиц в плазме.

2.2.3. Влияние угла между струями плазмы

Конструкция плазменной горелки позволяет изменять угол между струями плазмы в диапазоне 60-100°. На рис. 9 показан вид плазменного факела при разных углах.



Рис. 9. Вид плазменного факела ДДП при углах между струями 60-90°

Было изучено распределение аналитического сигнала при углах 60°, 70°, 80° и 90° (рис. 10). Максимальный аналитический сигнал наблюдали при угле 70°. При углах 80° и 90° распределение имеет более крутой вид с четко выраженными максимумами, однако, величина сигнала сильно падает. При большом угле область до и после слияния струй становится более разряженной и менее нагретой. Это объясняет такой вид распределения сигнала по высоте. Максимум величины сигнала при этом находится близко к точке слияния струй, однако, там же наблюдается максимальное значение фонового сигнала, что и приводит к падению разности $I_{л+ф} - I_{ф}$. Смещение положения максимума обусловлено изменением положения точки слияния струй.

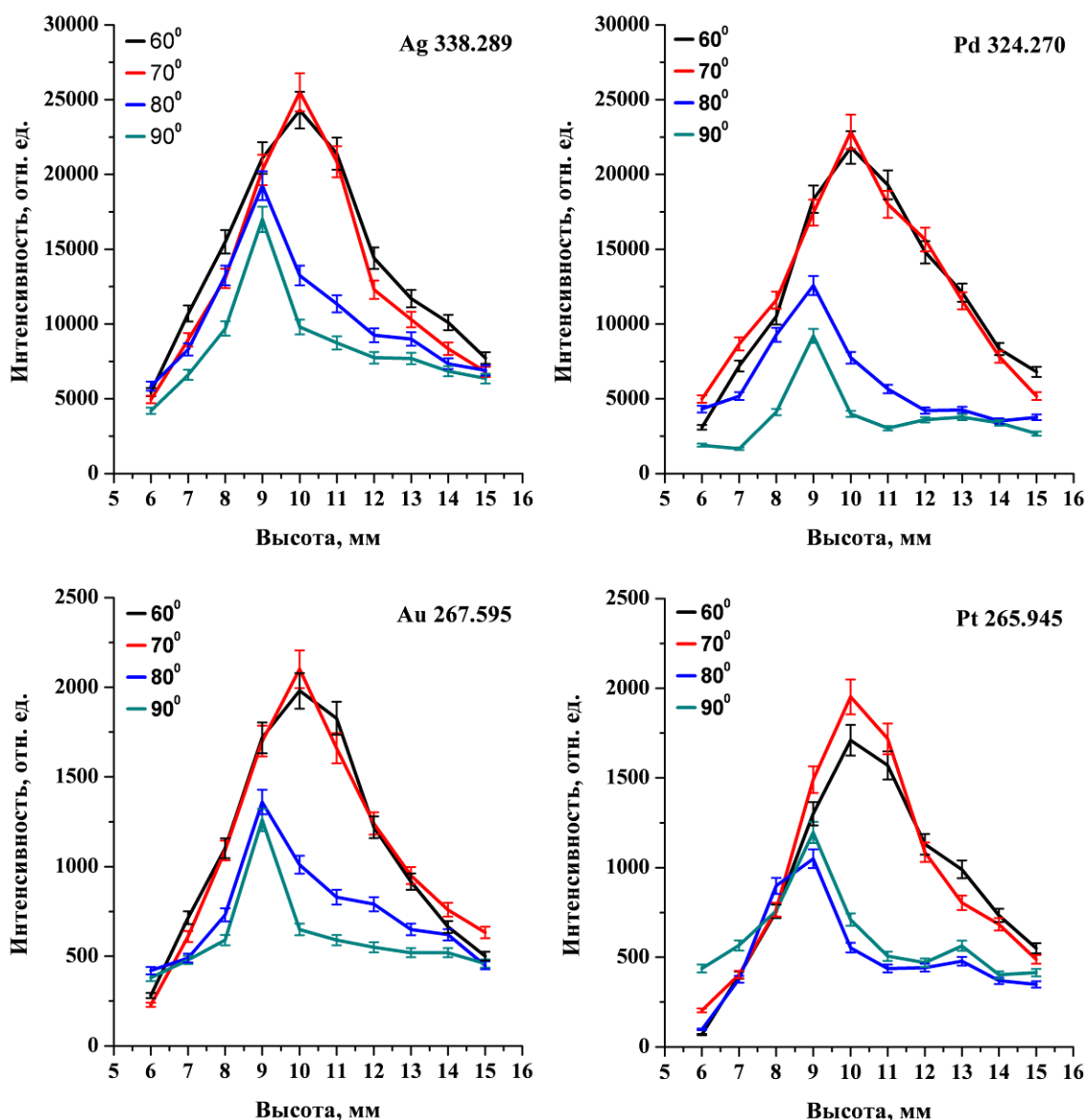


Рис. 10. Распределения интенсивностей линий по высоте факела ДДП в зависимости от угла

2.2.4. Влияние силы тока

Проведено сравнение распределения аналитического сигнала по высоте факела при силе тока 85А и 95А (рис. 11). Остальные параметры при заданных значениях тока были следующие: угол 60° , расход плазмообразующего газа 4,5 л/мин, транспортирующего 0,75 л/мин. Увеличение силы тока при постоянном значении остальных параметров приводит к росту как интенсивности аналитических линий, так и интенсивности фонового сигнала. При

этом интенсивность линий увеличивается быстрее интенсивности фона, что приводит к положительной динамике изменения разности $I_{л+ф} - I_{ф}$.

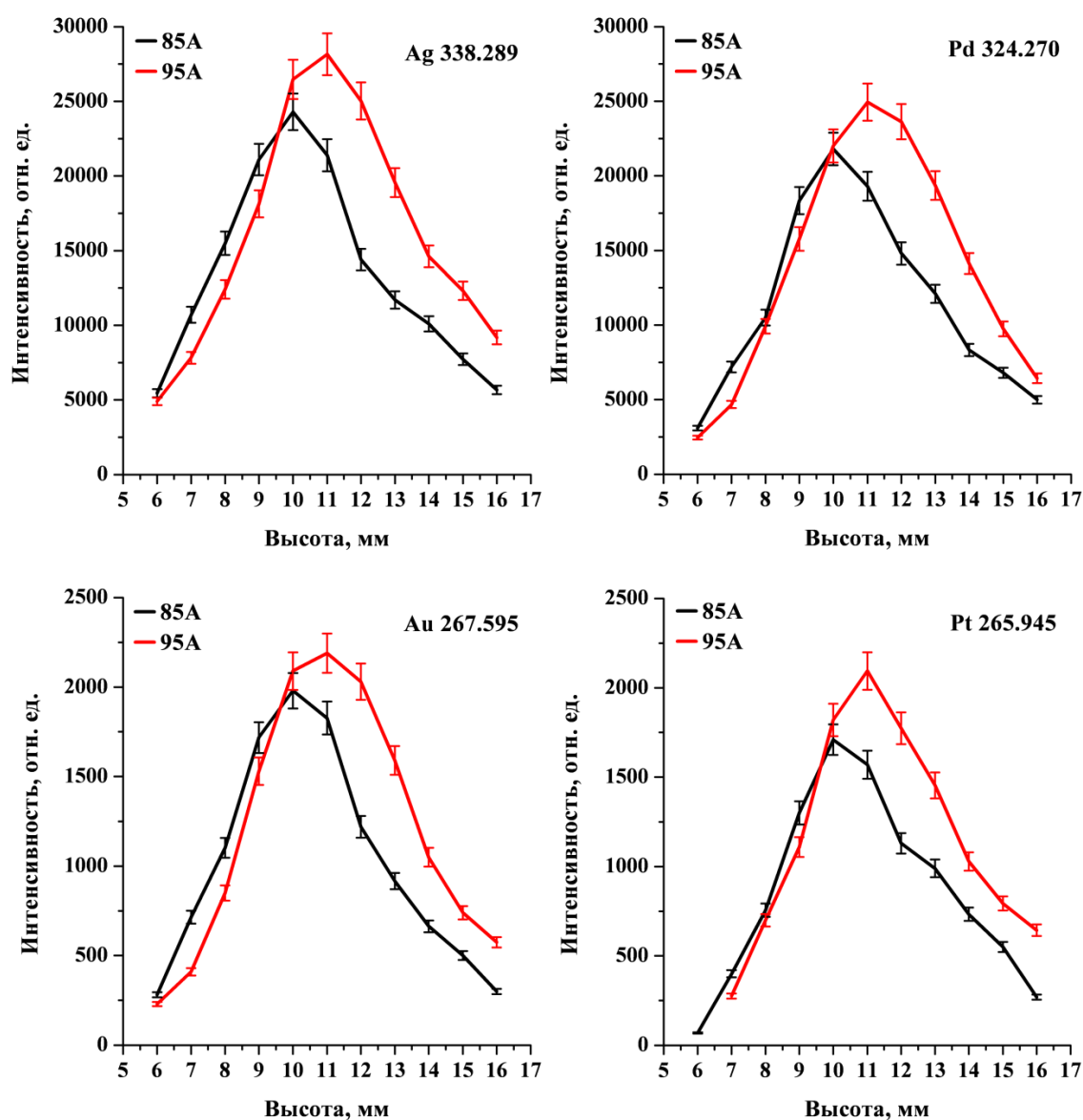


Рис. 11. Распределения интенсивностей линий Ag 338.289 и Pd 324.270 по высоте факела ДДП в зависимости от силы тока

Проведенные исследования осевых профилей распределения аналитического сигнала показали, что такие параметры плазмотрона как сила тока, угол между струями плазмы, расход плазмообразующего и транспортирующего газов оказывают значительное влияние как на величину аналитического сигнала, так и на положение максимума относительно основания факела. Кроме того, параметры могут оказывать взаимное влияние. Поэтому оптими-

зация условий представляется сложной задачей, для решения которой необходимо изучение профилей распределения в широком диапазоне рабочих параметров с учетом их возможного взаимного влияния. Такая задача требует проведения большого количества экспериментов и обработки больших объемов данных. Так, для 4-х варьируемых параметров, каждый из которых может принимать всего 4 значения, необходимо проведение 256 измерений. Однако, существуют методы, позволяющие минимизировать количество опытов для поиска оптимальных условий.

2.2.5. Многофакторное математическое планирование эксперимента

Математический метод многофакторного математического планирования эксперимента (ММПЭ) [246, 247] эффективен при оценке взаимного влияния всех параметров на величину и распределение аналитического сигнала и выбора оптимальных условий проведения эксперимента. Известен пример применения многофакторного планирования при оптимизации параметров ДДП более старой конструкции [231]. Метод показал свою эффективность для быстрого поиска оптимальных условий проведения анализа. Однако, при проведении исследования зависимости аналитического сигнала от различных параметров плазмотрона, было установлено, что эти зависимости отличаются для плазмотронов старой и новой конструкции. В связи с этим, для нахождения оптимальных условий необходимо проведение нового многофакторного планирования эксперимента.

ММПЭ состоит из следующих этапов:

1. *Выбор независимых факторов (параметров) и уровней их варьирования.* Выбор проводится исходя из ранее проведенных однофакторных исследований, в которых установлено влияние параметров на величину и распределение аналитического сигнала. В качестве параметров оптимизации были выбраны: положение аналитической зоны, сила тока, расход плазмообразующего и транспортирующего газов. Было установлено, что изменение угла выше 70° не имеет смысла ввиду значительного падения интенсивности. Поэтому, с целью упрощения математической модели и сокращения количе-

ства экспериментов, угол между струями плазмы оставляли неизменным и равным 70° . При данном угле мы наблюдали максимальный аналитический сигнал и минимальное стандартное отклонение.

Основной уровень каждого из факторов и диапазон варьирования выбирали в пределах тех границ, в которых ранее проводили однофакторные исследования (табл. 3). Каждому из факторов были присвоены индексы: x_1 – расход плазмообразующего газа, x_2 – расход транспортирующего газа, x_3 – сила тока и x_4 – положение аналитической зоны. Максимальному натуральному значению фактора присваивали код +1, минимальному -1.

Т а б л и ц а 3

Уровни факторов и интервалы варьирования

Параметр	max	Основной уровень	min	Шифр фактора	Размерность	Интервал
Плазмообразующий газ	5	4.5	4	x_1	л/мин	0.5
Транспортирующий газ	0.9	0.8	0.7	x_2	л/мин	0.1
Сила тока	95	90	85	x_3	А	5
Высота	10	9	8	x_4	мм	1

2. *Составление матрицы планирования.* После выбора факторов и уровней их варьирования, можно рассчитать число экспериментов для реализации всех возможных сочетаний. Для 4-х параметров, каждый из которых варьируется на 2-х уровнях необходимо 2^4 экспериментов. Далее составляли матрицу планирования, в которой строкам соответствуют эксперименты с различной комбинацией параметров (всего 16), а столбцам соответствуют кодовые значения факторов в каждом из 16-ти экспериментов (табл. 4). Код в столбцах x_{12} , x_{123} и т.д. (эффекты взаимодействия первого, второго порядка и т.д.) получается при построчном перемножении соответствующих столбцов x_1 , x_2 , x_3 и т.д.

Матрица планирования эксперимента

Условия эксперимента	Код факторов				Код фактором взаимодействия											Результат эксперимента
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₂₃	X ₂₄	X ₃₄	X ₁₂₃	X ₁₂₄	X ₁₃₄	X ₂₃₄	X ₁₂₃₄	
$x_1-x_2-x_3-x_4$	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₂₃	X ₂₄	X ₃₄	X ₁₂₃	X ₁₂₄	X ₁₃₄	X ₂₃₄	X ₁₂₃₄	У
4-0.7-95-8	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	У ₁
4-0.9-95-8	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	У ₂
5-0.7-95-8	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	У ₃
5-0.9-95-8	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	У ₄
4-0.7-85-8	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	У ₅
4-0.9-85-8	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	У ₆
5-0.7-85-8	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	У ₇
5-0.9-85-8	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	У ₈
4-0.7-95-10	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	У ₉
4-0.9-95-10	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	У ₁₀
5-0.7-95-10	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	У ₁₁
5-0.9-95-10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	У ₁₂
4-0.7-85-10	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	У ₁₃
4-0.9-85-10	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	У ₁₄
5-0.7-85-10	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	У ₁₅
5-0.9-85-10	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	У ₁₆

3. *Проведение экспериментов и расчет коэффициентов регрессии.* Для нахождения оптимальных условий использовали линейную модель $y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+ \dots +b_{1234}x_{1234}$. Проводили эксперимент, в котором для каждого из наборов параметров получали не менее 6 параллельных значений аналитического сигнала. Далее находили коэффициенты уравнения регрессии по формуле:

$$b_j = \frac{(\sum_1^N y_i \cdot x_{ij})}{N}$$

где y_i – величина аналитического сигнала в i -м эксперименте, x_{ji} – значение фактора, соответствующего условиям i -го эксперимента в матрице полнофакторного эксперимента, N – число экспериментов ($N=16$). Величина b_0 равна среднему значению аналитического сигнала. Величина и знак коэффициентов регрессии указывает на степень влияния фактора. Большое значение указывает на сильное влияние фактора, отрицательное значение коэффициента означает, что для нахождения оптимальных условий необходимо уменьшать значение данного фактора, положительное – увеличивать. Для парного взаимодействия положительное значение означает необходимость одновременного увеличения или уменьшения факторов, отрицательное – изменение факторов в разных направлениях. Далее проводили статистическую обработку полученных результатов. Оценивали значимость коэффициентов регрессии по t -критерию Стьюдента:

$$t = \frac{|b_j|}{S(b_j)}$$

где $S(b_j)$ – квадратичная ошибка коэффициента регрессии. Если вычисленное значение t -критерия больше табличного, то коэффициент значим, незначимые коэффициенты не использовали в дальнейших расчетах. Вычисляли дисперсию адекватности ($s_{ад}^2$), дисперсию среднего ($s_{ср}^2$), проверяли гипотезу об однородности дисперсий по критерию Кохрена и гипотезу об адекватности модели проверяли по F -критерию Фишера:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{ср}^2}$$

Если расчетное значение было меньше табличного – делали вывод об адекватности принятой модели и составляли уравнения регрессии. В табл. 5 и 6 приведены расчеты коэффициентов регрессии на примере линии Au 267.595. Для удобства обработки экспериментальных данных вводили коэффициент домножения.

Расчет коэффициентов регрессии позволил сделать следующие выводы:

Для Ag и Pd наибольшие значения имеют коэффициенты b_1 и b_2 (расход плазмообразующего и транспортирующего газов). При этом, в соответствии со знаками коэффициентов, для увеличения аналитического сигнала расход транспортирующего газа необходимо увеличивать, а плазмообразующего уменьшать. Коэффициенты x_3 (сила тока) и x_4 (положение аналитической зоны) значимы и положительны, однако x_4 имеет наименьшее значение из всех четырех факторов. Это свидетельствует о том, что выбранное положение аналитической зоны для данных элементов было близко к оптимальному значению. Из коэффициентов парного и тройного взаимодействия наибольшее значение имеет b_{14} , имеющий отрицательный знак, что означает необходимость изменения факторов в разных направлениях (уменьшение расхода плазмообразующего газа и увеличение высоты от основания факела).

Для Au и Pt наибольшее значение имеют коэффициенты b_1 и b_4 , для увеличения аналитического сигнала необходимо уменьшать расход плазмообразующего газа и увеличивать высоту от основания факела. Коэффициент b_2 имеет наименьшее значение, что означает близость расхода транспортирующего газа к оптимальному значению. Из факторов двойного и тройного взаимодействия наибольшее значение так же имеет x_{14} . Таким образом, рассмотрев результаты экспериментов для всех элементов, определяли направление изменения параметров.

Т а б л и ц а 5.

Расчет основных коэффициентов регрессии на примере линии Au 267.595

Условия опыта		Номер опыта	x ₀	x ₁		x ₂		x ₃		x ₄		Au
x ₁ -x ₂ -x ₃ -x ₄				код	Знач.	код	Знач.	код	Знач.	код	Знач.	Экспер.
4-0.7-95-8		1	431	-1	-176	-1	-176	1	176	-1	-176	176
4-0.9-95-8		2	431	-1	-248	1	248	1	248	-1	-248	248
5-0.7-95-8		3	431	1	274	-1	-274	1	274	-1	-274	274
5-0.9-95-8		4	431	1	467	1	467	1	467	-1	-467	467
4-0.7-85-8		5	431	-1	-321	-1	-321	-1	-321	-1	-321	321
4-0.9-85-8		6	431	-1	-256	1	256	-1	-256	-1	-256	256
5-0.7-85-8		7	431	1	255	-1	-255	-1	-255	-1	-255	255
5-0.9-85-8		8	431	1	273	1	273	-1	-273	-1	-273	273
4-0.7-95-10		9	431	-1	-830	-1	-830	1	830	1	830	830
4-0.9-95-10		10	431	-1	-1010	1	1010	1	1010	1	1010	1010
5-0.7-95-10		11	431	1	314	-1	-314	1	314	1	314	314
5-0.9-95-10		12	431	1	420	1	420	1	420	1	420	420
4-0.7-85-10		13	431	-1	-753	-1	-753	-1	-753	1	753	753
4-0.9-85-10		14	431	-1	-620	1	620	-1	-620	1	620	620
5-0.7-85-10		15	431	1	161	-1	-161	-1	-161	1	161	161
5-0.9-85-10		16	431	1	513	1	513	-1	-513	1	513	513
Коэффициент регрессии (b_i)			431		-96		45		36		147	
Коэффициент Стьюдента	Расчетное значение				8.55		4.02		3.27		13.09	
	Табличное значение				2.12		2.12		2.12		2.12	
					значим		значим		значим		значим	

Расчет коэффициентов взаимодействий на примере линии Au 267.595

Номер опыта	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₂₃	X ₂₄	X ₃₄	X ₁₂₃	X ₁₂₄	X ₁₃₄	X ₂₃₄	X ₁₂₃₄	
1	176	-176	176	-176	176	-176	176	-176	176	176	-176	
2	-248	-248	248	248	-248	-248	-248	248	248	-248	248	
3	-274	274	-274	-274	274	-274	-274	274	-274	274	274	
4	467	467	-467	467	-467	-467	467	-467	-467	-467	-467	
5	321	321	321	321	321	321	-321	-321	-321	-321	321	
6	-256	256	256	-256	-256	256	256	256	-256	256	-256	
7	-255	-255	-255	255	255	255	255	255	255	-255	-255	
8	273	-273	-273	-273	-273	273	-273	-273	273	273	273	
9	830	-830	-830	-830	-830	830	830	830	-830	-830	830	
10	-1010	-1010	-1010	1010	1010	1010	-1010	-1010	-1010	1010	-1010	
11	-314	314	314	-314	-314	314	-314	-314	314	-314	-314	
12	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	
13	753	753	-753	753	-753	-753	-753	753	753	753	-753	
14	-620	620	-620	-620	620	-620	620	-620	620	-620	620	
15	-161	-161	161	161	-161	-161	161	-161	-161	161	161	
16	513	-513	513	-513	513	-513	-513	513	-513	-513	-513	
Коэффициент регрессии (b_i)	38	-2.5	-129	23,5	18	29	-33	13	-48	-15	-37	
Коэффициент Стьюдента	Расчетное значение	4.31	0.28	14.53	2.64	2.01	3.27	3.66	1.46	5.41	1.71	4.19
	Табличное значение	2.12	2.12	2.12	2.2	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.12
		знач.	незнач.	знач.	знач.	незнач.	знач.	знач.	незнач.	знач.	незнач.	знач.

4. Расчет крутого восхождения для поиска оптимальных условий. После нахождения коэффициентов в уравнении регрессии, рассчитывали шаг изменения каждого из параметров для движения по градиенту и нахождения оптимальных условий. Для этого умножали коэффициент b_j на величину интервала варьирования I_j для каждого из факторов. Т.к полученные значения были слишком велики, их делили на одинаковый коэффициент, для получения приемлемой величины шага. В табл. 7 приведен расчет крутого восхождения на примере линии Au 267.595.

Т а б л и ц а 7

Расчет шагов движения по градиенту

	x_1	x_2	x_3	x_4
Интервал I_j	0.50	0.10	5.00	1.00
Коэффициент регрессии (b_j)	-96.04	45.17	36.71	147.00
Шаг движения ($b_j \cdot I_j$)	-48.02	4.52	183.54	147.00
Коэффициент домножения	90			
Шаг движения с учетом коэффициента	-0.53	0.05	2.0	1.60
Округление	-0.50	0.05	2.0	1.6

Полученные значения последовательно прибавляли к основным уровням параметров оптимизации и получали условия проведения серии опытов крутого восхождения (табл. 8). Далее последовательно проводили опыты в выбранных условиях до тех пор, пока значение аналитического сигнала не начинало снижаться, получая оптимальные значения параметров.

Т а б л и ц а 8

Условия опытов крутого восхождения

Опыт	Условия				Результат
	x_1	x_2	x_3	x_4	
1	4.5	0.80	90	9	2200
2	4.0	0.85	92	11	3050
3	3.5	0.90	94	12	3340
4	3.0	0.95	96	14	2960
5	2.5	1.00	98	15	1450

Исходя из результатов многофакторного планирования, оптимальными условиями определения Au являются: сила тока 94А, угол между струями

плазмы 70° , расход плазмообразующего газа 3,5 л/мин, транспортирующего – 0,9 л/мин, положение аналитической зоны 12 мм от основания факела. Для Ag, Pd и Pt проведены аналогичные расчеты, при этом шаг движения по градиенту и полученные оптимальные условия для всех элементов различались, поэтому выбирали оптимально-компромиссные условия. Были выбраны следующие условия: сила тока 95А; угол 70° ; расход плазмообразующего газа 3.5 л/мин; транспортирующего 0.9 л/мин; положение аналитической зоны 12 мм от основания факела. По уравнениям регрессии были рассчитаны теоретические интенсивности в выбранных оптимальных условиях, они хорошо согласуются со значениями, полученными экспериментально в тех же условиях, что подтверждает правильность использованной модели.

2.2.6. Выбор оптимальной скорости поступления пробы в плазму

Скорость поступления пробы в плазму (масса пробы, поступающая в плазму за 1 с) является важным параметром, который влияет на количество регистрируемых частиц и величину аналитического сигнала. Скорость поступления пробы зависит от скорости движения устройства пробоподачи и характеристик исследуемой пробы (состав, дисперсность, слипаемость).

В табл. 9 представлены результаты измерения скорости поступления пробы в плазму для образцов с разным матричным составом при разных скоростях движения устройства пробоподачи.

Т а б л и ц а 9

Зависимость скорости поступления пробы от скорости движения устройства пробоподачи для различных стандартных образцов

Скорость движения, мм/с	Скорость поступления пробы, мг/с				
	ГП	СЗР-4	СЧС-1	РВМ-6	ШТ-1
0,08	3.8	2.8	2.7	3.1	3.5
0,16	6.5	4.5	4.6	5.2	5.4
0,24	8.5	5.1	5.3	5.9	7.4
0,32	13.1	5.3	5.6	9.1	11.1

При прямом анализе порошковых проб без применения разбавления важно, чтобы скорость поступления пробы в плазму была близкой для всех

образцов. Значительная разница в скорости поступления пробы приводит к возникновению систематической погрешности в результатах количественного анализа. Как видно из таблицы, наиболее близкое к единице отношение скоростей поступления пробы достигается при минимальной скорости движения устройства пробоподачи. Кроме того, для некоторых образцов скорость движения 0,32 мм/с была слишком высокой, в результате чего разрядное устройство погружалось в пробу и подача пробы в плазму прекращалась.

В табл. 10 представлена зависимость количества зарегистрированных частиц золота и величины аналитического сигнала на длине волны 267.595 от скорости движения устройства пробоподачи для образцов с разным матричным составом и содержанием золота.

Т а б л и ц а 10

Зависимость числа зарегистрированных Au-частиц и величины аналитического сигнала от скорости движения устройства пробоподачи

Стандартный образец	Скорость, мм/с							
	0,08		0,16		0,24		0,32	
	Число частиц	АС	Число частиц	АС	Число частиц	АС	Число частиц	АС
РВМ-6	480	$3.2 \cdot 10^5$	400	$2.6 \cdot 10^5$	320	$1.6 \cdot 10^5$	270	$1.0 \cdot 10^5$
РВЗ-8	270	$1.8 \cdot 10^5$	240	$1.3 \cdot 10^5$	210	$9 \cdot 10^4$	70	$3.1 \cdot 10^4$
СЗР-4	2830	$3.1 \cdot 10^6$	2500	$2.8 \cdot 10^6$	2360	$2.6 \cdot 10^6$	1900	$2.2 \cdot 10^6$
СЧС-1	108	$6.0 \cdot 10^4$	95	$5.2 \cdot 10^4$	74	$4.3 \cdot 10^4$	48	$2.1 \cdot 10^4$
КП-1	2300	$4.1 \cdot 10^6$	2000	$3.5 \cdot 10^6$	1600	$2.9 \cdot 10^6$	980	$1.7 \cdot 10^5$
СОГ-13-4	1670	$5.5 \cdot 10^5$	1300	$4.8 \cdot 10^5$	790	$2.7 \cdot 10^5$	640	$2.3 \cdot 10^5$

Из приведенных данных видно, что с увеличением скорости движения устройства пробоподачи уменьшается число зарегистрированных частиц и величина аналитического сигнала, что связано с уменьшением коэффициента использования пробы. Аналогичную зависимость наблюдали для остальных БМ. Очевидно, что предпочтительно использовать минимальную скорость движения для достижения максимального аналитического сигнала и минимальной разницы в скорости поступления пробы. В дальнейшей работе при АЭА с интегральной регистрацией спектров использовали скорость движения 0,08 мм/с. Однако, при сцинтилляционном анализе необходимо было

учитывать особенности программного обеспечения. Так, при уменьшении скорости движения с 0,24 мм/с до 0,08 мм/с, суммарное время экспозиции увеличивается втрое. Это приводит к значительному увеличению размера конечного файла. Масса аналитической навески также влияет на время экспозиции. Таким образом, оптимизация скорости поступления пробы в плазму при САЭА сводилась к нахождению оптимальной скорости движения устройства пробоподачи и массы навески. В качестве оптимально-компромиссных параметров выбрали скорость движения 0,16 мм/с и навеску 100 мг. При таких значениях удастся добиться высоких значений аналитического сигнала при относительно короткой общей экспозиции (не более 25 с). Такая аналитическая навеска не является представительной для всех определяемых БМ (рекомендуемая представительная навеска обычно составляет не менее 1 г). Следует отметить, что основная область применения САЭС экспрессный полуколичественный анализ с целью получения предварительных данных при поисковых геологических работах, и использование большого количества параллельных измерений приближает навеску в 100 мг к представительной в пределах погрешности измерения.

2.2.7. Оценка величины нулевого порога

Нулевой порог Pr_0 – это значение интенсивности сигнала, соответствующее сигналу от пробы, не содержащей определяемый элемент. Этот параметр позволяет исключить при регистрации сцинтилляционных спектров ложные сигналы (фоновый сигнал, шумы линейки) [174, 175]. На рис. 12 показана кривая выгорания в области длины волны 267.595, красным показан нулевой порог.

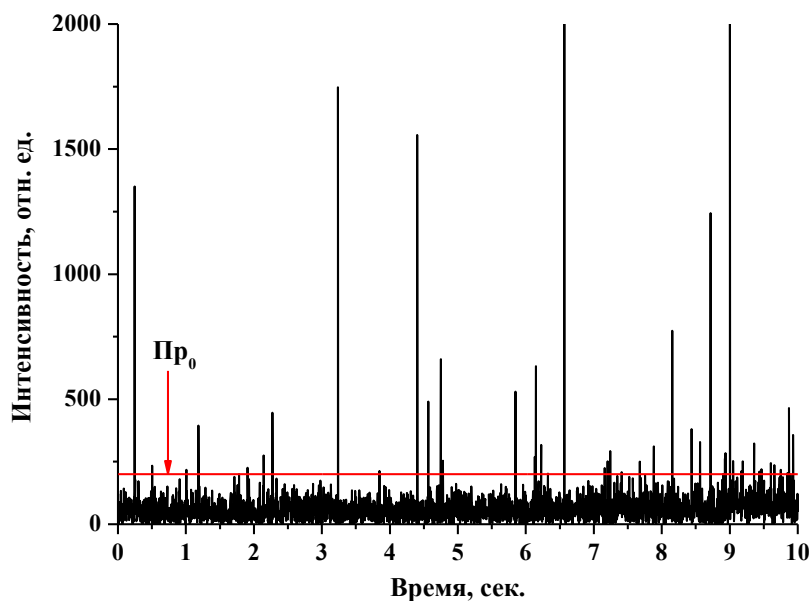


Рис. 12. Нулевой порог

При расчете величины аналитического сигнала учитываются только пики, величина интенсивности которых превышает значение Pr_0 . Нулевой порог оценивали индивидуально для каждой аналитической линии БМ. Для оценки величины нулевого порога была приготовлена смесь на основе спектрально чистого графитового порошка содержащая матричные элементов в концентрациях, примерно соответствующих их содержаниям в рудах (смесь содержала 10% Fe, 10% Al, 1% Ni и 1% Ti), а так же были использованы стандартные образцы гранита СГ-3 и кварцита Кв-3. Расчет Pr_0 проводили по $3s$ -критерию для каждой спектральной линии. Для этого проводили регистрацию не менее 4 кривых выгорания, для которых определяли среднее значение аналитического сигнала и стандартное отклонение. Значение нулевого порога принимали равным $Pr_0 = I_{cp} + 3s$. Полученные результаты для разных образцов усредняли (табл. 11).

Значение нулевого порога, рассчитанного для разных образцов

Элемент	Образец			Среднее значение
	ГП+Ме	СГ-3	КВ-3	
Au 267.595	130	130	85	115
Pt 265.945	180	100	100	130
Pd 324.270	45	70	70	60
Pd 340.458	40	30	35	35
Ag 328.068	50	40	70	55
Ag 338.289	40	20	40	35

2.2.8. Построение градуировочных зависимостей

Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартный образец концентрата платинового КП-1, который последовательно разбавляли нейтральной средой. Было получено две серии стандартных образцов с разными типами матриц. Первая серия образцов была разбавлена графитовым порошком. Вторая – графитовым порошком с добавлением щелочного агпаитового гранита СГ-3 в соотношении 1:2. Диапазоном содержания БМ составляет $n \cdot 10^3 \div n \cdot 10$ г/т. Различие в матричном составе образцов, применяемых для градуировки, и исследуемых образцов компенсировали следующим образом:

1. Возбуждение спектров в источнике высокой мощности – ДДП, что позволяет нивелировать различие в минеральных формах определяемых элементов и матричном составе образцов.

2. Индивидуальный расчет нулевого порога для каждой аналитической линии по образцам с высоким содержанием основных рудных элементов (Fe, Co, Ni, Si, Al, Ti и т.д).

3. Применение встроенных в программу «Атом» алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров.

4. Разбавление нейтральной средой образцов с высоким содержанием мешающих компонентов.

На рис. 13 представлен вид градуировочных графиков, построенных по сцинтилляционным спектрам. За аналитический сигнал принимали суммар-

ную интенсивность вспышек, сигнал которых превышает Pr_0 . Как видно, линейный диапазон градуировочных графиков составляет не менее 4 порядка, среднеквадратичное отклонение градуировочного графика не превышает 0.16, угол наклона близок к 45^0 . При использовании в качестве аналитического сигнала количества вспышек, верхняя граница градуировочного графика уменьшается на порядок, а угол наклона графика падает до 40^0 . Это связано с невозможностью разделения отдельных вспышек при больших концентрация БМ, в результате чего зависимость теряет линейный вид.

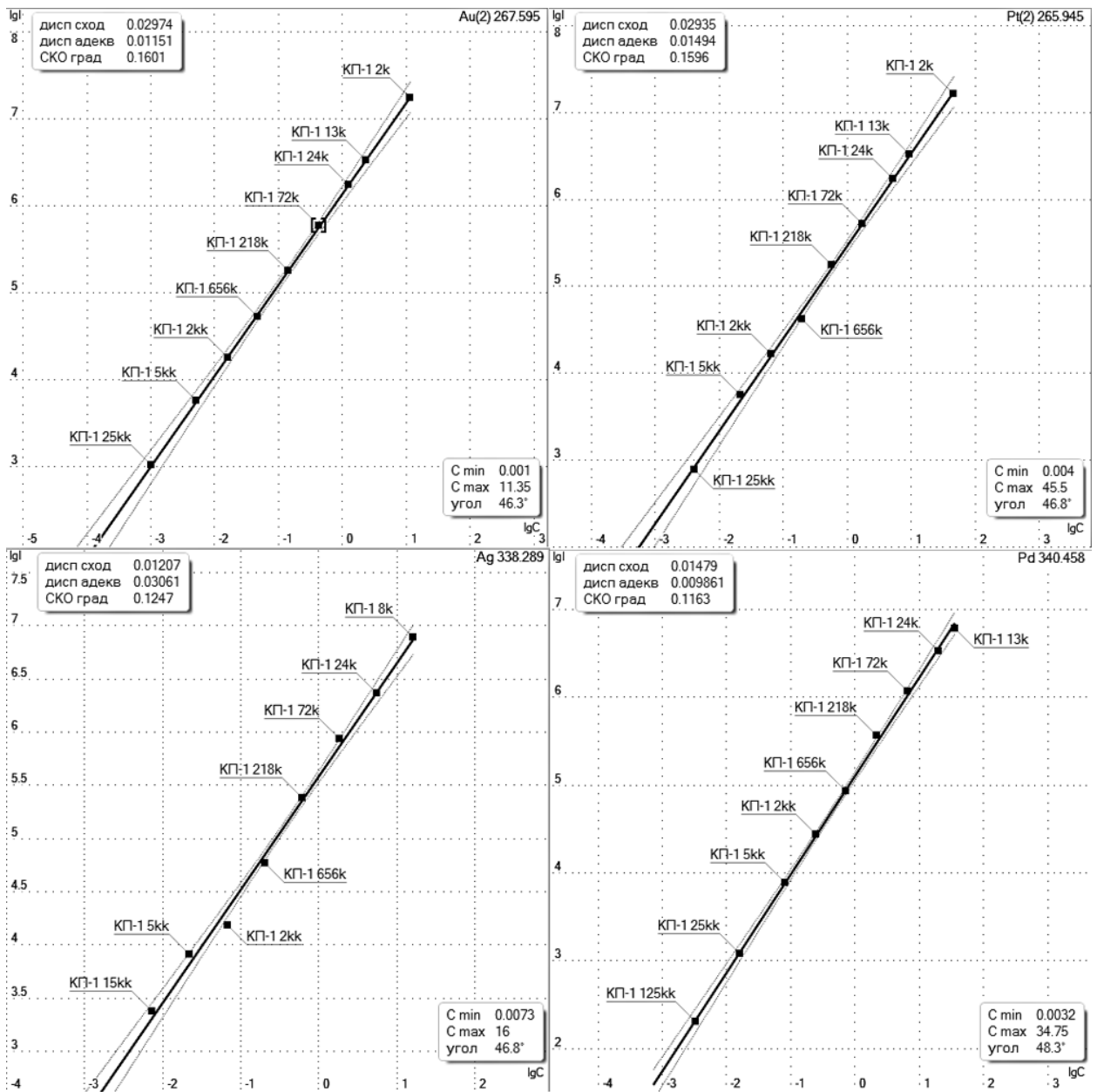


Рис. 13. Градуировочные графики

2.2.9. Выбор алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров

Выбор алгоритма обработки сцинтилляционных спектров проводили по результатам анализа стандартных образцов состава. Из стандартных образцов, приведенных в табл. 2. составляли выборку. Для каждого из образцов выборки определяли валовое содержание БМ по градуировочным графикам, построенным ранее, с использованием каждого из трех представленных алгоритмов. Предварительно задавали способ поиска границ линии, центра линии, число диодов, используемых для вычисления интенсивности. Для алгоритма «базовый» настраивали способ вычисления фона. В алгоритмах «расширенный» и «стабильный» задавали характерный уровень шума линейки и уровень шума точек перегиба для линий, рядом с которыми находятся интенсивные мешающие линии (например, Pd 340.485) согласно рекомендациям [245]. Результаты анализа образцов по градуировочным графикам на основе графитового порошка приведены в табл. 12-15.

Т а б л и ц а 12

Результаты определения валового содержания золота по линии Au 267.595 нм в СО

СО	Au, г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
РВМ-6:СГ-3 1:49	0.0082 ±0.002	0.012±0.005	0.011±0.004	0.012±0.005
СЧС-1	0.10±0.02	0.04±0.02	0.08±0.02	0.13±0.03
РВЗ-8	0.21±0.02	0.12±0.06	0.17±0.03	0.23±0.02
РВМ-6	0.41±0.01	0.26±0.03	0.30±0.10	0.33±0.08
СЗХ-3	0.9±0.1	1.2±0.2	1.2±0.3	1.2±0.2
РМО-5	1.4±0.1	0.8±0.2	1.0±0.4	1.0±0.4
СЗР-4	2.13±0.05	2.2±0.2	2.0±0.6	1.9±0.5
СЛг-1	2.5±0.3	0.36±0.19	0.41±0.20	0.35±0.19
СЗР-3	4.25±0.11	4.1±0.5	4.3±0.5	4.3±0.4
СЗК-1	36±1	34±4	40±6	39±6

При определении Au и Pt по линиям Au 267.595 нм и Pt 265.945 нм наиболее близкие к аттестованным значениям результаты были получены с использованием алгоритма «расширенный». Результаты определения Au в девяти образцах из десяти совпадают с аттестованными значениями с учетом

доверительных интервалов. Неудовлетворительные результаты определения Au получены только для образца черного сланца СЛг-1 для всех режимов обработки (результаты занижены в 6-7 раз), что может свидетельствовать о невозможности определения Au в образцах данного типа. Относительная систематическая погрешность определения (без учета результата СЛг-1) не превышает 35%, s_r не более 35%. При использовании алгоритма «стабильный» девять из десяти результатов совпадают с аттестованными, относительная погрешность так же не превышает 35%.

Т а б л и ц а 13

**Результаты определения валового содержания платины
по линии Pt 265.945 нм в СО**

СО	Pt, г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.018±0.001	0.009±0.005	0.014±0.004	0.015±0.004
РВМ-6:СГ-3 1:49	0.050±0.002	0.021±0.010	0.040±0.011	0.040±0.010
РМО-5:СГ-3 1:19	0.21±0.01	0.08±0.05	0.27±0.05	0.29±0.05
РВЗ-8	1.8±0.1	0.6±0.3	1.3±0.4	1.3±0.4
РВМ-6	2.5±0.1	0.6±0.3	1.6±0.4	1.7±0.4
SARM-7	3.74±0.05	2.4±0.3	3.9±0.4	4.1±0.3
РМО-5	4.2±0.1	1.1±0.6	6.2±3.0	6.4±2.2
ШТ-1	16.6±1.5	2.7±0.5	19±5	32±9

При определении Pt с использованием алгоритма «расширенный» для семи из восьми образцов (кроме РВМ-6) были получены результаты близкие к аттестованным с учетом доверительных интервалов, относительная погрешность находилась в диапазоне 5-50% (включая результат для образца РВМ-6), s_r не превышало 35%.

При определении валового содержания Pd и Ag использовали по две аналитические линии для каждого из элементов: Ag 328.068 нм; Ag 338.289 нм; Pd 340.458 нм и Pd 324.270 нм. Наиболее близкие к аттестованным значениям результаты были получены с использованием алгоритма «базовый» по линиям Pd 340.458 нм и Ag 338.289 нм. При определении Pd точные значения были получены для всех восьми образцов при относительной систематической погрешности не более 40%, s_r не более 40%.

**Результаты определения валового содержания палладия
по линиям Pd 340.458 нм и Pd 324.270 нм в СО**

СО	Pd, г/т	Режим обработки спектра					
		Базовый		Расширенный		Стабильный	
		340.458	324.270	340.458	324.270	340.458	324.270
СЛг-1	0.0013± 0.00026	0.0014± 0.0009	0.0018± 0.0010	0.42±0.22	0.016± 0.009	1.9±1.4	0.0025± 0.0022
СЧС-1	0.0023± 0.00056	0.0031± 0.0016	0.010± 0.006	0.10±0.05	0.032± 0.014	0.81±0.39	0.021± 0.016
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.049 ±0.002	0.054 ±0.008	0.070 ±0.012	0.12 ±0.02	0.081 ±0.030	0.45 ±0.14	0.085 ±0.020
SARM-7	1.53±0.03	1.5±0.2	1.8±0.4	1.9±0.3	1.2±0.5	3.1±0.4	2.5±0.5
РВЗ-8	4.9±0.2	5.0±0.2	5.7±0.7	5.8±0.7	1.6±0.9	12±1	5.7±2.2
РВМ-6	6.8±0.2	6.8±0.4	7.2±0.7	7.5±0.5	3.0±1.2	19±1	14±2
РМО-5	16.0±0.4	22±6	22±4	25±3	26±4	55±5	52±5
ШТ-1	51.5±2.6	46±12	57±3	75±10	85±10	117±6	135±10

**Результаты определения валового содержания серебра
по линиям Ag 328.068 нм и Ag 338.289 нм в СО**

СО	Ag, г/т	Режим обработки спектра					
		Базовый		Расширенный		Стабильный	
		328.068	338.289	328.068	338.289	328.068	338.289
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.016 ±0.001	0.045 ±0.025	0.023 ±0.008	0.034 ±0.012	0.012 ±0.004	0.047 ±0.020	0.025 ±0.012
СЧС-1	0.10±0.02	0.35±0.25	0.06±0.03	0.25±0.15	0.07±0.01	0.35±0.15	0.09±0.02
СЗХ-3	0.31±0.02	1.8±0.5	0.22±0.11	1.4±0.5	0.22±0.11	0.72±0.26	1.4±0.3
СЗР-4	0.36±0.01	1.7±0.2	0.46±0.10	1.6±0.2	0.46±0.2	1.8±0.2	1.0±0.2
СЛг-1	0.47±0.08	1.1±0.5	0.23±0.08	0.87±0.37	0.34±0.14	0.43±0.13	0.57±0.29
СЗР-3	0.72±0.01	3.1±0.5	1.0±0.4	3.1±0.5	1.5±0.2	2.9±0.4	2.0±0.3
РВЗ-8	1.6±0.1	3.9±0.5	1.5±0.3	4.0±0.5	3.8±0.3	4.0±0.5	4.1±0.3
СЗК-1	6.7±0.3	22±3	14±3	18±3	15±3	20±3	15±2
РВМ-6	7.0±0.3	12±1	13±1	12±1	13±1	12±1	13±1
РМО-5	22.8±0.7	26±4	33±4	26±4	34±4	26±4	34±5

Результаты определения Ag в большинстве образцов были завышены в 1,5-2 раза. Очевидно, что Ag подвержен влиянию изменения матричного состава образцов, а так же состава и температуры плазмы.

Использование стандартных образцов на основе графитового порошка показало свою эффективность при определении Au, Pt и Pd. Результаты определения валового состава в большинстве образцов были близки к аттестованным значениям и удовлетворяют требованиям IV-V категории точности методик количественного химического анализа минерального сырья [248]. Для повышения точности результатов определения Ag использовали градуировочные графики, построенные по образцам, разбавленным щелочным агпаитовым гранитом СГ-3. Образец СГ-3 включает в свой состав более 7 мас. % щелочных металлов (3,85 мас.% К и 3,2 мас.% Na), что обеспечивает высокую концентрацию электронов в плазме. Это особенно важно при определении Ag, имеющего наименьшее значение потенциала ионизации среди всех четырех элементов ($I_1(\text{Ag}) = 7.57\text{eV}$). В табл.16-19 приведены результаты определения валового состава БМ в образцах из той же выборки.

Т а б л и ц а 16

**Результаты определения валового содержания золота
по линии Au 267.595 нм в СО**

СО	Au,г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
РВМ-6:СГ-3 1:49	0.0082 ±0.002	0.005±0.003	0.010±0.004	0.006±0.004
СЧС-1	0.10±0.02	0.02±0.02	0.06±0.02	0.02±0.02
РВЗ-8	0.21±0.02	0.05±0.02	0.16±0.05	0.12±0.02
РВМ-6	0.41±0.01	0.11±0.04	0.28±0.10	0.22±0.04
СЗХ-3	0.9±0.1	0.3±0.2	0.6±0.2	0.6±0.1
РМО-5	1.4±0.1	0.2±0.2	1.1±0.4	1.2±0.2
СЗР-4	2.13±0.05	1.2±0.2	1.5±0.4	0.8±0.1
СЛг-1	2.5±0.3	0.3±0.2	0.33±0.19	0.3±0.2
СЗР-3	4.25±0.11	3.9±0.5	4.3±0.5	3.1±0.4
СЗК-1	36±1	45±4	48±6	45±6

**Результаты определения валового содержания палладия
по линиям Pd 340.458 нм и Pd 324.270 нм в СО**

СО	Pd, г/г	Режим обработки спектра					
		Базовый		Расширенный		Стабильный	
		340.458	324.270	340.458	324.270	340.458	324.270
СЛГ-1	0.0013± 0.00026	0.0010± 0.0002	0.0035± 0.0010	0.32±0.13	0.0076± 0.0029	0.54±0.24	0.0056± 0.0016
СЧС-1	0.0023± 0.00056	0.0024± 0.0010	0.0051± 0.0036	0.06±0.06	0.0033± 0.0021	0.24±0.05	0.0052± 0.0013
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.049 ±0.002	0.039 ±0.010	0.055 ±0.012	0.072 ±0.013	0.055 ±0.021	0.12 ±0.04	0.065 ±0.020
SARM-7	1.53±0.03	1.3±0.2	0.7±0.3	1.0±0.1	1.1±0.5	2.1±0.4	1.2±0.5
РВЗ-8	4.9±0.2	4.0±0.5	1.8±0.4	3.9±0.5	3.5±1.4	5.3±0.2	3.9±1.1
РВМ-6	6.8±0.2	5.4±0.4	1.6±0.3	5.1±0.5	9.9±1.9	8.9±0.2	9.1±1.0
РМО-5	16±0.4	16±2	3.6±1.0	22±4	38±3	31±3	36±3
ШТ-1	51.5±2.6	49±4	24±3	70±10	85±10	95±6	120±10

**Результаты определения валового содержания серебра
по линиям Ag 328.068 нм и Ag 338.289 нм в СО**

СО	Ag, г/г	Режим					
		Базовый		Расширенный		Стабильный	
		328.068	338.289	328.068	338.289	328.068	338.289
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.016 ±0.001	0.018 ±0.006	0.014 ±0.005	0.020 ±0.008	0.018 ±0.005	0.008 ±0.005	0.035 ±0.015
СЧС-1	0.10±0.02	0.06±0.05	0.12±0.03	0.08±0.03	0.15±0.05	0.04±0.01	0.04±0.01
СЗХ-3	0.31±0.02	0.43±0.21	0.23±0.07	0.48±0.21	0.16±0.07	0.16±0.01	0.84±0.10
СЗР-4	0.36±0.01	0.49±0.15	0.31±0.05	0.49±0.06	0.30±0.05	0.32±0.05	0.73±0.05
СЛГ-1	0.47±0.08	0.23±0.12	0.10±0.04	0.22±0.13	0.13±0.06	0.11±0.13	0.32±0.18
СЗР-3	0.72±0.01	0.8±0.1	0.78±0.05	1.0±0.2	0.85±0.15	2.9±0.4	1.1±0.2
РВЗ-8	1.6±0.1	1.5±0.2	1.7±0.1	1.9±0.2	2.2±0.2	0.9±0.4	2.9±0.2
СЗК-1	6.7±0.3	9.0±3.0	8.0±2.0	13±2	11±2	12±2	12±2
РВМ-6	7.0±0.3	7.1±0.5	8.0±1.0	7.5±0.5	9.9±0.5	6.4±0.4	11±1
РМО-5	22.8±0.7	19±4	24±4	21±4	30±5	17±3	29±4

**Результаты определения валового содержания платины
по линии Pt 265.945 нм в СО**

СО	Pt, г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.018±0.001	0.010±0.008	0.012±0.003	0.011±0.005
РВМ-6:СГ-3 1:49	0.050±0.002	0.019±0.012	0.036±0.009	0.034±0.010
РМО-5:СГ-3 1:19	0.21±0.01	0.06±0.04	0.22±0.05	0.19±0.04
РВЗ-8	1.8±0.1	0.8±0.3	1.0±0.2	0.9±0.3
РВМ-6	2.5±0.1	0.7±0.4	1.7±0.4	1.1±0.4
SARM-7	3.74±0.05	2.4±0.3	3.3±0.4	3.0±0.4
РМО-5	4.2±0.1	4.4±2.0	5.6±2.0	5.8±2.4
ШТ-1	16.6±1.5	12±1	18±5	20±5

Использование для построения градуировочных графиков образца КП-1, разбавленного щелочным гранитом СГ-3 привело к увеличению точности результатов количественного определения Ag как по линии Ag 338.289 нм, так и по линии Ag 328.068 нм с использованием алгоритма «базовый». В обоих случаях результаты определения Ag в девяти из десяти образцов совпадают с аттестованными значениями с учетом доверительных интервалов. Если использовать усредненный результат по двум линиям, то результаты по всем образцам, кроме СЛг-1 совпадают с аттестованными при относительной систематической погрешности не выше 35%. Увеличения точности определения Au, Pt и Pd отмечено не было.

2.3. Изучение влияния матричных компонентов на результаты анализа

Влияние состава образцов можно разделить на матричные влияния (изменение состава плазмы) и спектральные наложения. Матричные влияния проявляются в случае присутствия в образце щелочных элементов и описаны выше. Для изучения спектральных наложений были приготовлены модельные смеси на основе стандартного образца концентрата платинового КП-1 с добавками основных рудных элементов в виде их оксидов (Fe, Ni, Co, Al, Cr, Si и Ti) в различной концентрации, а так же исследованы стандартные образцы с разным матричным составом из табл. 2.1. Во всех случаях при определении использовали выбранные ранее алгоритмы обработки спектров и ана-

литические линии. На рис. 14-18 показаны графики зависимости найденной концентрации БМ от концентрации мешающих компонентов.

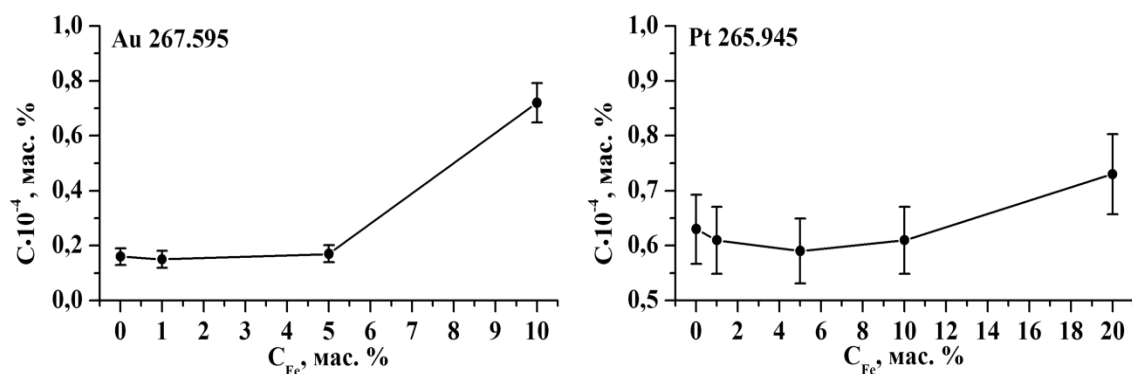


Рис. 14. Зависимость найденной концентрации Au и Pt от содержания Fe в пробе

Зависимость найденной концентрации БМ от содержания Fe исследовали в диапазоне концентрации железа 1-20%. Было отмечено значительное повышение фонового сигнала вблизи аналитической линии Au 267.595 нм ($C_{Fe} \sim 10$ мас. %) и Pt 265.945 нм ($C_{Fe} > 20$ мас. %), что приводило к завышению результатов КХА. Значимого влияния на результаты определения Pd при концентрации Fe менее 20 мас. % отмечено не было.

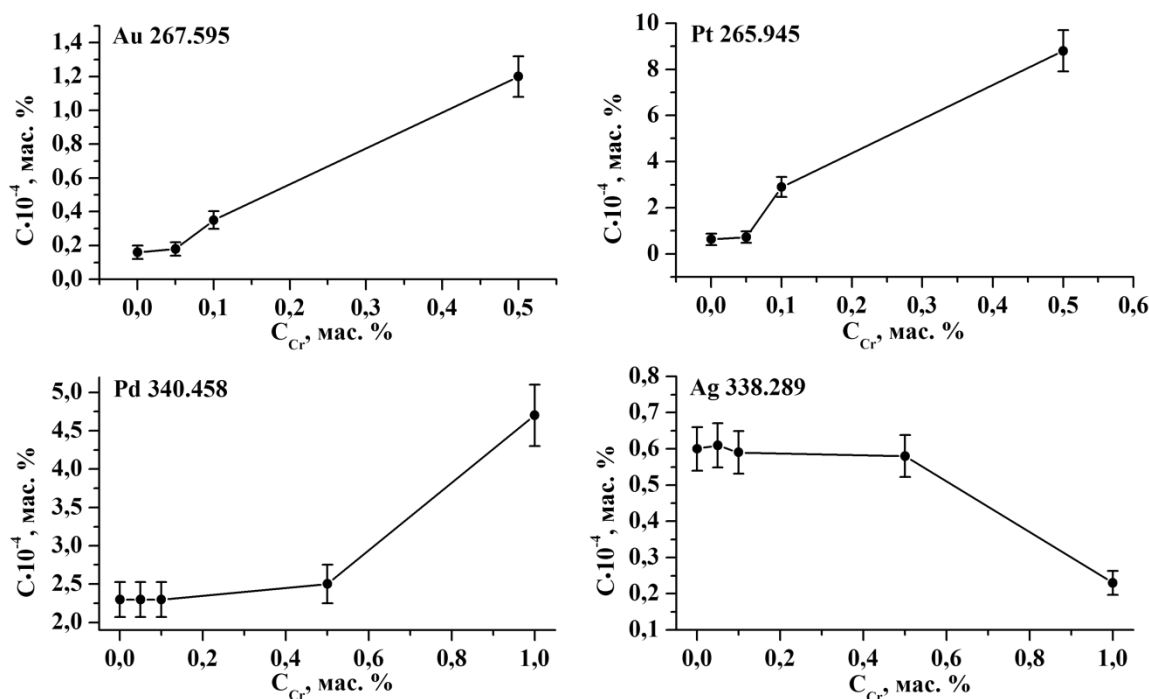


Рис. 15. Зависимость найденной концентрации Au, Pt, Pd и Ag от содержания Cr в пробе

Как видно из рис. 15, присутствие в пробе Cr оказывает сильное влияние на результаты определения всех четырех БМ. Наиболее сильное влияние

наблюдали для Au и Pt. Серьезное завышение результатов при определении Pt связаны с недостаточным спектральным разрешением спектрометра «Гранд», в результате чего не удается достичь разделения сигналов Pt (линия Pt 265.945 нм) и Cr (линия Cr 265.947 нм). Влияние на аналитический сигнал Pd и Ag наблюдали при содержании Cr более 0,5 мас. %.

Силикатная и алюмосиликатная основа является одной из наиболее распространенных в образцах, содержащих Au и Ag. Содержание алюминия может достигать 10 мас. % и более, кремния – 30 мас. %. При этом значимого влияния кремния на величину сигнала БМ выявлено не было, а присутствие алюминия в искусственно приготовленных образцах оказывало влияние только на результаты определения Pt при содержании Al более 10% (рис. 16). Однако, при анализе СО горных пород и руд наложение крыла интенсивной линии Al 266.039 нм на линию Pt 265.945 нм происходит уже при содержании Al менее 10 мас. %. Такой эффект может быть связано с присутствием в таких образцах щелочных металлов, это приводит к повышению концентрации электронов в плазме, что увеличивает интенсивность атомной линии Al.

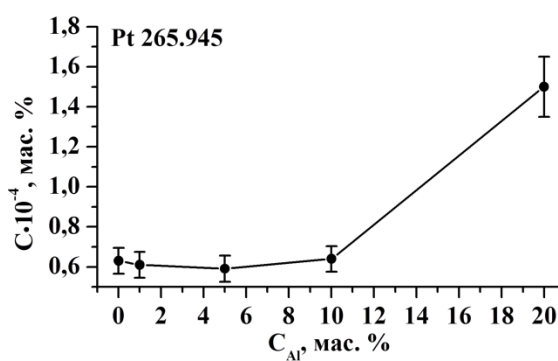


Рис. 16. Зависимость найденной концентрации Pt от содержания Al в пробе

Влияние Ni и Co в искусственно приготовленных образцах наблюдали при концентрации Ni 5 мас. % и выше на результаты определения Pt, влияние Co появлялось при содержании от 0,5 мас. % на результаты определения Au и Ag (рис. 17). Влияние Ni и Co в искусственно приготовленных образцах наблюдали при концентрации Ni 5 мас. % и выше на результаты определения Pt, влияние Co появлялось при содержании от 0,5 мас. % на результаты определения Au и Ag (рис. 17). В СО руд и горных пород Ni и Co обычно не при-

сутствует в таких концентрациях даже в сульфидных медно-никелевых рудах РМО-5, РВМ-6 и РВЗ-8. Поэтому такие образцы можно анализировать данным методом без разбавления нейтральной средой, либо с минимальным разбавлением.

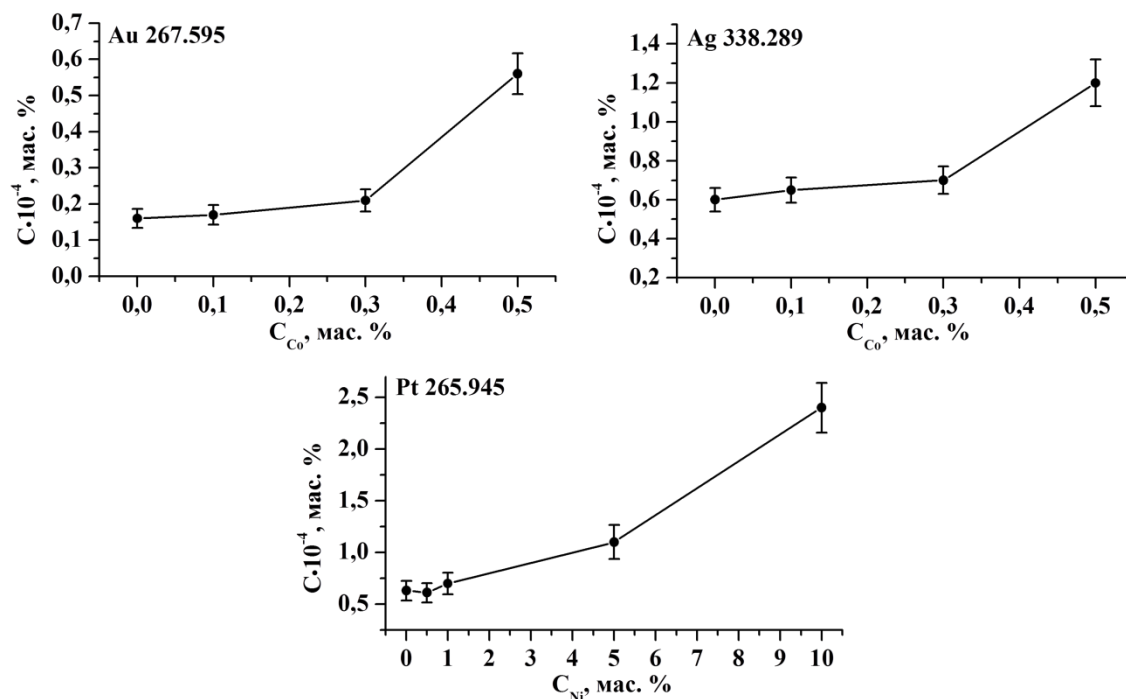


Рис. 17. Зависимость найденной концентрации БМ от содержания Co и Ni в пробе

Ti и Mn присутствовали в исследуемых нами СО в относительно низких концентрациях (Ti не более 0,5 мас. %, Mn не более 0,1 мас. %) и не оказывали влияния на результаты анализа. В искусственно приготовленных смесях было исследовано влияние этих элементов при содержании до 1 мас. % и установлено, что существенное влияние на результаты количественного определения Ag оказывает марганец при концентрации более 0,1 мас. %, а титан при концентрации около 1 мас. % (рис. 18). Влияния на результаты определения Au, Pt и Pd выявлено не было.

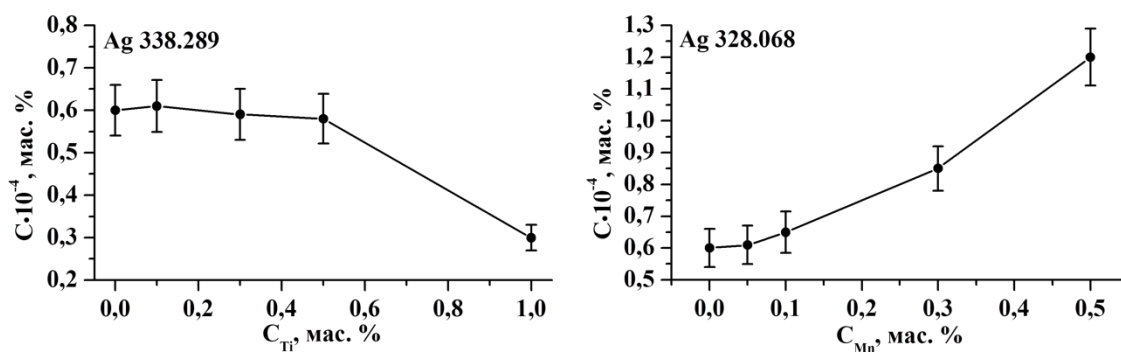


Рис. 18. Зависимость найденной концентрации Ag от содержания Mn и Ti в пробе

В табл. 20 приведен список основных мешающих элементов с указанием концентрации, с которой начинается существенное влияние на результаты количественного анализа. При анализе образцов с содержанием мешающих компонентов выше приведенных в таблице значений требуется разбавление пробы ГП.

Т а б л и ц а 20

Линии интерферентов и их концентрации, с которых начинается влияние на результаты КХА

Элемент	Аналитическая линия	Мешающая линия	Концентрация, с которой начинается влияние, мас. %
Au	267.595 нм	Co 267.598	0.5
		Cr 267.568	0.1
		Fe 267.616	10
Pt	265.945 нм	Cr 265.947	0.1
		Fe 265.924	20
		Ni 265.945	5
		Al 266.039	10
Pd	324.270 нм	Ni 324.306	5
		Ti 324.199	2
	340.458 нм	Cr 340.332	0.5
Ag	328.068 нм	Cu 328.069	0.1
		Mn 328.076	0.3
	338.289 нм	Co 338.296	0.5
		Cr 338.268	0.5
		Ti 338.377	1

Проведенные исследования указывают на относительно низкое влияние элементов основы на результаты количественного определения БМ методом САЭС на ДДП. Наиболее существенное влияние оказывают спектральные наложения линий Cr, что создает значительные трудности при определении Pt и Au в образцах с высоким содержанием Cr, в особенности в хромитах. Низкое влияние Fe, Al, Si и Ni позволяет анализировать большинство образцов без предварительной пробоподготовки, за исключением продуктов переработки руд, обогащенных цветными металлами. Так при анализе стандартного образца ШТ-1, представляющего собой штейн рудно-термической плавки, близкие к аттестованным результаты были получены только при разбавлении образца графитовым порошком в 5 раз.

2.4. Метрологические показатели метода ДДП-САЭС

Возможности разрабатываемого метода анализа вещества и эффективность его практического применения обычно оценивают по ряду характеристик, которые определяют круг решаемых задач, преимущества и ограничения исследуемого метода. Метрологическую оценку результатов анализа проводили с использованием методов математической статистики по следующим показателям:

1. Случайная погрешность анализа (σ_r). Для этого проводили определение Au, Ag, Pd и Pt по разработанной методике, рассчитывали среднее значение и относительное стандартное отклонение результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$.

2. Правильность результатов анализа, характеризующая степень близости среднего результата измерений \bar{x} к аттестованному значению. Для оценки правильности используют такие приемы как:

- анализ стандартных образцов с аттестованным содержанием определяемых элементов.

- сравнение результатов определения элемента по разработанной методике с результатом независимой методики.

- метод добавок («введено-найдено»)

В сцинтилляционном анализе применение метода «введено-найдено» затруднительно, поэтому оценку правильности проводили первыми двумя способами. Показатель правильности оценивали путем расчета относительной систематической погрешности (δ).

3. Верхняя и нижняя граница (C_v и C_n) определяемых концентраций. Нижнюю и верхнюю границу оценивали по построенным градуировочным графикам.

4. Предел обнаружения C_{\min} – наименьшая концентрация определяемого элемента, которая может быть обнаружена в пробе по данной методике. Для оценки пределов обнаружения обычно используют $3s$ -критерий:

$$C_{\min} = C_{\text{контр}} + 3s$$

Предел обнаружения определяемого элемента при сцинтилляционном способе анализа зависит от числа накапливаемых при регистрации импульсов и массы проанализированного материала. Фактически величина минимальная величина аналитического сигнала соответствует величине вводимого нулевого порога (Pr_0). Таким образом, абсолютный предел обнаружения равен массе одной частицы, сигнал которой превышает значение нулевого порога. Для оценки предела обнаружения определяли связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого элемента по построенным градуировочным графикам. В то же время, необходимо учитывать различие в гранулометрическом составе образцов. Одна и та же масса аналита может быть представлена как крупной частицей, так и множеством мелких, сигнал которых не будет превышать Pr_0 . Во втором случае ПО будет выше. В связи с этим, более корректной характеристикой является именно нижняя граница определяемых концентраций.

В табл. 21 и 22 приведены метрологические характеристики метода ДДП-САЭС и сравнение нижних границ определяемых концентраций методов ДДП-САЭС, ДДП-АЭС и ДПТ-САЭС.

Метрологические характеристики метода ДДП-САЭС

Элемент	σ_r , %	δ , %	C_B , г/т	C_H , г/т	C_{min} , г/т
Au	35	35	11	0.001	0.0002
Ag	35	30	16	0.007	0.0002
Pd	40	40	35	0.003	0.0006
Pt	35	50	45	0.004	0.0007

Сравнение нижних границ определяемых концентраций методов**ДДП-САЭС, ДДП-АЭС и ДПТ-САЭС**

Элемент	Метод			Кларк, г/т
	ДДП-САЭС, г/т	ДДП-АЭС, г/т	ДПТ-САЭС, г/т	
Au	0.001	0.1	0,004	0,004
Ag	0.007	0.1	0,05	0,06
Pd	0.003	0.2	0,001	0,005
Pt	0.004	0.5	0,03	0,01

Нижняя граница определяемых концентраций методом ДДП-САЭС на 1-2 порядка ниже, чем в методе с интегральной регистрацией спектра ДДП-АЭС и ниже кларковых содержаний Au, Ag, Pd и Pt в земной коре. Использование ДДП и МАЭС с повышенной чувствительностью позволило снизить границы определяемых концентраций Au, Ag и Pt по сравнению с методом ДПТ-САЭС. Ввиду того, что C_H соответствует сигналу всего нескольких частиц (менее 5), то фактически можно говорить о достижении теоретически возможного предела обнаружения, т.к. в этом случае гранулометрический состав оказывает такое же значительное влияние на величину аналитического сигнала, как и условия возбуждения.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДДП-САЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БМ В ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

3.1. Определение концентрации БМ в пробах из гидротермальных источников

Согласно данным ряда работ [251-253] гидротермальные источники вблизи действующих вулканов Камчатки и Курильских островов являются возобновляемым источником ЭПГ, Au и Ag. Содержание БМ в этих источниках оценивается на уровне 10^{-4} - 10^{-3} мг/л. Присутствующие в таких растворах БМ способны накапливаться на сорбентах различного происхождения (угли, цеолит, синтетические сорбенты), что свидетельствует перспективности проведения исследований по разработке способов извлечения БМ из гидротермальных источников.

Пробы сорбентов, исследованные в данной работе, предоставлены сотрудниками Института геологии и минералогии СО РАН (Заякина С.Б., Леснов Ф.П). Сорбенты, представляющие собой цеолит, были инфильтрованы гидротермальными растворами из различных источников. Сорбенты КП-1/ц и КП-2/3ц были установлены на о. Кунашир в кальдере Головина у озера Кипящее. Время инфильтрации составляло около 70 ч. Образец П-2 находился в реке Юрьева на о. Парамушир (время инфильтрации ~800 ч), Пр-1 у вулкана Менделеева на Камчатке (время ~7 ч). Образцы БР1Сц-БР4Сц устанавливали на о. Итуруп вблизи вулкана Баранского (время инфильтрации от 5 до 7 ч). Образцы сорбентов были проанализированы напрямую методом ДДП-САЭС. Результаты приведены в табл. 23. Содержание Pt и Pd в большинстве образцов находилось на уровне C_n . Содержание Au находится в пределах 0,1-0,5 г/т. Наиболее высокое суммарное содержание БМ было обнаружено в образцах сорбентов, установленных у вулкана Менделеева (Пр-1) и в одном из образцов с о. Кунашир. Содержание Ag в них превышает 1 г/т. В целом, можно говорить об эффективном извлечении Au и Ag данными сорбентами.

Содержание БМ в пробах сорбентов, инфильтрованных растворами гидротермальных источников

Проба	Au, г/т	Ag, г/т	Pt, г/т	Pd, г/т
КП-2/3ц	0,10±0,04	0,06±0,02	0.005±0,002	0,02±0,01
КП-1/ц	0,31±0,10	3,9±1,2	0.006±0,003	0,02±0,01
П-2	0,09±0,03	0,03±0,01	<0.004	0,003±0.001
Пр-1	0,40±0,12	2,8±0,8	0,04±0,02	0,36±0,14
КН14-13ц	0,40±0,12	0,12±0,04	<0.004	0,01±0,01
БР1Сц	0,17±0,05	0,06±0,02	<0.004	0,007±0.003
БР2Сц	0,43±0,13	0,10±0,03	<0.004	0,005±0.002
БР3Сц	0,25±0,08	0,25±0,08	<0.004	0,007±0.003
БР4Сц	0,15±0,05	0,05±0,02	<0.004	0,007±0.003

3.2. Определение БМ в образцах горных пород Канады и Австрии – кандидатов в стандартные образцы

Образцы ультрамафических горных пород были отобраны в карьере «Hartsteinwerke Preg» в Австрии (МУН-1) и в горах Онтарио, Канада (ОКУМ-1). Образец МУН-1 представляет собой силикат с высоким содержанием магния и железа, состоящий на 57% из серпентина и на 35% из оливина. Образец ОКУМ состоит из коматиита с низким содержанием магния. Образцы были измельчены до размера частиц менее 65 мкм.

Содержания Au, Pt и Pd в образцах были определены методом ИСП-МС после пробирной плавки и соосаждения с Те. Анализ методом ДДП-САЭС проводили напрямую (определение Pd) и с разбавлением 1:3 графитовым порошком. Содержание Pd в образцах находится ниже C_n , однако превышает предел обнаружения. Полученные результаты определения Pd являются полуколичественными и удовлетворительно согласуются с данными независимого метода. Определению Au и Pt напрямую мешает Cr, содержащийся в

концентрации более 0,2%. В образцах, разбавленных графитовым порошком, содержание Au и Pt было ниже предела обнаружения (табл. 24).

Т а б л и ц а 24

Результаты определения БМ в образцах горных пород

Образец	Au, г/т		Pt, г/т		Pd, г/т	
	ДДП-САЭС	ИСП-МС	ДДП-САЭС	ИСП-МС	ДДП-САЭС	ИСП-МС
ОКУМ	<0.004	-	<0.02	0.0011 ±0.0001	0,0007±0,0003	0.0012 ±0.0001
МУН-1	<0.004	0.0010 ±0.0001	<0.02	-	0,0016±0,0006	0.0011 ±0.0003

3.3. Определение Au и Ag в образцах месторождения Зун-Холба

Месторождение Зун-Холба является одним из наиболее крупных золоторудных месторождений Бурятии. Золото залегает в жилах кварц-сульфидного состава. Основными матричными элементами являются: кремний (более 40% в пересчете на SiO₂), алюминий (до 15% Al₂O₃), железо (до 20% Fe), кроме того содержатся высокие концентрации Ca, Mg, K, Na. В работе были исследованы образцы руды (РЗХ), флотоконцентрата (ФЗХ) и хвостов обогащения (ХО-ЗХ). Хвосты обогащения были проанализированы напрямую. Флотоконцентрат и руда были разбавлены графитовым порошком в 10 и 100 раз. Результаты приведены в табл. 25.

Т а б л и ц а 25

Содержание Au и Ag в образцах месторождения Зун-Холба

Образец	ДПТ-АЭС		ДДП-САЭС	
	Au, г/т	Ag, г/т	Au, г/т	Ag, г/т
ХО-ЗХ	4.0±1.0	15±2	2.0±0.5	15±3
ФЗХ	30±5	90±7	20±5	75±20
РЗХ	270±30	100±10	230±30	130±30

Результаты определения Au и Ag в руде и флотоконцентрате согласуются с данными независимого метода с учетом доверительных интервалов. Результаты определения Ag в образце ХО-ЗХ совпадают с данными метода ДПТ-АЭС, тогда как результаты по Au отличаются в 2 раза.

3.4. Определение Au в отходах металлообрабатывающей промышленности

Отходы металлообрабатывающей промышленности являются вторичным источником БМ, пригодным для переработки, поэтому определение содержания БМ в таких объектах имеет большое значение. Первый исследованный образец с высоким содержанием железа состоял из частиц крупного размера (до 300-500 мкм). Для анализа методом ДДП-САЭС образец был разбавлен в 10 раз графитовым порошком. Полученные результаты определения Au отличались в 3 раза от результатов независимого метода (ААС). Причина такого расхождения результатов заключается в размере частиц образца. Крупные частицы сгорают не полностью в плазме ДДП.

Для устранения влияния размера частиц на результаты анализа, образец измельчали в мельнице до размера частиц менее 100 мкм. Пробы были разбавлены в 10 раз графитовым порошком и проанализированы методом ДДП-САЭС, проба так же проанализирована методом ДДП-АЭС. Результаты приведены в табл. 26.

Т а б л и ц а 26

Содержание Au в образцах с различной крупностью частиц

Образец	Результат определения Au, г/т		
	ДДП-САЭС	ААС	ДДП-АЭС
МГ-1	17±6	54±10	-
МГ-1 (100мкм)	55±19	-	70±15

Результаты определения Au в пробе с размером частиц менее 100 мкм совпадают с данными методов ААС и ДДП-АЭС с учетом доверительных интервалов. На основании полученных данных был сделан вывод, что для улучшения точности результатов количественного анализа методом ДДП-САЭС размер частиц пробы должен быть не выше 100 мкм для более полного сгорания частиц в плазме.

Образцы Г-1, Г-2, Г-3, Г-4 представляли собой мелкодисперсные порошки с высоким содержанием железа, алюминия и хрома (~1%). Определение содержания Au в образцах проводили на ДДП в сцинтилляционном и инте-

графальном режиме. Образцы были разбавлены в 10 и 100 раз графитовым порошком. Результаты анализа обоих методов хорошо согласуются между собой (табл. 27).

Т а б л и ц а 27

Содержание Au в отходах металлообрабатывающей промышленности

Образец	Результат определения Au, г/т	
	ДДП-САЭС	ДДП-АЭС
Г-1	6.2±2.1	5.4±0.8
Г-2	2.0±0.7	1.8±0.3
Г-3	2.8±0.9	3.2±0.5
Г-4	9±3	11±2

Последний образец представлял собой углеродный порошок с высоким содержанием Fe (~5%) и Mn (~0,2%). Содержание в образце Cr находится на уровне 0,01%, что не мешает прямому определению Au, Ag, Pd и Pt. Образец был проанализирован без разбавления ГП (определение Au, Pd и Pt) и с разбавлением в 10 раз (определение Ag) методом ДДП-САЭС, а так же методами ДДП-АЭС и ААС с двухстадийной зондовой атомизацией (ДЗА-ЭТА-ААС). Результаты анализа приведены в табл. 28.

Т а б л и ц а 28

Результаты анализа углеродного порошка

Элемент	ДДП-САЭС, г/т	ДЗА-ЭТА-ААС, г/т	ДДП-АЭС, г/т
Au	0,21±0.08	0,30±0,04	<0.5
Ag	90±30	-	84±12
Pd	<0.003	<0.007	<1
Pt	<0.004	-	<2.5

Метод ДДП-САЭС показал хорошую точность результатов определения Au и других БМ в отходах металлообрабатывающей промышленности. Точность результатов определения сопоставима с методом ААС. При этом для проведения анализа не требуется сложной процедуры пробоподготовки.

3.5. Определение Au и Pd в печатных платах

Благородные металлы находят широкое применение при изготовлении печатных плат и электронных схем. Широко используются проводники из золота, серебра. Большое количество золота, серебра, палладия и платины сосредоточено в контактах и гальваническом покрытии, конденсаторах, диодах и других деталях. Таким образом, печатные платы и детали электронных схем являются важным вторичным источником благородных металлов.

Определение БМ в таких объектах сложная и трудоемкая задача. Платы предварительно измельчают, но полное переведение в раствор даже измельченных деталей невозможно без использования микроволнового разложения.

Были проанализированы печатные платы с высоким и низким содержанием БМ. Пробоподготовка включает в себя дополнительное измельчение плат в мельнице и разбавление спектрально чистым графитовым порошком в 10 и 100 раз для устранения влияния тантала (линия Ta 267.590 нм), присутствующего в электролитических конденсаторах, на результаты определения Au. ДЗА-ЭТА-ААС анализ образцов проводили после микроволнового разложения в смеси HCl и HNO₃ кислот. Результаты определения Au и Pd приведены в табл. 29.

Т а б л и ц а 29

Результаты определения Au и Pd в печатных платах

Образец	Au, г/т		Pd, г/т	
	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТА-ААС	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТА-ААС
П-1	9,6±3,4	12,4±0,2	3,5±1,4	3,5±0,1
П-2	155±33	119±7	57±22	58±3

В целом можно отметить высокую сходимость результатов определения как Au, так и Pd методом ДДП-САЭС с результатами независимого метода ДЗА-ЭТА-ААС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы предложены подходы к выполнению сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального определения Au, Ag, Pd и Pt в объектах различной природы. Разработанные на их основе методики позволяют эффективно использовать возможности метода САЭС на двухструйном дуговом плазмотроне. Оптимизированы условия возбуждения сцинтилляционных спектров, расчёта аналитического и фонового сигнала. Предложено использование единого образца сравнения на основе графитового порошка и щелочного агпаитового гранита для построения градуировки при определении Au, Ag, Pd и Pt. Изучено влияние элементов матрицы на результаты количественного определения БМ. Анализ аттестованных стандартных образцов различного состава показал высокую точность результатов.

Метрологические показатели разработанной методики определения Au, Ag, Pd и Pt удовлетворяют критериям методик анализа минерального сырья IV-V категории точности и обеспечивают пределы обнаружения на уровне $n \leq 10^{-3}$ г/т, что ниже кларковых содержаний элементов в земной коре. Анализ объектов различной природы по разработанной методике показал высокую степень сходимости результатов определения Au, Ag, Pd и Pt с результатами независимых методом.

Методики апробированы, внедрены в работу аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и используются для определения БМ в горных породах, рудах, отходах металлообрабатывающей промышленности, сорбентах, печатных платах и т.д.

В рамках дальнейшего развития метода проводится изучение возможности определения таких элементов, как родий, рутений, иридий и осмий. Кроме того, за счет развития программного обеспечения, появляется возможность обработки больших объемов данных, что позволит снизить пределы обнаружения и повысить экспрессность метода.

ВЫВОДЫ

1. Изучены аналитические возможности спектрального комплекса, состоящего из двухструйного дугового плазмотрона новой конструкции «Факел» и спектрометра «Гранд», оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров с высоким временным разрешением, при определении содержания Au, Ag, Pd и Pt в объектах различного минерального состава.

2. Проведена оптимизация условий возбуждения и регистрации сцинтилляционных спектров Au, Ag, Pd и Pt. Изучена зависимость величины и распределения аналитического сигнала и числа регистрируемых частиц от операционных параметров плазмотрона (сила тока, расход плазмообразующего и транспортирующего газов, угол между струями плазмы) и скорости ввода пробы в плазму. Проведена оценка нулевого порога и выбраны способы обработки сцинтилляционных спектров.

3. Определены нижние границы определяемых концентраций Au, Ag, Pd и Pt методом САЭС на ДДП, которые составляют: Au – 0.001 г/т, Pt – 0.004 г/т, Pd – 0.003 г/т, Ag – 0.007 г/т, что сопоставимо с пределами обнаружения таких методов как ААС и АЭС с предварительным концентрированием БМ. Изучено влияние матричных компонентов на результаты количественного определения Au, Ag, Pd и Pt методом ДДП-САЭС. Низкое влияние таких элементов как Fe, Al, Ni и Si дает возможность определения БМ в объектах различной природы с минимальной пробоподготовкой. Единственным существенным ограничением является присутствие в образце высоких концентраций хрома, оказывающего сильное влияние на результаты определения Au и Pt.

4. Показана возможность использования единого образца сравнения на основе графитового порошка и щелочного гранита при построении градуировочных графиков для определения Au, Ag, Pd и Pt методом ДДП-САЭС с погрешностью не выше 35% для Au и Ag, 50% для Pd и Pt.

5. На примере анализа образцов месторождения Зун-Холба, горных пород Канады и Австрии, сорбентов и отходов металлообрабатывающей про-

мышленности показана эффективность применения метода ДДП-САЭС при определении БМ в объектах различной природы. При этом для выполнения анализа не требуется переводение проб в раствор, применение методов разделения и концентрирования, что позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и получать первичные данные о содержании БМ в пробах различного минерального состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balcerzak M. Analytical Methods for the Determination of Platinum in Biological and Environmental Materials: A Review // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 67R-74R.
2. Fröhlich P., Lorenz T., Martin G., Brett B., Bertau M. Valuable Metals—Recovery Processes, Current Trends, and Recycling Strategies // *Angewandte Chemie International Edition*. 2017. T. 56. №. 10. С. 2544-2580.
3. Mehta V., Cooper J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing // *Journal of power sources*. 2003. V. 114. P. 32-53.
4. Ghenciu A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems // *Current opinion in solid state and materials science*. 2002. V.6. P. 389-399.
5. Zhou Y., Neyerlin K., Olson T.S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H.N., Gennett T., Shao Z., O'Hayre R. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // *Energy and environmental Science*. 2010. V.3. P. 1437-1446.
6. Van Loon J.C., Barefoot R.R. Determination of the Precious Metals. Selected Instrumental Methods. New York: JohnWiley, 1991. 276 pp.
7. Barefoot R.R., Van Loon J.C.. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold // *Talanta*. 1999. V. 49. P.1-14.
8. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // *Analyst*. 1999. V. 124 P. 1531-1540.
9. Rao C.R.M., Reddi G.S. Platinum group metals (PGM): occurrence, use and recent trends in their determination // *Trends in Analytical Chemistry*. 2000. V. 19. №9. P. 565-586.
10. Гинсбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. Москва: Наука. 1972. 617 с.
11. Johnson W.M., Maxwell J.A. Rock and Mineral Analysis. 2nd Ed. New York: Wiley. 1981. 489 pp.

12. Harris D.C. The Mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries // *Mineral. 1990. V. 25. P.S3-S7.*
13. Schwartz G.M. The host minerals of native gold // *Economic Geology. 1944. V.39 (6). P. 371-411.*
14. Nickel E.H., Nichols M.C. *Mineral Reference Manual. New York: Van Nostrand Reinhold. 1991. 250p.*
15. Thorpe R.I., Pringle G.J., Plant A.G. Occurrence of selenide and sulphide minerals in bornite ore of the Kidd Creek massive sulphide deposit, Timmins, Ontario // *Geological Survey of Canada Paper. 1976. V.76. P.311-317.*
16. Gasparrini C. The mineralogy of silver and its significance in metal extraction // *Canadian Institute of Mining Bulletin. 1984. V. 77, № 866, P. 99-110.*
17. Савицкий Е.Г. *Благородные металлы. М.: Металлургия. 1984. 592 с.*
18. Rankama K., Sahama T.G. *Geochemistry, Chicago, IL: The University of Chicago Press, 1950. 921 p.*
19. Buchanan D.L. *Platinum Group Element Exploration. Amsterdam: Elsevier, 1988. 180 p.*
20. Crocket J.H. Platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks: a survey // *Canadian Mineralogist. 1979, V. 17, P. 391-402.*
21. Bailar Jr. J.C., Emeleus H.J., Nyholm S.R., Trotman-Dickeson A.F. *Comprehensive Inorganic Chemistry, Oxford: Pergamon, 1979. 388 p.*
22. Williamson J.E., Savage J.A. The determination of osmiridium in witwatersrand ores // *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 1965. V. 65. P. 343-356.*
23. Hoffman E.L., Naldrett A.J., Van Loon J.C., Hancock R.G.V., Manson A. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples // *Analytica Chimica Acta. 1978. V.102. P. 157-166.*
24. Mc Donald I., Hart R.J., Tredoux M. Determination of the platinum-group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis // *Analytica Chimica Acta. 1994. V.289. P. 237-247*

25. Date A.R., Davies A.E., Cheung Y.Y. The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for the determination of platinum group elements in geological materials // *Analyst*. 1987. V. 112. P. 1217-1222.
26. Borthwick A. A., Naldrett A. J. Neutron Activation Analysis for Platinum Group Elements in Chromitites // *Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper*. 1983. V. 113. P. 7-11
27. Paukert T., Rubesřka I. Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button // *Analytica Chimica Acta*. 1993. V. 278. P. 125-136
28. Yan M., Wang C., Gu T., Chi Q., Zhang Z. Platinum-Group Element Geochemical Certified Reference Materials (GPt1-7) // *Geostandards Newsletter*. 1998. V. 22. №2. P. 235-246.
29. Boisvert R., Bergeron M., Turcotte J. Re-examination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulphide fire assay followed by graphite furnace atomic absorption measurements // *Analytica Chimica Acta*. 1991. V. 246. P. 365-373
30. Hall G.E.M., Bonham-Carter G.F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production-oriented geochemical laboratories, with application of a statistical procedure to test for bias // *Journal of Geochemical Exploration*. 1988. V. 30. P. 255-286.
31. Jackson S.E., Fryer B.J., Goose W., Healey D.C., Longerich H.P., Strong D.F. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation // *Microanalytical Methods in Mineralogy and Geochemistry*. 1990 V. 83. P. 119-132
32. Jarvis K.E., Williams J.G., Parry S.J., Bertalan E. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Chemical Geology*. 1995. V. 124. P. 37-46.

33. Shibuya E.K., Sarkis J.E.S., Enzweiler J., Jorge A.P.S., Figueiredo A.M.G. Determination of platinum-group elements and Au in geological materials using an ultra violet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999. V. 13. P. 941-944.
34. Figueiredo A.M.G., Enzweiler J., Sarkis J.E.S., Jorge A.P.S., Shibuya E.K. NAA and UV laser ablation ICP-MS for platinum group elements and gold determination in NiS fire assay button: A comparison between two methods // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2000. V. 244, №3. P. 623-625.
35. Данилова Ф.И., Оробинская В.А., Парфенова В.С., Назаренко Р.М., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Химико-спектральное определение платиновых металлов и золота в медно-никелевых сплавах от плавки сульфидных медно-никелевых руд // *Журнал аналитической химии*. 1974. Т. 29. №11. С. 2142-2146.
36. Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю. Определение благородных металлов радиоактивационным методом с микропробирным концентрированием на сульфиде никеля. // *Журнал аналитической химии*. 1996. Т.51. С. 234-241.
37. Sun Yali, Guan K, Andao D. Determination of platinum-group elements by ICP-MS with nickel sulfide fire assay collection and tellurium coprecipitation // *ICP Inf. Newsletter*. 1998. V. 24. P. 114–115.
38. Asif M. Parry S. J. Elimination of Reagent Blank Problems in the Fire-assay pre-concentration of the Platinum Group Elements and Gold With a Nickel Sulphide Bead of Less Than One Gram Mass // *Analyst*. 1989. V. 114. P. 1057-1059.
39. Asif M., Parry S. J., Malik H. Instrumental Neutron Activation Analysis of a Nickel Sulfide Fire Assay Button to Determine the Platinum Group Elements and Gold // *Analyst*, 1992. V. 117. P. 1351-1353.
40. Frimpong A., Fryer B. J., Longrich H. P., Chen Z., Jackson S. E. Recovery of precious metals using nickel sulfide fire assay collection: problems at nanogram per gram concentrations // *Analyst*. 1995. V.120. P.1675-1680.

41. Gros M., Lorand J., Luguet A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited // *Chemical Geology*. 2001. V. 185 P. 179– 190
42. Juvonen R. , Lakomaa T., Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples // *Talanta*. 2002. V. 58 P. 595-603
43. Morcelli C.P., Figueiredo A.M.G., Enzweiler J., Sarkis J.E., Jorge A.P., Kakazu M. Determination of Platinum-Group Elements in Geological Reference Materials by High Resolution-ICP-MS after Nickel Sulfide Fire-Assay Collection and Te Co-Precipitation // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2004. V. 28 (2). P. 305-310.
44. Oguri K., Shimoda G., Tatsumi Y., Quantitative determination of gold and the platinum group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma mass-spectrometry // *Chemical Geology*. 1999. T. 157. №. 3. P. 189-197.
45. Li Z., Feng Y. Determination of the PGEs in geological samples by ICP-MS after NiS fire assay and Te coprecipitation: ultrasound-assisted extraction of PGEs from Te precipitation // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006. V. 21. P. 90-93.
46. Bedard L., Barnes S. J. A comparison of the capacity of FA-ICP-MS and FA-INAA // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. T. 254. №. 2. P. 319-329.
47. Shirai N., Nishino T., Li X., Amakawa H., Ebihara M. Precise determination of PGE in a GSJ reference sample JP-1 by ID-ICPMS after nickel sulfide fire assay preconcentration // *Geochemical journal*. 2003. V. 37. №. 4. P. 531-536.
48. Reddi G.S., Rao C.R.M., Rao T.A.S., Vijayalakshmi S., Prabhu R.K., Mahalingam T.R.. Nickel sulfide fire assay - ICPMS method for the determination of platinum group elements: a detailed study on the recovery and losses at different stages // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1994 V. 348. P. 350-352

49. Li C. Chai C., Li X., Mao X. Determination of Platinum-Group Elements and Gold in Two Russian Candidate Reference Materials SCHS-1 and SLg-1 by ICP-MS after Nickel Sulfide Fire Assay Preconcentration // *Geostandards Newsletter*. 1998. T. 22. №. 2. C. 195-197.
50. Jorge A.P.S., Enzweiler J., Shibuya E.K., Sarkis J.E.S., Figueiredo A.M.G. Platinum-Group Elements and Gold Determination in NiS Fire Assay Buttons by UV Laser Ablation ICP-MS // *Geostandards Newsletter*. 1998. V. 22(1). P. 47-55.
51. Sun Y., Sun M. Nickel sulfide fire assay improved for pre-concentration of platinum group elements in geological samples: a practical means of ultra-trace analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analyst*. 2005. V. 130. №. 5. P. 664-669.
52. Vanhaecke, F., Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Balcaen, L., Koch, K. R., McIntosh, K.. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004. V. 19(5). P. 632-638.
53. Vanhaecke, F., Resano, M., Koch, J., McIntosh, K., Günther, D.. Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry analysis of a heavy metallic matrix: Determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010. V. 25(8). P. 1259-1267.
54. Compernelle, S., Wambeke, D., De Raedt, I., Vanhaecke, F.. Evaluation of a combination of isotope dilution and single standard addition as an alternative calibration method for the determination of precious metals in lead fire assay buttons by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012. V. 67. P. 50-56.
55. Compernelle, S., Wambeke, D., De Raedt, I., Kimpe, K., Vanhaecke, F.. Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: automotive exhaust catalysts as an example // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26(8). P. 1679-1684.

56. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., McIntosh, K. S., Hinrichs, J., Deconinck, I., Vanhaecke, F. Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006. V. 21(9). P. 899-909.
57. Barefoot R.R.. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998 V. 13. P. 1077-1084.
58. Колосова Л.П. Сокращенный свинцовый королек коллектор благородных металлов. // *Заводская лаборатория*. 1982. Т.48, № 7 С.8-15.
59. Васильева А.А., Корда Т.М., Торгов В.Г., Татарчук А.Н. Пробирно-экстракционное концентрирование платиновых металлов при анализе продуктов сложного состава // *Журнал аналитической химии*. 1991. Т. 46. №7. С. 1293-1300
60. Раковский Э.Е., Здорова Э.Н., Кулигин В.И. Комбинированные методы определения благородных металлов, основанные на пробирном концентрировании в свинцовый королек // *Заводская лаборатория*. 1982. Т.48. № 8. С.11-12.
61. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Новацкая Н.В. Химико-спектральное определение платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в природных и промышленных материалах с использованием пробирного концентрирования свинцом и неполного купелирования // *Журнал аналитической химии*. 1984. Т. 39. № 8. С. 1469-1474
62. Колосова Л.П., Новацкая Н.В., Рыжова Р.И., Аладышкина А.Е. Атомно-абсорбционное (в пламени и графитовой печи) определение платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в природных и промышленных материалах с использованием пробирного концентрирования свинцом и неполного купелирования // *Журнал аналитической химии*. 1984. Т. 39. № 8. С. 1475-1481
63. Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М., Бакланов А.Н. Пробирно-атомно абсорбционное определение содержания благородных металлов в ру-

- дах с использованием ультразвука при разложении проб // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 9. С. 929-932
64. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А. Пробирно-вакуумное концентрирование микро- и наногаммовых количеств осмия // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 4. С. 689-94
65. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов: Пер. с англ. – Мир, 1969. С. 218
66. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А., Копылова Т.Н. Одновременное атомно-эмиссионное определение Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os и Au в пробирно-вакуумном концентрате // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 7. С. 1386-1390.
67. Артемьев О.И., Степанов В.М., Терехович С.Л., Каратаев Б.М. Микропробирное концентрирование благородных и сопутствующих элементов // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 91-100
68. Wall S. G., Chow A. The determination of losses in the fire assay of gold: Part I. Cupellation and parting losses // Analytica Chimica Acta. 1974. Т. 69. №. 2. С. 439-450.
69. Hall G.E.M., Pelchat J.C.. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire assay-ICP mass spectrometry // Chemical Geology. 1994. V.115. P. 61-72.
70. Wall S. G., Chow A. The determination of losses in the fire assay of gold: Part II. Losses in the complete assay and application of optimal procedures // Analytica Chimica Acta. 1974. Т. 70. №. 2. С. 425-438.
71. Mit'kin V. N. Fluorine oxidants in the analytical chemistry of noble metals // Journal of analytical chemistry. 2001. Т. 56. №. 2. С. 100-122.
72. Mitkin V. N. Gold and Platinum-Group Element Analysis of Geochemical and Platinum Reference Materials Using Fluoroxidation Decomposition //Geostandards Newsletter. 2000. Т. 24. №. 2. С. 157-170.

73. Земсков С.В., Митькин В.Н., Торгов В.Г., Глинская А.Н. Окислительное фторирование при вскрытии и анализе золотосодержащих материалов // журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 38-41
74. Митькин В.Н., Васильева А.А., Корда Т.М., Земсков С.В., Торгов В.Г., Татарчук А.Н. Разложение проб жидкофазным окислительным фторированием трифторидом брома при анализе на благородные металлы // Журнал аналитической химии. 1989. Т.44. №.9. С. 1589-1593.
75. Ригин В.И. Атомно-флуоресцентное определение платиновых металлов разложением проб фтором // Журнал аналитической химии. 1984. Т.39. №.4. С. 648-653.
76. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. Application of fluoroxidants for the decomposition and analysis of platinum metals and gold in black shale ores // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1999. Т. 365. №. 4. С. 374-376.
77. Tsimbalis V.G., Anoshin G.N., Mitkin V.N., Razvorotneva L.I., Golovanova N.P. Observations on New Approaches for the Determination of Platinum-Group Elements, Gold and Silver in Different Geochemical Samples from Siberia and the Far East // Geostandards Newsletter. 2000. Т. 24. №. 2. С. 171-182.
78. Митькин В.Н., Земсков С.В., Заксас Б.И., Петрова Е.А., Курский А.Н. Анализ шлиховой платины методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 1991. Т.46. №.12. С. 2416-2422.
79. 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 Part B: Atomic Spectroscopy. 2003. Т. 58. №. 2. С. 297-310.
80. 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 Т.58. №.1. С. 22-33

81. 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 Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003. T. 58. №. 2. C. 311-328.
82. Mitkin V.N. Khanchuk A.I., Likhoidov G.G., Zayakina S.B., Galizky A.A., Tsimbalist V.G.. Study of reference sample candidate for the noble metal contents (PGM, Au, Ag) in a graphitized rocks // *Doklady Earth Sciences*. 2009. T. 424. №. 1. C. 133-138.
83. Perry, B. J., Speller, D. V., Barefoot, R. R., & Van Loon, J. C. A large sample, dry chlorination, ICP-MS analytical method for the determination of platinum group elements and gold in rocks // *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*. 1993. V. 38, P. 131–136.
84. Беляев В.Н., Владимирский И.Н., Колинина Л.Н., Ковалев Г.Г., Кузнецов Л.Б., Ширяева О.А. Вскрытие платиносодержащих материалов хлорированием в замкнутых системах // *Журнал аналитической химии*. 1985. Т.40. №.1. С. 135-140.
85. B.J. Perry, D.V. Speller, R.R. Barefoot, J.C. Van Loon. Detection of noble-metal depletion in layered mafic intrusions - a potential aid to exploration for platinum-group element deposits // *Chemical geology*, 1995. V. 124(1-2), P. 47-53
86. Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // *Analytical sciences*. 2002. T. 18. №. 7. C. 737-750.
87. Chung Y. S., Barnes R. M. Determination of gold, platinum, palladium and silver in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after poly (dithiocarbamate) resin pre-treatment // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1988. T. 3. №. 8. C. 1079-1082.
88. Choi K.S. Lee C.H., Park Y.J., Joe K.S., Kim W.H. Separation of gold, palladium and platinum in chromite by anion exchange chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis // *Bulletin-korean chemical society*. 2001. T. 22. №. 8. C. 801-806.

89. Gueddari K., Piboule M., Amossé J. Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the Iherzolitic massifs of the Bético-Rifean range (Ronda and Beni Bousera) // *Chemical Geology*. 1996. T. 134. №. 1. C. 181-197.
90. Jin X., Zhu H. Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2000. T. 15. №. 6. C. 747-751.
91. Perry B. J., Barefoot R. R., Van Loon J. C. Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1995. T. 14. №. 8. C. 388-397.
92. Enzweiler J., Potts P.J., Jarvis K.E.. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation // *Analyst*. 1995 V. 120. P. 1391-1396.
93. Qi L., Zhou M. F., Wang C. Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004. T. 19. №. 10. C. 1335-1339.
94. Pohlandt C. The extraction of noble metals with n-octylaniline // *Talanta*. 1979. T. 26. №. 3. C. 199-206.
95. Dai X., Koeberl C., Fröschl H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration // *Analytica Chimica Acta*. 2001. T. 436. №. 1. C. 79-85.
96. Enzweiler J., Potts P. J. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: an investigation of low recoveries // *Talanta*. 1995. T. 42. №. 10. C. 1411-1418.
97. Wu Y. Jiang Z., Hu B., Duan J. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium,

and platinum using chelating resin YPA 4 as both extractant and chemical modifier // *Talanta*. 2004. Т. 63. №. 3. С. 585-592.

98. Potts P.J. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. London: Blackie and Sons, 1987, 622 p.

99. Hall G.E.M., Vaive J.E., Coope J.A., Weiland E.F. Bias in the analysis of geological materials for gold using current methods // *Journal of Geochemical Exploration*. 1989. V. 34 (2), P. 157-171.

100. Akatsuka K., Hoshi S., McLaren J.W., Berman S.S.. Ion-exchange separation of nanogram platinum in environmental dust samples for isotope-dilution ICP-MS // *Bunseki Kagaku*. 1994. V. 43(1), P. 61-66

101. Gupta J.G.S., Gregoire D.C.. Determination of Ruthenium, Palladium and iridium in 27 international reference silicate and iron-formation rocks, ores and related materials by isotope-dilution inductively-coupled plasma mass-spectrometry // *Geostandards Newsletter*. 1987. V. 13. P.197-204

102. Gowing C.J.B., Potts P.J. Evaluation of a rapid technique for the determination of precious metals in geological samples based on a selective aqua regia leach // *Analyst*. 1991. V. 116. P. 773–779.

103. Li C., Chai C., Mao X., Ouyang H. Chemical speciation study of platinum group elements in geological samples by stepwise dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytica chimica acta*. 1998. Т. 374. №. 1. С. 93-98.

104. Кузьмин Н.М., Кубракова И.В., Пуховская В.М., Кудинова Т.Ф. Ускоренное определение благородных металлов, в некоторых рудах, продуктах их переработки и катализаторах методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной (с индуктивно-связанной плазмой) спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. 1994. Т.49. №2. С.199-208

105. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филиппченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // *Аналитика и контроль*. 2010. Т.14. №.1. С.16-24

106. Gong B., Liu Y., Li J., Lin T. Comparison of chemical modifiers used for the determination of gold in ores by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica chimica acta*. 1998. T. 362. №. 2. С. 247-251.
107. Gupta J.G.S. Determination of trace and ultra-trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium // *Talanta*. 1989. T. 36. №. 6. С. 651-656.
108. Kovalev I.A. Bogacheva L.V., Tsysin G.I., Formanovsky A.A., Zolotov Y.A. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores // *Talanta*. – 2000. T. 52. №. 1. С. 39-50.
109. Цимбалист В.Г., Разворотнева Л.И., Аношин Г.Н., Юсупов Т.С. О проблеме растворения хромитов при определении элементов платиновой группы // *Журнал аналитической химии*. 1999. Т.54. №10. С.1031-1036.
110. Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. Some observation on the determination of gold and the platinum-group elements in black shales // *Geostandards Newsletter*. 2000. V.24. №.2. P. 227-240
111. Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuz`min N.M., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Determination of low levels of platinum group metals: newsolutions // *Analytica chimica acta*. 1996. T. 334. №. 1. С. 167-175.
112. Rubeska I., Koreckova J., Weiss D. Determination of Au and Pd in Geological Materials by Atomic Absorption After Extraction With Dibutyl Sulfide // *Atomic Absorption Newsletter*. 1977. T. 16. №. 1. С. 1-3.
113. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography // *Chemical Geology*. 1997. V. 143. P. 27-42.
114. Wei-min Y., Zhe-ming N. The possibility of standardless analysis in graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of gold in geological

samples // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1996. T. 51. №. 1. C. 65-73.

115. Kubrakova I. V. Myasoedova G.V., Shumskaya T.V., Zakhartchenko E.A., Kudinova T.F. A new approach to the determination of noble metals in natural and technological samples // *Mendeleev Communications*. 2003. T.13. №.6. C. 249-250.

116. Totland M.M., Jarvis I., Jarvis K.E.. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS // *Chemical Geology*. 1995. V. 124 (1). P. 21-36.

117. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E.. Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 1997. V. 122 (1). P. 19-26.

118. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Концентрирование благородных металлов комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т.62. №5. С.454-458

119. Kubrakova I. Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1997. T. 52. №. 9. C. 1469-1481.

120. Eller R. Alt F., Tölg G., Tobschall H.J. An efficient combined procedure for the extreme trace analysis of gold, platinum, palladium and rhodium with the aid of graphite furnace atomic absorption spectrometry and total-reflection X-ray fluorescence analysis // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1989. T. 334. №. 8. C. 723-739.

121. Kritsotakis K., Tobschall H.J. Determination of the Precious Metals Au, Pd, Pt, Rh and Ir in Rocks and Ores by Electrothermal Atomic Absorption-Spectrometry // *Fresenius' Z. Anal. Chem*. 1985. T. 320. №. 1. C. 15-21.

122. Qi L. Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.F., Zhong H. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. T. 26. №. 9. C. 1900-1904.

123. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Смитюк А.В. Интенсификация разложения сульфидных медно-никелевых руд с использованием низкотемпературной плазмы // Журнал аналитической химии. 2000. Т.55. №4. С. 366-370
124. Torgov V. G. Demidova M.G., Korda T.M., Kalish N.K., Shulman R.S. Extraction-atomic absorption spectrometric method for the determination of the platinum group elements and gold in copper-nickel ores using an autoclave sample decomposition technique // Analyst. 1996. Т.121. №4. С. 489-494.
125. Jankowski K., Jackowska A., Łukasiak P. Determination of precious metals in geological samples by continuous powder introduction microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon // Analytica chimica acta. 2005. Т.540. №1. С. 197-205.
126. Meisel T. Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion // Analyst. 2001. Т. 126. №. 3. С. 322-328.
127. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определения элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // Журнал аналитической химии. 2009. Т.64. №3. С. 287-291.
128. Meisel T. Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion // Analyst. 2001. Т. 126. №. 3. С. 322-328.
129. Amosse J. Determination of Platinum-Group Elements and Gold in Geological Matrices by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) after Separation with Selenium and Tellurium Carriers // Geostandards Newsletter. 1998. V. 22(1). P. 93-102.
130. Malhotra R.K., Satyanarayana K., Ramanaiah G.V. Determination of Au, Pd, Pt, and Rh in Rocks, Ores, Concentrates, and Sulfide Float Samples by ICP-

OES/FAAS After Reductive Coprecipitation Using Se as Collector // Atomic Spectroscopy. 1999. V. 20 (3). P. 92-102.

131. Данилова Ф.И., Федотова И.А., Роздухова И.А., Мясоедова Г.В., Антокольская И.И. Химико-спектральное определение благородных металлов в медно-никелевых рудах и продуктах их переработки // Журнал аналитической химии. 1978. Т.33. №11. С. 2191-2195

132. Niskavaara H., Kontas E. Reductive coprecipitation as a separation method for the determination of gold, palladium, platinum, rhodium, silver, selenium and tellurium in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Analytica Chimica Acta. 1990. T. 231. C. 273-282.

133. Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В, Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразидиновыми группами // Журнал аналитической химии. 2000. Т.58. №6. С.611-615

134. Кубракова И.В., Абузвейда М., Кудинова Т.Ф., Шемарыкина Т.П., Кузьмин Н.М. Концентрирование палладия и родия на сорбенте ПОЛИОРГС IV в высокочастотном поле и последующий электротермический атомно-абсорбционный анализ концентратов // Журнал аналитической химии. 1989. Т.44. №10. С.1793-1798

135. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Кудинова Т.Ф. Особенности атомно-абсорбционного определения благородных металлов при непосредственном внесении органических сорбентов в графитовую печь // Журнал аналитической химии. 1987. Т.42. №1. С.126-131

136. Myasoedova G.V. Zaharchenko E.A., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V., & Nikashina V.A. Sorption preconcentration of platinum-group metals with filled fibrous POLYORGS sorbents // Journal of Analytical Chemistry. 2004. T. 59. №. 6. C. 536-540.

137. Myasoedova G.V. POLYORGS as complexing sorbents for preconcentration of trace metals // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1991. T. 341. №. 10. C. 586-591.

138. Kubrakova I.V. Effect of microwave radiation on physicochemical processes in solutions and heterogeneous systems: applications in analytical chemistry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2000. Т. 55. №. 12. С. 1113-1122.
139. Кузьмин Н.М., Кубракова И.В., Дементьев А.В., Мясоедова Г.В. СВЧ-излучение как фактор интенсификации концентрирования. Сорбция платины (IV) и родия (III) на сорбенте ПОЛИОРГС XI-н // *Журнал аналитической химии*. 1990. Т.45. №.1. С. 46-50
140. Mokhodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation // *Journal of Analytical Chemistry*. 2007. Т. 62. №. 5. С. 406-410.
141. Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. Microwave heating for enhancing efficiency of analytical operations (Review) // *Inorganic Materials*. 2008. Т. 44. №. 14. С. 1509-1519.
142. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Динамическое сорбционное концентрирование веществ в аналитической химии // *Журнал аналитической химии*. 2003. Т.58. №.7. С. 687-688
143. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т.66. №.11. С. 1135-1143
144. Chassary P. Vincent T., Marcano J.S., Macaskie L.E., Guibal E. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives // *Hydrometallurgy*. 2005. Т. 76. №. 1. С. 131-147.
145. Godlewska-Żyłkiewicz B. Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003. Т. 58. №. 8. С. 1531-1540.
146. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS // *Chemical Geology*. 2000. Т. 165. №. 1. С. 87-107.

147. Kovacheva P., Djingova R. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2002. T. 464. №. 1. C. 7-13.
148. Narayana B., Gajendraprasad M.R., Bhatt K.S. Complexometric determination of palladium(ii) using thiocarbohydrazide as a masking reagent // *Journal of the Indian Chemical Society*. 1998. V.75. P. 112-113.
149. Zabeen R., Rezaei B., Purohit D.N.. Spectrophotometric Methods for the Determination of Palladium: A Review // *Reviews in Analytical Chemistry*. 1991. V.10. P. 115-340
150. Pillai A.R., Ouseph P.P., Ramachandran K.K., Rao T.P. Spectrophotometric determination of trace amounts of palladium (II) using iodide and rhodamine 6G // *Indian journal of chemistry*. 1997. V.36. P. 342-343.
151. Qu B.. Recent developments in the determination of precious metals. A review // *Analyst*. 1996. V. 121. P. 139-161.
152. Eddy B. T., Stuckenberg B. L., Pansi G. X-ray fluorescence and fire-assay collection: useful partners in the determination of the platinum-group elements // *Advances in X-Ray Analysis*. 1990. T. 34. C. 277-283.
153. Фролова М.М., Голентовская И.П., Смагунова А.Н., Морозова В.Д., Трофимов Б.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение серебра и золота в продуктах цветной металлургии. // *Заводская лаборатория*. 1990. Т. 56. № 8. С.33-35
154. Beamish F.E., Van Loon J.C., *Analysis of Noble Metals; Overview and Selected Methods*. New York: Academic Press, 1977. 326 p.
155. Willis J. B. Atomic absorption spectrometric analysis by direct introduction of powders into the flame // *Analytical Chemistry*. 1975. T. 47. №. 11. C. 1752-1758.
156. Kürfurst U. *Solid sample Analysis. Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP*. Berlin: Springer – 1998. P.115.

157. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид К.Г. Гребнева О.Н., Золотов Ю.А. Разложение проб при определении платиновых металлов в углеродных породах. // Журнал аналитической химии. 1997. Т.52. №2. С. 150-153.
158. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хайбуллин Р.Р., Ирисов Д.С., Садыков М.Ф. Модернизация атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА-915 для выполнения анализа горных пород и донных отложений в виде суспензий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т.80. №2. С.12-17
159. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Атомно-абсорбционное определение золота серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. №4. С.414-422
160. Welz B. High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry // Analytical and bioanalytical chemistry. 2005. Т. 381. №. 1. С. 69-71.
161. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Okruss M., Radziuk B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: a historical perspective // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2006. Т. 61. №. 9. С. 1015-1030.
162. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008, Т. 12. № 3-4. С.64-92
163. Hoffman E.L. Instrumental neutron activation in geoanalysis // Journal of Geochemical Exploration. 1992. Т. 44. №. 1. С. 297-319.
164. Parry S.J.. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis // Journal of Geochemical Exploration. 1992. V. 44. P. 321-349.
165. Artem'ev O.I.. Metal extraction in activation analysis // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1993. V. 173. P. 125-135.
166. Hoffman E. L. Instrumental neutron activation analysis as an analytical technique for gold exploration // Journal of Geochemical Exploration. 1989. Т. 32. №. 1. С. 301-308.

167. Ballhaus C., Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex // *Journal of Petrology*. 2000. T. 41. №. 4. С. 545-561.
168. Garbe-Schönberg C. D., McMurtry G. M. In-situ micro-analysis of platinum and rare earths in ferromanganese crusts by laser ablation-ICP-MS (LAICPMS) // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 1994. T. 350. №. 4-5. С. 264-271.
169. Jakubowski N., Moens L., Vanhaecke F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998. T. 53. №. 13. С. 1739-1763.
170. Daskalova N., Boevski I. Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1999. T. 54. №. 7. С. 1099-1122.
171. Petrova P. Velichkov S., Velitchkova N., Havezov I., Daskalova N. Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010. T. 65. №. 2. С. 130-136.
172. Randolph N. G. Precious metals // *Pure and applied chemistry*. 1993. T. 65. №. 12. С. 2411-2416.
173. Binek B. Szintillations spektral analysator fur Aerosol teilchen // *Staub*. 1960. V. 20. P. 184-185
174. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. – Иркутск: Сиб ГЕОХИ, 1993. – 69 с.
175. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М:Наука, 1980. – 160 с.
176. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужнова М.А. Сцинтилляционный метод спектрального анализа Та и Nb в рудах // *Заводская Лаборатория*. 1963. T. 29, № 7. С. 124- 129

177. Паничев Н.А., Туркин Ю.И. Спектральный анализ порошковых проб в пламени с использованием сцинтилляционного метода регистрации // Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. 12, № 2. С. 213-216.
178. Паничев Н.А., Прудников Е.Д., Татти А.В., Туркин Ю.И. Применение сцинтилляционного способа регистрации для атомно-абсорбционного анализа аэрозолей // Журнал прикладной спектроскопии. 1975. Т. 12, № 3. С. 391-395
179. Прокопчук С.И., Туговик Г.И. Установление крупности золота с помощью СЭС-анализа // Разведка и охрана недр. 1984. № 2. С. 24-27
180. Агеенко Е.Б., Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Морозов В.Н., Попялковская Л.К. Сцинтилляционные измерения содержания и гранулометрического состава тонкодисперсного золота в рудах // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, №12. С. 1296-1303.
181. Аполицкий В. Н. Интегрально-сцинтилляционный спектральный элементно-фазовый метод исследования вещества // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. №. 7. С. 11-17.
182. Дроков В.Г., Морозов В.Н., Разин Л.В. Атомно-абсорбционный вариант оптического сцинтилляционного анализа геолого-поисковых проб на элементы платиновой группы.// Журнал аналитической химии. 1991. Т.46, №8. С.1601-1605.
183. Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Журнал аналитической химии. 1965. Т.20. №3. С. 299-304
184. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МА-ЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.2012. Т.78. №1(II). С. 24-33
185. Бусько А.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ с многоканальным анализатором эмиссионных спектров для определения золота, серебра, платины и палладия в геохимических объектах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Бусько Александр Евгеньевич. – Иркутск, 2015. – 124 с.

186. Смирнова Е.В., Васильева И.Е., Петров Л.Л., Лончих С.В. Эффективный потенциал ионизации как характеристика влияния основы в атомно-эмиссионном анализе // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 41, №8. С. 1361-1370.
187. Патент 30433 Российская Федерация. Атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр / А.В. Бехтерев, В.А. Лабусов, В.И. Попов, А.Н. Путьмаков; заявитель и патентообладатель ООО «ВМК-Оптоэлектроника» – № 2002118918/20; заявл. 17.07.2002. опубл. 27.06.2003. Бюл. № 18.
188. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т.14. №.4. С. 201-213
189. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размеров частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т.14. №.4. С. 186-200
190. Патент 2248556 Российская федерация. Способ интегрально-сцинтилляционного спектрального анализа / Аполицкий В.Н.; заявитель и патентообладатель Аполицкий В.Н. – №2002133524/28; заявл. 15.12.2002; опубл. 20.03.2005, Бюл. №8
191. Аполицкий В.Н. Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. №. 2. С. 3-9.
192. Патент 2272277 Российская федерация. Способ интегрально-сцинтилляционного спектрального анализа вещества / Аполицкий В.Н.; заявитель и патентообладатель Аполицкий В.Н. – №2004105875/28; заявл. 01.03.2004; опубл. 20.03.2006, Бюл. №8
193. Аполицкий В. Н. Об особенностях и возможностях прямого интегрально-сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа порошковых

- проб с испарением их из кратера электрода // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №6. С. 9-14.
194. Крестьянинов А. Г. Исследование и разработка сцинтилляционного метода оптического эмиссионного спектрального анализа: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.13.18 / Крестьянинов А. Г. – Иркутск, – 1968. – 21 с.
195. Крестьянинов А.Г., Райхбаум Я.Д., Корецкая А.Д., Маркова Н.М. Сцинтилляционный способ спектрального анализа золота в рудах // Журнал прикладной спектроскопии. 1969. Т.10. №1. С. 17-21
196. Сайченко А.Н., Сайченко Л.А., Энгельшт В.С. Автоматизированное прямое определение золота в геологических пробах // Заводская лаборатория. 1987. Т.53.№2. С.28-30
197. Жеебаев Н.Ж., Силькис Э.Г. О возможности определения содержания золота в низкотемпературной плазме методами атомно-эмиссионной спектрометрии // Известия НАН КР. 2013. №3. С. 17-21
198. Жеебаев Н.Ж. Атомно-эмиссионная спектрометрия для определения содержания золота // Наука и новые технологии. 2014. №3. С. 21-24
199. Жеебаев Н.Ж. Применение сцинтилляционного метода для определения малых содержаний золота // Наука и новые технологии. 2013. №4. С. 27-31
200. Тагильцева Е.А. Прямой анализ больших навесок проб руд и продуктов их переработки на двухструйном дуговом плазматроне с применением временной развертки спектров // Труды СибАК, заочные научные конференции, 2012. – 10 с.
201. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Изучение распределения благородных металлов в частицах дисперсной пробы // Материалы VIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2007. С 30-35
202. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. С. 100-106

203. Quevauviller P. Reference materials: an inquiry into their use and prospects in Europe // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1999. Т. 18. №. 2. С. 76-85.
204. McDonald I. The Need for a Common Framework for Collection and Interpretation of Data in Platinum-Group Element Geochemistry // *Geostandards Newsletter*. 1998. Т. 22. №. 1. С. 85-91.
205. Wood R. How to validate analytical methods // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1999. Т. 18. №. 9. С. 624-632.
206. Энгельшт В.С., Урманбетов К.У., Жеенбаев Ж.Ж. Двухструйный плазматрон для спектрального анализа // *Заводская лаборатория*. 1976. Т. 42. № 2. С. 174 – 176.
207. Valente S.E., Schrenk W.G. The design and some emission characteristics of an economical dc arc plasmajet excitation source for solution analysis // *Applied Spectroscopy*. 1970. Т. 24. №. 2. С. 197-205.
208. А.С. СССР №791194. Устройство для зажигания дуг двухструйного плазматрона / Энгельшт В.С., Коनावко Р.И., Тагильцев А.П. (Институт физики и математики АН Киргизской ССР) №2800674 // зарегистрировано 21.08.1980
209. Тагильцев А.П. Спектральный и химико-спектральный методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного плазматрона. Дис. канд. техн. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. 1986
210. Черевко А.С., Пикалов В.В., Тагильцев А.П. Изучение температурного поля плазменной струи двухструйного плазматрона // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1983. Т.33. №.3. С. 497-499.
211. Юделевич И.Г., Черевко А.С., Тагильцев А.П. Спектральный анализ геологических проб с использованием двухструйного плазматрона // *Известия СО АН СССР. Серия хим. наук*. 1981. №2. С. 80-86
212. Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А. Экспрессное определение микроэлементов в растительных образцах с использованием дугового плазматрона // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. Т. 8. С. 135–137.

213. Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Бортникова С.Б., Герасимов В.А., Сапрыкин А.И. Экспрессное атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в почвах с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 637–642.
214. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, № 3. С. 254-260
215. 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. Т.54. №.8. С. 877-884
216. 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
217. Урманбетов К., Таштанов Р.А., Жеенбаев Ж.Ж. Усовершенствованный двухструйный плазматрон и его возможности в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Аналитика и контроль. 2005. Т.9. №.1. С. 89-94
218. Таштанов Р.А., Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж. Оптимизация параметров усовершенствованного двухструйного плазматрона для анализа порошковых проб // Журнал аналитической химии. 2006. Т.61. №.6. С. 625-631
219. Патент 2298889 Российская федерация, МПК H05 B7/18. Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа / Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С.; заявитель и патентообладатель ООО «ВМК-Оптоэлектроника» – №2006105035/28; заявл. 17.02.2006; опубл. 10.05.2007, Бюл. №13
220. Митькин В.Н., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Заякина С.Б. Изучение кандидата в стандартные образцы состава благородных металлов (МПГ, Au, Ag) графитизированных пород // Доклады РАН. 2009. Т.424. №.3. С. 380-384

221. Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М., 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
222. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Митькин В.Н., Миронов А.Г. Возможности новой универсальной установки для атомно-эмиссионного анализа дисперсных природных и техногенных проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.71. Специальный выпуск. С. 73-79
223. Заякина С.Б. Аношин Г.Н. Определение бора в геологических пробах атомно-эмиссионным спектральным методом с применением дугового двухструйного плазматрона // Аналитика и контроль. 2010. Т.2. №.1. С. 1-8
224. Таштанов Р.А., Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж. Оптимизация параметров усовершенствованного двухструйного плазматрона для анализа порошковых проб // Журнал аналитической химии. 2006. Т.61. №.6. С. 625-631
225. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Таштанов Р.А. Прямое спектральное определение тяжелых токсичных металлов в почве // Аналитика и контроль. 2000. Т.4. №.4. С. 380-385
226. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Доржуева Г.Ж. Исследование и оптимизация параметров установки «Нур», созданной на базе двухструйного плазматрона для анализа растворов // Аналитика и контроль. 1999. Т.3. №.4. С. 29-33
227. Тагильцева Е.А. Выбор режима работы двухструйного дугового плазматрона для атомно-эмиссионного анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. №.9. С. 22-28
228. Черевко А.С., Юделевич И.Г., Попова В.П., Тагильцев А.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона // Журнал аналитической химии. 1988. Т.43. №.3. С. 426-433

229. Тагильцева Е.А. Исследование влияния режима работы двухструйного дугового плазматрона на температуру и электронную концентрацию плазмы // Научные ведомости БулГУ. 2012. Т.27. №.11. С.197-206.
230. Заякина С.Б. Засыпкин Н.М., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Параметры плазмы двухструйного дугового плазматрона, применяемого для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых геохимических образцов // 4-1 Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазموхимии: Сб. материалов. – Иваново. 2005. Т.2. С. 543-547
231. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Многофакторное планирование эксперимента при выборе оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного анализа с применением дугового двухструйного плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т.77. №.3. С. 66-70
232. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Дуговой двухструйный плазматрон в аналитической спектрометрии. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2013. 268 с.
233. Жеенбаев Ж.Ж., Чылымов А. Исследование потока плазмы двухструйного плазматрона. Фрунзе: Илим. 1985. 36 с.
234. Лабусов В.А. Приборы и комплексы компании ВМК-Оптоэлектроника для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81. №1 (II). С. 12-21
235. Видюк М.В., Герасимов В.А., Лабусов В.А., и др. Спектральный комплекс для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб – ДДП-спектрометр / Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск. 2006. С. 67-69
236. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(II). С. 7-13.
237. Лабусов В.А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т.74. №.4. С. 21-29

238. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. 2005. Т.9. №4. С. 110-115.
239. Лабусов В.А. Многокристальные сборки линеек фотодиодов для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. Специальный выпуск. С. 13-17
240. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. Специальный выпуск. С. 7-12
241. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т.77. №6. С. 21-25
242. Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1(II). С. 108-113.
243. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семенов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. № 1 (II). С. 69-74.
244. Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. №7. С 38-43.
245. Семенов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Алгоритм обработки последовательности спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. №1. С 135-142.

246. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 289 с.
247. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 340 с.
248. ОСТ 41-08-212-04 Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2004. 24 с.
249. Русанов А.К., Сердобова Л.И. О Влиянии состава и дисперсности проб на результаты спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дуги // Журнал прикладной спектроскопии. 1971. Т. 14. Вып. 6. С. 963.
250. Черевко А.С., Юделевич И.Г., Попова В.П., Тагильцев А.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона // Журнал аналитической химии. 1988. Вып. 3. С. 426.
251. Заякина С.Б., Леснов Ф.П., Аношин Г.Н., Шевко А.Я., Гора М.П., Новоселова С.Г. Эксперименты по сорбированию благородных металлов из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов // Металлогения древних и современных океанов. 2012. № 18. С. 74-78.
252. Разин Л. В. Нетрадиционный перспективный минерально-сырьевой источник платиновых металлов и золота – производные современного вулканизма Курило-Камчатского пояса // IV Международный форум-симпозиум «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ». СПб, 1996б. С. 16.
253. Разин Л. В. Единственный возобновляемый природный источник платиновых металлов и золота в продуктах современного вулканизма Курило-Камчатской гряды // VI Международный горно-геологический форум «Природные ресурсы стран СНГ». СПб, 1998. С. 29–30.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Сапрыкину Анатолию Ильичу за постановку задачи, помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

д.т.н. Лабусову Владимиру Александровичу, Веряскину Александру Фёдоровичу и Дзюбе Анатолию Александровичу (ИАиЭ СО РАН) за техническую помощь, установку и наладку оборудования.

Научному консультанту д.т.н. Заякиной Светлане Борисовне (ИГМ СО РАН) за помощь при выполнении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за помощь, поддержку и обсуждение работы.