

На правах рукописи

КУПЦОВ Алексей Владимирович

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

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор технических наук, главный научный сотрудник
Сапрыкин Анатолий Ильич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник
Зуев Борис Константинович
ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Николаева Ирина Викторовна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Защита состоится «19» декабря 2018 года в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «23» октября 2018г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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.

В геологических объектах ЭПГ и Au находятся в различных по размеру и составу минеральных фазах (самородные металлы, интерметаллиды и т.д.). Для определения благородных металлов (БМ) в объектах различной природы применяют методы атомно-эмиссионной спектроскопии, масс-спектрометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгенофлуоресцентный анализ. Основные проблемы при определении ЭПГ независимо от аналитического метода – это низкие концентрации и отсутствие сертифицированных образцов сравнения для контроля качества. 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 методами пробирной плавки, галогенирования разложение в микроволновой печи или автоклаве. 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. 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 концентрации этих элементов, как правило, очень низкая (кларки в земной коре составляют 10^{-2} - 10^{-3} г/т, при этом содержание в геологических объектах составляет от 10^{-4} г/т и менее в магматических ультраосновных и основных породах, увеличиваясь на порядки в продуктах дифференциации пород до долей и единиц г/т 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 наиболее перспективных методов является сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии

(САЭС) с использованием в качестве источника возбуждения спектров двухструйного дугового плазмотрона (ДДП). Метод ДДП-САЭС является вариантом метода дуговой САЭС, впервые предложенным Райхбаумом. Плазмотрон является мощным (до 15 кВт), стабильным и высокотемпературным источником возбуждения спектров, с относительно низким влиянием матрицы на аналитический сигнал, что позволяет понизить пределы обнаружения.

Цель работы. Оценка аналитических возможностей сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на новом спектральном комплексе, включающем ДДП «Факел» и спектрометр «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» 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 с добавкой щелочного гранита при построении 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 «Факел» 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 добиться пределов обнаружения на уровне 10^{-3} - 10^{-2} г/т.

- Разработана и экспериментально обоснована технология сцинтилляционного анализа порошковых проб с применением ДДП: предложены способы выделения полезного аналитического сигнала БМ и учета фона для измерения интенсивности импульсов частиц БМ.

– 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 спектрального комплекса, состоящего из ДДП «Факел» и Спектрометра «Гранд», оснащенного новой высокочувствительной фотодиодной линейкой с временным разрешением (до 3 мс) и повышенным отношением сигнал/шум, 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 (пределы обнаружения определяемых концентраций, правильность, повторяемость). Определены нижние границы определяемых концентраций Au, Ag, Pd и Pt. Получены пределы обнаружения на уровне 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 горных породах, перемолотых печатных платах, сорбентах и отходах 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 «Факел» 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, обеспечивающие достижение низких пределов обнаружения Ag, Au, Pd и Pt;

– 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;

– результаты оценки влияния элементов матрицы на результаты количественного определения Au, Ag, Pd и Pt и способы их устранения;

– метрологические характеристики 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 также 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 конференция 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 российских 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором приводится информация о распространении Au, Ag, Pd и Pt в земной коре, основных минералах. БМ могут находиться в земной коре, как в виде самородных микроскопических частиц, так и в составе различных минералов. Au и Ag концентрируются в сульфидных, силикатных и алюмосиликатных минералах. ЭПГ находятся в сульфидных минералах, хромитах, теллуритах, селенидах, арсенидах и антимонитах, в то время как силикатные материалы, как правило, не содержат ЭПГ.

Рассмотрены методы определения Au, Ag, Pd и Pt в горных породах, рудах и продуктах их переработки, промышленных объектах и вторичном сырье. Наиболее распространенными инструментальными методами определения БМ в геологических и промышленных объектах являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС).

Метод ИСП-АЭС характеризуется низким фоновым сигналом, высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном. Высокая температура плазмы (до 8000 К) определяет относительно низкое влияние компонентов матрицы. Градуировочные графики являются линейными в диапазоне по меньшей мере 3-4 порядка. Основным недостатком метода, особенно в случае геологических объектов, являются спектральные помехи. На результаты определения БМ оказывают влияние такие элементы как Al, Fe, Cu, Ni, Ca, Mg, Mn, Ti и др. В этом случае необходимо использовать сильную степень разбавления раствора, что приводит к повышению пределов обнаружения.

Преимуществом метода ИСП-МС является более простой спектр по сравнению с ИСП-АЭС, широкий динамический диапазон (6-8 порядков) и отличные пределы обнаружения в растворах (обычно 10^{-10} - 10^{-8} %). Основным ограничением являются матричные влияния в случае легких элементов (до 80 а.е.м.) и сильное влияние высоких концентраций солей

в растворе. Это приводит к необходимости сильного разбавления растворов, что повышает пределы обнаружения элементов примесей.

Метод ЭТА-ААС имеет абсолютные пределы обнаружения сопоставимые с ИСП-МС и зачастую применяется в качестве дополнения к методу ИСП-АЭС при определении наиболее летучих элементов – Au и Pd. Метод также подвержен матричным и спектральным помехам, однако, основным недостатком метода по сравнению с ИСП-АЭС и ИСП-МС является одноэлементность.

Из-за низких содержаний БМ и сильного влияния матрицы, анализ геологических объектов напрямую (без растворения) часто затруднен и требуется дополнительная химическая пробоподготовка образцов, для количественного определения БМ этими инструментальными методами. Обычно применяют пробирную плавку, галогенирование, микроволновое и автоклавное разложение с последующей сорбцией, экстракцией или осаждением.

Пробирная плавка заключается в сплавлении образцов с флюсом, в результате чего БМ входят в фазу коллектора, обычно свинца или сульфида никеля, из которого они впоследствии могут быть выделены для анализа. Преимуществом таких методик является простота, количественное выделение БМ и полное отделение от матрицы. К недостаткам стоит отнести высокий расход реагентов и необходимость тщательного выбора состава флюса и высокое значение контрольного опыта. Пределы обнаружения обычно составляют 10^{-4} - 10^{-2} г/т.

Альтернативой пробирной плавке является галогенирование, в особенности окислительное фторирование. 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. Пределы обнаружения обычно составляют 10^{-3} - 10^{-2} г/т. Одним из основных недостатков метода является возможность образования нерастворимых осадков, приводящая к потере ЭПГ и Au и загрязнению пробы.

Методики с микроволновым разложением применяются для анализа образцов различного происхождения: сульфидных медно-никелевых руд, стандартных образцов состава, углеродистых материалов и тд. Растворение проводят в смесях кислот HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 . Однако, не всегда удается добиться полного перевода пробы в раствор. Поэтому кислотное разложение часто применяют в комплексе с другими методами, например, после пробирной плавки.

Альтернативой вышеперечисленным методам являются чувствительные инструментальные методы, позволяющие определять БМ в твердых образцах с минимальной пробоподготовкой. Одним наиболее перспективных методов является метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС), пределы обнаружения которого при прямом анализе геологических объектов достигают $n \cdot 10^{-3}$ г/т. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия основана на счете числа и интенсивности вспышек определяемого элемента при вдувании порошковой пробы в источник возбуждения спектров. Впервые сцинтилляционный способ спектрального анализа был применен Бинекон Б. в 1959 году для определения ряда элементов в аэрозолях. Дальнейшее развитие метод получил в работах Райхбаума Я.Д. и Прокопчука С.И. Метод наиболее эффективен при регистрации аналитов, находящихся в пробе в виде дискретных частиц и тем эффективнее, чем более неоднородно распределение аналита в пробе. Однако, ввиду отсутствия серийного производства приборов, позволяющих проводить САЭ анализ, метод не получил широкого применения. В настоящее время, в связи с развитием современных систем регистрации и обработки спектров и появлением новых источников возбуждения, таких как двухструйный дуговой плазмотрон, метод получил новый толчок к развитию.

Из литературного обзора можно сделать следующие выводы: развитие методов прямого определения Au, Ag, Pd и Pt в объектах различной природы является важной практической задачей, и использование ДДП в качестве источника возбуждения спектров при САЭА позволит существенно расширить аналитические возможности метода.

Во *второй главе* описана экспериментальная часть работы. Приведены характеристики оборудования и программного обеспечения, объектов исследования и стандартных образцов, используемых в работе. Работу проводили на спектральном комплексе, состоящем из спектрометра «Гранд», оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров с временным разрешением до 3 мс. В качестве источника возбуждения спектров использовали ДДП мощностью до 15 кВт, позволяющий проводить прямой анализ порошкообразных объектов различной природы. Для регистрации и обработки спектров использовали ПО «Атом 3.3». Программа позволяет проводить настройку параметров анализа, таких как: время экспозиции, скорость пробоподачи, параметры вычисления фона, поиска линий и т.д. Для обработки сцинтилляционных спектров использовали встроенные в программу алгоритмы, предварительно проведя настройку (задавали характерный уровень шума линейки и уровень шума точек перегиба для линий, рядом с которыми находятся интенсивные мешающие линии и т.д.).

Оптимизация условий возбуждения и регистрации САЭС спектров

1. Выбор оптимальной скорости подачи проб.

Скорость поступления пробы в плазму (масса пробы, поступающая в плазму за 1 с) зависит от скорости движения устройства пробоподачи и характеристик исследуемой пробы. При этом выбирали такую скорость движения устройства пробоподачи, при которой достигается максимальный аналитический сигнал (число зарегистрированных частиц и суммарная интенсивность импульсов). По результатам экспериментов с использованием стандартных образцов (СО) ряда руд и минералов было установлено, что наиболее максимальное число зарегистрированных частиц и максимальная интенсивность достигаются при минимальной скорости движения устройства пробоподачи (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

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

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

2. Исследование влияния параметров плазмотрона (расход плазмообразующего и транспортирующего газа, сила тока дуги и угол между электродами) на величину аналитического сигнала БМ.

Было установлено, что уменьшение расхода плазмообразующего газа в диапазоне 3,0-4,5 л/мин приводит к увеличению аналитического сигнала и сдвигу максимума сигнала вверх по оси факела плазмотрона. Увеличение расхода транспортирующего газа от 0,75 до 0,95 л/мин приводит к незначительному росту величины аналитического сигнала. 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 $I_{л+ф} - I_{ф}$. При изменении угла между струями плазмы, максимальный аналитический

сигнал наблюдали при угле 70° . При углах 80° и 90° распределение имеет более крутой вид с четко выраженными максимумами, однако, величина сигнала падает. Для выбора оптимальных операционных параметров ДДП использовали многофакторное математическое планирование эксперимента. По результатам исследования влияния параметров плазмотрона на величину аналитического сигнала были выбраны параметры оптимизации. Такими параметрами стали высота аналитической зоны, расход плазмообразующего и транспортирующего газа и сила тока дуги. Угол между электродами имеет ограниченный оптимальный рабочий диапазон и был зафиксирован на значении 70° для упрощения процедуры оптимизации.

Многофакторное математическое планирование эксперимента (ММПЭ) включает следующие этапы:

- составление матрицы планирования и выбор начальных значений параметров;
- расчет коэффициентов уравнения регрессии, определение степени влияния параметров и их взаимного влияния;
- определение направления изменения параметров для поиска оптимальных условий;

По результатам ММПЭ были выбраны следующие условия: сила тока 95А; расход плазмообразующего газа 3.5 л/мин; транспортирующего 0.9 л/мин; положение аналитической зоны 12 мм от основания факела, угол между электродами 70° .

Оценка величины нулевого порога

Нулевой порог Pr_0 – это значение интенсивности сигнала, соответствующее сигналу от пробы, не содержащей определяемый элемент. Ввод этого параметра позволяет исключить при регистрации сцинтилляционных спектров ложные сигналы (фоновый сигнал, шумы линейки). Вид кривой выгорания и нулевой порог представлены на рис. 1.

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 элементы 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 $Pr_0 = I_{cp} + 3s$.

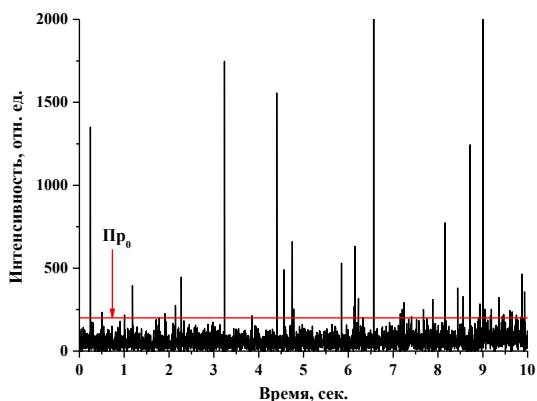


Рис. 1. Нулевой порог

Построение градуировочных графиков

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 апаитового гранита СГ-3 в соотношении 1:2. Диапазоном содержания БМ составляет $n \cdot 10^{-3} \div n \cdot 10$ г/т. На рис. 2 представлен вид градуировочных графиков, построенных по сцинтилляционным спектрам. За аналитический сигнал принимали суммарную интенсивность вспышек, сигнал которых превышает Pr_0 . Линейный диапазон градуировочных графиков составляет не менее 4-х порядков величины, среднеквадратичное отклонение градуировочного графика не превышает 0.16, угол наклона близок к 45° (рис. 2).

Высокая мощность ДДП позволяет нивелировать различие в матричном составе образцов и минеральных формах определяемых элементов. Различие в матричном составе образцов сравнения, применяемых для градуировки, и исследуемых образцов компенсировали следующим образом:

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

2. Адаптация встроенных в программу «Атом» алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров.

3. Разбавление нейтральной средой (графитовый порошок) образцов с высоким содержанием мешающих компонентов.

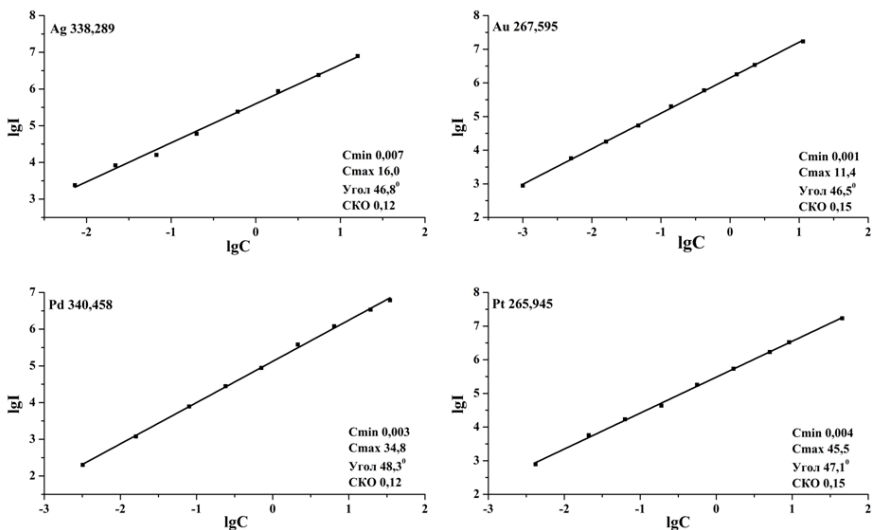


Рис. 2. Градуировочные графики

Выбор алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров для количественного химического анализа

В программе «Атом» реализовано три алгоритма обработки сцинтилляционных спектров, использующие различные математические модели для вычисления полезного аналитического сигнала и фона. Выбор алгоритма проводили индивидуально для каждого элемента путем анализа стандартных образцов состава по градуировочным графикам. Результаты анализа образцов по градуировочным графикам на основе графитового порошка приведены в табл. 2-5.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения валового содержания платины по линии Pt 265.945 нм в стандартных образцах

Стандартный образец	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

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

Стандартный образец	Au, г/г	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%.

При определении валового содержания Pd и Ag 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%.

Т а б л и ц а 4

**Результаты определения валового содержания палладия
по линии Pd 340.458 нм в стандартных образцах**

Стандартный образец	Pd, г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
		340.458	340.458	340.458
СЛг-1	0.0013±0.00026	0.0014±0.0009	0.42±0.22	1.9±1.4
СЧС-1	0.0023±0.00056	0.0031±0.0016	0.10±0.05	0.81±0.39
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.049±0.002	0.054±0.008	0.12±0.02	0.45±0.14
SARM-7	1.53±0.03	1.5±0.2	1.9±0.3	3.1±0.4
РВЗ-8	4.9±0.2	5.0±0.2	5.8±0.7	12±1
РВМ-6	6.8±0.2	6.8±0.4	7.5±0.5	19±1
РМО-5	16.0±0.4	22±6	25±3	55±5
ШТ-1	51.5±2.6	46±12	75±10	117±6

Т а б л и ц а 5

**Результаты определения валового содержания серебра
по линии Ag 338.289 нм в стандартных образцах**

Стандартный образец	Ag, г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
		338.289	338.289	338.289
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.016±0.001	0.023±0.008	0.012±0.004	0.025±0.012
СЧС-1	0.10±0.02	0.06±0.03	0.07±0.01	0.09±0.02
СЗХ-3	0.31±0.02	0.22±0.11	0.22±0.11	1.4±0.3
СЗР-4	0.36±0.01	0.46±0.10	0.46±0.2	1.0±0.2
СЛг-1	0.47±0.08	0.23±0.08	0.34±0.14	0.57±0.29
СЗР-3	0.72±0.01	1.0±0.4	1.5±0.2	2.0±0.3
РВЗ-8	1.6±0.1	1.5±0.3	3.8±0.3	4.1±0.3
СЗК-1	6.7±0.3	14±3	15±3	15±2
РВМ-6	7.0±0.3	13±1	13±1	13±1
РМО-5	22.8±0.7	33±4	34±4	34±5

Установлено, что аналитический сигнал Ag более других элементов подвержено влиянию изменения матричного состава образцов, а так же состава и температуры плазмы. Для повышения точности результатов определения Ag использовали градуировочные графики, построенные по образцам, разбавленным щелочным аптаитовым гранитом СГ-3. Это привело к увеличению точности результатов количественного определения Ag с использованием алгоритма «базовый». Результаты определения Ag в восьми из десяти образцов совпадают с аттестованными значениями с учетом доверительных интервалов (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Результаты определения валового содержания серебра по линии Ag 338.289 нм в стандартных образцах

Стандартный образец	Ag, г/т	Режим обработки спектра		
		Базовый	Расширенный	Стабильный
		338.289	338.289	338.289
РВЗ-8:СГ-3 1:99	0.016±0.001	0.014±0.005	0.018±0.005	0.035±0.015
СЧС-1	0.10±0.02	0.12±0.03	0.15±0.05	0.04±0.01
СЗХ-3	0.31±0.02	0.23±0.07	0.16±0.07	0.84±0.10
СЗР-4	0.36±0.01	0.31±0.05	0.30±0.05	0.73±0.05
СЛГ-1	0.47±0.08	0.10±0.04	0.13±0.06	0.32±0.18
СЗР-3	0.72±0.01	0.78±0.05	0.85±0.15	1.1±0.2
РВЗ-8	1.6±0.1	1.7±0.1	2.2±0.2	2.9±0.2
СЗК-1	6.7±0.3	8.0±2.0	11±2	12±2
РВМ-6	7.0±0.3	8.0±1.0	9.9±0.5	11±1
РМО-5	22.8±0.7	24±4	30±5	29±4

Изучение влияния матричных компонентов на результаты количественного определения Au, Ag, Pd и Pt

Для изучения влияния матричных компонентов 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.

По результатам исследования было установлено, что присутствие в пробах Fe в концентрации менее 10 мас. % не оказывает значимого влияния на результаты количественного определения Au, Ag, Pd и Pt (рис. 3).

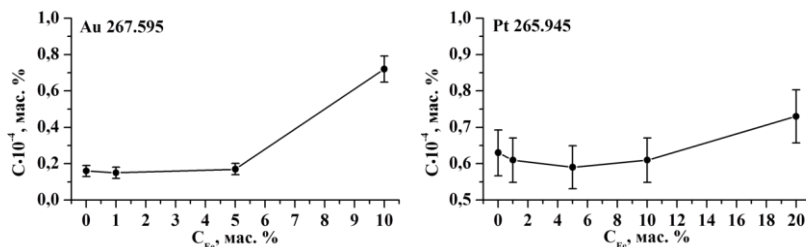


Рис. 3. Зависимость найденной концентрации Au и Pt от содержания Fe в пробе

Сильное влияние на результаты КХА оказывает присутствие в робах Cr, наиболее сильно выраженное в случае Au и Pt (при $C_{Cr} > 0,1$ мас. %), что связано с недостаточным спектральным разрешением спектрометра «Гранд». Влияние на аналитический сигнал Pd и Ag наблюдали при содержании Cr более 0,5 мас. % (рис. 4).

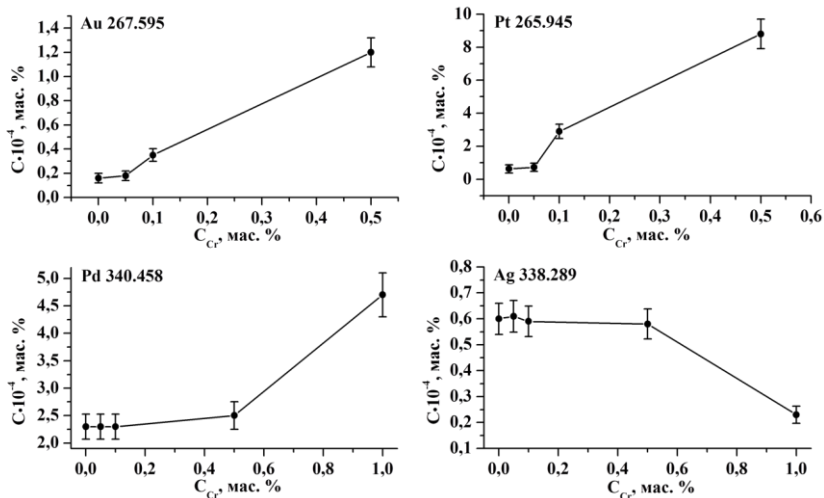


Рис. 4. Зависимость найденной концентрации Au, Pt, Pd и Ag от содержания Cr в пробе

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. 5).

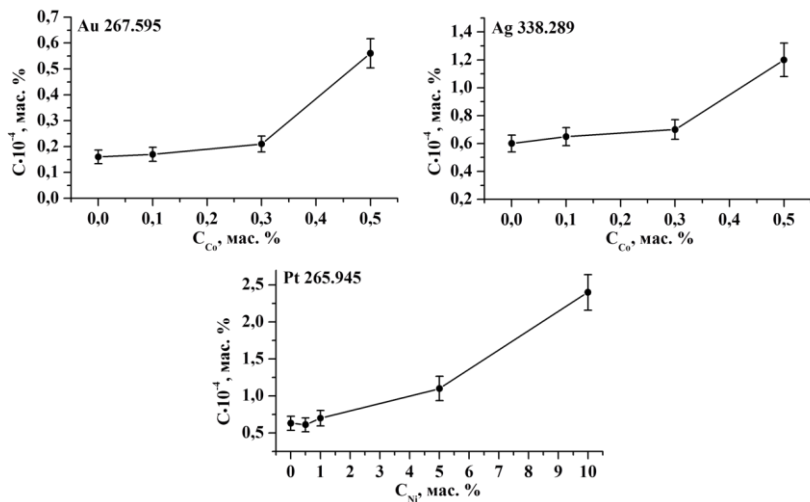


Рис. 5. Зависимость найденной концентрации БМ от содержания Co и Ni в пробе

Было установлено, что силикатная основа не оказывала влияния на результаты определения Au, Ag, Pd и Pt, а влияние Al проявлялось только в

случае Pt при концентрации более 10 мас. %. Из других мешающих элементов необходимо отметить W, Mn (при $C > 0,1$ мас. %) и Ti (~ 1 мас. %).

Проведенные исследования позволяют сделать вывод об относительно низком влиянии элементов основы на результаты количественного определения БМ методом САЭС с возбуждением спектров в ДДП. Наиболее существенное влияние оказывает присутствие в пробе 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.

Рассмотрена связь массы частиц БМ и их размера с интенсивностью сигнала. Проведена оценка минимальной массы дискретной частицы Au, Ag, Pd и Pt, которая может быть зарегистрирована методом ДДП-САЭС. Эта масса составляет для Au – $2 \cdot 10^{-11}$ г, Pt – $7 \cdot 10^{-11}$ г, Pd – $4 \cdot 10^{-11}$ г, Ag – $5 \cdot 10^{-11}$ г. Если принять допущение о самородной сферической частице, то можно оценить радиус такой частицы по формуле:

$$m = \frac{4}{3} \pi \rho r^3,$$

где r – радиус, ρ – плотность.

Согласно расчетам, радиус такой частицы составляет от 0,5 мкм для Au, до 1 мкм для Ag, Pd и Pt. Таким образом, можно говорить о том, что метод применим для анализа объектов, содержащих Au, Ag, Pd и Pt в виде частиц субмикронного размера.

Метрологическая оценка характеристик метода ДДП-САЭС

Была проведена оценка повторяемости (сходимости) результатов анализа (s_r), правильности (δ), предела обнаружения (C_{\min}), верхней и нижней границы определяемых концентраций (C_v и C_n) БМ методом ДДП-САЭС (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Метрологические характеристики метода ДДП-САЭС

Элемент	σ_r , %	δ , %	C_v , г/т	C_n , 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

В *главе 3* представлены результаты использования разработанных на основании проведенных исследований методик определения Au, Ag, Pd и Pt в объектах различной природы

1. Выполнена оценка возможности извлечения БМ из гидротермальных источников вблизи Камчатки и Курильских островов. Было установлено, что содержание БМ в этих источниках находится в пределах 10^{-4} - 10^{-3} мг/л. Присутствующие в таких растворах БМ способны накапливаться на сорбентах различного происхождения (угли, цеолит, синтетические сорбенты), что свидетельствует перспективности разработки способов извлечения БМ из гидротермальных источников. Природные сорбенты (цеолиты), были инфильтрованы гидротермальными растворами из различных источников. Полученные образцы были проанализированы методом ДДП-САЭС. Установлено, что содержание Pt и Pd в большинстве образцов находилось на уровне нижней границы определяемых содержаний (C_n). Содержание Au находится в пределах 0,1-0,5 г/т. Наиболее высокое суммарное содержание БМ было обнаружено в образцах сорбентов, инфильтрованных гидротермальными растворами вулкана Менделеева. Содержание Ag в них превышало 1 г/т.

2. Разработана методика ДДП-САЭС определения Au, Ag, Pd и Pt в образцах горных пород Канады и Австрии, а так же образцах месторождения Зун-Холба. Образцы горных пород (ОКУМ и МУН-1) характеризуются высоким содержанием Cr, для устранения мешающего влияния на Pt и Au проводили разбавление графитовым порошком, Pd определяли без разбавления. Полученные результаты хорошо согласуются с данными независимого метода ИСП-МС (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

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± 0,003	0.0012 ±0.0001
МУН-1	<0.004	0.0010 ±0.0001	<0.02	-	0,0016± 0,005	0.0011 ±0.0003

Образцы руд месторождения Зун-Холба анализировали напрямую и с разбавлением в 10 и 100 раз методами ДДП-САЭС и ДДП-АЭС с интегральной регистрацией спектра. Результаты определений Au и Ag хорошо согласуются между собой с учетом доверительных интервалов (табл. 9).

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-3Х	4.0±1.0	15±2	2.0±0.5	15±3
Ф3Х	30±5	90±7	20±5	75±20
Р3Х	270±30	100±10	230±30	130±30

3. Разработана методика ДДП-САЭС определения Au в отходах металлообрабатывающей промышленности. Часть образцов представляла собой крупную фракцию с диаметром частиц до 300-500 мкм. Установлено, что определение Au без предварительного измельчения приводит к занижению результатов в 3 раза в сравнении с данными независимого метода ЭТА-ААС метода, что обусловлено неполным сгоранием крупных частиц в плазме ДДП. Для устранения влияния размера частиц образцы измельчали в мельнице до размера не более 100 мкм. Результаты определения Au в измельченных образцах полученные независимыми методами (ДДП-САЭС, ДПТ-АЭС и ЭТА-ААС) хорошо согласуются в пределах погрешности измерений.

ВЫВОДЫ

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

2. Методом многофакторного планирования эксперимента 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. Выполнена оценка нулевого порога и выбраны условия возбуждения спектров и способы обработки сцинтилляционных спектров.

3. Изучено влияние матричных компонентов геологических образцов (Al, Co, Cr, Fe, Ni, Si, Ti) на результаты количественного определения Au, Ag, Pd и Pt методом ДДП-САЭС. Показано, что присутствие в пробах Al, Fe, Ni, Si не оказывает существенного влияния на аналитический сигнал БМ. Исключением является присутствие в образцах Cr (более 0,1%), приводя-

щее к спектральным наложениям, что ограничивает возможность определения Au и Pt.

4. 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 методов ААС и АЭС с предварительным концентрированием БМ.

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

6. На примере анализа образцов месторождения Зун-Холба, горных пород Канады и Австрии, сорбентов и отходов металлообрабатывающей промышленности 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 данные о содержании БМ в пробах различного минерального состава.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. Купцов А.В., Заякина С.Б., Сапрыкин А.И. Изучение распределения температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, №1(II). С 52-55.

2. Kuptsov A.V., Saprykin A.I., Zayakina S.B. Application of multifactor experimental design for optimizing the conditions of atomic emission determination of noble metals using a double-jet arc plasmatron // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N. 14. P. 1470-1474.

3. Купцов А.В., Сапрыкин А.И., Заякина С.Б., Дзюба А.А. Оценка аналитических возможностей сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа с применением двухструйного плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. №2. С. 5-11.

4. Шавекин А.С., Купцов А.В., Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на установке «Поток» и дуговом двухструйном плазматроне «Факел» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. №1(II). С. 97-100.

5. Купцов А.В., Заякина С.Б., Сапрыкин А.И. Изучение распределения температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазматрона // Материалы

XIV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2014. С 60-62.

6. Купцов А.В., Заякина С.Б., Сапрыкин А.И. Оптимизация параметров дугового двухструйного плазматрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Доклады VI Всероссийской конференции Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине. Новосибирск. 2015. С 137-140.

7. Купцов А.В., Сапрыкин А.И., Заякина С.Б. «Исследование аналитических возможностей двухструйного плазматрона при анализе биологических и геологических объектов» // Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 16-18 августа 2016, Новосибирск, Россия. С. 152-153.

8. Шавекин А.С., Купцов А.В., Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение результатов сцинтилляционного анализа на дуговом двухструйном плазматроне и установке «Гранд-Поток» // Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 16-18 августа 2016, Новосибирск, Россия. С. 89-91.

9. Купцов А.В., Сапрыкин А.И., Заякина С.Б. «Разработка методики сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа с применением двухструйного дугового плазматрона» // XXI международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», 14-18 ноября 2016, Екатеринбург, Россия. С. 54.

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.

КУПЦОВ Алексей Владимирович

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 18.10.2018.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 236

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090