

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ПОРОДАХ И РУДАХ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

Ю.А. Захаров, Р.В. Окунев, С.И. Хасанова, Д.С. Ирисов¹, Р.Р. Хайбуллин¹

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Российская Федерация, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
¹ООО «Атзонд»

Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Чернышевского, д. 17/38
Yuri.Zakharov@kpfu.ru

Поступила в редакцию 6 августа 2013 г.,
после исправления – 7 октября 2013 г.

Предложен новый способ количественного определения золота и серебра в суспензиях горных пород и руд с помощью атомно-абсорбционного спектрометра, оснащенного блоком зондовой атомизации и системой перемешивания пробы барботированием. Размолотый геологический образец выдерживается 20 минут в смеси кислот HNO_3 и HCl (1:3). Затем он разводится в 5 раз водой для получения суспензии с концентрацией 100 мг/мл, которая непосредственно вводится в графитовую печь спектрометра. Применена техника двухстадийной атомизации с использованием независимо нагреваемого U-образного вольфрамового зонда. Она позволила минимизировать фотометрические шумы, устранять матричные помехи при определении золота и разбавлять атомный пар непосредственно в атомизаторе для увеличения верхнего предела определения серебра в случае богатых пород и руд. Обеспечена возможность использовать представительные навески вещества (~кг) и простые водные растворы элементов для калибровки. Рабочий диапазон определяемых содержаний золота 0.03-20 г/т, а серебра 0.0004-4.5 г/т. Правильность проверена на ГСО черного сланца СЧС-1, руды Сухого лога СЛГ-1 и золотосодержащей руды СЗР-4. Продолжительность анализа в целом 1.5-2 ч.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ, графитовый атомизатор, двухстадийная зондовая атомизация, золото, серебро, горная порода, руда, черный сланец, суспензия.

Захаров Юрий Анатольевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.
Автор 80 научных публикаций.

Окунев Родион Владимирович – аспирант Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – аналитические методы в почвоведении.
Автор 1 научной публикации.

Ирисов Денис Сергеевич – магистр физики, директор ООО «Атзонд».

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.
Автор 15 научных публикаций.

Хайбуллин Рустем Раисович – инженер ООО «Атзонд».

Автор 1 научной публикации.

Хасанова Сабира Ирековна – студентка кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Введение

Определение следовых концентраций благородных металлов в рудах и горных породах является актуальной задачей. Образцы считаются промышленно золотоносными при содержаниях

2 г/т. Для их анализа привлекается широкий круг методов [1, 2], в том числе современные инструментальные, такие как химико-спектральный [3], сцинтилляционный атомно-эмиссионный [4], атомно-абсорбционный [5, 6], масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой, нейтронно-акти-

вационный и др. [7]. Геологоразведка предъявляет строгие требования к экспрессности анализа и его достоверности. Например, при бурении скважин результат должен быть выдан заказчику через несколько часов с момента отбора образца. К сожалению, ни один известный метод не удовлетворяет всем этим требованиям. Так, например, пробирный анализ выполняется за 24-35 часов [8]. Атомно-абсорбционный и масс-спектрометрический методы требуют подачи пробы в виде раствора простого матричного состава, а растворение пробы, отделение мешающих компонентов и концентрирование тоже занимает чересчур длительное время [9-12]. Использование аналитических автоклавных систем для ускоренного кислотного разложения пород не всегда годится, так как максимальная загружаемая навеска образца до 1 г [13] слишком мала для обеспечения представительности пробы.

Из-за крайне неравномерного распределения драгоценных металлов в породах существующие методы отбора и анализа проб часто приводят к занижению истинных содержаний в месторождении [14, 15]. К таким проблемным породам относят, в частности, углистые (черные) сланцы, которые к тому же крайне трудно поддаются кислотному вскрытию [16]. При пробирном анализе из-за наличия графита в пробе замечено улетучивание тонкодисперсного золота в процессе сплавления, что приводит к существенной погрешности. Поэтому упомянутые методы анализа руд и пород нуждаются в усовершенствовании.

Преимуществом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью (ЭТААС) наряду с высокой чувствительностью и селективностью является возможность прямого анализа твердых проб или их суспензий [17]. Но, как показала практика [18], анализ грунта в виде суспензий различных почв и донных отложений на золото и серебро в ЭТААС с традиционной одностадийной атомизацией (ОА) осложнен сильными матричными помехами, прежде всего из-за избытка кремния. Для их устранения необходимо было готовить суспензии на основе концентрированной кислоты HF, чтобы отгонять эту

Таблица 1

Температурно-временная программа нагрева атомизатора для ОА

Процесс	Длительность, с	T, °C	Расход аргона во внутренней полости печи, мл/мин
Сушка	30	100	250
Пиролиз	10	300	250
Оценка нуля	5	300	250
Атомизация	3	2100 - Au 1500 - Ag	0
Очистка	2	2700	250
Пауза	50	25	0

матрицу из печи в процессе пиролиза пробы. Однако такой подход непрактичен в случае руд и пород, содержащих золото в виде самородных микрочастиц, для растворения которых обязательно требуется обработка навески смесью азотной и соляной кислот (царской водкой). Для этого потребовалось бы проводить предварительное выпаривание суспензии после воздействия HF, что крайне неудобно.

С другой стороны, сравнительно недавно разработана техника двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) [19, 20], где помехи устраняются фракционным отделением паров аналита от матрицы конденсацией их на вольфрамовом зонде в ходе первичной атомизации пробы в графитовой печи. После стадии фракционирования зонд погружают в разогретую печь для испарения конденсата и измерения аналитического сигнала атомной абсорбции. Для быстрого нагрева зонда его опускали до дна печи. При этом он частично перекрывал просвечивающий пучок и снижал его энергию, что в некоторой степени ухудшало предел обнаружения. В последней модели блока для зондовой атомизации введена функция независимого нагрева U-образного вольфрамового зонда пропусканьем электрического тока. Она позволяет быстро нагревать зонд до температуры атомизации без необходимости его полного погружения в нагретую печь, а, следовательно, без перекрытия просвечивающего пучка, диаметр которого обычно меньше диаметра печи.

Целью данной работы является исследование возможности применения техники ДЗА с дополнительным электрическим нагревом зонда для прямого атомно-абсорбционного определения золота и серебра в пробах горных пород и руд с учетом повышенных требований к их представительности для опробования месторождений.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на спектрометре МГА-915МД (Люмэкс, Россия) с автодозатором жидких проб, графитовым атомизатором и корректором фона на основе эффекта Зеемана в постоянном магнитном поле. Использовали лампы с полым катодом и соответствующие спектральные линии элементов Au 242.8 нм и Ag 328.1 нм.

Применяли стандартные пиропокрываемые графитовые трубчатые печи. Для работы в режиме ДЗА спектрометр оснащен приставкой АТЗОНД-1 (Россия). U-образный зонд длиной 40 мм изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.9 мм. Для введения его в печь диаметр дозировочного отверстия расширили до 3 мм. Температурно-временные программы нагрева атомизатора для ОА и ДЗА показаны в табл. 1 и 2 соответственно. Программа ДЗА в данном спектрометре составлена из двух частей, начинающихся с процесса «Сушка». Первая часть – это подпрограмма автодоза-

Температурно-временная программа нагрева атомизатора для ДЗА

Процесс	Длительность, с	Температура, °С	Расход аргона во внутренней полости печи, мл/мин	Положение зонда над дном печи, мм
Сушка	30	100	250	90
Пиролиз	20	300	250	90
Оценка нуля	5	300	250	90
Атомизация	5	2300 и 2100 -Au 1500 - Ag	250	15
Очистка	2	2500	250	90
Пауза	10	25	0	90
Сушка	5	100	250	90
Пиролиз	15	1400 - Au	250	4
Оценка нуля	5	1000 - Au 100 - Ag	0	9
Атомизация	7	2300 - Au 1500 - Ag	0	4*
Очистка	2	2500	250	4
Пауза	50	25	0	90

Примечание: * – нагрев зонда током в 20 условных единиц в течение 5 с.

тора, обычно применяемая в штатном режиме ОА для отдельного введения, сушки и термообработки модификатора. Вторая часть – соответственно, для анализируемой пробы. Эти подпрограммы автоматически запускаются друг за другом и, таким образом, позволяют приспособить штатное программное обеспечение спектрометра для осуществления ДЗА.

Кончик зонда опускали внутрь печи на 2 мм. При таком погружении скорость нагрева зонда от печи недостаточно высока для импульсного испарения конденсата пробы. Поэтому применяли независимый подогрев пропуская ток через зонд электрического тока. В табл. 2 нагрев зонда указан в условных единицах широтно-импульсной модуляции пропускаемого через зонд тока. Этот параметр и время его действия подобраны эмпирически, так как они зависят от температуры печи и летучести определяемого элемента. После необходимого по времени подогрева ток отключался, а зонд оставался в рабочем положении до конца заданного процесса.

Для градуировки спектрометра использовали водные растворы, приготовленные из стандартных образцов с концентрациями 10 мг/л Au (ГСОРМ-14 3398-90 П) и Ag (ГСО 5234-90) путем разбавления бидистиллированной водой в пластиковых мерных флаконах с подкислением соляной и азотной кислотами соответственно по инструкции. Аналитическим сигналом служила интегральная атомная абсорбционность. Атомизатор продували аргоном высокой чистоты.

Для проверки правильности результатов использовали порошковые государственные стандартные образцы состава: черного сланца СЧС-1 с регистрационным номером Государственного реестра

ГСО 8549-04; руды Сухого лога СЛГ-1 ГСО 8550-04 и золотосодержащей руды СЗР-4 ГСО 8816-2006 [21].

Применили два способа приготовления суспензий из навесок 500 мг в пластиковых пробирках вместимостью 15 мл с завинчивающимися крышками разбавлением: бидистиллированной водой до объема 10 мл (способ № 1); царской водкой до 1.5 мл с выдержкой 20 мин, после чего бидистиллированной водой до 10 мл (способ № 2). Такая пропорция между навеской сухой пробы и количеством царской водки общепринята в геохимическом анализе, а разбавление водой обеспечивало консистенцию, необходимую для перемешивания суспензии барботированием.

Для дозирования суспензий в печь автодозатор спектрометра оснастили дополнительным держателем пробирок и микрокомпрессором для равномерного перемешивания суспензии пузырьками воздуха через пластиковую трубочку диаметром 5 мм, опущенную до дна пробирки. Микрокомпрессор автоматически начинал 5-ти секундный цикл барботирования и прекращал его за секунду до взятия пробы. Это исключало забор нагнетаемого воздуха в наконечник автодозатора и преждевременное осаждение суспензии. Градуировочные растворы вносили в печь автодозатором из штатного пластикового стаканчика. Объем проб варьировали в пределах 5-40 мкл.

Результаты и их обсуждение

Определение золота. Зависимость аналитического сигнала золота от температуры стадии атомизации суспензии грунта в печи с платформой Львова представлена в [18]. Из нее следует, что для преодоления матричного подавления сигнала она должна быть выше 2000 °С. Это обстоятельство

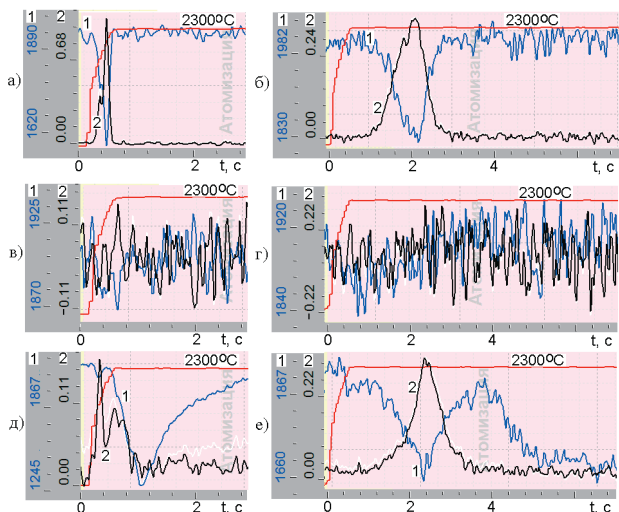


Рис. 1. Регистрограммы первичного (а, в, д) и вторичного (б, г, е) сигналов абсорбции при ДЗА 10 мкл водных растворов Au с концентрациями: 100 мкг/л (а, б); 0 мкг/л (в, г); 100 мкг/л с добавкой 10 мкл суспензии СЛг-1 № 1 (д, е). Интенсивность лампы (1), сигнал атомной абсорбции (2), 2300 °С – температура печи

объясняет выбранные нами значения температуры для осуществления ДЗА. На рис. 1, а и б даны регистрограммы первичного и вторичного сигналов от стандартного раствора золота с концентрацией 100 мкг/л при температуре атомизации 2300 °С. Синяя линия (крив. 1) отображает изменение интенсивности спектральной лампы при возникновении поглощения любой природы, черная линия (крив. 2) – скорректированный на неселективное поглощение импульс атомной абсорбции, красная линия (крив. 3) – температура атомизатора. Сигнал атомной абсорбции (крив. 2) на рис. 1, а возникает в момент нагрева печи и достигает амплитуды 1.02 единицы. В спектрометре МГА-915МД амплитуда аналитического сигнала не является оптической плотностью атомного пара, как в других вариантах ЭТААС. Здесь амплитуда сигнала равна разности интенсивностей поляризованных высокочастотных гармоник просвечивающего излучения (50 кГц), реагирующих соответственно на неселективное и полное поглощение паров пробы, поделенной на интенсивность гармоники 100 кГц исходного излучения с умножением всего частного на переменный нормировочный коэффициент [22]. Поскольку неселективное поглощение при атомизации водного раствора отсутствует, то изменение интенсивности сигнала (крив. 1) с 1944 до 1566 единиц соответствует возникновению облака атомного пара с оптической плотностью (абсорбционностью) $A = \lg(1944/1566) = 0.094$ Б. То есть в данном эксперименте величина оптической плотности атомного пара золота численно примерно в 10 раз меньше сигнала, регистрируемого спектрометром МГА-915МД.

Вторичный сигнал атомной абсорбции на рис. 1, б формируется после стабилизации температуры печи и в отсутствие потока защитного газа. За счет

этого он имеет в два с небольшим раза большее интегральное значение, чем первичный импульс. В свою очередь, первичный импульс уменьшен в пять раз внутренним потоком аргона. Поэтому в целом ДЗА уменьшает чувствительность спектрометра в 2 – 2.5 раза по сравнению с ОА. Очевидно, применение ДЗА будет оправданным в случаях более мощного матричного подавления аналитического сигнала или при анализе проб с повышенной концентрацией. Впервые предложенный нами способ атомизации с электрическим подогревом не полностью погруженного в печь зонда позволяет получать сигнал атомной абсорбции с достаточно высокой чувствительностью. Соответствующий холостой сигнал показан на рис. 1, в и г. Видно, что введение в печь зонда (рис. 1, в) увеличивает фотометрические шумы по амплитуде, но не более чем в два раза, а интегральное значение аналитического сигнала меняется незначительно. Оно не выходит за пределы ± 0.001 с.

В суспензиях СЛг-1 и СЗР-4 концентрация золота составляла 125 и 106.5 мкг/л. То есть эти пробы должны давать отчетливые аналитические сигналы при условии отсутствия матричных помех. Однако атомизация суспензий № 1 приводила к крайне редкому спорадическому возникновению сигналов. Согласно данным [4], золото в таких образцах представлено в основном частичками самородного металла размером 2-6 мкм и вероятность их попадания в аликвоту суспензии 10 мкл отбираемой из объема 10 мл ничтожно мала. Поэтому водные суспензии данных пород и руд не являются представительными и не могут быть использованы для определения золота. Однако с их помощью методом добавок мы исследовали характер матричных помех.

На рис. 1, д и е дана регистрограмма атомизации стандартного раствора золота с добавкой 10 мкл суспензии СЛг-1 № 1. Видно, что первичный сигнал (д) действительно испытывает сильные матричные помехи, несмотря на использование внутреннего продува печи аргоном. Его амплитуда уменьшилась в 6 раз, а интегральное значение почти в 2 раза с 0.133 до 0.084 с. Совершенно другая картина наблюдается после фракционирования паров на зонде – вторичный сигнал (е) практически не изменился под действием добавленной суспензии. Его интегральное значение составило 0.244 с. К тому же и неселективное поглощение стало незначительным. Однако этот сигнал не является оптимальным. На рис. 1, д видно, что максимум неселективного поглощения при температуре атомизации 2300 °С немного отстает от импульса абсорбции золота (главный минимум сигнала 1 появляется после импульса 2). Это связано с тем, что матрица образца менее летуча по сравнению с золотом. При меньшей температуре первичной атомизации 2100 °С отставание увеличивается, а также снижается плотность выходящего из дозиру-

вочного отверстия потока паров матрицы. Поэтому осаждение матрицы на зонд ослабляется. Теперь для повышения чувствительности анализа в печь можно дозировать гораздо больше суспензии. В качестве примера на рис. 2, а показана соответствующая оптимизированная регистраграмма при введении в печь 125 мкл суспензии СЛГ-1 № 2 (дозировали 5 раз по 25 мкл с промежуточным подсушиванием). Здесь интегральное значение первичного сигнала абсорбции золота составляет 0.226 с. Основным максимум неселективного поглощения действительно сместился к 5-й секунде шага атомизации, а зонд к этому времени ушел из положения улавливания. Поэтому вторичный импульс атомной абсорбции на рис. 2, б не испытывает каких либо матричных помех и имеет интегральное значение в три раза выше (0.681 с), чем первичный. Для сравнения на рис. 2, в дана регистраграмма ОА этой же пробы. Интегральная атомная абсорбционность здесь составляет всего лишь 0.196 с. К тому же через полсекунды от начала процесса атомизации неселективная абсорбция света интенсивность просвечивающего пучка к нулю, и сигнал атомной абсорбции превратился в сильно шумящую нулевую дорожку. Таким образом, представленные регистраграммы показывают, что качество аналитического сигнала золота при ДЗА данной пробы значительно выше, чем при ОА, как с остановкой внутреннего потока защитного газа, так и с ним.

В табл. 2 обращает на себя внимание процесс пиролиза конденсата на зонде в печи при весьма высокой для золота температуре этой стадии 1400°C. Эта температура подобрана эмпирически. Такой пиролиз крайне важен для удаления более летучих, чем золото, компонентов осевшей на зонд матрицы. Как показал эксперимент, золото не улетучивается с зонда, несмотря на то, что температура его обычной стадии пиролиза на стенке графитовой печи не может превышать 800 °C даже с химическим модификатором. Это происходит по следующим причинам. Во-первых, зонд не касается стенок печи. Во-вторых, интенсивный теплоотвод к держателям зонда препятствует перегреву его кончика с конденсатом за отведенное время. Без стадии пиролиза аналитический сигнал будет предваряться мешающим импульсом неселективного поглощения (рис. 2, в).

Итог проведенных экспериментов в условиях оптимизированной программы нагрева атомизатора отражен на рис. 3, где показана зависимость первичных и вторичного аналитических сигналов от массы образца СЛГ-1, помещаемого в печь в виде суспензии № 2. Первичные сигналы (крив. 1) и (крив. 2), полученные соответственно в условиях отсутствия и наличия внутреннего потока аргона, практически совпадают друг с другом по величине. Это говорит о том, что поток аргона (крив. 2), разбавляя пар матрицы, устраняет более мощную причину потери свободных атомов, наблюда-

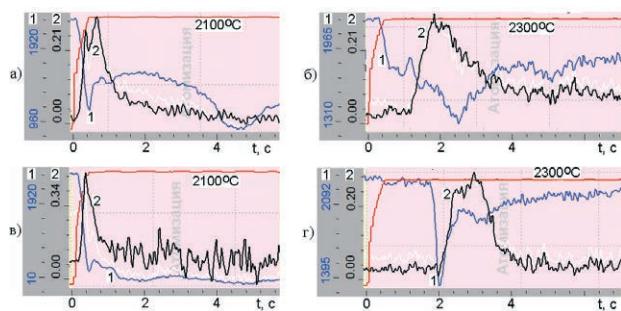


Рис. 2. Регистраграммы сигналов абсорбции золота для суспензии СЛГ-1 № 2 при: ДЗА 125 мкл – а, б; ОА 125 мкл – в; ДЗА 40 мкл без процесса пиролиза конденсата на зонде – г. Обозначения как на рис. 1

емую при ОА. Вероятнее всего, причина в осаждении атомов на облаке конденсированных частиц дыма от матрицы [23]. Из крив. 1 и 2 видно также, что сигналы достигают насыщения на уровне 0.2 с при массе пробы 1.5 - 2 мг. То есть вносить в печь навеску пробы выше этого предела с намерением повысить чувствительность определения золота не имеет смысла. Следовательно, с помощью ОА определять его можно примерно с 0.2 г/т. Однако точность такого определения не удовлетворительна либо из-за сопутствующего сильного неселективного поглощения, либо из-за пространственной неоднородности поглощающего слоя в поперечном сечении печи [24]. В обоих случаях применение ОА требует адекватных стандартных образцов для градуировки спектрометра.

Практически линейный рост крив. 3 на рис. 3 обусловлен отсутствием матричных помех в условиях ДЗА. Они не проявляются при дозировке в печь до 5 мг горной породы СЛГ-1. Аналогичные графики получены и для остальных исследованных образцов. Следовательно, ДЗА снижает нижний предел определения золота в 5 раз по сравнению с тем, что дает ОА.

Результаты определения содержания золота в ГСО (приготовленных в виде суспензий № 2) с использованием ДЗА приведены в табл. 3. Они совпадают с аттестованными значениями, что свидетельствует о правильности проведенных нами измерений. Следовательно, примененная нами

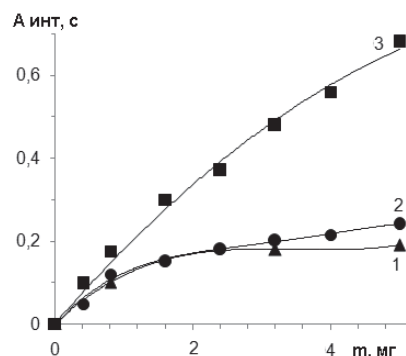


Рис. 3. Зависимость интегральной абсорбционности золота от массы образца СЛГ-1, помещаемого в печь в виде суспензии № 2 при ОА (1) и ДЗА (2 – первичный и 3 – вторичный сигналы)

Таблица 3

Результаты анализа стандартных образцов методом ЭТААС с ДЗА ($n = 5$; $P = 0.95$)

Образец	Аттестованное содержание, г/т	Результат анализа	
		$\bar{C} \pm \delta$, г/т	S_r , %
СЧС-1	Au 0.10 ± 0.02	$0,10 \pm 0.04$	14.0
	Ag 0.10 ± 0.02	0.15 ± 0.05	13.3
СЛГ-1	Au 2.50 ± 0.03	2.26 ± 0.30	4.9
	Ag 0.47 ± 0.08	$0,43 \pm 0.05$	3.9
СЗР-4	Au 2.13 ± 0.05	2.11 ± 0.29	5.0
	Ag 0.360 ± 0.003	0.39 ± 0.06	5.1

кислотная обработка позволяет достаточно полно растворять золото, не смотря на то, что оно может быть в той или иной степени закапсулировано в частицах суспензии, размер которых в основном составлял 25 мкм. Для рутинных измерений можно порекомендовать разводить суспензию водой в меньшей степени, а именно до концентрации 100 мг/мл. Такую суспензию еще можно достаточно легко перемешивать барботированием. Тогда при дозировании в печь 40 мкл данной суспензии масса загружаемой породы составит 3.2 мг. Двукратное дозирование с промежуточным подсушиванием суспензии обеспечит, судя по рис. 3, максимально возможную в данных условиях измерения чувствительность и точность анализа.

Введение в спектрометр цельной обработанной царской водкой суспензии имеет принципиальное значение для обеспечения правильности анализа. Дело в том, что золото и серебро после растворения хорошо сорбируются на частицах суспензии. Поэтому их концентрация в прозрачной жидкости, образующейся в верхней части пробирок после отстаивания суспензии, в 2-4 раза меньше, чем от равномерно перемешанной суспензии. Этот эффект наблюдался ранее в работе [18] и воспроизвелся в наших опытах. Он показывает, что в случае методик с отделением металлов от нерастворенной части породы путем фильтрации и экстракции риск потери аналита достаточно велик. При введении в атомизатор цельной суспензии этот источник погрешности полностью исключается.

Методом стандартных добавок установлено отсутствие матричных помех. Поэтому все ГСО можно анализировать по градуировочному графику, построенному с помощью простых водных растворов золота. Предел обнаружения по критерию 3σ составил 0.008 г/т. При дозировании ручной пипеткой S_r возрастает в два раза. Диапазон определяемых концентраций составляет от 0.03 до 20 г/т, что удовлетворяет потребностям геологоразведки [15, 25-27].

Для анализа пород с относительно крупнозернистым золотом навеска образца даже в 50 г может оказаться недостаточной [14, 15]. По расчетам [28] при бортовом содержании золота 1 г/т величина навески должна составлять: для золота

крупностью 0.05-0.1 мм – не менее 320 г; 0.1-0.25 мм – 1-1.2 кг; 0.25-0.5 мм – 20.5 кг. Видно, что подготовка суспензий таких проб требует объемной посуды и большого расхода кислот. Например, из 100 г измельченного до 0.1 мм по принятым геохимическим правилам образца получается 1 л суспензии. Для перевода в суспензию навески в 20.5 кг требуется уже около 80 л царской водки и емкость на 410 л, что нереально осуществлять на практике. В лабораторных условиях максимальный объем сосуда для приготовления суспензии может достигать 10 л. То есть он пригоден для максимальной навески 1 кг. После кислотного усреднения пробы в такой емкости и ее равномерного взбалтывания часть готовой суспензии можно отлить в пробирку малого объема, а емкость освободить и использовать для подготовки другой пробы. К сожалению, иной способ обеспечения представительности геологической пробы на золото предложить трудно. Во всяком случае, подход на основе ЭТААС с ДЗА обеспечивает наиболее быстрое и достоверное проведение анализа, так как он не требует выделения золота из суспензии дополнительными химическими методами. Соответственно, его длительность задается в основном процедурой приготовления суспензии и занимает 1.5-2 часа.

Определение серебра. Серебро в горных породах и рудах часто определяют как элемент сопутствующий золоту. Поэтому интерес представляет методика, позволяющая использовать для этой цели суспензию № 2, пригодную в первую очередь для анализа на золото. Из-за сравнительно низкой температуры, необходимой для ОА серебра, матрица исследуемых геологических образцов испаряется слабо и не создает помех. Рабочий диапазон определяемых концентраций при дозировании в печь 5 мг образца составляет в этих условиях от $4 \cdot 10^{-4}$ до 0.5 г/т. Применять ДЗА для определения концентраций серебра в этом диапазоне не имеет смысла. Однако в случае богатых серебром образцов (>0.5 г/т), когда ОА приводит к зашкаливанию спектрометра, ДЗА позволяет легко уменьшить и вывести аналитический сигнал в оптимальный диапазон работы спектрометра. Это обеспечивается чисто инструментальным способом – регулировкой положения зонда относительно дозирования отверстия для стадии улавливания паров [20]. Регистрограммы аналитических сигналов серебра аналогичны соответствующим сигналам золота и здесь не приведены.

На рис. 4 даны зависимости интегральной абсорбционности от массы дозируемого в атомизатор серебра при различных способах атомизации. Если использование внутреннего потока аргона при ОА поднимает верхнюю границу определяемых содержаний всего в два раза до 1 нг (крив. 1 и 2), то ДЗА увеличивает ее на порядок. Это обусловлено тем, что амплитуда сигнала при испарении пробы с зонда нарастает не так сильно, как при

испарении со стенки печи, и зашкаливание наступает при существенно больших массах серебра. В случае анализа породы или руды в виде суспензии, приготовленной по способу № 2 с концентрацией 100 мг/мл, верхний предел определяемых концентраций серебра составляет 4.5 г/т при дозировке в печь 10 мкл образца. Величина S_r в этой точке $\leq 4.5\%$ ($n = 5$). При необходимости можно увеличить и этот предел определения, установив зонд для стадии улавливания паров выше на 5-10 мм, чем указано в табл. 2. Количество осевшего на зонде серебра уменьшается, и чувствительность определения снижается до нужного значения.

Для определения серебра в горных породах и рудах можно также использовать температурно-временную программу ДЗА золота (см. табл. 2). Это обстоятельство представляет интерес для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа [29], так как за один цикл атомизации можно получать свободные от матричных помех аналитические сигналы обоих элементов, причем на разных по чувствительности аналитических линиях. Таким образом, оснащение спектрометров блоком зондовой атомизации позволяет существенно расширить их аналитические возможности и повысить производительность анализа.

Заключение

Показано, что техника двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи 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. Предложенный способ измерения позволяет: минимизировать фотометрические шумы от использования зонда; удовлетворить требования к представительности геологических проб различной природы, в том числе трудно вскрываемых черных сланцев; исключить источники погрешности, присущие известным методикам с химическим отделением мешающей матрицы; оперативно решить проблему стандартных образцов для калибровки. Такой анализ реализуется в автоматическом режиме, благодаря оснащению серийного спектрометра блоком зондовой атомизации и системой перемешивания суспензий методом барботирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 263 с.
2. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
3. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с

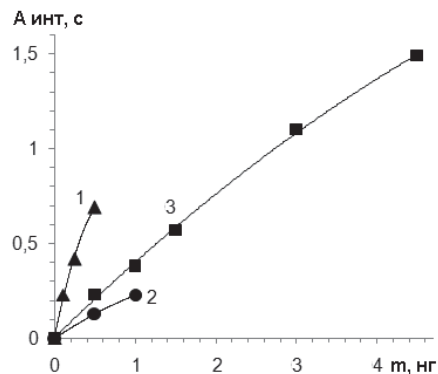


Рис. 4. Зависимость интегральной абсорбционности от массы вносимого в печь серебра при использовании ОА (1) и ДЗА (2 – первичный и 3 – вторичный сигналы)

- использованием сорбента ПСТМ-3 / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16-24.
4. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 201-213.
5. Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1981. 159 с.
6. A Rapid Method for the Determination of Gold in Rocks, Ores and Other Geological Materials by F-AAS and GF-AAS After Separation and Preconcentration by DIBK Extraction for Prospecting Studies / V. Balamam [et al.] // MAPAN-Journal of Metrology Society of India. 2012. V. 27, № 2. P. 87-95.
7. 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.
8. Швецов В.А. Пробирный анализ при разведке золоторудных месторождений: дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, 2006. 259 с.
9. Прямой анализ сорбента-концентрата в графитовой печи / Э.М. Седых [и др.] // Ж. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 10. С. 1895-1902.
10. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Кудинова Т.Ф. Особенности атомно-абсорбционного определения благородных металлов при непосредственном внесении органических сорбентов в графитовую печь. // Ж. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 1. С. 126-131.
11. Концентрирование металлов платиновой группы и золота сорбцией на сорбенте ПОЛИОРГС-IX и атомно-абсорбционное их определение в суспензии сорбента / Г.В. Мясоедова [и др.] // Ж. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 10. С. 1816-1819.
12. Способ разложения проб при определении благородных металлов в углеродистых породах / Пономарева Г.А., Панкратьев П.В. Оренбург. гос. ун-т: Пат. № 2409810 Рос. Федерация; заявл. 10.03.2010; опубл. 20.01.2011. Бюл. № 2. 9 с.
13. Кубракова И.В., Торопченнова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // Ж. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 6. С. 524-534.
14. Куликов А.А., Куликова А.Б. Технико-методические основы опробования горных пород на золото. М.: Наука. 1988. 112 с.
15. Высоцкий И.В., Ковалев С.Г. Проблема достоверности определений благородных металлов // Геологический сборник. 2009. № 8. С. 145-153.
16. Оптимизация условий пробоподготовки углеродистых геологических проб для последующего анализа

методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Ю.В. Аношкина [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 47-58.

17. Kurfürst U. Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP. Berlin: Springer, 1998. 423 p.

18. Slurry sampling for the determination of silver and gold in soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry / I. Lopez-Garcia [et al.] // Spectrochim. Acta. 2003. V. 58B. P. 1715-1721.

19. Электротермическая атомизация веществ с фракционной конденсацией определяемого элемента на зонде / Ю.А. Захаров [и др.] // Ж. приклад. спектр. 2005. Т. 72, № 1. С. 124-128.

20. Прямой атомно-абсорбционный анализ почв с помощью приставки Атзонд-1 для двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 159-169.

21. [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/goster.html/> сайт Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (дата обращения: 23.07.2013).

22. Спектрометр атомно-абсорбционный МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД. Руководство по эксплуатации. Санкт-Петербург. 2011 г. 123 с.

23. L'vov B.V., Frech W. Matrix vapours and physical interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry – I. End-heated tubes // Spectrochim. Acta, 1993. vol. 48B, № 3. С. 425-433.

24. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Теневая спектральная кино съемка атомов серебра / А.Х. Гильмутдинов [и др.] // Ж. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 1. С. 28-45.

25. Распределение благородных металлов в черных сланцах золоторудного месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) / А.И. Ханчук [и др.] // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30, № 2. С. 3-11.

26. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части ханкайского террейна, Приморье / А.И. Ханчук [и др.] // Геохимия. 2010. № 2. С. 115-125.

27. Золото в "черных сланцах" УРАЛА / В.Н. Сазонов [и др.] // Литосфера. 2011. № 4. С. 70-92.

28. Литвиненко И.С., Цымбалюк Н.В. О достоверности оценки крупнообъемных кварцево-сульфидных месторождений золота в углеродисто-терригенных толщах на Северо-Востоке России // Руды и металлы. 2005. № 2. С. 57-63.

29. Разработка источника атомно-абсорбционного спектра для одновременного многоэлементного анализа / С.С. Курилко и [др.] // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 40-50.

ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF GOLD AND SILVER IN ROCKS AND ORES USING DOUBLE-STAGE PROBE ATOMIZATION IN THE GRAPHITE FURNACE

Y.A. Zakharov, R.V. Okunev, S.I. Hasanova, D.S. Irisov¹, R.R. Haibullin¹

*Kazan (Volga region) Federal University,
ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008, Russian Federation*

¹LLC «Atzond»

ul. Chernushevskogo, 17/38, Kazan, 420111, Russian Federation

Yuri.Zakharov@kpfu.ru

New rapid method for quantitative determination of gold and silver in rock and ore suspensions using commercial spectrometer with additional accessories for probe atomization and barbotage shaking up of the sample in the autosampler is developed. Milled geological sample is maintained in the mix of acids HNO₃ and HCl (1:3) 20 minutes and then diluted up to 5 times by deionized water to obtain suspension with concentration 100 mg/ml. The suspension is inserted into the graphite furnace of the spectrometer. The technique of double-stage probe atomization with independently heated U-shaped tungsten probe permits to minimize photometric noise, to remove strong matrix interferences and increase relative sensitivity of the gold determination. On the other hand it gives possibility to dilute atomic vapors in the atomizer for shifting upper limit of silver determination in the case of rich samples. Also the representative shots of the geological materials (~kg) and simple water calibration solutions of the elements can be used. Detection limit of Au is 0.008 g/ton. Determination ranges are 0.03 – 20 and 0.0004 - 4.5 g/ton for gold and silver, respectively. Correctness of the analysis is checked using Russian standard reference materials of black slate CЧС-1, Sykhoy Log ore СЛр-1 and gold ore СЗР-4. Duration of the all analysis is 1.5 – 2 hour.

Keywords: atomic absorption analysis, graphite atomizer, double-stage probe atomization, gold, silver, rocks, ores, black slate, suspension

REFERENCES

1. Busev A.I., Ivanov V.M. *Analiticheskaja himija zolota* [Analytical chemistry of gold]. Moscow, Nauka, 1973. 263 p. (in Russian).
2. Pjatnickij I.V., Suhan V.V. *Analiticheskaja himija srebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka, 1975. 264 p. (in Russian).
3. Vasilyeva I.E., Pozhidaev Yu.N., Vlasova N.N., Voronkov M.G., Philipchenko Yu.A. [Sorption-atomic-emission determination of gold, platinum and palladium in rocks and ores using sorbent PSTM-3T]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2010, vol. 14, no. 1, pp. 16-24. (in Russian).
4. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Busko A.E., Kunaev A.B. [Estimation of Au- and Ag- particle sizes in geological samples using high time-resolved scintillation atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 201-213. (in Russian).
5. Judelevich I.G., Starceva E.A. *Atomno-absorbcionnoe opredelenie blagorodnyh metallov* [Atomic absorption determination of noble metals]. Novosibirsk, Nauka, 1981. 159 p. (in Russian).
6. Balaram V., Mathur R., Satyanarayanan M., Sawant S. S., Roy P., Subramanyam K.S.V., Kamala C.T., Anjaiah K.V., Ramesh S.L., Dasaram B.A. Rapid Method for the Determination of Gold in Rocks, Ores and Other Geological Materials by F-AAS and GF-AAS After Separation and Preconcentration by DIBK Extraction for Prospecting Studies. *MAPAN-Journal of Metrology Society of India*, 2012, vol. 27, no. 2, pp. 87-95. doi: 10.1007/s12647-012-0012-2
7. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials. *Analyst*, 1999, vol. 124, pp. 1531-1540.
8. Shvecov V. A. *Probirnyj analiz pri razvedke zolotorudnyh mestorozhdenij*. Diss. dokt. him. nauk. [The assay analysis at investigation of gold fields. Dr. chem. sci. diss.]. Irkutsk, 2006. 259 p. (in Russian).
9. Sedyh Je.M., Mjasoedova G.V., Ishmijarova G.R., Kasimova O.G. [Direct analysis of the sorbent-concentrate in the graphite furnace]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of analytical chemistry]. 1990, vol.45, no. 10, pp.1895-1902. (in Russian).
10. Kubrakova I.V., Varshal G.M., Kudinova T.F. [Features of atomic absorption determination of noble metals at direct entering of organic sorbents into the graphite furnace]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of analytical chemistry]. 1987, vol. 42, no. 1, pp. 126-131. (in Russian).
11. Mjasoedova G.V., Antokol'skaja I.I., Kubrakova I.V. [Concentrating of platinum group metals and gold by sorption on the sorbent POLIORGS-IX and their atomic absorption definition in the sorbent suspension]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of analytical chemistry]. 1986, vol. 41, no. 10, pp. 1816-1819. (in Russian).
12. Ponomareva G.A., e.a. *Sposob razlozhenija prob pri opredelenii blagorodnyh metallov v uglerodistyh porodah* [The way of sample decomposition for determination of noble metals in carbonaceous rocks]. Patent RF, no. 2409810, 2010. (in Russian).
13. Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. [Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of analytical chemistry]. 2013, vol. 68, no. 6, pp. 524-534. (in Russian).
14. Kulikov A.A., Kulikova A.B. *Tehniko-metodicheskie osnovy oprobovanija gornyh porod na zoloto* [Technical and methodical bases of approbation of rocks on gold]. Moskva, Nauka, 1988. 112 p. (in Russian).
15. Vysockij I.V., Kovalev S.G. [The problem of reliability at noble metals determinations]. *Geologicheskij sbornik* [Geological collection], 2009, no 8, pp. 145-153. (in Russian).
16. Anoshkina Yu.V., Asochakova E.V., Buharova O.V., Ot-mahov V.I., Tishin P.A. [Optimization of conditions for sample preparation of carbonaceous geological samples for subsequent mass spectrometry with inductively coupled plasma analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 1, pp. 47-58. (in Russian).
17. Kurfürst U. *Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP*. Berlin, Springer, 1998. 423 p.
18. Lor'pez-Garc'ia I., Campillo N., Arnau-Jerez I., Hernandez-Cor'doba M. Slurry sampling for the determination of silver and gold in soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 2003, vol. 58B, pp. 1715-1721.
19. Zakharov Y.A., Gil'mutdinov A.K., Kokorina O.B. [Electrothermal atomization of a substance with fractional condensation of the element being determined on a probe]. *Zhurnal prikladnoj spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2005, vol. 72, no 1, pp. 124-128. (in Russian).
20. Zakharov Y.A., Kokorina O.B., Grigoryan B.R., Okunev R.V., Irisov D.S., Haibullin R.R., Sadykov M.F., Gainutdinov A.R. [Direct atomic absorption analysis of soils with accessory atzond-1 for double-stage probe atomization in the graphite furnace]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 159-169. (in Russian).
21. Federal state budgetary institution of science A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. Available at: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (accessed 23 July 2013).
22. *Spektrometr atomno-absorbcionnyj MGA-915, MGA-915M, MGA-915MD. Rukovodstvo po jekspluatácii*. [Atomic absorption spectrometers MGA-915, MGA-915M, MGA-915MD. Technical description and user manual]. Lumex Ltd. Sankt-Peterburg. 2011. 123 p. (in Russian, unpublished).
23. L'vov B.V., Frech W. *Matrix vapours and physical interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry – I. End-heated tubes*. *Spectrochim. Acta*, 1993, vol. 48B, no. 3, pp. 425-433.
24. Gil'mutdinov A.Kh., Zaharov Yu.A., Voloshin A.V., Ivanov V.P. [Non-stationary structure of atomic and molecular layers in electrothermal atomic absorption spectrometry. Shadow spectral filming of silver atoms]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of analytical chemistry]. 1993, vol. 48, no. 1, pp. 28-45. (in Russian).
25. Khanchuk A.I., Plyusnina L.P., Kuzmina T.V., Barinov N.N., Nikitenko E.M. [The noble metal distribution in the black shales of the Degdekan gold deposit in Northeast Russia]. *Ti-hookeanskaja geologija* [Russian Journal of Pacific Geology]. 2011, vol. 30, no. 2, pp. 3-11. (in Russian).
26. Khanchuk A.I., Plyusnina L.P., Molchanov V.P., Medvedev E.I. [Carbonization and geochemical characteristics of graphite-bearing rocks in the Northern Khanka Terrane, Primorie, Russian Far East]. *Geohimija* [Geochemistry International]. 2010, no. 2, pp. 115-125. (in Russian).
27. Sazonov V.N., Koroteev V.A., Ogorodnikov V.N., Polenov Yu.A., Velikanov A.Ya. [Gold in "black shales" of the Urals]. *Litosfera* [Lithosphere]. 2011, no. 4, pp. 70-92. (in Russian).
28. Litvinenko I.S., Cymbaljuk N.V. [About reliability of an assessment of big quartz and sulphidic gold deposits in carbonaceous and terrigenous thicknesses in the North East of Russia]. *Rudy i metally* [Ores and metals]. 2005, no. 2, pp. 57-63. (in Russian).
29. Kurilko S.S., Put'makov A.N., Labusov V.A., Borovikov V.M., Seljunin D.O. *Materialy XIII Mezhdunarodnogo simpoziuma «Primenenie analizatorov MAJeS v promyshlennosti»* [Proc. 13th Int. Symp. "The use of MAES analyzers in the industry"]. Novosibirsk, 2013, pp. 40-50 (in Russian).