

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В СУСПЕНЗИЯХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД И РУДЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Ю.А. Захаров, Д.С. Ирисов¹, Р.В. Окунев, Р.Х. Мусин, Р.Р. Хайбуллин

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 4 августа 2014 г.
после исправления – 25 августа 2014 г.

Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения ContrAA 700 с графитовой печью применен для прямого определения золота в горных породах и рудах на уровне 10^{-6} - 10^{-3} % мас. В печь вводили навески 1 мг стандартных образцов золотосодержащей руды СЗР-4 (2.13 ± 0.05 г/т), черных сланцев Сухого Лога СЛг-1 (2.5 ± 0.3 г/т) и СЧС-1 (0.10 ± 0.02 г/т) в виде суспензий, приготовленных на смеси концентрированных HNO_3 и HCl (1 : 3) с последующим семикратным разбавлением водой. Выявлено наличие плотного окружения спектральных линий золота тонко структурированными полосами поглощения разнообразных молекул матрицы. Резонансная линия поглощения Au 242.8 нм перекрыта левым крылом очень интенсивной полосы SiO. В два раза менее чувствительная линия Au 267.6 нм находится в узком промежутке между спектральными молекулярными компонентами. Из-за сильного подавления аналитического сигнала и интенсивного неселективного поглощения определение с использованием одностадийной атомизации крайне затруднено и может осуществляться при концентрации золота не менее 2 г/т. Использование приставки АТЗОНД-1 для осуществления двухстадийной зондовой атомизации позволило автоматически дозировать суспензии и снизить матричные помехи. За счет фракционирования паров пробы на вольфрамовом зонде линия Au 267.6 нм, в отличие от резонансной линии Au 242.8 нм, освобождается от спектральных наложений и обеспечивает более низкий предел количественного определения золота 0.05 г/т ($S_r = 30$ %; $n = 5$; $P = 0.95$).

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, графитовый атомизатор, суспензия, золото, горная порода, черный сланец, двухстадийная зондовая атомизация.

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

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.
Автор 85 научных публикаций.

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

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.
Автор 18 научных публикаций.

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

Область научных интересов – аналитические методы в почвоведении.
Автор 3 научных публикаций.

Мусин Рустам Хадиевич – канд. геол.-минерал. наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – гидрогеология, геохимический анализ.
Автор 70 научных публикаций.

Хайбуллин Рустем Раисович – инженер Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.
Автор 4 научных публикаций.

Введение

Определение следовых концентраций золота в горных породах и рудах является важной задачей для геологоразведки, аффинажных производств, оценки качества горных отвалов и др. Порода считается промышленно золотоносной при содержании золота 2 г/т, а граница рудных тел характеризуется содержанием 0.5 г/т. Технологии разведки и извлечения золота требуют проведения быстрого количественного анализа с нижним пределом определения на уровне сотых долей г/т (10^{-6} % мас.). Такая концентрация, на первый взгляд, легко доступна высокочувствительным аналитическим методам, таким как атомная абсорбция, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, полярография и т.п. Однако решение этой задачи осложняется, с одной стороны, сильными матричными помехами [1-6], а, с другой, трудностью обеспечения представительности пробы из-за присутствия золота в аналитической навеске в виде разрозненных металлических микрочастиц (золотин) [7] и неоднородности земных пластов.

Классический анализ на золото начинается с размалывания геологически представительной навески (~кг) в порошок. Затем она, усредненная и уменьшенная до аналитической навески (до сотен грамм), химически обрабатывается для перевода золота в раствор либо в расплав. Как правило, золото извлекают экстракцией или сорбцией и переводят в конечный раствор или сплав (королек) для измерения концентрации. Однако такая пробоподготовка длительна и трудоемка. Геологическое опробование отдельного месторождения нуждается в тысячах анализов. А один пробирный анализ [6] по стоимости приравнивается грамму чистого золота и требует для проведения более суток [8]. Поэтому разработка более эффективных методик определения золота в геологических пробах до сих пор остается актуальной задачей.

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (**ЭТААС**) в этом плане имеет явные преимущества по сравнению с другими методами. Она позволяет вносить в графитовую печь-атомизатор твердые пробы и обеспечивает, пожалуй, наилучшую селективность и чувствительность детектирования золота. Так, в работе [9] анализировали твердые пробы в виде золото-содержащих стандартных образцов почвы и сульфидного концентрата с использованием традиционной одностадийной атомизации. Однако из-за сильной матричной помехи навеска не могла превышать 0.25 мг. Для снижения мощного неселективного поглощения до приемлемого уровня к ней необходимо было добавлять палладиевый модификатор с промежуточным подсушиванием, а затем еще раствор, содержащий 3 мг Na_2CO_3 . К сожалению, несмотря на достигнутый предел обнаружения 0.015 г/т, этот способ неприменим для анализа твердых природных объектов с разрозненными

золотинами, поскольку заведомо не обеспечивает представительности пробы.

Более широкие возможности имеет ЭТААС с двухстадийной зондовой атомизацией [10]. По этой методике геологически представительную навеску размолотой породы, которая в практическом пределе может достигать 1 кг, сначала заливают минимальным объемом смеси концентрированных азотной и соляной кислот 1:3 (царской водкой) для растворения золота и выравнивания его концентрации по объему суспензии. Затем полученную суспензию доводят водой до консистенции 50-100 мг/мл для удобства количественного дозирования в печь автосэмплером с барботированием. Первая стадия атомизации суспензии, осуществляемая с внутренним продувом печи аргоном, позволяет фракционно перегнать пар золота на холодный вольфрамовый зонд и сконденсировать его на нем с удалением неконденсирующихся мешающих компонентов матрицы (оксидов азота, углерода и серы, галогенов, кислорода и др.). Во время второй стадии атомизации полученного конденсата золота внутри предварительно прогретого графитового атомизатора неселективное поглощение и подавление аналитического сигнала существенно снижены. Какие-либо модификаторы пробы не требуются, т.е. риск внести загрязнение исключен. Масса дозируемой в атомизатор породы или руды в виде суспензии с предварительно усредненным по всему ее объему содержанием золота при этом может достигать 5 мг.

Описанный подход ранее успешно реализован на спектрометре МГА-915МД с корректором фона на основе эффекта Зеемана в постоянном магнитном поле, с обычным для ЭТААС линейчатым источником излучения и невысоким спектральным разрешением. Его, по-видимому, можно применять и на других широко распространенных спектрометрах аналогичного разрешения с дейтериевым корректором фона или с зеемановским корректором в переменном магнитном поле. Однако, учитывая высокую ответственность анализов на золото и необходимость проведения измерений концентрации вблизи предела обнаружения спектрометра, необходимо исследовать возможные спектральные помехи при таких высоких навесках образца, загружаемых в графитовый атомизатор.

В настоящее время это возможно сделать с помощью атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра – ксеноновой дуговой лампой, выпускаемого фирмой Аналитик Йена (Германия) [11]. Данный прибор имеет атомизатор поперечного нагрева, принципиально новую систему регистрации и коррекции неселективного поглощения. Она основана на математической обработке совокупности спектров, снимаемых в диапазоне 0.2-0.3 нм вокруг аналитической линии, двумястами линейно расположенными пикселями твердотельного оптического

детектора. Этот прибор может оснащаться автодозатором твердых проб, то есть рассчитан на измерения сигналов от сравнительно больших навесок и, соответственно, в условиях сильных матричных помех. Примеры анализа различных твердых проб с помощью такого спектрометра представлены в следующих публикациях [12-15]. Имеются данные о прямом определении золота в биологических тканях мышей, подверженных искусственному воздействию наночастиц этого металла, с пределом обнаружения 0.002 г/т [16]. Однако сведения о прямом определении золота в горных породах и рудах на таком спектрометре отсутствуют.

Целью данной работы является опробование методики прямого анализа суспензий горных пород и руд на золото с помощью атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения (ААСВР) с источником непрерывного спектра в традиционном одностадийном режиме атомизации (ОА) и в сравнительно новом двухстадийном зондовом варианте атомизации (ДЗА).

Экспериментальная часть

Измерения проводили на спектрометре ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Германия) с автодозатором жидких проб. Использовали резонансную линию золота 242.8 нм, а также в два раза менее чувствительную линию 267.6 нм. Применяли стандартные пиропокрывые графитовые трубчатые печи с дозировочным отверстием для жидких проб. Спектрометр оснастили приставкой АТЗОНД-1 (ООО Атзонд, Россия) для работы в режиме ДЗА. Ее монтаж и настройка описаны в [17]. U-образный зонд длиной 40 мм изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.6 мм. Между поджимающими печь стойками с электроконтактами установили тонкое силиконовое кольцо-прокладку для герметизации полости кожуха печи. Оно обеспечило выход газов наружу только через верхний дозировочный порт атомизатора. Съемную графитовую диафрагму дозировочного порта укоротили по высоте до 7 мм, чтобы выходящий пар пробы конденсировался только на зонде, а не на стенках диафрагмы.

Температурно-временные программы нагрева атомизатора для ОА и ДЗА показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Они состоят из нескольких ша-

Step	*	Name	Temp.	Ramp	Hold	Time	Gas	
			[°C]	[°C/s]	[s]		[s]	Purge
1		Drying	90	1000	10	10.1	Max	Stop
2		Drying	110	2	5	15.0	Max	Stop
3		Pyrolysis	300	50	10	13.8	Max	Stop
4		Gas adaption	300	1500	5	5.0	Stop	Stop
5		Atomize	2100	1500	5	5.5	Stop	Stop
6		Clean	2450	500	4	4.3	Max	Stop

Рис. 1. Температурно-временная программа атомизатора для ОА.

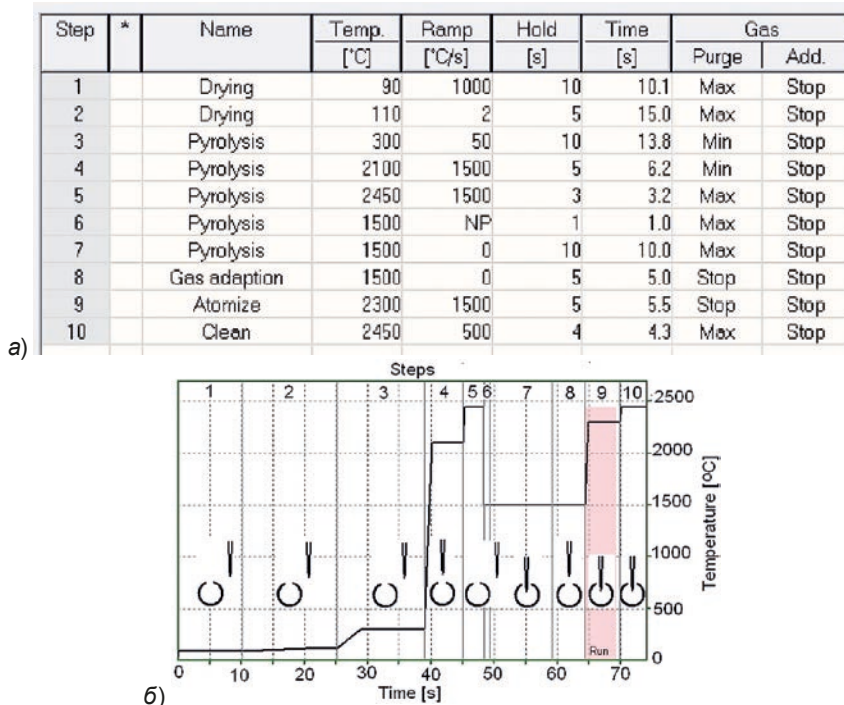


Рис. 2. Температурно-временная программа атомизатора для ДЗА в табличном (а) и графическом (б) виде со схематичным указанием положения зонда относительно трубчатой печи на каждом шаге

гов (**Step**), а именно из сушки (**Drying**), пиролиза (**Pyrolysis**), стабилизации потока защитного газа (**Gas adaption**), атомизации (**Atomization**) и очистки печи (**Clean**). Для каждого шага задана конечная температура (**Temp.**), скорость нагрева (**Ramp**), время выдержки (**Hold**), длительность шага (**Time**) в секундах, внутренний поток газа (**Gas**). Защитным (**Purge**) газом служил аргон высокой чистоты с максимальным (**Max**) внутренним продувом 2 л/мин, с минимальным (**Min**) 0.1 л/мин продувом, либо с его остановкой (**Stop**). Дополнительный (**Add.**) газ не использовали. Регистрация сигнала (**Run**) запускалась в начале стадии атомизации и длилась 5 с. За это время спектрометр последовательно снимал 70 спектров абсорбции. Для удобства на регистрограммах абсорбции (**Absorbance**), представленных ниже, шкала времени дана не в секундах, а в количестве таких спектров (**Spectrum number**).

Рис. 2 показывает, что спектрометр легко программируется для работы в режиме ДЗА. После первых трех шагов высушивания и обычного пиролиза следует шаг пиролиза № 4 с высокой температурой, достаточной для атомизации золота. За секунду до его начала кончик зонда автоматически перемещается из исходного положения в стороне от атомизатора в положение 3 мм над дозирующим отверстием печи и удерживается там 4 с для улавливания выходящих паров золота, после чего снова отводится в исходное положение на время очистительного прожига печи (шаг № 5) и охлаждения до 1500 °С – температуры пиролиза конденсата пробы на зонде (шаг № 6). В течение шага № 7 зонд погружен в печь на 2 мм для дополнительной термообработки пробы и затем на шаге № 8 поднимается в положение улавливания. В момент старта шага № 9 запускалось измерение (**Run**) аналитического сигнала, зонд снова погружался на 2 мм внутрь печи и подогревался пропусканием секундного импульса электрического тока для ускорения испарения золота. В этом положении зонд находится уже до полного остывания печи и затем переводится в исходное положение.

Нагрев зонда задается в 20-ти 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. Работа блока зондовой атомизации синхронизирована с программой спектрометра

подключением кабеля стартового сигнала к питанию клапана подачи аргона в атомизатор.

Для градуировки спектрометра использовали водные растворы, приготовленные из стандартных образцов с концентрациями 10 мг/л Au (ГСОРМ-14 3398-90 П) путем разбавления бидистиллированной водой в пластиковых мерных флаконах с подкислением соляной и азотной кислотами соответственно по инструкции. Аналитическим сигналом служила интегральная атомная абсорбционность, как сумма абсорбционностей на трех пикселях в максимуме линии поглощения золота. Базовая линия абсорбционности регистрировалась непосредственно перед циклом атомизации.

Для проверки правильности результатов использовали порошковые государственные стандартные образцы состава: черного сланца СЧС-1 ГСО 8549-04; руды Сухого Лога СЛГ-1 ГСО 8550-04 и золотосодержащей руды СЗР-4 ГСО 8816-2006 [18]. Паспортные содержания золота указаны в таблице.

Суспензии готовили в пластиковых пробирках вместимостью 15 мл с завинчивающимися крышками разведением навесок 500 мг царской водкой до 1.5 мл с выдержкой 20 мин, после чего бидистиллированной водой до 10 мл. Достаточность такой пропорции между навеской сухой пробы и количеством царской водки показана в работе [10], а разбавление водой обеспечивало легко перемешиваемую барботированием консистенцию суспензии.

Для внесения суспензий в печь штатную трубочку автодозатора заменили на более широкую с внутренним диаметром 1 мм, чтобы исключить засорение крупными частицами. К корпусу автодозатора прикрепили герконовый пускатель воздушного микрокомпрессора, встроенного в блок АТЗОНД-1. Он включался и выключался при повороте турели со стаканчиками для предварительного взятия из стаканчика 32, указанного как палладиево-магнийевый модификатор, порции бидистиллированной воды 2 мкл. При этом штатные стаканчики объемом до 2 мл с суспензиями располагали в позициях 1-3. Их заполняли, отбирая суспензии пипеткой на 1 мл из барботируемых исходных пробирок. После запуска процедуры измерения микрокомпрессор автоматически начинал 5-ти секундный цикл барботирования через миллиметровую трубочку, опущенную до конического дна стаканчика, и прекращал его за секунду до взятия пробы. Это исключало забор нагнетаемого воздуха в на-

Таблица

Результаты прямого анализа стандартных образцов в виде суспензии с помощью ААСВР и ДЗА на линии Au 267.6 нм ($n = 5$; $P = 0.95$)

Образец	Аттестованное содержание, г/т	Результат анализа	
		$C \pm \delta$, г/т	S_p , %
СЧС-1	0.10 ± 0.02	$0,11 \pm 0.03$	12.0
СЛГ-1	2.5 ± 0.3	2.32 ± 0.27	3.8
СЗР-4	2.13 ± 0.05	2.10 ± 0.25	4.1

конечник автодозатора и преждевременное осаждение суспензии.

По окончании анализа содержимого первого стаканчика трубочку вручную вынимали, ополаскивали и помещали в следующий стаканчик. Для фиксации трубочки в рабочем положении использовали обычную резиновую пробку с разрезом, которая плотно помещалась в соседней ячейке турели на расстоянии примерно 10 см от стаканчика с пробой. Конец трубочки упирался в дно стаканчика, а другой конец выгнутого в дугу отрезка трубочки зажимался в разрезе пробки. Градуировочные растворы вносили в печь аналогично из стаканчиков в позициях 4-6. Объем проб варьировали в пределах 5-40 мкл. Таким образом, благодаря оснащению блоком зондовой атомизации, спектрометр превратился в автоматизированный комплекс для анализа суспензий. Концентрацию золота в образцах определяли методом стандартных добавок.

Результаты и их обсуждение

Измерения на линии Au 242.8 нм при ОА.

Для начала, на рис. 3, а показан аналитический сигнал, полученный при ОА 20 мкл суспензии СЗР-4 в традиционном для ЭТААС виде с разделенными импульсами неселективной (1) и атомной (2) абсорбции. Кривая (2) на этом рисунке и на всех последующих является суммой абсорбционностей трех центральных пикселей № 99-101. Кривая (1) является результатом расчета с усреднением по всем пикселям. Поэтому базовая линия этого сигнала может немного смещаться относительно нуля, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Амплитуда неселективной абсорбционности от навески руды, составляющей в данном случае 1 мг, достигает 1.25 единиц, что уже критично для автоматической коррекции. Поэтому наблюдается эффект перекомпенсации – сигнал атомной абсорбции уходит в отрицательную область и дает слишком маленькое для такой пробы, содержащей более 2 нг золота, интегральное значение 0.009 с. Так, в отсутствие матрицы стандартный раствор такой же концентрации золота дает сигнал в 10 раз больше. Следовательно, сильные матричные помехи, наблюдавшиеся ранее от такой пробы в печи продольного нагрева [10], присущи и печи поперечного нагрева, несмотря на ее высокую изотермичность.

Рассмотрим абсорбционность вокруг аналитической линии золота, приходящейся на пиксель № 100 из двухсот задействованных и охватывающих 0.28 нм (рис. 3, б). Виден мощный вал широкополосного поглощения с хорошо заметным тонко структурированным молекулярным спектром на вершине. Спектрометр, настроенный по умолчанию в режим регистрации – со спектром сравнения (with reference), позволяет автоматически вычесть широкополосную составляющую спектра с колебаниями интенсивности источника и наблюдать отдельно на рис 3, в только его тонкую струк-

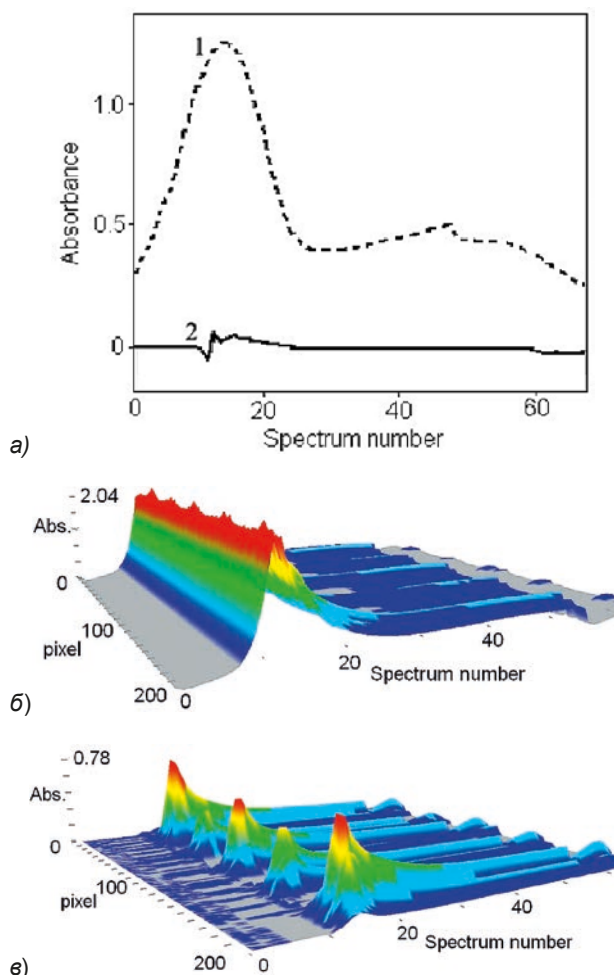


Рис. 3. Сигнал 1 мг руды СЗР-4 при ОА: а – в виде разделенных импульсов неселективной (1) и атомной (2) абсорбции на линии Au 242.8 нм; в виде спектра валовой (б) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (в) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.28 нм)

туру. Согласно банку спектральных данных прибора она в основном принадлежит молекулам SiO. Сама линия золота сливается с левым крылом более интенсивной молекулярной полосы этой молекулы (см. рис. 4, а и б). При концентрации золота

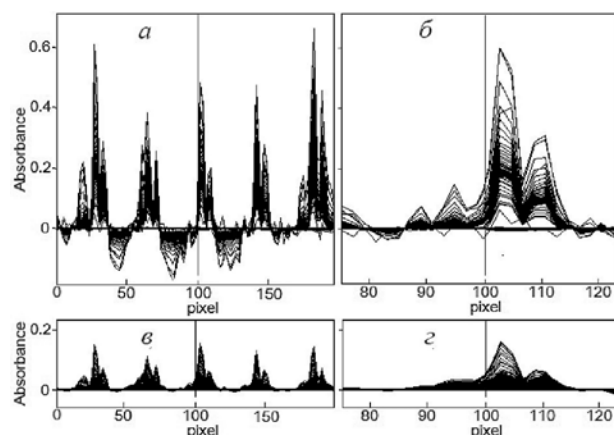


Рис. 4. Совокупность тонко структурированных спектров абсорбции от 1 мг руды СЗР-4 вокруг линии Au 242.8 нм, полученная с использованием 200 (а, в) и 50 (б, г) пикселей при ОА (а, б) и ДЗА (в, г)

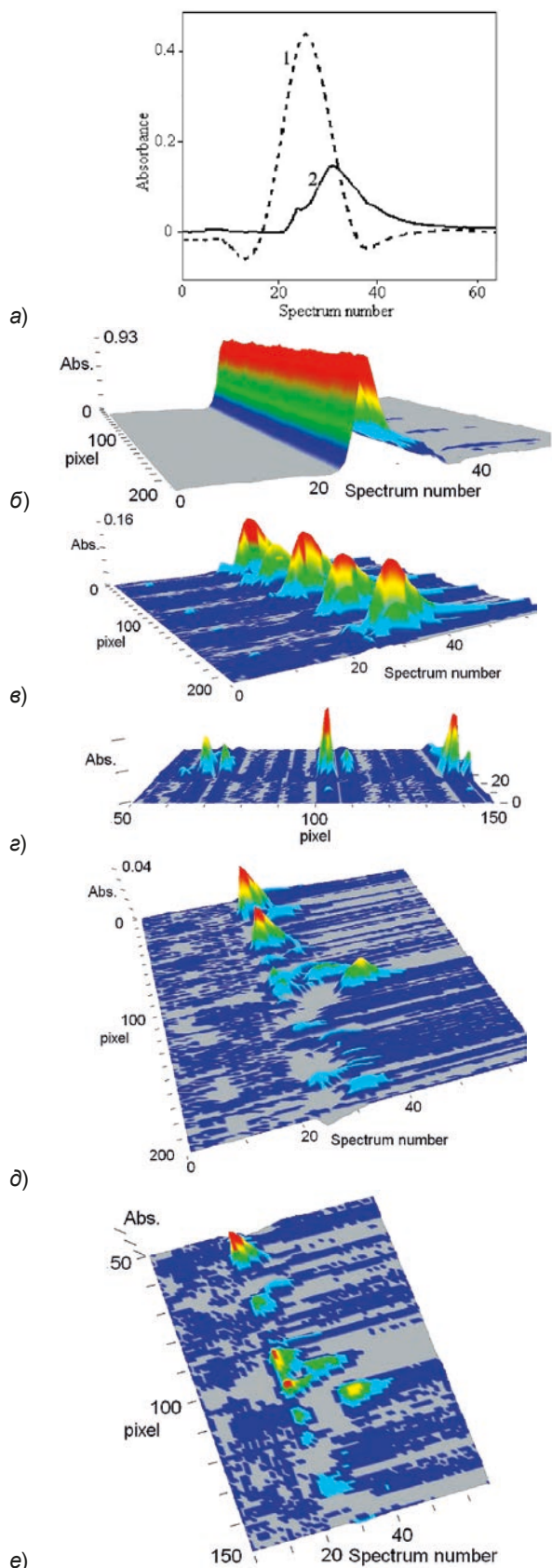


Рис. 5. Сигнал 1 мг руды СЗР-4 при ДЗА: а – в виде разделенных импульсов неселективной (1) и атомной (2) абсорбции на линии Au 242.8 нм; в виде абсорбционного спектра валового (б), скомпенсированного на широкополосную составляющую (в, г), на широкополосную и SiO-структурированную составляющие (д, е) с использованием 200 пикселей (0.28 нм) и 100 пикселей (0.14 нм) соответственно.

в пробе на уровне 2 г/т она не проявляется даже с применением дополнительной функции вычитания корректировочного спектра SiO для компенсации неселективного поглощения. Причина кроется не только в спектральном наложении, но и в существенном химическом подавлении сигнала атомной абсорбции золота в данных условиях.

Таким образом, прямой анализ приготовленных нами суспензий в режиме ОА невозможен даже при использовании особого способа учета неселективного поглощения, заложенного в программное обеспечение спектрометра. Требуется разбавление суспензии как минимум в 5 раз, чтобы снизить фон и подавление сигнала атомной абсорбции. Однако это ухудшает нижний предел определения золота, что неприемлемо для решения поставленной задачи контроля золотонности пород и руд.

Измерения на линии Au 242.8 нм при ДЗА.

На рис. 5 показаны соответствующие рис. 3 сигналы, полученные в режиме ДЗА. Видно, что амплитуда неселективной абсорбционности уменьшилась в три раза, и эффект перекомпенсации исчез. Ее интегральное значение снизилось с 2.8 с до 0.3 с, то есть концентрация мешающих паров матрицы за счет фракционирования на зонде уменьшилась почти в десять раз. Поэтому импульс атомной абсорбции по площади увеличился до 0.168 с. Тем не менее, тонко структурированный спектр остался, но с амплитудой, существенно пониженной с 0.78 до 0.15 единиц (см. рис. 5, в и г). Если дополнительно скорректировать его на известные полосы SiO, то получится картина, для удобства рассмотрения представленная на рис. 5, д и е в двух ракурсах сбоку и сверху, а также в двух масштабах по шкале длин волн (пикселей), соответственно. Видно, что неселективное поглощение обусловлено не только оксидом кремния, но и другими, не установленными химическими соединениями весьма сложной минеральной матрицы руды. Закрашенные серым цветом участки спектра свидетельствуют об уходе базовой линии в область отрицательных значений. Из рис. 5, е следует, что на пикселях для регистрации импульса атомной абсорбции имеются нескомпенсированные и перекомпенсированные участки. Это негативно сказывается на пределе обнаружения золота, а сигнал атомной абсорбции на рис. 5, а вряд ли можно считать полностью селективным.

Положительное влияние фракционирования пробы на неселективное поглощение наглядно иллюстрирует рис. 4, в и г, где совмещены все спектры, полученные друг за другом в течение шага соответствующей атомизации. Они скорректированы только на широкополосную составляющую. Рис. (а-г) специально даны в одном масштабе абсорбционности, чтобы было легко оценивать изменения, вносимые ДЗА. Отрицательные значения на рис. (а) и (б) появляются в результате погрешности математической обработки спектральных данных, снимаемых с пикселей, из-за слишком высокого и

сложно структурированного неселективного сигнала, который наблюдается при ОА суспензии. В таких условиях результат расчета конечного спектра существенно зависит от числа задействованных пикселей. Поэтому интенсивности одних и тех же молекулярных полос, показанных на рис. (а) и (б), заметно отличаются друг от друга. Напомним, что именно 200 пикселей, заложенные в детектор спектрометра, является тем минимумом, который необходим для достаточно точной математической компенсации нестабильности свечения ксеноновой дуговой лампы. Возрастание неселективного поглощения всегда усложняет решение данной математической задачи, особенно в случае сложных проб. Представленное применение ДЗА позволяет минимизировать погрешности расчета. Тем не менее, сигнал атомной абсорбции золота, имеющий амплитуду примерно 0.05 на пикселе № 100, визуальнo неразличим из-за наложения молекулярной полосы, более развернуто показанной на (в, е). Поэтому результаты измерения атомной абсорбции золота в данных условиях при содержаниях 2 г/т все же не очень надежны.

Уникальным достоинством спектрометра Contraa 700 является то, что он дает возможность аналитику увидеть эту затруднительную спектроскопическую ситуацию во всех деталях и принять взвешенное решение. В программном обеспечении этого спектрометра есть возможность дополнительной коррекции структурированного фона по зарегистрированным в отдельном эксперименте спектрам чистой матрицы. Этот прием надежно работает, когда матрица однокомпонентная. Однако при атомизации руды образуются молекулярные полосы и других макрокомпонентов, причем в различные моменты времени. Данное обстоятельство приводит к появлению ошибочных провалов на рис. 4, д, где показан спектр суспензии, дополнительно скорректированный нами на поглощение SiO. Поэтому корректировка неселективного сигнала данных проб требует особого внимания.

Измерения на линии Au 267.6 нм при ОА.

Поскольку наиболее чувствительная линия золота страдает от спектральных наложений, логично исследовать аналитические сигналы на другой линии: 267.6 нм. Ситуация, получаемая при ОА суспензии СЗР-4, показана на рис. 6. Видно, что снова наблюдается слишком высокий неселективный сигнал абсорбции, который компенсируется плохо. В результате, интегральная атомная абсорбционная получилась отрицательной -0.0403 с. Фон не имеет явной тонкой структуры (рис. 6, б), а спектр на рис. 6, в представляет собой фотометрический шум, возникающий в результате динамической компенсации широкополосной составляющей. Следовательно, и на этой линии при ОА золото в данной суспензии не детектируется.

Измерения на линии Au 267.6 нм при ДЗА.

На рис. 7, а показан результат применения ДЗА.

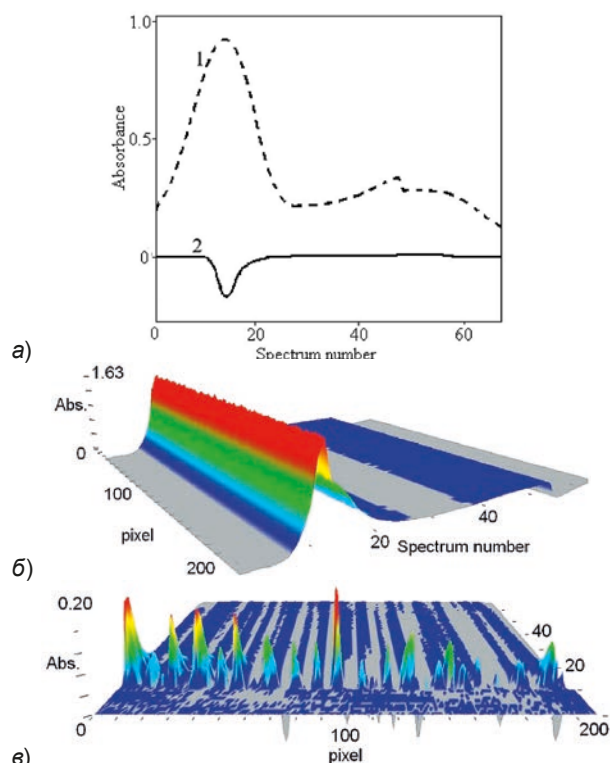


Рис. 6. Сигнал 1 мг руды СЗР-4 при ОА: а – в виде разделенных импульсов неселективной (1) и атомной (2) абсорбции на линии Au 267.6 нм; в виде спектра валовой (б) и скомпенсированной на широкополосную составляющую (в) абсорбции с использованием 200 пикселей (0.32 нм)

Сигнал неселективной абсорбции по амплитуде снизился в четыре раза до приемлемой величины 0.22, а по площади почти в пять раз до 0.392 с. Эффект перекомпенсации сигнала атомной абсорбции отсутствует. Трехмерный спектр валового поглощения на рис. 6, б не обнаруживает тонких спектральных структур. Поэтому автоматическая компенсация фона происходит без осложнений, и на рис. 7, в и г остается отчетливый импульс атомного поглощения с интегральным значением 0.051 с. Он отличается от импульса на рис. 5, а не в два раза в соответствии с соотношением чувствительностей спектральных линий, а в два с половиной. Видно также, что оба импульса достигают максимума в один и тот же момент времени, соответствующий спектру № 35, но последний сигнал начинается заметно позднее, не с 25, а с 30-го спектра. Очевидно, что фронт сигнала (2) на рис. 5 обусловлен не атомным поглощением, а спектральной помехой, которую не удалось автоматически скомпенсировать. Следовательно, для прямого определения золота в суспензиях горных пород и руд линия 267.6 является предпочтительнее.

Уровень неселективного поглощения, наблюдаемый на рис. 7, а, в принципе позволяет увеличить массу породы, загружаемую в печь до 5 мг без эффекта перекомпенсации фона. Однако это нецелесообразно делать из-за усиливающегося химического подавления аналитического сигнала.

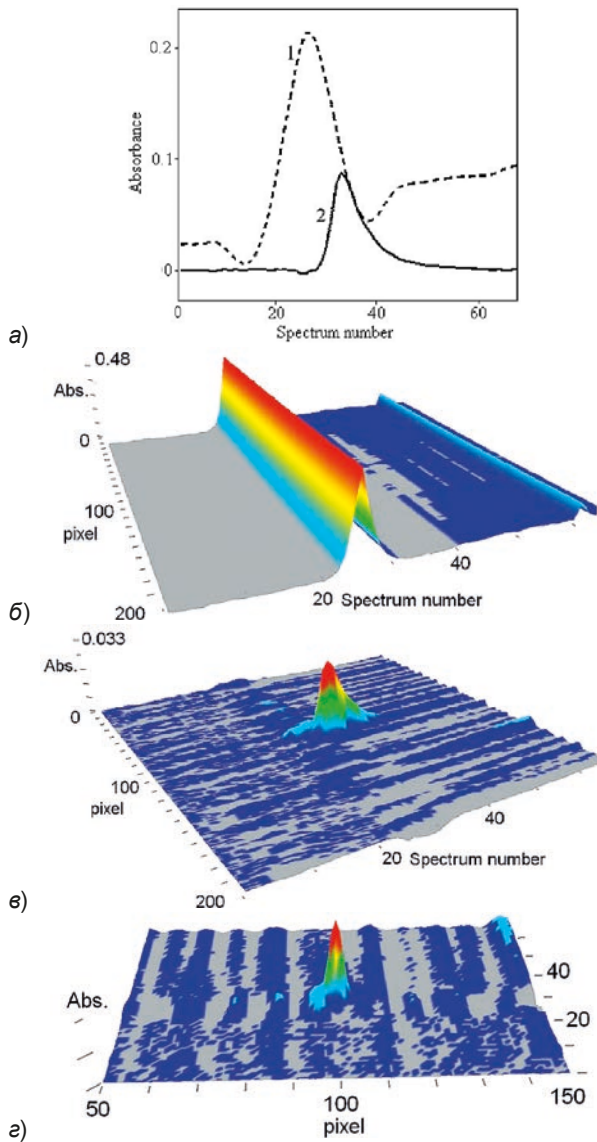


Рис. 7. Сигнал 1 мг руды СЗР-4 при ДЗА: а – в виде разделенных импульсов неселективной (1) и атомной (2) абсорбции на линии Au 267.6 нм; в виде абсорбционного спектра валового (б) и скомпенсированного на широкополосную составляющую (в, г) с использованием 200 пикселей (0.32 нм) и 100 пикселей (0.16 нм), соответственно.

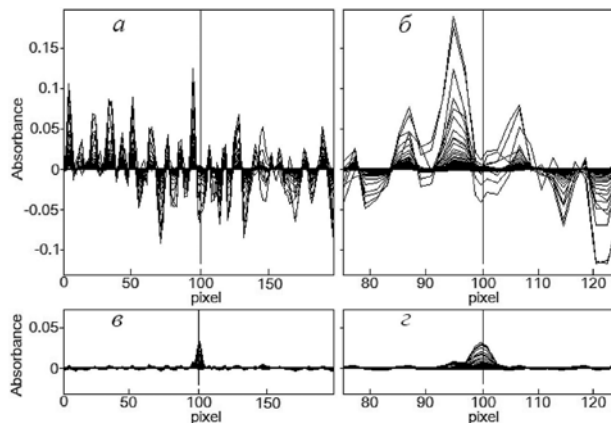


Рис. 8. Совокупность тонко структурированных спектров абсорбции от 1 мг руды СЗР-4 вокруг линии Au 267.6 нм, полученная с использованием 200 (а, в) и 50 (б, г) пикселей при ОА (а, б) и ДЗА (в, г)

Поэтому оптимальные рабочие навески породы составляют 0.5-1 мг.

Рис. 8 наглядно иллюстрирует положительное влияние стадии фракционирования пробы зондом на регистрацию тонкой составляющей неселективной абсорбционности в районе линии 267.6 нм. Действительно, наблюдаемая при ОА значимая отрицательная составляющая у спектров (а, б) в случае ДЗА (в, г) исчезает. Очень важно, что при этом четко проявляется абсорбционная линия золота с весьма внушительной амплитудой 0.03 на пикселе № 100, которая теперь значительно преобладает над соседними ослабленными молекулярными полосами. Замечено, что ослабление молекулярных полос усиливается по мере эксплуатации печи и естественного разрушения ее первоначально плотного пирографитового покрытия. Показанные на рис. 8, в и г спектры получены после 30-ти аналитических циклов прожига печи. В новой печи амплитуда молекулярной линии слева от линии золота примерно равна ее величине. Вероятно, что стенки печи начинают более активно взаимодействовать с молекулярным паром матрицы и карбо-термически восстанавливать присутствующие в нем оксиды, создающие неселективную абсорбцию.

Несмотря на некоторое различие в минеральном составе исследованных нами стандартных образцов [18], обнаружить качественную разницу в их спектрах абсорбции не удалось. Видимо, вблизи наиболее чувствительных аналитических линий золота поглощение обусловлено компонентами, присутствующими во всех образцах. Они образуются в результате реакции многочисленных минералов с царской водкой. Неизменным остается, пожалуй, только кварц.

Проверка правильности анализа и рекомендации по его проведению. Результаты анализа стандартных образцов с помощью ААСВР и ДЗА на линии Au 267.6 нм представлены в таблице. Совпадение результатов с аттестованными значениями свидетельствуют о правильности разработанной нами процедуры измерения. Судя по погрешности анализа СЧС-1 в 12 % отн., можно полагать, что нижний предел количественных измерений концентрации по критерию $S_r = 30\%$ составляет около 0.05 г/т. В нашем исследовании использованы ГСО с относительно низким содержанием золота. Для их анализа с градуировкой по методу стандартных добавок вводили добавки в виде водных растворов с содержаниями золота 2.5, 5.0 и 7.5 г/т, соответственно. Аналитические сигналы от проб с такими добавками находятся в линейном диапазоне зависимости абсорбционности от концентрации. Это, как известно, обязательное условие для правильного определения.

Уместно коснуться аналитических задач по определению более высоких концентраций золота. Не случайно выпускаются стандартные образцы руд с содержанием до 40 г/т. Несложный расчет

показывает, что аналитические сигналы с соответственно увеличенными до 120 г/т стандартными добавками будут выходить за предел линейности градуировочной зависимости спектрометра. Однако на приборах серии ContrAA для менее чувствительного (в несколько раз) фотометрирования проб имеется возможность задействовать пиксели не на максимуме, а на крыле спектральной линии [11, 19], и тем самым охватить весь интересующий диапазон концентраций золота в горных породах и рудах. На рис. 8, з видно, что приставка АТЗОНД-1 делает пригодным для этого приема правое крыло линии 267.6 нм, освобождая его от спектральных наложений.

Абсорбционные спектры, представленные на рис. 4, а и б объясняют причину перекомпенсации фона при использовании спектрометра с коррекцией на основе эффекта Зеемана в переменном магнитном поле для определения золота в почвах и донных отложениях, например в [20]. Согласно данным [11] тонко структурированный молекулярный спектр может смещаться под действием магнитного поля и попадать на место атомной линии определяемого элемента. Так, в момент включения магнитного поля неселективное поглощение на линии Au 242.8 нм за счет смещения молекулярной полосы SiO возрастает по сравнению с уровнем без поля. Коррекция, основанная на вычитании сигналов поглощения без поля и с полем, уводит атомную абсорбционность в отрицательную область значений. По-видимому, для линии Au 267.6 нм это нежелательное явление было бы слабее из-за меньшей степени перекрытия молекулярной полосой. Судя по спектру на рис. 8, в и г, применение приставки АТЗОНД-1 практически полностью избавляет от причины для перекоррекции аналитического сигнала.

Справедливости ради необходимо отметить достоинство метода зеемановской поляризованной атомной спектрометрии в постоянном магнитном поле, примененного нами ранее для определения золота [10]. В этом случае положение тонко структурированного фонового спектра абсорбции не меняется, и такая причина для искажения сигнала отсутствует.

Спектрометры с дейтериевым корректором фона, как известно, более подвержены помехам со стороны тонко структурированного неселективного поглощения, чем спектрометры с зеемановским корректором. Близость узких и интенсивных молекулярных полос к аналитическим линиям золота создает ложный сигнал неселективного поглощения в совокупности с мощным широкополосным фоном. Поэтому их применение для прямого анализа суспензий руд и горных пород на малое содержание золота без оснащения зондовой приставкой является проблематичным.

Спектрометры с коррекцией фона по способу Смита-Хифти измеряют неселективное поглоще-

ние в момент уширения и самообращения атомной спектральной линии, испускаемой лампой в момент повышенного тока питания. К сожалению, при ОА суспензий горных пород и руды обе наиболее чувствительные аналитические линии золота вплотную окружены тонкими молекулярными полосами поглощения, что неизбежно приводит к неправильной коррекции сигнала. Следовательно, ДЗА для такого типа приборов является реальным выходом из затруднительного положения.

Сказанное выше актуально и для разрабатываемых в настоящее время атомно-абсорбционных спектрометров с большим, чем у спектрометра ContrAA 700, числом регистрирующих пикселей для одновременного многоэлементного анализа в графитовой печи [21-24]. Для повышения их чувствительности предполагается использовать минипечь с форсированной скоростью нагрева 10 К/мс для увеличения плотности атомных паров. В случае анализа реальных проб неизбежно будет возрастать и плотность мешающих паров матрицы. Поэтому фракционирование пробы с помощью зондовой приставки будет крайне полезно.

В данном исследовании использовались зонды из тонкой вольфрамовой проволоки, не требующие расширения дозоровочного отверстия печи как в случае спектрометра МГА-915МД [10]. Несмотря на миниатюрность, ресурс такого зонда достаточно высок и составляет около тысячи измерений, так как зонд не испытывает механической нагрузки со стороны магнитного поля.

Стандартные образцы пород и руд изготавливаются из реальных ископаемых путем их помола в тонкодисперсный порошок и перемешивания. Рутинные пробы, как правило, менее однородны, так как не предполагают столь же тщательной механической обработки. Согласно [25] неоднородность твердых или порошкообразных проб требует значительного увеличения количества параллельных определений по сравнению с их числом при анализе полностью растворенных проб. Однако по опыту [10] в случае анализа на золото только за счет параллельных определений аналитическая задача не решается, так как вероятность попадания малочисленных частиц золота в атомизируемую дозу крайне мала. Ключевую роль играет приготовление суспензий на основе царской водки, которая растворяет частицы золота и устраняет фактор неоднородности, присущий сухим пробам и суспензиям без соответствующей кислотной обработки. Таким образом, растворение золота при приготовлении суспензий устраняет вышеобозначенное различие между стандартными и рутинными образцами. Это вселяет уверенность в применимости предложенного здесь подхода к анализу реальных геологических проб. Во всяком случае, процедура кислотного вскрытия суспензии при желаниии может быть усилена за счет увеличения количества царской водки, температуры и времени

для ее воздействия в зависимости от сложности геологической пробы и ее дисперсности. Такая оптимизация в пробоподготовке не повлияет на инструментальное окончание анализа.

В публикациях [25, 26], обобщивших опыт применения ЭТААС с линейчатым источником излучения и ОА для прямого анализа твердых проб, обозначены причины, лимитирующие данный весьма перспективный способ анализа. В первую очередь, это высокий уровень неселективного поглощения; необходимость в стандартных образцах для градуировки, совпадающих по матричному составу с пробой; недостаточно широкий динамический диапазон спектрометров. Результаты, полученные в данной работе, показывают, что применение современной техники в виде ААСВР и ДЗА снижает значимость этих лимитирующих факторов.

Заключение

Для прямого атомно-абсорбционного определения золота в породах и рудах, начиная с сотых долей г/т и выше, требуется вносить в графитовый атомизатор ~1 мг образца. Такая навеска при ОА не позволяет провести измерение концентрации из-за подавления аналитического сигнала и сильного неселективного поглощения. Однако спектрометр с высоким спектральным разрешением ContrAA 700 в комплекте с портативной приставкой АТЗОНД-1 для ДЗА уверенно справляется с матричными помехами и решает поставленную аналитическую задачу. При этом обеспечивается дозирование проб в виде суспензий в автоматическом режиме. Примененный подход позволяет обойтись без трудоемкой химической пробоподготовки по отделению золота от матрицы, снизить погрешность анализа и ускорить его. Обнаружены серьезные спектральные помехи при измерении атомной абсорбционности на резонансной линии Au 242.8 нм. Поэтому рекомендуется пользоваться другой линией Au 267.6 нм, дающей нижний предел количественного определения золота на уровне 0.05 г/т. Он позволяет решать поставленную аналитическую задачу. Однако имеются дополнительные приемы для его улучшения, например, за счет использования печи с платформой, оптимизации внутреннего потока аргона, применения модификатора типа Na_2CO_3 [9], а также концентрирования аналита на зонде [27]. Эти возможности требуют отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

- Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 263 с.
- Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3 / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16-24.
- Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1981. 159 с.
- 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. Balaram [et al.] // MAPAN-Journal of Metrology Society of India. 2012. V. 27, № 2. P. 87-95.
- 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.
- Швецов В.А. Пробирный анализ при разведке золоторудных месторождений: дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, 2006. 259 с.
- 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.
- Коньшев В.О. Опыт оценки погрешностей опробования и совершенствование методологии разведки месторождения с бонанцевым распределением золота // Отечественная геология, 2004. № 6. С. 22-34.
- Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Au in samples of various natures / M. Resano [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2005. V. 20. 479-481.
- Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 414-422.
- Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim, WILEY-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA. 2005. 295 p.
- Gunduz S., Akman S. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS // Food Chemistry. 2013. V. 141. P. 2634-2638.
- Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS / W. Boschetti [et al.] // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 4247-4256.
- Determination of selenium in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / I.N.B. Castilho [et al.] // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 2870-2875.
- Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters / I.N.B. Castilho [et al.] // Talanta. 2012. V. 88. P. 689-695.
- Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry to monitor the biodistribution of gold nanoparticles in mice tissue after intravenous administration / M. Resano [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 1864-1873.
- Аппаратно-программный комплекс для атомно-абсорбционной спектроскопии с многостадийной зондовой атомизацией / Ю.А. Захаров [и др.] // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 4. С. 104-111.
- Сайт Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/Standarts-obr/Catalog-2013.pdf> (дата обращения: 01.07.2014).
- Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 782 с.
- 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. 58 B. P. 1715-1721.
- 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.
 22. Katskov D.A., Khanye G.E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology // S. Afr. J. Chem. 2010. V. 63. P. 45-57.
 23. Gibson J., Katskov D.A. Simultaneous Determination of Metals in Coal with Low-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer and Filter Furnace Atomizer // S. Afr. J. Chem. 2011. V. 64. P. 79-87.
 24. Katskov D.A., Sadagov Yu.M. Design considerations regarding an atomizer for multi-element electrothermal atomic

absorption spectrometry// Spectrochim. Acta. 2011. V. 66B. P. 451-460.
 25. Kurfürst U. Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP. Berlin: Springer, 1998. 423 p.
 26. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000 / M.J. Cal-Prieto et [al.] // Talanta. 2002. V. 56. P. 1-51.
 27. Концентрирование определяемых элементов на зонде в электротермическом атомизаторе / Ю.А. Захаров [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2005. Т. 72, № 2. С. 256–259.

DIRECT DETERMINATION OF GOLD IN SUSPENSIONS OF ROCK AND ORE REFERENCE MATERIALS USING ELECTROTHERMAL HIGH RESOLUTION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Y.A. Zakharov, D.S. Irisov¹, R.V. Okunev, R.Kh. Musin, R.R. Haibullin

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

High resolution continuum source atomic absorption spectrometer ContraA-700 with graphite furnace is used for direct determination of gold in rocks and ores at the 10^{-6} - 10^{-3} % mas. level. Russian standard reference materials of gold containing ore C3P-4 (2.13 ± 0.05 g/ton), black slates of Sykhoy Log CJr-1 (2.50 ± 0.03 g/ton) and C4C-1 (0.10 ± 0.02 g/ton) in mass 1 mg were inserted into the furnace in the form of suspension prepared from the mix of concentrated HNO_3 and HCl (1:3) with the following sevenfold dilution by water. It was revealed that the spectral lines of gold have dense fine structured spectral interferences of different molecules of the matrix. Absorption resonance of the Au 242.8 nm line is overlapped by left wing of very intensive SiO band. Twice as less sensitive Au 267.6 nm line is in a narrow gap between the spectral molecular components. Strong matrix depression of the analytical signal and intensive background at usual one-stage atomization make the analysis impossible if the gold concentration is less than 2 g/ton. Application of the additional Atzond-1 accessory for the two-stage probe atomization provides the ability for automatic dosages of the suspensions and reduces the matrix interference. Due to the fractionation of the sample vapors on the tungsten probe the Au 267.6 nm line, in contrast from resonance Au 242.8 nm line, is completely freed from the spectral overlapping and provides lower quantitative limit of gold determination 0.05 g/ton ($S_r = 30\%$; $n = 5$; $P = 0.95$).

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

REFERENCES

1. Busev A.I., Ivanov V.M. *Analiticheskaya khimiya zolota* [Analytical chemistry of gold]. Moscow, Nauka, 1973. 263 p. (in Russian).
2. Vasilyeva I.E., Pozhidaev Yu.N., Vlasova N.N., Voronkov M.G., Philipchenko Yu.A. [Sorpton-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).
3. Judelevich I.G., Starceva E.A. *Atomno-absorbtsionnoe opredelenie blagorodnykh metallov* [Atomic absorption determination of noble metals]. Novosibirsk, Nauka, 1981. 159 p. (in Russian).
4. 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
5. 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. doi: 10.1039/A904839A.
6. Shvetsov V. A. *Probirnyi analiz pri razvedke zolotorudnykh mestorozhdenii*. Diss. dokt. him. nauk. [The assay analysis at investigation of gold fields. Dr. chem. sci. diss.]. Irkutsk, 2006. 259 p. (in Russian).
7. 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).

8. Konyshov V.O. [Experience of sampling error evaluation and development of methodology to explore a deposit with bonanza gold distribution]. *Otechestvennaia geologiya* [Domestic geology], 2004, no. 6, pp. 22-34.
9. Resano M., Aramendi'a M., Garcia-Ruiz E. and Belarra M. A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Au in samples of various natures. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 479-481. doi: 10.1039/B417214K.
10. Zakharov Y.A., Okunev R.V., Hasanova S.I., Irisov D.S., Haibullin R.R. [Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 4, pp. 414-422 (in Russian).
11. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. *High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry*. Weinheim, WILEY-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA, 2005. 295 p.
12. Gunduz S., Akman S. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS. *Food Chemistry*, 2013, vol. 141, pp. 2634-2638. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.05.020.
13. Boschetti W., Borges A.R., Duarte A.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., de Andrade J.B. and Welz B. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. *Anal. Methods*, 2014, vol. 6, pp. 4247-4256. doi: 10.1039/C4AY00241E.
14. Castilho I.N., Pereira E.R., Welz B., Shaltout A.A., Caraseka E. and Martens I.B.G. Determination of selenium in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Anal. Methods*, 2014, vol. 6, pp. 2870-2875. doi: 10.1039/C3AY42227E.
15. Castilho I.N., Welz B., Vale M.G., de Andrade J.B., Smichowski P., Shaltout A.A., Colares L., Carasek E. Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. *Talanta*, 2012, vol. 88, pp. 689-695. doi: 10.1016/j.talanta.2011.11.066.
16. Resano M., Mozas E., Crespo C., Bricco J., del Campo Menoyo J. and Belarra M. A. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry to monitor the biodistribution of gold nanoparticles in mice tissue after intravenous administration. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1864-1873. doi: 10.1039/C0JA00086H.
17. Zakharov Y.A., Haibullin R.R., Irisov D. S., Sadykov M. F., Gainutdinov A. R. [Hardware-software complex for atomic absorption spectrometry with multistage probe atomization]. *Naychnoe priborostroenie* [Scientific instrumentation], 2013, vol. 23, no 4, pp. 104-111.
18. Federal state budgetary institution of science A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. Available at: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/Standarts-obr/Catalog-2013.pdf> (accessed 01 July 2014).
19. Pupyshov A.A. *Atomno-absorbtsionnyi spectral'nyi analiz* [Atomic absorption spectral analysis]. Moscow, Technosphera Publ., 2009. 782 c. (in Russian).
20. López-García I., Campillo N., Arnau-Jerez I., Hernández-Córdoba 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. doi: 10.1016/S0584-8547(03)00135-6.
21. Kurilko S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., Borovikov V. M., Seliunin 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).
22. Katskov D.A., Khanye G.E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology. *S. Afr. J. Chem.*, 2010, vol. 63, pp. 45-57.
23. Gibson J., Katskov D.A. Simultaneous Determination of Metals in Coal with Low-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer and Filter Furnace Atomizer. *S. Afr. J. Chem.*, 2011, vol. 64, pp. 79-87.
24. Katskov D.A., Sadagov Yu.M. Design considerations regarding an atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 2011, vol. 66B, pp. 451-460. doi: 10.1016/j.sab.2011.05.006.
25. Kurfürst U. *Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP*. Berlin: Springer, 1998. 423 p.
26. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000 / M.J. Cal-Prieto et al. // *Talanta*. 2002. V. 56. P. 1-51. doi: 10.1016/S0039-9140(01)00543-4.
27. Zakharov Y.A., Kokorina O.B., Gil'mutdinov A.K. [Concentrating of determined elements on the probe in electrothermal atomizer]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2005, vol. 72, no. 2, pp. 256-259 (in Russian).