

6. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S. et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. Part B. 1984. Vol. 39. P. 777 – 785.
7. Cherevko A. S., Syso A. I. Atomic emission spectrographic determination of trace elements in environmental objects using a two-jet argon arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 8. P. 806 – 814.
8. Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhoe H., Dams R. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} , MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / Microchim. Acta. 1992. Vol. 108. P. 41 – 51.
9. Moore C. E. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. — Washington: National Bureau of Standards, 1971.
10. Martin M. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels — The Rare-Earth Elements. — Washington: National Bureau of Standards, 1978.
11. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J., and Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
12. Hellentin P. The spectrum of doubly ionized barium / Physica Scripta. 1976. Vol. 13. P. 155 – 165.
13. Persson W., Valind S. The spectrum of doubly ionized strontium / Physica Scripta. 1972. Vol. 5. P. 187 – 200.

УДК 543.423.1;543.07

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ «ПОТОК» И ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА «ФАКЕЛ»

© А. С. Шавекин¹, А. В. Купцов², С. Б. Заякина¹, Г. Н. Аношин^{1,3}

Статья поступила 25 октября 2016 г.

Проведено определение золота, палладия и платины методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа в образцах сравнения с использованием двух спектральных комплексов «Гранд-Поток» и «Гранд-Факел». Комплексы отличаются только источниками возбуждения спектров: «Поток» — электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания, «Факел» — двухструйный дуговой плазматрон. Измерена температура плазмы в этих источниках: «Поток» — 5346 К, «Факел» — 7478 К. Показано, что увеличение температуры плазмы приводит к увеличению интенсивности спектральных линий аналитов более чем на порядок величины, что определяет преимущество использования плазмотрона при определении благородных металлов. Установлено, что пределы обнаружения благородных металлов, полученные с помощью спектрального комплекса «Гранд-Факел» ниже, чем при использовании комплекса «Гранд-Поток»: золота — в 56 раз, палладия — в 11 раз, платины — в 77 раз.

Ключевые слова: сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ; двухструйный дуговой плазматрон; многоканальные спектрометры; анализатор МАЭС.

Сцинтилляционный метод эмиссионного спектрального анализа позволяет получить ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров [1]. По количеству вспышек (под вспышкой подразумевается появление в спектре и изменение интенсивности линии аналита по времени) можно судить о количестве частиц аналита в пробе, продолжительность вспышки характеризует размер частицы, а интенсивность — концентрацию в ней искомого элемента.

Условия возбуждения спектра в разных источниках различны, потому спектры одного образца, зарегистрированные с использованием одинаковых спектрометров, могут сильно различаться.

Целью работы является сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа при использовании двух разных источников возбуждения спектра порошковых проб: электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел» [2, 3].

Аппаратура. Спектральный комплекс «Гранд-Поток» предназначен для экспресс-анализа порошковых проб природного и промышленного происхождения и включает установку «Поток», спектрометр «Гранд», а также вспомогательное оборудование для пробоподготовки. Методом просыпки-вдувания через вертикальную трубку порошкообразную пробу вводят в электродуговую установку.

С целью сравнения результатов анализа порошковых проб сцинтилляционным методом атомно-эмиссионного спектрального анализа при использовании двух разных источников возбуждения спектра порошковых проб: электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел» [2, 3].

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: shavekin@igm.nsc.ru

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

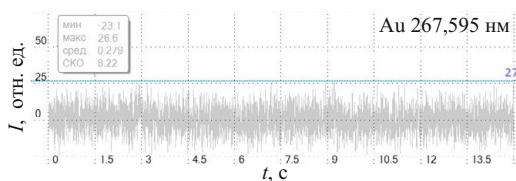


Рис. 1. Развертка по времени спектра чистого графитового порошка в области спектральной линии Au 267,595 нм

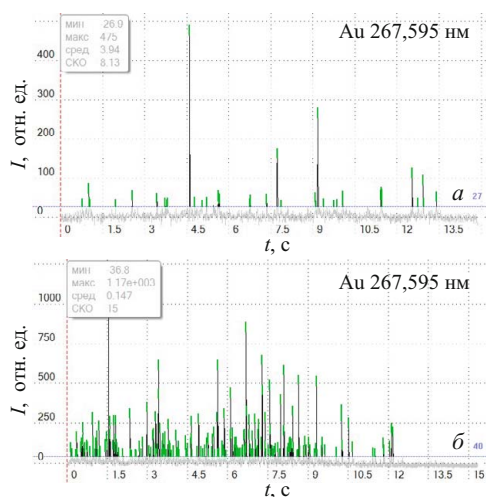


Рис. 2. Зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени в спектрах образца КП ОС-2, полученных с помощью комплексов: а — «Гранд-Поток»; б — «Гранд-Факел»

трическую дугу переменного тока, возникающую между двумя графитовыми электродами.

Спектральный комплекс «Гранд-Факел» состоит из дугового двухструйного плазматрона (ДДП) «Факел» и спектрометра «Гранд». В ДДП происходит возбуждение спектра, спектрометр регистрирует спектр испускания, возникшего в области слияния двух плазменных аргоновых потоков [4].

Необходимо отметить, что применяемые спектральные комплексы, производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) отличались только источниками возбуждения спектров. Спектрометры «Гранд» были идентичны. Спектры регистрировал высокоскоростной анализатор МАЭС, содержащий 12 линеек фотодиодов БЛПП-369М1 [5]. Программное

Таблица 1. Содержание элементов в образцах сравнения ($\times 10^{-4}$ % масс.)

Образец	Au	Pd	Pt
КП ОС-1	3,40	52,1	13,7
КП ОС-2	1,13	17,4	4,6
КП ОС-3	0,337	5,8	1,5
КП ОС-4	0,125	1,9	0,5
КП ОС-5	0,042	0,64	0,17
КП ОС-6	0,014	0,21	0,056
КП ОС-7	0,005	0,07	0,019

обеспечение «Атом» обеспечивало управление всеми приборами комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа; отображение спектров в любом масштабе (обзор всего спектра, участка спектра, отдельной линии); совмещение изображений нескольких спектров для визуального сравнения; отображение градуировочных графиков и таблиц результатов.

В обоих случаях масса навески составляла 30 мг, время полной экспозиции — 15 с, время базовой экспозиции — 4 мс.

Стандартные образцы. Для исследования применяли стандартный образец ГСО КП-1 «Платиновый концентрат», содержащий (% масс.) 3,06 Au; 46,9 Pd; 12,3 Pt. Образцы сравнения получены путем последовательного разбавления чистым графитовым порошком марки СЧ8-4 по ГОСТ 23463–79 (табл. 1).

Методика анализа. Для корректного вычисления аналитического сигнала необходимо установить максимальный порог интенсивности шума спектрального фона («нулевой порог»). Превышение данного порога аналитическим сигналом считается вспышкой частицы аналита на данной длине волны. Низкие значения нулевого порога приводят к завышению результатов анализа, так как в этом случае аналитический сигнал включает флуктуации интенсивности спектрального фона. И наоборот, высокие значения приводят к занижению результатов, так как интенсивность сигнала от маленьких частиц аналита в таком случае становится ниже нулевого порога.

Все исследованные образцы сравнения были приготовлены на углеродной основе. Для определения оптимального значения нулевого порога регистрировали спектры чистого графитового порошка с получением зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени. Нулевой порог равен 3σ — трем среднеквадратическим отклонениям интенсивности. На рис. 1 показан пример зависимости, полученной с использованием комплекса «Гранд-Поток»: нулевой порог составил 27 отн. ед. при максимальном сигнале 65 535 (2^{16}).

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени в спектрах образца КП ОС-2, полученных с помощью комплексов «Гранд-Поток» (см. рис. 2, а) и «Гранд-Факел» (см. рис. 2, б). Видно, что для комплекса «Гранд-Факел» зарегистрировано большее количество частиц, чем для «Гранд-Поток».

Для каждого образца сравнения проводили по пять параллельных определений и по полученным данным строили градуировочные графики. Для сравнения приведены градуировочные графики для определения золота (267,585 нм) и палладия (342,124 нм): на рис. 3 — полученные с использованием установки «Поток», на рис. 4 — с использованием ДДП «Факел».

Из рис. 3, 4 видно, что графики, полученные при использовании ДДП, имеют меньший доверительный

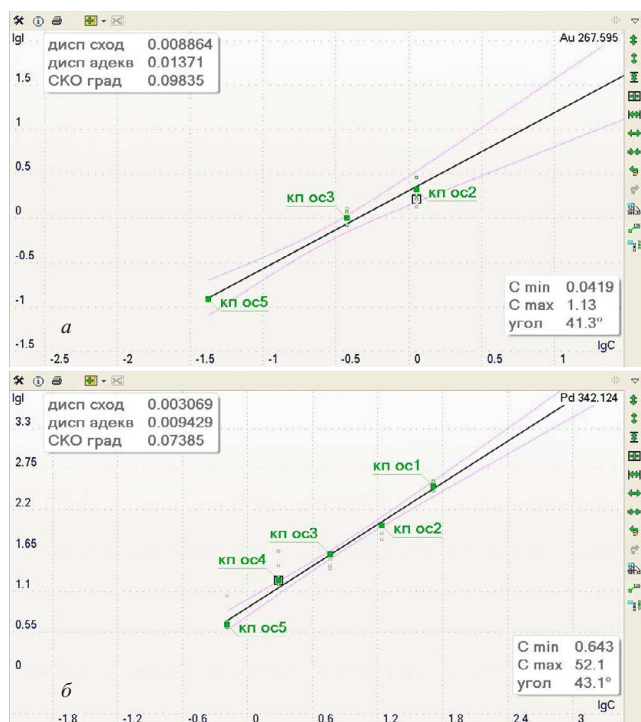


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Au (а) и Pd (б) сцинтилляционным методом с использованием установки «Поток»

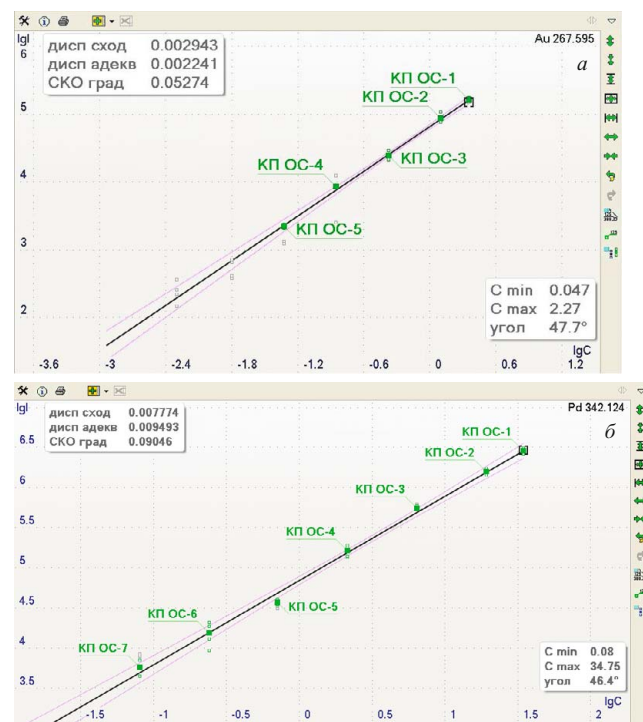


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Au (а) и Pd (б) сцинтилляционным методом с использованием ДДП «Факел»

интервал и более широкий линейный динамический диапазон.

Температура плазмы является важной характеристикой, влияющей на интенсивность аналитических линий. Для измерения температуры используют метод относительных интенсивностей атомных линий железа [6]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \frac{Z_2}{Z_1} \frac{N_{01}}{N_{02}} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right),$$

где I — интенсивность спектральной линии; A — вероятность перехода; g — статистический вес нижнего уровня; λ — длина волны спектральной линии; Z — сумма по состояниям; N_0 — заселенность основного (нижнего) уровня; E — энергия возбуждения верхнего уровня; k — постоянная Больцмана (индекс 1 относится к первой линии, индекс 2 — ко второй).

В наиболее простом варианте этого метода [7] используют атомные линии одного элемента, для которых $Z_1 = Z_2$ и заселенности основного состояния также совпадают: $N_{01} = N_{02}$. С учетом этого, подставляя значения атомной константы k и переходя к десятичным логарифмам, получаем простую формулу для определения температуры:

$$T = \frac{5040(E_2 - E_1)}{\lg[(I_1 a_1)/(I_2 a_2)]},$$

где $a_1 = \lambda_1/(A_1 g_1)$; $a_2 = \lambda_2/(A_2 g_2)$.

Для расчета температуры плазмы применяемых источников зарегистрировали спектр стандартного образца СОГ-28, в состав которого входит железо. В табл. 2 приведены интенсивности и спектральные характеристики линий железа, которые были выбраны

Таблица 2. Спектральные характеристики линий железа

Длина волны, нм	I , отн. ед.	E , эВ	$gA \cdot 10^{-8}, c^{-1}$ [8]
254,5978	60180	4,95	9,1
270,6012	2051	6,95	23
270,8571	2081	7,13	30
272,0903	92180	4,68	6,6
273,7310	68910	4,64	4,2
296,5254	41280	4,3	0,54
296,6898	$1,32 \cdot 10^5$	4,19	3,9
298,3570	$1,16 \cdot 10^5$	4,16	3,0
301,1482	2487	6,87	20
303,7389	$1,04 \cdot 10^5$	4,19	2,3

Таблица 3. Значения температуры плазмы и интенсивностей аналитических линий для установки «Поток» и ДДП «Факел»

		Установка «Поток»	ДДП «Факел» [4]
		Интенсивность, отн. ед.	
Температура, К		5346 ± 100	7478 ± 200
Au I 267,595 нм	КП ОС-1	$1,05 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$
	КП ОС-5	148	1747
Pt I 265,945 нм	КП ОС-1	$1,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$
	КП ОС-5	119	927

Таблица 4. Пределы обнаружения благородных металлов (г/т, ppm)

Аналит	Установка «Поток»	ДДП «Факел»
Au 267,595 нм	0,068	0,0012
Pd 342,124 нм	0,038	0,0032
Pt 265,945 нм	0,061	0,0008

для расчета температуры плазмы. Средние значения температуры плазмы приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, температура плазмы ДДП «Факел» превышает таковую для установки «Поток» на две тысячи градусов, за счет чего интенсивности аналитических линий в первом случае на порядок величины выше. В табл. 4 приведены пределы обнаружения определяемых элементов, вычисленные по критерию 3σ (ПО «Атом»).

В заключение отметим, что за счет улучшения условий возбуждения при использовании ДДП «Факел» пределы обнаружения БМ ниже, чем для установки «Поток»: золота — в 56 раз, палладия — в 11 раз, платины — в 77 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
2. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н., Веряскин А. Ф. Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 50 – 53.
3. Заякина С. Б., Леснов Ф. П., Аношин Г. Н., Балухтин А. В. Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 38 – 42.
4. Купцов А. В., Заякина С. Б., Сапрыкин А. И. Изучение распределения температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазмоторна / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 52 – 55.
5. Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А. Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
6. Грим Г. Спектроскопия плазмы / Пер. с англ. под ред. Г. В. Шолина, Г. Е. Смолкина. — М.: Атомиздат, 1969. — 452 с.
7. Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии: учебное пособие. — Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2011. С. 46 – 52.
8. Корлисс Ч. Х., Бозман В. Р. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. — М.: Мир, 1968. С. 96 – 99.

REFERENCES

1. Prokopchuk S. I. Scintillation spectral analysis in geology. — Irkutsk: Izd. Inst. geokhimii SO RAN, 1994. — 64 p. [in Russian].
2. Zayakina S. B., Anoshin G. N., Put'makov A. N., Veryaskin A. F. Vozmozhnosti i perspektivy kineticheskogo spektral'nogo metoda dlya izucheniya raspredeleniya blagorodnykh metallov v gornykh porodakh i rudakh [Potentialities and prospects of a kinetic spectral method for studying the distribution of noble metals in rocks and ores] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 50 – 53 [in Russian].
3. Zayakina S. B., Lesnov F. P., Anoshin G. N., Balukhtin A. V. Atomno-émisionnoe opredelenie blagorodnykh metallov v probakh iz gidroterm vblizi vulkanov Kuril'skikh ostrovov s ispol'zovaniem kompleksa «Grand-Potok» [Capabilities of a “Grand-Potok” system for atomic-emission determination of noble metals in the samples from hydrotherms near the volcanoes of the Kuril Islands] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 38 – 42 [in Russian].
4. Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Saprykin A. I. Izuchenie raspredeleniya temperatury i intensivnosti spektral'nykh linii analitov po vysote plazmennogo fakela dugovogo dvukhstruinogo plazmotrona [Study of the temperature distribution and spectral line intensity of noble metals in the height of the plasma plume of two-jets plasma torch] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 52 – 55 [in Russian].
5. Selyunin D. O., Babyn S. A., Labusov V. A. Vysokoskorostnye analizatory MAÉS s interfeisom Gigabit Ethernet [High-speed MAES analyzers with Gigabit Ethernet interface] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 39 – 43 [in Russian].
6. Griem H. R. Plasma spectroscopy. — New York: McGraw-Hill, 1964.
7. Anoshin G. N., Zayakina S. B. Sovremenniy atomno-émisionnyy spektral'nyy analiz v geologii i geokhimii: uchebnoe posobie [Modern atomic-emission spectral analysis in geology and geochemistry: a tutorial]. — Novosibirsk: Izd. Novosib. Gos. Univ., 2011. P. 46 – 52 [in Russian].
8. Corliss Ch. H., Bozman W. R. Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements. NBS Monograph. — Washington: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1962.