

Жеенбаев Н.Ж.

**ПРИМЕНЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЗОЛОТА**

N.Zh. Zheenbaev

**APPLYING SCINTILLATION METHOD FOR DETERMINATION
OF THE SMALL QUANTITIES OF GOLD**

УДК: 543.423(575.2)(04)

В настоящей работе исследованы возможности определения малого содержания золота методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа в потоке плазмы двухструйного плазматрона с системой регистрации эмиссионных спектров на базе фотоэлектронной кассеты.

Possibilities of determining small content of the gold by scintillation atomic emission analysis method in the plasma flow of the two-jet plasmatron using emission spectra system of registration on the basis of photoelectron cassette, are investigated in the present work.

В последнее время получил широкое развитие сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ (САЭА) золотосодержащих руд, который достиг особенно впечатляющих успехов в связи с внедрением в практику измерений многоканальных анализаторов спектров [1]. При использовании эмиссионной спектроскопии в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы двухструйных плазматронов, использованию метода сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа (который является одной из разновидностей атомно-эмиссионной спектроскопии), эффективно содействуют как конструктивные особенности источника возбуждения (ДГП-50М), так и возможности применения фотоэлектронных кассет (ФЭК) в качестве регистратора оптических сигналов.

Спектральная сцинтилляция возникает при попадании частиц определяемого элемента в плазменный поток и возбуждении их паров, т.е. при непрерывном введении исследуемой мелкодисперсной пробы в виде порошка в источник возбуждения спектров, когда каждая частица при пролете через поток плазмы нагревается и испаряется, а атомы элементов из которых она состоит возбуждаются и высвечиваются. Наблюдаемая вспышка, которая является аналитическим сигналом, регистрируется как импульс интенсивности на длине волны спектральной линии элемента из которого состоит частица в течение короткого промежутка времени. Сигнал является импульсом с переменной амплитудой и длительностью.

Таким образом, для реализации метода САЭА требуется обеспечение необходимой

интенсивности и длительности эмиссионного импульса, которые пропорциональны количеству атомов, высвечиваемых при возбуждении; скорости испарения частицы (зависящей от размера и макросостава); времени нахождения частицы в плазме (скорости ввода). В ДГП-50М эффект подсоса, в отличие от просыпки в классических дуговых разрядах, обеспечивает практически полное попадание частиц в плазму, а высокие энерговыкладки (десятки кВт) позволяют проводить их эффективное возбуждение в аналитической зоне. Контроль и управление паробразованием частиц пробы в плазме начинается практически с момента ее выхода из дозатора, поскольку термический прогрев начинается в разрядной зоне еще до слияния струй, и далее, увеличивается по мере продвижения в потоке плазмы до необходимой величины в месте слияния.

Согласно измерениям температурного режима в ДГП-50М [2] оптимальное для возбуждения линии золота ($\lambda = 267.595$ нм) значение температуры, составляющее порядка 6400°K , наблюдается именно вблизи места слияния токоведущих струй. Продолжительность пребывания частицы в плазменном потоке двухструйного плазматрона ДГП-50М обеспечивается протяженностью разрядной зоны и малой скоростью подачи пробы дозатором, которая составляет 1 л/мин. Оценка дисперсности частиц показывает, что средняя крупность частиц в САЭА не должна превышать 75 мкм [3], в условиях же наших экспериментов крупность частиц составляет 10 мкм, что также благоприятно сказывается на полноте испарения.

Для регистрации кратковременного импульса интенсивности использовался многоканальный анализатор спектров на базе фотоэлектронной кассеты с 9 ПЗС (без мертвых зон). Снижение систематической погрешности, которые могут иметь место в случае недостаточной дисперсности и сложного химического состава вещества, может быть достигнуто путем улучшения информации, которая содержится в аналитическом сигнале.

Наилучшим способом повышения правильности анализа при использовании ФЭК-9 является деление сигнала на части во времени. Эксперименты по определению малых содержаний золота в этом режиме преследовали следующие цели: установить возможность регистрации одиночных сцинтилляций; оценить количество зарегистрированных сцинтилляций при конкретной выборке и конкретном значении концентрации эталона; оценить предельное значение длительности экспозиции одного кадра, при котором регистрируется спектроскопический фон.

Реализация этих положений позволяет говорить о корректном освоении САЭА и правильности результатов, получаемых данным методом спектрального анализа.

В работе, для апробации метода был осуществлен режим записи эмиссионных спектров с дискретизацией полной экспозиции на ряд последовательных кадров и выделения в некоторых кадрах сцинтилляционных сигналов от микрочастичек золота в аналитической программе ФЭК-9. При делении на кратковременные ($\sim 10^{-3}$ с) импульсы интегрального аналитического сигнала продолжительностью 60-75 с (время подачи пробы) на длине волны линии золота интенсивность спектрального фона мала, а отношение сигнал/шум увеличивается. Отношение сигнал/шум при сцинтилляционном анализе существенно выше чем при обычном – интегральном.

В таких условиях исходя из предпосылок применения метода сцинтилляционного анализа, т.е при использовании в качестве аналитического параметра сумму интенсивностей импульсов всех зарегистрированных частиц на каждой аналитической линии с учетом индивидуального фона для каждой вспышки существует возможность уменьшения пределов обнаружения на один-два порядка величины, что практически приближает нас к кларку золота. Предел обнаружения полезного сигнала и, соответственно, определяемого элемента снижается по сравнению с АЭСА в $\sqrt{T/\tau}$ раз,

где T – время регистрации, τ – длительность сцинтилляции. Исходя из вышеотмеченных условий эксперимента можно констатировать, что теоретически возможность снижения предела обнаружения золота или другого химического элемента повышается в 100 раз.

Измерения содержания золота в пробах методом сцинтилляционного анализа проводились при силе тока $I = 50-55$ А. Расход плазмообразующего газосоставлял $G = 2.5$ л/мин, транспортирующего газа – 1 л/мин. В качестве рабочего газа был использован аргон. Угол между головками плазматрона ДПП-50М составлял 65° . Излучение от приосевых участков разряда через однолинзовую систему освещения фокусировалось на всю высоту щели ($H=15$ мм) спектрографа шириной 12 мкм. Автоматизированная регистрация спектров проводилась на базе спектрографа ДФС-13-2 (600 штр./мм) с фотоэлектронной кассетой фирмы «МОРС» с 9 ПЗС без мертвых зон в режиме «Серия».

Для измерений методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа использовались три прибора с зарядовой связью (ПЗС). Экспозиция фотоэлектронной кассеты $T=50$ мс, количество регистрируемых кадров – 2000. Подавалась порошкообразная проба весом 1.025г; время подачи составляло 75-80 с. Для определения малых содержаний золота использовался стандартный образец ГСО 1121-77 с паспортным содержанием золота 0.00205%.

Равномерность поступления пробы с определяемым содержанием золота контролировалось по интенсивности линии AuI 267.595 нм. Характерный вид получаемой интенсивности линии золота в зависимости от количества кадров представлен на рис.1. Линия золота, расположенная на длине волны 242.795 нм в анализе не использовалась, поскольку она испытывает сильные спектральные и матричные помехи от соседних линий и молекулярных полос при используемой экспозиции. Причем предел обнаружения золота на линии Au 242.795 нм оказывается на порядок хуже, чем для линии Au 267.595 нм.

яч

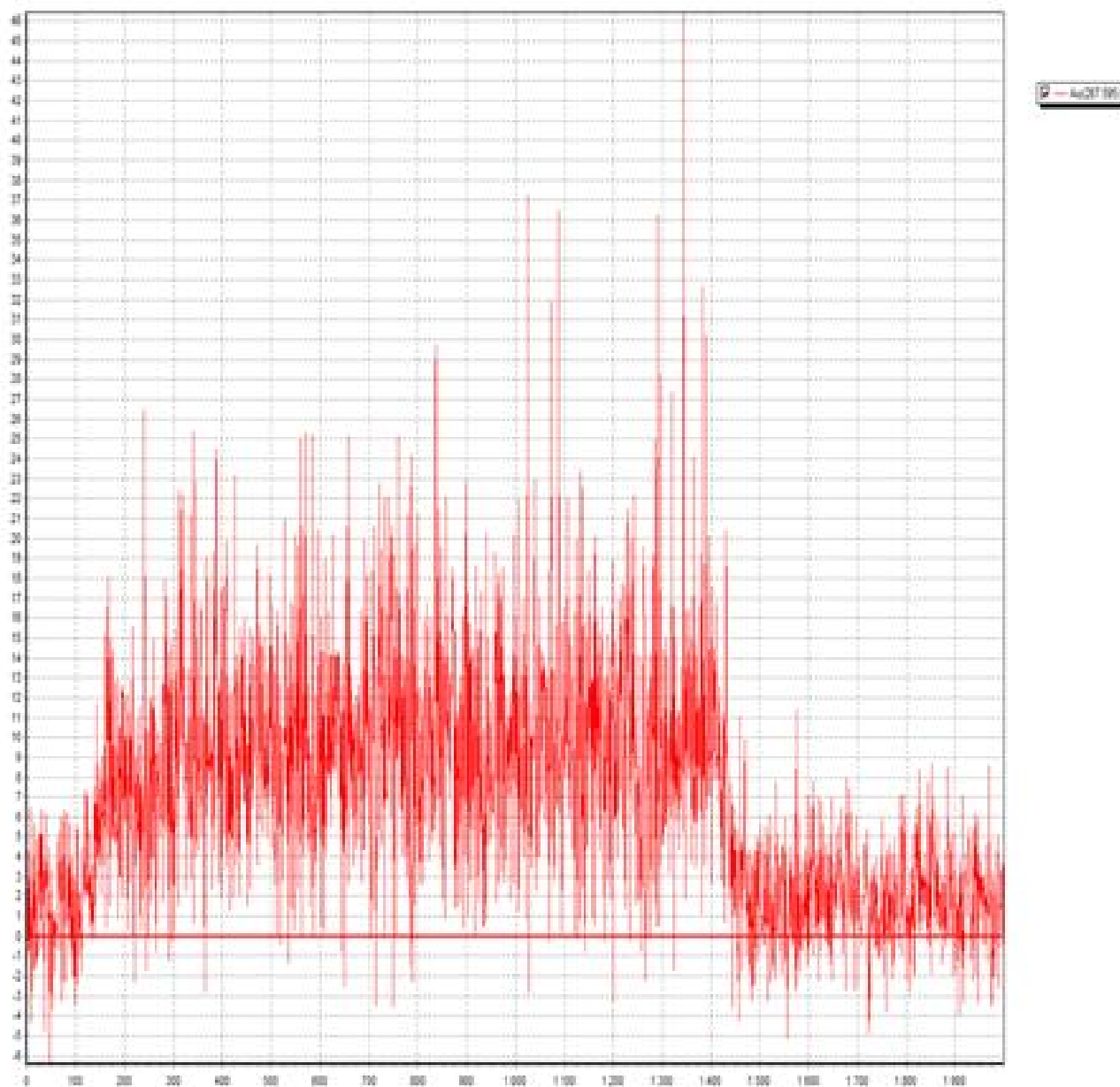


Рис.1. Контроль поступления пробы в поток плазмы. Показана интенсивность линии золота (Au 267.595 нм) в зависимости от количества кадров.

На рис. 2 и рис.3 показана последовательность двух кадров. В кадре 120 зарегистрирован сцинтиляционный сигнал. Количество зарегистрированных сцинтилляций при данной выборке – 27. При длительности единичного кадра в 7-8 мс –

спектроскопический фон не регистрируется, возможность регистрации слабых сцинтилляционных сигналов (при малых размерах золотинок в 1-2 мкм) ограничивает среднеквадратичное отклонение (СКО) шума ПЗС.

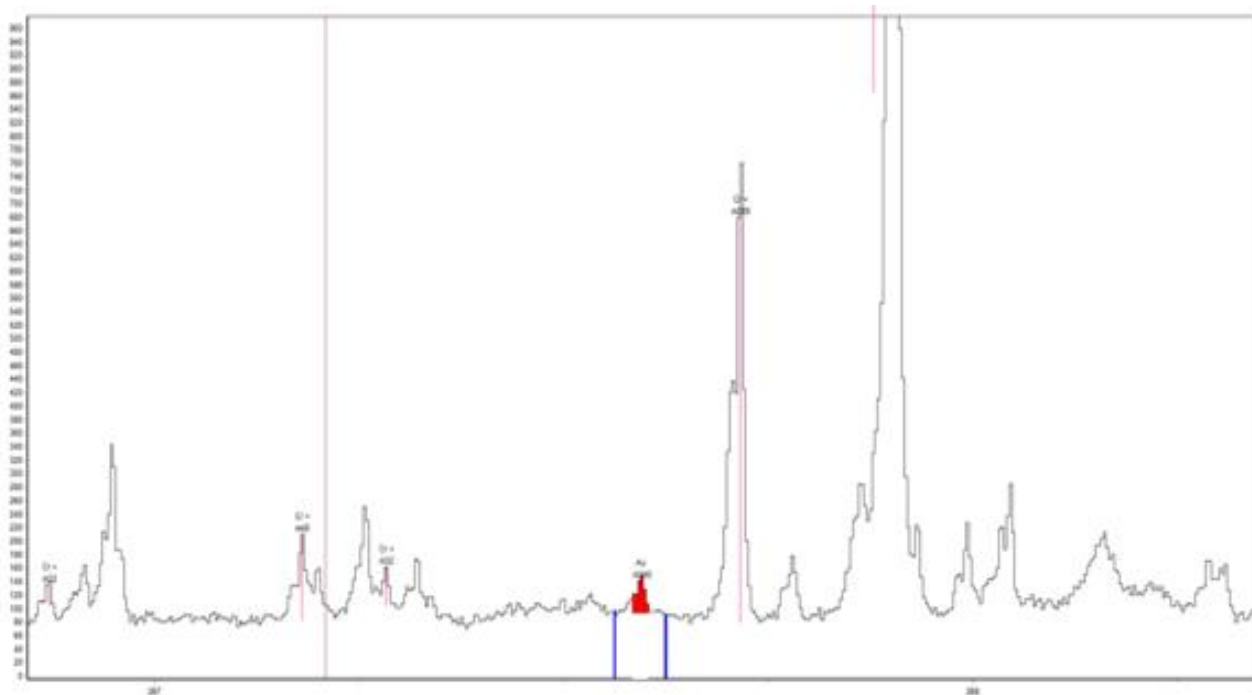


Рис. 2. 120 кадр в последовательности.

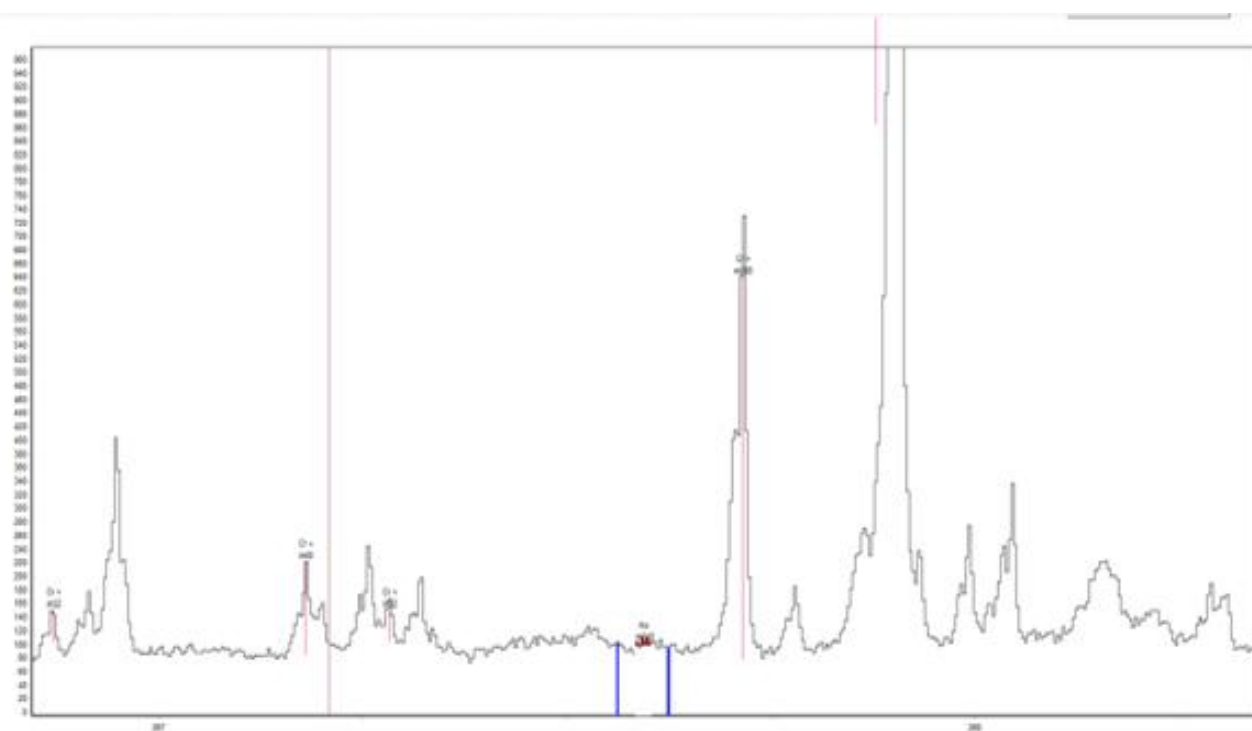


Рис. 3. 121 кадр в последовательности

Расчет аналитического сигнала при сцинтилляционном анализе проводился по всем импульсам. Принимая во внимание, что в сцинтилляционном анализе априори считается то, что 1) каждая частица имеет сферическую форму, 2) каждая частица в плазме ДГП-50М дает одну вспышку, 3) импульсы не зависят

друг от друга, 4) вероятность одновременного появления нескольких вспышек пренебрежимо мала, то импульсы вспышек, получаемые при регистрации, соответствуют количеству отдельных частиц, проходящих через поток плазмы ($N_{\text{частиц}} \approx N_{\text{вспышек}}$).

Таким образом общий аналитический

сигнал I при сцинтилляционном способе регистрации является суммой всех импульсов зарегистрированных на длине волны 267.595 нм, т.е.

$$I = \sum_{i=1}^N I_i ; \quad (1)$$

где I_i – излучение от каждой i -той частицы.

После регистрации суммарного аналитического сигнала, были исключены шумы, причиной которых могут быть ложные вспышки или приборные помехи. Полученные величины интенсивностей были использованы для построения градуировочных зависимостей и решения обратной задачи – определения содержания золота в исследуемой пробе, аналогично широко известной классической методике атомно-эмиссионного анализа.

Оценка режима сцинтилляционного анализа показала, что он реализован. Полученные предварительные результаты по концентрационной чувствительности в этом режиме могут быть улучшены за счет дальнейшего усовершенствования рабочих условий, в частности, дальнейшего поиска и выбора оптимальной рабочей зоны плазматрона, обеспечивающего максимальное соотношение интенсивность/шум; увеличения разрешающей способности спектральных приборов; усовершенствования аналитической программы и др. Дальнейшая научно-

исследовательская работа по данному направлению может быть связана с оценкой различных специализированных стандартов с известным гранулометрическим составом для определения минимального размера регистрируемых золотинок при конкретных параметрах системы регистрации. При изучении последовательности вспышек линий во времени, также можно сделать заключение о равномерности распределения элементов в пробе и оценить степень однородности, а форма и размеры вспышек содержат информацию о характере нахождения золота в образце и размерах частицы.

Литература:

1. С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин, В.А.Лабусов, А.Ф.Веряскин. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007., т.73, специальный выпуск., стр. 100-106.
2. РыскулкызыГульзат. Измерения температуры газа в установке «НУР» по вращательным распределениям молекулярного иона азота. // Бишкек, Физика, 2013, №2.
3. Е.В.Шабанова, А.Е.Бусько, И.Е.Васильева. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов., 2012, т.78, №1, ч. II, стр.24-33.

Рецензент: д.ф.-м.н. Кидибаев М.