Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLV, вып. 2, 1963 г.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДВУДУГОВОЙ МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ЗОЛОТО И НЕКОТОРЫЕ РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

О. А. Григорьева, Е. М. Квятковский

При поисках золоторудных месторождений с незапамятных времен успешно применяется шлиховая съемка, основанная на изучении механических ореолов и потоков рассеяния самородного золота. Использование при поисковых работах и изучении первичных ореолов рассеяния геохимических методов, основанных на прямой индикации тонкодисперсного золота в пробах небольшого веса, стало возможным лишь в последние годы благодаря внедрению в практику адсорбционно-спектрального метода анализа литохимических проб, предложенного Н. И. Сафроновым [1]. Однако этот метод, при котором достигается чувствительность $1—3 \cdot 10^{-6}\%$, предусматривает сложную предварительную химическую обработку проб. Еще более сложна химическая подготовка проб к анализу при пробирно-спектральном методе [2] (чувствительность $10^{-8}\%$). Несколько проще химическая подготовка проб при электрохимически-спектральном методе [3], обладающем примерно той же чувствительностью, что и адсорбционно-спектральный.

Разработанный в проблемной геофизической лаборатории ЛГИ двудуговой метод спектрального анализа на группу рассеянных элементов (In, Ga, Ge, Tl) и золото не требует предварительной химической подготовки проб, что, естественно, является его преимуществом перед указанными выше методами. Чувствительность этого метода $1 \cdot 10^{-6}$ вполне достаточна для ведения геохимических исследований.

Двудуговой метод, основанный на фракционной отгонке определяемых элементов, впервые предложен А. Х. Аренсом и применен Д. М. Шоу для определения таллия в горных породах и рудах [6]. Для усиления фракционного испарения при определении индия, таллия, галлия и германия нами применялись флюсы, химически реагирующие в процессе нагрева с этими элементами. Это приводит к существенному изменению скоростей испарения [4]. С возрастанием же скорости испарения интенсивность линий элемента по сравнению с фоном увеличивается и, таким образом, может быть повышена чувствительность определения.

Так, при анализе проб на индий, таллий и галлий в качестве флюса применялась смесь, состоящая из одной части хлористого аммония и трех частей углекислого калия. При анализе проб на германий наилучшие результаты получены при использовании в качестве флюса серы. Основные условия анализа на указанные выше элементы приведены в табл. 1.

Одновременно с индием, таллием, галлием в пробах с высокой чувствительностью ($10^{-4} — 10^{-5}\%$) определяется группа элементов,

сходных по своим спектрохимическим свойствам (серебро, висмут, кадмий, сурьма, олово, свинец и др.).

Действие флюсов носит избирательный характер и поэтому трудно ожидать, что их добавление к пробе одновременно повысит чувствительность определения нескольких десятков элементов-примесей. Поэтому двудуговой метод целесообразно использовать в сочетании с такими веществами, действие которых сказывается не только на стадии испарения пробы, но и на стадии возбуждения атомов элемента в дуговом разряде. Эти вещества обычно называют носителями. Удачный подбор носителей может резко повысить чувствительность определения большой группы элементов [5].

Таблица 1

Элемент	Навеска, *мг*		Сила тока, *а*	Экспозиция	Пороговая чувствительность, %	Аналитическая линия, Å
	проба	флюс				
In	450	150	15	1′30″	$3 \cdot 10^{-6}$	3039,36
Tl	450	150	15	1′30″	$1 \cdot 10^{-5}$	2767,87
Ga	450	150	15	1′30″	$1 \cdot 10^{-5}$	2943,64
Ge	400	200	12	1′20″	$1 \cdot 10^{-6}$	2651,18

При разработке высокочувствительного метода двудугового спектрального анализа на золото (как и несколько ранее на индий, галлий, таллий и германий) использовался пока только первый путь, при котором повышение чувствительности определения золота достигалось подбором специального флюса, повышающего «летучесть» золота при одновременном увеличении навески пробы. Использованная в качестве флюса смесь — 1 часть NH_4NO_3 + + 3 части NH_4Cl (так называемая царская водка в сухом виде) переводит золото в легколетучее хлористое соединение. Изменение соотношения компонентов флюса на обратное

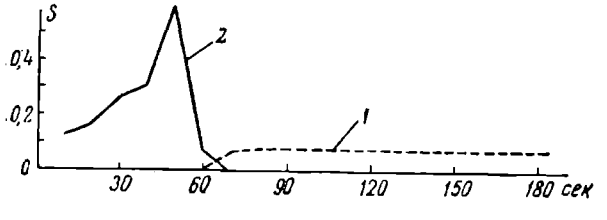


Рис. 1. Изменение скорости испарения золота из навески пробы 600 *мг*, содержащей 0,001% Au при введении в нее 200 *мг* флюса:
1 — проба без флюса; *2* — с флюсом; *S* — интенсивность почернения линии 2675,95 Å

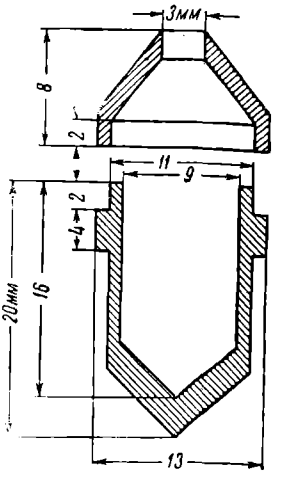


Рис. 2. Графитовый электрод (тигель), используемый при двудуговом методе спектрального анализа

(1 часть NH_4Cl + 3 части NH_4NO_3) заметно снижает чувствительность анализа.

Испарение золота из пробы без флюса начинается только спустя минуту после зажигания дуги. При введении в пробу флюса золото фактически испаряется полностью в первую минуту горения дуги (рис. 1).

При сохранении навески анализируемой смеси 800 *мг*, что лимитировалось объемом используемых при анализе специальных угольных электродов — тиглей (рис. 2), оказалось, что наилучшие результаты по чувствительности анализа получаются при соотношении: 1 часть флюса + 3 части пробы (200 *мг* флюса + 600 *мг* пробы).

При иных соотношениях флюса и пробы (1 : 6 и 1 : 2) чувствительность анализа заметно ухудшается.

При анализе к источнику питания подключались только верхний и нижний электроды. Тигель, куда помещалась смесь из пробы и флюса, укреплялся на изоляторе между верхним и нижним электродами (рис. 3). Это позволяло изменять силу тока одновременно нижней (подогрев) и верхней (возбуждение дуг, что несколько сужало возможность подбора наиболее оптимальных условий анализа. Схема с раздельным питанием нижней и верхней дуг позволит, по-видимому, увеличить точность анализа. Наибольшая чувствительность анализа на золото при такой схеме питания дуги была при силе тока 20 *а*.

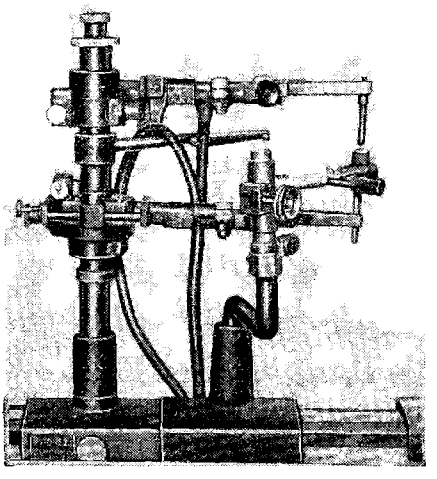


Рис. 3. Установка электродов при анализе двудуговым методом

Как следует из рис. 4, *а*, оптимальная экспозиция должна быть 80—90 *сек* — за это время практически золото испаряется полностью. Однако при анализе проб, содержащих повышенные количества легколетучих соединений или элементов, поступление золота в пламя дуги из расплава может несколько задерживаться. Исходя из этого, была выбрана экспозиция, равная 2 *мин.*

Для выяснения влияния формы нахождения золота в пробах на чувствительность анализа специально готовились четыре серии эталонов: три на кварцевом песке, куда золото вводилось в виде раствора в царской водке, каллоидного раствора и пылевидной формы; одна серия

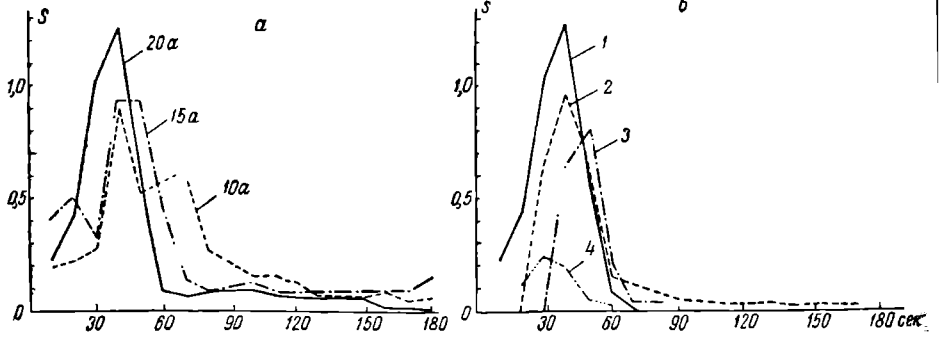


Рис. 4. Изменение скорости испарения золота из навески пробы с флюсом в зависимости:

а — от силы тока в дуге; *б* — от формы нахождения золота в пробе; *S* — интенсивность почернения линии 2675,95 Å

на делювии, куда золото вводилось в виде раствора в царской водке. Во всех четырех сериях первый эталон (0,1%) приготовлялся либо путем простого смешения (золото пылевидное), либо смешения и выпаривания соответствующих растворов золота с основой. Все остальные эталоны (до $1\ 10^{-6}$%) готовились способом последовательного разбавления.

На рис. 4, *б* приведены графики интенсивности почернения спектральной линии 2675,95Å для эталонов 0,003% Au, составленные на

основе кварцевого песка (кривая *1*) с введением золота в виде раствора в царской водке; на основе чистого кварца (кривая *2*) с введением золота в коллоидной форме и на основе делювия (кривая *3*) с введением золота в виде раствора в царской водке. На этом же рисунке приведен график, полученный при анализе литохимической пробы из делювия, содержащей примерно $3 \cdot 10^{-4}$% золота (кривая *4*). Анализ эталонов и пробы проводился при описанных ниже оптимальных условиях.

Во всех случаях (в том числе и для эталона, содержащего «свободное» пылевидное золото) золото практически полностью испарялось за первые 60—90 *сек*. Некоторая задержка поступления золота из эталона, составленного на делювиальной основе, вероятно, объясняется повышенным содержанием в делювии (по сравнению с чистым кварцем) легколетучих элементов. Независимо от формы нахождения золота в эталонах и пробе получена одинаковая чувствительность анализа — $1 \cdot 10^{-6}$ %.

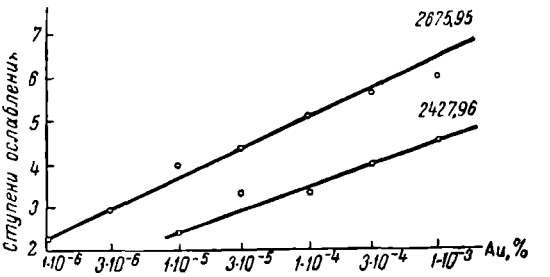


Рис. 5. Градуировочные графики определения содержания золота по спектрам, снятым по методу ступенчатого ослабления линий на три порядка [7]

В результате экспериментов с природными литохимическими пробами установлено, что так же, как и при анализе адсорбционно-спектральным методом при двудуговом методе необходимо предварительно прокаливать пробы в муфеле в течение 2 *ч* при 300—500° При исключении этапа прокаливания проб чувствительность анализа снижается примерно на один порядок (до 10^{-5}%). Причина этого явления пока не установлена.

Экспериментально установлены следующие основные условия анализа проб на золото двудуговым методом: 1) спектрограф ДФС-8 с дифракционной решеткой 600 штрихов на 1 *мм* и дисперсией 6 Å/*мм* в спектре первого порядка; 2) ширина щели спектрографа 30 μ; 3) дуга переменного тока, напряжение источника питания 220 *в*, зажигание дуги генератором ПС-39; 4) сила тока в дуге 20 *а*; 5) экспозиция съемки спектра 2 *мин*; 6) электроды угольные; диаметр верхнего и нижнего электродов 6 *мм*, верхний электрод заточен на конус, средний электрод (тигель) с внутренним диаметром 9 *мм* и глубиной 16 *мм* выточен из графита АРВ (рис. 2); 7) трехлинзовая система освещения щели с промежуточным изображением (диафрагма 5 *мм*); 8) перед щелью вращающийся девятиступенчатый логарифмический сектор с ослаблением линий на три порядка; 9) пластинки спектральные типа I, чувствительностью 0,8; 10) проявление 4 *мин* при 20° в проявителе УП-2; 11) флюс (1 часть NH_4NO_3+3 части NH_4Cl) приготовляется непосредственно перед анализом и смесь из 600 *мг* пробы и 200 *мг* флюса растирается в агатовой ступке 2—3 *мин*; 12) навеска пробы и флюса берется на торзионных весах или специальным мерником по объему (большой ошибки не будет, если пробы однотипны); 13) аналитические линии на золото: 2675,95 и 2427,96Å; 14) определение содержания золота ведется по графикам рис. 5.

Установлено, что полученная на спектрографе ДФС-8 чувствительность определения двудуговым методом индия, таллия, галлия, германия и золота практически сохраняется и при использовании спектрографа ИСП-28.

Двудуговым методом спектрального анализа было проанализировано более 600 литохимических проб, отобранных в районе Любавинского золоторудного месторождения [8] из элювиально-делювиальных отложений и коренных пород. Из них 22 пробы проанализированы четырехкратно — два раза адсорбционно-спектральным и два раза двудуговым методом. Около 100 проб анализировалось дважды — первый раз адсорбционно-спектральным и второй — двудуговым методами. Средняя арифметическая относительная ошибка определения золота двудуговым методом оказалась равной ±37%, адсорбционно-спектральным ±43%.

Сопоставление результатов анализа проб двудуговым и адсорбционно-спектральным методами может быть иллюстрировано опытными

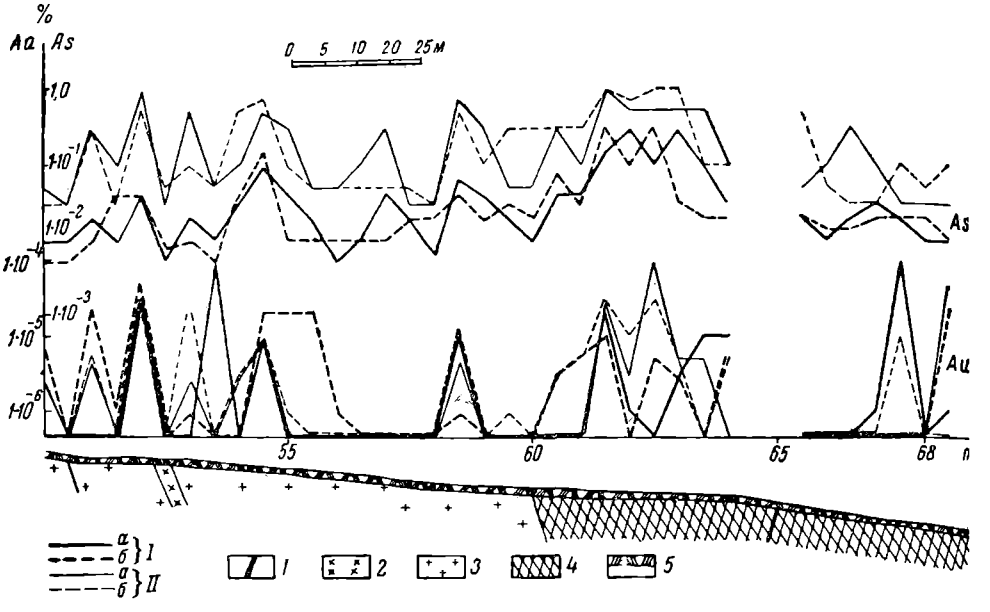


Рис. 6. Содержания золота и мышьяка в элювиально-делювиальных ореолах рассеяния кварц-золоторудных жил по данным адсорбционно-спектрального (*I*) и двудугового (*II*) методов анализа. Профиль XXXV Любавинское рудное поле:

1 — кварцевые жилы; *2* — кварцевые порфиры; *3* — гранит-порфиры; *4* — ороговикованные песчаники и сланцы; *5* — элювиально-делювиальные отложения.
Глубина отбора проб, *см*: *а* — 50 (гумус); *б* — 30 (делювий)

данными по отдельным профилям Евграфовского участка: ореолы рассеяния золота достаточно четко фиксируются обоими методами (рис. 6). Несовпадение некоторых точек и пилообразный характер графиков объясняются, по-видимому, неравномерным распределением золота в элювиально-делювиальных отложениях и ошибками анализа.

Двудуговой метод спектрального анализа при использовании в качестве флюса смеси из 1 части NH_4NO_3 и 3 частей NH_4Cl позволяет одновременно с золотом определять в пробах с высокой чувствительностью целый ряд сравнительно легколетучих элементов. Экспериментально проверено заметное увеличение чувствительности определения свинца, висмута, олова, цинка, серебра, сурьмы, мышьяка, кадмия, теллура. Эталоны на эти элементы приготовлялись на чистом кварцевом песке из галенита, касситерита, сфалерита, антимонита, аурипигментита, азотнокислого серебра, сернистого кадмия, висмута и металлического теллура. Методика приготовления эталонов обычная: последовательное разбавление 1% эталона.

Эталоны анализировались при выбранных выше условиях на спектрографе ДФС-8. Полученная при этом чувствительность определения

элементов приведена в табл. 2. Данные по свинцу не приведены, так как кварцевый песок, из которого составлялись эталоны, содержал свинец в концентрациях примерно 0,001%. Можно лишь констатировать факт значительного увеличения интенсивности линий свинца при анализе двудуговым методом.

Таблица 2

Элемент	Аналитическая линия, Å	Чувствительность, %	
		при двудуговом методе	при обычном спектральном анализе
Te	2385,76	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-2}$
As	2349,84	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-2}$
Zn	3345,02	$3\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$
Sn	2839,99	$3\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-3}$
Sb	2598,06	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-2}$
Cd	3261,06	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-3}$
Bi	3067,71	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
Ag	3280,68	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$

Производительность двудугового метода спектрального анализа примерно такая же, как спектральное окончание адсорбционно-спектрального метода ВИТРа, а стоимость одного анализа минимум в два раза ниже.

Двудуговой метод спектрального анализа при удачно подобранных флюсах характеризуется примерно такой же пороговой чувствительностью на группу халькофильных элементов, что и метод ВИТРа [9] с применением так называемого камерного электрода.

В табл. 3 приведены значения пороговой чувствительности, полученные различными методами.

Таблица 3

Элемент	Чувствительность, %			
	при двудуговом методе с флюсом		при адсорбционно-спектральном методе	при методе камерного электрода с флюсом
	$NH_4Cl + 3K_2CO_3$	$3NH_4Cl + NH_4NO_3$		
Au	—	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	—
Ag	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
In	$3\cdot10^{-6}$		$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$
Tl	$1\cdot10^{-5}$		—	$1\cdot10^{-5}$
Ga	$1\cdot10^{-5}$		$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$
Ge	$1\cdot10^{-6}$*	—	—	$1\cdot10^{-5}$
Cd	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$
Sb	$1\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-5}$
As	$1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$
Bi	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-6}$
Te	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	—	$1\cdot10^{-4}$
Sn	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$
W			$1\cdot10^{-4}$	—
Pb	—	—		$1\cdot10^{-5}$
Zn	$3\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-3}$		$2\cdot10^{-4}$

* Флюс — сера.

Выводы

1. Двудуговой метод спектрального анализа характеризуется достаточно высокой чувствительностью определения золота ($1\cdot10^{-6}$), редких и рассеянных элементов (10^{-4} — 10^{-6}%), что позволяет успешно применять его при геохимических исследованиях.

2. По сравнению с другими высокочувствительными методами спектрального анализа геохимических проб (адсорбционно-спектральным [2] и электрохимически-спектральным [3] на золото, методом камерного электрода на халькофильные элементы [9]), двудуговой метод обладает значительно меньшей сложностью как подготовки проб, так и выполнения анализа, что позволяет достичь сравнительно высо-

кой производительности (до 100—120 проб за смену в расчете на один прибор).

3. Двудуговой метод спектрального анализа достаточно универсален — при удачно подобранном составе флюса или носителя за один прием с высокой чувствительностью можно определять одновременно до 10 и более элементов.

4. Дальнейшее совершенствование метода позволит не только расширить группу анализируемых элементов, но и значительно повысить чувствительность и точность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафронов Н. И., Поликарпочкин В. В., Утгоф А. А. Спектрозолотометрическая съемка как метод поисков золоторудных месторождений, не сопровождаемых механическими ореолами (россыпями). Тр. ВИТра. Серия «Обмен опытом», 1960, вып. 36.

2. Ковальчук Б. А., Степанов Н. Т. Экспрессный метод определения малых содержаний золота при металлометрической съемке. Бюл. НТИ МГиОН, 1960, № 4 (28).

3. Добхаева Э. Д. Спектральный анализ на золото с предварительным электрохимическим обогащением проб. Мат. Восьмого совещ. работников геолог. организаций, 1961, вып. 4.

4. Захария Н. Ф., Фуга Н. А., Лайдерман И. А. Применение химических реакций в процессе спектрального анализа. «Заводская лаборатория», 1956, № 11.

5. Мандельштамм С. Л., Недлер В. В. О чувствительности эмиссионного спектрального анализа «Оптика и спектроскопия», 1961, вып. 3.

6. Шоу Д. М. Геохимия таллия. Сб. «Геохимия редких элементов». Изд-во иностр. лит-ры, 1959.

7. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка. Ред. М. М. Клер, Госгеолтехиздат, 1959.

8. Обручев В. А. Евграфовское золоторудное месторождение и соседние с ним в бассейне р. Онона (в Вост. Забайкалье). Мат. для геологии СССР, 1929. т. XXVI, вып. 2.

9. Сергеев Е. А., Марголин Л. С., Степанов П. А., Белобрагина М. В. Высокочувствительный спектральный анализ металлометрических проб на халькофильные элементы. Тр. ВИТРа. Серия «Обмен опытом», 1959, вып. 13.