

02;10;12

Определение микроколичеств золота в природных образцах и химических соединениях

© В.И. Каратаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: lab.mass@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 мая 2008 г.

Показана возможность масс-спектрометрического определения содержания золота в твердых образцах, включающих единичные частицы золота размерами в несколько микрон при использовании лазерного источника ионов.

При использовании ионного источника с испарением образцов хлоридов золота при температуре $100 \div 120^\circ\text{C}$ и ионизацией электронным ударом минимально обнаружимая концентрация золота в образце составляет $5 \div 10 \text{ g/ton}$.

PACS: 82.80.Rt

Работ, посвященных масс-спектрометрическому анализу соединений Au, мало в основном из-за нестабильности и термического разложения этих веществ [1]. Первоначально масс-спектрометрические работы посвящались изучению изотопного состава Au и определению термодинамических констант при испарении чистого золота в ячейке Кнудсена, изготовленной из W, Zr или Al_2O_3 [2] в диапазоне температур $1600 \div 1800^\circ\text{C}$. Ионизация паров Au осуществлялась электронным ударом.

Ионы золота в источниках масс-спектрометров могут быть получены с помощью дугового и газового разрядов, а также при лазерном испарении образца.

Нами использовался времяпролетный масс-рефлектор, обладающий высокой разрешающей способностью, с лазерным источником ионов [3], а также с ионизацией электронным ударом [4].

Лазер на неодимовом стекле с длиной волны излучения $1 \mu\text{m}$ имел диаметр сфокусированного пятна на поверхности образца $\sim 20 \mu\text{m}$ и давал глубину кратера после одного импульса лазера $\sim 1 \mu\text{m}$, при длительности импульса $\sim 2 \text{ ns}$ и плотности мощности на поверхности

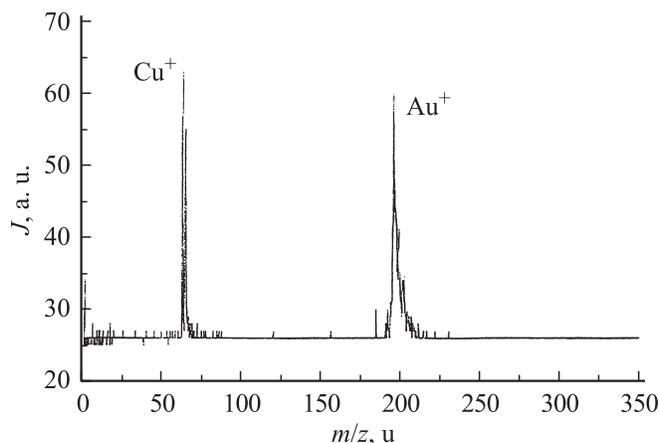


Рис. 1. Масс-спектр от одиночного импульса лазера (образец—пленка Au на медной подложке).

образца $\sim 10^9$ W/cm². При такой мощности, независимо от химического состава образца, осуществляются полная атомизация и ионизация всех элементов пробы. Разрешающая способность масс-рефлектрона с лазерным источником ионов составляла несколько сотен, что обеспечивало анализ всех элементов. Прибор позволял регистрировать, копировать и усреднять спектры как от единичного, так и от любого числа импульсов.

Образцы представляли собой тонкую пленку Au (~ 3 мкм) на медной подложке или мелкий песок с включением частиц Au. На рис. 1 показан масс-спектр от одиночного импульса, на котором одновременно видны пики Au из пленки и пик Cu из подложки. Суммирование 100 пиков позволяло получить отношение сигнал/шум ~ 200 .

Количество Au, испаряемого за один импульс, составило $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ г. Было показано, что этот метод дает возможность анализировать микровключения Au с минимальными размерами до 30 мкм в пробах в виде шлифов твердых пород.

При использовании ионного источника с ионизацией электронным ударом разрешающая способность масс-рефлектрона на половине высоты пика в области массы 500 а.м.у составляла $R_{50\%} \sim 4000$; при этом чувствительность по парциальному давлению аргона в источнике достигала $5 \cdot 10^{-11}$ Торг. Энергия ионизирующих электронов могла изменять-

ся в пределах $10 \div 100$ eV. Исследуемое вещество в количестве $1-2$ mg помещали в кварцевый тигель объемом ~ 10 mm³, снабженный термопарой, который вставлялся в танталовую печь, допускающую нагрев образца до 900°C . Нагрев осуществлялся плавно с малой скоростью $\sim 3 \div 5^\circ\text{C}/\text{min}$, что особенно важно при исследовании термонестабильных веществ. На рис. 2 показан масс-спектр золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 , получающейся при взаимодействии Au с царской водкой. При повышении температуры образца первыми появляются линии Cl^+ , HCl^+ и Cl_2^+ при $T \approx 50 \div 60^\circ\text{C}$. Далее наблюдается рост линии Cl_2^+ и появляются линии, соответствующие AuCl^+ при $T \approx 80^\circ\text{C}$. При $T \approx 100 \div 120^\circ\text{C}$ резко появляются все линии, образующие масс-спектр HAuCl_4 , а именно: AuCl^+ , Au_2Cl^+ , Au_2Cl_2^+ , Au_2Cl_3^+ , Au_2Cl_4^+ и Au_2Cl_6^+ . При $T \approx 130 \div 140^\circ\text{C}$ наблюдаются бурное разложение вещества и исчезновение всех линий, содержащих Au; остаются лишь Cl^+ , HCl^+ и Cl_2^+ . Всем ионам, содержащим несколько атомов Cl, соответствуют спектры, обусловленные изотопами ^{35}Cl и ^{37}Cl в различных комбинациях. Молекулярным ионом Au_2Cl_6^+ соответствует группа линий в диапазоне $604 \div 610$ a.m.u. Наиболее интенсивная группа, содержащая Au, соответствует Au_2Cl_4^+ , однако ее интенсивность составляет лишь ~ 0.01 от самой интенсивной линии спектра — Cl_2^+ . Это наводит на мысль о возможности использования линии Cl_2^+ в качестве косвенного индикатора наличия Au в пробе. Однако при этом необходимо быть уверенным в отсутствии „постороннего“ хлора, не связанного с хлоридом Au, что в противном случае приведет к ошибочному результату. Для проверки чувствительности этого второго метода использовалась процедура, описанная в [5]. Приготавливалась серия модельных образцов с известной концентрацией Au. Образцы состояли из смеси мелкого прокаленного песка (SiO_2) с добавкой HAuCl_4 в известных количествах, так чтобы концентрация Au составляла соответственно 1, 100, 10 и 1g/ton. Зависимости интенсивности полного ионного тока линии Cl_2^+ за время испарения пробы весом 1 mg при температуре испарения до 150°C показали, что концентрации Au в пробе более $5 \div 10$ g/ton, легко идентифицируются по линии Cl_2^+ с интенсивностью, превышающей уровень шума регистрирующей системы прибора в несколько раз.

Были исследованы также пробы бромида золота (AuBr_2) и иодида золота (AuI_3). Во всем исследованном интервале температур испарения масс-спектры не содержали ионов с Au и состояли из Br^+ , HBr^+ , Br_2^+ , Br_3^+ , Br_4^+ и Br_5^+ в случае AuBr_2 и из I^+ , HI^+ и I_2^+ в случае AuI_3 .

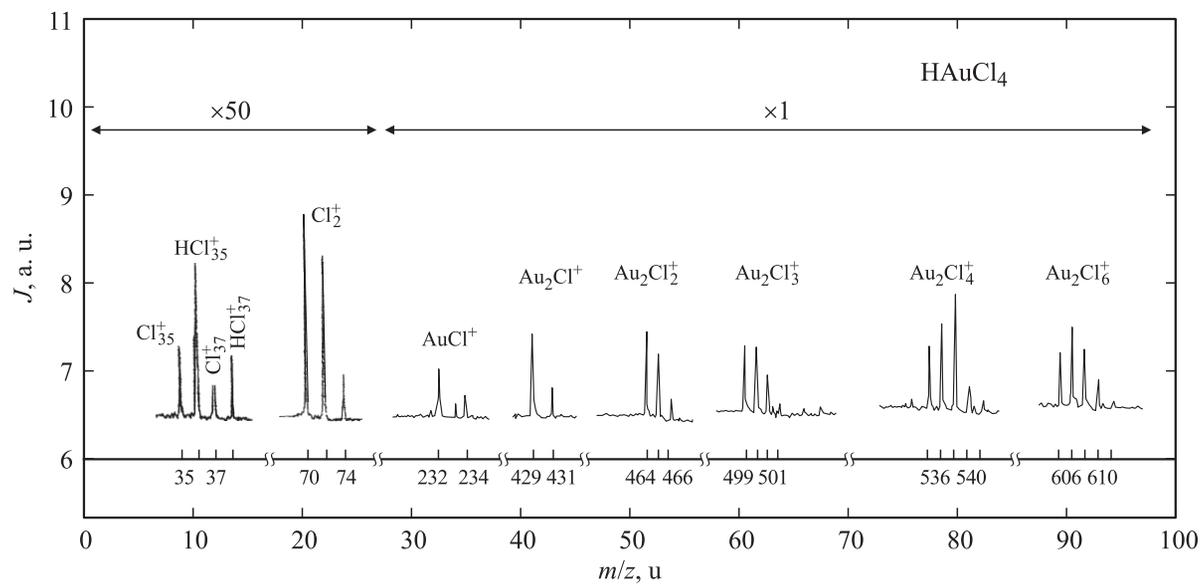


Рис. 2. Масс-спектр золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . Температура испарения $100 \div 120^\circ\text{C}$.

В природных образцах, содержащих Au, часто встречаются легко идентифицируемые с помощью масс-спектрометра примеси, такие как Te, As, S, SO, однако четкой корреляции между их содержанием в пробе и наличием Au обнаружить не удалось.

Проведенная работа показала, что масс-рефлектор позволяет определять содержание Au в образцах двумя методами.

1. В первом методе для исследования содержания Au в природных образцах в виде песка и шлифов используется лазерный источник, в котором происходит испарение и ионизация атомов образца. Единичный импульс использованного лазера позволял обнаружить в образце вкрапление золота с размерами в несколько микрон, при этом испарялось $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ г/Au. Для определения средней концентрации Au в образце необходимо суммирование импульсов и сканирование лучом поверхности образца.

2. Во втором методе для исследования хлоридов золота используется источник ионов с электронным ударом, при этом образец плавно нагревается до температуры $100 \div 130^\circ\text{C}$. Кроме использования линии Au_2Cl_4^+ возможна косвенная индикация Au в пробе по интенсивной линии Cl_2^+ . При большой статистике чувствительность обнаружения Au можно довести до нескольких г/тон, что ниже концентрации, которая является рентабельной для добычи.

Список литературы

- [1] *Паддефет Р.* // Химия золота. М.: Мир, 1982. С. 39–40.
- [2] *Paule R.C., Mandel J.* // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 371–394.
- [3] *Mamyrin B.A.* / Intern. Journ. of Mass. Spectr. and Ion Processes. 1994. V. 131. P. 1–19.
- [4] *Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмигк Д.В., Загулин В.А.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. В. 1. С. 82–89.
- [5] *Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Газиев Я.И., Мельник А.Д., Петренко Г.И.* // ЖАХ. 1987. М. XLII. В. 2. С. 267–272.