

Ультраследовой анализ металлов в стандартных сертифицированных минералах

Быстрый и недорогой анализ на отдаленных
объектах без использования горючих газов



Авторы

Тецуси Сакаи (Tetsushi Sakai)
Agilent Technologies, Япония

Стив Уилбур (Steve Wilbur)
Agilent Technologies, Inc., США

Введение

В горнодобывающей промышленности наблюдается высокий спрос на более точные, надежные и дешевые методы определения металлов в рудах цветных металлов. Точный анализ крайне важен для определения коммерческой ценности и рентабельности шахты. Однако добиться этой точности может быть непросто, так как руды зачастую содержат металлы в широком диапазоне концентраций, от единиц миллионных долей до десятков процентов. Большое число кернов, которые приходится анализировать, означает, что для метода анализа руд важны также стоимость и скорость анализа.

Анализ руд цветных металлов обычно выполняется с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) или оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы (ИСП-ОЭС). Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой (МП-АЭС) компании Agilent — это идеальная альтернатива для лабораторий горнодобывающих предприятий, которые хотят уйти от пламенной ААС и заменить ее более эффективным, дешевым и безопасным методом анализа.

МП-АЭС использует азотную плазму с микроволновым возбуждением, что избавляет от необходимости использования горючих или дорогих газов и значительно сокращает эксплуатационные расходы по сравнению с пламенной ААС. Автосамплер и генератор азота позволяют эксплуатировать прибор без участия оператора и на удаленных объектах, а это значит, что пробы можно для скорости анализировать прямо на месте. Азотная плазма также обеспечивает более низкие пределы обнаружения и расширенный линейный динамический диапазон по сравнению с пламенной ААС, поэтому МП-АЭС идеально подходит для точного и повторяемого определения металлов в рудах в широком диапазоне концентраций.

Экспериментальная часть

Оборудование

МП-АЭС Agilent 4200 использовался для определения Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, W и Zn в растворенных рудах цветных металлов (для этого также подходит МП-АЭС Agilent 4210). Прибор был оборудован стеклянным концентрическим распылителем, двухходовой стеклянной распылительной камерой циклонного типа и кассетной горелкой. Азот подавался из сосуда Дьюара, однако на удаленных объектах этот анализ может выполняться с помощью генератора азота Agilent 4107, который снимает необходимость в источнике газа. Параметры методики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры методики МП-АЭС 4200

Параметр	Установленное значение
Распылитель	Стеклянный концентрический Майнхарда
Распылительная камера	Двухходовая стеклянная циклонная
Скорость насоса (об/мин)	10
Трубка подачи пробы перистальтического насоса	Черный/черный
Капилляр слива отходов перистальтического насоса	Белый/черный
Поток газа-носителя на распылитель (л/мин)	0,7–1,0
Время накопления сигнала (с)	3
Число повторных измерений	3
Задержка при вводе пробы (с)	Co, Cr, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb и Zn: 45, Cu: 50, Ti: 10 и W: 60*
Время стабилизации (с)	20
Коррекция фона	Автоматическая
Источник газа	Сосуд Дьюара

*Для Cu, Ti и W нужна другая задержка при вводе пробы, поэтому они определялись в отдельных рабочих списках.

Выбор длин волн

Длины волн, выбранных для определения линий, приведены в табл. 2. МП-АЭС Agilent может вести измерение по всей ширине спектра, а программа MP Expert включает в себя обширную базу длин волн, которая позволяет выбрать линию с минимальными спектральными помехами. Это особенно важно при анализе руд, так как концентрация металлов в них может колебаться от единиц миллионных долей до десятков процентов, что приводит к появлению большого числа потенциальных спектральных помех.

Таблица 2. Выбранные длины волн для определения элементов в рудах цветных металлов

Элемент	Длина волны (нм)
Co	340,512
Cr	425,433
Cu	324,754
Fe	371,993
Mo	379,825
Mn	403,076
Ni	352,454
Pb	405,781
Sb	217,581
Ti	336,122
W	400,875
Zn	213,857

Стандарты и реактивы

Все растворы готовились на сверхчистой деионизированной воде с сопротивлением 18,2 МОм. Для растворения проб использовались азотная кислота ч.д.а. (68–70 % масс./об.), соляная кислота ч.д.а. (36,5–38 % масс./об.), ортофосфорная кислота ч.д.а. (не менее 85 % масс./об.) и серная кислота ч.д.а. (95–98 % масс./об.).

Калибровочные стандарты с концентрацией 1,0; 5,0 и 10,0 мг/л для каждого элемента готовились из одноэлементных стандартов с концентрацией 1000 мг/л, приобретенных в компании High Purity Standards (Charleston, SC, США). Все стандарты готовились на 1% (об./об.) растворе HNO₃.

Пробоподготовка

Образец керна хромовой руды для определения содержания хрома и железа был предоставлен компанией Noront Resources Ltd. (Toronto, ON, Канада). Чтобы продемонстрировать воспроизводимость МП-АЭС, с этих кернов для анализа были взяты десять проб.

Для валидации методики для всех элементов использовался набор стандартных сертифицированных руд, приобретенных в компаниях Geostats Pty. Ltd. (O'Connor, WA, Австралия), Ore Research & Exploration Pty. Ltd. (Bayswater North, VIC, Австралия), CANMET Mining and Mineral Science Laboratories (Ottawa, ON, Канада) и Национальный институт стандартов и технологий (NIST) (Gaithersburg, MD, США).

Для всех руд и стандартных сертифицированных руд для анализа растворялась проба массой примерно 0,2 г. Растворение всех проб проводилось в инфракрасном минерализаторе (1), предоставленном компанией ColdBlock Technologies Inc. (St. Catharines, ON, Канада). Определяемые элементы и метод растворения для каждой пробы руды и сертифицированной руды приведены в табл. 3.

В зависимости от природы руд для их растворения использовались различные смеси кислот. Для растворения в царской водке использовалась смесь 6 мл HCl и 2 мл HNO₃. Для растворения в модифицированной царской водке использовалась смесь 2 мл HCl и 6 мл HNO₃. Для растворения в ортофосфорной кислоте брались 6 мл H₃PO₄. Для растворения в смеси ортофосфорной и серной кислот применялась смесь 4 мл H₃PO₄ и 2 мл H₂SO₄. Для растворения в смеси серной и азотной кислот применялась смесь 2 мл H₂SO₄ и 4 мл HNO₃. После растворения все пробы доводились до объема 25 мл.

Таблица 3. Описание проб руды и стандартных сертифицированных руд

Название пробы / стандартной руды	Описание	Определяемые элементы	Метод растворения
Образец керна Noront	Хромовая руда	Cr, Fe	Ортофосфорная/серная кислота
GBM398-1	Медно-свинцово-цинковая перекрывающая порода	Cu, Ni, Pb, Zn	Царская водка
GBM909-15	Никель-сульфидный концентрат	Cu, Ni, Pb, Zn	Царская водка
GBM309-16	Медно-свинцово-цинково-серебряная массивная сульфидная руда	Cu, Pb, Zn	Царская водка
GIOP-117	Высококачественная (гематитная) железная руда	Fe	Ортофосфорная кислота
GIOP-33	Титано-магнетитная железная руда	Fe, Ti	Ортофосфорная кислота
GCR-06	Высококачественная хромовая руда	Cr, Fe	Ортофосфорная/серная кислота
OREAS 78	Никель-кобальтовая сульфидная руда	Co, Ni	Царская водка
OREAS 171	Марганцевая руда	Mn	Царская водка
OREAS 189	Никелевая латеритная руда	Fe, Mn, Ni	Ортофосфорная кислота
OREAS 701	Высококачественная вольфрамо-медно-золото-магнетитная руда	Cu, Fe, W	Ортофосфорная кислота
CCU-1d	Медно-сульфидный концентрат	Cu, Fe, Pb, Zn	Модифицированная царская водка
NIST 333a	Молибден-сульфидный концентрат	Mo	Серная/азотная кислота

Результаты и их обсуждение

Все калибровочные кривые были линейными, с коэффициентом корреляции выше 0,999. Калибровочная кривая для Ni (352,454 нм) приведена на рис. 1.



Рис. 1. Калибровочная кривая для Ni на длине волны 352,454 нм.

Степени обнаружения Cr и Fe в хромовой руде Norant приведены в табл. 4. ОСО для всех проб, отобранных из десяти разных мест керна (срезы А–J), как для Cr, так и для Fe не превышали 1,5 %, что демонстрирует высокую прецизионность и повторяемость МП-АЭС при определении металлов в реальных образцах руд цветных металлов.

Таблица 4. Степень обнаружения Cr и Fe в хромовой руде Norant для МП-АЭС 4200

Срез керна	Cr 425,433 Результат измерения (%)	ОСО (%)	Fe 371,993 Результат измерения (%)	ОСО (%)
A	26,1	0,9	13,4	0,9
B	27,2	0,8	13,7	1,0
C	27,6	1,2	13,5	1,2
D	28,5	1,3	13,5	1,0
E	28,6	1,2	13,8	1,4
F	30,0	0,8	14,7	0,7
G	30,0	0,8	14,4	1,2
H	28,9	1,1	13,5	1,5
I	29,3	0,8	13,9	0,8
J	29,9	0,6	13,8	0,6

Степени обнаружения различных металлов в 12 стандартных сертифицированных рудах приведены в табл. 5. Измеренные концентрации металлов в стандартных рудах колебались в диапазоне от примерно 0,20 % до почти 70 %. Все результаты отклонялись от сертифицированного значения не более чем на ± 10 %, с ОСО ниже 2,5 %, что демонстрирует точность и прецизионность МП-АЭС при определении металлов в широком диапазоне концентраций.

Таблица 5. Степени обнаружения сертифицированных элементов в стандартных сертифицированных рудах для МП-АЭС

Наименование стандартной руды	Элемент	Сертифицированное значение (мкг/г)	Измеренное значение (мкг/г)	Найденное содержание, % от сертифицированного	ОСО (%)
GBM398-1	Cu 324,754	14820	15300	103	1,0
	Ni 352,454	9436	9300	99	1,1
	Pb 405,781	26700	26300	99	1,1
	Zn 213,857	20300	21400	105	0,9
GBM909-15	Cu 324,754	13100	13400	102	0,7
	Ni 352,454	115900	10800	94	1,9
	Pb 405,781	2120	2020	95	1,7
	Zn 213,857	26600	25700	96	2,4
GBM309-16	Cu 324,754	52300	53000	101	1,4
	Pb 405,781	14800	14100	96	1,4
	Zn 213,857	105300	103000	98	1,1
GIOP 117	Fe, 371,993	696300	698000	100	0,5
GIOP 33	Fe, 371,993	493000	473000	104	1,1
	Ti 336,122	122000	118000	97	1,1
GCR-06	Cr 425,433	327900	326000	100	1,1
	Fe, 371,993	201400	203000	101	0,9
OREAS 78	Co 340,512	237400	234000	99	1,0
	Ni 352,454	257900	253000	98	1,0
OREAS 171	Mn, 403,076	351000	353000	101	1,2
	Fe, 371,993	104500	101000	97	1,0
OREAS 189	Mn, 403,076	1758	1730	99	1,2
	Ni 352,454	14800	14400	101	1,4
OREAS 701	Cu 324,754	4910	4900	100	2,1
	Fe, 371,993	230200	230000	100	0,7
	W 400,875	24300	23900	98	2,0
CCU-1d	Cu 324,754	239300	248000	103	1,2
	Fe, 371,993	292600	294000	100	0,8
	Pb 405,781	2620	2700	103	1,8
	Zn 213,857	26300	26400	100	0,7
NIST 333a	Mo 379,825	548600	550000	100	1,7

Выводы

Метод МП-АЭС компании Agilent идеально подходит для точного, надежного и недорогого определения металлов в рудах цветных металлов. Определение хрома и железа в десяти пробах, отобранных из десяти срезов керна хромовой руды, продемонстрировало низкий разброс и высокую воспроизводимость МП-АЭС при анализе реальных образцов руды цветных металлов. Хорошая степень обнаружения при определении 11 разных элементов в 12 разных стандартных сертифицированных рудах продемонстрировала точность метода и способность бороться со спектральными помехами, часто встречающимися в геологических пробах с большим числом присутствующих металлов. Использование в МП-АЭС азотной плазмы позволяет избавиться от дорогих горючих газов, применяемых в пламенной ААС, что делает анализ руд цветных металлов безопаснее и дешевле.

Литература

1. Y. Wang, L.A. Baker, E. Helmecci, I.D. Brindle, Rapid high-performance sample digestion of base metal ores using high-intensity infrared radiation with determination by nitrogen-based microwave plasma optical spectrometry, *Analytical Chemistry Research*, **2016**, doi: 10.1016/j.ancr.2016.02.002

Проверено для Agilent
4210 MP-AES



Результаты, представленные в этом документе, были получены на МП-АЭС Agilent 4200, но аналитические характеристики были проверены и для МП-АЭС Agilent 4210.

www.agilent.com/chem

DE44304.9755208333

Информация может быть изменена без уведомления.

© Agilent Technologies, Inc., 2021
Напечатано в США 21 апреля 2021 г.
5991-8120RU