

## Определение содержания золота, палладия и платины в рудах благородных металлов с помощью пробирной плавки

Простой, безопасный и быстрый мультиэлементный метод с использованием МП-АЭС Agilent 4210 с клапаном переключения потоков



### Авторы

Andreia Maria de Souza  
SGS Geosol Laboratory Brazil,  
Vespasiano, Minas Gerais,  
Brazil

Rodolfo Lorençatto  
Agilent Technologies, Brazil

### Введение

Благородные металлы, в особенности Au, Pd и Pt, получали из руд на протяжении веков. Из-за их относительных инертных свойств использование благородных металлов со временем расширялось (1-3). В настоящее время использование металлов, таких как Au, Pt, Pd, Rh, Ir и Ag, по-прежнему включает в себя изготовление ювелирных изделий, а также ряд других областей, где стоимость продукции очень высока. Примерами могут служить изготовление полупроводниковых комплектующих, различных катализаторов и сплавов. Для количественной оценки содержания этих металлов на протяжении многих лет было использовано множество методов, от титриметрического анализа до методов с применением высокопроизводительных аналитических приборов (4-6). Когда для анализа содержания благородных металлов в геологических рудах используются инструментальные методы, пробы, как правило, подготавливают для анализа с использованием пробирной плавки (7, 8).

Анализ литературных данных показывает, что для определения Au, Pd и Pt в металлических рудах часто используется пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (FAAS) (1, 9, 10). FAAS обеспечивает чувствительность, достаточную для данной области применения. Однако FAAS, как правило, представляет собой одноэлементный метод анализа содержания одного элемента, проведение которого требует использования горючих (ацетилен) и токсичных (закиси азота) газов. Поскольку лаборатории стремятся сократить эксплуатационные расходы и повысить производительность, высокая стоимость ламп с полым катодом и дорогостоящие газы, необходимые для FAAS, вызывают затруднения.

Атомная эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой (МП-АЭС) является привлекательной альтернативой методике FAAS из-за ее лучших рабочих характеристик и более низких эксплуатационных расходов. МП-АЭС Agilent 4210 использует азот в качестве плазмообразующего газа, создавая температуры до 5000 К. Высокотемпературный источник может легко вызывать возбужденное состояние элементов, которые трудно проанализировать с помощью FAAS или элементов, которые имеют высокие пределы обнаружения, такие как Pt, В и Р. Азот, необходимый для микроволновой плазмы, может быть получен из сжатого воздуха с использованием генератора азота Agilent 4107. Это удобное газоснабжение значительно снижает стоимость владения и воздействие на окружающую среду при одновременном улучшении условий безопасности в лаборатории. Это также позволяет устанавливать прибор на удаленных участках работы или в мобильных лабораториях, где поставки газа могут быть затруднены.

Программное обеспечение MP Expert упрощает все аспекты работы с прибором. Программное обеспечение является интуитивно понятным для использования, обеспечивает автоматическую коррекцию фона, автоматическую оптимизацию распыления с визуальным контролем, а также быстрые методы предварительной настройки (апплеты). Кроме того, Customer Diagnostic Dashboard (пользовательская диагностическая панель) отображает информацию о состоянии прибора в режиме реального времени, позволяя пользователю контролировать производительность. При возникновении вопросов пользователь может получить информацию в группе поддержки Agilent, чтобы обеспечить максимальное время безотказной работы прибора.

В данной работе содержание Au, Pd и Pt определяли в рудах благородных металлов, обработанных с помощью пробирной плавки, с использованием одного многоэлементного метода МП-АЭС.

## Экспериментальная часть

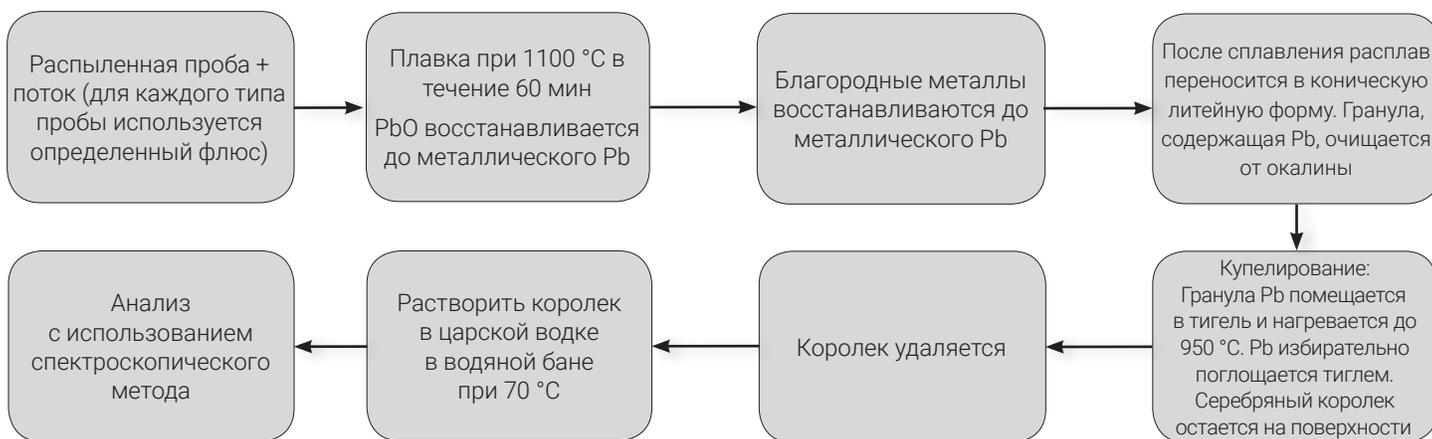
### Пробы и пробоподготовка

Все стандарты имели степень чистоты «для атомно-абсорбционной спектроскопии» (Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA). Использовались следующие реагенты: соляная кислота, азотная кислота и нитрат серебра (Química Moderna, Barueri, São Paulo, Brazil), бура (Brasilbor, São Paulo, São Paulo, Brazil), натрия карбонат (Tassimin, Betim, Minas Gerais, Brazil), окись свинца (Durox, Rio Claro, São Paulo, Brazil), кварцевый порошок (Sulfal, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil) и сверхчистая вода типа 1 (Millipore, Burlington, Massachusetts, EUA). Эти материалы использовались для приготовления растворов стандартов и пробоподготовки.

Стандартные растворы Au, Pd и Pt смешивали и разбавляли раствором царской водки (6,7% по объему), чтобы получить следующие конечные концентрации: 0,500, 1,00, 2,00, 5,00, 10,0 и 50,0 мг/л.

Для получения проб металлической руды для анализа в соответствии с процессом, показанным на рис. 1, к 30 г измельченной пробы предварительно добавляли определенное количество флюса. После получения королька его растворяли в 0,75 мл царской водки, 4,25 мл сверхчистой воды типа 1, гомогенизировали и помещали в стойку для автосамплера.

У Geostats Pty Ltd (О'Коннор, Западная Австралия, Австралия) были закуплены шесть сертифицированных эталонных проб (CRM) Au, Pd и Pt в различных концентрациях: GPP-02, GPP-04, GPP-09, GPP-10, GPP-11 и GPP-12.



**Рисунок 1.** Подготовка руд благородных металлов с помощью пробирной плавки. (Королёк – металлический шарик, содержащий драгоценные металлы.)

## Оборудование

МП-АЭС Agilent 4210 оснащен распылителем OneNeb серии 2, двухпроходной стеклянной распылительной камерой циклонного типа и легкоустанавливаемой горелкой. Ввод пробы осуществляется через клапан переключения потоков AVS 4 с четырьмя портами и автоматический автосамплер SPS 4.

AVS 4 полностью интегрирован в прибор МП-АЭС Agilent 4210 и управляется с помощью программного обеспечения MP Expert. Клапан быстро переключается между промывкой системы и вводом пробы. Это переключение позволяет минимизировать воздействие проб с высоким содержанием матрицы, таких как пробы пробирной плавки, на компоненты системы ввода пробы, что продлевает срок службы расходных принадлежностей.

Капилляр черный/черный использовался для закачки проб, а для дренажа использовался капилляр синий/синий. Используя функцию автоматизированной оптимизации MP Expert для потока распыления и положение визуального контроля плазмы, все длины волн были скорректированы таким образом, чтобы максимально увеличить отношение сигнала к базовому фону (signal to root background ratio, SRBR) с использованием 1 мг/л Au, Pd и Pt. Условия эксплуатации прибора приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры метода измерения Au, Pd и Pt с помощью МП-АЭС.

Параметр	Au 267,595 нм <sup>2</sup>	Au 242,795 нм <sup>1</sup>	Pd 340,458 нм <sup>1</sup>	Pd 363,470 нм <sup>2</sup>	Pt 265,945 нм <sup>1</sup>	Pt 299,796 нм <sup>2</sup>
Коррекция фона	Автоматическая					
Время накопления сигнала (с)	3					
Поток газа-носителя на распылитель (л/мин)	0,40	0,45	0,60	0,70	0,40	0,85
Позиция обзора плазмы (этапы)	0	10	10	0	20	10
Число повторных измерений	3					
Скорость насоса (об/мин)	15					
Время подачи (с)	25 (с быстрым насосом)					
Задержка переключения AVS 4 (в секундах)	20					
Время промывки SPS 4 (секунды)	10 (с быстрым насосом)					
Время стабилизации (с)	10					
Капилляры подачи пробы перистальтического насоса	Черный/черный					
Капилляр для раствора-носителя перистальтического насоса	Белый/белый					

<sup>1</sup> Длины волн, дающие большую чувствительность

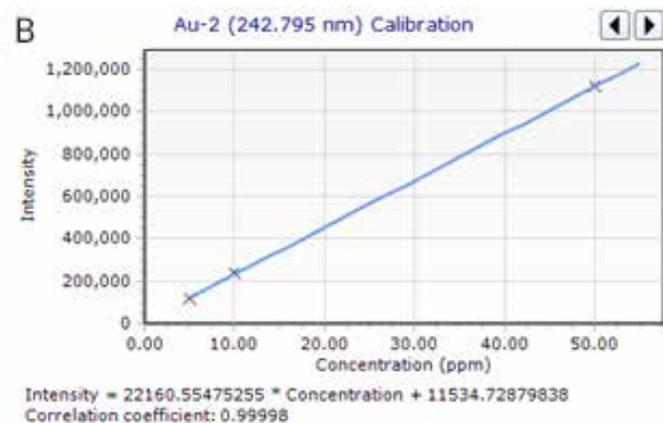
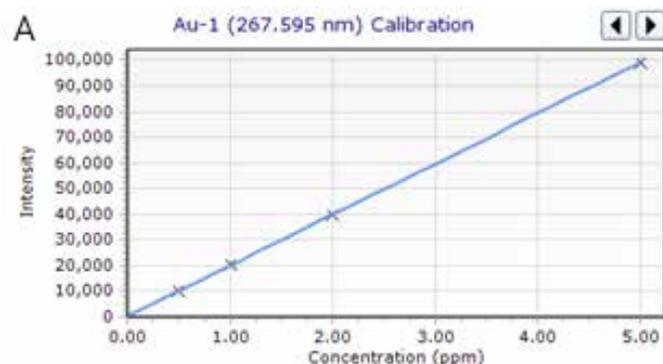
<sup>2</sup> Длины волн, дающие меньшую чувствительность

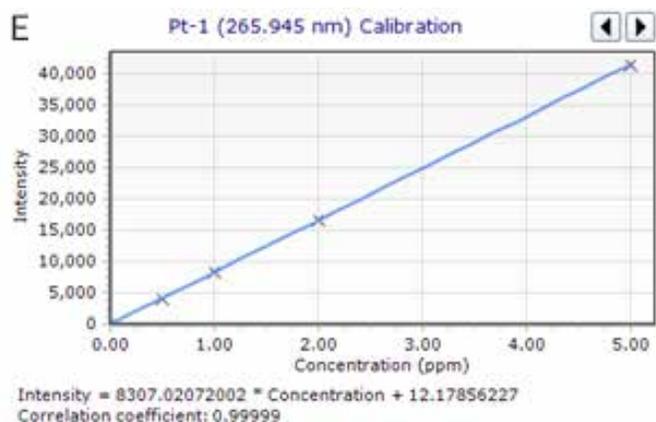
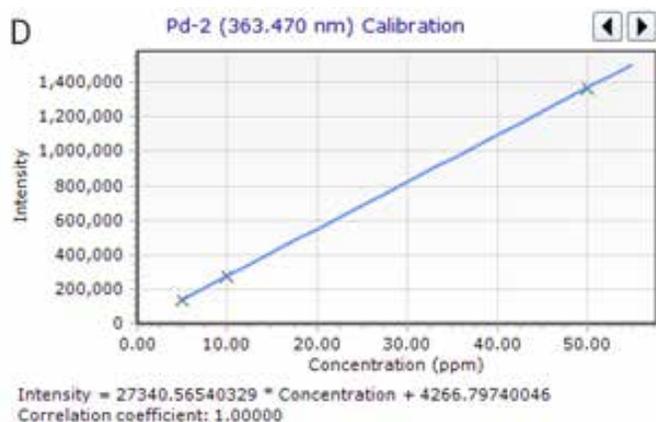
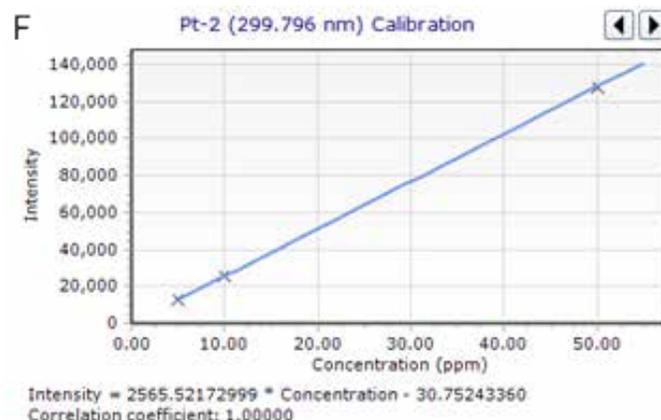
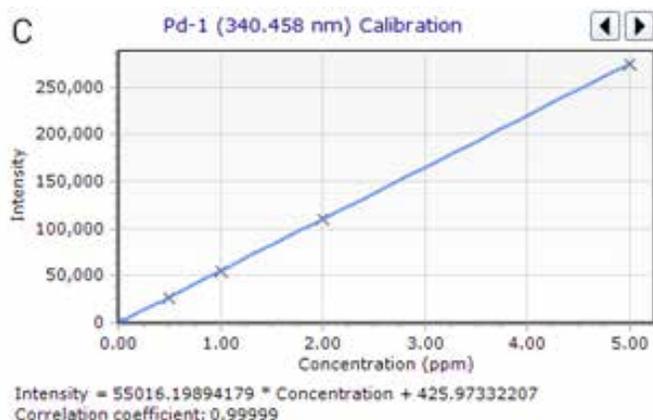
Используя функцию MultiCal программного обеспечения, две длины волны одного и того же элемента были выбраны для расширения линейного динамического диапазона метода (11). Для более низких концентраций были выбраны длины волн, при которых чувствительность повышена, а для более высоких концентраций – длины волн, при которых чувствительность понижена. MultiCal обеспечивала линейный динамический диапазон от 0,500 до 50,0 мг/л, или 3 порядков величины, с низким влиянием на время анализа. Общее требуемое время для анализа пробы составляло около 1 минуты 20 секунд.

## Результаты и обсуждение

### Рабочий диапазон калибровки

Шесть калибровочных кривых, представленных на рис. 2a-f, указывают рабочий диапазон для Agilent 4210 МП-АЭС с использованием MultiCal. Все коэффициенты корреляции превышали 0,9999.





**Рисунок 2а-ф.** Калибровочные кривые для Au (а: 267,595 нм, б: 242,795 нм); Pd (с: 340,458 нм, д: 363,470 нм); Pt (е: 265,945 нм, ф: 299,796 нм) с использованием MultiCal.

### Пределы обнаружения метода

Пределы обнаружения метода (ПОМ) и пределы количественного определения (ЛОQ) были рассчитаны на основе стандартного отклонения 10 холостых растворов для анализа пробы, с использованием  $3 \cdot \sigma_{\text{blank}}$  для ПОМ и  $10 \cdot \sigma_{\text{blank}}$  для ЛОQ. Для каждого аналита, за исключением Au, использовалась длина волны, при которой чувствительность максимальна. Поскольку линия 267,595 нм менее восприимчива к спектральным помехам, она использовалась для расчета ПОМ и ЛОQ. Параметры производительности приведены в табл. 2. Значения ПОМ указывает на применимость МП-АЭС Agilent 4210 в данной области.

**Таблица 2.** Agilent 4210 MP-AES MDL и LOQ для Au, Pd и Pt.

Параметр	Au	Pd	Pt
ПОМ (мг/кг)	0,01	0,01	0,02
ЛОQ (мг/кг)	0,03	0,03	0,07
Линейность (с использованием MultiCal)	0,05–50,0 мг/л; R > 0,9999		
Точность (%RSD – относительное стандартное отклонение)	<1,5		

### Долговременная стабильность

Длительность анализа лабораторной контрольной пробы, содержащий 1 мг/л Au, Pd и Pt, составляла почти 7 часов. Рис. 3 показывает, что за этот период была достигнута отличная стабильность, при этом для каждого металла RSD составляло менее 2,7%. Это доказывает надежность МП-АЭС Agilent 4210 с клапаном переключения потоков AVS 4 для анализа проб с высоким содержанием матрицы. AVS 4 направляет пробу от системы ввода проб во время поглощения и промывки, сводя к минимуму воздействие матрицы, присутствующей в пробах. С практической точки зрения, пробы с более высоким содержанием матрицы могут быть проанализированы до того, как расходные материалы должны быть очищены или заменены.

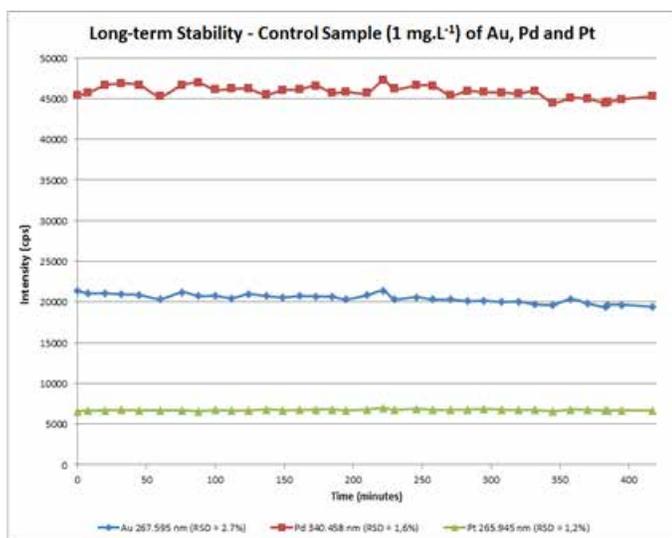


Рисунок 3. Долгосрочная стабильность 1 мг/л Au, Pd и Pt в течение приблизительно 7 часов.

### Точность воспроизведения эталонных концентраций в сертифицированных эталонных пробах (CRM)

Для валидации метода различные CRM были проанализированы на Au, Pd и Pt с использованием МП-АЭС, ИСП-ОЭС и FAAS. Чтобы сравнить производительность МП-АЭС с ИСП-ОЭС, шесть различных CRM были проанализированы с использованием МП-АЭС Agilent 4210 и радиального ИСП-ОЭС Agilent Vista PRO. Значение концентрации в CRM, полученное с использованием МП-АЭС, во всех случаях составляло  $\pm 11\%$  от сертифицированных значений. Кроме того, не было существенной разницы между результатами, полученными с использованием МП-АЭС и ИСП-ОЭС (табл. 3).

Для сравнения эффективности МП-АЭС с FAAS для анализа Au были проведены количественные измерения 22 CRM. Результаты, представленные на рис. 4, показывают хорошую корреляцию между двумя методами и стандартными значениями.

Таблица 3. Результаты анализа CRM измерялись с использованием МП-АЭС и ИСП-ОЭС.

CRM		Системы МП-АЭС			ИСП-ОЭС		
		Au 267,595 нм	Pd 340,458 нм	Pt 265,945 нм	Au 242,795 нм	Pd 340,458 нм	Pt 265,945 нм
GPP-02	Результат (мг/кг)	0,921	0,529	0,493	0,920	0,501	0,512
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,929	0,523	0,505	0,929	0,523	0,505
	Степень извлечения, %	<b>99</b>	<b>101</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>96</b>	<b>101</b>
GPP-04	Результат (мг/кг)	0,082	0,098	0,086	0,079	0,096	0,081
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,08	0,098	0,088	0,08	0,098	0,088
	Степень извлечения, %	<b>102</b>	<b>100</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>98</b>	<b>92</b>
GPP-04 (Повт.)	Результат (мг/кг)	0,086	0,095	0,084	0,079	0,091	0,083
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,08	0,098	0,088	0,08	0,098	0,088
	Степень извлечения, %	<b>108</b>	<b>97</b>	<b>95</b>	<b>99</b>	<b>93</b>	<b>94</b>
GPP-09	Результат (мг/кг)	0,597	0,423	0,346	0,602	0,415	0,358
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,603	0,408	0,343	0,603	0,408	0,343
	Степень извлечения, %	<b>99</b>	<b>104</b>	<b>101</b>	<b>100</b>	<b>102</b>	<b>104</b>
GPP-10	Результат (мг/кг)	1,464	2,105	2,365	1,489	2,041	2,529
	Сертифицированный результат (мг/кг)	1,576	2,008	2,349	1,576	2,008	2,349
	Степень извлечения, %	<b>93</b>	<b>105</b>	<b>101</b>	<b>94</b>	<b>102</b>	<b>108</b>
GPP-11	Результат (мг/кг)	0,677	0,578	0,580	0,724	0,592	0,620
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,722	0,567	0,592	0,722	0,567	0,592
	Степень извлечения, %	<b>94</b>	<b>102</b>	<b>98</b>	<b>100</b>	<b>104</b>	<b>105</b>
GPP-12	Результат (мг/кг)	0,046	0,045	0,042	0,041	0,040	0,047
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,05	0,048	0,047	0,05	0,048	0,047
	Степень извлечения, %	<b>93</b>	<b>93</b>	<b>90</b>	<b>82</b>	<b>84</b>	<b>100</b>
GPP-12 (Повт.)	Результат (мг/кг)	0,048	0,046	0,042	0,046	0,044	0,044
	Сертифицированный результат (мг/кг)	0,05	0,048	0,047	0,05	0,048	0,047
	Степень извлечения, %	<b>96</b>	<b>96</b>	<b>89</b>	<b>92</b>	<b>92</b>	<b>94</b>

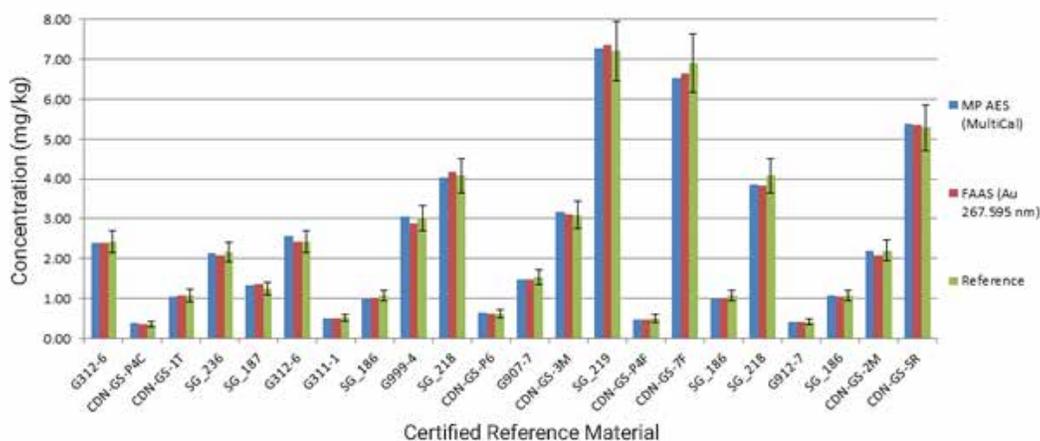


Рисунок 4. Анализ CRM для Au с использованием МП-АЭС и FAAS.

### Фактический анализ проб

Несколько проб руд благородных металлов анализировали с использованием МП-АЭС Agilent 4210 с AVS 4. Количественные результаты для 10 проб приведены в табл. 4. Как и ожидалось, концентрация каждого из металлов изменялась в каждой пробе. Однако данные были получены без необходимости дальнейшего разбавления, поддерживая хороший уровень производительности. Для анализа тех же проб для трех металлов с помощью FAAS потребуются дополнительные стадии разбавления проб и повторный анализ, требующие больше времени и ресурсов.

Таблица 4. Количественные результаты для Au, Pd и Pt в пробах руд благородных металлов МП-АЭС.

	Au (мг/кг)	Pd (мг/кг)	Pt (мг/кг)
Проба 1	0,36	4,45	0,72
Проба 2	0,15	4,12	1,71
Проба 3	0,14	3,64	1,58
Проба 4	3,27	<0,03	<0,07
Проба 5	8,86	5,29	5,36
Проба 6	<0,03	<0,03	<0,07
Проба 7	0,68	0,97	0,84
Проба 8	4,09	<0,03	<0,07
Проба 10	0,28	10,64	3,59

### Выводы

МП-АЭС Agilent 4210 с AVS 4 обеспечивает прочность, динамический диапазон и чувствительность, необходимые для точной количественной оценки содержания нескольких элементов в рудах благородного металла.

После подготовки методом пробирной плавки Au, Pd и Pt были измерены в 10 пробах геологической руды. Система быстрого переключения потоков AVS 4 минимизирует воздействие компонентов ввода на пробы с высоким содержанием матрицы. Она также оптимизирует пробопоток и улучшает важные для LTS соображения в лабораториях с высокой производительностью. Полный анализ пробы был проведен примерно за 80 секунд.

Используя функцию MultiCal в программном обеспечении MP Expert, для одного и того же элемента можно измерить комбинацию длин волн, при которых достигается различная чувствительность. MultiCal просто и эффективно расширяет динамический диапазон для элемента, устраняя необходимость дополнительных шагов разбавления пробы. Это экономит время и снижает возможность загрязнения при дальнейшем разбавлении проб. Поскольку МП-АЭС полностью контролируется программным обеспечением MP Expert, аналитические условия могут быть оптимизированы с минимальным участием или при минимальном уровне подготовки оператора.

Данные, представленные в настоящем отчете, показывают, как МП-АЭС превышает производительность FAAS с точки зрения чувствительности (ПОМ и LOQ), скорости и надежности (долговременная стабильность).

МП-АЭС представляет собой недорогую альтернативу анализа геологических металлических руд с более высокой производительностью по сравнению с FAAS. Кроме того, при использовании генератора азота метод можно безопасно использовать на удаленных участках работы или в полевых условиях.

## Литература

1. K. C. Agrawal and F. E. Beamish, Studies of the Fire Assay for the platinum metals by lead collection; *Talanta*, **1964**, *11*, 1449–1457.
2. F.E. Beamish and J.C. van Loon, *Analysis of Noble Metals – Overview and Selected Methods*, Academic Press, 1977.
3. R. Boisvert M. Bergeron, J. Turcotte, Re-examination of the determination of palladium, platinum and thodium in rocks by nickel sulphide dire assay followed by graphite furnace atomic absorption measurements; *Analytica Chimica Acta*, **1991**, *246*, 356–373.
4. R. J. Coombes, A. Chow, R. Wageman, Determination of platinum in ores by a combined fire-assay and flameless atomic-absorption method; *Talanta*, **1977**, *24*, 421–424.
5. K. Coombs, Rapid determination of gold in geological samples using the Agilent 4210 MP-AES; Agilent publication, 2016, 5991-7103EN.
6. R. Juvonen, T. Lakomaa, L. Soikkeli, Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples; *Talanta*, **2002**, *58*, 595–603.
7. A. Diamantatos, Fire-Assay collection of gold and silver by copper; *Talanta*, **1987**, Vol. 34, No. 8, 736–738.
8. M. Gros, J-P Lorand, A. Luguët, Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation. The NiS dissolution step revisited; *Chemical Geology*, **2002**, *185*, 179–190.
9. P. E. Moloughney, A fire-assay and wet chemical method for the determination of palladium, platinum, gold and silver in ores and concentrates; *Talanta*, **1980**, *27*, 365–367.
10. J. Tickner, J. O'Dwyer, G. Roach, M. Smith, Y. V. Haarlem, Analysis of precious metals ay parts-per-billion levels in industrial applications; *Radiation Physics and Chemistry*, **2015**, *116*, 43–47.
11. Agilent MP Expert Software, Technical Overview, Agilent publication, 2016, 5990-8975EN

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.  
Напечатано в США 12 июня 2018 г.  
5991-9340RU