

Rápida digestión ácida de rutina de minerales de hierro y cobre para el análisis ICP-OES o ICP-MS.

Relevante para: Minas de hierro y cobre, refinerías y sus laboratorios (por contrato)

La digestión ácida a alta temperatura con Multiwave 5000 en el rotor 20SVT50 puede sustituir a las técnicas clásicas de fusión/disolución. Proporciona muestras líquidas aptas para la determinación de elementos mediante espectroscopia óptica y de masas ICP, tal como se utiliza en la prospección de hierro y cobre, la minería y el refinado de minerales. Las ventajas son la robustez, la mayor velocidad de digestión y los resultados rápidos y reproducibles.



1 Introducción

En la industria minera hay una gran demanda de digestiones rutinarias rápidas para el análisis elemental:

- En la prospección de nuevos proyectos mineros o en el desarrollo y mantenimiento de las minas existentes, hay que analizar rápidamente un gran número de muestras de minerales. Estas muestras se componen de mineral y roca muerta de proporción variable y se analizan en busca de elementos geoquímicos de plomo para dar la información que permita encontrar o seguir las formaciones geológicas que permitan la explotación minera más rentable.

- En el control de procesos, cuando es necesario controlar de cerca el proceso de refinado. Hay que analizar muchos tipos diferentes de muestras de proceso con un tiempo de respuesta corto para permitir una reacción rápida que mantenga el proceso en condiciones óptimas.

En el caso del refinado, la tarea analítica es más específica: rendimiento de los pasos del proceso, calidad de los pasos de separación con la menor cantidad posible de energía o de entrada de reactivos.

En el pasado, en los laboratorios de rutina a gran escala se utilizaban métodos de fusión para la digestión de minerales y métodos específicos de disolución de ácidos en combinación con métodos fotométricos y electroquímicos especializados. Con el uso generalizado de la espectrometría óptica o de masas ICP, la digestión

ácida moderna a alta temperatura se vuelve cada vez más atractiva:

- No hay sólidos disueltos adicionales procedentes de los reactivos de fusión. Esto reduce la carga del sistema de introducción de muestras del ICP y de la antorcha.
- Al evitar los reactivos sólidos se reduce el riesgo de contaminación.
- Proceso de digestión ágil en recipiente cerrado.

El método descrito a continuación se adapta a las muestras estudiadas y será un buen punto de partida para las muestras con una composición diferente que puede requerir algunas modificaciones, por ejemplo, de la mezcla de ácidos.

2 instrumentación, Muestras

Para la digestión ácida se utilizó el Multiwave 5000 con Rotor 20SVT50.



Fig. 1: Multiwave 5000 y Rotor 20SVT50

El análisis ICP-OES se realizó en un SPECTRO ARCOS 2 en modo de vista radial, con una cámara de pulverización de vidrio Scott.

2.1 Materiales de referencia y muestras.

Nombre de la muestra	Tipo de muestra
NCS DC 11006a	Mineral de Fe SRM, China
Muestras de refinado de mineral de Cu	
Con B III	Mineral de Cu purificado (alto en Si)
Cola de Clnr 1 I	Residuos de la purificación del mineral de Cu
Con III	Mineral de Cu purificado
Con A IV	Mineral de Cu purificado
Con A III	Mineral de Cu purificado
Con A II	Mineral de Cu purificado
Con I	Mineral de Cu purificado
Muestras de mineral de Fe, rico en Al	
Samarco 1, 2	Pellets de mineral de Fe enriquecido y purificado
RE8104 - RE8110	Mineral de Fe

Las muestras del tipo "mineral de Cu purificado" son muestras de diferentes puntos del proceso de refinamiento.

Las muestras de mineral de hierro con un contenido relativamente alto de Al proceden de diferentes lugares de una mina de hierro.

3 Experimental

3.1 Preparación de la digestión ácida

Se pesaron 100 mg de muestras directamente en el recipiente de digestión en una balanza analítica con una resolución de 0,1 mg.

Se preparó agua regia fresca por recipiente dispensando 6 ml de HCl y 2 ml de HNO₃.

La "mezcla de 4 ácidos" se preparó dispensando directamente en los recipientes de digestión:

2 mL de HNO₃ (65%, p.a.),

6 mL de HCl (32%, p.a.),

1 mL de HBF₄ (40%, grado de síntesis), y

1 mL de HClO₄ (72%, p.a.)

Nota 1: El HBF₄ proporciona justo la cantidad de iones fluoruro necesaria para disolver los silicatos de un complejo de ácido bórico. No es necesaria ninguna otra complejación con ácido bórico. El HBF₄ tampoco está clasificado como "tóxico" como el propio HF. Si no está disponible como "grado de análisis", asegúrese de que su fuente cumple sus requisitos de pureza.

Nota 2: La digestión de material inorgánico con la adición de 1 mL de HClO₄ en un recipiente cerrado puede considerarse inofensiva, ya que este 1 mL de ácido de alto punto de ebullición permanecerá ciertamente dentro del recipiente cerrado

Inmediatamente después de pesar las muestras, los recipientes se cerraron y se introdujeron en el rotor.

3.2 Digestión ácida

El programa de temperatura utilizado fue una rampa de 15 minutos hasta una temperatura de 230 °C, que se mantuvo durante 25 minutos.

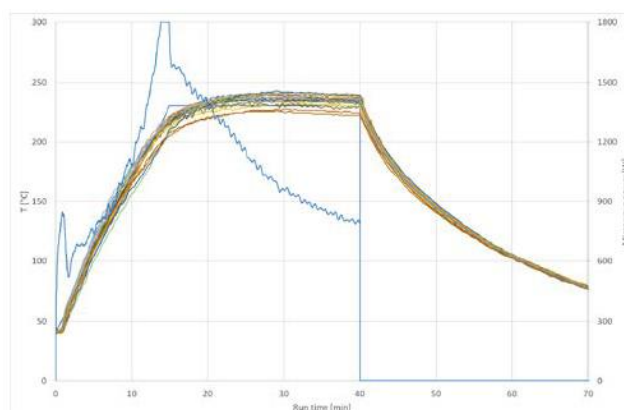


Fig. 2: Curvas de potencia (azul) y temperatura para un rotor 20SVT50 de 20 posiciones

Tras el enfriamiento, los recipientes se abrieron cuidadosamente bajo la campana de humos, las soluciones digeridas se vertieron en tubos de muestra de PP de 50 mL y se llenaron hasta 50 mL con agua desionizada.

3.3 Medición ICP-OES

Poco antes de la medición ICP-OES se mezclaron 0,5 mL de esa muestra con 100 µL de un Sc de 100 ppm como patrón interno y 100 µL de una solución de LiCl de 10 g/L como tampón de ionización y se llenaron hasta 10 mL de volumen.

La calibración se realizó con un conjunto de estándares multielementos de 1, 2, 5, 10 y 20 mg/L más estándares adicionales para Fe y Cu con 50 y 100 mg/L. Para los elementos con una concentración inferior a 5 mg/L en la muestra, se realizó un segundo reprocesamiento excluyendo los estándares superiores a 5 mg/L, de manera que los estándares altos no influyeran demasiado en la calibración en el rango inferior.

El factor de dilución global fue de 10.000 veces, por lo que 1 ppm en solución era aproximadamente el 1% en sólido

Elementos	Al		Ca		Mg		Fe		Pb		Zn		Mn		As		Ba	
λ [nm]	396.152		396.847		279.553		194.699		220.353		213.856		257.611		189.759		455.404	
cert-% W/W	0.78	0.70%	0.73	1.20%	0.40	0.60%	54.74	0.10%	0.18	0.00%	0.30	0.01%	1.01	0.02%	0.22	0.00%	0.97	
Avg-% W/W	0.76	2.30%	0.79	6.40%	0.40	0.80%	61.52	3.00%	0.15	0.80%	0.28	0.70%	1.00	4.30%	0.22	0.80%	1.04	2.50%
Recuperacion %	97.0		108.6		100.7		112.4		80.2		93.4		98.3		103.3		107.6	
Corrida 1	0.79	1.00%	0.86	7.70%	0.4	0.70%	63.31	1.60%	0.14	0.70%	0.28	0.40%	0.97	0.40%	0.23	0.30%	1.05	1.80%
Corrida 2	0.78	3.60%	0.75	2.40%	0.4	0.80%	60.31	3.20%	0.14	1.10%	0.28	1.20%	0.99	1.20%	0.22	1.10%	1.03	3.50%
Corrida 3	0.79	1.50%	0.77	2.10%	0.4	1.00%	60.93	1.80%	0.15	0.80%	0.28	0.00%	1.02	0.00%	0.22	0.60%	1.05	2.50%
LOD [mg/L]	0.033		0.0007		0.0003		1.8		0.035		0.0008		n.a		0.0046		0.0017	

Tabla 1: Resultados del material de referencia certificado de mineral de hierro NCS DC11006a tras la digestión de 4 ácidos. El CRM fue digerido 3 veces con 3 réplicas de muestra en cada ejecución. Para cada elemento, la columna de la izquierda es el valor de concentración en el mineral en % p/p, la columna de la derecha da la RSD en %. La línea con las recuperaciones muestra una muy buena concordancia con los valores certificados. Además, la repetibilidad dentro y entre series es excelente.

4 Resultados

Las digestiones se realizaron con una mezcla de 4 ácidos y con agua regia para comparar. En general, el agua regia dejó, como era de esperar, más parte de la muestra sin digerir, mientras que el fluoruro del ácido fluorobórico (HBF₄) consiguió digerir los silicatos en la mayoría de los casos.

En la tabla 1 se indican los resultados de la digestión repetida con 4 ácidos del material de referencia certificado de mineral de hierro NCS DC11006a. En la Fig. 3 se puede ver que la mezcla de 4 ácidos puede digerir esta muestra completamente.

En cada una de las 3 corridas se digirieron 3 réplicas de CRM para establecer la reproducibilidad en una corrida y dentro de diferentes corridas. La repetibilidad entre series puede verse en la tabla, las réplicas dentro de una serie mostraron una reproducibilidad similar.

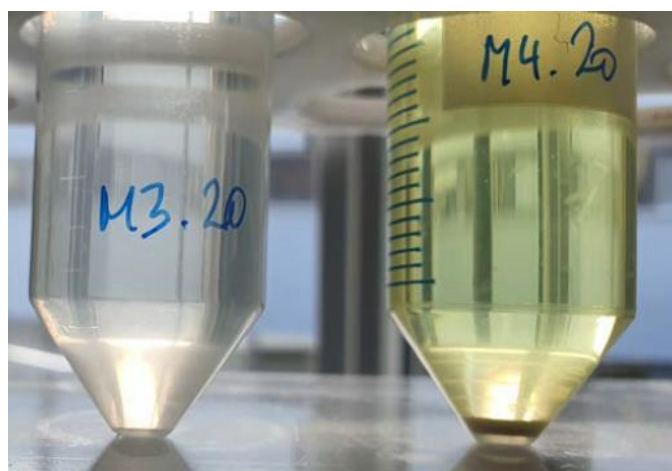


Fig. 3: Digestión del mineral de hierro CRM NCS DC 11006a. La mezcla de 4 ácidos (izquierda) disuelve completamente la muestra, mientras que el agua regia deja un pequeño residuo gris

Para las muestras de mineral de hierro no se dispone de valores de referencia certificados. Los intentos de establecer la fusión de peróxidos con el análisis ICP-MS y XRF como métodos independientes para proporcionar valores de referencia no tuvieron éxito debido a las grandes variaciones entre los métodos.

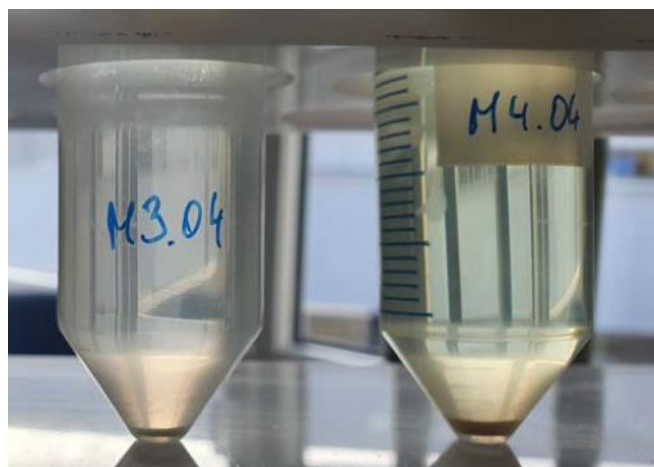


Fig. 4: Digestión de mineral de hierro (RE8104): La mezcla de 4 ácidos (izquierda) puede reducir el residuo gris al mínimo en comparación con el agua regia (derecha).

La tabla 2 presenta los datos de la digestión de 4 ácidos de las muestras de proceso de mineral de hierro y cobre. El amplio rango de concentraciones, desde ppm medias hasta porcentajes elevados, hizo necesario trabajar con diferentes calibraciones para elementos con concentraciones bajas y altas. Esto se hizo excluyendo los estándares más altos (> 10 mg/L) del reprocesamiento, de modo que los datos reprocesados se utilizaron para todos los valores hasta 5 mg/L. Teniendo en cuenta el factor de dilución, esto corresponde al 5% p/p.

Las digestiones en agua regia de los minerales de hierro muestran una recuperación incompleta de varios elementos. Para los concentrados de hierro (Samarco 1 y 2), y los concentrados del procesamiento del cobre, las digestiones por agua regia pueden ser una alternativa válida, ya que muestran recuperaciones satisfactorias.

En la Fig. 5 se puede ver que la mezcla de 4 ácidos puede digerir completamente todas las muestras. El agua regia digiere completamente los concentrados de hierro y algunos de los concentrados de cobre, mientras que las muestras que contienen más minerales originales dejan más residuos.

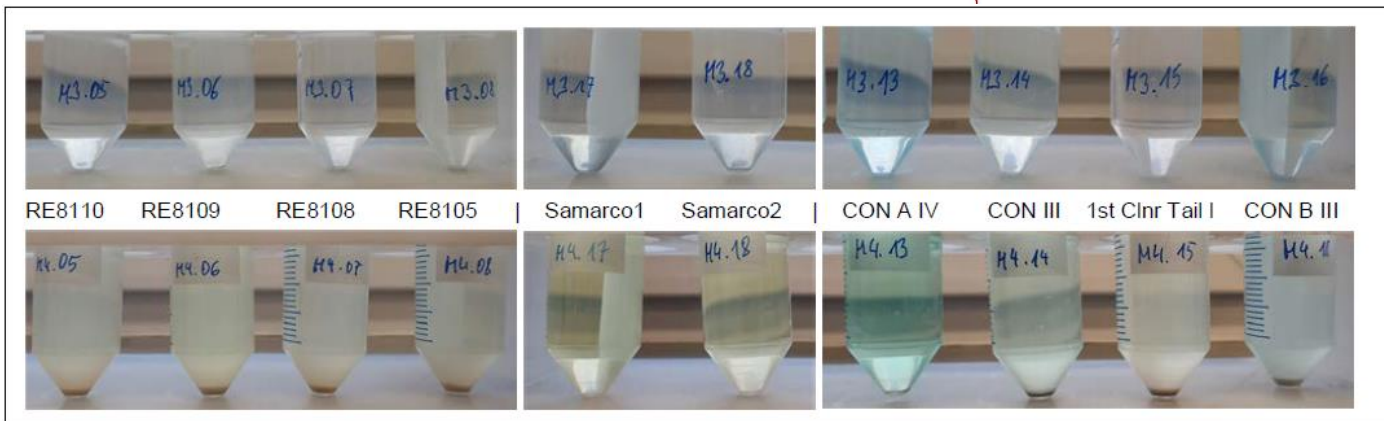


Fig. 5: Fila superior 4-acid-mix, fila inferior agua regia. La imagen de la izquierda muestra que los óxidos de hierro se disuelven completamente con la mezcla de 4 ácidos. Imagen del medio: Los concentrados de Samarco se disuelven completamente. Fotos de la derecha: Las muestras de procesamiento de Cu se disuelven completamente en la mezcla de 4 ácidos.

	Al	Ca	Fe	Cu	Ni	Mg
Procesamiento de mineral de cobre						
Con B III	2.43	0.67	14.09	35.44	0.080	7.32
1 st Clnr Tail I	8.87	2.46	24.73	0.26	0.100	10.91
Con III	4.22	0.87	18.75	29.38	0.074	7.96
Con A IV	1.22	0.30	18.91	67.97	0.040	1.08
Con A III	0.85	0.27	17.23	67.23	0.012	0.02
Con A II rosa	0.71	0.21	17.27	71.52	0.009	0.74
Con A II groß	2.08	0.46	19.20	59.70	0.052	2.00
Con I	2.41	0.61	16.52	38.26	0.052	2.53
Mineral de Hierro						
RE8104	7.24	0.85	41.79	1.12	0.148	5.63
RE8105	7.31	0.49	25.03	1.03	0.099	7.86
RE8106	5.76	1.75	17.87	0.48	<	8.00
RE8108	8.62	0.71	32.33	0.95	0.114	10.00
RE8109	7.82	1.19	31.04	0.78	0.106	8.56
RE8110	8.95	0.94	31.37	0.73	0.141	8.56
Samarco 1	0.40	1.10	73.99	<	<	0.091
Samarco 2	1.02	0.37	82.50	<	<	<

Tabla 2: Resultados en peso-% de las muestras de mineral de hierro y cobre para la digestión de la mezcla de 4 ácidos

5 Resumen

Los métodos clásicos para la determinación de elementos de niveles mayores a menores son el XRF, o la fusión con sales inorgánicas, antes de la disolución ácida para el ICP-OES.

El XRF requiere una gran calibración con muestras de referencia muy similares con respecto a parámetros físicos como el tamaño de las partículas o el grosor de la muestra. Los reactivos de fusión añaden grandes cantidades de sólidos disueltos en la muestra analítica líquida para ICP-OES, lo que aumenta la complejidad de los espectros. Los métodos fotométricos, gravimétricos y electroquímicos clásicos son cada vez más sustituidos por la espectroscopia ICP, aunque la precisión es peor para componentes importantes como el Fe o el Cu.

Sin embargo, la digestión ácida es muy adecuada como preparación de muestras para estas técnicas, ya que no

conlleva ningún riesgo de contaminación por el uso de reactivos inorgánicos sólidos y sólo utiliza ácidos limpios.

Pudimos demostrar que la digestión ácida a alta temperatura con Multiwave 5000 y Rotor 20SVT50 puede proporcionar digestiones estables y completas en sólo 40 minutos para 20 muestras.

Al digerir un material de referencia estándar de mineral de hierro, también pudimos demostrar la buena precisión (recuperación) y la buena reproducibilidad entre las réplicas de una serie y dentro de diferentes series. Esto es importante para el cribado rápido y fiable de un gran número de muestras de prospección.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que todos los métodos para el análisis de minerales tienen sus dificultades e interferencias específicas, por lo que es necesaria una cuidadosa calibración y validación del método, especialmente cuando se utiliza el ICP para la determinación de los componentes principales.

El método descrito en este informe de aplicación se utilizó para digerir muestras de mineral procedentes de una actividad de cribado o prospección y otras muestras procedentes del control del proceso.

Para el cribado será necesario el ácido fluorhídrico debido al contenido de silicatos en las muestras de prospección. Sin embargo, cambiando el ácido fluorhídrico (HF) por el ácido fluorobórico (HBF₄) podríamos eliminar la necesidad de un proceso de complejación adicional con ácido bórico saturado y, en el mismo caso, cambiar de un reactivo peligrosamente tóxico a uno menos peligroso.

En el caso de las muestras de control del proceso, la mezcla de ácidos puede adaptarse aún más a la composición de la muestra, lo que en algunos casos permitirá omitir el ácido fluorhídrico u optimizar aún más el tiempo de digestión.

Contact Anton Paar GmbH

Tel: +43 316 257-0

asc@anton-paar.com | www.anton-paar.com