

PHL - Tombo 011755/2007

Anexo do Memo 066/Lamin/72  
de 06-07-72



*[Handwritten signature]*

RELATÓRIO DE ESTÁGIO  
DA ENGENHEIRA QUÍMICA  
GLORIA BERENICE C.T.C. BRAZÃO DA SILVA



## Relatório de Estágio

da Engenheira Química Gloria Berenice C.T.C. Brazão da Silva

### 1. Introdução

1.1 - Duração do Estágio: 3 meses

1.2 - Programa de viagem

8/3/72 - saída do Rio de Janeiro, Brasil

9/3/72 - chegada a Washington D.C., U.S.A.

9/3/72 a 11/3/72 - entrevistas com o U.S. Geological Survey e USAID em Washington D.C., para atender às exigências administrativas destes órgãos relativas ao início do estágio.

12/3/72 - saída de Washington D.C. e chegada a Denver, Colorado, U.S.A.

13/3/72 a 13/5/72 - estágio nos laboratórios do Field Services Section, Branch of Exploration Research, U.S.G.S., Denver, Colorado, U.S.A.

14/5/72 - partida de Denver, Colorado e chegada a Washington D.C., U.S.A.

15/5/72 a 20/5/72 - estada em Washington D.C. para visita aos laboratórios do U.S.G.S. nessa cidade, e entrevistas com o U.S.G.S. e U.S.A.I.D. para atender às exigências administrativas destes órgãos, relativas ao encerramento do estágio.

21/5/72 - saída de Washington D.C., U.S.A., e chegada a San Juan, Porto Rico.

22/5/72 a 01/6/72 - estada no Laboratório de Geologia da Area de Recursos Naturais, Departamento de Obras Publicas e U.S.G.S., em San Juan, Porto Rico.

2/6/72 - saída de San Juan, Porto Rico

3/6/72 - chegada ao Rio de Janeiro, Brasil

Observação: A saída de Porto Rico estava marcada para o dia 1/6/72 mas o vôo foi cancelado pela Pan American e fui obrigada a partir no dia seguinte.

## 2. Objetivos do Estágio

- 2.1 - Estudo comparativo dos métodos de análise espectrográfica semi-quantitativa usados pelos laboratórios do U.S. Geological Survey e Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.
- 2.2 - Estudo de método de análise espectrográfica semi-quantitativa dos elementos do grupo da platina.

## 3. Trabalhos Realizados no Estágio

- 3.1 - Trabalhos realizados nos laboratórios do Field Services Section, Branch of Exploration Research, Denver, Colorado, U.S.A.
  - 3.1.1 - Alinhamento e focalização em espectrógrafo Jarrell-Ash i dêntico aos que iremos receber ainda êste ano no LAMIN.
  - 3.1.2 - Técnica de preparação de padrões para análise espectrográfica semi-quantitativa de 30 elementos.
  - 3.1.3 - Observação da preparação de amostras para análise espectrográfica.
  - 3.1.4 - Análise espectrográfica semi-quantitativa de 30 elementos.
  - 3.1.5 - Estudo de interferências observadas em análise espectrográfica.
  - 3.1.6 - Introdução à técnica de ensaios por fusão, etapa preliminar à determinação espectrográfica dos elementos do grupo da platina.
  - 3.1.7 - Preparação de padrões para análise espectrográfica semi-quantitativa dos elementos do grupo da platina.
  - 3.1.8 - Análise espectrográfica semi-quantitativa dos elementos do grupo da platina.

- 3.2 - Trabalhos realizados no Laboratório de Geologia da Area de Recursos Naturais, Departamento de Obras Públicas e U.S. Geological Survey, em San Juan, Porto Rico.
- 3.2.1 - Comparação dos métodos de análise espectrográfica semi-quantitativa utilizados em região tropical e temperada.
- 3.2.2 - Introdução ao sistema de arquivo de dados utilizado pelo U.S. G.S. - Rock Analysis Storage System (RASS).

#### 4. Contatos Mantidos

- 4.1 - Demonstrações técnicas (Denver, Colorado)
  - 4.1.1 - Demonstração de espectrofotômetros de absorção atômica, Perkin Elmer, modelos 306 e 103, sendo este último o que deverá ser recebido ainda este ano pelo LAMIN.
  - 4.1.2 - Demonstração dos novos modelos da Dupont para análise Termogravimétrica e Termogravimétrica.
- 4.2 - Visitas a laboratórios.
  - 4.2.1 - Skyline Laboratories, Denver, Colorado - laboratório particular que trabalha principalmente em prospecção geoquímica, utilizando métodos semelhantes aos do U.S.G.S.
  - 4.2.2 - Hazen Research Inc., Denver, Colorado - laboratório particular que trabalha com beneficiamento de minérios e prospecção geoquímica.
  - 4.2.3 - Laboratórios do U.S. Geological Survey, em Washington D.C.
    - 4.2.3.1 - Laboratório de espectrografia
    - 4.2.3.2 - Laboratório de análise rápida de rochas
    - 4.2.3.3 - Laboratório de análises quantitativas em geral
    - 4.2.3.4 - Laboratório de análise por ativação de neutrons
    - 4.2.3.5 - Laboratório de raios X.

#### 5. Análise Crítica do Estágio

As providências administrativas durante o estágio foram sempre realizadas a tempo, e bem, pelos órgãos competentes.

A receptividade profissional encontrada por mim nos laboratórios em que estagiei e naqueles que visitei, foi excelente. Durante todo o estágio encontrei sempre boa vontade e diálogo franco no campo profissional, favorecendo um trabalho proveitoso, como consta do item 3.

Não me foi proporcionado treinamento em análise espectrográfica quantitativa porque, no momento, não se faz este tipo de análise nos laboratórios do Field Services Section em Denver, e no Laboratório de Geologia da Area de Recursos Naturais, em Porto Rico, tal análise não faz parte do programa do laboratório. A partir de outubro próximo, a análise quantitativa espectrográfica deverá ser reiniciada no Field Services Section, e mantive entendimento com o técnico encarregado deste trabalho para que me enviasse, nesta ocasião, os métodos de trabalho que ali serão desenvolvidos.

#### 6. Conclusões

A observação da técnica empregada na análise espectrográfica realizada no Laboratório de Geologia da Area de Recursos Naturais em Porto Rico, região de clima semelhante ao nosso, comprovou que as modificações que já havíamos introduzido no laboratório de espectrografia do LAMIN estavam corretas.

A oportunidade de conhecer outros laboratórios que também trabalham em prospecção geoquímica deu-me a possibilidade de analisar as diversas técnicas usadas e os métodos de trabalho empregados. Verifiquei, satisfeita, que o trabalho desenvolvido na Seção de Espectrografia, Divex, do LAMIN, estava em completo acordo com o desenvolvido nos laboratórios em que estagiei e naqueles que visitei.

O recebimento dos novos instrumentos já encomendados, as novas instalações e a aplicação das novas técnicas aprendidas, só poderão desenvolver cada vez mais a Seção de Espectrografia, Divex, do LAMIN.

#### 7. Recomendações

Considero de grande interesse o estabelecimento de novos contactos profissionais com diversos laboratórios, e acredito que um programa de estágio para mais de um laboratório, em lugar de estada em um só lugar, dê ao técnico uma visão mais ampla dos problemas que foi estudar.

## 8. Agradecimentos

Agradeço à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais a oportunidade que me foi concedida de estagiar em laboratórios de renome internacional, e agradeço a todo o pessoal do U.S. Geological Survey, e em especial ao Dr. A.P. Marranzino, orientador do meu trabalho de estágio, a atenção profissional e acolhimento amigo que me foram dispensados.

## 9. Anexos

- 9.1 - Técnica para a dosagem dos elementos do grupo da platina, atualmente em uso no laboratório de espectrografia do Field Services Section, Branch of Exploration Research, U.S.G.S.
- 9.2 - Descrição do dispositivo para introdução de gás na câmara do espectrógrafo, dispositivo este que deverá ser recebido pelo LAMIN quando da chegada dos novos espectrógrafos - K.J. Curry and E. F. Cooley, Applied Spectroscopy, 25, nº 5, 567 - 569 (1971).
- 9.3 - Análise por computador de fotografias de espectros de emissão, método que está começando a ser usado no laboratório de espectrografia do U.S.G.S. em Washington D.C. - A.W. Helz, F.G. Walthall and S. Berman, Applied Spectroscopy, 23, nº 5, 508 - 518 (1969).

Rio de Janeiro, 20 de junho de 1972

*Glória Berenice C.T.C. Brazão da Silva*  
Glória Berenice C.T.C. Brazão da Silva

EMISSION SPECTROGRAPHIC METHOD FOR DETERMINATION  
FIRE ASSAY CONCENTRATION OF PLATINUM GROUP METALS  
AND GOLD (TENTATIVE)

---

Elmo F. Cooley

---

Abstract

A spectrographic method has been developed for determination of nanogram levels of Pt, Pd, Ir, Rh, Ru and Au. The samples to be determined are first concentrated by fire assay procedure, using either silver or gold wire as a carrier. The silver or gold bead containing the platinum group metals, as extracted by fire assay, is added to a graphite electrode containing 2 mg of ammonium chlorosmate as a buffer. The dore bead is arced in a argon-oxygen atmosphere and the film spectrum is visually compared with those of standard films to determine the platinum metals concentration.

## Introduction

Due to the extremely low levels at which the platinum metals occur in nature, an analytical procedure could not even be considered without some prior concentration of the material to be analyzed. Fire-assay is a proven method for concentration of the platinum metals and assay techniques have been established for many types of geological material. For this reason, it was logical procedure to be used as the concentration step.

Analytical procedure of the fire-assay concentrate of the platinum metal lay between the atomic absorption unit and emission spectrograph. Emission spectrograph was chosen over atomic absorption unit because it did not require dissolving the bead into a solution prior to analysis. Recent spectrographic methods 1/ 2/, using the powdered salt of one of the platinum metals as a buffer, have been used successfully. The dore bead is placed in the electrode cup containing from 2 to 10 mg of the metal salt and is then arced. Since this is both a simple and rapid way for analyses, the method herein described employed this technique.



### Spectrographic condition

Spectrograph: 1.5 meter Wadsworth-mounted having a dispersion of 5.45 Å per millimeter over the spectral range from 2,100 Å to 4,800 Å in the second order.

Source: Direct-current arc 220 volts with maximum arc current of 15 amperes.

Sample: 4 mg gold bead plus 2 mg of osmium buffer  $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$

Electrode: Anode: 1/4 inch diameter thin-walled graphite electrode (Ultra No. 1590); Cathode: 1/8 inch diameter x 2 inch graphite rod.

Slit width: 10 microns.

Excitation: Direct-current arc, initial excitation of 3 amperes increased to 15 amperes after 5 seconds.

Arc gap: 4 mm, maintained during burn.

Exposure: 10 seconds per burn, total burn 120 seconds.

Atmosphere: 70% argon - 30% oxygen; 14 feet 3/h, flow rate using Helz jet.

Comparator: x 20 magnification.

Film: Kodak 35 millimeter Spectrum Analysis No. 1, processed with D-19 developer for 3 minutes at 20° C, fixed for 5 minutes, rinsed in cold water, and air dried.

## Discussion of spectrographic conditions

Preliminary work, established by Anthony F. Dorrzapf, Jr. and Floyd W. Brown<sup>2</sup>/, aided in this research. Their study showed a combination rate of 14 feet 3/h enhanced sensitivity and lowered the spectral background for the platinum group metals.

The use of osmium salt as a buffer helps prevent loss of bead during excitation and obtains more consistent results for platinum. Its use, however, prevented an analytical determination. Osmium was used in place of other platinum metal salts due to its high boiling point and the fact that osmium is usually partially lost in the cupellation step of fire assay.

For established spectrographic conditions, it is both cheaper and faster to use the powder quartz standard containing the platinum metal. The powder standards can be prepared for spectrographic analyzation without the need of going through the fire assay procedure. One milligram of the standard is added to the electrode cup containing 2 milligrams of osmium buffer and 4 milligrams of coiled Au wire. The sample is then ready for spectrographic procedure.

The analytical lines of the platinum elements showed slightly higher intensity than those obtained from the standard bead, except for Ru. Ru like Os produce losses in the fire assay procedure. For this reason, Ru lines intensity appear greater in the powder standard spectrum.

## Preparation of standards

Standard solution.--Standard stock solution of 1500 ug/ml for Pt, Pd, Ir, Rh and Ru were prepared by dissolving the appropriate weight of their spec-pure compounds in 0.1 N HCl (table 1). The dissolved compounds were transferred to a volumetric flask and diluted to the desired volume using 0.1 N HCl. From the stock solution, a set of standard solutions were prepared containing concentration of 150, 15, 1.5 and .15 ug/ml of the platinum metals.

The standard stock solution for gold was prepared by dissolving the appropriate amount of pure gold wire in aqua regia and diluted to the desired volume using pure water. From the stock solutions, standard solutions were prepared in the same manner as the platinum metals.

Standard beads.--Standard Au beads, with the concentration ranging from <sup>150</sup>10<sup>-1</sup> to <sup>.015</sup>.0005 ug (table 2), were prepared for spectrographic analysis fire-assay. Three-step standards are obtained by pipetting aliquot of 1, .5 and .2 ml from standard solutions onto a PbO-SiO<sub>2</sub> mixture contained in a 20 gram fire clay crucible. This partial flux is then heated to dryness in preparation for fire-assay. After drying, the rest of the fire-assay flux is added as shown in table 3. Four milligrams of 99.999 percent pure Au are added as a carrier and standard fire-assay procedure follows.

The preparation of standard Ag beads is the same as Au beads except that Ag is used in place of Au as the carrier and the Au concentration is reversed in the standard. The Ag carrier is a lead-silver pallet containing 2.29 mg of Ag.

Standard quartz powder.--The SiO<sub>2</sub> used as the matrix is obtained from Arkansas quartz and is pulverized to a 150 mesh. The amount of matrix and elements used in Standard No. 1 are given in table 4. After weighing, the mixture is hand ground with a mortar and pestle for approximately 15 minutes. The ground mixture is then placed in a mixing bottle and pulverized in a ball mill, using plastic balls for approximately 30 minutes to achieve a homogenous mix. After preparation of the first standard, three-step standards are obtained over a concentration range of 150 to 0.15 ug/mg by method of successive dilutions. The amount of standard and matrix used in preparation of standards 2 through 13 are given in table 4. After each step, the weighed mixture is thoroughly mixed by pulverized in a ball mill using plastic balls for approximately 30 minutes.

#### Analytical procedure

Weigh 2 milligrams of oxmium buffer and transfer into the cavity of preformed electrode with the aid of a aluminum funnel. Add dore bead as prepared by fire-assay into the electrode cup and arced under the spectrographic conditions as given. (A good exhaust system for the arc stand is necessary as the oxmium vapor is very toxic.)

After excitation of the sample is complete, the film is processed and compared to the standard films in a comparator with x 20 magnification. Concentration of sample is determined by usually lining up the lines width of sample with that of the standard for element of interest. Using the three-step series of standards, the analytical lines grade sufficiently so results can be reported at six step intervals over a range of 10 to .001 ug. The limit of determination and wavelengths read for the various elements are given in table 5.

### Conclusion

A simple and rapid spectrographic method has been developed for determining the bead concentrate of fire assay for nanogram levels of Pt, Pd, Ir, Rh and Ru.

### Acknowledgment

Whitehead, A. B., and Heady, H. H., 1970, Fire-assay emission spectrographic method for platinum, palladium, rhodium, and gold: Applied Spectroscopy, vol. 24, no. 2, pp. 225-228.

Dorrszapf, Anthony F. Jr., and Brown, Floyd, W., 1970, Direct spectrographic analyses for platinum, palladium, and rhodium in gold beads from fire assay: vol. 24, no. 24, pp. 415-418.

Reagents

		<u>Price</u>
JM-975	Ammonium Chlorosmate $(\text{NH}_4)_2 \text{O}_5\text{Cl}_6$ 5 g	\$ 57.75
JM-1020	Ammonium Chlorovidite $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$ 5 g	21.70
JM-950	Ammonium Chloropalladite $(\text{NH}_4)_2 \text{PdCl}_4$ 5 g	19.50
JM-995	Ammonium Chloroindate $(\text{NH}_4)_3 \text{Ir} \cdot \text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$ 5 g	45.85
JM-930	Ammonium Chlorohodite $(\text{NH}_4)_3 \text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 5 g	106.20
JM-915	Ammonium Aquochlororuthemte	
	Au (pure gold wire 0.004 inch diam.)	

Sigmund Cohn Co.

Electrodes - Anode: 1/4 inch diam. thin-walled graphite electrode	price*
(Ultra No. 1590) - - - - - (per 100)	20.00
Cathode: 1/8 inch diam. x 1 1/2 inch graphite rod (per 100)	10.88

\*Ultra Carbon for order of 2000 or more

Price per sample

2 mg ammonium chlorosmate	\$ .02
Electrodes: Anode	.20
Cathode	<u>.11</u>
	\$ 0.33

Table 1.--Standard stock solution

Element	Compound used	Grams added	Vol. ml	Conc. ug/ml
Pt	$(\text{NH}_4)_2\text{Pt Cl}_6$	.34129	100	1500
Pd	$(\text{NH}_4)_2\text{Pd Cl}_4$	.40078	100	1500
Ir	$(\text{NH}_4)_3 \text{Ir} \cdot \text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$	.37231	100	1500
Rh	$(\text{NH}_4)_3 \text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	.57834	100	1500
Ru	$(\text{NH}_4)_2 \text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$	.49335	100	1500
Au	Gold wire (pure)	.15000	100	1500

1/ All platinum group compounds used were dissolved and diluted to volume using .1N HCl.

2/ The gold wire was dissolved in aqua regia and diluted to volume using distilled water.

Table 2.--Concentrations of elements in standard bead

Standard No.	Amount of element, ug	
	Pt, Rd, Rh, Ru and Ir	Au <sup>1/</sup>
1	---	150.0
2	0.015	75.0
3	0.03	30.0
4	0.075	15.0
5	0.15	7.5
6	0.3	3.0
7	0.75	1.5
8	1.5	0.75
9	3.0	0.3
10	7.5	0.15
11	15.0	0.075
12	30.0	0.03
13	75.0	0.015
14	150.0	0.0075

<sup>1/</sup> Au present in Ag bead standard only



Table 3.--Fire assay flux for standard solutions

Material	Amount, grams
Standards	desired, aliquot
PbO	80
SiO <sub>2</sub>	15
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35
Borax glass	14
C (graphite powder)	1.4

Table 4.--Platinum metals standard in quartz

Standard, 1 Element	Compound used	Grams added	Conc. ug/mg
Pt	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub>	.0682	150
Pd	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pd Cl <sub>4</sub>	.0802	150
Ir	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ir.Cl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	.0744	150
Rh	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub> .1½H <sub>2</sub> O	.1156	150
Ru	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ru(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>5</sub>	.0986	150
	SiO <sub>2</sub> (Ark. Quartz)	<u>.5630</u>	150
Total 1.0000			

Standards, 2 - 13 Standard No.	Amount added, g		Conc. of Pt metals ug/mg
	Previous std.	+ Matrix (SiO <sub>2</sub> )	
2	0.5	0.5	75
3	0.4	0.6	30
4	0.5	0.5	15
5	0.5	0.5	7.5
6	0.4	0.6	3.
7	0.5	0.5	1.5
8	0.5	0.5	.75
9	0.4	0.6	.3
10	0.5	0.5	.15
11	0.5	0.5	.075
12	0.4	0.6	.03
13	0.5	0.5	.015

Table 5.--Spectral lines and limits of determination  
for 15 gram samples (fire assay)

Element	Wavelength	Lower limit of determination (ppb)
Pt	2659.45	5
	2702.40	10
	2997.97	10
	3064.71	10
Pd	3242.71	5
	3404.58	2
	3421.24	5
Rh	3434.89	2
	3657.99	10
	3692.36	20
Ir	3133.32	50
	3220.78	50
	3513.64	200
Ru	3436.74	100
	3498.94	200
	3728.03	200
Au	2427.95	0.51/
	2676.95	0.51/
	3122.78	2

1/ Lower limits of Au detection is limited by standard