

Быстрое определение золота в геологических пробах с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой (МП-АЭС) Agilent 4210

Методические рекомендации

Металлы, горнодобывающая промышленность, геохимия

Автор

Кайла Кумбс

Agilent Technologies
Австралия



Введение

Точное и воспроизводимое определение золота в геологических пробах чрезвычайно важно для компаний, связанных с производством драгоценных металлов, и обслуживающих их лабораторий. Если требуется проанализировать большое количество проб, то при выборе наиболее подходящего для данной задачи метода анализа также важно принять во внимание удельную стоимость анализа пробы и время анализа.

Геологические пробы, содержащие драгоценные металлы, обычно готовят с помощью процесса пробирной плавки и анализируют с применением пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ПААС) или оптико-эмиссионной спектроскопии



Agilent Technologies

с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Для ПААС требуются ацетилен и закись азота, являющиеся дорогими газами, которые зачастую трудно доставлять на удаленные горнодобывающие предприятия. В противоположность этому, в атомно-эмиссионных спектрометрах с микроволновой плазмой, например, в приборе МП-АЭС Agilent 4210, применяется плазма на основе азота, которую можно поддерживать с помощью азота из сосуда Дьюара или азота, извлекаемого из воздуха с помощью генератора азота. Отсутствие потребности в затратных горючих газах обеспечивает более экономный и безопасный анализ по сравнению с методом ПААС. Кроме того, более горячий плазменный источник возбуждения спектров (5000 К) прибора МП-АЭС расширяет диапазон применений метода, обеспечивая возможность работы с более сложными матрицами проб, более широкий линейный динамический диапазон и более низкие пределы обнаружения, чем в методе ПААС.

Прибор МП-АЭС Agilent 4210 объединяет в себе интуитивно понятное ПО MP Expert, просто устанавливаемую горелку и полностью интегрированную усовершенствованную систему быстрого переключения потоков (AVS 4), обеспечивающие упрощение настройки прибора и разработки методик, а также высокие аналитические характеристики. Эти инновационные особенности прибора обеспечивают быстроту и точность анализа проб, улучшая производительность и качество данных при поддержании эксплуатационных расходов на низком уровне.

В настоящих методических рекомендациях описывается анализ золота в геологических пробах, приготовленных с помощью пробирной плавки, с применением прибора МП-АЭС Agilent 4210, оборудованного системой переключения потоков AVS 4.

Экспериментальная часть

Оборудование

Все измерения были выполнены с помощью прибора МП-АЭС Agilent 4210 с полностью интегрированным четырехпортовым клапаном быстрого переключения потоков AVS 4, снабженного с автосамплером SPS 4 и увлажнителем газа-носителя. Прибор был оборудован 5-канальным перистальтическим насосом, позволяющим установить модифицированную конфигурацию капилляров насоса для ускоренной подачи пробы. Система ввода проб состояла из распылителя компании Meinhard, однопроходной стеклянной камеры распыления циклонного типа и просто устанавливаемой горелки. После установки горелка не требует дополнительной юстировки.

Система быстрого переключения потоков AVS 4, показанная на рис. 1, полностью интегрирована в прибор МП-АЭС Agilent 4210 и управляется с помощью ПО MP Expert,

обеспечивая оптимизацию временного режима работы и простоту в использовании. Клапан быстро переключается между промывкой системы и вводом пробы. Это позволяет минимизировать воздействие проб с высоким содержанием матрицы на компоненты системы ввода пробы, что продлевает срок службы расходных принадлежностей.



Рис. 1. Прибор МП-АЭС Agilent 4210 с усовершенствованной системой быстрого переключения потоков Agilent AVS 4 с четырехпортовым клапаном

Рабочие параметры, использовавшиеся для прибора МП-АЭС Agilent 4210 и системы переключения потоков AVS 4, представлены в таблицах 1 и 2. Время накопления сигнала было уменьшено до 1 секунды в целях обеспечения максимального пробопотока, а оптимальный поток через распылитель был определен с помощью средства оптимизации потока через распылитель (Optimize Nebulizer Flow), входящего в ПО MP Expert. Для всех остальных параметров методики использовались значения по умолчанию.

Для ускорения доставки пробы в плазму скорость потока пробы через зонд автосамплера была увеличена с помощью подхода быстрого потока, в рамках которого увеличивают скорость потока пробы от автосамплера к перистальтическому насосу. Для увеличения скорости потока пробы без перегрузки пробой распылителя в систему был введен дополнительный капилляр перистальтического насоса, подсоединенный через Т-образный разветвитель, установленный между выходной линией автосамплера и началом капилляра подачи пробы перистальтического насоса, в результате чего проба проходила через два капилляра перистальтического насоса вместо одного. Один из капилляров перистальтического насоса был подсоединен к системе переключения потоков AVS 4 (для дальнейшей подачи в распылитель), а другой — к сливу отходов, что позволило избежать перегрузки распылителя пробой (рис. 2). Посредством направления потока пробы через два капилляра насоса была увеличена скорость потока пробы (от зонда автосамплера до места вставки Т-образного разветвителя), что позволило сократить на 40% время, затрачиваемое на подачу пробы в прибор.



Рис. 2. Применение подхода быстрого потока для увеличения скорости потока пробы.

Таблица 1. Параметры прибора МП-АЭС Agilent 4210 и параметры методики.

Параметр	Установленное значение
Элемент	Au
Длина волны (нм)	267,595
Время накопления сигнала (с)	1
Число повторных измерений	3
Скорость насоса (об/мин)	15
Ускоренный режим насоса во время подачи пробы и промывки (об/мин)	80
Поток газа-носителя на распылитель (л/мин)	0,85
Позиция обзора плазмы (мм)	0
Распылитель	Meinhard
Камера распыления	Однопроходная стеклянная циклонного типа
Горелка	Просто устанавливаемая горелка
Капилляры подачи пробы перистальтического насоса	Черный/черный (к системе переключения потоков AVS 4) Фиолетовый/черный (к сливу отходов)
Капилляр для раствора-носителя перистальтического насоса	Черный/черный
Капилляр слива отходов перистальтического насоса	Синий/синий
Коррекция фона	Автоматическая

Таблица 2. Параметры системы переключения потоков Agilent AVS 4.

Параметр	Установленное значение
Задержка на прохождение пробой линии подачи (с)	9
Задержка на переключение (с)	7
Время промывки (с)	5
Время стабилизации (с)	5

Пробы и пробоподготовка

В данном исследовании использовались шесть геологических проб, два сертифицированных эталонных материала, содержащих золото, и специально изготовленный эталонный материал: SL76 и OхP116 (эталонные материалы компании Rocklabs, Новая Зеландия) и ВР-13 (специально изготовленный эталонный материал — отсутствует на рынке). Все пробы и сертифицированные эталонные материалы были подготовлены сторонней лабораторией с помощью стандартной процедуры пробирной плавки. Для подготовки всех сертифицированных эталонных материалов и проб использовались деионизированная вода сверхвысокого уровня очистки (сопротивление не менее 18 МОм, Millipore), а также соляная кислота (37% масс./об., дымящая) и азотная кислота (69% масс./об.) аналитической чистоты. Конечная концентрация кислот во всех растворах соответствовала 30% царской водке.

Калибровочные стандарты с концентрациями 2,5; 5; 10; 20; 50 и 100 мг/л были приготовлены из одноэлементного стандарта золота с концентрацией 1000 мг/л. Стандарты также готовились в 30% царской водке (об./об.).

Линейность калибровки

Для данной методики была выполнена калибровка для линии золота при 267,595 нм в диапазоне содержаний от 1 ppт до 100 ppт с коэффициентом корреляции более 0,999. Этот широкий линейный динамический диапазон обеспечивал точное определение золота в геологических пробах в диапазоне содержаний от 1 ppт до более чем 60 ppт без необходимости выполнения времязатратного разведения и повторного анализа проб.

Результаты и обсуждение

Пределы обнаружения методики

Процедура определения предела обнаружения методики основывалась на Разделе 40 свода федеральных нормативных актов США (CFR), часть 136, приложение В [1]. Пределы обнаружения методики рассчитывались как утроенное среднее стандартное отклонение по десяти повторным измерениям для раствора с концентрацией 150 мкг/л, измеренного после калибровки с помощью стандарта с концентрацией 150 мкг/л. Пределы обнаружения методики определялись три раза на двух различных приборах, т.е. всего в шести опытах. Среднее значение из этих шести измерений пределов обнаружения методики представлено в табл. 3.

Таблица 3. Предел обнаружения методики анализа золота на основании линии при 267,595 нм с использованием прибора МП-АЭС Agilent 4210.

Элемент и длина волны (нм)	Среднее значения предела обнаружения методики (мкг/л), n = 6
Au 267,595	7,2

Точность воспроизведения концентраций для эталонных материалов

Для валидации данной методики был осуществлен анализ различных проб и сертифицированных эталонных материалов с тремя повторными опытами для каждого с помощью прибора МП-АЭС Agilent 4210. Среднее значение содержания золота представлено в таблице 4: приведены сравнительные результаты анализа методом ПААС и сертифицированные значения содержаний (в растворе) для трех сертифицированных эталонных материалов. Между результатами, полученными при использовании методов ПААС и МП-АЭС, отсутствовали существенные различия, а точность воспроизведения содержаний для сертифицированных эталонных материалов находилась в пределах $\pm 10\%$ от сертифицированного значения.

Использование клапана переключения потоков AVS 4 и модифицированной схемы подсоединения капилляров насоса позволило оптимизировать методику и обеспечить полное время аналитического цикла для одной пробы менее 30 секунд.

Долговременная стабильность

Три пробы, полученные посредством пробирной плавки, и один сертифицированный эталонный материал измерялись непрерывно в течение 3 часов без промежуточного анализа стандартов для проверки устойчивости калибровки и без перекалибровки, чтобы продемонстрировать долговременную стабильность прибора МП-АЭС Agilent 4210.

На рис. 4 представлен график стабильности результатов измерений для проб и сертифицированного эталонного материала на основании данных для каждого десятого ввода пробы. Все пробы продемонстрировали превосходную долговременную воспроизводимость с относительным стандартным отклонением менее 2% по 3-часовому периоду анализа (таблица 5). Это является доказательством исключительной надежности и стабильности данных прибора МП-АЭС Agilent 4210 с клапаном переключения потоков AVS 4 при выполнении данного анализа.

Таблица 4. Сравнительные результаты по точности воспроизведения эталонных содержаний золота в пробах и сертифицированных эталонных материалах в растворе, полученные с помощью методов МП-АЭС и ПААС.

Проба/эталонный материал	Сертифицированное значение содержания золота (мг/л)	Значение, измеренное методом ПААС (мг/л)	Отклонение результата метода ПААС от эталонного (%)	Значение, измеренное методом МП-АЭС (мг/л)	Отклонение результата метода МП-АЭС от эталонного (%)	Разница между результатами методов ПААС и МП-АЭС (%)
Проба 1	-	4,180	-	4,495	-	8%
Проба 2	-	1,089	-	1,157	-	6%
Проба 3	-	17,19	-	17,87	-	4%
Проба 4	-	62,80	-	62,76	-	0%
Проба 5	-	28,18	-	28,90	-	3%
Проба 6	-	1,663	-	1,786	-	7%
SL76	17,88	18,33	103	18,52	104	1%
BP-13	1,074	1,089	101	1,156	108	6%
0xP116	44,85	44,99	100	44,95	100	0%

Т. к. система переключения потоков AVS 4 направляет пробу в обход системы ввода пробы во время забора пробы в линию подачи и промывки системы ввода, минимизируется воздействие присутствующей в пробах матрицы на компоненты системы ввода, что обеспечивает увеличение срока службы расходных принадлежностей, таких как распылитель, камера распыления и горелка. Это означает, что до возникновения необходимости в замене расходных принадлежностей может быть проанализировано большее количество проб с высоким содержанием матрицы, например, подвергнутые разложению геологические пробы, за счет чего снижаются текущие эксплуатационные расходы.

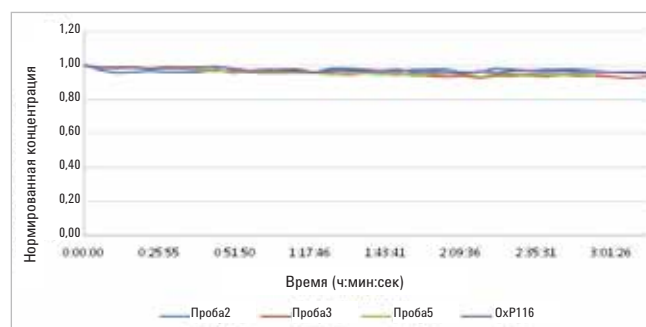


Рис. 4. Нормированная концентрация золота в геологических пробах, измерявшаяся в течение 3 часов.

Таблица 5. Результаты долговременной стабильности определения золота в четырех геологических пробах (относительное стандартное отклонение (RSD), %)

Раствор	Средняя концентрация (мг/л)	RSD (%) для трехчасового периода измерений
Проба 2	1,171	0,9
Проба 3	17,21	1,9
Проба 5	28,27	1,8
ОхР116	44,53	1,3

Выводы

Прибор МП-АЭС Agilent 4210 является высокоэффективной, безопасной и экономичной альтернативой приборам ПААС для анализа золота в геохимических пробах.

В данном исследовании простая в использовании система быстрого переключения потоков AVS 4 минимизировала воздействие полученных посредством пробирной плавки проб с высоким содержанием матрицы на компоненты системы ввода проб, обеспечивая дополнительную долгосрочную экономию для лабораторий, выполняющих повседневные геохимические анализы.

Прибор МП-АЭС Agilent 4210 с клапаном переключения потоков AVS 4 продемонстрировал:

- Возможность ускоренного анализа с длительностью полного аналитического цикла для одной пробы менее 30 секунд.
- Впечатляющий линейный динамический диапазон, обеспечивающий определение золота в широком диапазоне концентраций без необходимости выполнения времязатратных разведений.
- Высокие аналитические характеристики с пределом обнаружения методики 7,2 ppb и точностью воспроизведения эталонных концентраций в сертифицированных эталонных материалах в пределах $\pm 10\%$ от сертифицированных значений.
- Результаты измерения концентраций в пределах 10% от определенных методом ПААС для всех проанализированных проб и сертифицированных эталонных материалов.
- Превосходную долговременную стабильность со значениями относительного стандартного отклонения для четырех различных проб менее 2% для трехчасового периода измерений.

Литература

1. Агентство по охране окружающей среды США (EPA), раздел 40 свода федеральных нормативных актов США (CFR), часть 136, приложение В - Определение понятия предела обнаружения методики и процедура его измерения - редакция 1.11, июль 2011 г., <https://www.gpo.gov/fdsys/granule/CFR-2011-title40-vol23/CFR-2011-title40-vol23-part136-appB/content-detail.html>

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и спецификации в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2016

Напечатано 1 сентября 2016 г.
Номер публикации: 5991-7103RU



Agilent Technologies