

Ультраследовой анализ металлов в стандартных сертифицированных минералах

Определение элементов в следовых и высоких
концентрациях в геологических пробах после
растворения в минеральных кислотах



Автор

Тецуси Сакаи (Tetsushi Sakai)
Agilent Technologies, Япония

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

Введение

Геологическая разведка и горнодобывающая промышленность предъявляют к химическому анализу множество требований, таких как большое число проб, большое число определяемых элементов, ограничения по времени и стоимости анализа и сложные матрицы. В зависимости от определяемых элементов и их концентраций некоторые образцы приходится анализировать дважды, определяя основные элементы с помощью ИСП-ОЭС (оптико-эмиссионная спектроскопия индуктивно связанной плазмы), а следовые — с помощью ИСП-МС. Для таких образцов один анализ позволил бы увеличить производительность и уменьшить стоимость анализа одного образца. Несмотря на то, что ИСП-МС — это единственный метод анализа, позволяющий определять все нужные элементы в следовых концентрациях, широкий диапазон концентраций определяемых элементов, а также высокие концентрации кислот и растворенных веществ в растворах минералов ставят перед ней множество препятствий.

ИСП-МС Agilent 7900 поддерживает три основные технологии, которые позволяют повысить эффективность и скорость анализа сложных проб с высоким содержанием матрицы. Эти технологии включают в себя:

1. Дискретный ввод с помощью встроенной системы ввода проб Agilent (ISIS-DS). Дискретный ввод снижает воздействие пробы на прибор благодаря тому, что проба подается только непосредственно во время выполнения измерения. Все остальное время анализа система ввода проб промывается. Дискретный ввод помогает также увеличить скорость анализа, так как сбор данных частично перекрывается с отбором пробы и промывкой, во время которых скорость потока не ограничивается возможностями распылителя или компонентов интерфейса ИСП-МС.
2. Аэрозольное разбавление с помощью системы ввода проб со сверхвысоким содержанием матрицы (UHMI). UHMI благодаря оптимизации параметров плазмы, глубине отбора пробы и аэрозольному разбавлению позволяет снизить влияние матрицы и повысить долговременную стабильность при работе с пробами с высоким содержанием матрицы. Система UHMI увеличивает диапазон аэрозольного разбавления до стократного, что позволяет вводить пробы с содержанием до 25% растворенных веществ (в 10 раз выше системы HMI предыдущего поколения), что в 100 раз превышает предельное содержание матрицы для обычных систем ИСП-МС [1].
3. Оккупольная реакционная система четвертого поколения (ORS⁴) в режиме соударений с использованием гелия (режим He) позволяет снизить уровень помех и расширить динамический диапазон. Минералогические лаборатории традиционно не пользуются реакционно-столкновительной ячейкой (CRC) для борьбы с помехами, полагаясь на математические поправки на влияние интерференции. Основная причина этого — производительность. Режимы работы CRC с использованием реакционных газов неэффективны при одновременном измерении большого числа элементов в сложных матрицах с использованием одного набора параметров ячейки, а использование нескольких разных режимов с разными параметрами может значительно увеличить продолжительность анализа. С другой стороны, режим с применением гелия имеет преимущество по сравнению с реакционным режимом благодаря тому, что он одинаково эффективно борется со всеми полиатомными интерференциями. Поэтому использование ячейки только в режиме с напуском гелия практически не увеличивает продолжительность анализа по сравнению с анализом без использования ячейки, но при этом значительно снижает пределы обнаружения и надежность анализа для элементов, подверженных воздействию помех. Кроме того,

режим с напуском гелия дополнительно снижает интенсивность сигнала легких распространенных элементов, таких как Na, K, Ca, Mg и т. д., на порядок и больше, тем самым фактически увеличивая верхний предел линейного диапазона для этих элементов до тысяч миллионных долей. Таким образом, элементы, которые обычно приходилось определять с помощью ИСП-ОЭС, могут быть определены и с использованием ИСП-МС, значительно снижая стоимость анализа одного образца. Несмотря на то, что использовать режим с напуском гелия можно практически для всех элементов периодической таблицы, это увеличило бы продолжительность анализа, так как время интегрирования в этом режиме больше. Поэтому в режиме с напуском гелия, в том числе высокоэнергетическом, анализируются только те элементы, которые в типичных минералогических образцах подвержены полиатомным интерференциям.

Экспериментальная часть

Стандарты и пробы

Стандарты готовились из базовых растворов в смеси 3% HCl и 2% HNO₃ разбавлением сверхчистой водой. Элементы, содержащиеся в стандарте, перечислены в табл. 3. Все калибровочные стандарты всех уровней содержали полный набор элементов в следующих концентрациях: Hg и Au (0; 0,1; 1; 5; 10 млрд д.), Ca, Ti и Fe (0; 10; 100; 500; 1000; 5000 млрд д.), остальные элементы (0; 1; 10; 50; 100; 500 млрд д.).

В качестве образцов использовалось шесть измельченных геологических сертифицированных эталонных стандартов, перечисленных в табл. 2. Для их растворения сначала к 2 г каждого образца во фторопластовой бутылке добавлялось 20 мл 75% царской водки (HCl:HNO₃:H₂O = 9:3:4). После 15–30 мин при комнатной температуре бутылки помещались на плитку и нагревались при 160–210 °C в течение 60–90 мин. После охлаждения в течение примерно 15 мин пробы перемешивались, переносились в полипропиленовые пробирки для автосамплера объемом 50 мл, доводились до 50 г общего веса деионизированной водой и отстаивались. Непосредственно из пробирки анализировался чистый раствор над осадком без дополнительной фильтрации. Из каждого образца готовились четыре параллельные пробы. Для каждой серии проб готовились две холостые пробы пробоподготовки. Во все стандарты, пробы и холостые пробы добавлялся 1% бутанола в растворе внутреннего стандарта, содержащего 100 мкг/л Rh и Ir. Ранее было показано, что добавка органического углерода понижает пределы обнаружения некоторых важных элементов, таких как As, Se и Te. Кроме того, бутанол вводит в пробу внутренний стандарт малой атомной массы (углерод), который обычно в таких анализах не применяется, так как самый распространенный внутренний стандарт малой атомной массы, ⁶Li, может присутствовать в образцах минералов.

Таблица 1. Шесть использовавшихся минеральных эталонных стандартов. Сертифицированные эталонные стандарты OREAS были приобретены в компании Ore Research and Exploration, Bayswater North, Victoria, Австралия. Многоэлементные сертифицированные эталонные стандарты средней и типичной для руд концентрации предоставила компания ALS Minerals, Vancouver, BC, Канада.

Материал	Описание
OREAS 24b	Холостой литогеохимический образец гранодиорита
OREAS 501	Эталонная руда Au-Cu-Mo-S
OREAS 502	Эталонная руда Au-Cu-Mo-S
OREAS 902	Эталонная руда Cu
OGGeo08	Многоэлементный сертифицированный эталонный стандарт с типичной для руд концентрацией
MRGeo08	Многоэлементный сертифицированный эталонный стандарт со средней концентрацией

Оборудование

Все измерения выполнялись на ИСП-МС Agilent 7900 со стандартными никелевыми конусами, стеклянным концентрическим распылителем MicroMist и дополнительной системой UHMI. Agilent 7900 был оборудован встроенной системой ввода проб Agilent (ISIS) в конфигурации для дискретного ввода (DS). Система UHMI работала в режиме максимальной устойчивости. Система ORS⁴ работала в режиме с напуском гелия для борьбы с полиатомными интерференциями, что позволило снизить пределы обнаружения для нескольких элементов и полностью избавиться от математических поправок на влияние интерференций. Она также позволила увеличить верхний предел линейного динамического диапазона для легких элементов, таких как Ca и Fe, благодаря тому, что ионное рассеяние в столкновительной ячейке снизило интенсивность их сигналов. Параметры прибора приведены в табл. 2a и 2b.

Таблица 2a. Параметры прибора, одинаковые для всех анализов.

Параметр	Установленное значение
ИСП-МС	
Мощность РЧ-генератора (Вт)	1 600
Глубина забора пробы (мм)	10
Поток газа-носителя (л/мин)	0,80
Поток газа-разбавителя (л/мин)	0,25
Скорость вращения перистальтического насоса (об/мин)	0,5
Температура распылительной камеры (°C)	2
Напряжение на экстракционной линзе 1 (В)	-2
ISIS	
Время загрузки (с)	5
Скорость загрузки (%)	40
Время стабилизации (с)	8
Время промывки (с)	10
Скорость промывки (%)	60
Сбор данных	
Точек на пик	1
Число повторных измерений	3
Сканирований на повтор	10
Полное время сбора данных (с)	49

Таблица 2b. Параметры прибора, которые различались в зависимости от режима работы соударительной ячейки.

Параметр	Режим без газа	Режим с напуском He
ИСП-МС		
Скорость подачи гелия (мл/мин)	0	4,3/10
Порог энергии (В)	5	5/7

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 перечислены аналитические характеристики, в том числе линейность калибровки в заявленном интервале, а также пределы обнаружения метода (3 σ , десять повторений анализа стандарта с концентрацией, близкой к оценке предела обнаружения) для вводимого в прибор раствора и для исходного образца минерала. Некоторые элементы измерялись в режиме без газа, т. е. газ в столкновительную ячейку не подавался. Режим с напуском гелия использовался для определения основных элементов (Ca и Fe), а также для тех элементов, для которых обычно применяется математическая поправка для учета полиатомных интерференций (Ti, V, Cr, Ni, Cu, As и Se).

Таблица 3. Определяемые элементы и изотопы, внутренние стандарты, режим ячейки, время интегрирования и пределы обнаружения метода (MDL).

Элемент	Изотоп	Внутренний стандарт	Режим ячейки	Время интегрирования (с)	MDL (мкг/л) для прибора ¹	MDL (мкг/кг) для образца ²
Li	7	¹³ C	Без газа	0,1	0,072	1,8
Be	9	¹³ C	Без газа	0,3	0,039	1,0
B	11	¹³ C	Без газа	0,1	0,796	20
Ca	44	¹³ C	He	0,1	83,6	2 089
Sc	45	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,221	6
Ti	47	¹⁰³ Rh	He	0,1	2,0	51
V	51	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,421	11
Cr	52	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,481	12
Mn	55	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,171	4
Fe	56	¹⁰³ Rh	He	0,1	1,0	26
Co	59	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,054	1,3
Ni	60	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,7	18
Cu	65	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,484	12
Zn	66	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,569	14
Ga	71	¹⁰³ Rh	Без газа	0,1	0,159	4
Ge	74	¹⁰³ Rh	Без газа	0,3	0,211	5
As	75	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,073	2
Se	80	¹⁰³ Rh	He	1,0	0,264	7
Rb	85	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,218	5
Sr	88	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,076	1,9
Y	89	¹⁰³ Rh	He	0,2	0,018	0,5
Zr	90	¹⁰³ Rh	He	0,2	0,122	3,0
Nb	93	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,006	0,1
Mo	95	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,059	1
Ag	107	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,033	0,8
Cd	111	¹⁰³ Rh	He	0,5	0,017	0,4
In	115	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,012	0,3
Sn	118	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,110	3
Sb	121	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,106	3
Te	126	¹⁰³ Rh	He	0,5	0,093	2,3
Cs	133	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,013	0,3
Ba	137	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,085	2,1
La	139	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,027	0,7
Ce	140	¹⁰³ Rh	He	0,1	0,018	0,4
Hf	178	¹⁰³ Rh	He	0,3	0,011	0,3
Ta	181	¹⁹³ Ir	He	1,0	0,001	0,04
W	182	¹⁹³ Ir	He	0,3	0,021	0,5
Re	185	¹⁹³ Ir	He	0,5	0,003	0,1
Au	197	¹⁹³ Ir	He	0,5	0,024	0,6
Hg	201	¹⁹³ Ir	He	0,5	0,050	1,3
Tl	205	¹⁹³ Ir	Без газа	0,1	0,010	0
Pb	208	¹⁹³ Ir	Без газа	0,1	0,063	1,6
Bi	209	¹⁹³ Ir	Без газа	0,1	0,038	0,9
Th	232	¹⁹³ Ir	Без газа	0,1	0,007	0,2
U	238	¹⁹³ Ir	Без газа	0,1	0,010	0,3

1. Пределы обнаружения «для прибора» соответствуют пределам обнаружения в анализируемом растворе.

2. Пределы обнаружения «для образца» учитывают массу исходного образца и конечный объем пробы и показывают фактическую концентрацию в нерастворенном образце минерала.

Степени обнаружения внутренних стандартов

В качестве внутренних стандартов из элементов, обычно не присутствующих в геологических образцах, были выбраны три элемента, из которых для каждого определяемого элемента выбирался один наиболее близкий к нему по атомной массе. Этими элементами, как указано в табл. 3, были ^{13}C , ^{103}Rh и ^{193}Ir . Степени обнаружения внутренних стандартов относительно исходной холостой пробы на всем протяжении шестичасовой серии анализов растворенных минералов приведены на рис. 1. Поведение внутренних стандартов на всем диапазоне масс было очень стабильным и с запасом укладывалось в типичные для этой области анализа требования.

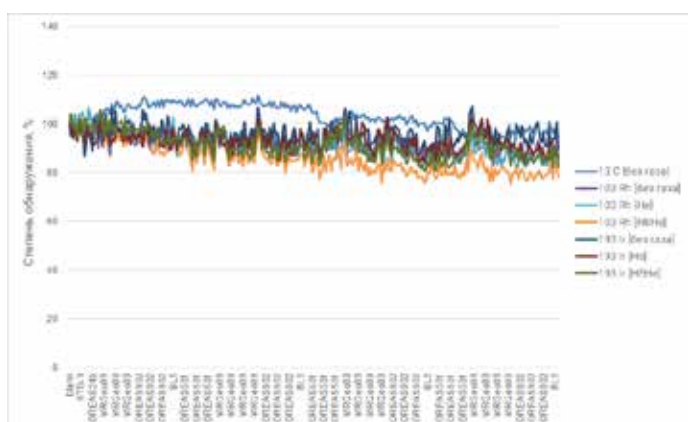


Рисунок 1. Степени обнаружения внутренних стандартов на протяжении шестичасовой серии 240 анализов растворенных минералов.

Степени обнаружения и разброс функции периодической проверки пригодности калибровки

Стабильность калибровки проверялась через каждые 20 обычных проб с помощью анализа стандарта периодической проверки годности калибровки (CCV) и холостой пробы (CCB). Стандарт CCV содержал в себе следовые элементы в концентрации 100 млрд д., а также Hg и Au в концентрации 10 млрд д. Степени обнаружения ряда элементов в стандарте CCV для всего диапазона масс, которые измерялись периодически на протяжении анализа всей последовательности, отложены на графике на рис. 2. Степени обнаружения всех элементов в стандарте CCV были в диапазоне $\pm 20\%$ приготовленной концентрации.

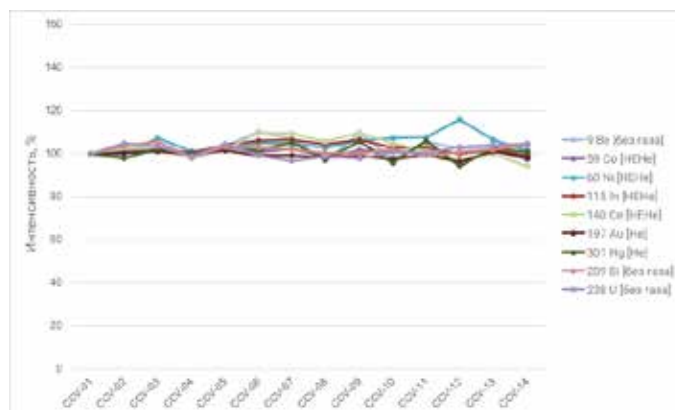


Рисунок 2. Степени обнаружения и разброс для стандарта проверки пригодности калибровки (CCV, n = 13) для следовых элементов (все 100 млрд д. и Hg и Au 10 млрд д.).

Степени обнаружения элементов в эталонных стандартах

Кроме слежения за долговременной стабильностью количественного анализа, на протяжении последовательности отслеживалась степень обнаружения определяемых элементов в сертифицированных эталонных стандартах OGeo08 и MRGeo08. Обнаруженные концентрации большинства элементов были близки к сертифицированным значениям, что демонстрирует высокую точность и отличное подавление помех (табл. 4). Разброс для 37 повторных анализов одной пробы на протяжении всей шестичасовой последовательности для большинства элементов тоже был достаточно невелик (табл. 4). Высокая точность и низкий разброс были продемонстрированы для всего диапазона концентраций — от единиц миллиардных долей до сотен и тысяч миллионных долей.

Таблица 4. Средние найденные концентрации, степени обнаружения и разброс результатов (ОСО, n = 37) для всех сертифицированных в эталонных стандартах элементов.

Изотоп	OGGeo 08				MRGeo 08			
	Средн. (мкг/л)	ОСО (%)	Сертифицированные значения (мкг/л)	Найденное содержание, % от сертифицированного	Средн. (мкг/л)	ОСО (%)	Сертифицированные значения (мкг/л)	Найденное содержание, % от сертифицированного
⁷ Li	989,1	3,8	1 328	74,5	1 110,2	7,4	1 348	82,4
⁹ Be	28,7	3,7	30	95,8	32,2	4,0	32	100,6
⁴⁴ Ca	384 213,8	4,1	367 700	104,5	467 241,9	3,5	448 000	104,3
⁴⁶ Sc	212,9	2,5	272	78,3	261,2	2,2	320	81,6
⁴⁷ Ti	110 314,9	2,2	129 440	85,2	143 301,0	2,0	157 960	90,7
⁵¹ V	2 872,9	2,4	3 308	86,8	3 803,9	1,9	4 160	91,4
⁵² Cr	2 615,5	2,5	3 360	77,8	3 038,0	2,8	3 760	80,8
⁵⁵ Mn	12 869,7	2,7	16 640	77,3	14 500,1	2,5	17 920	80,9
⁵⁶ Fe	1 705 500,1	2,3	2 143 960	79,5	1 265 282,6	2,3	1 504 680	84,1
⁵⁹ Co	3 323,4	3,0	4 000	83,1	681,2	1,8	780	87,3
⁶⁰ Ni	303 528,9	2,1	338 560	89,7	25 968,6	2,1	27 480	94,5
⁶⁵ Cu	295 759,1	2,1	342 200	86,4	23 770,8	1,9	25 920	91,7
⁶⁶ Zn	227 420,3	2,3	284 120	80,0	26 826,8	2,1	31 240	85,9
⁷¹ Ga	294,8	2,8	360	81,9	345,8	2,1	404	85,6
⁷⁴ Ge	9,9	3,2	13,2	75,2	8,5	3,6	8,4	101,5
⁷⁵ As	4 087,7	2,3	4 840	84,5	1 191,0	1,9	1 288	92,5
⁸⁰ Se	372,8	2,5	440	84,7	35,8	2,8	48	74,5
⁸⁵ Rb	4 278,5	2,3	5 240	81,7	5 325,0	1,8	5 880	90,6
⁸⁸ Sr	2 643,8	3,4	2 752	96,1	3 350,1	2,6	3 360	99,7
⁸⁹ Y	608,2	2,9	708	85,9	753,7	2,1	844	89,3
⁹⁰ Zr	881,0	2,5	940	93,7	900,4	1,7	904	99,6
⁹⁵ Mo	34 602,2	2,2	37 400	92,5	572,6	1,6	584	98,0
¹⁰⁷ Ag	705,9	2,1	808,0	87,4	165,0	1,8	174,0	94,8
¹¹¹ Cd	703,8	2,2	776,0	90,7	82,0	1,8	90,0	91,1
¹¹⁵ In	54,4	2,2	59,6	91,3	6,5	2,1	6,5	99,4
¹¹⁸ Sn	477,5	2,4	552	86,5	128,6	2,0	140	91,9
¹²¹ Sb	996,5	3,4	720,0	138,4	163,9	2,7	120,0	136,6
¹²⁶ Te	6,3	9,0	5,8	107,9	1,0	15,9	0,8	130,0
¹³³ Cs	361,0	5,3	388	93,0	434,3	4,9	440	98,7
¹³⁷ Ba	2 273,3	4,7	3 240	70,2	17 644,9	4,0	17 320	101,9
¹³⁹ La	1 155,1	4,2	1 192	96,9	1 452,8	4,0	1 428	101,7
¹⁴⁰ Ce	1 707,1	3,5	2 520	67,7	2 107,0	3,2	3 000	70,2
¹⁷⁸ Hf	36,1	4,4	32,8	110,1	34,8	4,3	30,8	113,1
¹⁸² W	117,7	2,7	123,6	95,3	114,2	2,0	108,0	105,7
¹⁸⁵ Re	53,6	3,3	57,600	93,1	0,4	6,2	0,360	98,6
¹⁹⁷ Au	2,4	2,0	–	–	0,1	8,1	–	–
²⁰¹ Hg	17,3	2,3	19,29	89,6	2,4	5,1	–	–
²⁰⁵ Tl	49,1	2,0	–	–	29,3	2,4	–	–
²⁰⁸ Pb	261 431,9	1,9	278 920	93,7	39 637,1	2,3	41 600	95,3
²⁰⁹ Bi	366,0	2,2	440	83,2	25,6	2,4	29	88,3
²³² Th	609,3	2,6	704	86,6	830,6	2,6	868	95,7
²³⁸ U	175,7	2,6	200	87,8	207,3	2,8	220	94,2

Оптимизация протокола промывки

Для нескольких типичных определяемых соединений, таких как золото, даже самые следовые концентрации имеют большое значение, при этом эти элементы очень плохо вымываются из прибора. Для борьбы с этим в проточный промывной порт автосамплера подавался промывочный раствор, содержащий 3% HCl, 2% HNO₃ и 20 ммоль/л тиомочевины. Этот же раствор использовался в качестве носителя для дискретного ввода. На рис. 3 показана сводная информация об эффекте памяти для всех элементов на протяжении десяти холостых анализов после ввода калибровочного стандарта высокой концентрации. Холостой пробой 2 «липкие» элементы, Sb, W, Au, Hg, Pb и Bi, вымывались до 0,1%.

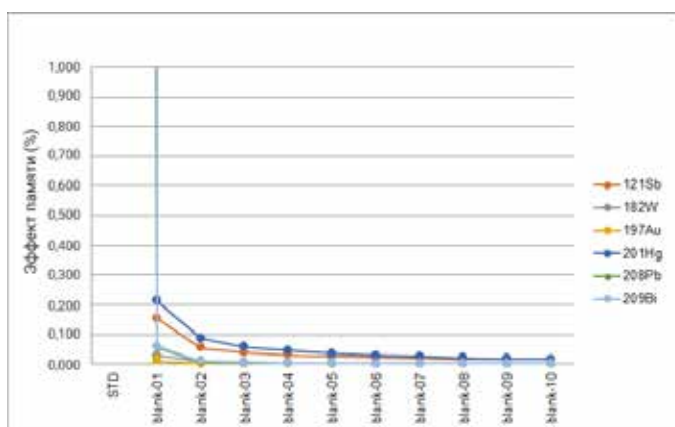


Рисунок 3. Эффект памяти для «липких» элементов в первой холостой пробе после калибровочного стандарта высокой концентрации.

Выводы

В этом исследовании с помощью ИСП-МС определялось 48 элементов (3 внутренних стандарта и 45 определяемых элементов). Анализ каждой пробы занял 90 с. Система показала высокую стабильность на протяжении более 6 ч.

Системы UHMI и ISIS-DS позволили обеспечить непревзойденную устойчивость к матрице и минимальный дрейф на протяжении анализа длинной серии растворенных минералов с высоким содержанием растворенных веществ.

Столкновительная ячейка в режиме с напуском гелия позволила увеличить надежность анализа и снизить пределы обнаружения, при этом практически не увеличивая продолжительность анализа. Кроме того, режим с напуском гелия позволил увеличить динамический диапазон для легких распространенных элементов до тысяч миллионных долей, что позволяет анализировать эти пробы за один анализ.

Анализ был простым и надежным и продемонстрировал пределы обнаружения на уровне единиц миллиардных долей для образцов исходной руды. Высочайшая точность была продемонстрирована путем анализа ряда сертифицированных эталонных минералов.

Это исследование показало, что ИСП-МС Agilent 7900 с системами UHMI и ISIS-DS способен анализировать растворенные в кислотах геологические образцы, что раньше считалось сложной задачей для этого метода анализа. Прибор продемонстрировал способность определять в геологических образцах как следовые количества одних элементов, так и высокие концентрации других элементов, что делает ненужным отдельный анализ с помощью другого метода. Это позволяет увеличить производительность и снизить стоимость анализа одного образца.

Литература

1. Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis, публикация Agilent, 2014, [5991-4257EN](https://www.agilent.com/chem/icpms/7900/7900_5991-4257EN.pdf)

www.agilent.com/chem

DE44304.9740625

Информация в этом документе может быть изменена
без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2021
Напечатано в США 20 апреля 2021 г.
5991-6406RU

