

Herausforderung

Die präzise Bestimmung von Spurenelementen in Gegenwart von linienreichen Matrixelementen.

Lösung

Eine hochauflösende ICP-OES mit hoher Empfindlichkeit und einer Dual View PLUS-Option bietet einen erweiterten Arbeitsbereich vom sub-ppb- bis in den Prozentbereich.

Bestimmung von Edelmetallen und anderen Spurenelementen in Kupfer und Kupfererzen

Einführung

In den vergangenen Jahren ist die Nachfrage nach Edelmetallen mit dem signifikanten Wachstum der Wirtschaft gestiegen. Chalkopyrit (CuFeS_2) ist das wichtigste Kupfererz der Welt. Bei der Gewinnung von Kupfer wird das Erz durch Flotations- und Verhüttungsprozesse konzentriert. Die dabei anfallenden Abfallstoffe, die Schlacke, werden abgetrennt und enthalten oft große Mengen an Edelmetallen. Daher werden Kupfererze, Schlacken und Kupferkonzentrate auf diese wertvollen Elemente untersucht. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit, Robustheit und der Fähigkeit zur Multielementanalyse ist die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zu einem der beliebtesten Geräte für die Spurenanalyse in verschiedenen Matrices wie Metall- und Metallerzproben geworden. Trotz der einzigartigen Eigenschaften der ICP-OES wird die Bestimmung von Edelmetallen durch die Emissionsspektren der Matrixkomponenten oft drastisch erschwert. Insbesondere ICP-OES-Instrumente mit relativ geringer Auflösung ($\Delta\lambda = 8\text{-}20$ pm) sind anfällig für spektrale Störungen durch linienreiche Matrices, was zu aufwändigen Kalibrierungsstrategien oder zur Verwendung alternativer Emissionslinien mit geringerer Empfindlichkeit führt. Kupfererze und Zwischenprodukte

enthalten (neben Kupfer) oft große Mengen an Eisen, Cobalt und andere Übergangsmetalle. Es ist bekannt, dass Eisen ein extrem linienreiches Element ist, das über 9.300 ICP-Spektrallinien in einem Bereich von 200 bis 400 nm emittiert, während Kupfer mehr als 1.400 Linien besitzt. Leider überschneiden sich diese Linien oft mit den prominentesten und empfindlichsten Emissionslinien der Edelmetalle. In dieser Applikationsschrift stellen wir die Anwendungsvorteile des PlasmaQuant 9100 Elite für die Spurenelementbestimmung in Kupfer und Kupfererzmaterialien vor. Das optische System des ICP-OES-Geräts bietet eine hohe Auflösung (2 pm @ 200 nm) und einen breiten spektralen Arbeitsbereich (von 160 - 900 nm) ohne spektrale Lücken. Mit Zugang zu mehr als 40.000 Emissionslinien bietet das System die Möglichkeit, alternative und störungsfreie Linien mit ausreichender Empfindlichkeit für alle untersuchten Elemente auszuwählen. Darüber hinaus werden die Anwendungsvorteile vorgestellt, die sich aus der Implementierung leistungsfähiger Softwaretools (ABC, CSI) für die Hintergrundkorrektur und die Beseitigung spektraler Interferenzen ergeben.

Materialien und Methoden

Probenvorbereitung

Alle Laborgeräte wurden mit deionisiertem (DI) Wasser aus einem PURELAB-System (18,2 M Ω -cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England) gewaschen. Alle Chemikalien waren von analytischer Reinheit (*pro analysis*). Alle Multielement-Stammlösungen wurden aus Einzelement- und Multielement-Standardlösungen (Merck, Sigma-Aldrich) hergestellt. Die Arbeitsstandards waren matrixangepasst und wurden durch serielle Volumen/Volumen-Verdünnung der Stammlösungen in Polypropylenröhrchen mit einem Säuregemisch aus 5 % (v/v) HNO₃ und 15 % (v/v) HCl hergestellt.

Die Proben reichten von verschiedenen Erzen (Kupfererz, Cobaltkupfererz) über Zwischenprodukte (z. B. Schwarzkupfer, Kupferkonzentrat, Blisterkupfer) des Raffinationsprozesses bis hin zum eigentlichen Produkt, dem sogenannten Kathodenkupfer. Von jeder Probe wurden ca. 0,5 g (\pm 0,0001 mg) in ein Aufschlussgefäß (DAP60) genau eingewogen. Anschließend wurden 2 (\pm 0,1) ml HNO₃ und 7,5 (\pm 0,1) ml HCl zugegeben. Das Gemisch wurde sorgfältig geschwenkt und mindestens 15 Minuten stehen gelassen, bevor das Gefäß verschlossen wurde. Das anschließende

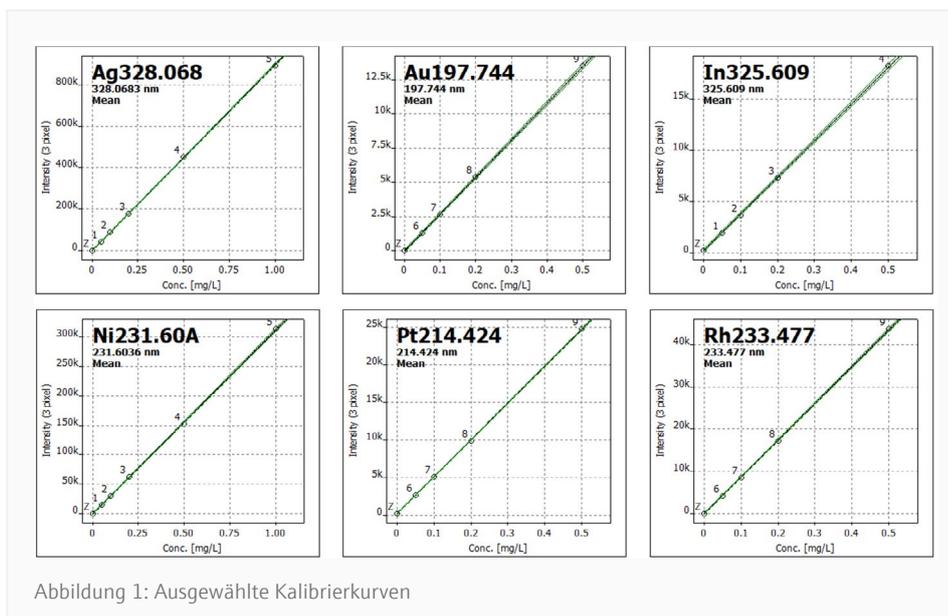
Erhitzen erfolgte schrittweise (175 °C für 5 min, 190 °C für 5 min; 200 °C für 20 min) in einem speedwave XPERT Mikrowellenaufschlussystem. Anschließend ließ man die Gefäße auf Raumtemperatur abkühlen, um Schaumbildung und Spritzer während des Öffnens zu vermeiden. Die Lösungen wurden in ein graduiertes Polypropylenröhrchen überführt, mit DI-Wasser auf 50 ml verdünnt und zentrifugiert (1.125 g, 10 min). Die Überstände wurden direkt ohne weitere Verdünnung analysiert.

Kalibrierung

Die Konzentrationen der Kalibrierstandards wurden für jedes Element auf der Grundlage ihres typischen Konzentrationsbereichs ausgewählt. Für jedes Element wurden mindestens vier Kalibrierstandards verwendet, wie in Tabelle 1 beschrieben. Ausgewählte Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 dargestellt. Nickel wurde sowohl in axialer als auch radialer Beobachtungsrichtung bestimmt, was zu einer verbesserten Präzision für den jeweiligen Konzentrationsbereich des Elements in derselben Methode führte.

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Kal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8
Ag, Ni _{axial}	mg/l	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	-	-	
Au, Ge, In, Ir, Pd, Pt, Ru, Rh	mg/l	0	0,05	0,1	0,2	0,5	-	-	-	
Ni _{radial}	mg/l	0	-	-	-	-	1,0	5,0	10	20



Geräteparameter

Die Analyse wurde mit einem PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES durchgeführt. Die Analyse wurde mit einem PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES durchgeführt. Die Komponenten für die Probenzufuhr sowie die Geräteeinstellungen wurden so gewählt, dass eine hohe Empfindlichkeit für Spurenelemente in Proben mit hoher Matrix erreicht wird. In Verbindung mit diesem Gerät wurde ein Teledyne CETAC ASX-560 Autosampler sowie als interner Standard Argon verwendet. Eine Zusammenfassung der einzelnen Einstellungen und Komponenten ist in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2: Geräteparameter

Parameter	Spezifikation
Plasmaleistung	1.350 W
Plasmagasstrom	14 l/min
Hilfsgasstrom	0,5 l/min
Zerstäubergasstrom	0,6 l/min
Zerstäuber	Konzentrisch, SeaSpray™, 2,0 ml/min, Borosilikat
Sprühkammer	Zyklon-Sprühkammer mit Tauchrohr, 50 ml, Borosilikat
Äußeres Rohr/inneres Rohr	Quarz/Quarz
Injektor	Quarz, ID: 2 mm
Pumpschlauch	PVC (schwarz/schwarz)
Probenpumprate	1,00 ml/min
Spülpumprate	4,00 ml/min
Messverzögerung/Spülzeit	55 s/25 s
Position der Fackel	0 mm

Methode und Evaluierungsparameter

Tabelle 3: Übersicht der methodenspezifischen Auswerteparameter

Element	Linie [nm]	Beobachtung	Integration	Auslesezeit [s]	Auswertung		
					Pixel	Basislinie	Korrektur
Ar	420.068	axial/radial	Peak	1	3	ABC ¹	-
Ag	328.068	axial	Peak	1	3	ABC	Ar ²
Au	197.744	axial	Peak	3	3	ABC	Ar
Ge	265.117	axial	Peak	3	3	static	Ar
In	325.609	axial	Peak	3	1	ABC	Ar
Ir	215.268	axial	Peak	3	3	static	Ar
Ni	231.648	axial	Peak	1	3	ABC	Ar
Ni	231.648	radial	Peak	1	3	ABC	Ar
Pd	360.995	axial	Peak	3	3	ABC	Ar
Pt	214.424	axial	Peak	3	3	static	Ar
Rh	233.477	axial	Peak	3	3	static	Ar
Ru	245.657	axial	Peak	3	1	ABC	Ar

1 ... Automatische Basislinienkorrektur

2 ... Argonlinie bei 420,068 nm wurde zur internen Standardisierung verwendet

Ergebnisse und Diskussion

Es ist bekannt, dass die Emissionslinien von Kupfer und anderen Übergangsmetallen (z. B. Fe, Ni, Co) mit den analytischen Linien bestimmter Elemente interferieren. Insbesondere die Bestimmung von Edel- und Platinmetallen wird in solchen Matrices erschwert. In der Regel wird für die Kalibrierung ein Matrixabgleich empfohlen, um diese Probleme zu lösen. Zu diesem Zweck werden reine Standards oder Referenzmaterialien benötigt, die eine minimale Verunreinigung an den zu bestimmenden Elementen aufweisen.

Eine Möglichkeit, diese applikativen Schwierigkeiten zu überwinden, ist die Verwendung von hochauflösenden Instrumenten, die in der Lage sind, spektrale Interferenzen von der gewünschten analytischen Linie zu trennen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich die enormen Anwendungsvorteile, die sich aus der hohen Auflösung (2 pm @ 200 nm) des PlasmaQuant 9100 Elite Systems ergeben und damit die Auswahl geeigneter sowie empfindlicher Analytlinien für die meisten Elemente ermöglichen. Die Plasmageometrie und die effiziente Entfernung des Plasmaschweifs unter Verwendung von Argon (das aus der Spülung des optischen Systems wiederverwendet wird) als Counter Gas führen zu einer hohen Empfindlichkeit des Geräts. Dies ermöglicht methodenspezifische Nachweisgrenzen von deutlich unter 1 mg/kg für alle analysierten Elemente.

Tabelle 4: Ergebnisse der Proben, instrumentelle (NWGi) und methodenspezifische Nachweisgrenzen (NWGm, unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors)

Element	NWG _i ¹ [µg/l]	NWG _m ² [mg/kg]	Kupfererz [mg/kg]	Cobalt- Kupfererz [mg/kg]	Schwarz- kupfer [mg/kg]	Kupfer- konzentrat [mg/kg]	Blister- kupfer [mg/kg]	Kathoden- kupfer [mg/kg]
Ag	0,21	0,052	< NWG _m	< NWG _m	10,8	6,96	8,03	0,139
Au	1,68	0,422	< BGm	1,67	<BGm	3,78	0,535	< NWG _m
Ge	1,65	0,466	< NWG _m	< NWG _m	3,14	< NWG _m	3,72	< NWG _m
In	4,08	0,559	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	3,15	< NWG _m
Ir	4,35	0,538	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m
Ni	0,37/2,77 ³	0,098/0,290 ³	92,7	1.636 ³	1.066 ³	49,6	394 ³	0,277
Pd	1,58	0,155	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m
Pt	2,58	0,336	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m
Rh	2,23	0,186	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m
Ru	0,67	0,068	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m	< NWG _m

1 ... bestimmt in ~5 %/15 % (v/v) HNO₃/HCl

2 ... bestimmt in ~5 %/15 % (v/v) HNO₃/HCl + 10 g/l Cu

3 ... bestimmt mit radialer Beobachtungsrichtung

Das flexible Dual View PLUS-Plasmabeobachtungssystem ermöglicht die Bestimmung von Spuren-, Neben- und Mengenelementen während einer einzigen Messung, wie dies bei den verschiedenen Nickelkonzentrationen in den Proben der Fall ist (siehe Tabelle 4). Dadurch wird die Zeit für die Probenvorbereitung reduziert, da die Vorverdünnung der Proben entfällt.

Aufgrund des natürlichen Ursprungs des Erzes war die Auswahl eines geeigneten internen Standards (z. B. Co, In, Sc, Y usw.) zur Kompensation von Matrixeffekten erschwert. Ziel dieser Studie war es jedoch, eine Methode zu entwickeln, die für die gesamte Kupferwertschöpfungskette genutzt werden kann. Daher wurden die Ergebnisse durch Verwendung der Argon-Emissionslinie bei 420.068 nm korrigiert, um alle Matrices mit einer Gesamtmethode analysieren zu können. Zur Veranschaulichung der Anwendbarkeit der Analysemethode wurden Aufstockungen in allen Probentypen durchgeführt. Die Wiederfindungsraten lagen bei allen Elementen innerhalb von ± 20 % (Abbildung 2), was die Anwendbarkeit der verwendeten Analysemethode für alle untersuchten Matrices verdeutlicht.

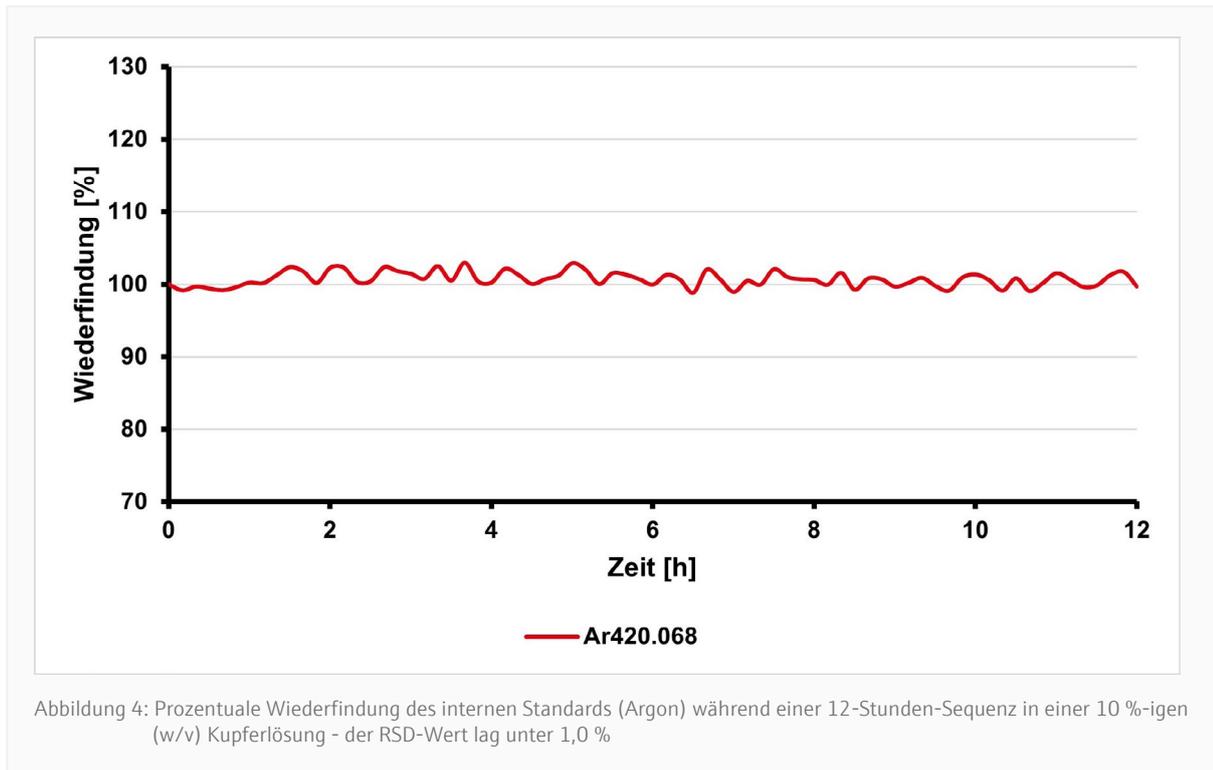
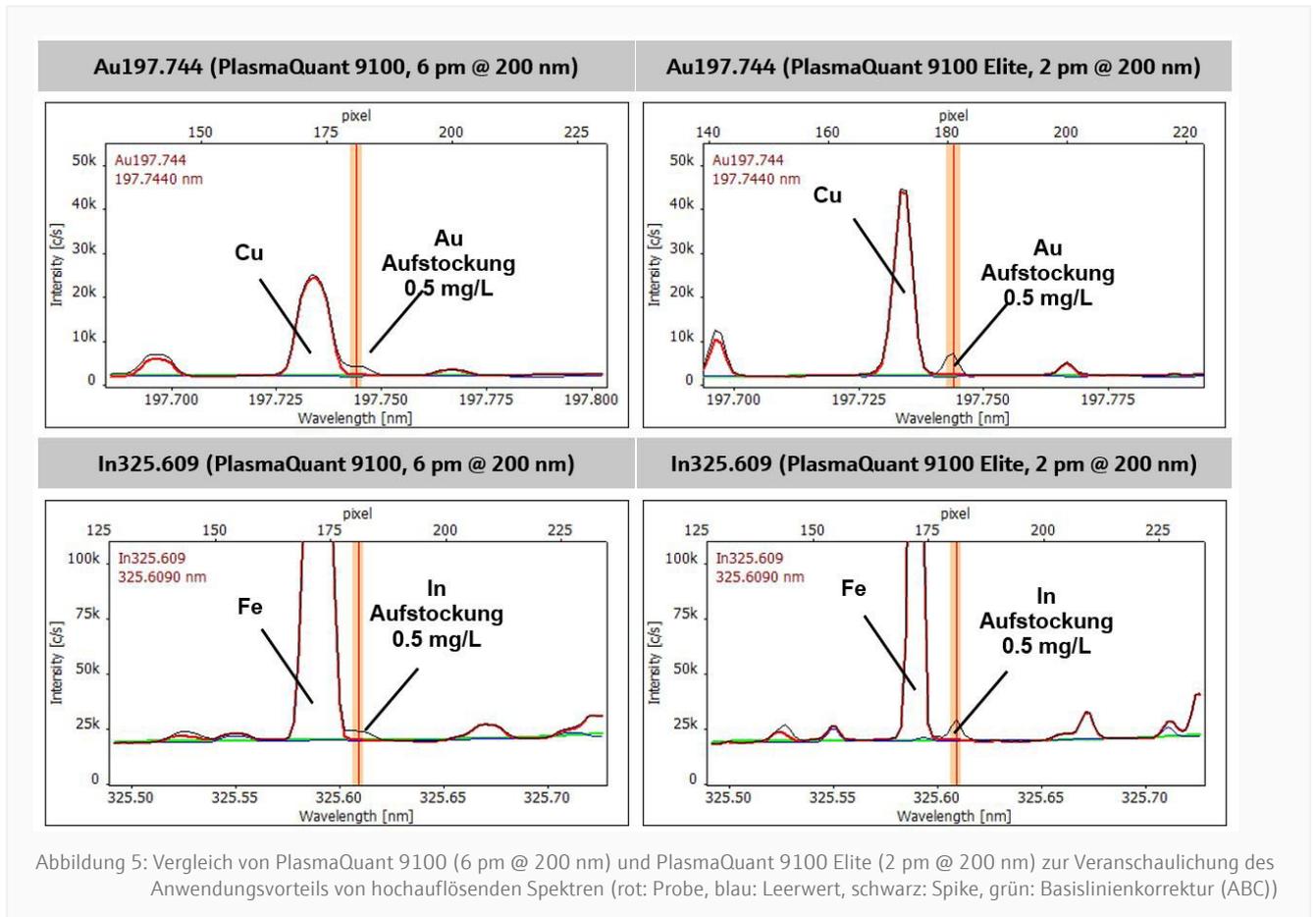


Abbildung 4: Prozentuale Wiederfindung des internen Standards (Argon) während einer 12-Stunden-Sequenz in einer 10 %-igen (w/v) Kupferlösung - der RSD-Wert lag unter 1,0 %

Die störungsfreie Erfassung von Spurenelementen ist eine Voraussetzung für die zuverlässige und genaue Überwachung von Kupfermaterialien während des gesamten Aufreinigungsprozesses. Analytsignale können leicht durch Matrixkomponenten gestört werden. In dieser Hinsicht liefert eine hohe spektrale Auflösung gut getrennte Signale und umgeht somit das Risiko von spektralen Störungen bei der Kupferanalyse.

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich von Spektren am Beispiel der Bestimmung von Gold und Indium in einer Kupferkonzentrat-Probe. Die Spektren des Geräts mit durchschnittlicher spektraler Auflösung (links) zeigen eine unzureichende Trennung der Analyten von den umgebenden Matrixsignalen, so dass diese Linie nicht für eine zuverlässige Quantifizierung verwendet werden kann. In diesem Fall ist die Verwendung einer alternativen, weniger empfindlichen Linie unvermeidlich, mit den Folgen einer erhöhten Nachweisgrenze sowie einer geringeren Präzision und Genauigkeit bei der Grenzkonzentration. Im Gegensatz zur durchschnittlichen Auflösung liefert die hohe spektrale Auflösung (rechts) des PlasmaQuant 9100 Elite ein von der Basislinie getrenntes Signal für Gold und Indium.

So ist die empfindliche Quantifizierung beider Elemente möglich, was zu einer möglichst niedrigen Detektionsgrenze und höchster Zuverlässigkeit der erhaltenen Ergebnisse führt. Die hohe spektrale Auflösung trägt ebenfalls zu einer verbesserten Empfindlichkeit bei, da sie zu größeren Signalhöhen und höheren Messintensitäten bei einer üblichen Drei-Pixel-Signalauswertung führt.



Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das PlasmaQuant 9100 Elite für Kupfer- und Kupfererzanwendungen sehr gut geeignet ist. Mit seiner hohen Auflösung, hohen Empfindlichkeit und hohen Plasmastabilität kann die Bestimmung von Spurenelementen in solchen Materialien problemlos durchgeführt werden. Die Eignung des Systems konnte durch Langzeitstabilitäts- und sehr gute Analytwiederfindungsraten nachgewiesen werden. Die vorgestellte Methode ist in der Lage, Kupferproben verschiedener Matrixzusammensetzungen zu analysieren.



Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.