



### Herausforderung

Schnelle Multi-Element-Methode für unterschiedlichste Elementkonzentrationen in komplexer Probenmatrix

### Lösung

Vollautomatische Schnell-sequentielle Analyse mit dem contrAA 800 F unterstützt durch den Autosamplern mit automatischer Verdünnung AS-FD

## Bestimmung des Metallgehaltes in Erzen und geologischen Proben mittels contrAA 800 F

### Einführung

Die Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen in Proben aus der Bergbauindustrie ist von großer Bedeutung, da die Zusammensetzung der gewonnenen Erze für die Festlegung der Strategie des weiteren Abbauprozesses unerlässlich ist. Außerdem müssen chemische Zusätze, die für die anschließende Erzaufbereitung benötigt werden, im Rahmen der Prozessüberwachung analysiert werden. Auch die anfallenden Schlacken unterliegen regelmäßigen Kontrollen. Dies führt zu einer hohen Anzahl unterschiedlichster Proben, die auf eine Vielzahl von Parametern untersucht werden müssen. Diese Proben weisen stark schwankende Elementkonzentrationen in einer komplexen Probenmatrix auf und erfordern daher eine robuste Analysetechnik, die eine schnelle, einfache und präzise Bestimmung einer großen Anzahl von Elementen ermöglicht. Das contrAA 800 bietet dank seiner High-Resolution Continuum Source Atomabsorptionsspektroskopie (HR-CS AAS) in Kombination mit einem hochentwickelten Autosamplern eine effiziente Analysetechnik für die Bestimmung von Metallen in Proben aus dem Bergbau.

Sie ist damit eine geeignete Alternative zur ICP-OES, der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Aufgrund der geringeren Anzahl der auftretenden Linien bei der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) im Vergleich zu ICP-OES-Techniken können spektrale Überlagerungen und damit der Bedarf an spektralen Korrekturmethode minimiert werden. Eine Matrixanpassung der verwendeten Kalibrierstandards kann daher oft übersprungen werden. Der Einsatz eines funktionalen Autosamplers ermöglicht die vollautomatische Herstellung von Kalibrierstandards aus einer Multielement-Stammlösung sowie eine automatische und anpassbare Verdünnung der Proben.

Mit dem schnell-sequentiellen Flammen-Modus, welcher in den folgenden Anwendungsbeispielen beschrieben wird, kann die Bestimmung der Elemente Ag, As, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn in Multielement-Methoden angewendet werden. Die Messzeit ist damit drei- bis viermal schneller als bei einer klassischen AAS mit elementspezifischen Lampen.

## Materialien und Methoden

### Proben und Reagenzien

Erz-Referenzmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung, bereitgestellt von GEOSTATS PTY LTD, Australien:

- GBM306-8 Oxidisches Übergangsmaterial aus Kupfer
- GEM 310-15 Kupferkonzentrat
- GBM398-4 Geringwertiges Cu/Fe/Zn
- GBM 900-3 Sulfiderz
- S 5 Interner Laborstandard
- GBM399-5 Oxidisches Kupfererz
- GBM 398-1 Cu/Pb/Zn Deckgestein
- Gemischte Stammlösung 100 mg/l Fe, 40 mg/l Cu, 5 mg/l Zn
- Gemischte Stammlösung 20 mg/l As, Co, Mn, Ni, Pb
- Einzelne Stammlösung 10 mg/l Ag

Etwa 0,1 g jeder Probe wurden mit 5 ml Salpetersäure (65 %) in einem Mikrowellenaufschlussgerät aufgeschlossen. Die Lösungen wurden dann in einen 25 ml Messkolben überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt.

### Geräteparameter

Im Folgenden werden die Gerätekonfiguration, die Einstellungen für die Analyse und die Methodenparameter aufgeführt (siehe Tabellen 1 und 2). In Tabelle 3 sind die verwendeten Flammeneinstellungen für alle bestimmten Analyten zusammengefasst.

Tabelle 1: Gerätekonfiguration und Material

Parameter	Spezifikation
Gerätetyp	contrAA 800 F
Zusätzliche Ausstattung	AS-FD, SFS 6.0
Brennertyp und -position	50 mm, 0°
Art der Flamme	Luft/Acetylen
Integrationszeit	3 s
Auswertung Pixel	5

Tabelle 2: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter für Methode 1

Element	Wellenlänge [nm]	Brennstoff-durchsatz [L/h]	Brennerhöhe [mm]	Untergrund-korrektur
As	193,6960	80	9	IBC <sup>1</sup>
Co	240,7254	50	6	IBC
Mn	279,4817	60	8	IBC
Ni	232,0030	50	6	IBC
Pb	217,0005	55	5	IBC

1... Iterative Hintergrundkorrektur

Tabelle 3: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter für Methode 2

Element	Wellenlänge [nm]	Brennstoff-durchsatz [L/h]	Brennerhöhe [mm]	Untergrund-korrektur
Ag	328,0683	70	6	IBC
Cu	327,3960	50	6	IBC
Fe	302,0639	50	6	IBC
Zn	213,8570	40	6	IBC

### Kalibrierung

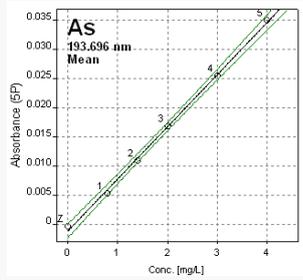
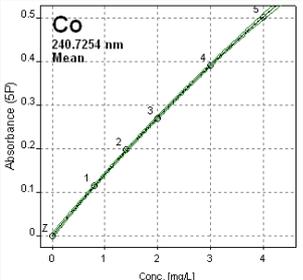
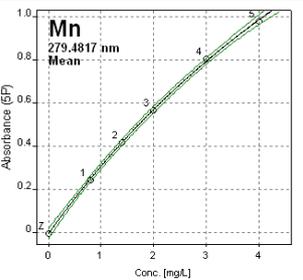
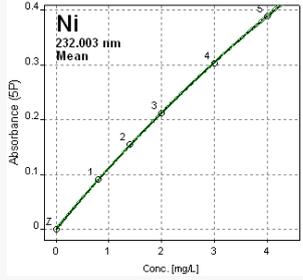
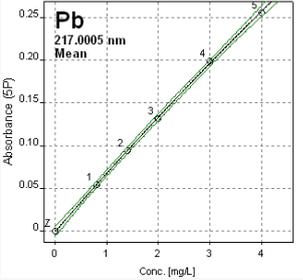
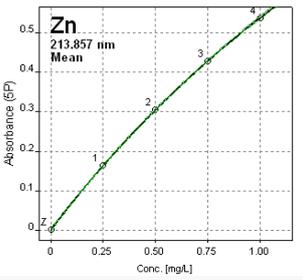
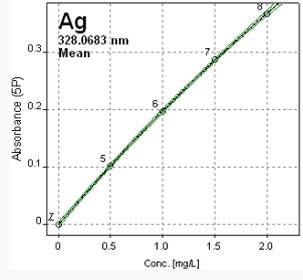
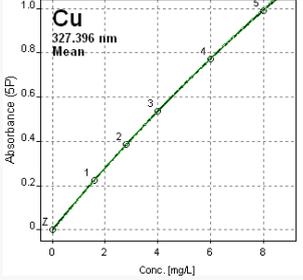
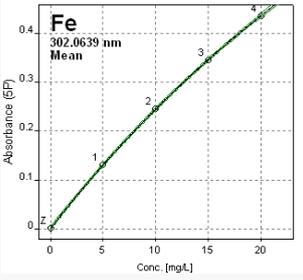
Für die Bestimmung von As, Co, Mn, Ni und Pb wurden mittels Autosampler aus einer Multielementlösung von 20 mg/l automatisch Kalibrierstandards von 0,8, 1,4, 2,0, 3,0 und 4 mg/l (siehe Tabelle 4) hergestellt. Für die Elemente Cu, Fe und Zn wurden vier Standardlösungen aus einer Multielement-Stammlösung von 100 mg/l Fe, 40 mg/l

Cu und 5 mg/l Zn erzeugt. Die Kalibrierstandards für Ag wurden aus einer Einzelement-Stammlösung mit 10 mg/l Ag hergestellt. Für alle Kalibrierstandards und Proben wurden drei Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die resultierenden Kalibrierkurven sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 4: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Standard	Konzentrationen Standard 1	Konzentrationen Standard 2			Konzentrationen Standard 3
	As, Co, Mn, Ni, Pb [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]	Zn [mg/L]	Ag [mg/L]
Kal.-Std. 0	0	0	0	0	0
Kal.-Std. 1	0,8	2	5	0,25	0,5
Kal.-Std. 2	1,4	4	10	0,5	1,0
Kal.-Std. 3	2,0	6	15	0,75	1,5
Kal.-Std. 4	3,0	8	20	1,0	2,0
Kal.-Std. 5	4,0	-	-	-	-

Tabelle 5: Resultierende Kalibrierungsfunktionen

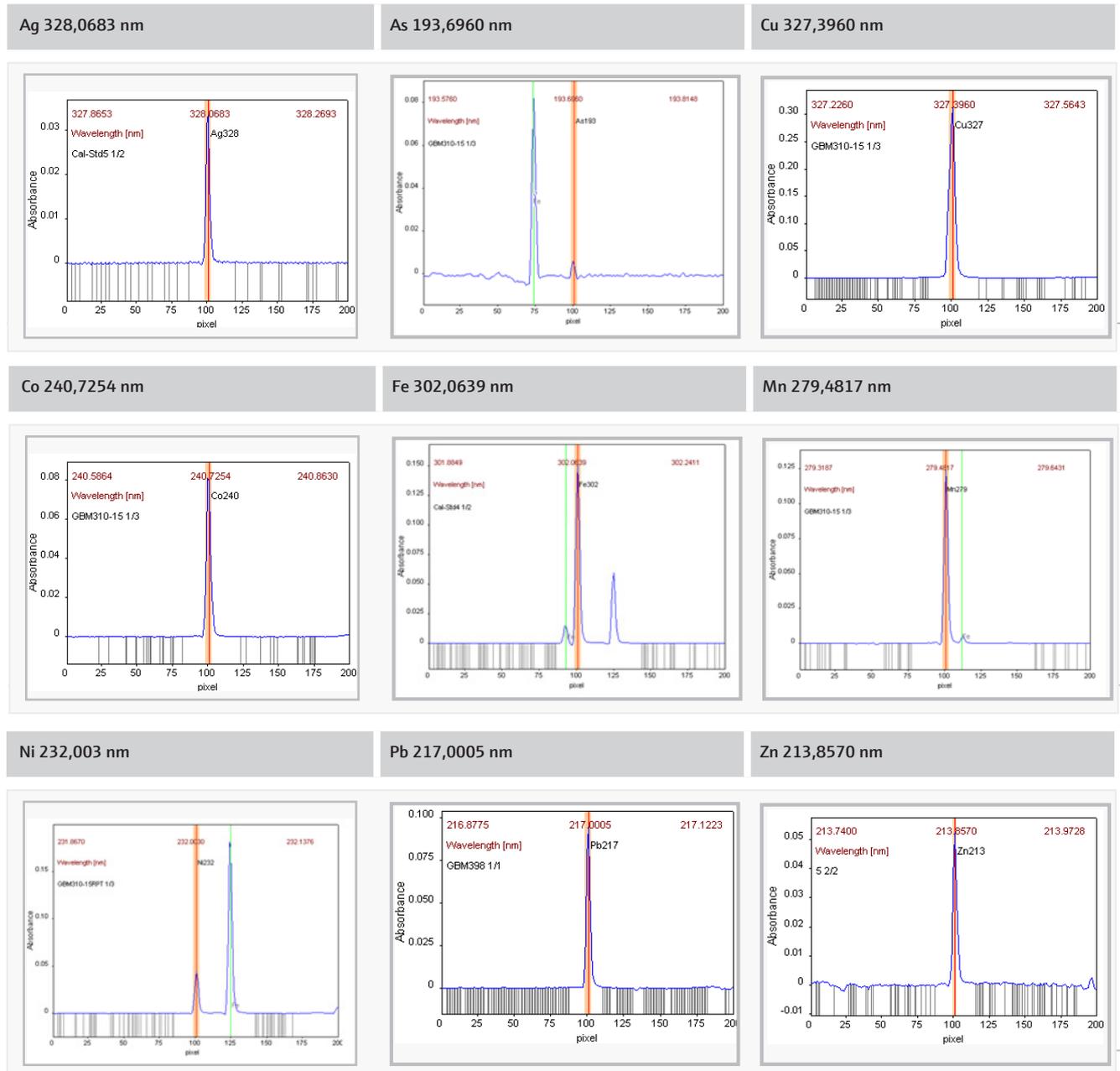
As 193,6960 nm	Co 240,7254 nm	Mn 279,4817 nm
 <p>linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,998</p>	 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9997</p>	 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9996</p>
Ni 232,003 nm	Pb 217,0005 nm	Zn 213,8570 nm
 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9999</p>	 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9995</p>	 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9999</p>
Ag 328,0683 nm	Cu 327,3960 nm	Fe 302,0639 nm
 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9999</p>	 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9992</p>	 <p>nicht-linear, <math>R^2</math> (adj.) = 0,9999</p>

# Ergebnisse und Diskussion

## Typische Signalformen und spektrale Umgebung

Im Folgenden werden charakteristische Signale und Spektren für die verwendeten Analytlinien gezeigt (Tabelle 6). Für einige der Elemente sind im Spektrum neben der Resonanzlinie des Analyten zusätzliche Absorptionslinien sichtbar. Diese werden hauptsächlich durch Eisen verursacht. Aufgrund der hohen Auflösung des Systems wird jedoch keine direkte Linienüberlagerung beobachtet. Die Messung wird also nicht spektral gestört. Die Software erlaubt zudem die gleichzeitige Auswertung mehrerer Analyselinien im Messfenster.

Tabelle 6: Charakteristische Signalformen und spektrale Umgebung der Analytlinien (2D-Spektrum)



### Ergebnisse der Messungen

Die Messergebnisse für die untersuchten Proben sind in Tabelle 7 aufgeführt. Ausgewählte Referenzmaterialien wurden quantifiziert. Das Referenzmaterial wurde im Hinblick auf die typischen Konzentrationen der Analyten in Bergbauanwendungen ausgewählt. Als Qualitätskontrolle wird der gemessene Gehalt mit dem zertifizierten Wert verglichen und in Form von Wiederfindungsraten ebenfalls in der Ergebnistabelle aufgeführt. Für eine erweiterte Qualitätskontrolle der mit dem contrAA 800 F durchgeführten Messung wurde ein ausgewählter Probensatz zusätzlich mit dem ICP-OES PlasmaQuant 9100 quantifiziert.

Tabelle 7: Messergebnisse und Verwertungsquoten

Probe	Element	Automatisch angewandter Verdünnungsfaktor	Gemessene Konzentration [mg/kg]	RSD [%]	Wiederfindungsraten der zertifizierten Konzentration [%]
GBM306-8*  Oxidisches Übergangsmaterial aus Kupfer	Co	-	73	0,1	97
	Cu	50	5,58	4,0	95
	Mn	-	552	0,5	nicht zertifiziert
	Ni	3,3	1,08	0,4	98
	Pb	-	399	0,7	102
	Fe	50	70,9	1,5	97
	Zn	50	805	1,1	102
	As	3,3	1,40	0,4	100
GEM 310-15*  Kupferkonzentrat	Co	10	614	0,9	nicht zertifiziert
	Cu	166	218	0,5	92
	Mn	-	295	0,1	nicht zertifiziert
	Ni	-	272	0,1	93
	Pb	4,4	3,22	0,5	97
	Fe	50	223	0,4	nicht zertifiziert
	Zn	50	11,3	0,7	99
	Ag	-	75	0,2	98
GBM398-4*  Geringer Gehalt Cu/Pb/Zn von der Oberfläche mit Laterit	Co	9,7	1,95	0,2	99
	Cu	50	36,6	0,6	94
	Ni	10	3,97	1,8	98
	Pb	18,9	11,4	0,1	98
	Fe	50	46,3	1,3	97
	Zn	50	5,15	1,0	101
	Ag	-	47	0,5	96

Fortsetzung von Tabelle 7: Messergebnisse und Wiederfindungsraten

Probe	Element	Automatisch angewandter Verdünnungsfaktor	Gemessene Konzentration [mg/kg]	RSD [%]	Wiederfindungsraten der zertifizierten Konzentration [%]
GBM 900-3* Sulfiderz	Co	-	137	0,7	91
	Cu	50	15,1	0,1	91
	Mn	-	458	0,7	nicht zertifiziert
	Ni	39,8	32,9	0,7	96
	Pb	-	857	0,4	98
	Fe	50	56,6	1,4	96
	Zn	50	742	1,6	104
	Ag	-	8,5	0,9	106
S 5 (Werte gemessen mit ICP-OES)	Co	25,6	6,45	0,4	96*
	Cu	50	6,18	0,4	95*
	Mn	-	31	0,2	105*
	Ni	66,7	47,8	0,4	97*
	Fe	125	453	0,4	91*
	Ag	-	81,5	1,3	101*
	As	25,4	19,6	1,1	107*
GBM399-5* Oxidisches Kupfererz	Co	-	45	1,4	95
	Cu	50	26,3	0,4	89
	Mn	-	270	1,2	-
	Ni	33,6	22,8	0,7	93
	Pb	33,6	21,3	0,5	101
	Fe	50	42,6	0,9	95
	Zn	50	9,21	0,2	97
	Ag	-	24,3	1,0	101
	As	-	302	1,0	94
GBM 398-1* Cu/Pb/Zn Deckgestein	Co	-	23	1,3	96
	Cu	50	14,0	0,7	95
	Mn	41	18,6	2,3	-
	Ni	15,2	9,00	1,8	95
	Pb	41	26,4	0,2	99
	Fe	50	34,2	2,0	91
	Zn	112	19,8	1,4	98
	Ag	-	6,8	2,2	105

\* Referenzmaterialien von GEOSTATS PTY LTD, 0A Marsh Close, O'Connor, Western Australia 6163  
RSD: Relative Standardabweichung von sechs Messwiederholungen

## Zusammenfassung

Die sehr hohe Messgenauigkeit des contrAA 800 F wurde durch die Quantifizierung von Referenzmaterialien bestätigt. Eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit den Zielwerten wurde auch bei der zusätzlich durchgeführten Qualitätskontrolle mittels ICP-OES für die Probe S-5 erreicht. Die Wiederfindungsraten für alle Referenzmaterialien wurden in einem Bereich von 91 bis 107 % berechnet.

Die hochauflösende Continuum Source-AAS ist eine einfach zu handhabende und robuste Analysetechnik für die Bestimmung von Metallen in Proben aus dem Bergbau und bietet damit eine geeignete Alternative zur klassischen ICP-OES. Da die AAS allgemein weniger Element-Linien aufweist und das contrAA außerdem eine hervorragende optische Auflösung bietet, werden spektrale Störungen minimiert und der Aufwand für spektrale Korrekturen deutlich reduziert. Die Flammen-AAS ist somit durch hohe Matrixgehalte weit weniger beeinflusst als die ICP-OES. Daher ist für die meisten Anwendungen keine Matrixanpassung der Kalibrierstandards erforderlich.

Der Einsatz eines intelligenten Autosamplers ermöglicht die individuelle Vorverdünnung der Proben sowie eine automatische Verdünnung bei der Überschreitung des Kalibrationsbereiches und bietet einen hohen Automatisierungsgrad für die Routineanalytik.



Abbildung 1: contrAA 800 F mit AS-FD Autosampler

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.