

Agilent 4210 MP-AES による 地質サンプル中の金の高速測定

アプリケーションノート

金属、鉱業、地球化学

著者

Kayla Coombs

Agilent Technologies
Australia



はじめに

地質サンプル中の金の正確で再現性のある測定は、貴金属の生産に関わる企業やこれらの企業をサポートするラボにとって重要なことです。分析対象となるサンプルの数が非常に多い場合は、1 サンプルあたりのコストおよび分析時間もアプリケーションに最適な分析技法を選択する際の重要な考慮事項になります。

貴金属を含む地質サンプルは通常、乾式試金プロセスによって調製され、フレーム原子吸光分光分析 (FAAS) または誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) によって分析されます。FAAS ではアセチレンおよび亜酸化窒素ガスが必要ですが、これらのガスは高価で遠方の鉱山での供給が困難な場合があります。これに対して、Agilent 4210 MP-AES など



Agilent Technologies

のマイクロ波プラズマ原子発光分光分析計では、窒素ポンベを用いて、または窒素ジェネレータを使用して空気から抽出された窒素を使用して維持できる窒素ベースのプラズマを使用します。コストが高い可燃性のガスが不要となるため、FAAS と比べてコスト効率が高くより安全な分析を確実に実現できます。さらに、MP-AES のより高温のプラズマ励起源 (5000 K) は、FAAS よりも優れたマトリックス耐性、広い直線ダイナミックレンジ、より低い検出下限を実現することによって、アプリケーション範囲を拡張します。

4210 MP-AES は、直観的な MP Expert ソフトウェア、Easy Fit トーチ、完全に統合されたアドバンスドバルブシステム (AVS 4) の切り替えバルブを組み合わせて、機器のセットアップ、メソッド開発を簡素化し分析性能を向上させています。これらの革新的な特長により、サンプルの高速かつ正確な分析を確実にものにして、生産性およびデータ品質を向上させつつ同時に運用コストを低く維持しています。

このアプリケーションノートでは、AVS 4 切り替えバルブを装着した Agilent 4210 MP-AES による、乾式試金法で調製した地質サンプル中の金の分析について解説します。

実験方法

使用機器

すべての測定は、AVS 4 4 ポート切り替えバルブを完全に一体化した Agilent 4210 MP-AES と SPS 4 オートサンプラおよび加湿装置アクセサリとの構成により、実施されました。機器には 5 チャンネルペリスタルティックポンプを取り付け、より高速のサンプル取り込みに対応できるようにポンプチューブの構成の変更を可能にしました。サンプル導入システムは、Meinhard 製ネブライザ、シングルパスガラス製サイクロニクスプレーチャンバ、Easy Fit トーチで構成しました。一度配置すると、トーチをさらに調整する必要はありませんでした。

AVS 4 は図 1 に示すように、4210 MP-AES 装置のハードウェアに完全に一体化され、MP Expert ソフトウェアからコントロールでき最適なタイミングと使いやすさが実現されています。バルブは短時間で洗浄とサンプルを切り替えます。これにより、サンプル導入コンポーネントの高マトリックスサンプルへの曝露が最少に抑えられ、消耗品の寿命が延びます。

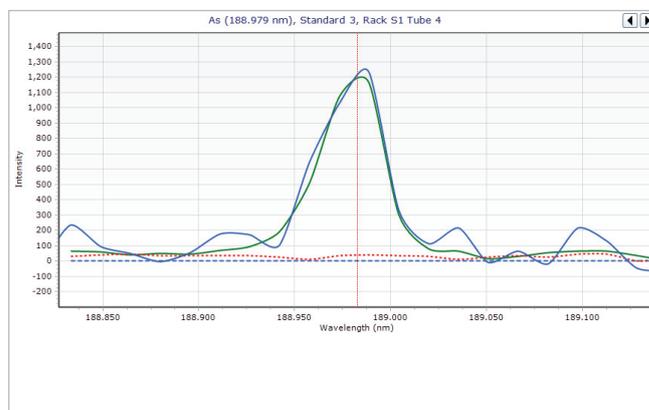


図 1. Agilent 4210 MP-AES と Agilent アドバンスドバルブシステム (AVS 4) の 4 ポート切り替えバルブ

表 1 と表 2 に、4210 MP-AES および AVS 4 切り替えバルブの操作パラメータを示します。読み取り時間は 1 秒に短縮し最大サンプルスループットを実現し、MP Expert ソフトウェアのネブライザ流量最適化ツールを使用して理想的なネブライザ流量を容易に決めることができました。他のすべてのメソッドパラメータはデフォルト設定を使用しました。

プラズマへのサンプル供給を高速化するために、オートサンプラプローブを通るサンプルの流量を「高速流量」コンセプトに基づいて増やしました。このコンセプトでは、オートサンプラからペリスタルティックポンプへのサンプル流量が増加します。ネブライザのオーバーロードなしにサンプル流量を増やすために、オートサンプララインの出口とサンプルペリスタルティックポンプチューブの入口との間に挿入した T ピースを用いてさらにサンプルペリスタルティックポンプチューブをシステムに導入しました。このため、サンプルは 1 本ではなく 2 本のサンプルペリスタルティックポンプチューブを通して流れることができます。一方のペリスタルティックポンプチューブは AVS 4 切り替えバルブに接続し (ネブライザにサンプルを流し)、もう一方は廃液ラインに接続し、サンプルによるネブライザのオーバーロードを防ぐことができました (図 2)。サンプルフローに 2 本のポンプチューブを使用することによって、サンプルの流量 (オートサンプラプローブを通して T ピースが挿入されているポイントまで) が増大し、これによりサンプル取り込み時間を 40 % 短縮できました。

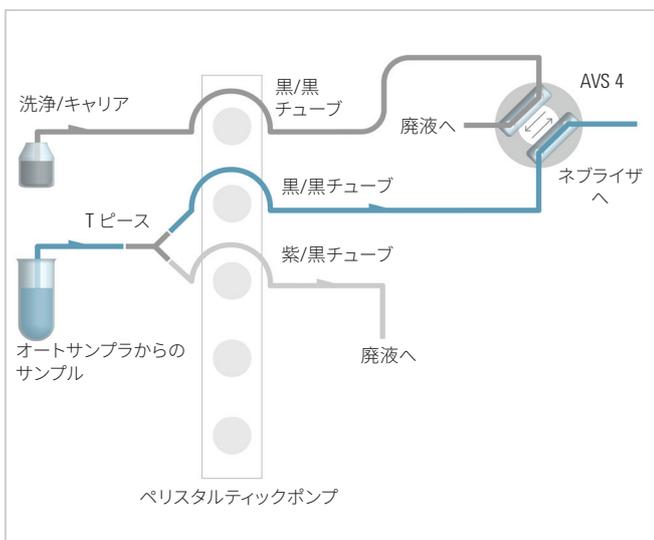


図 2. サンプル流量を増大する「高速流量」コンセプトのセットアップ

表 1. Agilent 4210 MP-AES とメソッドのパラメータ。

パラメータ	設定
元素	Au
波長 (nm)	267.595
読み取り時間 (秒)	1
繰り返し回数	3
ポンプスピード (rpm)	15
取り込みおよび洗浄時の高速ポンプ (rpm)	80
ネブライザ流量 (L/min)	0.85
観測位置 (mm)	0
ネブライザ	Meinhard
スプレーチャンバ	シングルパスガラス製 サイクロニック
トーチ	Easy Fit トーチ
サンプルポンプチューブ	黒/黒 (AVS 4 へ) 紫/黒 (廃液へ)
キャリアポンプチューブ	黒/黒
廃液ポンプチューブ	青/青
バックグラウンド補正	自動

表 2. Agilent AVS 4 の設定。

パラメータ	設定
取り込み遅延 (秒)	9
切り替え遅延 (秒)	7
洗浄時間 (秒)	5
安定化時間 (秒)	5

サンプルとサンプル前処理

この実験では、6 種類の地質サンプル、2 種類の金認証標準物質 (CRM)、顧客の参照物質 (RM) を使用しました。SL76 と Oxp116 (Rocklabs 社の参照物質、ニュージーランド) および BP-13 (市販されていない顧客の参照物質) です。すべてのサンプルと CRM は、第三者のラボで標準の乾式試金法の手順で調整されました。すべての CRM およびサンプルの前処理のために、超高純度の脱イオン水 (18 MΩ 抵抗、Millipore 社) と分析グレードの塩酸 (37 % m/v、発煙性) および硝酸 (69% m/v) を使用しました。すべての溶液の最終酸濃度は、30 % 王水としました。

2.5、5、10、20、50、100 mg/L の標準溶液は、1000 mg/L Au 単元素標準から調整しました。標準溶液はまた、30 % (v/v) の王水で調整しました。

キャリブレーションの直線性

Au 267.595 nm を 1 ppm から 100 ppm までキャリブレーションし、相関係数は 0.999 以上でした。この広いダイナミックレンジのために、サンプルの希釈や再分析に時間をかけずに、地質サンプル中の 1 ppm から 60 ppm を超える Au を測定することができました。

結果と考察

メソッド検出下限

40 CFR 136 Appendix B に基づいて、メソッド検出下限 (MDL) を求めました [1]。150 µg/L 標準溶液でキャリブレーションした後、150 µg/L 溶液の 10 回の繰り返し分析で読み取った測定値の平均標準偏差を 3 倍し、その値を MDL としました。MDL は 2 種類の異なる機器で 3 回求め、合計 6 回測定しました。表 3 に、6 回の MDL の測定値の平均を示します。

表 3. Au 267.595 nm の Agilent 4210 MP-AES メソッド検出下限。

元素/波長 (nm)	平均 MDL (µg/L)、n = 6
Au 267.595	7.2

参照物質の回収率

メソッドを検証するために、さまざまなサンプルおよび CRM を 4210 MP-AES を使用して 3 回繰り返して分析しました。表 4 に、平均の Au の値を、FAAS 分析の結果と比較して、また、3 つの CRM については認証値 (溶液での) とともに示します。FAAS と MP-AES で得られた結果には大きな違いは見られず、CRM 回収率は認証値の ±10 % 以内でした。

AVS 4 切り替えバルブを使用してポンプチューブのセットアップを変更し、メソッドを最適化して 1 サンプルあたりの分析時間を 30 秒以内にしました。

長期的な安定性

4210 MP-AES の長期的な安定性を実証するために、3 種類の乾式試金法サンプルと 1 種類の CRM を再校正や再検量することなく 3 時間連続して測定しました。

図 4 に、10 サンプルすべてで測定されたサンプルと CRM の安定性をプロットで示しています。すべてのサンプルが長期的に優れた精度があることを実証し、3 時間にわたる分析で RSD (%) は 2 % 未満でした (表 5)。これは、今回の分析のために AVS 4 切り替えバルブを装着した 4210 MP-AES の信頼性と安定性が優れていることを示しています。

表 4. MP-AES と FAAS で得られた溶液中のサンプルと CRM の Au 回収率の結果比較。

サンプル/参照物質	金の認証値 (mg/L)	FAAS での測定値 (mg/L)	FAAS での回収率 (%)	MP-AES での測定値 (mg/L)	MP-AES での回収率 (%)	FAAS と MP-AES の結果の差 (%)
サンプル 1	-	4.180	-	4.495	-	8 %
サンプル 2	-	1.089	-	1.157	-	6 %
サンプル 3	-	17.19	-	17.87	-	4 %
サンプル 4	-	62.80	-	62.76	-	0 %
サンプル 5	-	28.18	-	28.90	-	3 %
サンプル 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 %
OxP116	44.85	44.99	100	44.95	100	0 %

AVS 4 は取り込みおよび洗浄中にサンプルをサンプル導入システムから切り離し、サンプルに存在するマトリックスへの曝露を最少に抑え、その結果、ネブライザ、スプレーチャンバ、トーチのような消耗品の寿命を延ばします。これは、消耗品を交換する必要が発生する前に、地質分解物のようなより高いマトリックスサンプルを分析でき、機器の運用コストを低減することを意味しています。

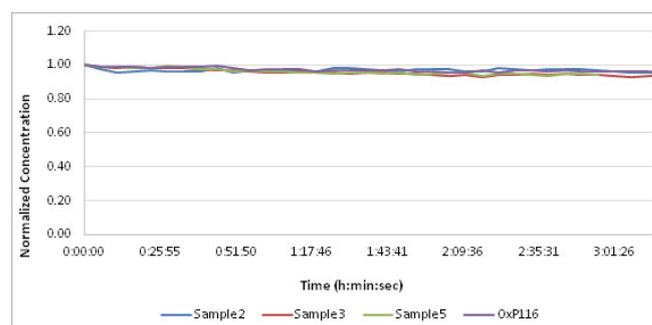


図 4. 3 時間にわたって測定した地質サンプル中の Au の正規化後の濃度。

表 5. 長期安定性を示す 4 種類の地質サンプル中の Au の RSD (%) 結果。

溶液	平均濃度 (mg/L)	3 時間の RSD (%)
サンプル 2	1.171	0.9
サンプル 3	17.21	1.9
サンプル 5	28.27	1.8
OxP116	44.53	1.3

結論

Agilent 4210 MP-AES は、地質サンプル中の Au を分析するための FAAS の代替えとなる、性能、安全性、コスト効率の高いシステムです。今回の実験では、使いやすい AVS 4 スイッチングバルブシステムにより、高マトリックスの乾式試金サンプルへのサンプル導入コンポーネントの曝露を最少に抑えることにより、地質サンプルのルーチン分析を実施するラボにおける長期的なコスト削減ができることを示しました。

4210 MP-AES に AVS 4 切り替えバルブを装着することで以下のことが示されました。

- 1 サンプルあたり 30 秒未満の分析時間での高速分析能力を実現。
- 広い直線ダイナミックレンジが、希釈に時間をかけずに、広濃度範囲にわたっての Au 測定を実現。
- 7.2 ppb のメソッド検出下限と認証値 $\pm 10\%$ 以内の CRM 回収率での高い分析性能を実現。
- 分析したすべてのサンプルと CRM について FAAS で測定した濃度の 10% 以内の濃度で測定。
- 4 種類の異なるサンプルについて 3 時間にわたる長期安定性試験で 2% 未満の RSD (%) で実現。

参考文献

1. US Environmental Protection Agency, 40 CFR Appendix B to Part 136 - Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit-Revision 1.11, July 2011, <https://www.gpo.gov/fdsys/granule/CFR-2011-title40-vol23/CFR-2011-title40-vol23-part136-appB/content-detail.html>

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, September 1 2016

5991-7103JAJP



Agilent Technologies