



Herausforderung

Nachweisstarke Analyse von Spurenelementen und präzise Bestimmung von Hauptelementen in Aufschlüssen von Lithiumerz-Proben

Lösung

Hochauflösendes ICP-OES mit DualView PLUS-Option bietet einen erweiterten linearen dynamischen Bereich vom sub-ppb- bis zum %-Bereich

Zielpublikum

Bergbau- oder Explorationsunternehmen, die daran interessiert sind, den Lithiumgehalt ihrer Erzproben für kommerzielle Zwecke zu bestimmen

Analyse von Lithiumerzen mit HR ICP-OES

Einleitung

Bei der Herstellung von umweltfreundlichen Energiespeichern wie Lithium-Ionen-Batterien spielt Lithium eine entscheidende Rolle. Infolgedessen ist die weltweite Nachfrage nach Lithium gestiegen. In der von der Europäischen Kommission für die Europäische Union veröffentlichten Liste der kritischen Rohstoffe wurde Lithium im Jahr 2020 offiziell aufgenommen. Solelagerstätten aus Salaren oder geothermischen Feldern beherbergen die wichtigsten Lithiumressourcen weltweit, aber auch Tone, Granite und granitverwandte Pegmatite sind wichtige Quellen. Obwohl Salarlagerstätten die größten Lithiumreserven enthalten, sind lithiumreiche Mineralkonzentrate aus Pegmatiten aufgrund ihres höheren Gehalts und der niedrigeren Produktionskosten derzeit die wichtigste Quelle für die Lithiumproduktion^[1]. Um an das Lithium zu gelangen und es in industrielle Verbindungen umzuwandeln, müssen diese Mineralien verarbeitet werden. Vor der Verarbeitung ist es jedoch entscheidend, die Haupt- und Nebenbestandteile der lithiumhaltigen geologischen Materialien zu

charakterisieren. Wenngleich der Lithiumgehalt von größter Bedeutung ist, bestimmen das Vorhandensein und die Konzentration anderer Elemente die Qualität und das darauf abgestimmte Verarbeitungsverfahren.

Traditionelle Explorationsmethoden beruhen auf der Identifizierung von geologischen Merkmalen, die auf Mineralvorkommen hinweisen. Während diese Methoden bei der Ermittlung vieler Mineralvorkommen erfolgreich waren, sind sie bei Lithiumvorkommen weniger effektiv, da Lithium in der Erdkruste weiter verbreitet ist und nicht mit bestimmten geologischen Formationen in Verbindung gebracht werden kann. Heutzutage umfasst die Lithiumexploration die Analyse auf sogenannte Pathfinder-Elemente, d. h. bestimmte Elemente in der Erdkruste, die auf Lithiumlagerstätten hinweisen. Diese Elemente sind z. B. Beryllium, Rubidium, Cäsium und Tantal^[2,3]. Pathfinder-Elemente bieten ein effektiveres Explorationsinstrument für Lithiumvorkommen, da sie auf der Verteilung von Elementen beruhen, die dem Lithium chemisch ähnlich sind. Dadurch können Gebiete ermittelt werden, die mit

höherer Wahrscheinlichkeit Lithiumvorkommen enthalten, auch wenn sie nicht die geologischen Merkmale aufweisen, die typischerweise mit Mineralvorkommen in Verbindung gebracht werden. Herkömmliche Explorationsmethoden können teuer und zeitaufwändig sein und erfordern umfangreiche Bohrungen und Analysen. Andererseits kann der Ansatz der Pathfinder-Elemente durch die Analyse von Boden- und Gesteinsproben schneller und kostengünstiger durchgeführt werden.

Kürzlich wurden chinesische Standardmethoden für die Analyse von Lithiumerz entwickelt, die in der Reihe YS/T 509 zusammengefasst sind. Diese Normen behandeln hauptsächlich die verschiedenen Probenvorbereitungsverfahren (Schmelzaufschluss, Säureaufschluss auf einer Heizplatte) für jedes zu analysierende Element (z. B. Be, Ca, Cs, Fe, Li, Rb, Mn) und empfehlen drei verschiedene Techniken für die Analyse

der Proben – Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie, Photometrie und Komplexierung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). Sollen alle Analyten nach diesen Normen im Lithiumerz bestimmt werden, kann dies sehr zeitaufwändig und ineffizient sein. Ziel der hier vorgestellten Applikationsschrift ist es, das gesamte Verfahren für die Analyse von Haupt- und Spurenelementen in Lithiumerzproben zu vereinfachen und zu beschleunigen, indem alternative Probenvorbereitungen als die in der YS/T 509-Reihe genannten untersucht und Analysen mit dem PlasmaQuant 9100 ICP-OES durchgeführt werden. Dieser Ansatz macht sich die Multielementfähigkeit eines ICP-OES zunutze und reduziert die Komplexität des Messprozesses. Darüber hinaus wurde das Mikrowellenaufschlusssystem speedwave XPERT eingesetzt, wodurch die Gesamtzeit und die für die Probenvorbereitung benötigten Säuremengen reduziert werden können.

Material und Methoden

Probenvorbereitung

Alle Laborgeräte wurden zuvor mit deionisiertem (DI) Wasser aus einem PURELAB-System (18,2 MΩ cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England) gereinigt und es wurden Chemikalien von analytischer Reinheit verwendet. Um die Anwendbarkeit und Genauigkeit der entwickelten Methode zu überprüfen, wurden drei zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) verwendet: OREAS 750 (Pegmatid-Lithium-Erz), OREAS 753 (Pegmatid-Lithium-Erz), OREAS 999 (Spodumen-Konzentrat). Die Proben wurden in zwei unabhängigen Replikaten pro Aufschlussverfahren vorbereitet.

Verfahren A (ohne HF-Komplexierung): Ungefähr 0,1 g von jedem Duplikat (0,0001 mg) wurden in ein Aufschlussgefäß (DAK100) eingewogen. Anschließend wurden 4 (± 0,1) ml konz. H₂SO₄, 2 (± 0,1) ml konz. HF, 1 (± 0,1) ml konz. HCl und 2 (± 0,1) ml konz. HNO₃ zugegeben. Das Gemisch wurde sorgfältig geschwenkt und mindestens 15 Minuten lang stehen gelassen, bevor das Gefäß verschlossen wurde. Im Anschluss wurde schrittweise erhitzt (210 °C für 10 min (Rampe 5 min), 230 °C für 10 min (Rampe 2 min), 240 °C für 30 min (Rampe 2 min)) in einem speedwave XPERT-Mikrowellenaufschlusssystem. Nach Abkühlung der Gefäße auf Raumtemperatur (RT) wurden die Lösungen jeweils in ein graduiertes Polypropylenröhrchen überführt, mit DI-Wasser auf 50 ml aufgefüllt und zentrifugiert (1125xg, 5 min). Die resultierenden klaren Lösungen der beiden unabhängigen Replikate wurden direkt zur Analyse verwendet. Verfahren B (mit HF-Komplexierung): Nach dem ersten Aufschlussschritt und Abkühlung auf RT wurden die Gefäße geöffnet, 10 ml einer gesättigten H₃BO₃-Lösung zugegeben und die Komplexierung von freiem HF

wurde bei 180 °C durchgeführt (10 min, Rampe 5 min). Nach erneutem Abkühlen der Gefäße auf RT, wurden die Lösungen in ein graduiertes Polypropylenröhrchen überführt, mit DI-Wasser auf 50 ml aufgefüllt und zentrifugiert (1125 xg, 5 min). Die Überstände der Duplikate wurden direkt zur Analyse verwendet. Die Langzeitstabilität wurde durch die Analyse von Standardlösungen zur Qualitätskontrolle (QC) nach jeweils 10 Proben untersucht. Die dazwischen gemessenen Proben bestanden aus einer künstlich hergestellten Lösung mit Lithiumerzmatrix. Diese Lösung wurde in 1 % (v/v) HNO₃ aus Einzelelement-Standardlösungen hergestellt und enthielt die folgenden Analyt-Konzentrationen: 5 mg/L (P), 20 mg/L (Ca), 25 mg/L (Fe, K, Li), 50 mg/L (Mg, Mn, Na, Si), 150 mg/L (Al).

Kalibrierung

Die Quantifizierung erfolgte anhand externer Kalibrierkurven. Die Kalibrierbereiche wurden auf der Grundlage des erwarteten Konzentrationsbereichs der Analyten ausgewählt. Für jedes Element wurden mindestens drei Kalibrierstandards verwendet, wie in Tabelle 1 beschrieben. Ausgewählte Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die Multielement-Stammlösungen wurden unter Verwendung von Einzel- und Multielement-Standardlösungen (Merck, Sigma-Aldrich) und durch serielle Volumen/Volumen-verdünnung in Polypropylenröhrchen hergestellt. Blindlösung, Kalibrier- und QC-Standards (siehe Tabelle 1) wurden in 1 % (v/v) HNO₃ hergestellt. Die QC-Standards wurden aus einer weiteren unabhängigen Multielement-Stammlösung angesetzt.

Tabelle 1: Konzentration (mg/l) der Kalibrierungs- und Qualitätskontrollstandards (OK)

Element	As, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cs, Ga, Nb, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, V, W	Al	Ca, Fe, K, Li, Mn	Mg, Na	P
Kal. 0	0	0	0	0	-
Std. 1	0,01	-	-	-	-
Std. 2	0,10	-	-	-	-
Std. 3	1,0	-	-	-	-
Std. 4	-	-	2,5	2,5	-
Std. 5	-	-	10	10	-
Std. 6	-	50	25	25	-
Std. 7	-	100	50	50	-
Std. 8	-	200	-	100	-
Std. 9	-	-	-	-	1,0
Std. 10	-	-	-	-	2,5
Std. 11	-	-	-	-	5,0
QC Std. 1	0,25	-	-	-	0,25
QC Std. 2	-	50	25	25	-

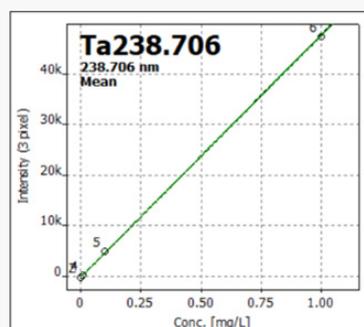
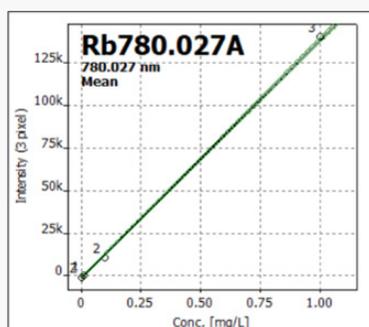
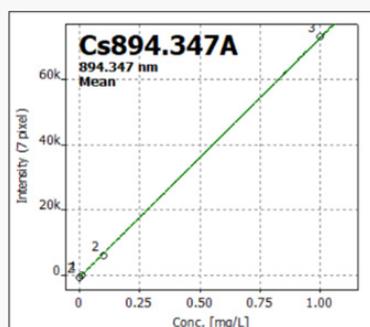
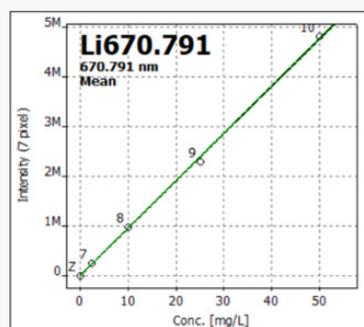
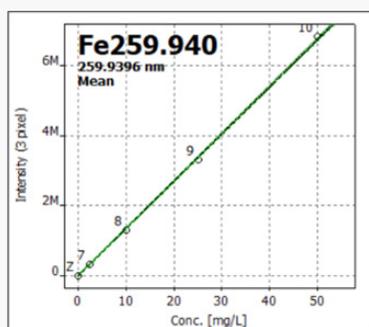
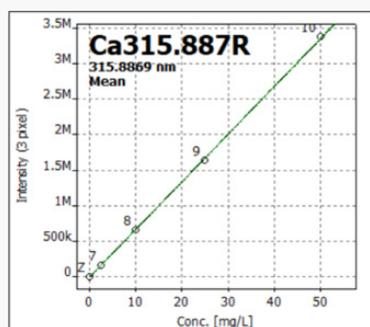


Abbildung 1: Ausgewählte Kalibrierkurven

Geräteeinstellung

Die Analyse wurde mit einem PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES durchgeführt. Die Komponenten für die Probenezufuhr wurden im Hinblick auf eine hohe Empfindlichkeit für Spurenelemente in Proben mit hoher Matrixlast und gleichzeitige Resistenz gegenüber Flusssäure ausgewählt.

Um optimale Bedingungen für die Bestimmung von Spuren sowie Mineralien zu gewährleisten, wurden verschiedene Plasmabetrachtungsmodi (axial, radial und radial PLUS) angewendet.

Zudem wurde der Probengeber ASX-560 von Teledyne CETAC verwendet. Details zu Einstellungen und Komponenten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Geräteeinstellung

Parameter	Spezifikation
RF-Leistung	1.250 W
Plasmagasfluss	13 l/min
Hilfsgasfluss	0,5l/min
Zerstäubergasfluss	0,6 l/min
Zerstäuber	Parallelpfadzerstäuber, 1,0 ml/min, PFA
Sprühkammer	Zyklon-Sprühkammer, 50 ml, PTFE
Äußeres Rohr/inneres Rohr	Syalon/Aluminiumoxid
Injektor	Aluminiumoxid, ID: 2 mm
Pumpschlauch Probe	PVC (schwarz/schwarz)
Pumprate Probe	1,0 ml/min
Pumprate Schnelllauf	5,0 ml/min
Messverzögerung/Spülzeit	60 s/30 s
Fackelposition	0 mm

Methode und Auswerteparameter

Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integrations-modus	Messzeit [s]	Auswertung			
					Anzahl der Pixel	Grundlinien-anpassung	Polyn. grad	Korrektur
Al	396,152	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
As	188,979	axial	Peak	5	3	ABC ¹	auto	-
Be	313,042	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Bi	223,061	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Ca	315,887	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Co	228,615	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Cr	267,716	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Cs	894,347	axial	Peak	3	7	statisch	auto	-
Fe	259,940	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Ga	294,364	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
K	766,491	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Li	670,791	radial PLUS ²	Peak	1	7	ABC ¹	auto	-
Mg	285,213	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Mn	293,931	radial PLUS ²	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Na	589,592	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-

Fortsetzung von Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integrationsmodus	Messzeit [s]	Auswertung			
					Anzahl der Pixel	Grundlinienanpassung	Polyn. grad	Korrektur
Nb	269,706	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Ni	231,604	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
P	213,618	axial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Rb	780,027	axial	Peak	5	3	statisch	auto	-
Sb	217,581	axial	Peak	5	3	ABC ¹	auto	-
Sn	189,927	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Sr	407,771	radial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Ta	238,706	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Ti	334,941	axial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
Tl	190,796	axial	Peak	5	3	ABC ¹	auto	-
V	292,401	axial	Peak	1	3	ABC ¹	auto	-
W	207,911	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-

¹ Automatische Basislinienkorrektur² Zusätzlicher Schwächungsmodus zur Erweiterung des linearen dynamischen Bereiches

Ergebnisse und Diskussion

Gemäß ISO 11885 werden die Nachweisgrenzen (NWG) nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{NWG} = 3 s_0$$

wobei s_0 die Standardabweichung der ausreißerfreien Ergebnisse von mindestens 3 Messungen eines Reagenzienleerwertes ist. Die geräte- und methodenspezifischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NWG/BG), welche bereits den Verdünnungsfaktor durch den Probenaufschluss berücksichtigen, sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Instrumentelle und methodenspezifische Nachweis- (NWG) und Quantifizierungsgrenzen (BG)

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Gerät [$\mu\text{g/l}$]		Methode [mg/kg]	
			NWG	BG	NWG	BG
Al	396,152	radial	4,16	12,50	2,08	6,25
As	188,979	axial	3,06	9,20	1,53	4,60
Be	313,042	radial	0,20	0,60	0,10	0,30
Bi	223,061	axial	3,71	11,10	1,85	5,55
Ca	315,887	radial	2,04	6,10	1,02	3,05
Co	228,615	axial	0,25	0,80	0,13	0,40
Cr	267,716	axial	0,12	0,40	0,06	0,20
Cs	894,347	axial	7,16	21,50	3,58	10,75
Fe	259,940	radial	0,55	1,70	0,28	0,85
Ga	294,364	axial	1,58	4,70	0,79	2,35

Fortsetzung von Tabelle 4: Instrumentelle und methodenspezifische Nachweis- (NWG) und Quantifizierungsgrenzen (BG)

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Gerät [$\mu\text{g/l}$]		Methode [mg/kg]	
			NWG	BG	NWG	BG
K	766,491	radial	28,12	84,40	14,06	42,20
Li	670,791	radial PLUS	0,90	2,70	0,45	1,35
Mg	285,213	radial	0,52	1,60	0,26	0,80
Mn	293,931	radial PLUS	2,45	7,30	1,22	3,65
Na	589,592	radial	5,14	15,40	2,57	7,70
Nb	269,706	axial	0,58	1,80	0,29	0,90
Ni	231,604	axial	0,71	2,10	0,36	1,05
P	213,618	axial	7,69	23,10	3,84	11,55
Rb	780,027	axial	0,74	2,20	0,37	1,10
Sb	217,581	axial	6,72	20,10	3,36	10,05
Sn	189,927	axial	1,49	4,50	0,75	2,25
Sr	407,771	radial	0,01	0,02	0,00	0,01
Ta	238,706	axial	4,42	13,30	2,21	6,65
Ti	334,941	axial	0,07	0,20	0,03	0,10
Tl	190,796	axial	2,10	6,30	1,05	3,15
V	292,401	axial	0,19	0,60	0,09	0,30
W	207,911	axial	2,20	6,60	1,10	3,30

Die Analyse von drei zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) diente der Methodenentwicklung und -validierung. Zudem zeigen die Wiederfindungen in den Proben, welches der beiden Aufschlussverfahren für welches Element am besten geeignet ist. In der YS/T 509-Serie wird der Säureaufschluss auf einer Heizplatte mit HF und H_2SO_4 durchgeführt. Dieser Ansatz wurde angepasst auf das Mikrowellensystem und um zusätzliche Säuren erweitert, um alle Analyten ausreichend in der Lösung zu stabilisieren. Da Lithiumerze u. a. Siliziumdioxid, Aluminium und weitere verschiedene Oxide enthalten, ist ein Aufschluss mit unterschiedlichen Mischungen von Schwefel-, Flusssäure und Salzsäure erforderlich, in einigen Fällen auch ein zusätzlicher Komplexierungsschritt mit Borsäure.

Die Probenvorbereitungsprozedur kann zu schwer löslichen Niederschlägen führen. Daher wurde untersucht, ob ein zusätzlicher Komplexierungsschritt erforderlich ist. Tabelle 5 zeigt die zertifizierten Werte und Wiederfindungen der einzelnen Elemente in Abhängigkeit von dem Aufschlussverfahren, bei dem der Komplexierungsschritt mit Flusssäure durchgeführt (Verfahren B) oder weggelassen wurde (Verfahren A).

Tabelle 5: Vergleich der Referenzwerte mit den Wiederfindungen in den Proben nach dem Probenvorbereitungsverfahren ohne (Verfahren A) und mit (Verfahren B) Borsäurekomplexierungsschritt

Element	OREAS 750			OREAS 753			OREAS 999		
	Zertifiziert [mg/kg]	Wiederfindung Verf. A [%]	Wiederfindung Verf. B [%]	Zertifiziert [mg/kg]	Wiederfindung Verf. A [%]	Wiederfindung Verf. B [%]	Zertifiziert [mg/kg]	Wiederfindung Verf. A [%]	Wiederfindung Verf. B [%]
Al	54.200	<u>63</u>	93	82.200	<u>28</u>	100	107.700	<u>21</u>	103
As	13,3	102	<u>158*</u>	5,33	99	<u>214*</u>	5,36	111	<u>222*</u>
Be	37,6	106	98	118	93	103	49,8	88	99
Bi	1,00	<NWG	<NWG	2,2	<BG	<BG	2,11	<BG	<BG
Ca	8.280	<u>74</u>	95	1.130	<u>22</u>	108	4.500	<u>32</u>	96
Co	3,99	117	103	0,96	92	94	4,95	91	94
Cr	27,6	98	104	20,8	94	109	81	105	104
Cs	22,6	95	108	64	74	102	88	71	117
Fe	16.700	95	92	8.390	89	97	16.200	91	94
Ga	13	110	270*	16,1	102	252*	82	105	135*
K	16.900	94	93	19.300	88	102	5.000	56	99
Li	2320	86	73	9.850	96	95	26.500	94	88
Mg	3150	22	97	110	12	102	4.100	9	98
Mn	380	97	92	740	98	102	1430	99	97
Na	15.300	95	91	21.600	89	90	6.930	83	94
Nb	21,3	101	100	36,3	97	95	75	93	92
Ni	11,4	105	90	10,8	106	89	47,5	103	94
P	700	105	92	1.110	105	95	160	101	93
Rb	254	51	97	612	97	110	-	-	-
Sb	0,42	<NWG	<NWG	0,27	<BG	<BG	1,11	<BG	<BG
Sn	25,2	90	103	84	97	99	63	93	103
Sr	74	69	99	25,5	11	105	16,9	40	111
Ta	9,78	101	100	20	105	98	49	92	87
Ti	1.580	93	91	40	79	79	340	95	95
Tl	1,45	<MLQ	<MLQ	3,67	<MLQ	<MLQ	4,26	<MLQ	<MLQ
V	26,4	101	111*	1,16	103	315*	14,8	94	110*
W	5,46	92	72	5,62	94	81	6,97	93	72

* Überbefund des Analyten durch spektrale Störungen (H₃BO₃-Matrix)

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass es für viele der gemessenen Analyten unerheblich ist, welches der beiden Verfahren zur Probenvorbereitung verwendet wird. Bei Al, As, Ca, Cs, Ga, Mg, Sr, V und W gibt es größere Abweichungen in der Wiederfindung zwischen den beiden Methoden. Während für die großen Unterschiede bei As, Ga und V spektrale Interferenzen (bedingt durch die H₃BO₃-Matrix) verantwortlich sind, zeigt sich bei den Elementen der I- und II-Hauptgruppe sowie bei Al, dass das Verfahren mit Komplexierung der Flusssäure deutlich bessere Wiederfindungen liefert.

Dies lässt sich teilweise dadurch erklären, dass der Komplexierungsschritt die Bildung von unlöslichen Fluorid ausfällungen (z. B. Al, Ca und Mg) verhindert.

Außerdem hängt die Stabilität bestimmter Elemente (z. B. W) in Lösung stark von der Verfügbarkeit von Fluorid-Ionen ab. Wählt man für das jeweilige Element die geeignetere der beiden Methoden, lassen sich für die meisten Elemente Wiederfindungen zwischen 86 und 111 % erzielen. Da die Konzentration einiger Spurenelemente in den Referenzmaterialien unter der methodenspezifischen Bestimmungsgrenze lag, wurde eine Probe (OREAS 750, ohne HF-Komplexierung) mit einer niedrigen Analytkonzentration (0,1 mg/l) dotiert, um die Genauigkeit und Anwendbarkeit der Gesamtmethode zu überprüfen. Zusätzlich wurde getestet, ob mögliche Matrixeffekte die Signalintensität der Pathfinder-Elemente beeinflussen.

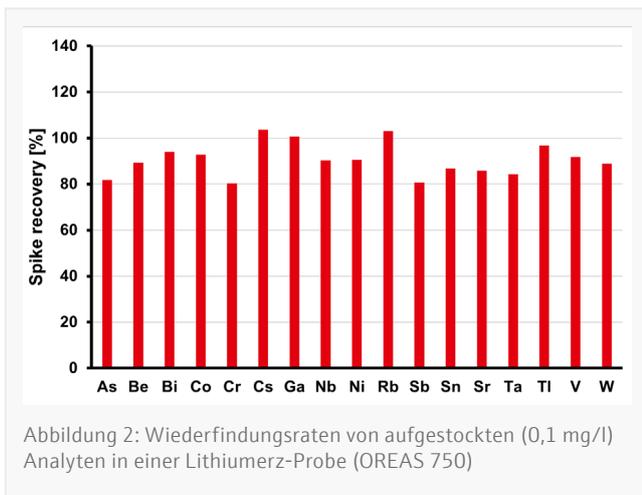


Abbildung 2: Wiederfindungsraten von aufgestockten (0,1 mg/l) Analyten in einer Lithiumerz-Probe (OREAS 750)

Standardverfahren, wie die EN ISO 11885, geben an, dass die Wiederfindung der aufgestockten Analytkonzentration innerhalb von ± 20 % des der Probe zugesetzten Konzentrationsäquivalents liegen muss. Abbildung 2 zeigt die Wiederfindungsraten der Analyten, die alle innerhalb eines Bereichs von ± 20 % lagen, was die Anwendbarkeit der Methode für die Bestimmung von Pathfinder-Elementen in den unverdünnten Aufschlusslösungen der Erzproben bei niedrigen Konzentrationen demonstriert. Die Langzeitstabilität wurde untersucht, indem die Ergebnisse der QC-Standardtests zwölf Stunden lang überwacht wurden. Dies führte zu Wiederfindungen im Bereich von ± 10 % (siehe Abbildung 3). Relative Standardabweichungen von weniger als 6,2 % deuten auf eine äußerst stabile Analyseleistung des Geräts während der 12-stündigen Messung hin.

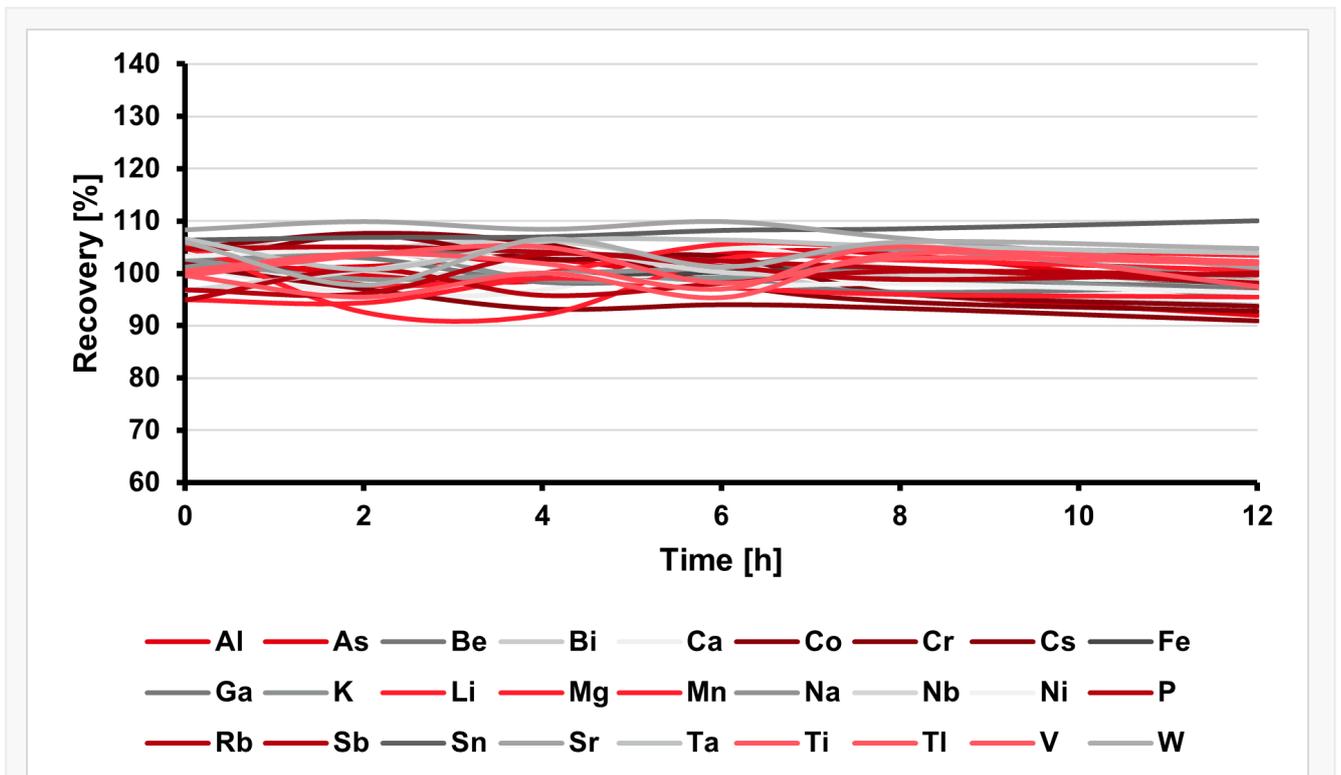
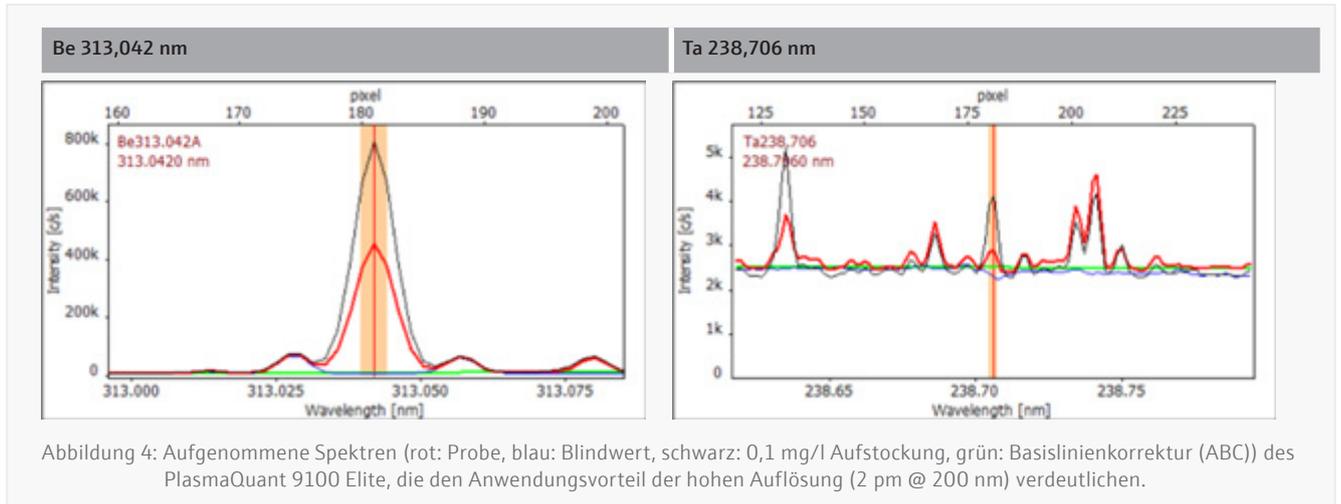


Abbildung 3: Prozentuale Wiederfindungen der Analyten während einer 12-Stunden-Sequenz. Die RSD-Werte betragen für alle Elemente ≤ 6,2 %.

Die Quantifizierung von Spurenelementen in geologischen Materialien mittels ICP-OES ist eine der anspruchsvollsten Analyseroutinen. Die hohen Matrixgehalte der aufgeschlossenen Proben, die oft große Mengen an Tonerde, Eisen und Siliziumdioxid, Schwefel und refraktären Metallen usw. enthalten, erfordern eine außergewöhnliche Robustheit des Plasmas. Dies gilt insbesondere dann, wenn Spuren von Pathfinder-Elementen nachzuweisen sind und gleichzeitig eine Probenverdünnung zu vermeiden ist. Die große Anzahl von Emissionslinien, die von Matrixelementen herrühren, erhöht die Komplexität, die nur durch eine hohe spektrale Auflösung bewältigt werden kann. Aufgrund der hohen Auflösung des PlasmaQuant 9100 Elite (2 pm @ 200 nm) können auch starke Interferenzen spektral aufgelöst werden (siehe Abbildung 4), was dazu führt, dass alle Zielelemente ohne weitere mathematische Korrekturalgorithmen analysiert werden können.



Zusammenfassung

Die vorgestellte Methode beschreibt die Verwendung eines hochempfindlichen und robusten HR ICP-OES in einer Standardkonfiguration für die Analyse von Lithiumerz-Proben. Die Validierung der Methode erfolgte durch die Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien sowie durch eine Langzeitstabilitätsmessung, welche die Eignung des PlasmaQuant 9100 ICP-OES-Systems für die Elementanalyse solcher Matrices demonstriert.

Die größte Herausforderung besteht in der Analyse von Elementen über einen breiten Konzentrationsbereich (niedrige $\mu\text{g/l}$ bis hohe mg/l) in einem einzigen Durchgang. Spurenelemente (z. B. Be, Cs, Rb und Ta) werden zusammen mit den Hauptelementen (z. B. Al, Fe, Li und Na) analysiert. Dies wurde mit der DualView PLUS-Funktion der PlasmaQuant 9100-Serie erfolgreich demonstriert. Neben den üblichen radialen und axialen Plasmabetrachtungsmodi bieten die axialen PLUS- und radialen PLUS-Modi weitere Optionen, die das Signal in der jeweiligen Betrachtungsrichtung abschwächen. Die beschriebene Methode nutzt die axiale, radiale und die abgeschwächte radiale Plasmabeobachtung, um in einem einzigen Messdurchgang hohe Gehalte an Hauptelementen sowie Spuren von Pathfinder- und Zielelementen zu messen. Dadurch entfällt die Durchführung mehrerer Verdünnungen, um den gesamten Konzentrationsbereich abzudecken. Dies ist insbesondere bei der Analyse einer



hohen Lithiumkonzentration hilfreich. Das Element kann in der unverdünnten Probe quantifiziert werden, ohne auf die empfindlichste und etablierteste analytische Linie bei 670 nm verzichten zu müssen. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Mikrowellenaufschluss für alle Elemente geeignet ist, was die Probenvorbereitung erheblich vereinfacht.

Je nach Analyten kann es von Vorteil sein, einen zusätzlichen Schritt für die Komplexierung der Flusssäure in das Aufschlussprotokoll aufzunehmen, um die Genauigkeit der Methode zu verbessern.

Es konnte gezeigt werden, dass die Anforderungen in Bezug auf Empfindlichkeit, Stabilität und Genauigkeit für die

Analyse von Erzproben auf Pathfinder- und Zielelementen mit dem vorgeschlagenen Aufbau erfüllt werden können. Die Verwendung der PlasmaQuant 9100-Serie für die Analyse und des speedwave XPERT-Mikrowellenaufschluss-Systems für die Probenvorbereitung ist eine hervorragende Kombination für die Routineanalyse von Lithiumerz-Proben.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 6: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösende ICP-OES
speedwave XPERT	819-5005000-2	Mikrowellen Druckaufschlussystem
HF KIT für PlasmaQuant 9000 und PlasmaQuant 9100 series	810-88007-0	HF Kit
Teledyne Cetac ASX 560	810-88015-0	Autosampler mit integrierter Spülstation
Teledyne Cetac ASXPress Plus	810-88120-0	Vollautomatisches und einfach zu installierendes 6-Port-Injektionsventil und Vakuumpumpeneinheit

Referenzen

- [1] Robert J. Bowell et. al.; Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources. Elements 2020; 16 (4): 259-264.
- [2] Balaram, V.; Sawant, S.S. Indicator Minerals, Pathfinder Elements, and Portable Analytical Instruments in Mineral Exploration Studies. Mineralien 2022, 12, 394.
- [3] Renata Barros et al., Controls on chemical evolution and rare element enrichment in crystallising albite-spodumene pegmatite and wallrocks: Constraints from mineral chemistry, Lithos, 352–353, 2020

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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: SaSp
de · 07/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: AdobeStock/Vavilen (S. 1)