

Вариации распределения микропримесей в пирротине Fe_{1-x}S в зависимости от параметров механической гомогенизации

А.М. Бахадур^{1,2*}, А.О. Климов³,
В.Д. Абрамова⁴, К.А. Кох³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

В данной работе представлены результаты по синтезу сульфидных стандартов на основе матрицы пирротина Fe_{0.91}S включающих 24 элемента (Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi) предназначенных для использования в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). Основное внимание уделено исследованию влияния таких параметров как длительность механического помола, диаметр лазерного пучка при измерениях и начальные концентрации примесей на распределение микроэлементов в материале. В результате установлено, что при 120 мин помола в сочетании с лазерным пучком диаметром 80 мкм удается достичь значений относительного стандартного отклонения (RSD) на уровне 10%, что соответствует рекомендациям для большинства элементов. При высоких концентрациях примесей значения RSD для большинства элементов ниже, однако материал становится более гетерогенным. В то же время при меньших концентрациях наблюдается улучшение гомогенности состава. Полученные данные демонстрируют эффективность механической гомогенизации для улучшения аналитической точности и воспроизводимости, что делает такие стандарты перспективными для анализа сложных сульфидных материалов в геохимии и материаловедении.

Ключевые слова: ЛА-ИСП-МС; сульфидные стандарты; пирротин; синтез; гомогенизация.

Пирротин Fe_{1-x}S құрамындағы микроқоспалар таралуының механикалық гомогенизация параметрлеріне тәуелділігі

А.М. Бахадур^{1,2*}, А.О. Климов³,
В.Д. Абрамова⁴, К.А. Кох³

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

³В.С. Соболев атындағы Геология және минералогия институты, Сібір бөлімшесі, РФА, Новосібір қ., Ресей

⁴Рудалы кен орындары геологиясы, петрография, минералогия және геохимия институты, РФА, Мәскеу қ., Ресей

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

Бұл жұмыста құрамында 24 элемент (Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi) бар пирротин матрицасы Fe_{0.91}S негізінде лазерлі абляция және индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ЛА-ИСП-МС) әдісінде қолдануға арналған синтезделген сульфидті стандарттардың нәтижелері ұсынылған. Негізгі назар механикалық ұнтақтау ұзақтығы, өлшеу кезінде лазерлік сәуле диаметрі және қоспалардың бастапқы концентрациясы сияқты параметрлердің материалдағы микроэлементтер таралуына әсерін зерттеуге аударылды. Нәтижелер көрсеткендей, 120 мин ұнтақтау және лазерлік сәуленің 80 мкм диаметрін қолдану арқылы салыстырмалы стандартты ауытқу (RSD) мәндерін 10% деңгейінде ұстап тұруға болады, бұл көптеген элементтер үшін ұсыныстарға сәйкес келеді. Қоспалардың жоғары концентрацияларында көптеген элементтер үшін RSD төмендейді, материалдың гетерогенді болады. Ал қоспалардың төмен концентрацияларында материалдың құрамдық біртектілігі жақсарды. Нәтижелер аналитикалық дәлдік пен қайталануды жақсарту үшін механикалық гомогенизацияның тиімділігін көрсетеді, бұл геохимия мен материалтануда күрделі сульфидті материалдарды талдау үшін осындай стандарттарды перспективті етеді.

Түйін сөздер: ЛА-ИСП-МС; сульфидті стандарттар; пирротин; синтез; гомогенизация.

Variations in the distribution of trace elements in pyrrhotite Fe_{1-x}S depending on the parameters of mechanical homogenization

A.M. Bakhadur^{1,2*}, A.O. Klimov³,
V.D. Abramova⁴, K.A. Kokh³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

³V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁴Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

This paper presents the results of the synthesis of sulfide standards based on the Fe_{0.91}S pyrrhotite matrix, including 24 elements (Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi) intended for use in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). The main attention is paid to the study of the influence of such parameters as the duration of mechanical milling, the laser beam diameter during measurements and the initial concentrations of impurities on the distribution of trace elements in the material. As a result, it was found that with 120 min of milling in combination with a laser beam of 80 μm diameter, it is possible to achieve relative standard deviation (RSD) values of 10%, which corresponds to the recommendations for most elements. At high impurity concentrations, the RSD values for most elements are lower, but the material becomes more heterogeneous. At the same time, at lower concentrations, an improvement in the homogeneity of the composition is observed. The data obtained demonstrates the effectiveness of mechanical homogenization for improving analytical accuracy and reproducibility, which makes such standards promising for the analysis of complex sulfide materials in geochemistry and materials science.

Keywords: LA-ICP-MS; sulfide standards; pyrrhotite; synthesis; homogenization.



Article (Статья)

Вариации распределения микропримесей в пирротине Fe_{1-x}S в зависимости от параметров механической гомогенизации

А.М. Бахадур^{1,2*} , А.О. Климов³, В.Д. Абрамова⁴, К.А. Кох³ 

¹Казакский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, 050040 г. Алматы, Казахстан

²Центр физико-химических методов исследования и анализа, ул. Толе би 96А, 050012 г. Алматы, Казахстан

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. ак. Коптюга 3, 630090 г. Новосибирск, Россия

⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, пер. Старомонетный 35с2, 119017 г. Москва, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

1. Введение

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) является высокочувствительным методом анализа широкого спектра материалов. Данный метод позволяет выявлять элементные и изотопные соотношения с пространственным разрешением до 5 мкм, что находит применение в геохимических исследованиях [1] и материаловедении [2,3]. Так, например, знание о распределении микроэлементов в рудных системах позволит детальнее изучить магматико-гидротермальные процессы и эволюцию земной коры [4,5]. А возможность точного анализа химического состава и картирования поверхности, открывает новые перспективы в изучении полупроводниковых материалов, биологических образцов, сплавов и т.д. [6].

Одним из преимуществ работы с ЛА-ИСП-МС является простота пробоподготовки, не требующей сложных и затратных химических процессов разложения пробы, благодаря чему можно достичь высокой производительности анализа. Однако, также, как и в жидкостном варианте ИСП-МС, для достижения высокоточной количественной оценки требуется использование образцов сравнения [7]. При этом, в ЛА-ИСП-МС ярко проявлен матричный эффект, который выражается в существенном возрастании ошибки метода из-за различия в составе по макрокомпонентам исследуемого образца и используемого стандарта. Еще более важное требование к

стандарту – гомогенность распределения микропримесей в матрице [8].

На сегодняшний день разработано множество образцов сравнения для оксидных и силикатных материалов. Проблема изготовления стандартного материала для сульфидных фаз до сих пор не решена полностью. Лабораторно приготовленные сульфиды могут содержать ограниченное количество элементов, иметь неоднородное распределение в составе матрицы с показателями относительного стандартного отклонения более 10%, либо в своей основе иметь матрицу нераспространенного состава [8,9].

Одна из важнейших стадий приготовления стандарта, это процесс распределения микропримесей в объеме вещества с использованием лабораторных шаровых мельниц для улучшения гомогенности состава [8,10]. Стоит отметить полное отсутствие информации о влиянии таких параметров как длительность перемалывания или концентрации элементов микропримесей на степень их гомогенного распределения.

В данной работе были синтезированы серии сульфидных образцов на основе пирротина $\text{Fe}_{0.91}\text{S}$, широко распространенного в природе минерала. Было изучено влияние концентрации микропримесей (24 элемента, в том числе, элементы платиновой группы) и длительности помола в вибрационной шаровой мельнице на степень гомогенности состава. Результаты исследования показали, что параметры механической гомогенизации играют

Received 25 Sep 2024; Received in revised form 16 Oct 2024; Accepted 01 Nov 2024; Available online 31 Dec 2024.

© 2024 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

важную роль в повышении равномерности распределения микрокомпонентов.

2. Эксперимент

На первом этапе был проведен синтез материала матрицы из элементарных компонентов путем прямого сплавления в вакуумированной кварцевой ампуле. Отжиг проводился в трубчатой печи с прецизионным температурным контролером ИТМ РПН-5 (Россия). Массы Fe и S (чистота 4N) были взяты в соответствии с составом Fe_{0.91}S. Смесь медленно нагревали, и затем проводили отжиг при температуре 800°C в течение 7 дней. Далее полученный слиток измельчался в агатовой ступке и проводился повторный отжиг. После окончания синтеза готовый матричный пирротин был измельчен в агатовой ступке.

Элементы микропримесей (Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi) были добавлены в порошок Fe_{0.91}S в элементарном виде. Были изготовлены две серии с концентрациями 50 и 100 ppm по каждому элементу. Полученные смеси гомогенизировались в шаровой мельнице (Fritsch Pulverisette 0, Германия) с бараном и шаром из карбида вольфрама в течение 30, 60, 90 и 120 мин. Далее порошки прессовались под давлением ~2кБар с последующим гомогенизирующим отжигом при 800°C в течение 9 дней в вакуумированных кварцевых ампулах. Стоит отметить, что при выбранной температуре образцы не подвергаются плавлению. По окончании отжига, таблетки заливались эпоксидной смолой (ArtEpoxy, Россия) с последующей полировкой при помощи алмазной пасты.

Фазовый состав полученных материалов исследовались при помощи рентгенофазового анализатора (дифрактометр TD3700 в геометрии Брэгга-Брентано, 1.54 Å). Микроскопические исследования проводились при помощи оптического микроскопа Carl Zeiss AxioScope A1 с цифровой камерой Canon PowerShot A 590.

Макроэлементный анализ осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия).

Гомогенность распределения микропримесей в полученных материалах исследовалась при помощи ЛА-ИСП-МС метода на квадрупольном масс-спектрометре Thermo Xseries с лазерной приставкой New Wave 213. Луч лазера имел диаметр в 40, 60 и 80 мкм с энергией в 5 Дж/см² и скоростью сканирования 10 мкм/с. В качестве газ-носителя использовался гелий (600 мл/мин). В качестве внешнего стандарта использовался стандарт UQAC FeS-1 (Университет Квебека, Канада) [11]. Обработка данных проводилась при помощи программы Iolite v2.5 с 57Fe в качестве внутреннего стандарта. Точность анализа оценивалась по значению относительного стандартного отклонения (RSD), рассчитаного из значения средней концентрации и ошибки измерения (2σ) для каждой линии сканирования.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что материал матрицы не содержит других фаз, кроме пирротина (рисунок 1а). По результатам энергодисперсионной спектроскопии фаза имеет состав Fe_{0.91}S и не содержит включений, обогащенных Fe или S, что говорит о том, что реакция синтеза прошла полностью (рисунок 1б).

Анализ гомогенности распределения микроэлементов в матрице проводился в несколько повторении. Сканирование поверхности проводилось линейно от центра таблетки к краям. При этом исследовалось влияние начальной концентрации микропримесей и длительности механической гомогенизации на распределение микропримесей. Для проверки гомогенности образцов на разных уровнях локальности измерения проводились с использованием размеров лазерного пучка 80, 60 и 40 мкм. Было выявлено, что каждый из этих параметров влияет на степень гомогенности микропримесей в образце.

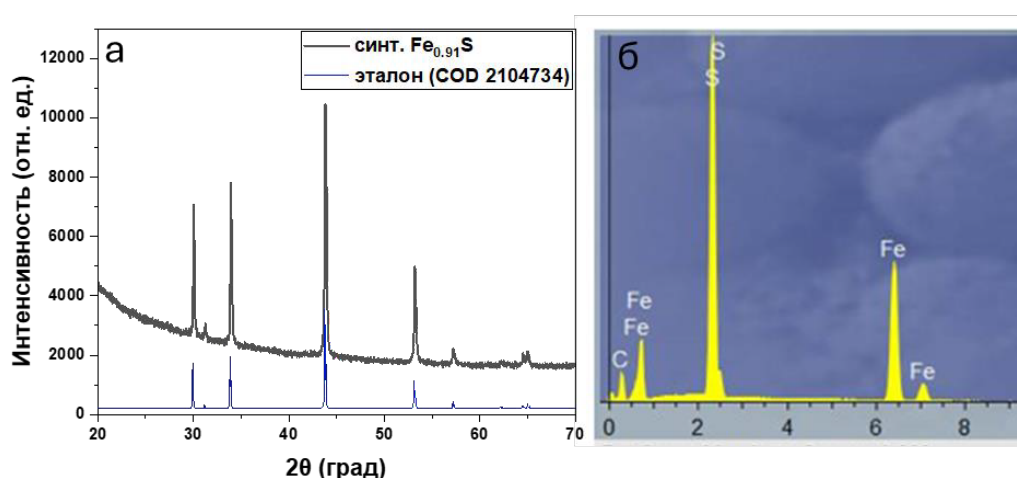


Рисунок 1 – Дифрактограмма (а) и энергодисперсионный спектр (б) синтезированного образца Fe_{0.91}S

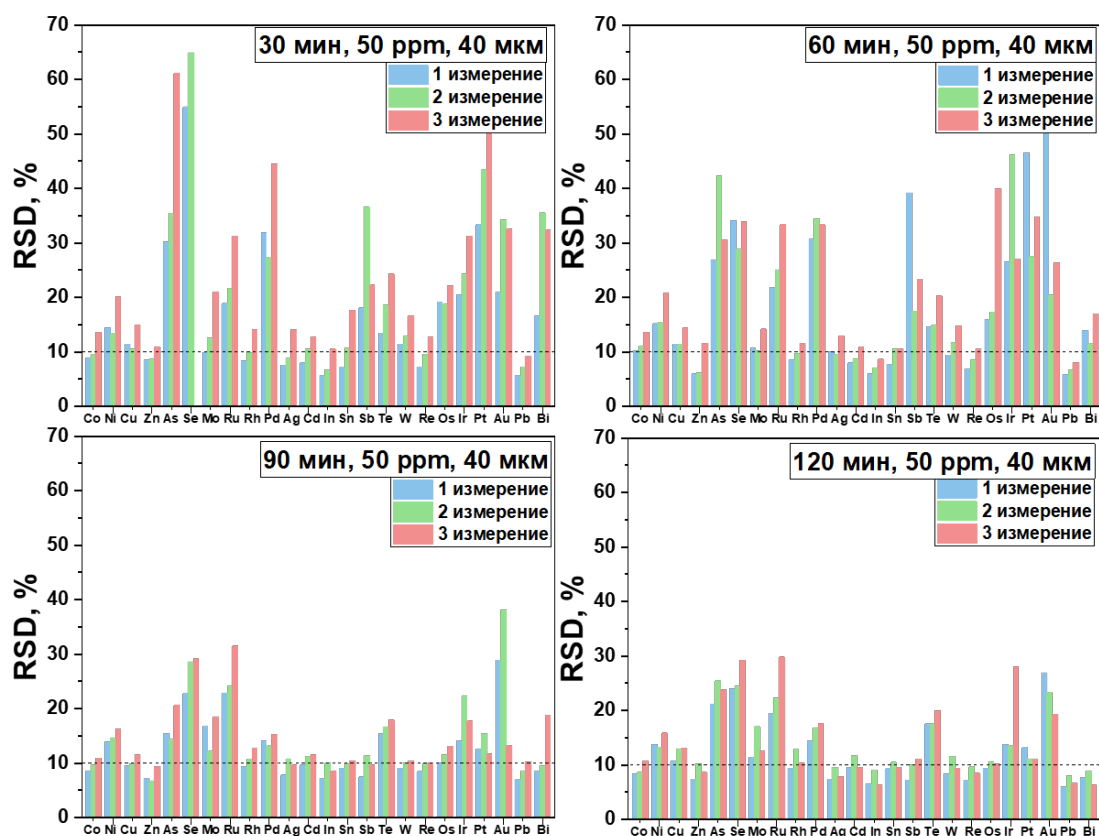


Рисунок 2 – Данные RSD по элементам в трех повторениях для образцов, гомогенизированных от 30 до 120 мин

Этап перемалывания матрицы с элементами примесей является логичным и, как показывают литературные данные, эффективным способом гомогенизации сульфидных мульти-элементных стандартов. Считается, что измельчение порошка в мельнице улучшает распределение элементов в пробе. Тем не менее, необходимо подбирать оптимальный режим, так как при определенных условиях частицы сульфидов могут начать агломерироваться в крупные зерна за счет своей пластичности [8].

На рисунке 2 представлены графики с данными RSD по элементам для образцов с концентрацией в 50 ppm, измеренных лазером с диаметром в 40 мкм. При этом измерения проводились в трех повторениях. Можно заметить, что при увеличении длительности помола с 30 до 120 мин степень гомогенности таких примесей как As, Se, Pd, Ru, Ir, Pt, Bi, Os, Au значительно улучшается, что отражается в снижении параметра RSD. Так, например, для Bi увеличение длительности помола с 30 до 120 мин уменьшает средний RSD с более чем 20% до около 10%. Такое значение стандартного относительного отклонения уже является приемлемым для использования в качестве стандарта для метода ЛА-ИСП-МС. Для элементов Co, Ni, Cu, Zn, Pb, In, Cd, Rh, Ag, Re, W в среднем RSD ниже 10% и

увеличение длительности помола не оказало больших изменений. Это, вероятно, связано легким изоморфным растворением этих элементов в веществе матрицы. Также, интересным является сравнение значения RSD одного и того же элемента при разных сериях сканирования. Например, для образца, подвергнутого перемолу в течение 60 мин отчетливо видно, что значения RSD для таких элементов как Sb, Au, Os, Ir, Pt, As достаточно сильно отличаются, что можно связать с наличием обогащенных микровключений. У образца после 120 мин помола подобная ситуация наблюдается только для Ir. Сходная тенденция наблюдается и для образцов с концентрацией 100 ppm. Таким образом, максимальная длительность помола в 120 мин позволяет добиться самой лучшей гомогенности образца.

Выбор диаметра пучка лазера испарителя имеет большое значение. С одной стороны, минимизация размера диаметра пучка лазера отвечает требованиям по локальности анализа. С другой стороны, при разных диаметрах пучка процесс испарения вещества может сильно отличаться [8,10]. Для каждого стандарта важно знать, при каком диаметре лазера начнется влияние различных факторов изготовленного материала, например,

меж зерновые пустоты и микровключения нерастворенных элементов. На рисунке 3 представлены графики значения RSD по элементам, измеренных при разных диаметрах пучка лазера для образца с концентрацией микропримесей в 50 ppm гомогенизированного в течение 120 мин. На графиках видно, что при 80 мкм степень распределения элементов значительно лучше, чем при 40 и 60 мкм. По таким элементам, как Ni, As, Se, Ru, Te, Pd и Au значения RSD снижаются с увеличением диаметра пучка. В то же время, сильных отличий в RSD у таких элементов как Co, Cu, Zn, Pb, In, Cd, Rh, Ag, Re, W, Os, Pt, Mo, Sn, Sb, Bi не отмечено, что подтверждает их гомогенное распределение в составе. Сравнение RSD разных серии, показывает, что при 80 мкм, выбивающихся значения меньше. Особенно это заметно по Ir у образца 40 мкм и 80 мкм. Таким образом, оптимальным для проведения анализов с использованием полученного стандарта является луч лазера в 80 мкм.

На рисунке 4 представлены графики RSD по элементам для образцов с разной концентрацией микропримесей (50 и 100 ppm) для диаметра лазера 80 мкм. Для сравнения приведены образцы после перемолота в течение 120 мин. Из общих соображений уменьшение концентрации примесей должно улучшить гомогенность их распределения, так как шанс образовать твердый раствор между матрицей и всеми

элементами выше, чем меньше количество добавки. Но, в то же время, чрезмерное снижение концентрации может сказаться на интенсивности получаемых спектров и, тем самым, увеличении погрешности измерения. При больших концентрациях высока вероятность того, что некоторые элементы частично не растворятся в составе матрицы и образуют точечные гетерогенные участки. Как видно из графиков, образец с 50 ppm имеет более высокую гомогенность состава со средним значением RSD около 10% по большинству элементов, кроме As, Se, Mo, Ru, Te и Au. В то же время образец со 100 ppm показывает более низкие RSD (около 5%) по таким элементам как Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Ag, Cd, In, Sn и Re. Данный факт вероятно связан, во-первых, с уменьшением флуктуации получаемых сигналов при повышении концентрации. Это отчетливо наблюдается для элементов (Ru, Rh, Ag, Cd, In, Sn, Re), у которых при 100 ppm концентрация элементов соответствующе возрастает по сравнению с 50 ppm, но значения стандартных ошибок стабильны. Во-вторых, видимо при 100 ppm образуются гетерогенные микровключения, в которых хорошо растворяются большинство элементов с высоким RSD (Pd, Sb, Os, Ir, Pt, Au, Pb и Bi), вследствие чего степень распределения остальных элементов в фазе матрицы значительно улучшается.

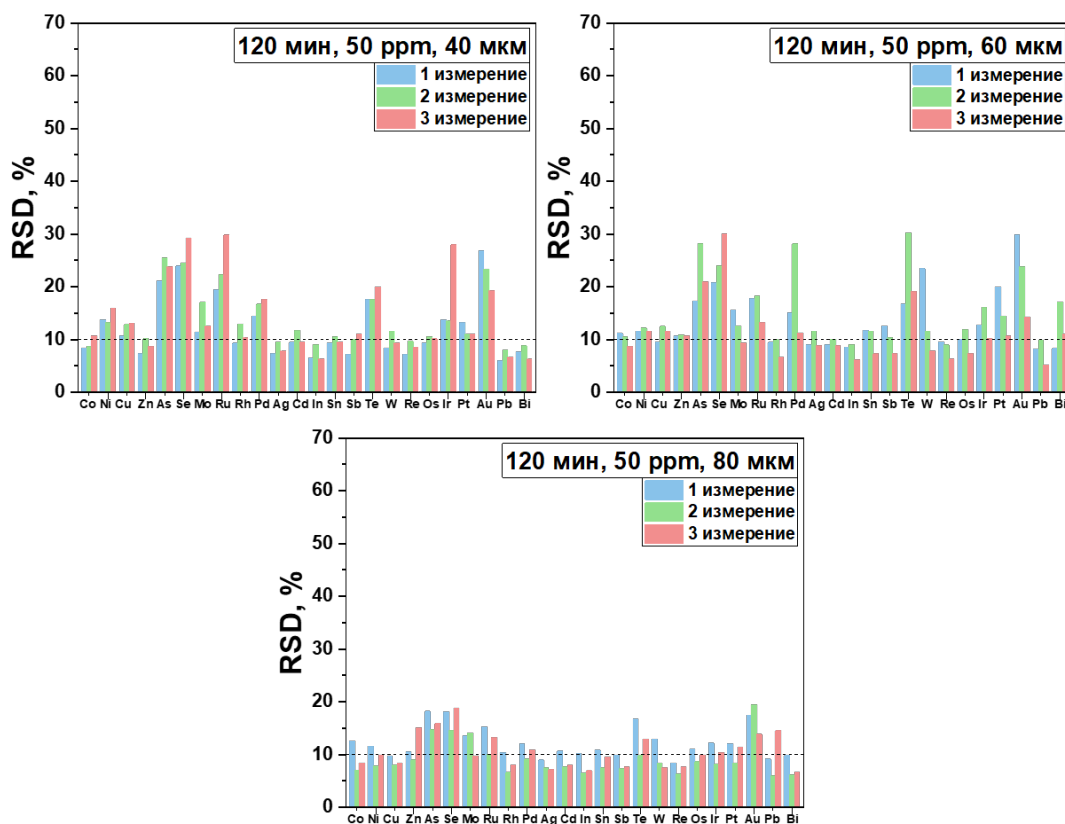


Рисунок 3 – Данные RSD по элементам в трех повторениях, измеренных лазером с диаметром в 40, 60 и 80 мкм (образец 50 ppm, 120 мин)

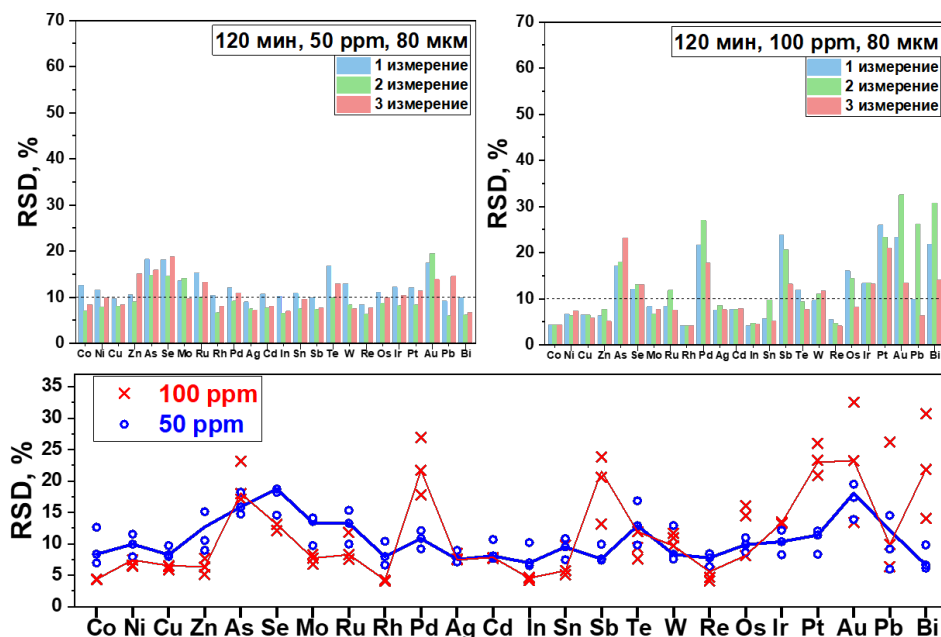


Рисунок 4 – Данные RSD по элементам в трех повторениях для образцов, с концентрациями микропримесей в 50 и 100 ppm (образцы 120 мин, 80 мкм)

4. Заключение

В данной работе было исследовано влияние таких параметров, как длительность помола, диаметр луча лазера и концентрация примесей на гомогенность потенциальных стандартов на основе пирротина $Fe_{0.91}S$. Результаты анализов методом ЛА-ИСП-МС показали, что с увеличением длительности помола с 30 до 120 мин улучшается гомогенность распределения элементов микропримесей. При диаметре лазера в 80 мкм среднее RSD по многим элементам ниже рекомендованных 10%. Так же необходимо указать, что для таких элементов как Co, Cu, Zn, Pb, In, Cd, Rh, Ag, Re, W, Os, Pt, Mo, Sn, Sb и Bi значения RSD при 40, 60 и 80 мкм стабильны. Это подтверждает их гомогенное распределение в матрице пирротина, достигаемое на стадии гомогенизирующего высокотемпературного отжига. Было выявлено, что при высоких концентрациях (100 ppm) RSD по многим

элементам ниже 10%, но в то же время имеются гетерогенные участки, содержащие Pd, Sb, Os, Ir, Pt, Au, Pb и Bi. При этом образец с концентрацией примесей в 50 ppm имеет более высокую гомогенность состава. Результаты исследования показывают, что полученные образцы представляют интерес в качестве стандартов для ЛА-ИСП-МС. Тем не менее, имеющиеся гетерогенные участки, говорят о необходимости дальнейшей оптимизации разработанной методики.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан AP19576851 "Синтез сульфидных мультиэлементных стандартов для анализа методом ЛА-ИСП-МС". Фазовый анализ проводился в рамках госзадания ИГМ СО РАН №122041400031-2.

Литература

- 1 Gilbert S., Danyushevsky L., Robinson P., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Pearson N., et al. A comparative study of five reference materials and the Lombard meteorite for the determination of the platinum-group elements and gold by LA-ICP-MS // *Geostandards and Geoanalytical Research*. – 2013. – Vol.37, Is.1. – P.51-64.
- 2 Weiss M., Riedl H., Moares V., Mayrhofer P.H., Limbeck A. Laser based analysis of transition metal boride thin films using

liquid standards // *Microchemical Journal*. – 2020. – Vol.152. – P.104449.

- 3 Chen J., Wang R., Ma M., Gao L., Zhao B., Xu M. Laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA-ICP-MS)–based strategies applied for the analysis of metal-binding protein in biological samples: an update on recent advances // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2022. – Vol.414, Is.24. – P.7023-7033.
- 4 Du Y., Qin X., Barnes C.G., Cao Y., Dong Q., Du Y. Sulphide melt evolution in upper mantle to upper crust magmas,

Tongling, China // *Geoscience Frontiers*. – 2014. – Vol.5, Is.2. – P.237-248.

5 Walker A.T., Evans K.A., Kirkland C.L. A novel application of image analysis to interpret trace element distributions in magmatic sulphides // *Lithos*. – 2020. – Vol.362. – P.105451.

6 Izmer A.V., Zoriy M.V., Pickhardt C., Quadackers W., Shemet V., et al. LA-ICP-MS studies of cross section of NiCrAlY-based coatings on high-temperature alloys // *Journal of analytical atomic spectrometry*. – 2005. – Vol.20, Is.9. – P.918-923

7 Feng Y., Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen K., Fu J., Shi Q. Development of sulfide reference materials for in situ platinum group elements and S–Pb isotope analyses by LA-(MC)-ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2018. – Vol.33, Is.12. – P.2172-2183.

8 Yang W., Zhao H., Zhang W., Luo T., Li M., Chen K., Hu Z. A simple method for the preparation of homogeneous and stable solid powder standards: Application to sulfide analysis by LA-ICP-MS // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2021. – Vol.178. – P.106124.

9 Danyushevsky L., Robinson P., Gilbert S., Norman M., Large R., et al. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects // *Geochemistry*. – 2011. – Vol.11, Is.1. – P.51.

10 Onuk P., Melcher F., Mertz-Kraus R., Gäbler H.E., Goldmann S. Development of a matrix-matched sphalerite reference material (MUL-ZnS-1) for calibration of in situ trace element measurements by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Geostandards and Geoanalytical Research*. – 2017. – Vol.41, Is.2. – P.263-272.

11 Savard D., Bouchard-Boivin B., Barnes S.J., Garbe-Schönberg D. UQAC-FeS: A new series of base metal sulfide quality control reference material for LA-ICP-MS analysis // *Proceedings of the 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Sydney, Australia*. – 2018. – P.8-13.

References

1 Gilbert S, Danyushevsky L, Robinson P, Wohlgemuth-Ueberwasser C, Pearson N, Savard D, et al. (2013) *Geostand Geoanal Res* 37:51-64. <http://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2012.00170.x>

2 Weiss M, Riedl H, Moares V, Mayrhofer PH, Limbeck A (2020) *Microch J* 152:104449. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104449>

3 Chen J, Wang R, Ma M, Gao L, Zhao B, Xu M (2022) *Anal Bioanal Chem* 414:7023-7033. <http://doi.org/10.1007/s00216-022-04185-2>

4 Du Y, Qin X, Barnes CG, Cao Y, Dong Q, Du Y (2014) *Geosci Front* 5:237-248. <http://doi.org/10.1016/j.gsf.2013.06.003>

5 Walker AT, Evans KA, Kirkland CL (2020) *Lithos* 362:105451. <http://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105451>

6 Izmer AV, Zoriy MV, Pickhardt C, Quadackers W, Shemet V, et al (2005) *J Anal At Spectrom* 20:918-923. <http://doi.org/10.1039/b505459c>

7 Feng Y, Zhang W, Hu Z, Liu Y, Chen K, et al (2018) *J Anal At Spectrom* 33:2172-2183. <http://doi.org/10.1039/c8ja00305j>

8 Yang W, Zhao H, Zhang W, Luo T, Li M, Chen K, et al (2021) *Spectrochim Acta B* 178:106124. <http://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106124>

9 Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, et al (2011) *Geochem-Explor Env A* 11:51–60. <http://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244>

10 Onuk P, Melcher F, Mertz-Kraus R, Gäbler H-E, Goldmann S (2017) *Geostand Geoanal Res* 41:263-272. <http://doi.org/10.1111/ggr.12154>

11 Savard D, Bouchard-Boivin B, Barnes SJ, Garbe-Schönberg D (2018) UQAC-FeS: A new series of base metal sulfide quality control reference material for LA-ICP-MS analysis. *Proceedings of the 10th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Sydney, Australia*. P.8-13.