

UDK:543.2:546.57/.59(045)=163.41

Primljen: 27.08.2022.

DOI: 10.5937/bakar2202001D

Prerađen: 26.09.2022.

NAUČNI RAD

Prihvaćen: 17.10.2022.

Oblast: Hemija

**SMANJIVANJE MATRIKS EFEKTA U ANALIZI ZLATA I SREBRA
ICP-MS TEHNIKOM**

**REDUCTION OF THE MATRIX EFFECTS IN THE GOLD AND SILVER
ANALYSIS USING THE ICP-MS TECHNIQUE**

Miloš Đukić^{1,2}, Stefan Đorđievski¹, Renata Kovačević¹, Dragana Adamović¹,
Mirjana Šteharik¹, Sanela Vasiljević^{1,3}, Brankica Jakša¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor

²Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Višegradska 33, 18000 Niš

³Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, Vojske Jugoslavije 12,
19210 Bor

e-mail: milosdjukic@irmbor.co.rs

Izvod

Indukovano spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) u poslednjih nekoliko decenija predstavlja nezamenljivu tehniku u analizi geoloških uzoraka. Ovom tehnikom može se odrediti veliki broj elemenata u tragovima, kao što su plemeniti metali i elementi retkih zemalja. Međutim, tehnika je ograničena spektralnim i nespektralnim smetanjama, koje mogu da utiču na rezultate analize. Cilj rada bio je da se nespektralne smetnje umanje metodom razblaženja uzorka (1000 - 10000). Uzorak koji sadrži zlatonosne minerale je podvrgnut digestiji u carskoj vodi, a određivanje je vršeno na NexION 1000 PerkinElmer ICP-MS instrumentu. Rezultati su pokazali da su razlike u koncentracijama zlata i srebra u standardnom i He modu neznatne pri razblaženju od 10000, što govori o tome da je efekat matriksa umanjen primenom većeg razblaženja. Rezultati XRD analize pokazuju da su u ispitanim uzorcima veoma zastupljeni sulfidni minerali pirit (FeS₂) i kovelin (CuS), pa se digestijom ovih uzoraka carskom vodom dobijaju rastvori koji sadrže gvožđe i bakar kao najzastupljenije komponente matriksa.

Ključne reči: ICP-MS, XRD, zlato, srebro, matriks efekat

Abstract

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been an indispensable technique in the analysis of geological samples in the last few decades. This technique can determine a large number of trace elements, such as the precious metals and rare earth elements. However, the technique is limited by the spectral and non-spectral interferences, which can affect the results of analysis. The aim of this study was to reduce the non-spectral interferences by the method of sample dilution (1000 - 10000). A sample containing gold-bearing minerals was subjected to a digestion in aqua regia, and determination was performed on a NexION 1000 PerkinElmer ICP-MS instrument. The results showed that the differences in gold and silver concentrations in the standard and He modes were insignificant at a dilution of 10000 indicating that the matrix effect was reduced applying a higher dilution. The

results of XRD analysis have showed that the sulphide minerals pyrite (FeS₂) and covellite (CuS) were very abundant in the tested samples, so the digestion of these samples with aqua regia has yielded the solutions containing iron and copper as the most abundant components of the matrix.

Keywords: ICP-MS, XRD, gold, silver, matrix effect

1. UVOD

Zlato i srebro spadaju u retke i rasejane metale, kojima je zemljina kora vrlo siromašna. Zlata ima oko dvadeset puta manje nego srebra, a više hiljada puta nego bakra. Pripadnici su iste Ib podgrupe periodnog sistema. Široko su rasprostranjeni u slobodnom (elementarnom) stanju, ali i u obliku sulfida, selenida, telurida i arsenida. Poznato su 22 minerala zlata, od kojih je 13 tipa intermetalnih jedinjenja i čvrstih rastvora (elektrum (Ag-Au), aurokuprid (AuCl₃ i AuCl₂) i rodit (Au-Pt-Ir-Pd)), a devet tipova su teluridi (silvanit (Au,Ag)Te₄, krenerit (Au,Ag)Te₂). Zlato se javlja sa sulfidnim mineralima, koji su kristalisali u međuprostorima silikatnih minerala, u neposrednoj piritnoj okolini. Srebro se može naći u oko četrdeset minerala, gde osim samorodnih metala i telurida spadaju selenidi i arsenidi, a zatim i sulfidni mineral argentit (Ag₂S). Srebro se klasifikuje kao svojevrsni geohemijski indikator zlata, jer se često nalaze u istim geohemijskim asocijacijama [1,2].

Masena spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-MS) je tehnika koja je našla široku primenu u analizi metala, metaloida, retkih zemalja, zatim u geohemiji i analizi arheoloških materijala (npr. drevna keramika) [3]. Pruža precizno i tačno određivanje više elemenata u tragovima, kao i njihovog izotopskog sastava iz različitih uzoraka (stena, ruda, zemljišta i dr.) u veoma kratkom vremenskom periodu i ima široku linearnu dinamičku oblast (devet reda veličine) što predstavlja prednost [4-6].

Ovu tehniku pored skupe instrumentacije i pripreme uzoraka, ograničavaju spektralne i nespektralne smetnje, od kojih neke u velikoj meri utiču na kvalitet dobijenih rezultata, a takođe i na sposobnost postizanja granica detekcije. Najizraženije su kod složenih uzoraka (geoloških i ekoloških) što predstavlja veliki problem pri njihovoj analizi.

Glavna razlika spektralnih i nespektralnih smetnji je ta, što je analitički signal kod spektralne smetnje pojačan drugim elementom ili poliatomskom vrstom iste mase. Poliatomske smetnje potiču od gasa plazme (obično Ar), matrice uzorka, atmosferskog gasa ili upotrebljenog rastvarača (vode ili organskih rastvarača), a kod nespektralnih dolazi do smanjenja ili povećanja signala analita [6,7].

Poznata spektralna smetnja pri određivanju zlata (¹⁹⁷Au⁺) u geološkim uzorcima potiče od oksida ¹⁸¹Ta¹⁶O⁺ i ¹⁸⁰Hf¹⁶O¹H⁺, a kod srebra (¹⁰⁷Ag⁺) od ⁹¹Zr¹⁶O⁺, ⁸⁹Y¹⁸O⁺ i ⁹⁰Zr¹⁶OH⁺ [8-10].

Nespektralne smetnje (efekti matriksa) zavise pre svega od prirode i koncentracije matriksa i mogu pozitivno ili negativno da utiču na rezultat. Uklanjanje ovih smetnji predstavlja izazov u odnosu na spektralne smetnje. Nastataju u sistemu unošenja uzorka, unutar plazme, transporta jona do detektora, na konusu skimer kona i ostalo. Takva smetnja može se efikasno eliminisati razblaženjem, tj. korekcijom matriksa. Međutim, može doći do kontaminacije uzorka, narušavanja granice detekcije, a nedostatak je i vreme koje je potrebno zbog dodatnog razblaženja [11-12]. Nespektralne interference mogu se selektivno ukloniti primenom ekstrakcije kroz čvrstu fazu (SPE), koja je uspešna u odvajanju plemenitih metala, a ujedno se snižavaju i detekcioni limiti [13]. U prvoj objavljenj studiji, od strane Tan i Hrlick-a (1987) [14] matriks efekat je ispitan delovanjem snage plazme, dubine uzorkovanja, kao i protokom gasa u nebulajzeru. Gross i saradnici [15] navode hemijsko odvajanje ili prekoncentrisanje analita, dok Karandashev i saradnici (2014) [16] menjaju potencijal na jonksim sočivima, u cilju smanjivanja matriks efekta.

Cilj ovog rada bio je ispitati smanjivanje efekat matriksa, geoloških uzoraka koji sadrže zlatonosne minerali, metodom razblaživanja od 1000 do 10000 puta. Za potvrdu prisustva zlatonosnih minerala u uzorcima, urađena je XRD analiza.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Priprema uzorka

Hemikalije koje se koriste u pripremi uzoraka su: hlorovodonična kiselina, $\omega = 36\%$, (Zorka Šabac, Srbija), azotna kiselina, $\omega=65\%$ (Zorka Šabac, Srbija), ultračista voda ($\chi=0,055\mu\text{S cm}^{-1}$), oreas 61f, sertifikovani referentni materijal (CRM, Australija), monoelementarni rastvor zlata $c=1\text{ mg mL}^{-1}$ (Carlo Erba, Francuska), monoelementarni rastvor srebra, $c=1000\text{ mg L}^{-1}$ (Fluka, Švajcarska), monoelementarni rastvor renijuma, $c=1\text{ mg mL}^{-1}$ (Acros Organics, Belgija) i monoelementarni rastvor rodijuma, $c =1000\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ (AccuStandard, USA).

Priprema uzoraka je rađeno prema proceduri Tao i saradnika (2017) [8] uz malu modifikaciju. Uzorci su najpre grubo usitnjeni, a potom samleveni pri čemu je dobijen homogenizovan uzorak. Odmereno je tačno 0,5000 g uzorka u duplikatu. Rastvaranje je vršeno u 15 mL carske vode i podvrgnuto toplotnoj digestiji u trajanju od 15 minuta. Nakon potpunog rastvaranja i uklanjanja azotnih para, uzorak je ohlađen do sobne temperature i razblažen ultračistom vodom do 50 mL, pri čemu je dobijeno razblaženje od 100 puta. Pripremljen uzorak je ostavljen 2 sata kako bi se nerastvorene čestice natalože i dobio bistar rastvor spreman za analizu.

Uporedo sa uzorcima rastvoren je i CRM Oreas 61f, zbog provere tačnosti metode.

2.2. Priprema standardnih rastvora

Za pripremu kalibracionih standardnih rastvora, korišćeni su monoelementarni standardni rastvori zlata i srebra. Priprema standardnih rastvora za ispitivanje odabranih analita vršena je razblaženjem monoelementarnih rastvora, tako da su koncentracije standarda za izradu kalibracionih prava bile u opsegu očekivanih koncentracija ispitivanih elemenata. U svakom pripremljenom standardnom rastvoru, dodati su rodijum i renijum kao interni standardi tako da njihove koncentracije budu $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Korelacioni koeficijenti za oba analizirana analita u dva moda, iznosila su 0,9999 za svaki.

Limiti detekcije (LoD) izračunati su kao tri puta standardna devijacija deset uzastopnih merenja slepe probe, za svaki analit ponaosob u dva moda, i iznose (mg kg^{-1}): Au=0,03 i Ag=0,01.

Merenja su vršena na masenom spektrometru sa indukovano kuplovanom plazmom Perkin Elmer NexION 1000 sa kvadrupolnim analizatorom i opremljenim autosamplerom Perkin Elmer S25. Pre početka snimanja, izvršena je optimizacija instrumenta (tuning) upotrebom rastvora (tuning solution) koji sadrži Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb i U koncentracije $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Radni uslovi ICP-MS dati su u tabeli 1. Kontrola svih funkcija instrumenta vršena je pomoću softvera Syngistix v.3.2.

Tabela 1. Radni uslovi ICP-MS Perkin Elmer NexION 1000 i autosamplera Perkin Elmer S25

Parametar/komponenta instrumenta	Vrednost/tip
NexION 1000	
Snaga RF generatora	1600 W
Protok gasa plazme	15 Lmin^{-1}
Protok pomoćnog gasa	$1,2 \text{ Lmin}^{-1}$
Protok gasa u nebulajzeru	$1,0 \text{ Lmin}^{-1}$
Detektor	Dual
Raspršivačka komora	Glass cyclonic
Nebulajzer	MicroFlow PFA
Autosampler Perkin Elmer S25	
Sample loop	1,0 mL
Broj replikata	3
Očitavanje/replikat	1
Brzina peristaltičke pumpe za analizu/ispiranje	30 rpm
Vreme ispiranja	10s

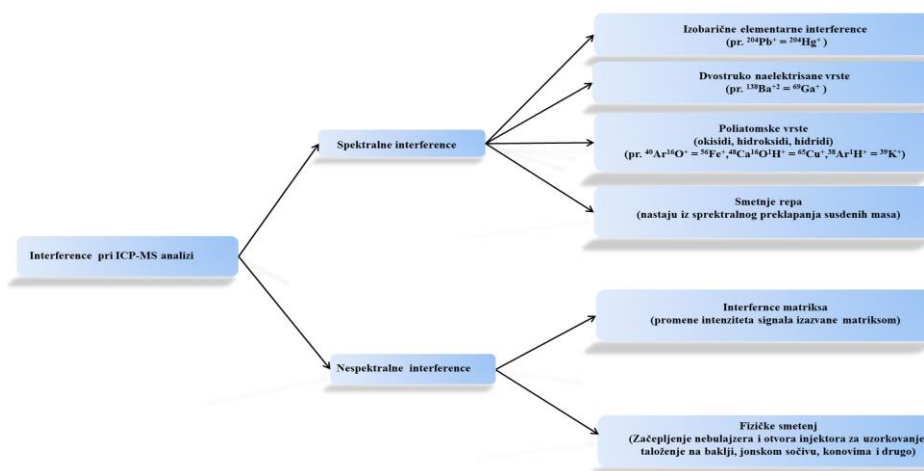
Ispitivani uzorci podvrgnuti su XRD analizi koja je vršena na instrumentu „RigakuMiniFlex 600“, sa „D/teXUltra 250“ detektorom visoke brzine i rendgenskom cevi sa bakarnom anodom. Uslovi snimanja prikazani su tabeli 2. Identifikacija minerala je vršena u softveru PDXL 2 Version 2.4.2.0., a dobijeni difraktogrami su upoređivani sa podacima iz baze podataka COD. Granica detekcije XRD analize je oko 1%.

Tabela 2. Parametri instrumenta „RigakuMiniFlex 600“

Parametar	Vrednost
Opseg uglova	3-90°
Korak	0,02°
Brzina snimanja	10 °/min
Napon rendgenske cevi	40 kV
Jačina struje	15 mA

Od početnih uzoraka, napravljena su razblaženja: 1000, 2000, 5000 i 10000. Kao interni standard korišćen je renijum i rodijum u koncentraciji od 10 µg L⁻¹.

Prilikom analize uzoraka, javljaju se smetnje i njih možemo podeliti na: spektralne i nespektralne, kako je to prikazano na slici 1 [17].



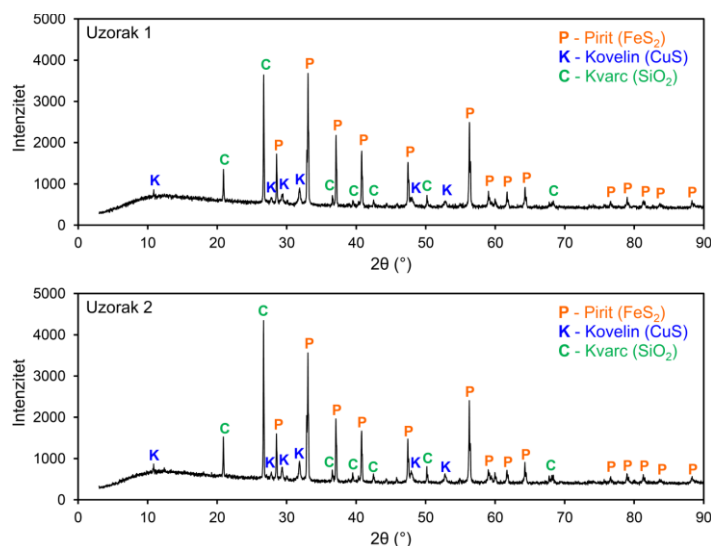
Sl. 1. Interference u ICP-MS tehnici (adaptirano iz [17])

Pre početka snimanja uzoraka, urađeno je ispiranje sistema smešom koja se sastojala od koncentrovanih 0,3 mL HCl i 0,1 mL HNO₃ u 10 mL ultračiste vode. Rezultati efekta ispiranja, o zaostalim analitima u sistemu dati su u tabeli 3 i na slici 2.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Rezultati mineraloške karakterizacije uzoraka

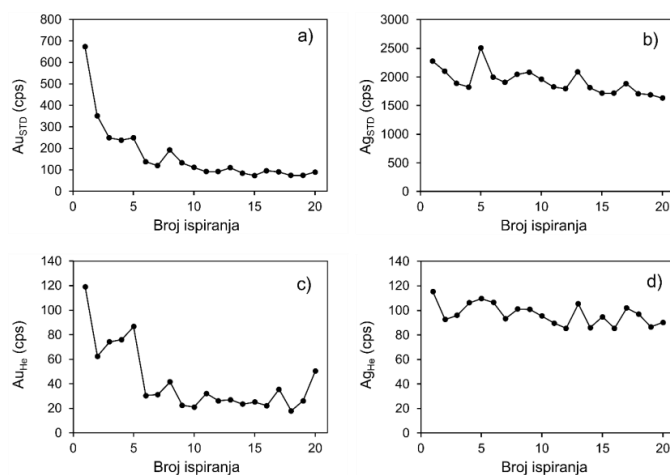
Rezultati XRD analize uzorka 1 i 2 prikazani su na difraktogramima na slici 2. U oba uzorka indentifikovani su minerali pirit (FeS_2), kovelin (CuS) i kvarc (SiO_2). Na osnovu intenziteta pikova na dobijenim difraktogramima utvrđeno je da su pirit i kvarc više zastupljeni u uzorcima, dok je kovelin manje zastupljen. Pošto se plemeniti metali javljaju sa sulfidnim mineralima [1-2], prisustvo sulfidnih minerala kovelina i pirita u uzorcima može ukazivati na prisustvo plemenitih metala, zlata i srebra. Rastvaranjem ovih uzoraka u carskoj vodi dobijeni su rastvori sa visokim koncentracijama gvožđa i bakra koje mogu izazvati efekte matriksa pri određivanju prisutnog zlata i srebra.



Sl. 2. Difraktogrami uzoraka 1 i 2

3.2. Rezultati ispiranja sistema za unos uzoraka

Na slici 3 prikazani su grafici promene intenziteta zlata i srebra u standardnom i He modu u zavisnosti od broja ispiranja rastvorom koji sadrži 1% azotne kiseline i 3% hlorovodonične kiseline. Zlato i srebro ispoljavaju efekat pamćenja (engl. memory effect), koji predstavlja zadržavanje ovih elemenata u sistemu za unos uzoraka, pri čemu njihovi intenziteti sporije opadaju tokom ispiranja [18]. Na slici 3 se vidi da intenzitet zlata postepeno opada i dostiže relativno stabilnu baznu liniju tek nakon 10 ispiranja, dok je bazna linija za srebro relativno stabilna i nakon prvog ispiranja.



Sl. 3. Promena inteziteta prilikom ispiranja: a) zlata u standardnom modu, b) srebra u standardnom modu, c) zlata u helijumskom modu i d) srebra u helijumskom modu

3.3. Rezultati ispitivanja efekta matriksa

Za proveru tačnosti metode korišćen je CRM oreas 61f [19], čije su vrednosti za zlato i srebro pri rastvaranju carskom vodom 4,53 i 3,61 mg kg⁻¹, respektivno. Tačnost metode je proverena pomoću recovery testa (tabela 3). Dobijeni rezultati bili su u opsegu 83,7 – 100,7% za zlato i 101,4 – 107,8% za srebro. Najpreciznija tačnost metode bile je kod razblaženja za 10000, i kretala se u intervalu 99,1-100,7% za Au, i 101,4 – 102,5% za Ag, potvrđujući visoku tačnost. Najveća odstupanja bila su kod razblaženja od 1000 za Au, 88,5 - 83,7% i za Ag 104,2-107,8%.

Tabela 3. Provera tačnosti metode primenom sertifikovanog referentnog materijala

Razblaženje	Određena vrednost, mg kg ⁻¹ / Procenat prinosa, %			
	Au (STD)	Au (KED)	Ag (KED)	Ag (KED)
10000	4,57/99,1	4,57/100,7	3,70/102,5	3,66/101,4
5000	4,48/98,9	4,32/95,4	3,83/106,1	3,78/104,7
2000	4,35/96,0	4,32/104,9	3,83/106,1	3,78/104,7
1000	4,01/88,5	3,79/83,7	3,76/104,2	3,89/107,8

Rezultati u tabeli 4 pokazuju da su promene u koncentracijama srebra u zavisnosti od razblaženja manje izražene u helijumskom modu, dok su ove promene dosta veće u standardnom modu, što je odraz efekta matriksa. Kako bi se efekat matriksa kvantifikovao, izračunate su apsolutne razlike u koncentracijama zlata i srebra u standardnom i helijumskom modu za uzorke 1 i 2 (tabela 4). Najveće razlike u koncentracijama između dva moda primećene su

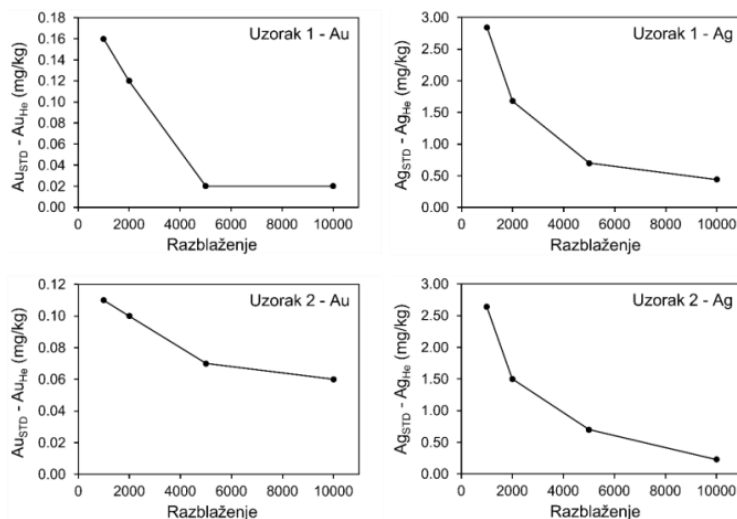
kod srebra pri razblaženju od 1000 i iznose $2,84 \text{ mg kg}^{-1}$ i $2,64 \text{ mg kg}^{-1}$, dok ove razlike pri razblaženju od 2000 iznose $1,68 \text{ mg kg}^{-1}$ i $1,50 \text{ mg kg}^{-1}$. Manje razlike se zapažaju kod zlata pri razblaženjima od 1000 i 2000 koje iznose od $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ do $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$. Pri razblaženju od 10000 razlike kod zlata između dva moda iznose $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ i $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, a kod srebra $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$ i $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$.

Grafici zavisnosti razlike koncentracija zlata i srebra u standardnom i helijumskom modu od razblaženja uzoraka 1 i 2 prikazani su na slici 4.

Prema prezentovanim podacima može se zaključiti da razlika u koncentracijama, a samim tim i efekat matriksa pokazuje tendenciju opadanja sa povećanjem razblaženja uzorka.

Tabela 4. Koncentracije zlata i srebra u uzorcima 1 i 2 pri ispitavin razblaženjima

Oznaka uzorka	Razblaženje	$^{197}\text{Au}^+$, $\text{mg kg}^{-1} \pm \text{SD}$		$^{107}\text{Ag}^+$, $\text{mg kg}^{-1} \pm \text{SD}$		Apsolutna razlika koncentracije između dva moda, mg kg^{-1}	
		Std mod	He mod	Std mod	He mod	$^{197}\text{Au}^+$	$^{107}\text{Ag}^+$
Uzorak 1	10000	$6,10 \pm 0,043$	$6,12 \pm 0,031$	$11,14 \pm 0,100$	$11,58 \pm 0,139$	0,02	0,44
Uzorak 2		$6,34 \pm 0,051$	$6,40 \pm 0,045$	$11,05 \pm 0,122$	$11,28 \pm 0,327$	0,06	0,23
Uzorak 1	5000	$6,03 \pm 0,066$	$6,01 \pm 0,048$	$10,91 \pm 0,033$	$11,61 \pm 0,104$	0,02	0,70
Uzorak 2		$6,31 \pm 0,088$	$6,24 \pm 0,056$	$11,08 \pm 0,022$	$11,78 \pm 0,094$	0,07	0,70
Uzorak 1	2000	$5,86 \pm 0,041$	$5,74 \pm 0,109$	$10,14 \pm 0,091$	$11,82 \pm 0,177$	0,12	1,68
Uzorak 2		$6,02 \pm 0,054$	$5,93 \pm 0,049$	$10,07 \pm 0,121$	$11,57 \pm 0,035$	0,10	1,50
Uzorak 1	1000	$5,68 \pm 0,028$	$5,52 \pm 0,028$	$8,94 \pm 0,018$	$11,78 \pm 0,094$	0,16	2,84
Uzorak 2		$5,79 \pm 0,075$	$5,69 \pm 0,034$	$8,96 \pm 0,054$	$11,59 \pm 0,278$	0,11	2,64



Sl. 4. Zavisnost razlike koncentracija zlata i srebra u standardnom i helijumskom modu od razblaženja uzorka

ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitano je smanjivanje matriks efekta u uzorcima koji sadrže zlatonosne minerale metodom razblaženja. Rezultati su pokazali da je efekat matriksa znatno smanjen pri razblaženju od 10000, obzirom da nema značajnih razlika u koncentracijama zlata i srebra u standardnom i helijumskom modu pri ovom razblaženju.

Na osnovu zastupljenosti minerala dobijene XRD analizom utvrđeno je da matriks uzoraka 1 i 2 sadrži gvožđe i bakar kao glavne komponente.

Ako bi se u budućim studijama, vezanim za ispitivanje matriks efekta u kojima dominiraju bakar i gvožđe, metodom razblaženja od 10000; pokazalo da nema odstupanja u rezultatima, ovakav pristup analizi bi našao primenu u svakodnevnom radu. Samim tim bi se očuvao sistem ICP-MS od zaprljanja teškim metalima i dobijale prihvatljive vrednosti detekcionih limita.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku naznačenu br. 451-03-68/2022-14/200052.

LITERATURA

- [1] R. Nikolić, Geohemijska analiza zlatonosnih minerala sa Goča, Beograd, 1999.
- [2] R. Nikolić, Hemija prelaznih metala, Niš, 2002.
- [3] A. Onjia, Analitičke tehnike za određivanje i praćenje hemijskih supstanci od uticaja na koroziju, *Integritet i vek konstrukcije*, 7 (2) (2007) 79-82.
- [4] E. Marengo, M. Aceto, E. Robotti, M. C. Liparota, M. Bobba, G. Pantò, Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools, *Analytica chimica acta*, 537 (1-2) (2005) 359-375.
- [5] A. Tsolakidou, V. Kilikoglou, Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 374 (3) (2002) 566-572.
- [6] C.S. Oubiña, P.H. Hermelo, P.B. Barrera, A.M. Pineiro, Exploiting dynamic reaction cell technology for removal of spectral interferences in the assessment of Ag, Cu, Ti, and Zn by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 187 (2022), 106330.

-
- [7] E.H. Evans, J.J. Giglio, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review, *Journal of Analytical atomic spectrometry*, 8(1) (1993) 1-18.
- [8] D. Tao, W. Guo, W. Xie, L. Jin, Q. Guo, S. Hu, Rapid and accurate determination of gold in geological materials by an improved ICP-MS method, *Microchemical Journal*, 135 (2017) 221-225.
- [9] X. Tang, B. Li, J. Lu, H. Liu, Y. Zhao, Gold determination in soil by ICP-MS: comparison of sample pretreatment methods, *Journal of Analytical Science and Technology*, 11 (1) (2020) 1-8.
- [10] N. Sugiyama, Y. Shikamori, Removal of spectral interferences on noble metal elements using MS/MS reaction cell mode of a triple quadrupole ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30 (12) (2015) 2481-2487.
- [11] C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Analytica Chimica Acta*, 706 (1) (2011) 66-83.
- [12] C. Agatemor, D. Beauchemin, Towards the reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry without compromising detection limits: The use of argon-nitrogen mixed-gas plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66 (1) (2011) 1-11.
- [13] E. Mladenova, I. Karadjova, D.L. Tsalev, Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum, *Journal of separation science*, 35 (10-11) (2012) 1249-1265.
- [14] S.H. Tan, G. Horlick, Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2(8) (1987) 745-763.
- [15] C.T. Gross, S. M. McIntyre, R.S. Houk, Reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry by flow injection with an unshielded torch, *Analytical chemistry* 81(12) (2009) 4898-4905.
- [16] V.K. Karandashev, A.Y. Leykin, K.V. Zhernokleeva, Reduction of matrix effects in ICP-MS by optimizing settings of ion optics, *Journal of Analytical Chemistry* 69 (1) (2014) 22-30.
- [17] V. Balaram, Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 35(10) (2021) e9065.
- [18] W. Chen, P. Weeb, I.D. Brindle, Elimination of the memory effects of gold, mercury and silver in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (2000), 409-413.
- [19] <https://www.oreas.com/downloads/?fileId=1125>