

刘彤彤, 钱银弟, 黄登丽. 磷酸沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的痕量银[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 650 - 658.

LIU Tong-tong, QIANG Yin-di, HUANG Deng-li. Determination of Trace Silver in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Phosphoric Acid Precipitation Separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 650 - 658.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202105060058】

# 磷酸沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的痕量银

刘彤彤<sup>1</sup>, 钱银弟<sup>1</sup>, 黄登丽<sup>2</sup>

- (1. 甘肃省有色金属地质勘查局张掖矿产勘查院, 甘肃 张掖 734000;
2. 甘肃省有色金属地质勘查局兰州矿产勘查院, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:** 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析化探样品中的痕量银,通常在标准模式下用干扰校正法或动能歧视模式进行测定。银的两个稳定同位素均受锆和铌的氧化物或氢氧化物的质谱干扰,对于干扰元素锆、铌含量较高而银含量低的样品,测定误差较大,需要将干扰元素与银分离。本方法采用硝酸、氢氟酸、高氯酸消解样品,浓盐酸复溶提取,加入磷酸使大部分溶出的干扰元素锆、铌转化为难溶的磷酸盐化合物,通过沉淀与待测元素银分离。ICP-MS测定时以<sup>103</sup>Rh为内标,用<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>同质量数的同位素<sup>106</sup>Pd间接校正<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>对<sup>107</sup>Ag的质谱干扰。经国家一级标准物质验证,分析结果在标准值的允许误差范围内,相对标准偏(n=12)为4.3%~12.1%,方法检出限(3SD)为0.0072μg/g。本方法适合土壤、水系沉积物及岩石等化探样品中痕量银的分析。样品处理中引入的磷酸不影响其他常规元素,可用同一份消解液进行测定。

**关键词:** 痕量银; 电感耦合等离子体质谱法; 化探样品; 磷酸盐沉淀

**要点:**

- (1) 通过磷酸沉淀法将大部分干扰元素铌、锆与待测元素银分离,可消除ICP-MS的质谱干扰。
- (2) 采用<sup>106</sup>Pd间接校正<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>对<sup>107</sup>Ag的质谱干扰。
- (3) 建立了四酸消解,磷酸沉淀法处理样品,ICP-MS测定地质样品中痕量银的分析方法。

中图分类号: O657.63; O614.122      文献标识码: A

银是传统的贵金属,也是重要的工业原料,广泛应用于饰品、感光材料、电子电气、医药化工等领域,是地球化学研究的一个重要元素,是区域地球化学调查和多目标地球化学调查必测项目之一,对于分析贵金属和有色金属地球化学异常、建立地质-地球化学找矿标志和矿产资源预测等具有重要意义。化探样品中银的测定方法主要有火焰原子吸收法<sup>[1-2]</sup>、石墨炉原子吸收光谱法<sup>[3-4]</sup>、交流电弧发射光谱法等<sup>[5-6]</sup>。电感耦合等离子体质谱法(ICP-

MS)具有检出限低、线性范围宽、多种元素可同时测定等优点,广泛应用于动植物样品<sup>[7-8]</sup>、环境普查<sup>[9]</sup>、水质分析<sup>[10-11]</sup>、同位素分析<sup>[12]</sup>、稀土元素分析<sup>[13-15]</sup>、地质样品中金属元素的测定<sup>[16-17]</sup>。然而采用ICP-MS测定银时,银的两个稳定同位素均受锆和铌的干扰,其中<sup>107</sup>Ag(51.4%)受<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>、<sup>93</sup>Nb<sup>14</sup>N<sup>+</sup>的质谱干扰,而<sup>109</sup>Ag(48.16%)受<sup>93</sup>Nb<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>92</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>的质谱干扰<sup>[18]</sup>。大多数样品中铌、锆的含量远高于银的含量,如迟清华等编著

收稿日期: 2021-05-06; 修回日期: 2021-06-29; 接受日期: 2021-08-28

基金项目: 甘肃省地质勘查基金项目(202004-Y01)

作者简介: 刘彤彤,地质实验工程师,主要从事地质样品、土壤样品的光谱方法分析。E-mail: gstvliutt@163.com。

的《应用地球化学元素丰度数据手册》<sup>[19]</sup>附表《华北地台大陆地壳的化学元素丰度表》中,干扰元素锆在总陆壳中的丰度为 $146\mu\text{g/g}$ ,铈为 $10\mu\text{g/g}$ ,银为 $0.057\mu\text{g/g}$ ;在附表《中国土壤化学元素土壤均值表》中,锆的丰度为 $250\mu\text{g/g}$ ,铈为 $16\mu\text{g/g}$ ,银为 $0.08\mu\text{g/g}$ 。应用ICP-MS法直接测定银时,铈、锆的质谱干扰严重,测量结果偏差较大。

解决质谱干扰的方法主要有样品前处理过程中分离干扰元素,以及测定时使用质谱干扰消除技术。①前处理方法中,降低干扰元素浓度的方法主要有王水偏提取法和干扰元素预分离法。在沸水浴条件下使用王水溶样<sup>[20-21]</sup>,大多数样品中银可溶出,而干扰元素锆、铈仅少量溶出,从而实现了待测元素与干扰元素的有效分离,具有用酸量少、消解速度快、成本低的优点。但由于王水不能破坏硅酸盐结构,存在硅酸盐结合态银难以溶出的问题,该方法应用有局限性。四酸法溶样可将银完全溶出,但铈、锆等干扰元素也大量溶出。将干扰元素锆、铈与待测元素银分离的方法有 $\text{P}_{507}$ 树脂吸附分离法<sup>[22-23]</sup>、氨水分离法<sup>[24-25]</sup>等。 $\text{P}_{507}$ 树脂吸附分离法对干扰元素铈、锆等有选择性吸附性作用,从而消除干扰元素,但对于大批量的化探样品而言,吸附操作流程较为繁琐。氨水分离法是利用银与氨水可形成溶解性配合物,而锆形成难溶的氢氧化物沉淀,从而实现银与锆的分离。操作过程中会出现氢氧化铝、氢氧化铁等大量无定形沉淀,存在沉淀吸附现象。②样品测定过程中的质谱干扰消除技术,主要有标准模式下使用干扰方程校正法进行测定<sup>[21]</sup>,或使用动能歧视模式<sup>[26-27]</sup>、碰撞池技术进行测定<sup>[28-30]</sup>。标准模式下干扰方程校正法的灵敏度最高,因氧化物、多原子质谱主要与仪器的设计、调谐及运行状态等因素有关,波动较大,每次测定前均要重新校正氧化物干扰系数。动能歧视模式和碰撞池技术测定,仪器配置上均需要碰撞池功能模块,引入碰撞气体或反应气体,能有效降低多原子质谱干扰,尤其是氩的背景干扰,可消除部分氧化物干扰,但不能消除所有的干扰,仪器的灵敏度低于标准模式,不利于痕量银的分析。由于化探样品基体的复杂性,通常单独使用一种消除干扰物的手段不能适用于所有样品,可以将样品前处理分离干扰物与仪器测定消除干扰相结合,使干扰降到最低。

干扰物锆、铈的可溶性盐在强酸性下可与磷酸生成极难溶的化合物<sup>[31-32]</sup>,而银在强酸性下不与磷酸反应。采用硝酸、氢氟酸、高氯酸消解,浓盐酸复

溶样品,加入磷酸使干扰元素生成难溶的磷酸化合物,从而可通过沉淀法将干扰元素锆、铈与银分离,本文就磷酸的实际分离效果进行研究。ICP-MS测定时,在线三通加入铈内标溶液,以校正仪器的非质谱基体干扰和信号漂移,标准模式下在线干扰方程校正法测定。首先用锆、铈的标准溶液考察了磷酸的加入量对锆、铈的沉淀作用,随后选取不同类型、不同含量的国家一级标准样品进行准确度与精密度验证,最后通过分析未知样品,与交流电弧发射光谱法的测量数据进行比较,以检验本方法分析效果与行业标准方法的一致性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

ICAP Q型电感耦合等离子体发射光谱(美国ThermoFisher Scientific公司),仪器主要工作参数为:射频功率 $1500\text{W}$ ;冷却气流速 $14\text{L/min}$ ;辅助气流速 $0.8\text{L/min}$ ;雾化气流速 $0.95\text{L/min}$ ,Babington型雾化器,半导体冷却室温度 $4^\circ\text{C}$ ;扫描方式:跳峰。每次开机点火后均用专用调试液进行自动调谐,雾化气流速、炬管位置、离子透镜等参数均由仪器自动调谐完成设置,使仪器最佳化,氧化物比值( $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ )小于 $2.0\%$ 。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

银、锆、铈、铊单元素标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),均为 $1000\text{mg/L}$ 。先用 $5\%$ 硝酸稀释为 $50\mu\text{g/L}$ 的银标储备液,再用 $2\%$ 硝酸逐级稀释成含银量为 $0.25\mu\text{g/L}$ 、 $0.5\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $2.5\mu\text{g/L}$ 、 $5.0\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列。锆用 $5\%$ 盐酸稀释为 $20.0\text{mg/L}$ 的单元素标准溶液,铈用 $5\%$ 盐酸稀释为 $2.0\text{mg/L}$ 的单元素标准溶液,铊用 $3\%$ 硝酸稀释为 $5\mu\text{g/L}$ 的内标使用液。

$85\%$ 磷酸(天津市大茂化学试剂厂,优级纯),吸取 $3.5\text{mL}$ 于 $1000\text{mL}$ 水中,浓度为 $0.05\text{mol/L}$ ;盐酸、硝酸(成都市科隆化学品有限公司,优级纯);高氯酸(天津市大茂化学试剂厂,优级纯);实验用水为去离子水(北京信德源纯水机,LRE2-250L-U10,电导率小于 $1.0\mu\text{S/cm}$ )。

### 1.3 实验样品

GBW07105、GBW07307a、GBW07430等18个待测元素有一定浓度梯度,干扰元素、样品性质有代表性的国家一级地球化学标准物质,均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

实际测试样品:选取了含量有代表性的区域调

查项目送检样品,取样地点为甘肃酒泉市北戈壁地区,为地表取样,包含土壤、水系沉积物及岩屑等样品类型,根据送检顺序依次进行实验编号。

## 1.4 样品制备及测定

### 1.4.1 磷酸沉淀实验样品的制备及测定

在一组 25mL 比色管中均加入盐酸(1:3) 5mL、20mg/L 锆标准溶液 2.0mL、2.0mg/L 铌标准溶液 2.0mL,作为模拟样品。样品中锆、铌的浓度,相当于取样量为 0.2g 时,含锆 200 $\mu\text{g/g}$ 、铌 20 $\mu\text{g/g}$  的地质样品中锆、铌全部溶出的浓度。分别加入 0.05mol/L 磷酸 0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10mL,定容并摇匀,静置 12h 以上,或取部分样品于离心管中,以 3000r/min 离心 5min,使沉淀与溶液完全分离。吸取上清液 2.0mL 于塑料刻度管中,定容至 10mL。ICP-MS 测定时,用三通在线加入 5.0 $\mu\text{g/L}$  铈内标溶液,以校正仪器的信号漂移,锆、铌的分析同位素选择 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{93}\text{Nb}$ 。

### 1.4.2 化探样品与空白样品的消解与制备

称取 0.2000g 样品于 50mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10mL 硝酸,置于 180 $^{\circ}\text{C}$  的电热板上,有红棕色烟雾冒出时,加入 10mL 氢氟酸,30min 后加入 2mL 高氯酸,加热至白烟冒尽,加入 5mL 浓盐酸提取,待红棕色烟雾消失后,加入一定量 0.05mol/L 磷酸,冷却后将样品转入 25mL 塑料比色管中,定容并摇匀,静置 12h 以上,少量样品可用离心法使溶液澄清。吸取上清液 2.0mL 于塑料容量管中,用去离子水定容至 10mL,摇匀待测。按照样品分析步骤,同时做全流程试剂空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷酸对锆和铌的沉淀作用

锆的可溶性盐与磷酸在强酸性环境下生成难溶于水的水合磷酸锆,此反应可制备磷酸锆的纳米材料<sup>[33]</sup>,铌与磷酸有类似的反应和化合物生成<sup>[31]</sup>。用含量与真实样品中锆、铌溶出量接近的标准溶液,加入不同体积的 0.05mol/L 磷酸,样品制备及测定过程见 1.4.1 节。以 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{93}\text{Nb}$  的离子计数为纵坐标,0.05mol/L 磷酸的加入体积为横坐标作图,结果见图 1。从图 1 可知,实验条件下,随着 0.05mol/L 磷酸加入量的增加,溶液中 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{93}\text{Nb}$  的离子计数逐渐降低。当磷酸加入量大于 5mL 时,溶液中 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{93}\text{Nb}$  的离子计数降低量不再明显,锆的离子计数从  $4.23 \times 10^6$  cps 降至  $0.39 \times 10^6$  cps,铌的离子计数从  $5.30 \times 10^5$  cps 降至  $2.11 \times 10^5$  cps。此时溶液中磷酸

的物质的量浓度与锆、铌的物质的量浓度之比大于 500 倍,远高于化学计量所需。根据溶解-沉淀平衡定律,锆、铌浓度的降低主要是由于同离子效应,过量的磷酸抑制了锆、铌磷酸化合物的溶解,锆、铌的浓度越高,该种效果越显著,可将溶解性锆、铌的浓度控制在相对稳定的范围内。综合 ICP-MS 测定样品时磷酸基体不宜引入过高的原则,0.05mol/L 磷酸最佳加入量为 5mL。

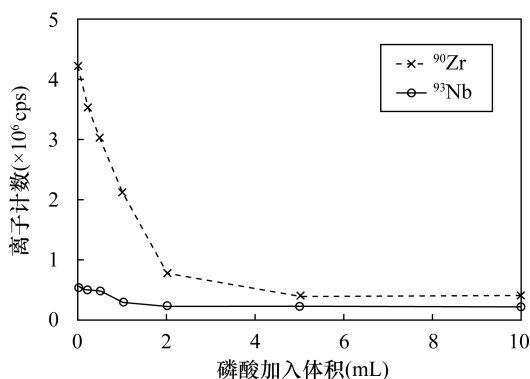


图 1 0.05mol/L 磷酸加入体积与锆、铌的离子计数

Fig. 1 0.05mol/L phosphoric acid addition and the ion counting of Zr and Nb

### 2.2 分析同位素的选择及质谱干扰的消除

样品提取时加入浓盐酸可降低硝酸的用量,从而能消除 $^{93}\text{Nb}^{14}\text{N}^+$  对 $^{107}\text{Ag}$  的质谱干扰,使 $^{107}\text{Ag}$  主要受锆的干扰,该干扰校正简单,而 $^{109}\text{Ag}$  受两个元素的干扰,该干扰校正复杂,因此选择 $^{107}\text{Ag}$  为分析同位素。

锆的氧化物 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  与 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  有相同的氧化物生成率, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  同质量数的元素是 $^{106}\text{Pd}$ ,可用 $^{106}\text{Pd}$  间接校正 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  对 $^{107}\text{Ag}$  的干扰。 $^{106}\text{Pd}$  的表观离子计数中扣除 Pd 元素的离子计数及同质异位素 $^{106}\text{Cd}$  的离子计数,则 $^{106}\text{Pd}$  的离子计数实际为 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  的离子计数。扣除方程为:

$$I(^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+) = I(^{106}\text{Pd})_{\text{表观}} - 0.09765 \times I(^{111}\text{Cd}) - 1.224 \times I(^{105}\text{Pd}) \quad (1)$$

不难得出,锆的氧化物 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  的干扰校正方程为:

$$I(^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+) = I(^{106}\text{Pd}) \times [w(^{91}\text{Zr})/w(^{90}\text{Zr})] \quad (2)$$

还可得出,锆的氢氧化物 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  的干扰校正方程为:

$$I(^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+) = I(^{106}\text{Pd}) \times [\gamma(\text{ZrOH}^+)/\gamma(\text{ZrO}^+)] \quad (3)$$

式中: $I$  为元素或离子的离子计数, $w$  为元素的同位

素丰度,  $\gamma(\text{ZrOH}^+)$  为氢氧化物干扰系数,  $\gamma(\text{ZrO}^+)$  为氧化物干扰系数。用锆的单标准溶液测得  $\gamma(\text{ZrO}^+) = 0.007353$ ,  $\gamma(\text{ZrOH}^+) = 0.0004383$  (不同仪器有不同的氧化物及氢氧化物干扰系数)。将氧化物干扰校正方程(1)与氢氧化物干扰校正方程(2)加和,得<sup>106</sup>Pd间接校正的总干扰系数为0.2777。将测得的<sup>107</sup>Ag表观离子计数减去总干扰离子计数,可得<sup>107</sup>Ag的干扰校正方程为:

$$I_{\text{实际}}(^{107}\text{Ag}) = I_{\text{表观}}(^{107}\text{Ag}) - 0.2777 \times I(^{106}\text{Pd}) \quad (4)$$

从锆的氧化物和氢氧化物干扰系数可知,锆对<sup>107</sup>Ag的干扰,主要是氧化物干扰,约占总干扰系数的78.5%。<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>与<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>之间的比值,只与元素同位素的丰度有关,波动很小。而氧化物干扰系数与仪器的设计、运行状态密切相关,波动较大,因此<sup>106</sup>Pd间接校正的效果优于周丽萍等<sup>[19]</sup>、杨艳明等<sup>[21]</sup>用锆的氧化物系数直接校正的效果。

铈的丰度普遍低于锆,氢氧化物干扰低于氧化物干扰,可用类似的方法校正<sup>109</sup>Ag。同时测定<sup>107</sup>Ag和<sup>109</sup>Ag时,仪器运行过程中用<sup>103</sup>Rh内标监控仪器的信号漂移以外,两个两位素测定值的差异可用于判断氧化物及干扰元素浓度等质谱干扰源的信息。

## 2.3 分析方法评价

### 2.3.1 方法检出限与空白试验

按本文制定的方法做12份全流程空白,得到的标准偏差为0.0024 $\mu\text{g/g}$ ,按3倍标准偏差(3SD)为检出限计算得方法的检出限为0.0072 $\mu\text{g/g}$ ,以3倍检出限计算定量限,得方法的定量限为0.021 $\mu\text{g/g}$ ,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.4—2006)银的检出限0.02 $\mu\text{g/g}$ 、定量限0.06 $\mu\text{g/g}$ 的质量要求。方法检出限优于徐进力等<sup>[26]</sup>用动能歧视模式测定得到的检出限(0.02 $\mu\text{g/g}$ ),与孙朝阳等<sup>[24]</sup>用氨水分离法得到的检出限(0.0041 $\mu\text{g/g}$ )接近。

### 2.3.2 方法精密度

选择国家一级标准物质岩石 GBW07105、水系沉积物 GBW07307a、土壤 GBW07430,按上述方法与流程进行样品前处理和测定,银测定值的相对标准偏(RSD)为4.3%~12.1%(表1)。按化探样品的分析规范 DZ/T 0130.4—2006 要求,小于3倍检出限,  $\text{RSD}(\text{GBW}) < 17\%$ ,  $\text{RSD}(\text{GBW}) < 10\%$ 。以银的行业标准要求检出限为0.02 $\mu\text{g/g}$ 计算,精密度在规范允许的范围内,能满足分析方法的要求。本方法的精密度介于动能歧视模式测定的

表1 方法精密度

Table 1 Precision tests of the method

标准物质 编号	银含量( $\mu\text{g/g}$ )			RSD (%)	
	12次测定值				平均值
GBW07105 (岩石)	0.037	0.047	0.037	0.040	12.1
	0.041	0.047	0.041		
	0.039	0.033	0.036		
	0.046	0.041	0.034		
GBW07307a (水系沉积物)	1.25	1.15	1.27	1.20	4.3
	1.24	1.17	1.16		
	1.15	1.24	1.26		
	1.15	1.17	1.26		
GBW07430 (土壤)	0.129	0.123	0.131	0.141	9.7
	0.152	0.126	0.136		
	0.142	0.162	0.151		
	0.161	0.130	0.150		

RSD(5.8%~15%)、氨水分离法测定的RSD(2.5%~7.8%)之间。

### 2.3.3 方法准确度

分析了6个水系沉积物、6个土壤及3个岩石系列国家一级标准物质,根据规范 DZ/T 0130.4—2006 中一级标准物质方法准确度评价方法,测定值与标准值的对数差,即:

$$\Delta \lg C = \lg C_i - \lg C_s \quad (5)$$

式中: $C_i$ 为测定值, $C_s$ 为标准物质的标准值。3倍检出限以内,  $|\Delta \lg C| < 0.10$ ;大于3倍检出限,  $|\Delta \lg C| < 0.05$ 。15个标准物质的测定结果见表2,银的行业标准要求检出限(3s)为0.02 $\mu\text{g/g}$ ,表中样品分析结果与标准值基本一致。对于银含量大于0.06 $\mu\text{g/g}$

表2 标准物质分析结果

Table 2 Analytical results of Ag in certified reference materials

样品类型	标准物质 编号	银含量标准值 ( $\mu\text{g/g}$ )	银含量测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Delta \lg C$
水系沉积物	GBW07310	0.27 $\pm$ 0.02	0.25	-0.040
	GBW07311	3.2 $\pm$ 0.4	3.35	0.019
	GBW07312	1.15 $\pm$ 0.11	1.08	-0.026
	GBW07302a	0.040 $\pm$ 0.011	0.049	0.088
	GBW07304a	0.22 $\pm$ 0.03	0.20	-0.037
	GBW07305a	0.63 $\pm$ 0.06	0.66	0.019
土壤	GBW07401	0.35 $\pm$ 0.05	0.34	-0.018
	GBW07402	0.054 $\pm$ 0.007	0.050	-0.033
	GBW07408	0.060 $\pm$ 0.009	0.064	0.028
	GBW07423	0.076 $\pm$ 0.013	0.080	0.022
	GBW07424	0.083 $\pm$ 0.010	0.079	-0.021
	GBW07430	0.14 $\pm$ 0.02	0.13	-0.039
岩石	GBW07105	0.040 $\pm$ 0.008	0.047	0.070
	GBW07106	0.062 $\pm$ 0.007	0.056	-0.044
	GBW07107	0.047 $\pm$ 0.009	0.042	-0.049

的样品,  $|\Delta \lg C|$  均小于 0.05; 对于银含量小于 0.06  $\mu\text{g/g}$  的样品,  $|\Delta \lg C|$  均不大于 0.1, 符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》对一级标准物质方法准确度控制限的要求, 能准确分析化探样品中银元素。

### 2.3.4 实际样品分析与其他方法的比较

选取 10 个实际样品, 分别用本文实验方法进行测定, 并与行业标准方法 DZ/T 0279.11—2016 交流电弧发射光谱法测定结果进行对比, 具体数据列于表 3。假设实验方法与交流电弧发射光谱法间没有显著性差异, 两种测试方法的相对偏差为  $d_i$ , 采用成对试验  $t$  检验法对两种分析方法得出的结果进行检验, 成对试验  $t$  检验法所用统计量为:

$$t = \frac{|\bar{d} - d_0|}{\sqrt{s^2/n}} \quad (6)$$

式中:  $\bar{d}$  为两种方法测定相对偏差的平均值;  $d_0$  为成对数据差的期望值,  $d_0 = 0$ ;  $s$  为方差;  $n$  为数组数目。将各数据代入计算得  $t = 0.90$ , 小于  $t$  检验临界值  $t_{0.05,9} = 2.26$ , 因此接受假设, 实验方法与行业标准方法交流电弧发射光谱法没有显著性差异。

表 3 本方法测定实际样品中银的分析结果与相关方法对比结果

Table 3 Comparison of the analytical results of Ag in real samples determined by this method and alternating current arc emission spectrometry

样品编号	银含量测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )		相对偏差 (%)
	本文方法	交流电弧发射光谱法	
T-1	0.051	0.055	-7.55
T-2	0.038	0.030	23.5
T-3	0.327	0.321	1.85
T-4	0.094	0.104	-10.1
T-5	0.193	0.210	-8.44
T-6	2.260	2.250	0.44
T-7	0.917	0.895	2.43
T-8	0.402	0.384	4.58
T-9	0.262	0.234	11.3
T-10	0.045	0.040	11.8

### 3 结论

本文建立了用硝酸、氢氟酸、高氯酸溶样, 盐酸复溶, 磷酸沉淀法去除干扰元素锆、铈的五酸法处理样品, ICP-MS 测定化探样品中银的分析方法。磷酸沉淀法分离干扰元素锆和铈, 操作流程简单, 无需其他辅助设备, 适合大批量化探样品的前处理。ICP-MS 在标准模式下采用干扰方程在线校正法测定, 可适用于大多数仪器。用  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  等质量数的

$^{106}\text{Pd}$  间接校正  $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  对  $^{107}\text{Ag}$  的质谱干扰, 可减少锆元素直接校正法测定过程中氧化物产率波动引起的误差。经国家一级标准物质验证, 银的测试结果与标准值基本一致, 精密度在行业规范 DZ/T 0130.4—2006 允许的范围内。通过实际样品与行业标准方法 (交流电弧发射光谱法) 进行方法对比, 测定结果基本一致, 两者没有显著性差异, 可为地质勘查提供可靠的分析数据。

本文只针对银元素作出分析与讨论。经验证, 磷酸的引入对 ICP-OES 法测定 K、Na、Ca、Mg、Li、Ba、Sr、Cu、Zn、Fe、Mn、Al、Ni、Cr、Ti 等常规元素及 La、Ce、Sc 等稀土元素没有明显的光谱干扰, 也不影响稀释后用 ICP-MS 法测定 Cd、W、Mo、Pb、Co、Cs、Li、Be 等元素。本方法可适用于大多数常规金属元素的测定, 具有一定的经济效益和实用性。

### 4 参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析 (第四版 第三分册) [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 639-647.  
The editorial committee of 《Rock and mineral analysis》. Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 639-647.
- [2] 杨风云, 高会艳, 徐霞, 等. 火焰原子吸收分光光度法测定铅精矿中高含量银 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(6): 91-94.  
Yang F Y, Gao H Y, Xu X, et al. Determination of high silver content in lead concentrate by flame atomic absorption spectrophotometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(6): 91-94.
- [3] 史洁, 宋志敏, 白露, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的银 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(3): 81-83.  
Shi J, Song Z M, Bai L. Determination of silver in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(3): 81-83.
- [4] 张亮亮, 雷亚宁. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定铁镍基高温合金中的银、砷、铋、铅、硒、碲 [J]. 化学试剂, 2018, 40(4): 348-352.  
Zhang L L, Lei Y N. Direct determination of silver, arsenic, bismuth, lead, selenium and tellurium in iron-nickel-base superalloy by graphite furnace atomic absorption spectrometry method [J]. Chemical Reagents, 2018, 40(4): 348-352.
- [5] 李小辉, 孙慧莹, 于亚辉, 等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡硼 [J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 16-21.

- Li X H, Sun H Y, Yu Y Y, et al. Determination of silver, tin, boron in geochemical sample by alternating current (AC) arc emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(4): 16-21.
- [6] 肖细炼, 王亚夫, 陈燕波, 等. 交流电弧光电直读发射光谱法测定地球化学样品中银硼锡[J]. *冶金分析*, 2018, 38(7): 27-32.
- Xiao X L, Wang Y F, Chen Y B, et al. Determination of silver, boron and tin in geochemical samples by alternating current arc optoelectronic direct reading emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(7): 27-32.
- [7] 朱若华, 王娟, 施燕支. 电感耦合等离子体质谱法测定植物中痕量钡的光谱干扰消除方法的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(4): 792-795.
- Zhu R H, Wang J, Shi Y Z. Elimination of spectral interference in the determination of trace palladium in plants by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(4): 792-795.
- [8] Serap K A, Hikmet D, Nilgün P, et al. Analyses of mineral content and heavy metal of honey samples from south and east region of Turkey by using ICP-MS [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 8: 1-6.
- [9] Reimann C, Caritat P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 578: 633-648.
- [10] Michael O, Matt Z, Carol C, et al. Multi-element analysis and geochemical spatial trends of groundwater in rural northern New York [J]. *Water*, 2010, 2(2): 217.
- [11] 黄慧敏, 胡芳, 侯玉兰. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定废水中有害元素银的含量[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(6): 14-17.
- Hang H M, Hu F, Hou Y L. Determination of harmful element silver in waste water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(6): 14-17.
- [12] 张俊文, 孟俊伦, 赵志琦, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法准确测定天然地质样品中的锂同位素组成[J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 415-422.
- Zhang J W, Meng J L, Zhao Z Q, et al. Accurate determination of lithium isotopic compositions in geological samples by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 415-422.
- [13] 陈文, 樊小伟, 郭才女, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯稀土中铁的含量[J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 403-409.
- Chen W, Fan X W, Guo C N, et al. Determination of iron content in high purity rare earth by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 403-409.
- [14] Zhao S K, Guo K, Zong T, et al. Geochemical features of trace and rare earth elements of pumice in middle Okinawa trough and its indication of magmatic process [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2017, 16(2): 233-242.
- [15] 张亚峰, 冯俊, 唐杰, 等. 基于五酸溶样体系-ICP-MS同时测定地质样品中稀土等46种元素[J]. *质谱学报*, 2016, 37(2): 186-192.
- Zhang Y F, Feng J, Tang J, et al. Simultaneous determination of 46 species of micro, trace and rare earth elements by ICP-MS based on the system of five-acids dissolution of sample [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2016, 37(2): 186-192.
- [16] 边朋沙, 李晓敬, 申玉民, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量铋[J]. *冶金分析*, 2018, 38(6): 25-30.
- Bian P S, Li X J, Shen Y M, et al. Determination of trace tellurium in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 25-30.
- [17] 徐进力, 邢夏, 刘彬, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的痕量钼元素[J]. *质谱学报*, 2018, 39(2): 240-249.
- Xu J L, Xing X, Liu B, et al. Determination of trace element molybdenum in iron ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(2): 240-249.
- [18] Chao C C, Hui T L, Shuuh J J. Bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of silver and cadmium in samples in the presence of excess Zr, Nb and Mo [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 493(2): 213-218.
- [19] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 140-142.
- Chi Q H, Yan M C. Handbook of elemental abundance for applied geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 140-142.
- [20] 周丽萍, 李中玺. 水提取-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中微量银, 镉, 铋[J]. *分析实验室*, 2005, 24(9): 20-25.
- Zhou L P, Li Z Y. Determination of silver, cadmium and

- bismuth in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with aqua regia treatment[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(9): 20-25.
- [21] 杨艳明. 电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中银铜砷铋铊[J]. 冶金分析, 2019, 39(7): 58-64.
- Yang Y M. Determination of silver, copper, arsenic, antimony, bismuth and cadmium in stream sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(7): 58-64.
- [22] 邢智, 漆亮.  $P_{507}$  萃淋树脂分离 - 电感耦合等离子体质谱法快速测定化探样品中的银[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 398-401.
- Xing Z, Qi L. Separation with  $P_{507}$  leventrel resin for rapid determination of Ag in geochemical exploration samples by ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 398-401.
- [23] 邢智, 漆亮.  $P_{507}$  负载泡塑分离 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定化探样品中银钨钼[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 486-490.
- Xing Z, Qi L. Simultaneous determination of Ag, W and Mo in geochemical exploration samples by ICP-MS using  $P_{507}$  loaded foam for separation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 486-490.
- [24] 孙朝阳, 戴雪峰, 代小吕, 等. 氨水分离 - 电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的银[J]. 岩矿测试, 2015, 34(3): 292-296.
- Sun C Y, Dai X F, Dai X L, et al. Determination of silver in samples for geochemical exploration by inductively coupled plasma - mass spectrometry after ammonia complexation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3): 292-296.
- [25] 刘海明, 武明丽, 成景特. 酸溶分离 - 电感耦合等离子体质谱内标法测定地质样品中的痕量银[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 444-450.
- Liu H M, Wu M L, Cheng J T. Determination of trace silver in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry with acid decomposition and internal standard calibration [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 444-450.
- [26] 徐进力, 邢夏, 唐瑞玲, 等. 动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394-402.
- Xu J L, Xing X, Tang R L. et al. Determination of 14 trace elements in geochemical samples by ICP-MS using kinetic energy discrimination mode [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394-402.
- [27] 刘静波, 张更宇. 全自动消解电感耦合等离子体质谱仪测定环境土壤中铍钡铊银[J]. 分析实验室, 2018, 37(2): 207-212.
- Liu J B, Zhang G Y. Determination of Be, Ba, Ti and Ag in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic digestion instrument [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(2): 207-212.
- [28] Scott D T, Vladimir I B, Dmirty R B. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: A tutorial review [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57: 1361-1452.
- [29] 王家恒, 刘冬云. 动态反应池 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的金和银[J]. 分析实验室, 2017, 36(7): 819-822.
- Wang J H, Liu D Y. Determination of Au and Ag in geological samples by dynamic reaction cell - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(7): 819-822.
- [30] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005: 85-106.
- Li B, Yang H X. Principle and application of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 85-106.
- [31] 《无机化学丛书》编委会. 无机化学丛书 第八卷 钛分族, 钒分族, 铬分族 [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 134-135.
- The editorial committee of 《Inorganic chemistry series》. Inorganic chemistry series (Vol. 8). Titanium, vanadium and chromium [M]. Beijing: Science Press, 1995: 134-135.
- [32] 李艳平, 李沛萍, 孙彦琳, 等. NZP 族磷酸盐晶体化合物  $NH_4Zr_2(PO_4)_3$  的水热合成 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1639-1644.
- Li Y P, Li H P, Sun Y L, et al. Hydrothermal synthesis of  $NH_4Zr_2(PO_4)_3$  belonging to NZP family [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(10): 1639-1644.
- [33] 吴希桃. 氧化钪制备过程中磷酸和磷酸钠组合除锆工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 115-117, 122.
- Wu X T. Zirconium removal by a combination of phosphoric acid and sodium phosphate in the preparation of scandium oxide [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(3): 115-117, 122.

# Determination of Trace Silver in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Phosphoric Acid Precipitation Separation

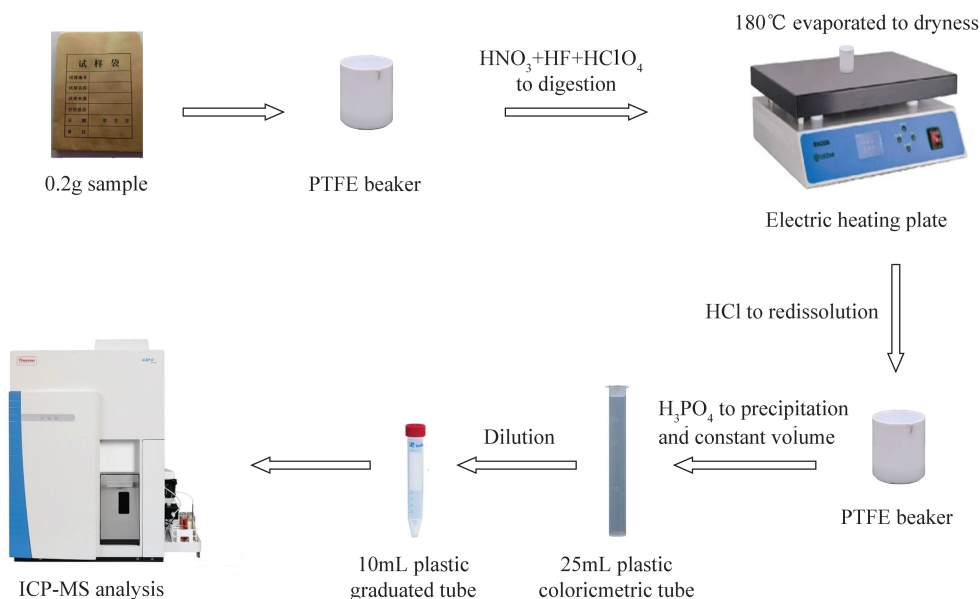
LIU Tong – tong<sup>1</sup>, QIANG Yin – di<sup>1</sup>, HUANG Deng – li<sup>2</sup>

(1. Zhangye Geo – Mine Survey Institute, Non – Ferrous Metal Geological Exploration Bureau of Gansu Province, Zhangye 734000, China;

2. Lanzhou Geo – Mine Survey Institute, Non – Ferrous Metal Geological Exploration Bureau of Gansu Province, Lanzhou 730030, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The phosphate precipitation method separated most of the interfering elements of niobium and zirconium from the analyzed element silver, which eliminated the mass spectrum interference in the determination of silver by ICP – MS.
- (2) <sup>106</sup>Pd was used to correct the interference of <sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup> and <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> on <sup>107</sup>Ag.
- (3) A method for the determination of trace silver in geochemical samples by ICP – MS was developed with four acid dissolution and phosphate precipitation.





**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Standard mode with interference correction or kinetic energy discrimination mode is commonly used for the determination of trace silver in geochemical samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). Interference of both stable isotopes of silver occurs in the mass spectrum of the oxides or hydroxides of zirconium and niobium. Moreover, for samples with a higher content of interfering elements and a lower content of silver, the determination accuracy is low, requiring separation of the interfering element from silver in the solution.

**OBJECTIVES:** To develop a method for the determination of trace Ag in geochemical samples.

**METHODS:** In this method, nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid were used to digest the sample, which was evaporated to dryness and then redissolved with concentrated hydrochloric acid, with 5mL of 0.05mol/L phosphoric acid added. Most of the dissolved interfering elements of Zr and Nb were transformed into insoluble phosphate compounds, which were separated from the silver by precipitation.  $^{103}\text{Rh}$  was used as the internal standard to correct the instrument signal drift. The mass spectrum interference of  $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  and  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  on  $^{107}\text{Ag}$  was corrected by  $^{106}\text{Pd}$ .

**RESULTS:** As proved by first grade standard materials, the result was consistent with standard recommended values, with the relative standard deviation of 4.3% – 12.1% ( $n = 12$ ). The detection limit (3SD) of the method was  $0.0072\mu\text{g/g}$ .

**CONCLUSIONS:** This method is suitable for the determination of trace silver in soil, stream sediment and rock samples. The introduction of phosphoric acid does not affect the determination of other conventional elements, and the same digestion solution can be used to determine Ag and other elements.

**KEY WORDS:** trace silver; inductively coupled plasma – mass spectrometry; geochemical samples; phosphate precipitation