

氨水分离-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的银

孙朝阳¹, 戴雪峰¹, 代小吕¹, 陈 斌², 郑存江¹
(1. 浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要:应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定化探样品中的Ag时,两个同位素¹⁰⁷Ag和¹⁰⁹Ag分别受⁹⁰Zr¹⁶O¹H、⁹¹Zr¹⁶O和⁹²Zr¹⁶O¹H、⁹³Nb¹⁶O等的干扰,即使采用干扰系数法校正,测定结果误差仍较大。本文采用硝酸-氢氟酸-高氯酸封闭分解样品,氨水沉淀分离干扰元素Zr后以¹⁰³Rh为内标用ICP-MS测定,溶液中残留Zr对¹⁰⁷Ag的测定干扰采用干扰系数法进行校正。方法检出限(3σ)为4.1 ng/g,相对标准偏差(n=12)为2.5%~7.8%。经53个地球化学标准物质验证,溶液中的Ag未见损失。本方法是在氨性介质中Ag与氨形成稳定的络合离子,而Zr则生成氢氧化物沉淀,实现了Ag和Zr的分离,大大减小了Zr对Ag的测定干扰;采用封闭分解样品,减少用酸量,降低了样品空白值,操作方法比高压密闭分解和P₅₀₇萃淋树脂分离方法更简便快速。

关键词:化探样品;银;氨水;封闭溶样;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O614.122; O657.63 **文献标识码:** A

银作为地球化学研究的一个重要指标,对于分析贵金属和有色金属地球化学异常、了解元素富集变化规律、分析地球化学特征、探讨矿床成因以及建立地质-地球化学找矿标志和矿产资源预测等有着重要意义^[1],几乎所有的矿产资源调查项目都要把银元素作为对象研究。因此,化探样品中银含量的准确测定十分重要。

化探样品中银的测定方法有多种,如分光光度法^[2]、原子吸收光谱法^[3]、发射光谱法^[4]等。分光光度法和原子吸收光谱法分析效率低,实际工作中较少应用。目前我国大部分实验室仍采用传统的发射光谱法,但该方法费时费力、测定结果不稳定。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在地质化探样品分析中已被广泛运用^[5-8]。但应用ICP-MS测定化探样品中的银,目前还存在问题,因为银的两个同位素¹⁰⁷Ag(51.84%)和¹⁰⁹Ag(48.16%)分别受⁹⁰Zr¹⁶O¹H、⁹¹Zr¹⁶O和⁹²Zr¹⁶O¹H、⁹³Nb¹⁶O等的干扰,由于化探样品中Zr和Nb含量远高于Ag,其干扰信号强度接近或超过样品中Ag本身的强度,即使采用干扰系数法校正,测定结果误差仍较大。若采用王水分解样品,Zr和Nb只有少量被溶出,可以实现干扰元素的有效分离^[9-10],但样品中存在的Ag不能被王水充分分解时,该方法会出现Ag溶出不完全的风险。为解决ICP-MS应用于批量样品测定Ag,提高检测数据质量,解决地质样品中Zr的干扰问题,已有不少方法报道,如使用膜去溶装置^[1]、采用碰撞池技术^[11-12]、选择预分离手段^[13]等。使用膜去溶装置可以大大降低氧化物离子干扰,定量限很低(0.0013 ng/g),但进样时间延长,成本较高,拥有该装置的实验室较少。利用ICP-MS的碰撞池技术可以消除氧化物离子干扰,但仪器灵敏度会降低,碰撞气体有可能带入新的干扰,能否满足多元素同时测试要求有待考证。使用交换树脂进行预分离,检出限(5 ng/g)和准确度都能满足要求,但对于大批量化探样品检测而言,操作流程繁琐。

本研究基于简化流程、快速高效、降低成本的考虑,建立了ICP-MS测定化探样品中银的分析方法。采用硝酸-氢氟酸-高氯酸封闭分解样品,在保证样品中的Ag完全溶出的同时,减少用酸量,降低样品空白值;采用氨水沉淀分离干扰元素,以减小多原子离子对Ag的干扰。本文就氨水沉淀分离干扰元素的实际效果进行了研究,采用国家一级地球

化学标准物质(水系沉积物和土壤)对该方法进行充分的验证,从而实现了化探样品中 Ag 的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。用浓度分别为 1 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Co、In、U 的标准混合调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物离子产率、双电荷离子产率等各项指标达到测定要求。仪器工作条件为:射频功率 1300 W,雾化室温度 3 $^{\circ}\text{C}$,采样深度 120,冷却气流量 13.0 L/min,辅助气流量 0.8 L/min,扫描方式为跳峰,测量点/峰为 3,积分时间 10 s,雾化气流量 0.82 L/min,氧化物离子产率(%) < 3。

1.2 主要试剂与样品分解器皿

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸为优级纯;氨水为分析纯。

银标准溶液(中国计量科学研究院):1000 mg/L,使用时用 2% 的硝酸逐级稀释。

内标:Rh(10 $\mu\text{g/L}$),内标溶液在测定过程中通过三通管在线加入。

可封闭可溶性聚四氟乙烯(PFA)消解杯(15 mL)。

1.3 实验步骤

称取通过 0.074 mm 孔径筛的烘干试样 0.1250 g 于 PFA 封闭消解杯中,用移液枪加入 3 mL 硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸(体积比 1:1:1)后加盖旋紧封闭,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上加热 4 h。冷却,开盖,升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 继续加热至白烟冒尽。冷却,加入 0.5 mL 盐酸,用少量水冲洗消解杯内壁,加热溶解可溶盐类。冷却后将试液转入 25 mL 比色管中,加 2 mL 氨水,待完全冷却后定容、摇匀。静置过夜。随同制备试样空白。

吸取上清液 5.00 mL 于 10 mL 比色管中,加入 0.5 mL 盐酸调节酸度后用水定容,摇匀。以 Rh(10 $\mu\text{g/L}$) 为内标(通过进样三通阀在线加入),按 1.1 节的仪器工作条件上机测定。

2 结果与讨论

2.1 测定同位素和内标选择

选择待测元素的测定同位素一般兼顾质谱干扰小、同位素丰度大、灵敏度高的原则。 ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 丰度(分别为 51.84% 和 48.16%)无明显差异,实验也

表明灵敏度也无明显差异。在质谱干扰方面, ^{107}Ag 存在 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $^{89}\text{Y}^{18}\text{O}$ 等干扰可能, ^{109}Ag 存在 $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$ 、 $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 等干扰可能。结合化探样品实际情况,选择 ^{107}Ag 作为测定同位素,因为只须考虑 Zr 的干扰(在化探样品中 Y 非主要元素,且溶出不完全, ^{18}O 丰度只有 0.20%,因此 $^{89}\text{Y}^{18}\text{O}$ 的干扰可忽略),而 ^{109}Ag 存在 Zr、Nb、Mo 的干扰。

为解决 ICP-MS 信号波动、基体效应等问题,须选用合适的内标元素校正补偿。内标的选择原则是丰度高、无干扰、质量数与被测元素相近。本文选择 ^{103}Rh 为内标,通过进样三通阀在线加入。

2.2 锆的干扰及消除

为保证样品中 Ag 的完全溶出,减少用酸量,降低样品空白值,本文采用硝酸、氢氟酸、高氯酸封闭分解。实验发现,采用这种样品分解方法,一般情况下 Zr 的溶出率与 X 射线荧光光谱法(XRF)测定结果对比大于 50%,与周丽萍等^[9]报道的实验结果基本一致。由于化探样品中 Zr 含量远高于 Ag(Zr 丰度比 Ag 丰度高几个数量级),因此其干扰信号强度接近或超过样品中 Ag 本身的强度,采用干扰系数法校正,测定结果误差较大^[1]。为提高测定准确度,同时从经济角度考虑不使用辅助设备,本文采用预分离 Zr 再进行测定。

在氨性介质中 Ag 与氨形成稳定的络合离子,而 Zr 则生成氢氧化物沉淀,因此可实现 Ag 和 Zr 的分离。本文选择多个区域、不同 Zr 含量(用 XRF 测定)的化探样品,按 1.3 节处理方法,试验了不同氨水用量分离 Zr 的效果。实验发现:当氨水加入量大于 1 mL 时,测试液中残留 Zr 的含量不超过 5 $\mu\text{g/L}$,且大部分低于 1 $\mu\text{g/L}$,这表明氨水沉淀分离 Zr 的效果理想。测试液中虽然还残留少量 Zr,但产生的干扰已大大降低,可以采用干扰系数法进行校正。因此本文采用氨水加入量为 2 mL,测试液中残留 Zr 对 Ag 的干扰采用干扰系数法校正。

实验过程中还发现,加酸提取后,待溶液完全冷却后加氨水,Zr 的沉淀分离效果更好。

2.3 方法检出限和测定下限

按照本文制定的方法,分别制备样品空白溶液 12 份,在选定的仪器工作参数下测定 Ag 含量。Ag 的测定结果($\mu\text{g/L}$)分别为:0.009、0.002、0.001、0.005、0.010、0.007、0.002、0.010、0.004、0.000、0.006、0.008,相应的标准偏差(σ)为 0.0034 $\mu\text{g/L}$ 。以 3σ 计算方法检出限(稀释因子 $\text{DF}=400$)为 4.1 ng/g,与邢智等^[13]报道的检出限(5 ng/g)相当,并

远低于化探样品分析的检出限要求(20 ng/g, 见 DZ/T 0130.5—2006);以 10 σ 计算获得方法测定下限为 14 ng/g,而一般化探样品中 Ag 的含量绝大部分都高于这个数值。

2.4 方法精密度

选择不同含量水平的水系沉积物和土壤国家地球化学标准物质 GBW07308、GBW07318、GBW07360、GBW07405,按照本文制定的方法,分别制备样品溶液 12 份,在选定的仪器工作参数下测定 Ag 含量,计算其相对标准偏差(RSD)为 2.5%~7.8%(表 1)。

按化探样品的分析规范要求(DZ/T 0130.5—2006),计算每个标准物质的测定平均值与标准值的对数差 $\Delta\lg C$,分别为 0.029、0.029、0.007、0.004,完全符合规范对方法准确度的要求($\Delta\lg C \leq 0.05$)。依据“化学分析测量不确定度评定”(JJF 1135—2005),按置信概率 95%,取包含因子 $k=2$,分布计算上述 4 个标准物质的扩展不确定度分别为 0.009 $\mu\text{g/g}$ 、0.019 $\mu\text{g/g}$ 、0.044 $\mu\text{g/g}$ 、0.36 $\mu\text{g/g}$ 。

表 1 方法精密度

Table 1 Precision tests of the method

标准物质 编号	Ag 含量(μg/g)						RSD	
	12 次测定值							
	平均值						(%)	
GBW07308 (水系沉积物)	0.057	0.054	0.059	0.064	0.059	0.051	0.058	7.8
GBW07318 (水系沉积物)	0.134	0.142	0.126	0.145	0.137	0.122	0.139	6.7
GBW07360 (水系沉积物)	0.737	0.762	0.755	0.742	0.777	0.786	0.752	2.5
GBW07405 (土壤)	4.49	4.58	4.20	4.58	4.17	4.45	4.44	3.6
	4.63	4.29	4.52	4.29	4.55	4.53		

2.5 标准物质分析结果

按照本文制定的方法测定了 53 个土壤和水系沉积物国家地球化学标准物质中的 Ag,与标准值进行比较,计算测定值与标准值对数差($\Delta\lg C$)。表 2 结果表明,所有标准物质的 $\Delta\lg C$ 均小于 0.1,测定结果满足化探样品的分析规范要求(DZ/T 0130.5—2006)。

3 结论

本文建立了氨水络合分离-ICP-MS 测定化探样品中 Ag 的分析方法。采用硝酸、氢氟酸、高氯酸封闭分解样品,保证了样品中 Ag 的完全溶出,减少了用酸量,降低了样品空白值。与高压密闭分解比

较^[5],操作简单、省时,有利于批量样品的测试。本方法采用氨水络合 Ag 及沉淀 Zr,实现了 Ag 和 Zr 的有效分离,提高了 ICP-MS 测定 Ag 的准确度,较 P507 萃淋树脂分离^[13]更简便快速,劳动强度低,且无须使用其他辅助设备。经 53 个水系沉积物和土壤国家地球化学标准物质的充分验证和大批量样品的实际检测,本方法能够应用于批量化探样品分析。

本方法目前仅试验了银 Ag 单元素测定,其他能与氨络合的元素(如 Cu、Co、Ni、Zn、Cd 等)能否同时适用,或者能否实现一次分解样品与其他元素连续测定有待进一步实验研究。

表 2 标准物质分析结果

Table 2 Analytical results of Ag in certified reference materials

标准物质 编号	Ag 含量($\mu\text{g/g}$)			$\Delta\lg C$		标准物质 编号	Ag 含量($\mu\text{g/g}$)			$\Delta\lg C$
	标准值	测定值					标准值	测定值		
GBW07304	0.084	0.092	0.040			GBW07403	0.091	0.086	0.025	
GBW07305	0.36	0.377	0.020			GBW07404	0.070	0.064	0.039	
GBW07306	0.36	0.372	0.014			GBW07405	4.4	4.43	0.003	
GBW07307	1.05	1.12	0.028			GBW07406	0.20	0.213	0.027	
GBW07308	0.062	0.055	0.052			GBW07407	0.057	0.056	0.008	
GBW07309	0.089	0.083	0.030			GBW07408	0.060	0.057	0.022	
GBW07310	0.27	0.284	0.022			GBW07423	0.076	0.078	0.011	
GBW07311	3.2	3.31	0.015			GBW07424	0.083	0.090	0.035	
GBW07312	1.15	1.24	0.033			GBW07425	0.098	0.111	0.054	
GBW07317	0.027	0.033	0.087			GBW07426	0.078	0.086	0.042	
GBW07318	0.13	0.146	0.050			GBW07427	0.067	0.063	0.027	
GBW07358	0.14	0.146	0.018			GBW07428	0.084	0.085	0.005	
GBW07359	0.050	0.045	0.046			GBW07429	0.15	0.166	0.044	
GBW07360	0.74	0.772	0.018			GBW07430	0.14	0.157	0.050	
GBW07361	0.044	0.038	0.064			GBW07446	0.050	0.050	0.000	
GBW07362	0.092	0.085	0.034			GBW07447	0.066	0.065	0.007	
GBW07363	0.082	0.080	0.011			GBW07448	0.050	0.057	0.057	
GBW07364	0.14	0.142	0.006			GBW07449	0.068	0.068	0.000	
GBW07365	0.068	0.063	0.033			GBW07450	0.073	0.082	0.050	
GBW07301a	0.036	0.034	0.025			GBW07451	0.074	0.086	0.065	
GBW07302a	0.040	0.034	0.071			GBW07452	0.069	0.076	0.042	
GBW07303a	0.20	0.217	0.035			GBW07453	0.092	0.102	0.045	
GBW07304a	0.22	0.241	0.040			GBW07454	0.070	0.063	0.046	
GBW07305a	0.63	0.657	0.018			GBW07455	0.070	0.070	0.000	
GBW07307a	1.20	1.19	0.004			GBW07456	0.14	0.159	0.055	
GBW07308a	0.12	0.122	0.007			GBW07457	0.13	0.137	0.023	
GBW07402	0.054	0.048	0.051							

注: $\Delta\lg C = | \lg C_i - \lg C_s |$, C_i 为标准物质的测定值, C_s 为标准物质的标准值。

4 参考文献

[1] 徐娟,胡兆初,刘勇胜,等.膜去溶-电感耦合等离子体质谱法测定 21 种国际地质标样中的银[J].分析化学,2008,36(11):1493-1498.
Xu J, Hu Z C, Liu Y S, et al. Direct Determination of

- Ag in 21 International Geological Reference Materials by Membrane Desolvation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(11): 1493-1498.
- [2] 段树荣. 液珠萃取比色法测定化探样品中的金银[J]. 桂林工学院学报, 2003, 23(1): 136-138.
Duan S R. Analysis of Trace Gold and Silver in Geochemical Samples in Extraction Colorimetry [J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2003, 23(1): 136-138.
- [3] 牛占海, 林焰, 和督虎. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中银和镉[J]. 冶金分析, 2001, 21(6): 61-63.
Niu Z H, Lin Y, He D H. GFAAS Determination of Ag and Cd in Geochemical Samples [J]. Metanurgical Analysis, 2001, 21(6): 61-63.
- [4] 张雪梅, 张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钨铅[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 323-326.
Zhang X M, Zhang Q. Determination of Silver, Boron, Tin, Molybdenum and Lead in Geochemical, Exploration Samples by Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(4): 323-326.
- [5] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.
He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of Determining 47 Elements in Geological Samples by Pressurized Acid Digestion-ICPMS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5): 8-12.
- [6] 曹心德, 尹明, 王小蓉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中微量稀土元素[J]. 分析化学, 1999, 27(6): 679-683.
Cao X D, Yin M, Wang X R, et al. Determination of Trace Rare Earth Elements in Soils by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry after Microwave Digestion for Sample Preparation [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999, 27(6): 679-683.
- [7] 周国兴, 刘玺祥, 崔德松. 碱熔 ICP-MS 法测定岩石中稀土等 28 种金属元素[J]. 质谱学报, 2010, 31(2): 120-124.
Zhou G X, Liu X X, Cui D S. Determination of 28 Elements Including Rare Earth Elements by ICP-MS in Alkali Melted Rock Sample [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(2): 120-124.
- [8] 黄慧萍, 李艳玲, 陶德刚, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿中痕量稀土元素[J]. 冶金分析, 2005, 25(6): 42-45.
Huang H P, Li Y L, Tao D G, et al. Determination of Trace Rare Earth Elements in Monomineralic Rocks of Chromite by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Metanurgical Analysis, 2005, 25(6): 42-45.
- [9] 周丽萍, 李中玺. 王水提取-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]. 分析试验室, 2005, 24(9): 20-25.
Zou L P, Li Z X. 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.
- [10] 范凡, 温宏利, 屈文俊, 等. 王水溶样-等离子体质谱法同时测定地质样品中砷锑铋银镉钨[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 333-336.
Fan F, Wen H L, Qu W J, et al. Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth, Silver, Cadmium and Indium in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Aqua Regia Sample Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(4): 333-336.
- [11] 闵广全. CCT-ICP-MS 测定土壤中微量元素银[J]. 农业科技与装备, 2012(10): 17-18.
Min G Q. Determination of Soil Microelement Ag with CCT-ICP-MS [J]. Agricultural Science & Technology and Equipment, 2012(10): 17-18.
- [12] Guo W, Hu S H, Zhang J Y, et al. Elimination of Oxide Interferences and Determination of Ultra-trace Silver in Soils by ICP-MS with Ion-Molecule Reactions [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 2981-2986.
- [13] 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} Levetrel Resin for Rapid Determination of Ag in Geochemical Exploration Samples by ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 398-401.

Determination of Silver in Samples for Geochemical Exploration by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry after Ammonia Complexation

SUN Chao-yang¹, DAI Xue-feng¹, DAI Xiao-lü¹, CHEN Bin², ZHENG Cun-jiang¹

(1. Zhejiang Institute of Geology & Mineral Resources, Hangzhou 310007, China;

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: Isobaric ions interfere with two isotopes of Ag during determination by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), i. e., $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ and $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ on ^{107}Ag , and $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ and $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$ on ^{109}Ag . Although an interference correction coefficient method was used for the calibration of the analytical results, the analytical errors remain serious. In the proposed method, samples were closed decomposed by nitric acid, hydrofluoric acid, and perchloric acid. Ammonia was used to precipitate Zr and the purified Ag was determined by ICP-MS using ^{103}Rh as the internal standard. The interference caused by the residual Zr was calibrated by the interference coefficient method. The method has a detection limit (3σ) of 4.1 ng/g and relative standard deviation ($n = 12$) ranging from 2.5% to 7.8%. Determination of Ag in 53 primary certified materials of geochemical exploration indicates no loss of Ag. Using ammonium as the reagent, separation of Zr and Ag was successfully achieved due to the formation of the stable Ag-ammonium complex and Zr-hydroxide precipitate. The separation of Ag from Zr has reduced the interferences of Zr on Ag. Compared with the high-pressure sealed decomposition method and the P_{507} extraction resin separation method, the closed sample decomposition method is much simpler with less acid used and a lower blank.

Key words: geochemical samples; silver; ammonia; sealed sample dissolution; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry