

刘海明, 武明丽, 成景特. 酸溶分解 - 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 Hai - ming, WU Ming - li, CHENG Jing - te. 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.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202002190018】

## 酸溶分解 - 电感耦合等离子体质谱内标法测定地质样品中的痕量银

刘海明<sup>1,2</sup>, 武明丽<sup>1,2</sup>, 成景特<sup>1,2</sup>

(1. 自然资源部放射性及稀有稀散矿产重点实验室, 广东 韶关 512026;

2. 广东省放射性及三稀资源利用重点实验室, 广东 韶关 512026)

**摘要:** 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地质样品中的痕量银时,Zr、Nb、Mo的氧化物以及氢氧化物对银的两个质量数<sup>107</sup>Ag和<sup>109</sup>Ag造成严重的质谱重叠干扰,导致结果有明显的偏差。针对此问题,本文基于<sup>107</sup>Ag的质谱干扰相对单一,只有<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>和<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>对<sup>107</sup>Ag产生干扰,在ICP-MS分析中选用<sup>107</sup>Ag对银进行测定。样品前处理中采用氢氟酸、高氯酸、硝酸敞开消解,在浸提液中加入过量氨水,将<sup>107</sup>Ag的主要干扰元素Zr通过生成沉淀实现分离,以Re作内标补偿基体效应和信号漂移,采用ICP-MS测定了水系沉积物、岩石、土壤国家标准物质中痕量银的含量,测试值与认定值一致,方法检出限为0.0031μg/g,相对标准偏差(RSD)为4.38%。该方法简捷,在浸取液中加入氨水之前可以先测定常见金属元素,实现了浸取溶液的循环再利用。

**关键词:** 地质样品; 痕量银; 酸溶; 氨水; 内标法; 电感耦合等离子体质谱法

**要点:**

(1) 建立了采用三酸敞开消解样品,逆王水与内标元素同步浸提体系。

(2) 银在过量氨水溶液中先沉淀后溶解的特性,为ICP-MS测定痕量银提供了分离质谱干扰元素的一种途径。

(3) 内标元素与银全流程共存,以内标元素为参考系,实现了痕量银的高效、准确测定。

中图分类号: O657.63; TQ174.73

文献标识码: B

银是一种重要的工业原料,广泛应用于医药化工、电子电气、感光材料、饰品等领域,同时银在地壳中低丰度的特征增加了其准确测定的难度,对痕量银的快速检测一直是当前分析领域的重要课题<sup>[1-2]</sup>。目前痕量银的分析方法有很多,既有发射光谱法<sup>[3-5]</sup>、火试金火焰原子吸收光谱法<sup>[6-8]</sup>及石墨炉原子吸收光谱法<sup>[9-10]</sup>、比色法<sup>[11]</sup>等传统方法,也有在此基础上加以改进的电弧蒸馏光谱法、电位滴定、干湿联用等方法<sup>[12-17]</sup>。这些方法通常需要在样品制备过程中进行萃取、富集、添加有机试剂等预

处理<sup>[18-21]</sup>,存在样品处理时间长、过程繁琐和引入复杂基体、所需的有机试剂对人体产生危害等问题。相比以上方法,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有较高的灵敏性和低的检出限、分析速度快、线性范围宽等优点,能满足分析检测的要求,但在测定中,由于样品不同基体的引入,造成同质异位素和多原子离子的干扰,使测定结果与实际值产生较大的偏差。

在Ag元素的测定中,有<sup>107</sup>Ag和<sup>109</sup>Ag两个质量数可供选择,这两个质量数普遍存在多种干扰,如

收稿日期: 2020-02-19; 修回日期: 2020-09-10; 接受日期: 2020-11-11

基金项目: 广东省省级科技计划项目(2018B030322009)

作者简介: 刘海明, 硕士, 工程师, 主要从事有色、稀散元素实验测试和方法研究。E-mail: 360217929@qq.com。

$^{90}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$  和  $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  对  $^{107}\text{Ag}$  有干扰,  $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{92}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$  和  $^{92}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$  对  $^{109}\text{Ag}$  有干扰。一般的地质类样品中 Zr、Nb、Mo 含量远高于 Ag, 由于干扰的叠加导致 Ag 的测量结果出现明显偏差。因此, 应用 ICP-MS 分析地质样品中银的过程中, 在保证样品完全消解的同时, 选择合适的前处理方法, 实现目标元素与基体的有效分离, 将有利于减少质谱干扰。如周丽萍等<sup>[22]</sup> 应用王水提取技术, 降低了干扰物 Zr、Nb 和 Mo 的提取率, 在样品预处理阶段实现了分析元素与干扰元素的有效分离, 提高了测定 Ag 的准确度, 但由于使用王水溶解样品, 难以满足地质样品多元素测定的前处理需求。徐娟等<sup>[23]</sup> 应用膜去溶技术, 主要是将潮湿气溶胶变成较干的气溶胶, 使进入等离子体的样品气溶胶几乎不存在溶剂成分, 有效地解决了 ICP-MS 分析中氧化物和氢氧化物的干扰问题<sup>[24]</sup>, 但同样不能很好地满足地质样品检测元素多、快速、批量检测的需求。另外, ICP-MS 分析中也有采用添加辅助气体进行反应、碰撞模式等方式去除干扰<sup>[25-28]</sup>, 但利用反应、碰撞模式可能会降低灵敏度, 不适合地质样品中痕量银的测定。

本文采用氢氟酸、高氯酸、硝酸敞开消解样品, 在浸提液中加入过量氨水, 除去基体的主要干扰因素, 同步加入内标元素进行校准, 采用 ICP-MS 测定痕量银的含量。该方法较好地满足了岩石、土壤、水系沉积物中痕量银的分析需求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

NexIon300X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作参数为: 功率 1350 W, 进样泵速 30r/min, 辅助气流速(Ar) 1.0L/min, 雾化气流速(Ar) 0.89L/min, 等离子体气流速 15L/min, 积分时间 10ms, 扫描方式为跳峰模式。

电子天平(ML104T 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司)。控温电热板(DB-5A 型, 湖北省地质实验测试中心)。离心机(TD-4M 型, 中国 BIOBASE 公司)。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

Ag、Re 标准储备液: 浓度为 1mg/mL(中国计量科学研究院)。

仪器调试液: Li、Co、In、U 的浓度各 1ng/mL(美国 PerkinElmer 公司)。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、氨水: 优级纯(西陇化工有限公司)。

实验用水: 超纯水(电阻率  $\geq 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

### 1.3 样品及处理方法

土壤标准物质 GBW07404 ~ GBW07407 和水系沉积物标准物质 GBW07309 ~ GBW07312; 均由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所制备, 候选物来自中国华南地区不同地质背景或矿化区采集的样品, 基本包含了待测元素银的含量范围。

实际样品为广东省地质局第三地质大队送检样品, 采自广东连州市坑头冲锡多金属矿区及其周边土壤, 该样品中各元素含量范围与国家标准物质基本一致。

样品处理方法如下: 称取样品约 0.1g(精准至 0.0001g) 于聚四氟乙烯坩锅中, 用少量去离子水润湿, 加入硝酸、氢氟酸、高氯酸混合液(体积分别为 5mL、5mL、1mL), 将聚四氟乙烯坩锅置于 180℃ 的控温电热板上加热至高氯酸白烟冒尽, 再降温至 150℃, 趁热加入 10mL 新配制的 50% 逆王水和 1mL 的内标 Re 溶液, 在电热板上加热浓缩至溶液体积约 5mL, 用约 5mL 去离子水冲洗杯壁, 在电热板上微热 5 ~ 10min 至溶液清亮, 取下, 冷却, 转移 5mL 提取液至 50mL 离心管中。在离心管中加入 5mL 氨水, 以 3000r/min 离心 5min, 移取部分上清液于原坩锅中, 加硝酸酸化, 摇匀, 待上机测量。

### 1.4 标准工作溶液的配制与样品测定

#### 1.4.1 标准工作溶液的配制

于一系列 50mL 离心管中, 加入 5mL 新配制的 50% 逆王水和 1mL 内标 Re 溶液, 分别加入 0.00、0.01、0.05、0.10、0.50 $\mu\text{g}$  银, 再加入 5mL 氨水, 离心 5min, 移取部分溶液于聚四氟乙烯坩锅中, 硝酸酸化, 摇匀, 制备标准工作溶液。

#### 1.4.2 样品测定及结果计算

用调谐液按 1.1 节 ICP-MS 仪器工作条件对仪器进行最优化调试, 选定  $^{107}\text{Ag}$  质量数, 以 Re 为内标元素, 用标准工作溶液测定标准曲线, 分析计算银的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 逆王水的作用

在浸取样品中的残渣时, 由于逆王水中存在  $\text{Cl}_2$  和  $\text{NOCl}$ , 其氧化能力比硝酸强, 能增强样品中抗强氧化物相的分解能力, 又可以利用氯离子的络合作用来促进复溶, 溶解效果比单一的硝酸好。单纯用硝酸浸提时, 会导致测定银元素结果偏低<sup>[29]</sup>; 逆王水相比于王水, 又减少了  $\text{Cl}^-$  在测定环节的干扰, 故本

文采用逆王水对样品进行提取。

## 2.2 样品不同处理方式锆强度的对比

银元素有 $^{107}\text{Ag}$ 和 $^{109}\text{Ag}$ 两个质量数,在测定溶液时产生的多原子离子对其不同质量数都有干扰。相对来说, $^{107}\text{Ag}$ 的质谱干扰比较单一,只有 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$ 和 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{107}\text{Ag}$ 有干扰,所以本文选用 $^{107}\text{Ag}$ 进行银的测定。

用三酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸)溶解样品,50%逆王水煮沸后,在体系中加入氨水使溶液呈碱性,大量元素(包括铝、铍、铬、镓、稀土元素、钽、钛和锆)与氢氧化铵生成沉淀<sup>[30]</sup>,而银和过量氨水形成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ 银氨溶液留在溶液中,实现了银与锆的分离,并且减少了溶液的总含盐量(TDS)。实验对比了采用王水溶解、三酸溶解、三酸溶解-氨水沉淀方法处理全流程空白、标准物质 GBW07309 中锆的强度。表1中的数据表明:采用王水与三酸溶解全流程空白中,锆的强度相似;由于王水相比三酸溶解锆的能力弱,采用王水溶解 GBW07309,测量的锆强度比采用三酸溶解要低得多,但相比空白还是高出数量级水平,对痕量银的结果产生一定误差。而采用三酸溶解-氨水除锆的方式进行溶解,锆的强度与空白相当,处理效果明显,对比之后本文选用三酸溶解-氨水除锆的方式作为最优方案。

表1 样品不同处理方式 ICP-MS 测定锆的强度对比

Table 1 Comparison of zirconium strength measured by ICP-MS with different sample pretreatment methods

样品处理条件	锆的强度(cps)		
	平行样1	平行样2	平行样3
王水溶解空白	2353.2	2387.4	2311.6
王水溶解 GBW07309	83247.3	84118.3	84212.2
三酸溶解空白	2415.7	2378.4	2411.3
三酸溶解 GBW07309	1018157.0	1054670.4	1034180.6
三酸溶解-氨水除锆处理 GBW07309	2576.3	2502.7	2532.3

## 2.3 氨水加入量和离心时间

选取标准物质 GBW07309 采用三酸按 1.3 节的方法对样品进行溶解,获得浸取液。在酸性提取液中边振荡边逐滴滴入氨水,先中和后开始出现沉淀,银和锆随着氨水的加入产生了  $\text{AgOH}$  沉淀和  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  沉淀(反应式 1 和 2),继续滴入氨水,银沉淀开始溶解(反应式 3),同时生成的  $\text{OH}^-$  与前面反应生成的  $\text{NH}_4^+$  发生反应(反应式 4)<sup>[30]</sup>。在

GBW07309 提取液中分别加入 1、2、3、4、5、6、7mL 氨水,根据 Ag 的测定结果表明氨水的加入量在 5mL 为宜(图 1)。

大部分元素与氨水产出沉淀后不能复溶,造成待测溶液浑浊不能直接测量,需要离心分析沉淀,通过实验表明离心时间对锆强度的影响较大,以 5min 为宜(图 2)。

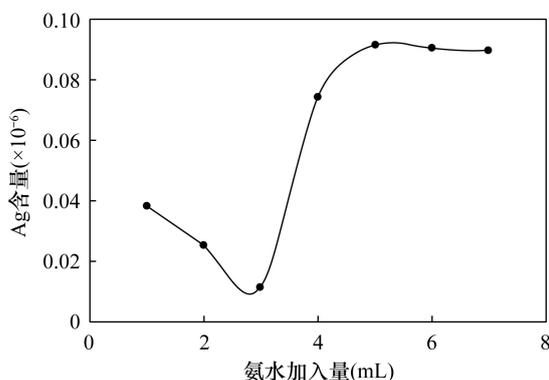
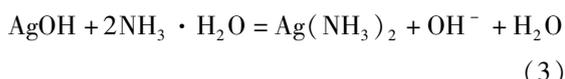
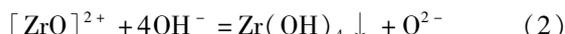


图1 氨水加入量对银测定结果的影响

Fig. 1 Effect of ammonia amount on determination of silver

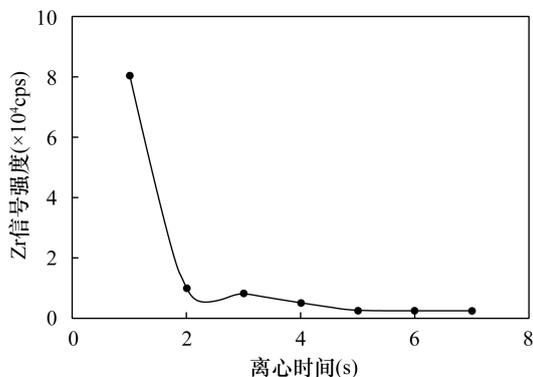


图2 离心时间对锆信号强度的影响

Fig. 2 Effect of centrifugal time on signal intensity of zirconium

## 2.4 内标元素的选择

在 ICP-MS 测量时形成的干扰有质谱干扰和非质谱干扰两类。Ag 的多原子离子质谱干扰通过选择不同的质量数以及除锆得以消除。非质谱干扰主要是溶液的基体效应,通常是指固体总溶解量引

起的空间电荷效应及基体元素在测量时会增强或抑制待测元素的信号强度,从而形成非谱线干扰。消除非谱线干扰通常选择内标法,内标元素按照质量数相近的原则在 Sc、Y、Rh、In、Re 中选择。样品中内标元素 Sc、Y 的含量相对于痕量银都不可忽略,In 离子与氨水发生反应生成不溶于氨水的三水合氧化铟。本文采取在全流程空白中定量加入 Ag、Rh、Re 标准溶液计算回收率的方式来简单确认三种元素与氨水的相关性,实验发现加入氨水对 Ag、Re 标准溶液的测定结果基本无影响,但导致了 Rh 标准溶液测定结果严重偏低(表2)。以质量数相差最小为原则,荷质比<sup>103</sup>Rh 与<sup>107</sup>Ag 更相近,优先选取 Rh 作为内标,但标准物质的测定值超差明显,内标回收率偏差大,可能是内标 Rh 与氨水共沉淀或者被沉淀吸附,目前原因尚未明确。选取 Re 作为内标,标准物质的测定值均在允许误差范围内,Re 回收率接近 100%。全流程内标元素与待测元素共存,不仅起到对基体的补偿作用,还对体积等因素起到校准作用,提高了方法的准确度,因此宜用 Re 作为内标。

表2 不同元素加标回收率对比

Table 2 Comparison of spiked recovery of different elements

分析元素	加标量(μg/L)	本法平行测定的银含量(μg/L)	平均值(μg/L)	加标回收率(%)
Ag	5.00	4.88 4.90 4.87 4.90	4.89	97.82
		4.89 4.86 4.91 4.92		
Rh	5.00	2.33 2.38 2.33 2.34	2.38	46.55
		2.31 2.33 2.30 2.30		
Re	5.00	5.01 5.00 4.95 4.93	4.98	99.68
		5.03 4.98 5.03 4.94		

## 2.5 分析方法评价

### 2.5.1 方法检出限

对本方法测试痕量银全流程空白进行 12 次独立分析,计算出结果的标准偏差,采取三倍空白标准偏差值即为方法检出限,得出本方法测定银的检出限为 0.0031 μg/g。该方法检出限显著低于地球化学样品分析中银的检出限(0.02 μg/g)要求(DZ/T 0130—2006),同时优于王水溶解加干扰校正方程测定方法的检出限(0.0051 μg/g)<sup>[22]</sup>,稍高于膜去溶 ICP-MS 测定方法的检出限(0.0013 μg/g)<sup>[23]</sup>,但比膜去溶 ICP-MS 测定方法操作简单,也节省了昂贵的膜成本。

### 2.5.2 方法精密度

选取国家标准物质 GBW07309 按分析流程对

样品平行处理 12 份,上机测定,计算结果的相对标准偏差(RSD)为 4.38%,在认定范围内(表3),表明该方法用于银元素的痕量分析具有较高的精密度。

表3 方法精密度

Table 3 Precision tests of the method

GBW07309 中 Ag 的认定值(μg/g)	本法测定的银含量(μg/g)				RSD(%)	
	平行测定值		平均值			
0.089 ± 0.010	0.088	0.083	0.095	0.091	0.090	4.38
	0.094	0.088	0.095	0.087		
	0.086	0.093	0.093	0.088		

### 2.5.3 方法准确度

选取 8 个国家标准物质 GBW07309 ~ GBW07312 和 GBW07404 ~ GBW07407,采用本方法进行分析,检测结果均在认定值的允许误差范围内(表4),不需要经过任何校正。

表4 方法准确度

Table 4 Accuracy tests of the method

标准物质编号	银含量(μg/g)		标准偏差允许范围(μg/g)
	测定值	认定值	
GBW07309	0.092	0.089	±0.010
GBW07310	0.26	0.27	±0.02
GBW07311	3.3	3.2	±0.4
GBW07312	1.11	1.15	±0.11
GBW07404	0.075	0.070	±0.011
GBW07405	4.4	4.4	±0.4
GBW07406	0.021	0.20	±0.02
GBW07407	0.063	0.057	±0.011

## 3 结论

本研究建立了一种敞口酸溶样品,加内标元素同步浸提,移取部分浸提液滴加氨水沉淀分离干扰元素,用内标元素 Re 补偿基体效应和信号漂移,直接用 ICP-MS 测定痕量银的分析方法。该方法用于分析国家标准物质中的痕量银,测定值与认定值吻合,满足了检测要求,浸提液加氨水在测定其他常见金属元素之后,不影响前期元素的测定,实现了提取液的再利用。

本研究建立的方法在降低痕量银的检出限方面优于传统方法,弱化了转移过程中的体积因素,提高了检测效率与准确度,具体很高的推广价值。但在使用氨水沉淀分离干扰元素时,氨水对内标元素的影响以及其他内标元素与氨水的相关性,都有待开展进一步探究。

## 4 参考文献

- [1] 陈永红,姜莹,洪博,等. 2015—2016年中国银分析测定的进展[J]. 黄金,2018,39(2):71-75.  
Chen Y H, Jiang Y, Hong B, et al. Progress of silver analysis and determination in China from 2015 to 2016 [J]. Gold,2018,39(2):71-75.
- [2] 陈永红,洪博,孟宪伟,等. 2017—2018年中国银分析测定的进展[J]. 黄金,2020,41(2):81-86.  
Chen Y H, Hong B, Meng X W, et al. Progress of silver analysis and determination in China from 2017 to 2018 [J]. Gold,2020,41(2):81-86.
- [3] 张恒维. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中银和铜的应用研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2018.  
Zhang H W. Determination of silver and copper in geological samples by ICP-AES [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing),2018.
- [4] 张帆,王浩杰,蔡薇,等. 沉淀分离后电感耦合等离子体发射光谱法分析 99.99% 银中的杂质元素[J]. 生物化工,2018,4(6):106-107,119.  
Zhang F, Wang H J, Cai W, et al. ICP-AES analysis after precipitation separation 99.99% impurity elements in silver[J]. Biochemistry,2018,4(6):106-107,119.
- [5] 李超,刘英波,韩豫萍,等. 发射光谱法测定地球化学物料中的微量银锡硼[J]. 云南冶金,2018,47(3):84-88.  
Li C, Liu Y B, Han Y P, et al. Determination of trace silver, tin and boron in geochemical materials by emission spectrometry [J]. Yunnan Metallurgy, 2018, 47 (3): 84-88.
- [6] 苏丹,云作敏. 火焰原子吸收法测定岩石样品中微量银方法的改进[J]. 黄金,2010,31(10):63-64.  
Su D, Yun Z M. Improvement of the method for the determination of trace silver in rock samples by FAAS [J]. Gold,2010,31(10):63-64.
- [7] 姚旭. 萃取富集-火焰原子吸收法测定化探样品中的微量银[J]. 天津化工,2016,30(6):54-55.  
Yao X. Determination of trace silver in geochemical exploration samples by extraction enrichment flame atomic absorption spectrometry [J]. Tianjin Chemical Industry,2016,30(6):54-55.
- [8] 宛瑞静. 探讨火焰原子吸收法测定岩石、土壤中微量银[J]. 世界有色金属,2018(20):202-203.  
Wan R J. Determination of trace silver in rock and soil by FAAS [J]. World Nonferrous Metals, 2018 (20): 202-203.
- [9] 陈洪流,柳城,高升,等. 酸性硫脲浸取-石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中的微量银[J]. 黄金,2018,39(7):80-82.  
Chen H L, Liu C, Gao S, et al. Determination of trace silver in geochemical exploration samples by acid thiourea leaching graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Gold,2018,39(7):80-82.
- [10] 林越华. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量银[J]. 山东工业技术,2015(2):311.  
Lin Y H. Determination of trace silver in geological samples by GFAAS [J]. Shandong Industrial Technology, 2015(2):311.
- [11] 朱继芬. 离子交换树脂分离富集-分光光度法测定矿石中微量钼、银[D]. 沈阳:辽宁大学,2011.  
Zhu J F. Determination of trace molybdenum and silver in ores by ion exchange resin separation and concentration spectrophotometry [D]. Shenyang: Liaoning University, 2011.
- [12] 张鸣,林海山. 留铅灰吹-电位滴定法测定导电银浆中的银含量[J]. 材料研究与应用,2013,7(1):61-63.  
Zhang M, Lin H S. Determination of silver content in conductive silver paste by lead retention soot blowing potentiometric titration [J]. Materials Research and Application,2013,7(1):61-63.
- [13] 郝志红,姚建贞,唐瑞玲,等. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法(DC-Arc-AES)测定地球化学样品中痕量硼、钼、银、锡、铅的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(2):527-533.  
Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Determination of trace boron, molybdenum, silver, tin and lead in geochemical samples by DC arc direct reading atomic emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015,35(2):527-533.
- [14] 肖刘萍. 灰吹富集-氯化钠电位滴定法测定贵铅中银[J]. 冶金分析,2018,38(3):56-60.  
Xiao L P. Determination of silver in precious lead by potentiometric titration after soot blowing enrichment [J]. Metallurgical Analysis,2018,38(3):56-60.
- [15] 赵质元. Prodigy 直流电弧法直接测定地质样品中银锡硼等痕量元素[J]. 岩矿测试,2012,31(5):922-923.  
Zhao Z Y. Direct determination of trace elements such as silver, tin and boron in geological samples by prodigy DC arc method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (5): 922-923.
- [16] 盛建林. 粗铜中金银的测定——湿干联合试金法[J]. 黄金,1994,15(2):59-60.  
Sheng J L. Determination of gold and silver in crude copper by wet dry combined assay [J]. Gold, 1994, 15

- (2):59-60.
- [17] 孙中华,章志仁,毛英,等.电弧蒸馏光谱法测定化探样品中痕量银锡铅硼镓[J].岩矿测试,2004,23(2):153-156.  
Sun Z H,Zhang Z R,Mao Y,et al. Determination of trace Ag,Sn,Pb,B,Ga in geochemical exploration samples by arc distillation spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2004,23(2):153-156.
- [18] 张小叶.磁性材料和碳材料对水中银纳米的富集分离研究[D].重庆:西南大学,2016.  
Zhang X Y. Enrichment and separation of silver nanoparticles in water by magnetic and carbon materials [D]. Chongqing:Southwest University,2016.
- [19] 刘向磊,孙文军,文田耀,等.负载泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量金和银[J].分析化学,2015,43(9):1371-1376.  
Liu X L,Sun W J,Wen T Y,et al. Determination of trace gold and silver in geological samples by ICP-MS with loaded foam enrichment[J]. Analytical Chemistry,2015,43(9):1371-1376.
- [20] Gros M,Lorand J P,Luguet A. Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited[J]. Chemical Geology,2002,185:179-190.
- [21] 高玉花,毕建玲,殷学博,等. P<sub>507</sub>负载泡塑分离-ICP-MS测定地质样品中的痕量银[J]. 山东国土资源,2015,31(12):70-73.  
Gao Y H,Bi J L,Yin X B. Determination of trace silver in geological samples by P<sub>507</sub> loaded foam separation ICP-MS [J]. Shandong Land Resources,2015,31(12):70-73.
- [22] 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.  
Zhou L P,Li Z X. Simultaneous determination of silver, cadmium and bismuth in geological samples by aqua regia extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Laboratory,2005,24(9):20-25.
- [23] Xu J,Hu Z C,Liu Y S,et al. Direct determination of Ag in geological samples by membrane desolvation-inductively coupled plasma-mass spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2008,36(11):1493-1498.
- [24] 韩国军,伍星,童坚.膜去溶-ICP-MS测定高纯CeO<sub>2</sub>中14种痕量稀土杂质分析方法研究[J].中国稀土学报,2009,27(1):137-144.  
Han G J,Wu X,Tong J. Determination of 14 trace rare earth impurities in high purity CeO<sub>2</sub> by membrane desolvation ICP-MS [J]. Chinese Journal of Rare Earth,2009,27(1):137-144.
- [25] 朱志刚,李美丽,孙元芳,等. ICP-MS测定银的干扰现象分析与方法建立[J].分析仪器,2016(5):70-74.  
Zhu Z G,Li M L,Sun Y F,et al. Interference analysis and method establishment for determination of silver by ICP-MS[J]. Analytical Instrument,2016(5):70-74.
- [26] 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].分析试验室,2018,37(2):207-211.  
Liu J B,Zhang G Y. Determination of beryllium,barium, thallium and silver in environmental soil by fully automatic digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Laboratory,2018,37(2):207-211.
- [27] 郎闻生.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定环境土壤中银的研究[J].黑龙江环境通报,2018,42(4):44-47.  
Lang W S. Determination of silver in environmental soil by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Heilongjiang Environmental Bulletin,2018,42(4):44-47.
- [28] 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].分析试验室,2017,36(7):819-822.  
Wang J H,Liu D Y. Simultaneous determination of gold and silver in geological samples by dynamic reactor inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Laboratory,2017,36(7):819-822.
- [29] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析(第四版第一分册)[M].北京:地质出版社,2011:201-208.  
The editorial committee of <Rock and Mineral Analysis>. Rock and mineral analysis (The fourth edition;Vol. I) [M]. Beijing: Geological Publishing House,2011:201-208.
- [30] Young R S. Chemical analysis in extractive metallurgy [M]. London:Charles Griffin,1971.

# Determination of Trace Silver in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Acid Decomposition and Internal Standard Calibration

LIU Hai – ming<sup>1,2</sup>, WU Ming – li<sup>1,2</sup>, CHENG Jing – te<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Radioactive and Rare Scattered Mineral, Ministry of Natural Resources, Shaoguan 512026, China;

2. Guangdong Key Laboratory of Radioactive and Rare Resource Utilization, Shaoguan 512026, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The method of open digestion with three acids, followed by simultaneous extraction of inverse aqua regia and internal standard elements established.
- (2) Silver has the characteristics of precipitation before dissolution in excess ammonia aqueous solution, which provides a way to separate mass spectrometry interference elements for the determination of trace silver by ICP – MS.
- (3) The internal standard elements coexisted with Ag during the whole process. The internal standard elements were used as the reference system, which resulted in the efficient, fast and accurate determination of trace silver.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) is used for the determination of trace silver in geological samples. Hydroxides and oxides of Zr, Nb, Mo cause serious overlapping interference on the two mass numbers of <sup>107</sup>Ag and <sup>109</sup>Ag, which can result in a significant deviation of the results.

**OBJECTIVES:** To develop a method for precise determination of trace Ag in geological samples.

**METHODS:** Considering that the MS interference of <sup>107</sup>Ag is relatively simple and only <sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>OH<sup>+</sup> and <sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup> have interferences on <sup>107</sup>Ag, <sup>107</sup>Ag was selected for the determination of silver in ICP – MS analysis. In the sample pretreatment, hydrofluoric acid, perchloric acid and nitric acid were used for open digestion, and excessive ammonia was added to the extraction solution. The main interference element Zr of <sup>107</sup>Ag was separated by precipitation. Trace silver was determined with Re as the internal standard to complement matrix effect and signal drift.

**RESULTS:** The content of trace silver in national standard materials of stream sediment, rock and soil was determined by ICP – MS. The test value was consistent with the certified value. The detection limit of the method was 0.0031 μg/g, and the relative standard deviation (RSD) was 4.38%.

**CONCLUSIONS:** The method has the advantages of simple and accurate measurement of trace silver. Moreover, common metal elements can be determined before adding ammonia to the leaching solution, so that the extraction solution can be recycled.

**KEY WORDS:** geological sample; trace silver; acid dissolution; ammonia; internal standard method; inductively coupled plasma – mass spectrometry