

电感耦合等离子体发射光谱法测高纯银中 19 种微量元素

杨 柳,高慧莉,汪寅夫,王海娇

中国地质调查局 沈阳地质调查中心,辽宁 沈阳 110032

摘 要:应用硝酸溶解高纯银锭,用电感耦合等离子体发射光谱法测高纯银中 Al、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Au、Pd、Pt、Rh、Si、Sn、Te、Zn 等 19 种微量元素。为获得准确实验结果,选择合适的仪器条件和分析谱线,测定曲线做银含量匹配,并在此测定条件下分析结果的回收率和准确性,结果满意。为研究银沉淀对测定元素的影响,利用银生成 AgCl 沉淀的方法分离掉银,测定清液中微量元素含量。结果表明银沉淀对测试影响不大。综合测试结果可以得出,在测试过程中不需要用银做基体匹配,这样既排除了银的干扰又降低了样品测试成本。

关键词:高纯银;微量元素;电感耦合等离子体发射光谱法;分离银

DETERMINATION OF NINETEEN TRACE ELEMENTS IN HIGH PURITY SILVER BY ICP-AES

YANG Liu, GAO Hui-li, WANG Yin-fu, WANG Hai-jiao

Shenyang Center of Geological Survey, CGS, Shenyang 110032, China

Abstract: Nitric acid is used to dissolve the high purity silver ingot, with ICP-AES to determine the 19 trace elements as Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Au, Pd, Pt, Rh, Si, Sn, Te and Zn within. To obtain accurate experimental results, select appropriate instrument conditions and analysis spectral lines, then measure the curves to match the silver content. The recovery and accuracy of results prove to be satisfactory. Silver is separated as AgCl precipitate and the trace element contents in the supernatant is determined. The results show that the silver precipitation has little effect on the determination. Therefore, the test can be achieved without the matrix matching of silver. This method can thus eliminate silver interference and reduce sample testing cost.

Key words: high purity silver; trace element; ICP-AES; separation of silver

银具有较好的导电性和导热性,常用来制作灵敏度极高的物理仪器元件,在某些使用领域对银中杂质元素的控制要求较高。本方法用硝酸溶解高纯银锭,用 ICP-AES 法测定杂质元素,对 Ag 的沉淀是否会造成待测杂质元素结果的偏差以及光谱仪的测定条件

进行试验和选择。结果表明在此实验条件下,分离银的方法使结果偏差不大,而且此方法不需要银做基体匹配,既排除了银干扰,又降低了样品分析成本。在选定的条件下进行标准加入回收试验,结果令人满意。

收稿日期:2018-03-13;修回日期:2018-09-28。编辑:张哲。

基金项目:中国地质调查局“矿产、海洋与油气资源调查中的现代测试技术体系研究”项目(编号 1212011120273)。

作者简介:杨柳(1985—)女,硕士,工程师,主要从事岩石矿物化学分析测试研究工作,通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 甲 3 号,E-mail//282412082@qq.com

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

实验采用仪器为美国热电公司 ICP-AES 6000. 技术指标为 RF 功率 750 W, 泵速 45 rpm, 辅助气流 1.0 L/min, 雾化器气体流量 1.0 L/min, 驱气气流流量为少量, Camera 温度 -40 ℃, 光室温度 38 ℃. 等离子体光测: 水平设置. 分析最大积分时间: 短波范围 10 s, 长波范围 5 s.

1.2 试剂及标准溶液配制

Ag: 高纯银锭; HCl: 优级纯; HNO₃: 优级纯; 水: 去离子水. 各元素用光谱标准溶液配制 0.1 mol/L、1 mol/L、10 mol/L 标准系列工作液.

1.3 实验方法

称取高纯银锭 0.1 g (精确至 0.0001 g) 于石英烧杯中, 用 10 mL (10+5) HNO₃ 溶解. 其中一种方法溶解后直接用去离子水定溶到 50 mL 比色管中; 另一种方法溶解定容后加入标定过的 10% HCl 5 mL, 并不断晃

动使银生成 AgCl 沉淀, 待沉淀完全后, 用清液上机测量. 每种方法准确称取样品 6 份, 同时称取 6 份实验样品, 加入适量标准溶液, 按选定的条件和过程进行操作, 空白样品 2 份.

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择及工作曲线的测定

根据样品中含量相对高和分线可能存在相互干扰的元素进行扫描, 观察谱线干扰情况, 以待测元素的谱线不受或少受干扰为原则来进行待测元素分析. 实验结果表明, 在高分辨率光谱仪上谱线干扰的问题通过不同的谱线的选择和仪器参数的调整都能够得到解决. 选择谱线情况如表 1, 光谱标准溶液配制 0.1 mol/L、1 mol/L、10 mol/L 标准系列工作液, 其回归方程的相关系数见表 1.

2.2 载气流量的选择

载气流量的大小直接引起样品的提升量、雾化效率、雾化质量以及在通道中的停留时间等诸多情况, 最

表 1 谱线的选择及工作曲线的测定

Table 1 Selection of spectral lines and determination of working curve

元素	谱线	光谱级次	标准系列下限浓度/(mol/L)	相关系数
Al	394.401	I 级	0.1	0.9997
Cr	283.563	II 级	0.1	0.9999
Cu	324.754	I 级	0.1	0.9998
Pb	220.353	II 级	0.1	0.9999
Zn	213.856	I 级	0.1	0.9997
Mn	257.61	II 级	0.1	0.9999
Fe	259.94	II 级	0.1	0.9997
Mg	285.213	I 级	0.1	0.9999
Cd	228.802	I 级	0.1	0.9998
Rh	369.236	I 级	0.1	0.9999
Te	238.578	I 级	0.1	0.9997
Au	242.795	I 级	0.1	0.9999
Pt	217.467	I 级	0.1	0.9996
Si	212.412	I 级	0.1	0.9995
Ca	317.933	II 级	0.1	0.9997
Co	228.616	II 级	0.1	0.9996
Ni	221.647	II 级	0.1	0.9998
Pd	324.27	I 级	0.1	0.9997
Sn	242.949	I 级	0.1	0.9994

表 2 元素测定分析结果

Table 2 Element analysis results

元素	测得平均值/ 10 ⁻⁶	沉淀后测得 平均值/10 ⁻⁶	加入量/ 10 ⁻⁶	回收量/ 10 ⁻⁶	回收率/ %	RSD/ %
Al	5.83	4.95	5.00	4.90	98.05	7.53
Ca	10.80	9.68	5.00	4.63	92.62	3.78
Cd	23.41	19.92	5.00	5.05	100.90	7.23
Co	6.35	5.70	5.00	4.60	92.03	6.48
Cr	0.21	0.16	5.00	5.23	104.60	8.81
Cu	24.26	22.44	5.00	5.20	104.00	3.82
Fe	5.49	4.37	5.00	4.51	90.18	8.43
Mg	2.01	2.00	5.00	5.30	106.05	7.75
Mn	6.82	6.45	5.00	5.37	107.39	4.13
Ni	10.53	9.95	5.00	5.25	104.97	8.13
Pb	9.12	9.11	5.00	4.79	95.71	2.49
Au	9.61	9.16	5.00	4.67	93.40	8.14
Pd	11.30	10.60	5.00	5.46	109.10	6.31
Pt	3.28	3.11	5.00	4.98	99.66	3.61
Rh	1.89	1.58	5.00	5.25	104.94	2.13
Si	5.96	5.68	5.00	4.80	95.95	3.04
Sn	4.27	4.23	5.00	5.42	108.47	4.57
Te	3.90	3.35	5.00	4.70	93.93	9.85
Zn	3.08	2.98	5.00	4.61	92.16	4.30

终反映到分析元素强度的变化. 对载气流量大小的选择直接影响分析结果的准确性. 本实验通过多次载气流量的选择, 结果表明当载气流量达 0.5 L/min 时, 多数元素的峰值强度最好.

2.3 待测元素测定分析

元素的测定分析结果如表2.

通过实验结果可以看出, 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定高纯银中的杂质, 可以采用硝酸溶样, 不分离银基体, 直接用 ICP-AES 法测定高纯银中的杂质; 也可以采用生成氯化银沉淀的方法去除银基体, 再测定高纯银中的杂质. 分离掉银基体, 会造

成待测杂质元素的损失, 但损失不大. 电感耦合等离子体发射光谱法测高纯银中 19 种微量元素, 平均回收率在 90%~110%之间, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 在 2%~10%之间.

参考文献:

- [1]韩永志, 编. 标准物质手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998: 1-12.
- [2]侯列奇, 李洁, 王树安, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯银中 25 种微量元素[J]. 分析实验室, 2007, 26(增): 363-366.
- [3]何春玲. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中的硼[J]. 中国金属通报, 2017, 6: 60-61.
- [4]宋丽华, 郝原芳, 高慧莉. 地质样品中金的测定方法研究[J]. 地质与资源, 2014, 23(6): 577-579.
- [5]秦克章. 额尔古纳南段中生代斑岩-次火山岩-浅成低温 Cu、Mo、Pb、Zn、Ag 成矿系统[J]. 矿床地质, 1998, 17(增刊): 201-206.
- [6]双宝, 葛玉琦, 刘继贤. 内蒙古呼盟地区甲乌拉银铅锌矿床流体包裹体与成矿的关系[J]. 吉林地质, 2009, 28(2): 32-47.
- [7]向伟东, 胡绍康, 闫鸿铨, 等. 大兴安岭西坡及邻区银铅锌矿床成矿作用若干问题的讨论[J]. 铀矿地质, 1998, 14(6): 344-351.
- [8]田京, 李进文, 王润和, 等. 内蒙古额仁陶勒盖地区侵入岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及地球化学特征[J]. 中国地质, 2014, 41(4): 1092-1107.
- [9]WANG Fei, ZHOU Xin-hua, ZHANG Lian-chang, et al. late Mesozonic volcanism in the Great Xing' an Range (NE China): Timing and implications for the dynamic setting of NE Asia[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 251(4): 179-198.

(上接第 24 页 /Continued from Page 24)