

文章编号: 0254-5357(2014)04-0486-05

P₅₀₇ 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

邢 智¹, 漆 亮^{2*}

(1. 四川省冶金地质岩矿测试中心, 四川 彭山 620860;
2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定化探样品中的 Ag 时, 由于受到 Zr、Nb 氧化物离子⁹¹Zr¹⁶O 和⁹³Nb¹⁶O 的严重干扰, 直接测定时低含量 Ag 的分析结果误差较大, 需要将干扰元素分离才能得到较准确的结果。当前应用 P₅₀₇ 萃淋树脂分离样品溶液中 Zr 和 Nb 等干扰元素已经成功应用于化探样品中 Ag 的测定。本文将此方法进一步改进, 用氢氟酸、硝酸、高氯酸和逆王水敞开溶样, 通过 P₅₀₇ 负载泡塑进行振荡吸附, 实现了化探样品中 Ag 和内标元素 Rh 与干扰元素 Zr 的有效分离, 应用 ICP-MS 可同时测定 Ag、W 和 Mo。标准样品的测定结果准确可靠, 方法检出限为 Ag 0.0045 μg/g, W 0.023 μg/g, Mo 0.060 μg/g, 均低于多目标地球化学调查(1:250000)样品分析的检出限。P₅₀₇ 负载泡塑分离流程操作简便, 无交叉污染, 一次振荡可处理 100 件样品, 其分析效率显著优于 P₅₀₇ 萃淋树脂交换柱, 更加适合大批量化探样品 Ag 与 W、Mo 及微量元素的同时测定。

关键词: 化探样品; 银; 钨; 钼; P₅₀₇ 负载泡塑; 电感耦合等离子体质谱法
中图分类号: O657.63; O614.122; O614.613; O614.612 **文献标识码:** A



电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是目前测定地质样品中微量多元素的有效方法, 已被大多数实验室所采用。采用氢氟酸、硝酸在封闭溶样罐中高温、高压分解能有效分解岩石、矿物中的难溶矿物^[1-2], 该方法虽然试剂用量少、空白值低, 但溶样罐成本高、溶样时间长。敞开溶样虽然对难溶矿物不能有效分解, Zr、Hf 等元素结果严重偏低, 但仍能满足化探样品中大部分元素分析, 该方法操作简单, 目前大部分实验室对于化探样品的前处理仍然采用此方法^[3-6]。

虽然 ICP-MS 仪器灵敏度高, 大部分微量元素的检出限可达到化探样品分析要求, 但地质样品中 Ag 的测定受到 Zr 和 Nb 的严重干扰, 即使用 Zr 和 Nb 的单元素标准进行校正, 其结果误差仍然较大。目前对于化探样品 Ag 的测定, 我国大部分实验室

仍然采用传统的发射光谱法^[7-11], 该方法样品处理程序较复杂且测量结果不稳定。作者应用 P₅₀₇ 萃淋树脂交换柱分离了干扰元素 Zr 和 Nb, 实现了化探样品中 Ag 的 ICP-MS 准确测定^[12], 但该方法需要上柱分离, 树脂需要清洗、再生, 实际操作中样品处理速度仍然较为缓慢, 且 W 和 Mo 被树脂吸附, 不能与 Ag 同时测定。本文将 P₅₀₇ 萃取剂负载于泡沫塑料上, 将负载泡塑直接放入已测定了其他常规微量元素的溶液中进行振荡吸附, 当加入 H₂O₂ 后, W 和 Mo 不被吸附, 而干扰元素 Zr 的吸附率达到 99% 以上, 实现了化探样品中 Ag、W 和 Mo 的 ICP-MS 同时测定。由于负载泡沫塑料为一次性使用, 免除了树脂柱分离时样品间的交叉污染及树脂柱的清洗, 振荡吸附一次处理样品量多, 操作简单, 样品处理速度较 P₅₀₇ 萃淋树脂有较大的提高。

收稿日期: 2013-12-11; 修回日期: 2014-03-13; 接受日期: 2014-04-23
基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群——矿产资源“攻深找盲”理论、方法和示范(SKLODGC-ZY125-09)
作者简介: 邢智, 硕士, 高级工程师, 从事地球化学样品分析与方法研究。E-mail: xingzhi710711@sina.com。
通讯作者: 漆亮, 博士, 研究员, 从事微量元素、Re-Os 同位素、铂族元素地球化学和分析方法研究。
E-mail: qilianghku@hotmail.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Bruker Aurora M90 电感耦合等离子体质谱仪(美国布鲁克·道尔顿公司)。5% 硝酸溶液中 Ag 的仪器背景值通常都小于 50 cps,使用普通灵敏度模式,仪器灵敏度通常调整为约 350000 cps/1 ng/mL 的¹¹⁵In,相对标准偏差(RSD)通常小于 3%。仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1400 W	测量方式	Peak Hopping
冷却气(Ar)流量	18 L/min	扫描次数	5
辅助气(Ar)流量	1.65 L/min	停留时间/通道	20 ms
雾化气(Ar)流量	1.0 L/min	每个质量通道数	1
采样锥(Ni)孔径	0.8 mm	总采集时间	20 s
截取锥(Ni)孔径	0.5 mm	雾化室温度	3℃

1.2 实验材料与主要试剂

P₅₀₇萃取剂:分析纯(郑州勤实科技有限公司)。
聚醚型泡沫塑料:成都市龙泉驿区蜀新海绵厂。
多元素混合标准储备溶液:1000 μg/mL(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。
高氯酸:分析纯(天津政成化学制品有限公司)。
盐酸、氢氟酸、过氧化氢:分析纯(成都金山化学试剂有限公司)。

硝酸:MOS 级(成都金山化学试剂有限公司)。
P₅₀₇负载泡沫塑料的制备:将 10 mL 的 P₅₀₇萃取剂置于 500 mL 玻璃烧杯中,加入 20 mL 乙醇稀释,放入 100 块 1.5 cm×1.5 cm×2.5 cm 已清洗好的聚醚型泡沫塑料(总质量约 20 g),反复挤压数次后取出,在红外灯下烘烤至无乙醇味。此泡塑在使用过程中根据实际情况可再剪成需要的尺寸。

1.3 实验方法

准确称取 0.1000 g 样品于 30 mL 聚四氟乙烯杯中,加入 7 mL 氢氟酸、7 mL 硝酸和 4 mL 高氯酸,在电热板上加热直至白烟冒尽,取出冷却后加入 7 mL 逆王水继续在电热板加热至剩下约 1 mL,补加 7 mL 水和 1 mL 500 ng/mL 的 Rh 内标溶液,重新加热约 15 min 溶解残渣。冷却后转移至 15 mL 塑料离心管中,定容至 10 mL。取 0.4 mL 该溶液于另一支 15 mL 离心管中,用 5% 硝酸稀释至 8 mL。该溶液可用于以 Rh 为内标 ICP-MS 测定常规微量元素。

向已测定了常规微量元素的离心管中投入一块小于离心管内径的 P₅₀₇负载泡塑,加入 0.2 mL H₂O₂,盖紧后置于试管架上,用家用塑料薄膜固定离心管及管架,横置于振荡器上并固定,振荡 15 min,不需取出 P₅₀₇负载泡塑,该溶液即可用于以 Rh 为内标测定 Ag、W、Mo 及其他元素。本方法一次振荡可处理 100 件样品。

2 结果与讨论

2.1 银钨钼的干扰及测定

大部分化探样品 Ag 的含量较低,通常小于 5 μg/g,甚至只有 1 μg/g。Ag 的两个同位素¹⁰⁷Ag (51.84%) 和¹⁰⁹Ag (48.16%) 分别受到⁹¹Zr¹⁶O 和⁹³Nb¹⁶O 氧化物离子的强烈干扰,只要将 Zr 和 Nb 其中一个干扰元素分离,就能得到较准确的结果。W 有五个同位素,分别为¹⁸⁰W(0.12%)、¹⁸²W(26.50%)、¹⁸³W(14.32%)、¹⁸⁴W(30.64%) 和¹⁸⁶W(28.43%),它们仅受到重稀土元素的氧化物离子干扰,在化探样品中重稀土元素的含量与 W 的含量相当,其干扰可以忽略,本文选用¹⁸⁴W 进行测定。Mo 有七个同位素,分别为⁹²Mo (14.84%)、⁹⁴Mo (9.25%)、⁹⁵Mo (15.92%)、⁹⁶Mo (16.68%)、⁹⁷Mo (9.55%)、⁹⁸Mo (24.13%) 和¹⁰⁰Mo(9.63%)。其中,⁹²Mo、⁹⁴Mo 和⁹⁶Mo 受到 Zr 的同质异位素干扰;⁹⁵Mo 和⁹⁷Mo 分别受到主量元素的分子离子⁴⁰Ar⁵⁵Mn 和⁴⁰Ar⁵⁷Fe 的干扰;⁹⁸Mo 在七个同位素中具有最高的同位素丰度,虽然受到⁴⁰Ar⁵⁸Ni 的分子离子干扰,但其干扰不严重,对于 Ni 含量较高的样品可以采用其单标准溶液进行校正。因此,本文选择⁹⁸Mo 进行测定。在 Ag、W 和 Mo 这三个元素中只有 Ag 的干扰必须去除。

2.2 P₅₀₇负载泡塑对干扰元素的吸附

负载泡塑常用于 Au 的分离富集,用以增加 Au 的回收率^[13-14]。P₅₀₇又名 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯,将 P₅₀₇萃取剂涂渍于固定相制成的萃淋树脂常用于稀土元素分离以及稀土元素的相互分离^[15-17],该萃淋树脂对 Ti、Nb、Ta、Zr、Hf、W、Sn 和 Mo 等元素的四价离子强烈吸附。本研究将 P₅₀₇萃取剂负载到泡沫塑料上,在约 5% 的硝酸介质中进行振荡吸附,成功地实现了 Ag 和内标元素 Rh 与干扰元素 Zr 的有效分离。

为了模拟 P₅₀₇负载泡塑在实际样品中的吸附效果,取 0.1 g 标准样品 GBW 07401(GSS-1)于 30 mL 聚四氟乙烯杯中,按 1.3 节分解方法处理样品,定容至 10 mL,分别取 0.4 mL 该溶液于 3 支 15 mL 离心管

中,再加入 100 ng 的 Ag、Zr、Nb、W、Mo、Ti 标准溶液以增加低含量元素浓度,用 5% 硝酸稀释至 10 mL,分别投入一块 P₅₀₇ 负载泡塑于两支离心管中,其中一支加入 0.2 mL 的 H₂O₂,盖紧后振荡吸附 15 min,ICP-MS 测定其强度,以未加 P₅₀₇ 负载泡塑的溶液作为标准,计算其相对回收率。各元素的回收率见表 2,可以看出,无论是否加入了 H₂O₂,Ag 及内标元素 Rh 均未被吸附,而 Zr 几乎被完全吸附;但加入 H₂O₂ 后 Zr 被吸附得更为彻底。未加 H₂O₂ 时,W、Mo、Nb、Ti 被部分吸附,而加入 H₂O₂ 后这四个元素完全不被吸附。这可能是由于 H₂O₂ 是这几个元素良好的络合剂,Ti 是主量元素,当大量的 Ti 被吸附后,会降低 Zr、Nb、Mo、Ti、W 等元素的吸附率。加入 H₂O₂ 后,大量的 Ti 不被吸附使得 Zr 被吸附得更为彻底,而 Nb、Mo、Ti、W 则被释放出来。虽然加入 H₂O₂ 后 Nb 仍然保留在溶液中对¹⁰⁹Ag 形成干扰,但测定¹⁰⁷Ag 仍然可以获得很好的结果,并可实现 Ag 与 W、Mo 的同时测定。

表 2 各元素在 P₅₀₇ 负载泡塑上的回收率

Table 2 The recovery of elements for P₅₀₇ loaded foam

元素	回收率(%)		元素	回收率(%)	
	无 H ₂ O ₂	加入 H ₂ O ₂		无 H ₂ O ₂	加入 H ₂ O ₂
Ag	98.5	99.1	Mo	8.6	99
Rh	97.5	98.6	Nb	49.0	101
W	55.5	98.5	Ti	68.0	97
Zr	2.9	<0.1			

2.3 方法空白值及精密度

按样品前处理同样程序处理 12 份全流程空白

表 5 标准样品测定结果

Table 5 Analytical results of Ag, W and Mo in standard reference materials

标准物质 编号	Ag			W			Mo		
	标准值 (μg/g)	测量值 (μg/g)	相对误差 (%)	标准值 (μg/g)	测量值 (μg/g)	相对误差 (%)	标准值 (μg/g)	测量值 (μg/g)	相对误差 (%)
GBW 07401	0.35	0.34	-2.86	3.1	3.30	6.45	1.4	1.50	7.14
GBW 07402	0.054	0.052	-3.70	1.08	1.15	6.48	0.98	1.04	6.12
GBW 07403	0.066	0.065	-1.52	24	24.2	0.83	2.0	2.14	7.00
GBW 07404	0.070	0.071	1.43	6.2	6.62	6.77	2.6	2.70	3.85
GBW 07405	4.4	4.33	-1.59	34	35.8	5.29	4.6	4.60	0.00
GBW 07303a	0.20	0.19	-5.00	3.9	3.85	-1.28	48	45.4	-5.42
GBW 07304a	0.22	0.22	0.00	2.6	2.40	-7.69	1.6	1.70	6.25
GBW 07305a	0.63	0.66	4.76	5.5	5.65	2.73	1.64	1.63	-0.61
GBW 07307a	1.20	1.11	-7.50	1.11	1.05	-5.41	0.82	0.87	6.10
GBW 07308a	0.12	0.12	0.00	3.3	3.53	6.97	1.3	1.24	-4.62
GBW 07310	0.27	0.29	7.41	1.6	1.54	-3.75	1.2	1.11	-7.50
GBW 07311	3.2	3.24	1.25	126	132	4.76	5.9	6.17	4.58
GBW 07312	1.15	1.16	0.87	37	37.5	1.35	8.4	7.80	-7.14
GBW 07366	2.1	2.12	0.95	15.5	14.3	-7.74	1.56	1.53	-1.92
GBW 07103	0.033	0.035	6.06	8.4	9.0	7.14	3.5	3.36	-4.00

(测定时总稀释因子为 2000),测定结果见表 3。其绝对浓度值的 3 倍标准偏差除以称样量,即为方法检出限,计算 Ag、W、Mo 的检出限分别为 0.0045 μg/g、0.023 μg/g、0.060 μg/g,均低于多目标地球化学调查(1: 250000)样品分析相应元素的检出限 0.02 μg/g、0.4 μg/g、0.3 μg/g (见 DZ/T 0130.5—2006)。将标准样品 GBW 07401 平行称取 12 份,按 1.3 节方法处理样品,获得方法精密度为 Ag (3.61%)、W (3.21%)、Mo (6.18%),结果见表 4。

表 3 样品空白值和方法检出限

Table 3 Blank level and detection limits of the method

元素	平均含量 (μg/g)	标准偏差 (μg/g)	检出限 (μg/g)
Ag	0.0012	0.00015	0.0045
W	0.010	0.00077	0.023
Mo	0.019	0.0020	0.060

表 4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

元素	方法精密度(n=12)			RSD (%)
	平均含量 (μg/g)	标准值 (μg/g)	标准偏差 (μg/g)	
Ag	0.36	0.35	0.013	3.61
W	3.22	3.1	0.10	3.21
Mo	1.44	1.4	0.089	6.18

3 标准样品分析

按上述分析流程对系列国家一级标准物质进行分析,本方法的测定结果与标准值基本一致(见表 5),完全能够满足化探样品分析要求。

4 结语

应用 P₅₀₇ 负载泡塑对敞开溶样的样品溶液进行振荡吸附,实现了化探样品中 Ag 和内标元素 Rh 与干扰元素 Zr 的有效分离,并可实现 Ag、W 和 Mo 的同时测定。本方法相对于传统的发射光谱法更简单、快速,不需要另外称样处理,节省了时间和分析成本,同时 P₅₀₇ 负载泡塑振荡吸附工作效率大大优于 P₅₀₇ 萃淋树脂交换柱,更加适合大批量化探样品 Ag 与 W、Mo 等多元素的同时测定。

本方法分离后的溶液还可用于 Li、Be、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Nb、Cd、Cs、Ba、La、Ta、Pb、Bi 等元素的测定,但 Sc、P、U、Th、Tl、Zr、Hf、Sn 以及重稀土元素由于被 P₅₀₇ 吸附或样品分解不完全不能用本方法测定。根据化探样品测定元素的要求,分析人员可以确定样品分解后进行一次测定还是两次测定,如果需要测定的元素能够分解完全并不被 P₅₀₇ 吸附,可以直接加入 P₅₀₇ 负载泡塑分离一次测定。同样,如果需要测定的元素被 P₅₀₇ 负载泡塑吸附,则可先测定其他元素,分离后再测定 Ag。但一次测定需要注意泡沫塑料对其他元素的污染,将泡沫塑料用 10% 的盐酸浸泡、清洗、晾干后再负载 P₅₀₇ 则可以降低空白值。

5 参考文献

- [1] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507-513.
- [2] 何红蓼,李冰,韩丽荣,孙德忠,王淑贤,李松. 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.
- [3] 章新泉,易永,姜玉梅,苏亚勤,童迎东,刘永林,李翔. 电感耦合等离子体质谱测定地质样品中多种元素[J]. *分析试验室*, 2005, 24(8): 58-61.
- [4] 姜玉梅,刘燕,谌彤. 电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中 46 个元素的研究[J]. *现代测量与实验室管*

理, 2009(5): 10-12.

- [5] 李国榕,王亚平,孙元方,董天姿,王海鹰. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟碲铈[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 255-258.
- [6] 王君玉,吴葆存,李志伟,韩敏,钟莅湘. 敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品 45 个元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4): 440-445.
- [7] 曹秋生. 光谱法测定化探样品中银锡钨等元素[J]. *地质实验室*, 1995, 11(6): 33-46.
- [8] 叶晨亮. 发射光谱法快速测定银锡铜铅锌钼铍[J]. *岩矿测试*, 2004, 23(3): 238-279.
- [9] 张雪梅,张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼铝铅[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(4): 323-326.
- [10] 张丽微,张微,刘学诗,李金秀. 化探样品微量银的光谱测定[J]. *云南地质*, 2009, 28(4): 462-467.
- [11] 盛献臻,何惠清. 发射光谱法测定银和锡的探讨[J]. *广东化工*, 2011, 38(7): 280-281.
- [12] 邢智,漆亮. P₅₀₇ 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.
- [13] 李民权,关玉蓉. TBP-泡沫塑料的制备和金分析中的应用[J]. *理化检验(化学分册)*, 1997, 33(10): 456-455.
- [14] 卢兵,李勇,王丽娟,孟令晶. 泡沫塑料吸附发射光谱测定痕量金方法的改进[J]. *黄金*, 2004, 25(10): 52-53.
- [15] 艾军,胡圣虹,帅琴,余琼卫. 预富集电感耦合等离子体质谱法测定地下水中超痕量稀土元素及铈、钇[J]. *分析化学*, 2002, 30(10): 1226-1230.
- [16] 彭春霖,李武,帅袁甫,蔡文娣,冯文达,王旭生. 萃取色谱分离原子发射光谱测定超高纯氧化铈、氧化钇和氧化镧中痕量稀土杂质[J]. *分析化学*, 1997, 25(4): 377-381.
- [17] Chu Z Y, Chen F K, Yang Y H, Guo J H. Precise determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions at the nanogram level in geological samples by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 1534-1544.

Simultaneous Determination of Ag, W and Mo in Geochemical Exploration Samples by ICP-MS Using P₅₀₇ Loaded Foam for Separation

XING Zhi¹, QI Liang^{2*}

(1. Sichuan Rock and Mineral Analytical Center of Geological Exploration and Resources Development, Pengshan 620860, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: When determining Ag in geochemical exploration samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), the molecular ions ⁹¹Zr¹⁶O and ⁹³Nb¹⁶O can seriously interfere with the isotopes ¹⁰⁷Ag and ¹⁰⁹Ag and need to be separated out to obtain accurate results. The application of P₅₀₇ levetrel resin to separate the interfering elements of Zr and Nb was recently successfully conducted to in the determination of Ag in exploration samples. In this study, this method was improved by using P₅₀₇ loaded foam to absorb the interference elements with vibration and in measuring Ag, W and Mo by ICP-MS. The sample was digested by HF, HNO₃, HClO₄ and reverse aqua regia in an open system. The results of reference materials agree well with the certified values. The detection limits of Ag, W and Mo are 0.0045 μg/g, 0.023 μg/g, 0.060 μg/g, respectively, which are lower than the detection limits of multi-target geochemical exploration (1 : 250000). The proposed method is more simple and rapid than the method of P₅₀₇ levetrel resin and can be used for routine determination of Ag, W, Mo and trace elements in large amounts of geochemical exploration samples.

Key words: geochemical exploration samples; Ag; W; Mo; P₅₀₇ loaded foam; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

赛默飞液相色谱备件快速到货承诺——液相色谱常规模块

2014年5月11日,科学服务领域的世界领导者赛默飞世尔科技(以下简称:赛默飞)发布液相色谱备件快速到货承诺——液相色谱常规模块,两周内到货,实现了历史性突破。实验做到一半,氘灯无法工作,此刻的你该怎么办?

相信大多数用户都遇到类似的问题。进口仪器需要更换或更新部件和耗材,到货期常常需要很长一段时间,在此等待期间,用户别无办法,项目进度也因此耽搁。

为了更好地满足用户的应急需求和全国广大用户日益增长的市场需要,赛默飞世尔科技推出了液相色谱产品快速到货承诺——液相色谱常规模块,包括常用配件和耗材的到货期缩短至两周内。

两周到货期长期有效,详情请请点击 <http://www.thermo.com.cn/news1097.html>。

(赛默飞世尔科技公司)