

潘倩妮, 刘伟, 何雨珊, 等. 混合酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定区域地球化学样品中的银[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 459–467. DOI: [10.15898/j.ykcs.202211210221](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202211210221).

PAN Qianni, LIU Wei, HE Yushan, et al. Determination of Silver in Regional Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Mixed Acids Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 459–467. DOI: [10.15898/j.ykcs.202211210221](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202211210221).

混合酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定区域地球化学样品中的银

潘倩妮, 刘伟, 何雨珊, 阳国运

(广西壮族自治区地质矿产测试研究中心, 广西南宁 530023)

摘要: 建立了应用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 分析地球化学样品中痕量银的方法, 探究在动能歧视模式 (KED) 下, 分别通入不同流速碰撞/反应气体 (He) 的干扰消除效果。Ag 的两个稳定同位素因受到锆、铌氧化物 ($^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+\text{H}$ 、 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+\text{H}$ 、 $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$) 等的质谱干扰, 对于干扰元素锆、铌含量较高而银含量低的样品, 即使采用干扰系数校正也存在较大误差。结果表明: 在 KED 模式下, 通过加大氦气流速至 7.0 mL/min, 基体元素如锆、铌氧化物产率降低, 基本上消除了锆、铌氧化物对痕量 Ag 的多原子离子干扰。本文采用混合酸 (硝酸-氢氟酸-高氯酸) 敞开酸溶消解样品, 残渣用王水复溶提取, 结合 KED 模式选出干扰较小的同位素 ^{109}Ag 作为测定同位素, 以 ^{103}Rh 作为内标校正基体干扰和仪器信号漂移。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, 方法的检出限 (3SD) 为 0.005 $\mu\text{g/g}$, 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=12$) 为 1.43%~11.22%, 满足地质矿产实验室测试质量管理规范 (DZ/T 0130.4—2006) 对精密度的要求。本方法适用于土壤、水系沉积物、岩石等区域地球化学样品中痕量银的分析。

关键词: 酸溶; 电感耦合等离子体质谱法; 区域地球化学样品; 痕量银; KED 模式

要点:

- (1) 采用硝酸-氢氟酸-高氯酸消解样品中有机质和硅酸盐组分, 完全溶出银。
- (2) 氦气流速提升至 7.0 mL/min, 降低基体元素 Zr、Nb 氧化物产率, 基本上消除了 Zr、Nb 对 Ag 的氧化物干扰。
- (3) 建立了 KED 模式下, ICP-MS 直接测定区域地球化学样品中银的分析方法。

中图分类号: O614.122; P595

文献标识码: B

银作为地球化学研究的一个重要指标, 对于分析贵金属及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、探讨矿床成因及矿产资源预测等方面有着重要意义。目前测定银的传统方法主要有火焰原子吸收光谱法^[1-3]、石墨炉原子吸收光谱法^[4-6]、发射光谱法^[7-9]等。这些方法通常虽具有较高的灵敏度, 但一般不能进行多元素同时测定, 用来分析多元素则耗时长、成本高。电感耦

合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[10-12] 具有检出限低、灵敏度高、精密度好、线性范围宽和分析速度快、可多元素同时测定等特点, 已成为土壤样品中金属元素测定的常用方法, 被广泛应用于地质样品中微量元素测定。然而, ICP-MS 测定 Ag 时, 受到铌和锆的干扰会影响结果的准确性, 尤其是 ^{107}Ag 易受 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 、 $^{93}\text{Nb}^{14}\text{N}^+$ 干扰, 而 ^{109}Ag 易受 $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 、 $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$ 干扰, 且大多数化探样品中铌锆

收稿日期: 2022-11-21; 修回日期: 2023-03-16; 接受日期: 2024-04-20

基金项目: 广西科技基地和人才专项“中-东岩溶关键带科学与技术联合研究中心平台建设”(桂科 AD20297091)

作者简介: 潘倩妮, 工程师, 主要从事岩石矿物无机分析相关工作。E-mail: 625597546@qq.com。

含量远高于银,如迟清华等编著的《应用地球化学元素丰度数据手册》^[13] 附表中,干扰元素锆的丰度为 146 $\mu\text{g/g}$,铈为 10 $\mu\text{g/g}$,银为 0.057 $\mu\text{g/g}$ 。由于质谱干扰的叠加导致 Ag 测定结果偏差较大。

质谱干扰的消除主要有动态碰撞/反应池技术^[14-17]、膜去溶进样^[18]、干扰系数校正^[19-20]、化学分离干扰元素^[21-24]等方法进行有效消除。常用的样品酸溶消解方法有微波消解^[25]、电热板消解^[26-27]、水浴消解^[28-30]等。如刘彤彤等^[29]利用王水消解,大多数样品中银溶出而干扰元素铈、锆仅少量溶出,在样品预处理阶段实现分析元素与干扰元素分离,具有成本低、速度快的优点,但由于王水消解样品不能破坏硅酸盐结构的局限性,难以满足地质样品多元素测定的前处理要求。三酸法^[31]溶矿可将银完全消解,但铈、锆等干扰元素也大量溶出,为有效地降低铈、锆的含量,采用 P_{507} 树脂吸附分离法^[21]、磷酸沉淀分离法^[22]、氨水分离法^[23]等取得较好的检测结果。 P_{507} 树脂对铈、锆等有选择性吸附作用,磷酸易与铈、锆等转化为难溶的磷酸盐化合物,氨水与铈、锆形成难溶氢氧化物等特点,从而实现干扰元素的分离,但检测流程复杂、检测效率低。质谱干扰消除技术主要包括标准模式下使用干扰方程校正和使用动能歧视模式 (KED),但由于铈、锆的干扰较大,即使常规 KED 模式尚不能有效地消除氧化物干扰。

本文采用氢氟酸、高氯酸、硝酸敞开消解样品,王水复溶定量加入离线内标 Rh,消除因在线内标进样时的蠕动泵管误差,通过优化 KED 模式的氦气流速,降低铈、锆等氧化物的质谱干扰,建立了一种较为简便、高效检测化探样品中痕量银含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICAP-RQ 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 ThermoFisher 公司),每次测定前均用仪器调谐液对仪器进行优化,使其灵敏度提高、稳定性增强。仪器主要工作参数为:射频功率 1400W,冷却气流速 13L/min,辅助气流速 0.9L/min,雾化器气体流速 1.0L/min,氦气流速 7.0mL/min,半导体冷却温度 3~5 $^{\circ}\text{C}$,驻留时间 100ms,扫描方式:跳峰。

天平:赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司研制,规格型号 BSA124S-CW;电热板:湖北省地质实验研究所研制,规格型号 DRJ。

1.2 样品和主要试剂

选取高、中、低含量银的国家一级标准物质,包括:土壤 GBW07401~GBW07406,水系沉积物 GBW07307a、GBW07308a、GBW07358~GBW07363 和岩石 GBW07105、GBW07107 (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

银、锆、铈、铑单元素标准储备液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心),浓度均为 1000mg/L。仪器调谐液:Li、Co、In、U 的浓度均为 1ng/mL (美国 ThermoFisher 公司)。盐酸、硝酸、氢氟酸 (西陇化工有限公司,优级纯);高氯酸 (天津市大茂化学试剂厂,优级纯)。实验用水为超纯水 (电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准工作溶液的配制

于 7 个 30mL 聚四氟乙烯坩埚中,分别加入含 0、10、50、100、500、1000、2500ng 银的银标准溶液,加入混合酸 (1mL 高氯酸、3mL 硝酸、3mL 氢氟酸),将聚四氟乙烯坩埚置于电热板上升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,待白色浓烟冒尽,降温至 160 $^{\circ}\text{C}$,加入 7mL 50% 王水,准确加入 10.00mL Rh 内标溶液 (100ng/mL),在电热板上继续微热 5~10min 至溶液清亮,取下冷却,摇匀。移取清液 0.5mL 于聚四氟乙烯坩埚中,加入 1% 稀硝酸 5mL,摇匀,制得标准系列溶液。

1.3.2 样品处理

称取 0.2g (精确至 0.0001g) 样品于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿,加入混合酸 (1mL 高氯酸、3mL 硝酸、3mL 氢氟酸),将聚四氟乙烯坩埚置于电热板上升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,待白烟冒尽,降温至 160 $^{\circ}\text{C}$,趁热加入 7mL 50% 王水,准确加入 10.00mL Rh 内标溶液,在电热板上继续微热 5~10min 至溶液清亮,取下冷却,摇匀。移取清液 0.5mL 于聚四氟乙烯坩埚中,加入 1% 稀硝酸 5mL,摇匀,制得样品溶液。同时制备空白样品溶液。

1.3.3 样品测定与结果计算

用调谐液按 1.1 节中 ICP-MS 仪器工作条件进行优化,选用的测定元素质量数为 ^{109}Ag ,以 ^{103}Rh 为内标,绘制标准曲线,进行样品测定,计算银的含量。计算公式为:

$$w = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 10^{-3}$$

式中: w 为试样中银元素的质量分数 ($\mu\text{g/g}$); m_1 为试样中银元素的质量 (ng); m_0 为空白样品中银元素的质量 (ng); m 为试样质量 (g)。

2 结果

2.1 方法检出限

按照样品分析的全部步骤,连续 12 次对空白溶液进行测定,根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)以测定结果的 3 倍标准偏差计算方法检出限,本方法测定银的检出限为 0.005μg/g。该方法检出限显著低于 DZ/T 0130—2006 中银检出限 (0.02μg/g) 的要求。

2.2 方法精密度

本方法采用混合酸 (硝酸、氢氟酸、高氯酸) 溶矿,溶矿方式与 DZ/T 0279.3—2016 方法相同以提高效率。选取国家一级标准物质岩石 GBW07105、土壤 GBW07402、水系沉积物 GBW07307a,按上述分析流程分别平行进行处理 12 份,银含量测定值的相对标准偏差 (RSD) 为 1.43% ~ 11.22%(表 1)。根据 DZ/T 0130—2006 要求, RSD<17%,在《规范》

允许范围内,满足分析方法要求。

2.3 方法准确度

选取 14 个土壤、水系沉积物和及岩石等国家一级标准物质,按照本方法分析流程对每个标准物质平行测定 12 次,分别计算每个标准物质银含量平均值与标准值之间对数偏差 ($\Delta\log C$),结果见表 2。按 DZ/T 0130—2006 判定,检出限 3 倍以上,元素 $|\Delta\log C| \leq 0.05$, $\Delta\log C = \log C_t - \log C_s$,检测结果均在标准值的允许误差范围内。

3 讨论

3.1 氦气流速对测定的影响

3.1.1 氦气流速对干扰系数的影响

铍、锆氧化物的干扰是影响质谱法准确测定银的主要因素,如何有效地消除干扰是建立新方法的关键。为了克服数学校正难以满足准确度要求的缺

表 1 混合酸消解结合 ICP-MS 法分析标准物质中银含量的精密度测试结果

Table 1 The precision test results for Ag analysis in standard samples using mixed acids digestion-ICP-MS.

标准物质编号	银含量 (μg/g)				RSD (%)
	12 次分次测定值				
GBW07105 (岩石)	0.038	0.045	0.039	0.045	11.22
	0.035	0.034	0.041	0.046	
	0.034	0.042	0.046	0.041	
GBW07402 (土壤)	0.052	0.051	0.053	0.049	6.32
	0.055	0.051	0.050	0.048	
	0.047	0.053	0.058	0.057	
GBW07307a (水系沉积物)	1.212	1.221	1.195	1.187	1.43
	1.182	1.175	1.222	1.221	
	1.218	1.210	1.195	1.186	

表 2 混合酸消解结合 ICP-MS 法分析标准物质中银含量的准确度测试结果

Table 2 The accuracy test results for Ag analysis in standard samples using mixed acids digestion-ICP-MS method.

标准物质类型	标准物质编号	银含量 (μg/g)		$\Delta\log C$
		标准值	测定平均值	
土壤	GBW07401	0.35±0.05	0.370	0.024
	GBW07402	0.054±0.007	0.049	-0.042
	GBW07403	0.091±0.007	0.086	-0.025
	GBW07404	0.070±0.011	0.065	-0.032
	GBW07405	4.4±0.4	4.334	-0.007
	GBW07406	0.20±0.02	0.216	0.033
水系沉积物	GBW07307a	1.20±0.08	1.212	0.004
	GBW07308a	0.12±0.02	0.118	-0.007
	GBW07358	0.14±0.01	0.141	0.003
	GBW07360	0.74±0.14	0.747	0.004
	GBW07362	0.092±0.005	0.091	-0.005
	GBW07363	0.082±0.008	0.081	-0.005
岩石	GBW07105	0.040±0.008	0.0447	0.048
	GBW07107	0.047±0.009	0.052	0.044

点,利用碰撞池技术的动能歧视模式^[14-17]消除氯化物及氧化物干扰,但氦气流速低,在消除氧化物干扰方面仍有限^[16]。通过实验发现,适当加大氦气流速,可以达到更好消除氧化物干扰的效果。为验证干扰消除效果,模拟区域地球化学样品中等含量水平的Nb、Zr对低含量Ag的干扰,配制标准使用液Nb(10 μ g/mL)、Ag(100ng/mL)、Zr(10 μ g/mL),分别取Nb(0.40mL)、Ag(0.10mL)、Zr(4.00mL)单标、Zr(4.00mL)与Ag(0.10mL)混合标准溶液、Nb(0.40mL)与Ag(0.10mL)混合标准溶液分别稀释至150mL(以称样量为0.2g为例,相当于各元素质量分数为Nb 20 μ g/g,Ag 0.05 μ g/g, Zr 200 μ g/g),考察了碰撞池的干扰消除效果。通过在不同氦气流速下测定Nb、Zr、Ag单标溶液/(Ag、Zr)混合液,(Ag、Nb)混合液中各元素的信号值,计算得到干扰系数。如图1所示,⁹¹Zr的氧化物对¹⁰⁹Ag的干扰系数较小,而⁹³Nb的氧化物在较低的氦气流速下对¹⁰⁹Ag有显著干扰,随着氦气流速的增大,其干扰系数逐渐减小,氦气流速在7.0mL/min时,铌、锆的干扰基本可以忽略。

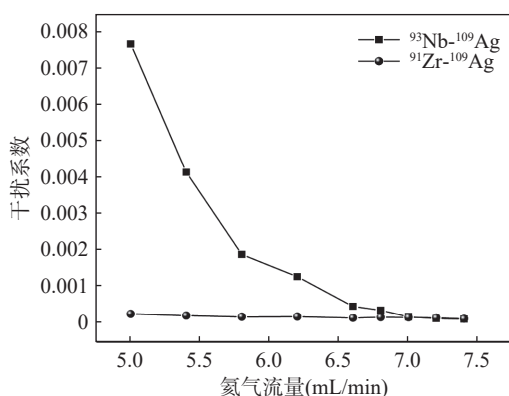


图1 氦气流速对⁹³Nb-¹⁰⁹Ag、⁹¹Zr-¹⁰⁹Ag干扰系数的影响

Fig. 1 Influence of helium flow rate on interference coefficients of ⁹³Nb-¹⁰⁹Ag and ⁹¹Zr-¹⁰⁹Ag.

3.1.2 氦气流速对银信背比的影响

随着氦气流速的增加,低质量数元素的灵敏度显著降低,通常会认为检测效果差,检出限的高低取决于信背比。为验证信背比是否随灵敏度的降低而改变,对空白及银单标在不同的氦气流速下进行实验。取样品空白溶液与银单标溶液(如Ag 0.05 μ g/g)在动能歧视模式下测定,通过改变氦气流速(5.0mL/min至7.4mL/min)得到银单标信号强度值与空白信号强度值,以银的信号强度除以空白的信号强度,最后得出Ag信背比。如图2所示,Ag信背比

在9~11倍范围内变化,说明氦气流速增大对信背比没有显著影响,信号的强弱对信背比影响不大,不会因灵敏度的降低而造成检出限的偏高,但信号过低时测定精密度较差。选择氦气流速为7.0mL/min,此时测定灵敏度及精密度综合效果最好。

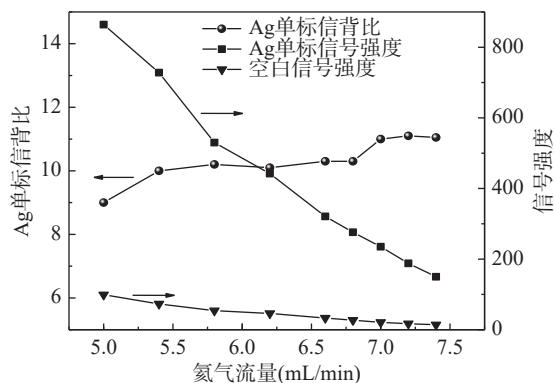


图2 氦气流速对Ag信背比的影响

Fig. 2 Influence of helium flow rate on signal background intensity ratio of Ag.

3.2 驻留时间对测试精密度的影响

仪器测定参数的变化会影响测定的稳定性,尤其信号较低时,信号波动大,影响测定效果,为此对驻留时间进行优化实验。选取国家标准物质GBW(E)07308a按照1.3.2节进行处理,再按照0.01、0.03、0.05、0.10和0.20s的驻留时间进行8次平行测定,计算相对标准偏差。如表3所示,随着驻留时间的增加相对标准偏差逐渐减小,在0.10s时趋于稳定,继续增大驻留时间将延长仪器测定时间,降低测定效率,因此方法选择0.10s更为可靠。

3.3 离线内标对消除全过程分析误差的效果探讨

通过前处理环节定量加入Rh内标后,待测元素与内标元素的信号强度之比只与质量之比有关,便可通过内标校正的方式来减少后续样品处理过程中的一些偶然误差和系统误差,如因溶液溅跳、转移过程的损失、定容体积及稀释等造成的误差,进而简化定容、稀释过程,即后续体积不需要特别精确,且内标不仅能消除基体效应及仪器波动的影响,还能消除分析过程误差。

为验证离线内标法对消除稀释误差的效果,实验分别分取1.0mL含内标的样品消解液于6个30mL聚四氟乙烯坩埚中(以银含量分别为2.21 μ g/g、0.54 μ g/g的实际样品为例,样品按方法流程1.3.2节制得),之后逐次于每个坩埚中加入9.0、9.2、9.8、

表 3 驻留时间对测试精密度的影响

Table 3 Influence of dwell time on the precision of measurement.

驻留时间 (s)	银含量 (μg/g)				RSD (%)
	8 次分次测定值			平均值	
0.01	0.123	0.126	0.119	0.120	3.14
	0.125	0.131	0.121	0.125	
0.03	0.125	0.127	0.127	0.13	2.24
	0.129	0.121	0.125	0.128	
0.05	0.126	0.123	0.125	0.119	1.93
	0.126	0.126	0.124	0.123	
0.10	0.130	0.128	0.130	0.128	1.76
	0.125	0.128	0.126	0.132	
0.20	0.122	0.126	0.119	0.120	2.59
	0.119	0.121	0.121	0.115	

10.1、10.7、11.0mL 稀硝酸, 分别摇匀后测定。结果如表 4 所示, 内标回收率逐步降低, 实验中溶液体积最大增加了 20%, 但两个样品测定结果的相对标准偏差均小于 2%, 说明离线内标可以消除过程分析误差, 不准确定容也可以获得较好的精密度, 并达到简化流程效果。

3.4 实验室间实际样品比对分析

为了进一步验证分析流程的实用性和可靠性, 将经风干、除杂、研磨、混匀、过筛的 10 个实际样品, 送至江西省地质调查研究院按照本方法进行比对实验。两个实验室每个实际样品均分析一次, 实验结果采用《多目标区域地球化学调查规范 (1 : 250000)》(DZ/T 0258—2014) 中的质量要求进行判定。测试结果汇总于表 5, 两个实验室测定值的相对偏差 (RD)

小于 15%, 两组测定结果无明显差异, 表明这种前处理分析方法与动能歧视模式下调节氦气流速的 ICP-MS 法可实际应用于实验室。

3.5 方法比对

根据 DZ/T 0130—2006, 选取 n 个 ($n=7$) 含量水平接近的实际样品, 分别采用本方法与《区域地球化学样品分析方法 第 11 部分: 银、硼和锡量测定 交流电弧-发射光谱法》(DZ/T 0297.11—2016) 进行测定, 具体数据汇总于表 6。采用双侧检验 t 检验法对两种分析方法得出的结果进行检验, t 的计算公式为:

$$t = \frac{\left| \frac{\bar{d}}{s} \right|}{\sqrt{\frac{s^2}{n}}}$$

表 4 稀释体积对含离线内标的样品溶液测定精密度的影响

Table 4 Influence of dilution volume on the precision determination for the sample solution containing off-line internal standard material.

含内标的样品 溶液	稀酸的 加入量 (mL)	稀释后 体积 (mL)	内标 回收率 (%)	银含量 测定值 (μg/g)	RSD (%)
2.21μg/g 测定液 (1.0mL)	9.0	10.0	96.0	2.216	1.26
	9.2	10.2	95.2	2.181	
	9.8	10.8	87.0	2.213	
	10.1	11.1	84.8	2.222	
	10.7	11.7	80.8	2.245	
	11.0	12.0	75.7	2.262	
0.54μg/g 测定液 (1.0mL)	9.0	10.0	95.9	0.538	1.48
	9.2	10.2	91.3	0.537	
	9.8	10.8	87.7	0.540	
	10.1	11.1	83.0	0.535	
	10.7	11.7	77.3	0.557	
	11.0	12.0	75.0	0.544	

表 5 不同实验室利用混合酸消解结合 ICP-MS 法测试实际样品的分析结果对比

Table 5 Comparison of the analysis results for actual samples using mixed acids digestion-ICP-MS method in different laboratories.

样品编号	银含量测定值 (μg/g)		相对偏差绝对值 (%)
	实验室 1	实验室 2	
样品-1	0.137	0.140	2.17
样品-2	0.061	0.066	7.87
样品-3	0.057	0.052	9.17
样品-4	0.067	0.065	3.03
样品-5	0.062	0.066	6.25
样品-6	0.086	0.089	3.43
样品-7	0.082	0.090	9.30
样品-8	0.087	0.088	1.14
样品-9	0.072	0.076	5.41
样品-10	0.114	0.099	14.1

式中: $|\bar{d}|$ 为两种方法测定的相对偏差平均值的绝对值; s 为相对标准偏差; n 为样品数。将各数据代入计算得 $t=1.30$, 小于 t 检验临界值 $t(0.05, 6)=2.447$, 说明本文实验方法与行业标准方法没有显著性差异。

4 结论

建立了混合酸敞口消解, 王水复溶, 用内标元素 Rh 补偿基体效应和校正信号漂移, 在 KED 模式下, 调节氦气流速至 7.0mL/min, 直接用 ICP-MS 测定痕量银的分析方法。采用增加氦气流速的方式显著降低样品中 Nb 源氧化物产率、Zr 源氢氧化物产率, 有效地消除了区域地球化学样品中痕量 ^{109}Ag 在 ICP-MS 分析过程中的质谱干扰 ($^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 、 $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$)。经国家一级标准物质验证, 本方法的检出限、精密度和准确度均在行业标准 DZ/T 0130.4—2006 允许范围内。通过本方法与发射光谱法测定实际样品对比, 测定结果基本一致, 两者没有显著性差异, 本方法可为地质勘查提供可靠的分析数据。

表 6 混合酸消解结合 ICP-MS 法和发射光谱法测试结果对比

Table 6 Comparison of the determination results between the mixed acids digestion-ICP-MS method and emission spectroscopy method.

样品编号	银含量测定值 ($\mu\text{g/g}$)		相对偏差 $d(\%)$	双侧检验 t
	本文方法 测定值	发射光谱法 测定值		
样品 1	0.062	0.066	-6.25	1.30
样品 2	0.066	0.063	4.65	
样品 3	0.055	0.052	5.61	
样品 4	0.057	0.054	5.41	
样品 5	0.060	0.054	10.5	
样品 6	0.058	0.061	-5.04	
样品 7	0.063	0.059	6.56	

本文方法只针对银元素作出分析与讨论, 但实验过程中未引入其他杂质, 并不影响后续 Cu、Pb、Zn、Cd、Co 等常规元素的测定, 可作为行业标准 DZ/T 0279.3—2016 的补充, 具有一定的经济效益和实用性。

Determination of Silver in Regional Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Mixed Acids Digestion

PAN Qianni, LIU Wei, HE Yushan, YANG Guoyun

(Guangxi Zhuang Autonomous Region Geological and Mineral Testing Research Center, Naning 530023, China)

HIGHLIGHTS

- (1) By digestion of the organics and silicates contained in the samples using mixed acids of nitric-hydrofluoric-perchloric acids, silver was completely dissolved.
- (2) The increase of He flow rate to 7.0mL/min reduces the yield of the oxides of matrix elements Zr and Nb, eliminating the interference of oxides of Zr and Nb on Ag oxide.
- (3) A direct analysis method for determining the Ag content of regional geochemical samples by ICP-MS was built under the KED mode.

ABSTRACT: There exists much error during determination of trace silver in geochemical samples by traditional inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) due to the interference of zirconium (Zr) and niobium (Nb) oxides. To eliminate the disturbance, a simple and accurate method combining mixed acid digestion and ICP-MS was built, in which the effect of He flow rate under kinetic energy discrimination (KED) mode was also investigated. Specifically, the samples were firstly digested by mixed nitric-hydrofluoric-perchloric acids. Then, the internal standard ^{103}Rh was added into the test sample after nitrohydrochloric acid extraction to correct matrix interference and instrument signal drift. To further eliminate the interference of Zr and Nb oxides on Ag, the He flow of the collision pool was increased to 7.0 mL/min, thus significantly reducing the mass spectrum interference of silver without deterioration of the signal-background ratio. Verified by national first grade reference materials, the analysis results were within the allowable range of the standard value. The detection limit (3SD) of the method was $0.005\mu\text{g/g}$ with the relative standard deviation of 1.43%–11.22% ($n=12$). This method is suitable for the analysis of silver in regional geochemical samples such as soil, stream sediments and rocks.

KEY WORDS: acid dissolution; inductively coupled plasma-mass spectrometry; regional geochemical samples; trace silver; kinetic energy discrimination mode

参考文献

- [1] 邹雯雯, 岳春雷, 赵祖亮, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银[J]. 冶金分析, 2018, 38(9): 59–62.
Zhou W W, Yue C L, Zhao Z L, et al. Determination of silver in copper concentrate by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(9): 59–62.
- [2] 李静. 火焰原子吸收光谱法测定铜铈中银[J]. 黄金, 2017, 38(3): 83–85.
Li J. Determination of silver in copper matte by flame atomic absorption spectrometry[J]. Gold, 2017, 38(3): 83–85.
- [3] Chun G Y, Ping L, Yang Y Z. Determination of trace silver in environmental samples by room temperature ionic liquid-based preconcentration and flame atomic absorption spectrometry[J]. Microchim Acta, 2011, 175: 333–339.
- [4] 苏丹, 刘向东, 张凯歌. 石墨炉原子吸收法测定地质样品中痕量银[J]. 黄金, 2015, 36(10): 85–88.
Su D, Liu X D, Zhang K G. Determination of trace silver in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Gold, 2015, 36(10): 85–88.
- [5] 黎红波, 朱言, 张代云, 等. 石墨炉原子吸收光谱法连续测定土壤中银和镉[J]. 云南地质, 2019, 38(3): 381–386.
Li H B, Zhu Y, Zhang D Y, et al. Continuous determination of Ag and cadmium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Yunnan Geology, 2019, 38(3): 381–386.
- [6] Pei L, Li L P. Determination of silver(I) ion in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Microchim Acta, 2010, 168: 45–50.
- [7] 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 H, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical sample by alternating current (AC) arc emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 16–21.
- [8] 黄海波, 沈加林, 陈宇, 等. 全谱发射光谱仪应用于分析地质样品中的银锡硼铜铅[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 555–565.
Huang H B, Shen J L, Chen Y, et al. Simultaneous determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geological samples by atomic emission spectrometer with full spectrum[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 555–565.
- [9] 王顺祥, 龚仓, 吴少青, 等. 固体进样-CCD 光电直读发射光谱法测定地球化学样品中微量银、硼和锡[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 863–868.
Wang S X, Gong C, Wu S Q, et al. Determination of trace silver, boron and tin in geochemical samples by CCD optical direct-reading emission spectrometer with solid injection[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 863–868.
- [10] Hong L, Rui B J, Xiao D X, et al. Single particle ICP-MS combined with filtration membrane for accurate determination of silver nanoparticles in the real aqueous environment[J]. Analytical Sciences, 2023, 39: 465 —

- 1349–1359.
- [11] Stefania G, Chiara G, Maria B, et al. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: A comparison of ICP-MS and INAA measurement results[J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2007, 12: 84–93.
- [12] Zhong X L, Li P Z, Feng T. Influence of sample pre-treatment on the determination of trace silver and cadmium in geological and environmental samples by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Microchim Acta*, 2007, 156: 263–269.
- [13] 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.
- [14] 张金, 李鹰, 李剑. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定三氧化钨中钠钾铜砷钼铋磷硫[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(10): 1113–1117.
- Zhang J, Li Y, Li J. Determination of sodium, potassium, copper, arsenic, molybdenum, antimony, phosphorus and sulfur in tungsten trioxide by inductivity coupled plasma mass spectrometry with collision reaction cell[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(10): 1113–1117.
- [15] 白金峰, 刘彬, 张勤, 等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钒和铬[J]. *冶金分析*, 2009, 29(6): 17–22.
- Bai J F, Liu B, Zhang Q, et al. Determination of vanadium and chromium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision cell technology[J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, 29(6): 17–22.
- [16] 刘跃, 林冬, 王记鲁, 等. 四种碰撞/反应模式-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤和水系沉积物样品中的银[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(6): 1017–1028.
- Liu Y, Lin D, Wang J L, et al. Determination of silver in soil and stream sediments by ICP-MS/MS with four collision/reaction modes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(6): 1017–1028.
- [17] 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.
- [18] 王岚, 杨丽芳, 谭西早, 等. 膜去溶-电感耦合等离子体质谱法测定环境地质样品中的镉[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 574–580.
- Wang L, Yang L F, Tan X Z, et al. Determination of Cd in environmental geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with membrane desolvation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 574–580.
- [19] 王妃, 王德淑, 汤德能. 浅析锡对电感耦合等离子体质谱法测定镉的干扰[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(2): 12–18.
- Wang F, Wang D S, Tang D N. The interference of tin on the determination of cadmium by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(2): 12–18.
- [20] 禹莲玲, 郭斌, 柳昭, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高锡地质样品中的痕量镉[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 77–84.
- Yu L L, Guo B, Liu Z, et al. Determination of low-content cadmium in Sn-rich geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 77–84.
- [21] 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.
- [22] 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 T T, Qian Y D, Huang D L. 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.
- [23] 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.
- [24] 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 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.
- [25] 李晓云, 王羽, 金婵, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定土壤中8种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 374–383.
- Li X Y, Wang Y, Jin C, et al. Determination of 8 metal elements in soil by high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 374–383.
- [26] 龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等28种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3): 340–348.
- Gong C, Ding Y, Lu H C, et al. Simultaneous determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS with five-acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3): 340–348.
- [27] 张志喜, 黄惠琴. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的银、砷、锑、铋[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(1): 46–49.
- Zhang Z X, Huang H Q. Determination of silver, arsenic, antimony and bismuth in geochemical samples using inductively coupled plasma mass spectrometry together with aqua regia decomposition[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(1): 46–49.
- [28] 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锑铋[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.
- [29] 刘彤彤, 黄登丽. 王水溶样-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的痕量银[J]. *冶金分析*, 2017, 41(7): 61–66.
- Liu T T, Huang D L. Determination of trace silver in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample dissolution with aqua regia[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 41(7): 61–66.
- [30] 张宇婷, 孙丰月, 李予晋, 等. 王水提取-在线氦气稀释-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中的银[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(3): 249–255.
- Zhang Y T, Sun F Y, Li Y J, et al. Determination of silver in geological samples by online argon gas dilution-inductively coupled plasma-mass spectrometry with aqua regia extraction[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(3): 249–255.
- [31] 刘向磊, 孙文军, 文田耀, 等. 三酸分步消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤详查样品中23种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 793–800.
- Liu X L, Sun W J, Wen T Y, et al. Determination of 23 metal elements in detailed soil survey samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with three acid stepwise digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 793–800.