

# P<sub>507</sub> 负载泡塑分离-ICP-MS 测定 地质样品中的痕量银

高玉花<sup>1</sup>, 毕建玲<sup>1</sup>, 殷学博<sup>2</sup>

(1. 山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013; 2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:**结合前人研究工作, 利用 P<sub>507</sub> 可有效分离银 ICP-MS 测定的 Zr, Nb 等干扰元素, 对 P<sub>507</sub> 负载泡塑分离-ICP-MS 测定地质样品中的痕量银进一步验证讨论, 以便该方法在行业内领域得以广泛应用, 促进行业内地质样品中 Ag 及微量元素测试的效率与测试技术的提高, 实现地质样品中痕量银及微量元素 ICP-MS 同步快速准确分析。

**关键词:** P<sub>507</sub> ICP-MS; 痕量 Ag; 地质样品

**中图分类号:** P575 **文献标识码:** B

**引文格式:**高玉花, 毕建玲, 殷学博. 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 Yuhua, BI Jianling, YIN Xuebo. Determination of Trace Ag in Geological Samples by Using P<sub>507</sub> to Separate ICP-MS Loaded Polyfoam[J]. Shandong Land and Resources, 2015, 31(12): 70-73.

## 0 引言

地质样品中 Ag, Au 及微量元素的准确测定有助于矿床成因、环境演化、地质作用过程、物质迁移和古气候变化等重要问题<sup>[1-5]</sup>的研究。在地球化学找矿和地球化学分区等研究中, Ag 的含量作为地球化学特征的一个指标对分析地球化学异常, 了解元素富集变化规律, 分析地球化学特征, 探讨成因, 建立地质-地球化学找矿标志和矿产资源预测等有重要意义。

银的分析方法主要有发射光谱法<sup>[6]</sup>、火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法<sup>[7-9]</sup>、比色法、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[10]</sup>等。目前地质样品中痕量银主要采取粉末发射光谱法和有机萃取富集银后仪器测定法<sup>[11-16]</sup>, 但是以上 2 种方法存在分析流程长, 过程复杂, 效率低下, 对仪器污染严重, 检出限较高, 对于低含量样品, 难以准确测定, 且均需单独进行样品处理, 不能与其他元素合并分析等不足。最新研究表明, P<sub>507</sub> 可有效去除银 ICP-MS 测定的干扰元素<sup>[17-18]</sup>, 这为地质样品中银及微量元素的 ICP-MS 同步分析的实现提供了依据。这一方法的建立将极

大提高分析效率, 降低成本, 为大批量地质样品中银及微量元素的分析开辟新的途径。该文将对该方法针对地质样品进一步验证讨论。以便在行业内领域得以广泛应用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及参数

ELAN9000 电感耦合等离子体质谱仪仪器参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器条件

参数	设定值	参数	设定值
脉冲电压	1 050V	辅助气流量	1.2 L/min
发射功率	1 250 W	等离子气流量	15 L/min
采样锥孔	1.1 mm	雾化器流量	0.8 mL/min
截取锥孔	0.9 mm	数据采集模式	跳峰模式

202-0 型台式电热干燥箱(北京用光明医疗仪器厂), 工作室尺寸:(450×450×350) mm, 温度范围:0~300℃

防腐高效消解罐 15 mL(青岛济科实验仪器有限公司, 专 ZL201210469949.7)。

收稿日期:2015-07-22; 修订日期:2015-08-21; 编辑:陶卫卫

作者简介:高玉花(1978—), 女, 山东济南人, 工程师, 主要从事地质实验工作; E-mail: wtyykes@163.com

## 1.2 主要试剂与材料

$P_{507}$  萃取剂:分析纯(郑州勤实科技有限公司)。

聚醚型泡沫塑料:济南新正新海绵厂。

氢氟酸:优级纯(国药集团上海化学试剂有限公司)。

硝酸:优级纯(国药集团上海化学试剂有限公司)。

过氧化氢:分析纯(国药集团上海化学试剂有限公司)。

Ag, Nd, Zr 单标标准储备液:浓度分别为 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家标准物质中心)。

实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2.1 $P_{507}$ 负载泡塑制备

将 15 mL  $P_{507}$  萃取剂置于 500 mL 烧杯中,加入 25 mL 酒精稀释,加入 10 块(1.2×1.5×1.5) cm 泡塑,反复挤压数次后取出,凉干,待用。

### 1.2.2 标准工作液及标准曲线的配制

(1)标准工作液。分别准确移取 Ag, Nd, Zr 的单标标准溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用无氯去离子水稀释至刻度,摇匀,配置成单标及混合标准溶液。此标准工作液浓度为  $\rho(\text{Ag}) = 100 \mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $\rho(\text{Ag}, \text{Nd}, \text{Zr}) = 100 \mu\text{g}/\text{mL}$  备用。

(2)标准曲线的配制。将 Ag 的标准工作液逐级稀释,得到标准溶液的浓度分别为 0, 0.2500, 0.500, 1.000, 2.00, 5.00, 10.00 ng/mL;以标准溶液制定待测元素的工作曲线,标准曲线相关系数为 0.998 7。

## 1.3 实验流程

准确称取 0.040 0 g 标准物质于耐高温内胆中,加入适量的氢氟酸和硝酸,密闭,放入烘箱内,恒温加热密闭熔融 600 min,充分冷却,取出罐体,打开内胆,放置电热板上蒸干,加入硝酸罐体内复溶,再蒸干,以确保除去氢氟酸。再加入适量的水和硝酸,密闭,放入烘箱内 60 min,冷却,定容,待用。将待测溶液直接上机测试除银等其他微量元素后;加入一块  $P_{507}$  负载泡塑,振荡 15 min 可用于测定银。

## 2 方法讨论

### 2.1 质谱干扰与 $P_{507}$ 分离消除干扰实验

针对 Ag 元素,一般选择<sup>107</sup>Ag 与<sup>109</sup>Ag 作为 ICP

-MS 的备选核素,但其受到氧化物<sup>91</sup>Zr<sup>16</sup>O, <sup>93</sup>Nb<sup>16</sup>O 的影响,造成了地质样品中 Ag 的背景升高。该文针对 Nb 和 Zr 对 Ag 的干扰进行实验,并与采用  $P_{507}$  分离消除干扰后分析测定结果进行比对,将混合标准溶液,逐级稀释,配制成混合标准溶液,放置于 15 mL 离心管中,采用  $P_{507}$  萃取树脂进行干扰分离,在分离后的混合标准溶液中加入 Rh 内标溶液,由 ICP-MS 进行测定(表 2)。

表 2  $P_{507}$  分离消除干扰前后分析测定结果比对 (ng/mL)

序号	Ag, Nb, Zr	消除干扰前	消除干扰后
	混合标准系列	Ag 的测定值	Ag 的测定值
1	0.000	0.000	0.000
2	0.250	0.257	0.251
2	0.500	0.540	0.498
3	1.000	1.081	0.978
4	5.000	5.401	4.952
5	10.00	12.03	9.978

由表 2 可以看出: Nb, Zr 对<sup>107</sup>Ag 的测定均有干扰。采用  $P_{507}$  分离 Nb, Zr 对<sup>107</sup>Ag 的干扰后, Ag 的分析结果比较满意,说明  $P_{507}$  萃淋树脂能有效地将 Ag 和 Rh 与 Zr, Nb 分离。

### 2.2 $P_{507}$ 分离试剂的初步选择及回收率实验

根据市面销售的  $P_{507}$ , 采用  $P_{507}$  淋滤树脂和  $P_{507}$  淋滤液进行回收率对比实验。

(1) $P_{507}$  淋滤树脂交换柱: 采用 10 mL 塑料移液管作为交换柱,底部垫自制泡塑海绵,称取 0.40 g 的  $P_{507}$ ,放入交换柱中,在上部垫一层自制泡塑海绵,用 5% 硝酸平衡交换柱,待用。

(2) $P_{507}$  淋滤液负载泡沫塑料: 将一定体积的  $P_{507}$  萃取剂置于 500 mL 玻璃烧杯中,加入定量乙醇稀释,放入剪成合适尺寸的已清洗好的聚醚型泡沫塑料,反复挤压数次后取出,烘干待用。

取含 0.2500, 0.500, 1.000, 2.00, 5.000, 10.00 ng/mL 的 Ag 的 Nb, Zr 混合标准溶液,分别采用自制  $P_{507}$  淋滤树脂交换柱和自制  $P_{507}$  淋滤液负载泡沫塑料进行回收率实验,数据回收率见表 3。

通过初步实验数据比对发现,2 种方法均能基本满足样品分析。但就成本而言,市面销售 500 g 装的  $P_{507}$  淋滤树脂要远远高于  $P_{507}$  淋滤液,另外,  $P_{507}$  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  $P_{507}$  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<sup>[18]</sup>, 因此选用 P<sub>507</sub> 负载泡塑分离干扰元素更经济实用。

表3 两种使用方式的回收率对比

序号	Ag, Nb, Zr 混合	P <sub>507</sub> 树脂	P <sub>507</sub> 林滤液
	标准系列 (ng/mL)	回收率/%	回收率/%
1	0.250	96.01	96.35
2	0.500	96.21	97.68
3	1.000	97.32	97.15
4	2.000	97.60	96.63
5	5.00	98.35	96.65
6	10.00	97.56	98.25

## 2.3 方法检出限及精密度

### 2.3.1 方法检出限

在仪器最佳条件下, 按样品前同样程序处理 11 份流程空白, 以 3 倍标准偏差计算方法的检出限, 该方法银的检出限为  $0.007 \times 10^{-6}$ 。

### 2.3.2 方法精密度

选用国家一级标准物质 GBW07301a, GBW07302, GBW07402, GBW07409, 平行 5 份, 称取 0.0400 g 样品于特制的双内弧密封设计的防腐高效溶样罐中, 加入 1.5 mL 的氢氟酸和 0.5 mL 硝酸, 密闭, 放入烘箱内, 恒温 185 °C 加热密闭熔融 10 h, 充分冷却, 取出罐体, 打开内胆, 放置电热板上蒸干, 加入 1 mL 硝酸罐体内复溶, 再蒸干, 以确保除去氢氟酸。再加入适量的 2 mL 水和 1 mL 硝酸, 密闭, 放入烘箱内 185 °C 恒温加热 2 h, 冷却, 定容至 40 mL, 该溶液用于 ICP-MS 测定常规微量元素。

取测完微量元素的溶液 10 mL, 倒入 P<sub>507</sub> 淋滤树脂交换柱, 并立即用水清洗离心管, 用原离心管承接, 该溶液即可用于以 Re 为内标测定 Ag。

在剩余溶液中的离心管中投入一块小于离心管内径的 P<sub>507</sub> 负载泡塑, 盖紧后置于试管架上, 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 P<sub>507</sub> 负载泡塑, 该溶液即直接可用于以 Re 为内标测定 Ag。所得的结果和精密度见表 4。

表4 测定结果和精密度

标准物质	标准值/	测定平均值/	精密度 (RSD/%)
	$10^{-6}$	$10^{-6}$	
GBW07301a	0.034	0.031	2.42
GBW07302	0.066	0.072	1.74
GBW07402	0.054	0.059	3.67
GBW07409	0.067	0.061	2.32

## 2.4 不同分析测试方法比对实验

为了确保 P<sub>507</sub> 可有效去除银 ICP-MS 测定的干扰元素, 实现地质样品中银的 ICP-MS 分析方法研究, 选用某工区样品 20 件, 分别采用传统粉末发射光谱法及最新 E5000 全谱直读电弧发射光谱仪(由 CCD 检测器直接快速提供分析数据测银的技术工作)、石墨炉原子吸收光谱法与 P<sub>507</sub> 萃淋树脂分离 ICP-MS 测定银的含量, 每个样品平行做 4 次, 进行比对, 4 种测银分析方法测试数据平均值见表 5。由表 5 可知该方法能满足地质样品分析测试, 与前几种方法对比, 这一方法的建立将极大提高分析效率, 降低成本, 为大批量地质样品中银及微量元素的分析开辟新的途径。

表5 不同分析方法测试数据平均值比对结果( $10^{-6}$ )

样品号	传统粉末	全谱直读电弧	萃取富集石墨	P <sub>507</sub> 干扰分离
	发射光谱法	发射光谱法	炉原子吸收法	ICP-MS 法
1	0.036	0.035	0.029	0.360
2	0.068	0.073	0.041	0.073
3	0.066	0.065	0.053	0.059
4	0.047	0.045	0.041	0.044
5	0.065	0.068	0.032	0.066
6	0.027	0.030	0.018	0.029
7	0.035	0.032	0.035	0.031
8	0.076	0.072	0.064	0.074
9	0.029	0.025	0.017	0.032
10	0.068	0.071	0.061	0.061
11	0.061	0.066	0.060	0.069
12	0.055	0.059	0.063	0.056
13	0.037	0.034	0.037	0.032
14	0.086	0.089	0.068	0.092
15	0.052	0.058	0.044	0.049
16	0.064	0.059	0.068	0.06
17	0.028	0.027	0.011	0.026
18	0.074	0.077	0.079	0.071
19	0.065	0.069	0.061	0.073
20	0.098	0.092	0.081	0.095

## 3 结语

利用业内最新理论和成果, 进行 P<sub>507</sub> 对地质中 Ag 等微量元素的萃取分离, 实现对微量 Ag 元素测试有干扰的 Zr, Nb 等元素有效去除, 并对 P<sub>507</sub> 分离干扰元素流程加以优化, 优选最佳、快速、准确的分离方法, 实现批量、高效、简便分析测试的目的, 同时这为地质样品中银及微量元素的 ICP-MS 同步分析的实现提供了依据。

## 参考文献:

- [1] 王珊珊.珠江三角洲和近岸河口海域现代沉积环境及晚更新世以来的环境演变[D].中国海洋大学,2008.
- [2] 马维林,王先兰,金翔龙,等.冲绳海槽中部和南部玄武岩的区域性差异及其成因研究[J].地质学报,2004,78(6):758-769.
- [3] Pierret M C Clauer N Bosch D Blanc G. Journal of Geochemical Exploration; 2010, 104:12-26.
- [4] 朱爱美,刘季花,张辉,等.沉积与环境东海内陆架泥质区表层沉积物稀土元素的分布特征[J].海洋地质与第四纪地质,2012,32(1):1-10.
- [5] 叶荷,张克信,季军良,等.青海循化盆地23.1~5.0Ma沉积地层中常量、微量元素组成特征及其古气候演变[J].地球科学-中国地质大学学报,2010,35(5):811-820.
- [6] 孙中华,章志仁,毛英,等.电弧蒸馏法测定化探样品中痕量银锡铅硼镭[J].岩矿测试,2004,23(2):3-6.
- [7] 杨胜科,张文英,程果莲,等.平头电极发射光谱分析法测定化探样品中痕量银的研究[J].西北地质,1995,4:81-83.
- [8] 李深宁,赵淑杰,王焯.发射光谱载体蒸馏法测定地质样品中微量硼被锡银[J].岩矿测试,2001,01:16-18.
- [9] 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.
- [10] 叶晨亮.发射光谱法快速测定银锡铜铅锌钨铋[J].岩矿测试,2004,23(3):238-279.
- [11] 张雪梅,张勤.发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼铅钨[J].岩矿测试,2006,25(4):323-326.
- [12] 张丽微,张微,刘学诗,等.化探样品微量银的光谱测定[J].云南地质,2009,28(4):462-467.
- [13] 盛献臻,何惠清.发射光谱法测定银和锡的探讨[J].广东化工,2001,38(7):280-281.
- [14] 中国地质大学(北京)化学分析室.岩石矿物分析[M].北京:地质出版社,2011,第三分册:639-645.
- [15] 李志强,沈慧君.NK8310螯合树脂分离富集地质样品中痕量金银铂钯及其测定[J].岩矿测试,2001,(2):91-94.
- [16] 李玉珍,饶竹.哌啶树脂在富集分离中应用研究:I.岩石矿物中痕量银的分离富集及测定[J].岩矿测试,1990,(3):198-200.
- [17] 邢智,漆亮.P<sub>507</sub>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.
- [18] 邢智,漆亮.P<sub>507</sub>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[J].岩矿测试,2014,33(4):486-490.

## Determination of Trace Ag in Geological Samples by Using P<sub>507</sub> to Separate ICP-MS Loaded Polyfoam

GAO Yuhua<sup>1</sup>, BI Jianling<sup>1</sup>, YIN Xuebo<sup>2</sup>

(1. Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Shandong Jinan 250013, China; 2. Oceanology Institute of Chinese Academy of Sciences, Shandong Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Combining with previous research work, by using P<sub>507</sub>, interference elements, such as Zr and Nb can be effectively separated in silver ICP-MS determination. The method for determining trace silver in the geological samples by using P<sub>507</sub> separation of loaded polyfoam has been further verified and discussed. Thus, it can be widely used in the industry field, promote testing efficiency and testing technology of Ag and trace elements in geological samples, and realize fast and accurate analysis of trace silver and trace element ICP-MS in geological samples.

**Key Words:** P<sub>507</sub> ICP-MS; trace Ag; geological samples