

微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法 测定土壤或沉积物中银、锡、硼

刘向磊^{1,2}, 孙文军^{1,2}, 任或仲¹, 文田耀^{1,2}, 时志路¹, 任超^{1,2}

(1. 河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查院, 河南 洛阳 471023;

2. 河南省金银多金属成矿系列与深部预测重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘要:本研究使用硝酸-盐酸-氢氟酸混合消解液和高通量微波密闭消解试样,通过优化质谱进样系统,调节质谱分析模式,建立了微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤或沉积物中银、锡、硼。结果表明:使用混合酸消解液有利于试样中难消解的硼硅酸盐和硅锡化合物消解彻底;使用微波密闭消解方式可以提高样品消解效率,避免易挥发元素硼的损失;使用聚四氟乙烯(PTFE)雾化器和雾化室、蓝宝石中心管可有效降低由氢氟酸溶液介质腐蚀石英进样系统引入的仪器本底值;选择氦气(He)作为碰撞气,采用动能歧视模式(KED)分析银和锡,可有效降低多原子离子的干扰,特别是地球化学丰度更高的铅、铋、锌和氧、氮、氟形成的多原子离子对¹⁰⁷Ag的干扰;选择标准模式(STD)分析硼,可有效提高对硼的方法灵敏度。在此基础上,银、锡、硼的检出限分别为0.007、0.12、0.43 mg/kg,方法精密性(RSD, $n=12$)和误差(RE, $n=12$)分别在2.29%~9.53%和-9.95%~6.10%之间。相比传统的原子发射光谱法,本方法具有分析流程简单、工作效率高、检出限低等优势,更适合大批量样品的多元素同时分析。

关键词:银;锡;硼;微波消解;混合模式;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);土壤;沉积物

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2022)04-0522-10

doi:10.7538/zpxb.2021.0205

Determination of Silver, Tin and Boron in Soil or Sediment Samples with Microwave Digestion by Mixed Mode Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

LIU Xiang-lei^{1,2}, SUN Wen-jun^{1,2}, REN Yu-zhong¹,

WEN Tian-yao^{1,2}, SHI Zhi-lu¹, REN Chao^{1,2}

(1. No. 1 Institute of Geological and Mineral Resources Survey,

Henan Bureau of Geoporation and Mineral Development, Luoyang 471023, China;

2. Key Laboratory of Au-Ag-Polymetallic Deposit Series and Deep-seated

Metallogenic Prognosis of Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract: The analytical method of silver, tin and boron in soil or sediment samples was developed by mixed mode inductively coupled plasma-mass spectrometry. A mixture of nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid was utilized to digest the sample in a

high-throughput closed microwave, and then the mass spectrometry sampling system was optimized and the mass spectrometry analysis mode for determination was adjusted. The mixed acid digestion solution could facilitate thorough digestion of refractory borosilicates and silicon-tin compounds in samples. Microwave sealed digestion method could improve the sample digestion efficiency and effectively avoid the loss of volatile element boron. Polytetrafluoroethylene (PTFE) atomizer, atomizer chamber and sapphire central tube could effectively reduce the background value of the instrument introduced by hydrofluoric acid solution medium corrosion quartz injection system. Using helium (He) as collision gas and the kinetic energy discrimination (KED) analysis of silver and tin could effectively reduce the interference of polyatomic ions, especially the interference of polyatomic ions formed by zirconium, niobium, zinc and oxygen, nitrogen and argon with higher geochemical abundance on ^{107}Ag . The boron is basically free of polyatomic ion interference, so it could effectively improve the sensitivity of the method for boron by standard mode (STD). Subsequently, the detection limits of silver, tin and boron were 0.007, 0.12, 0.43 mg/kg, and the precision (RSD, $n=12$) and error (RE, $n=12$) of the method were 2.29%-9.53% and -9.95%-6.10%, respectively. Compared with the traditional atomic emission spectrometry method, this method has the advantages of simple process, high efficiency and low detection limit, which is suitable for the simultaneous analysis of multiple elements in large quantities of sample.

Key words: silver; tin; boron; microwave digestion; mixed mode; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); soil; sediment

银、锡、硼是土壤环境质量分析中常见的元素,也是多目标区域地球化学调查的必测元素。银和锡的土壤背景值均较低,特别是银,含量一般在 0.1 mg/kg 以下,如果不经分离富集,灵敏度相对较低的比色分光光度法^[1]、原子吸收分光光度法^[2]、原子荧光光谱法^[3]、甚至电感耦合等离子体发射光谱法^[4]等均不适用于土壤或沉积物中痕量银和锡的测定。

在自然界中,硼只以化合态形式存在,其硼硅酸盐化合物不溶于除氢氟酸外的其他任何酸,但在含有氢氟酸的高温开放湿法消解体系中,硼易挥发损失,造成回收率严重偏低。目前,土壤或沉积物中的硼常用碱熔处理,而极少使用湿法消解样品^[5-10]。

交流电弧原子发射光谱是测定土壤或沉积物中银、锡、硼的常见分析方法^[11-17],但存在如下问题:1) 试样需要经过研磨、装电极、内标法摄谱等步骤,分析过程需要大量的手工操作且繁琐,检测数据受人员的技术水平和熟练程度影响较大;2) 所用化学试剂种类多、数量大,分析废料污染环境;3) 分析效率较低。

微波消解技术具有时效性高、穿透性强、样品消解过程全密封、高温易挥发元素基本无损失等特点,可显著提高样品的处理效率,有效避免样品在消解过程中的挥发损失。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、背景计数低、进样连续且稳定、线性动态范围宽、多元素同时分析、效率高等优点。但使用 ICP-MS 测定土壤中痕量银时, ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 同位素分别易受地球化学丰度更高的 Zr、Nb、Zn、Mo、Ga 与 O、N、H、Ar、C 等形成的 $^{91}\text{Zr} + ^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N} + ^{93}\text{Nb}$ 、 $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{90}\text{Zr}$ 、 $^{40}\text{Ar} + ^{67}\text{Zn}$ 、 $^{12}\text{C} + ^{95}\text{Mo}$ 及 $^{16}\text{O} + ^{93}\text{Nb}$ 、 $^{40}\text{Ar} + ^{69}\text{Ga}$ 、 $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{92}\text{Zr}$ 、 $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{92}\text{Mo}$ 、 $^{14}\text{N} + ^{95}\text{Mo}$ 、 $^{12}\text{C} + ^{97}\text{Mo}$ 等多原子离子干扰,样品不经分离富集或干扰消除难以实现直接测定^[18-23]。动能歧视(KED)模式可以有效消除多原子离子对 Ag 的质谱干扰,实现 Ag 的直接测定,但在 KED 模式下,原子质量数远小于 80 的硼的 ^{10}B 和 ^{11}B 同位素会大量损失,使硼的灵敏度显著降低。因此,动能歧视电感耦合等离子体质谱(KED-ICP-MS)技术不适用于土壤中硼的测定^[24]。

本研究拟建立在混合酸消解体系中使用高通量微波密闭消解样品,ICP-MS同时在KED模式下分析银和锡、标准(STD)模式下分析硼的方法,以有效解决湿法微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤或沉积物中银、锡、硼的技术难题。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪:美国 Thermo Fisher 科技有限公司产品,配有聚四氟乙烯同心圆雾化器、聚四氟乙烯旋流雾化室、蓝宝石中心管;Mars6 高通量密闭微波消解仪:美国 CEM 公司产品,配有 50 mL 聚四氟乙烯消解罐。

1.2 主要材料与试剂

银、硼、锡单元素标准储备液,铯、锂单元素内标溶液:浓度均为 100 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心产品;银(10 $\mu\text{g/L}$)、硼(500 $\mu\text{g/L}$)、锡(100 $\mu\text{g/L}$)标准混合中间储备溶液:由银、硼、锡单元素标准储备液稀释混合制备,介质为 5% 王水溶液;铯、锂混合内标使用溶液(2 mg/L):由铯、锂单元素内标溶液稀释混合制备,介质为 2% 硝酸溶液。

质谱谐调溶液(1.0 $\mu\text{g/L}$):由 Ba、Bi、Ce、Co、Zn、In、U、Li 等元素组成,以 2% HNO_3 + 0.5% HCl 为介质,美国 Thermo Fisher 科技有限公司产品;硝酸(65.0%~68%)、盐酸(36.0%~38.0%):均为优级纯,国药集团化学试剂有限公司产品;氢氟酸($\geq 40\%$):优级纯,洛阳昊华化学试剂有限公司产品;混合消解溶液:由硝酸、盐酸和氢氟酸(4:1:1,V/V/V)组成;实验用水均为超纯水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$);所有元素的标准溶液配制后均密封保存于聚丙烯瓶中。

1.3 实验条件

1.3.1 质谱仪器工作条件 射频功率 1 550 W;冷却气(Ar)流速 13.8 L/min,辅助气(Ar)流速 0.79 L/min,氦气(He)流速 4.8 mL/min;碰撞池入口电压和出口电压分别为 -69.0、38.0 V;采样深度 5 mm,采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.5 mm;Peltier 半导体制冷温度 4 $^{\circ}\text{C}$;扫描 50 次,重复采样 3 次;Ag 和 Sn 采用

KED 分析模式,B 采用 STD 分析模式。

1.3.2 微波消解仪工作程序 微波功率 1 200 W。步骤 1:爬升 15 min,保持 5 min,温度 120 $^{\circ}\text{C}$;步骤 2:爬升 10 min,保持 10 min,温度 180 $^{\circ}\text{C}$;步骤 3:爬升 5 min,保持 15 min,温度 210 $^{\circ}\text{C}$ 。冷却时间 30 min。

1.3.3 样品制备 取适量的新鲜土壤或沉积物样品,平铺于干净的搪瓷盘上,避免阳光直射,且环境温度不超过 40 $^{\circ}\text{C}$;去除石块、树枝等杂质,经自然风干、研磨至粒径小于 0.149 mm(100 目),混匀,备用。

1.3.4 样品处理 准确称取 0.100 0 g 制备的土壤或沉积物样品于微波消解罐中,加入 6 mL 混合消解溶液,加内盖和外盖拧紧,将消解罐放入微波消解仪中,按微波消解程序完成样品消解,冷却至室温,小心打开消解罐,将溶液转移至 50 mL 聚丙烯容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,待测。

按照上述微波消解步骤制备空白样品,得到空白样品溶液。

1.3.5 配制标准溶液及绘制标准工作曲线 准确移取 0、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 mL 银(10 $\mu\text{g/L}$)、硼(500 $\mu\text{g/L}$)、锡(100 $\mu\text{g/L}$)标准混合中间储备溶液至 100 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 混合消解溶液,用水定容至刻度,制得银、锡、硼系列标准溶液。

取 5% 混合消解溶液为空白样品,以三通方式采集新鲜配制的银、锡、硼系列标准溶液和 2 mg/L ^9Li (STD)和 ^{103}Rh (KED)混合内标,分别测定 ^{11}B (STD)、 ^{118}Sn (KED)、 ^{107}Ag (KED) 质荷比,绘制标准工作曲线。其中, ^{107}Ag 、 ^{118}Sn 、 ^{11}B 的线性回归方程分别为 $y_{\text{Ag}}=30\,388.835\,9x+879.009\,2$,相关系数 $r^2=0.999\,9$; $y_{\text{Sn}}=9\,327.939\,2x+492.343\,9$,相关系数 $r^2=1.000\,0$; $y_{\text{B}}=8\,985x+570.744\,0$,相关系数 $r^2=1.000\,0$ 。可以看出, ^{107}Ag 、 ^{118}Sn 、 ^{11}B 的线性关系良好,其线性范围分别在 0.02~5.00、1.00~250、0.20~50.0 $\mu\text{g/L}$ 之间。

2 结果与讨论

2.1 消解方法的选择及优化

2.1.1 消解方式的选择 准确称取各 0.1 g (精确至 0.1 mg)GBW07401(暗棕壤)、GBW07403

(石灰岩土壤)、GBW07302a(花岗岩区水系沉积物)标准物质,使用3种方式消解样品:1)电热板消解^[25]。将试样置于30 mL聚四氟乙烯坩埚中,加入5 mL硝酸、4 mL氢氟酸,控温至150 ℃消解40 min,再加入1 mL高氯酸,控温至260 ℃,蒸发至干,最后加入10 mL 50%逆王水,控温至150 ℃浸提5 min,转移至100 mL聚丙烯容量瓶中,用水定容;2)高压密闭消解^[26]。将试样置于15 mL聚四氟乙烯内胆罐中,加入4 mL硝酸、1 mL盐酸、1 mL氢氟酸,摇匀后将坩埚放入不锈钢套筒中,拧紧,于180 ℃烘箱中消解8 h,冷却至室温,取出内胆罐,将溶液转移至100 mL聚丙烯容量瓶中,用水定容;3)微波消解。将试样置于50 mL微波消解罐中,加入4 mL硝酸、1 mL盐酸、1 mL氢氟酸,加盖拧紧,将消解罐放入微波消解装置中,按1.3.2节程序消解试样,将消解后的试样转移至100 mL聚丙烯容量瓶中,用水定容。

3种消解方法的回收率示于图1,银的回收率均在96%以上。采用电热板消解法,硼的回收率约为7.2%,表明随着消解溶液蒸发至近干,硼基本挥发损失殆尽;而锡有少量损失,回收率为88.5%。采用微波消解法和高压密闭消解法,硼和锡的回收率均在96.7%以上,说明这2种方法适用于土壤或沉积物中硼和锡的消解,但高压密闭消解法的锡和硼回收率比微波消解法略低,可能是因为前者消解时间长达

8 h,消解溶液有微量损失或器皿吸附。因此,本实验采用微波消解法。

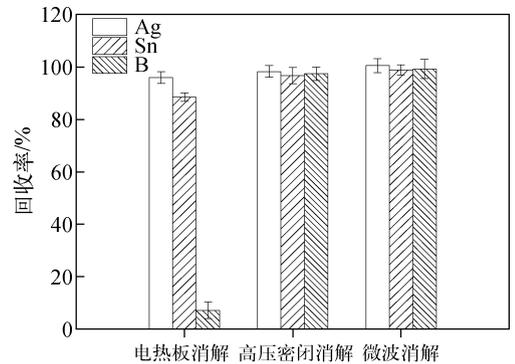


图1 不同消解方法对银、锡、硼回收率的影响
Fig. 1 Effects of different digestion methods on recovery of silver, tin and boron

2.1.2 消解溶液组成及配比 在自然界中,锡和硼与硅结合形成硅锡化合物或硼硅酸盐,由于硼和硅在元素周期表中构成对角关系,在性质上有许多相似之处,而硅不与含氟酸之外的溶液(如盐酸、硝酸和硫酸等)反应,所以,不含氢氟酸的溶液难以彻底消解样品中的锡、硼和硅。基于此,本实验以国家标准物质 GBW07303a(江西德兴斑岩型铜矿区)为研究对象,采用硝酸+盐酸+氢氟酸为消解液,选择三因素 A(2、4、6 mL硝酸),B(1、3、5 mL盐酸)、C(0.5、1、2 mL氢氟酸)进行正交实验,结果列于表1。

表1 消解溶液组成正交实验结果

Table 1 Orthogonal experiment results of digestion solution composition

实验编号 No.	消解溶液组成 Digestion solution composition/mL			回收率 Recovery/%		
	A	B	C	Ag	Sn	B
1	2	3	1	95.4	96.7	94.8
2	2	3	2	96.2	96.4	95.1
3	4	1	1	99.2	98.3	98.6
4	4	1	2	97.5	98.7	97.2
5	4	3	0.5	96.2	94.5	91.7
6	4	3	1	97.6	95.4	98.9
7	4	3	2	97.3	96.9	97.8
8	6	1	0.5	98.1	95.7	91.0
9	6	1	2	95.4	96.3	98.2
10	6	3	0.5	96.2	96.0	87.8
11	6	3	1	97.8	94.9	94.3

注:A为硝酸;B为盐酸;C为氢氟酸

由表 1 可知,当消解溶液为 4 mL 硝酸+1 mL 盐酸+1 mL 氢氟酸时,银、锡、硼的回收率均在 98% 以上。增加氢氟酸用量并不能显著提高 3 种元素的回收率;降低氢氟酸用量,锡和硼的回收率降低,而对银的影响不大;且任意改变硝酸和盐酸的用量,银、锡、硼的回收率没有明显改变。综合考虑,选择 6 mL 硝酸-盐酸-氢氟酸混合酸(4 : 1 : 1, V/V/V) 作为样品消解溶液。

2.1.3 消解温度和消解时间 选择二因素 A (消解温度 200、210、220 °C) 和 B (消解时间 10、15、20 min) 及国家标准 GBW07360a (西林铅锌矿区水系沉积物) 为研究对象,进行正交实验,结果示于图 2。

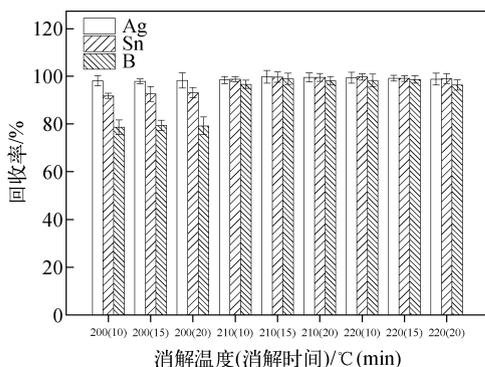


图 2 消解温度和消解时间对银、锡、硼回收率的影响
Fig. 2 Effect of digestion temperature and digestion time on recovery of silver, tin, boron

由图 2 可知,微波消解温度和消解时间分别为 210 °C 和 15 min 时,银、锡、硼的回收率均在 97% 以上。降低消解温度,银的回收率基本不变,锡和硼的回收率偏低,且硼的回收率偏低显著,其原因是由土壤中硼硅酸盐及少量硅锡化合物的消解不完全所致;另外,在保持消解温度不变的前提下,仅延长消解时间,对锡和硼的回收率影响不大;而升高消解温度,并不能使锡和硼的回收率显著提高,且在过高温下,聚四氟乙烯消解罐易变形损坏导致密封不严,造成硼氯化物挥发损失,使硼的回收率略有降低。综上,选择消解温度和消解时间分别为 210 °C 和 15 min。

2.2 测试模式选择及干扰消除

KED 适用于消除由 2 个以上原子组成的

多原子离子干扰,干扰离子比待测离子体积更大,样品通过反应池时,惰性气体(He)无差别地与多原子干扰离子和待测离子反复碰撞,而体积相对更大的多原子离子获得的碰撞次数更多,离子动能损失更大,使其能量低至无法通过设置有能量障碍的反应池出口,从而达到消除多原子离子干扰的目的。 ^{107}Ag 受 $^{91}\text{Zr} + ^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N} + ^{93}\text{Nb}$ 、 $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{90}\text{Zr}$ 、 $^{40}\text{Ar} + ^{67}\text{Zn}$ 、 $^{12}\text{C} + ^{95}\text{Mo}$ 等多原子离子干扰严重,必须通过 KED 消除干扰后才能定量测定; ^{118}Sn 的干扰主要来自 $^{16}\text{O} + ^{102}\text{Ru}$ 、 $^{12}\text{C} + ^{106}\text{Pd}$ 、 $^{40}\text{Ar} + ^{78}\text{Se}$ 、 $^{14}\text{N} + ^{104}\text{Ru}$ 、 $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{101}\text{Ru}$ 等多原子离子,需要采用 KED 消除。但一般认为,原子质量越小,获得的初始离子动能就越小,在碰撞反应能量损失后更不易通过反应池出口,所以,使用 KED 模式会严重降低 ^{11}B 的方法灵敏度,影响 B 的方法检出限。另外, ^{11}B 质谱干扰主要来自 $^{23}\text{Na}^{++}$ 的双电荷干扰,但 Na 的二次电离能(4 562 kJ/mol) 远大于 Ar 的一次电离能(1 521 kJ/mol),所以 B 的质谱干扰可以忽略不计。因此,单一采用 STD 模式或 KED 模式无法实现土壤或沉积物中痕量 Ag、Sn、B 的同时准确测定。

为了验证以上理论,选择国家一级标准物质 GBW07384 (水系沉积物)、GBW07405 (黄红壤)、GBW07446 (沙化土)、GBW07456 (长江沉积物) 为研究对象,分别采用 STD 模式、KED 模式和 STD+KED 混合模式测定 Ag、Sn、B,结果列于表 2。

由表 2 可知,采用 STD 模式时,相比推荐值,B 的测定值与推荐值接近,Sn 略有偏高,Ag 严重偏高;采用 KED 模式时,Ag 和 Sn 的测定值与推荐值接近,B 因受质荷比计数值急剧下降,致使灵敏度严重偏低,且含量越低测定值偏低越严重;而采用 KED 模式测定 Ag 和 Sn,STD 模式测定 B 时,其测定值均与推荐值接近。

2.3 进样系统优化及方法检出限

分别使用普通进样系统(石英同心圆雾化器、石英旋流雾化室、石英中心管)和耐氢氟酸进样系统(聚四氟乙烯同心圆雾化器、聚四氟乙烯旋流雾化室、蓝宝石中心管)2 种仪器配置对空白样品进行平行分析,以检测结果的 3 倍标准偏差确定方法检出限,结果列于表 3。

表 2 测试模式实验结果

Table 2 Experimental results of different test modes

元素 Element	测试模式 Test mode	标准物质 Standard substance			
		GBW07384	GBW07405	GBW07446	GBW07456
Ag	推荐值/(mg/kg)	0.149±0.01	4.4±0.4	0.05±0.006	0.14±0.01
	STD	0.447	6.37	0.393	0.320
	KED	0.142	4.21	0.046	0.137
	KED	0.148	4.39	0.051	0.139
Sn	推荐值/(mg/kg)	5.19±0.41	18±3	1.3±0.3	4.0±0.4
	STD	5.86	21.3	2.07	4.95
	KED	5.09	17.8	1.23	3.98
	KED	5.21	17.9	1.26	4.05
B	推荐值/(mg/kg)	10.4±1.0	53±6	24±3	64±7
	STD	10.3	51.7	22.2	63.1
	KED	5.27	47.2	15.6	60.5
	STD	10.5	52.9	23.7	64.2

表 3 2种不同进样系统的方法检出限

Table 3 Method detection limits of two different injection systems

元素 Element	检出限 Detection limit/(mg/kg)		
	普通石英进样系统 Ordinary quartz sampling system	耐氢氟酸进样系统 Hydrofluoric acid resistant sampling system	规范要求 ^[27] Norm
Ag	0.009	0.007	0.02
Sn	0.47	0.12	1.00
B	9.62	0.43	1.00

由表 3 可以看出,使用耐氢氟酸进样系统与普通石英进样系统的方法检出限相比,Ag 变化不大,Sn 明显降低,B 降低最显著,其原因可能是由于普通石英中含有大量 B 元素杂质,样品溶液中 HF 介质对石英具有腐蚀作用而溶出 B,从而造成干扰,而使用耐氢氟酸进样系统,分析方法检出限远低于“规范要求”值,表明其对 B 的测定具有适用性。

2.4 方法准确度和精密度

选用 12 个土壤或沉积物 GBW07401~GBW07408(GSS1~8)及 GBW07423~GBW07426(GSS9~12)系列国家一级标准物质,按照全程序对每个标准物质进行 12 次分析,结果列于表 4。经验证,各项参数的测定结果均在推荐

值的不确定度范围内,方法精密度和准确度符合规范要求^[27]。

3 结论

本研究建立了微波消解-动能歧视模式和标准模式混合-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤或沉积物中银、锡、硼。利用硝酸-盐酸-氢氟酸混合消解液和高通量密闭微波仪消解试样,样品消解彻底且硼无挥发损失;利用碰撞动能歧视模式,采用 He 作为碰撞气分析银和锡,降低了多原子离子对银和锡的干扰;采用标准模式测定硼,有效提高了方法对硼的灵敏度。通过分析土壤或沉积物国家一级标准物质及实际样品,表明本方法具有适用性和可靠性。

表 4 方法准确度和精密度
Table 4 Precision and accuracy of the method

标准物质 Standard substance	¹⁰⁷ Ag				¹¹⁸ Sn				¹¹⁹ B			
	平均值 Average value/ (mg/kg)	推荐值 Recommended value/ (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD/%	准确度 RE/%	平均值 Average value/ (mg/kg)	推荐值 Recommended value/ (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD/%	准确度 RE/%	平均值 Average value/ (mg/kg)	推荐值 Recommended value/ (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD/%	准确度 RE/%
GSS1	0.36±0.04	0.35±0.05	6.43	1.48	6.17±0.60	6.1±0.7	6.98	1.22	49.5±2.4	50±3	2.82	-1.01
GSS2	0.052±0.005	0.054±0.007	4.63	-4.07	2.92±0.21	3.0±0.3	5.67	-2.65	37.1±2.6	36±3	4.21	3.19
GSS3	0.082±0.006	0.091±0.007	2.29	-9.95	2.51±0.19	2.5±0.3	6.45	0.26	21.8±1.5	23±3	5.52	-5.38
GSS4	0.072±0.009	0.070±0.011	7.62	3.36	6.05±0.51	5.7±0.9	6.72	6.10	98.6±6.2	97±7	3.36	1.69
GSS5	4.34±0.30	4.4±0.4	5.45	-1.31	17.6±2.4	18±3	7.54	-2.18	52.2±5.0	53±6	5.68	-1.47
GSS6	0.21±0.02	0.20±0.02	5.48	3.31	70.6±5.1	72±7	5.20	-1.99	58.4±3.3	57±5	3.88	2.42
GSS7	0.058±0.008	0.057±0.011	9.53	1.10	3.71±0.49	3.6±0.7	6.10	3.08	9.79±0.70	10	6.04	-2.06
GSS8	0.059±0.007	0.060±0.009	6.14	-2.04	2.89±0.40	2.8±0.5	6.73	3.36	54.6±3.2	54±4	4.04	1.17
GSS9	0.074±0.009	0.076±0.013	8.70	-2.48	3.52±0.33	3.4±0.5	7.24	3.67	53.2±3.5	52±4	5.00	2.33
GSS10	0.086±0.007	0.083±0.010	4.93	3.77	3.33±0.24	3.4±0.4	6.56	-2.20	35.3±2.4	35±3	4.63	0.91
GSS11	0.097±0.006	0.098±0.007	4.15	-1.47	3.01±0.30	3.1±0.4	6.50	-2.78	35.7±2.2	36±3	4.38	-0.72
GSS12	0.075±0.005	0.078±0.007	4.74	-3.40	2.90±0.22	2.8±0.4	6.34	3.65	56.1±3.6	55±5	3.37	2.00

参考文献:

- [1] 石静,白金峰,范永贵,卢荫麻. 银的野外快速分析方法-巯基棉富集-AG-TMK-DBS三元络合物光导比色法[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 335-340.
SHI Jing, BAI Jinfeng, FAN Yonggui, LU Yinxiu. Rapid field analysis of silver by sulfhydryl cotton preconcentration-fiber optic spectrophotometry with Ag-TMK-DBS ternary complex[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 335-340(in Chinese).
- [2] 孙文军. 二苯硫脲泡塑富集-原子吸收光谱法连续测定化探样品中金和银[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 829-833.
SUN Wenjun. Continuous determination of gold and silver in geochemical samples by atomic absorption spectrometry concentrated by load diphenylthiourea foam[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5): 829-833(in Chinese).
- [3] 王雪枫,李湘,康文贵. 碱性溶液微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中锡[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(3): 344-348.
WANG Xuefeng, LI Xiang, KANG Wengui. Determination of tin in soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry with microwave assisted digestion in alkaline solution[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2020, 56(3): 344-348(in Chinese).
- [4] 肖立青,谭丽娟,苏卫汉. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的钨、钼、锡[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2): 35-38.
XIAO Liqing, TAN Lijuan, SU Weihuan. Determination of W, Mo, Sn in geological samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(2): 35-38(in Chinese).
- [5] 金倩,李晓敬,陈庆芝,孙孟华,王文娟,张雪梅. 碱熔-强酸型阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼钨钼锡碘钨[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 52-59.
JIN Qian, LI Xiaojing, CHEN Qingzhi, SUN Menghua, WANG Wenjuan, ZHANG Xuemei. Determination of boron, germanium, molybdenum, tin, iodine and tungsten in geological samples by alkaline fusion-strong acid cation exchange resin separation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 52-59(in Chinese).
- [6] 阳国运,唐裴颖,张洁,战大川,覃盛,何雨珊. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的硼碘锡锆[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 154-159.
YANG Guoyun, TANG Peiying, ZHANG Jie, ZHAN Dachuan, QIN Sheng, HE Yushan. Determination of boron, iodine, tin and germanium in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 154-159(in Chinese).
- [7] 罗艳,杨桥. 碱熔、分离沉淀-电感耦合等离子体质谱法快速测定地球化学样品中的锡[J]. 分析试验室, 2017, 36(7): 827-830.
LUO Yan, YANG Qiao. Alkaline fusion, separateprecipitation-inductively coupled plasma mass spectrometry and rapid measurement of tin from planet chemical samples[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(7): 827-830(in Chinese).
- [8] 赵玲,冯永明,李胜生,时晓露,王金云. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中硼和锡[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 355-358.
ZHAO Ling, FENG Yongming, LI Shengsheng, SHI Xiaolu, WANG Jinyun. Determination of boron and tin in geochemical exploration samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali fusion sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 355-358(in Chinese).
- [9] 杨贤,张洁,蔡金芳,王强. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 7-10.
YANG Xian, ZHANG Jie, CAI Jinfang, WANG Qiang. Determination of boron in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 7-10(in Chinese).
- [10] 肖凡,张宁,姜云军,郭秀平,王趁荣,刘璐. 密闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地球化学调查样品中硼[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 50-54.
XIAO Fan, ZHANG Ning, JIANG Yunjun, GUO Xiuping, WANG Chenrong, LIU Lu. Determination of boron in geochemical survey sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after acid dissolution in closed sys-

- tem[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 50-54(in Chinese).
- [11] 李小辉,孙慧莹,于亚辉,吴娣. 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 Xiaohui, SUN Huiying, YU Yahui, WU Di. Determination of silver tin and boron in geochemical sample by alternation current (AC) arc emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(4): 16-21(in Chinese).
- [12] 张文华,王彦东,吴冬梅,赵燕秋,付国余,常伟. 交流电弧直读光谱法快速测定地球化学样品中的银、锡、硼、钼、铅[J]. *中国无机分析化学*, 2013,3(4):16-19.
ZHANG Wenhua, WANG Yandong, WU Dongmei, ZHAO Yanqiu, FU Guoyu, CHANG Wei. Rapid determination of silver tin boron molybdenum and lead in geochemical samples by AC arc direct-reading spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2013, 3(4): 16-19(in Chinese).
- [13] 彭君,全湘滨,周林宗,刘立平. 基于深孔改进电极发射光谱法同时测定地球化学样品中微量银、锡、硼[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(2): 22-24.
PENG Jun, TONG Xiangbin, ZHOU Linzong, LIU Liping. Simultaneous determination of trace silver, tin and boron in geochemical samples based on deep hole improved electrode by emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(2): 22-24 (in Chinese).
- [14] 杨俊,代阿芳,林庆文,刘玉纯,马玲,刘光一. 直读发射光谱仪测定地质样品中银、硼和锡的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2017, 50(11): 1 296-1 299.
YANG Jun, DAI Afang, LIN Qingwen, LIU Yuchun, MA Ling, LIU Guangyi. Determination of Ag, B and Sn in geochemical samples with direct reading atomic emission spectrometer[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2017, 50(11): 1 296-1 299 (in Chinese).
- [15] 郝志红,姚建贞,唐瑞玲,杨帆,李文阁,白金峰,张勤. 交流电弧直读原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的方法研究[J]. *地质学报*, 2016,90(8):2 070-2 082.
HAO Zhihong, YAO Jianzhen, TANG Ruiling, YANG Fan, LI Wen'ge, BAI Jinfeng, ZHANG Qin. Study on the method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC-arc direct reading atomic emission spectroscopy[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8): 2 070-2 082(in Chinese).
- [16] 姚建贞,郝志红,唐瑞玲,李晓静,李文阁,张勤. 固体发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013,33(11):3 124-3 127.
YAO Jianzhen, HAO Zhihong, TANG Ruiling, LI Xiaojing, LI Wen'ge, ZHANG Qin. Determination of high content of tin in geochemical samples by solid emission spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(11): 3 124-3 127(in Chinese).
- [17] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社,2004:220-226.
- [18] 姚玉玲,李刚,赵朝辉,易建春. 碰撞池-电感耦合等离子质谱法测定镍矿中痕量银[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):205-210.
YAO Yuling, LI Gang, ZHAO Chaohui, YI Jianchun. Determination of trace silver in nickel ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision cell technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3): 205-210(in Chinese).
- [19] 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 Jiaheng, LIU Dongyun. Determination of Au and Ag in geological samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(7): 819-822(in Chinese).
- [20] 刘向磊,孙文军,文田耀,王腾飞,孙卫志,李永新,郭静. 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):1 371-1 376.
LIU Xianglei, SUN Wenjun, WEN Tianyao, WANG Tengfei, SUN Weizhi, LI Yongxin, GUO Jing. Determination of Au and Ag in geological samples by loaded polyurethane foam-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(9): 1 371-1 376(in Chinese).

- [21] 徐进力,邢夏,唐瑞玲,胡梦颖,张鹏鹏,白金峰,张勤. 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 Jinli, XING Xia, TANG Ruiling, HU Mengying, ZHANG Pengpeng, BAI Jinfeng, ZHANG Qin. 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(in Chinese).
- [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 Tongtong, QIAN Yindi, HUANG Dengli. 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(in Chinese).
- [23] 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痕量银[J]. 冶金分析, 2021, 41(7): 61-66.
LIU Tongtong, HUANG Dengli. Determination of trace silver in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample dissolution with aqua regia[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(7): 61-66(in Chinese).
- [24] 成勇. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定高纯金属硅中痕量硼[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(1): 82-84.
CHENG Yong. Determination of trace amount of B in high purity Si by ICP-MS using microwave assisted dissolution[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2009, 45(1): 82-84(in Chinese).
- [25] 刘向磊,孙文军,文田耀,李永新,王腾飞,刘学理,闫宇,李怀超. 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 Xianglei, SUN Wenjun, WEN Tianyao, LI Yongxin, WANG Tengfei, LIU Xueli, YAN Yu, LI Huaichao. 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 (in Chinese).
- [26] 于亚辉,刘军,李小辉,韩志轩,胡家祯,王盈,毋喆,程祎. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的 50 种元素[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(7): 833-839.
YU Yahui, LIU Jun, LI Xiaohui, HAN Zhixuan, HU Jiazhen, WANG Ying, WU Zhe, CHENG Yi. High pressure sealed digestion-determination of 50 elements in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2019, 55(7): 833-839(in Chinese).
- [27] DZ/T 0258—2014 多目标区域地球化学调查规范(1:250000)[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.
(收稿日期:2021-12-03;修回日期:2022-01-18)