

电感耦合等离子体质谱法测定 地质样品中银的研究进展

张晨芳¹ 刘献锋² 胡建^{1*} 李墨¹
楼锦花¹ 靳玲¹ 王权功¹ 杨天乐¹

(1. 江苏省有色金属华东地质勘查局 地球化学勘查与海洋地质调查研究院, 南京 210007;
2. 南京工程学院 环境工程学院, 南京 211167)

摘 要 应用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中银时, 钨、铌等元素干扰银的测定, 造成准确度低、测定偏差大。采用银的富集、王水提取和化学分离法等方法可对干扰元素预分离, 从而准确测定样品中银; 而应用干扰校正方程及碰撞/反应池(CRC-ICP-MS)、膜去溶(DSN-ICP-MS)、激光剥蚀(LA-ICP-MS)和高分辨质谱(HR-ICP-MS)等新技术, 能够更加方便、准确测定地质样品中银。

关键词 银; 电感耦合等离子体质谱仪; 研究进展

中图分类号: O657. 63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)03-0068-07

Research Progress on Determination of Silver in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHANG Chenfang¹, LIU Xianfeng², HU Jian^{1*}, LI Mo¹, LOU Jinhua¹,
JIN Ling¹, WANG Quangong¹, YANG Tianle¹

(1. Institute of Geochemical Exploration and Marine Geological Survey East China Mineral Exploration and
Development Bureau, Nanjing, Jiangsu 210007, China;
2. College of Environment Engineer, Institute Technology of Nanjing, Nanjing, Jiangsu 211167, China)

Abstract As we all know, results of determination of silver in geological samples by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were in low accuracy and large deviation of determination due to the interference of zirconium and niobium. Silver preconcentration, aqua regia extraction and chemical separation could solve the problem of interference. The interference correction equation and new techniques such as collision reaction cell-ICP-MS, membrane desolvation-ICP-MS, laser ablation-ICP-MS and high resolution inductively coupled plasma mass could be also applied to the determination of silver in geological samples, these methods were more convenient and accurate for the determination of silver in geological samples.

Keywords silver; ICP-MS; research progress

收稿日期: 2021-06-29 修回日期: 2021-11-24

基金项目: 长江经济带(南通段)沿江地区多要素生态地质环境综合调查与评价(苏财资环[2019]14 号)

作者简介: 张晨芳, 女, 高级工程师, 主要从事地球化学及环境样品测试研究。E-mail: chenfangzh@yeah. net

* 通信作者: 胡建, 男, 研究员级高级工程师, 主要从事环境科学与工程研究。E-mail: 65153743@ qq. com

引用格式: 张晨芳, 刘献锋, 胡建, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中银的研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 68-74.

ZHANG Chenfang, LIU Xianfeng, HU Jian, et al. Research Progress on Determination of Silver in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 68-74.

银是地球化学研究的一种特征指标,对分析地球化学异常、了解元素富集变化规律、探讨矿床成因以及建立地质-地球化学找矿标志和矿产资源预测等有着重要意义,是地质调查项目的主要研究对象^[1-2]。地质样品中银的测定方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法^[3]、X-射线荧光光谱法^[4]及电感耦合等离子体质谱法^[5]。电感耦合等离子体发射光谱法和 X-射线荧光光谱法具有多元素同时快速测定的优势,但痕量元素 Ag 不能准确测定。而 ICP-MS 具有快速检测样品中的多种元素,检出限低、干扰少、动态线性范围宽、灵敏度高、精密度高等特点^[6-7],在分析地质样品方面体现了较强的优势和发展潜力。

影响 ICP-MS 准确测定银的因素主要是质谱干扰和非质谱干扰,非质谱干扰包括基体干扰和记忆效应。对于基体干扰,一般采用稀释待测液同时采用内标校正来消除干扰^[8];而银的记忆干扰,通过少量进样并延长冲洗时间可消除,同时加入特定的络合剂,使银离子在溶液中以更稳定的状态存在,可有效消除记忆效应^[5,9]。而地质样品中 Ag 的 ICP-MS 测定的主要质谱干扰是⁹¹Zr¹⁶O/⁹⁰Zr¹⁶O¹H 对¹⁰⁷Ag 的干扰,⁹²Zr¹⁶O¹H、⁹³Nb¹⁶O、⁹²Mo¹⁶OH⁺ 对¹⁰⁹Ag 的干扰,地质样品中的 Ag 含量极低,而干扰元素 Zr、Nb 的含量是 Ag 的数百倍甚至上千倍,如何分离干扰元素及去除质谱干扰成为研究的难点和热点。本文分别从干扰元素预分离、在线/离线干扰校正方程、及新技术三方面介绍 ICP-MS 法准确测试地质样品中 Ag。

1 干扰元素预分离

1.1 银的富集

负载泡塑(硫脲、二苯硫脲)、活性炭及新型螯合树脂等常用来富集地质样品中 Ag,而不吸附干扰元素 Zr 和 Nb,应用 ICP-MS 可准确测定银含量。泡塑一般指聚醚泡塑或聚氨酯泡塑,金属离子本身不能被泡塑吸附,当银等金属离子与阴离子形成络离子时才可被泡塑吸附(如(AuNO₃)₄⁻、AgCl₂⁻),而消解样品所用混合酸不能与锆、铌离子形成络合物,因此,可以有效富集 Ag,且分离干扰元素^[10]。螯合树脂同样可定量吸附稀酸溶液中的 AgCl₂⁻,与干扰元素 Zr 和 Nb 及大量 V、Mn、Fe、Ni、Cr、Ti、Co 等非络合金属离子分离^[11]。

张彦斌等^[12]用 30 mL 王水于电热板上消解 10 g 样品,利用硫脲树脂富集消解液中 Ag 等四种元素,

然后用沸腾的硫脲(2.0 g/L)-HCl(1%)洗脱,ICP-MS 测定。并优化吸附酸度、吸附时间、树脂用量、解吸条件,准确测定了国家一级标准物质中超痕量 Ag 等四种元素。

乔波等^[13]将样品经马弗炉高温焙烧 2 h 后,采用王水消解,消解液中加入硫脲溶液,当溶液中硫脲的浓度大于 0.2% 时,活性炭可吸附富集溶液中 Au 和 Ag,吸附后的活性炭经碳化、灰化、浸提,ICP-MS 测定 GBW07103、GBW07107 和 GBW07404 标准物质的 Au 和 Ag,结果与认定值一致。

刘向磊等^[14]采用王水(1+1)封闭酸溶体系,消解地质样品中 Au 和 Ag,并用二苯硫脲泡塑吸附 Au 和 Ag,与干扰元素分离,并对比了二苯硫脲泡塑对混酸(HF+HNO₃+HCl+HClO₄=10+2+2+1)消解液和王水(1+1)封闭酸溶液中干扰元素富集选择性,结果表明干扰元素与待测元素基本分离,ICP-MS 测试的 8 个国家一级标准物质的结果与认定值相符。

刘军等^[15]采用 HCl-H₂O₂-KClO₃ 体系高压密闭消解地质样品,活性炭、改性活性炭和 717 阴离子交换树脂制备的新型组合富集剂吸附消解液中 Au、Ag、Pt 和 Pd,吸附率均大于 90%。实现了地质样品 Au、Ag、Pt 和 Pd 同时测定。测定了铂族元素地球化学一级标准物质的 Au、Ag、Pt 和 Pd,结果与认定值相符,测定的地球化学一级标准物质和实际样品的回收为 92.0%~110%。

P₅₀₇ 萃淋树脂或 P₅₀₇ 萃取液,又名 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯,是酸性磷类萃取剂,对 Zr、Nb、Ta、Ti、Hf 和 Sn 等元素的四价离子强烈吸附,从而与待测元素 Ag 分离。邢智等^[16]采用氢氟酸-硝酸封闭酸溶体系,185 °C 消解 12 h,消解液采用 P₅₀₇ 萃淋树脂分离富集 Zr、Nb 等干扰元素,ICP-MS 能够准确测定地质样品中 Ag。采用混酸(氢氟酸+硝酸+高氯酸=7+7+4)电热板敞开消解化探样品,经 P₅₀₇ 萃淋树脂负载泡塑吸附,实现 Ag 与干扰元素 Zr 和 Nb 的分离;该负载泡塑经氢氟酸处理可重复利用,实验成本较低,具有操作简便、批处理量大、可同时测定 Ag、W、Mo 及微量元素的特点。

1.2 王水提取

王水沸水浴提取或王水-电热板恒温分解样品的特点是:可将地质样品中的 Ag 提取出来。而主要干扰物 Zr、Nb 的提取率很低,在样品预处理阶段将分析元素与干扰元素有效分离,减小了多原子离子对分析元素测定的干扰,实现 ICP-MS 直接准确

测定样品中 Ag。

周丽萍等^[17]研究了王水沸水浴提取、王水-电热板消解、王水高压密封消解和 HF-HNO₃ 高压密封分解 4 种不同样品分解方法,研究了样品分解方法对土壤、水系沉积物及岩石样品中分析元素(Ag)和干扰元素(Zr、Nb)的溶出情况。4 种样品预处理方法,均能保证 Ag 完全溶出。对于干扰元素 Zr 和 Nb 选用王水分解时,无论采用高压密封或常规溶解方式,溶出率小于 10%,且水浴提取干扰元素溶出率更低,Zr 对¹⁰⁷Ag、Nb 对¹⁰⁹Ag 测定干扰,但考虑到一般土壤、岩石等样品中 Nb 的量远远小于 Zr,因此在实验中选取同位素¹⁰⁹Ag 进行 Ag 的测定,结果更接近于标准推荐值(RE% 绝对值均小于 5%)。

王水偏提取法也存在一定的局限性,主要分解砷、锑、铋、钴、银和汞的硫化物^[18],也可消解 MnO₂、Mn₂O₃ 和 MnCO₃ 等金属氧化物和碳酸盐,单独使用王水不能打开硅酸盐矿物晶格,对于复杂矿物或稀土等元素溶出率低,因此不能实现一次消解 ICP-MS 同时测定多元素。

1.3 化学分离法

氨水介质中 Ag⁺与 NH₃形成稳定的[Ag(NH₃)₂]⁺络离子,而干扰元素 Nb 和 Zr 则生成氢氧化物沉淀,过滤分离可消除干扰,孙朝阳等^[1]采用硝酸-氢氟酸-高氯酸封闭分解样品,氨水沉淀分离干扰元素 Zr 后以¹⁰³Rh 为内标用 ICP-MS 测定,测定了 53 个土壤和水系沉积物国家地球化学标准物质中的 Ag,所有 Ag 的 ΔlgC 均小于 0.1,与认定值一致。该方法的缺点是:加入氨水不仅沉淀干扰元素 Nb 和 Zr,同时也导致多种金属离子沉淀,不可用于 ICP-MS 同时测定多种金属元素。

2 干扰校正方程

成勇等^[19]建立微波密闭消解体系,ICP-MS 测定矿石中 Au 和 Ag,以标准加入法消除复杂多变的矿石基体对分析信号的影响,采用在线校正方程 $I(^{107}\text{Ag}) = I(107) - 0.6454I(110)$,测得铜矿样和金矿样 Ag 的 RSD 分别为 5.8% 和 4.9%,加标回收率为 95.5% 和 104.7%。其干扰校正方程建立依据为⁹⁴Zr¹⁶O⁺对¹⁰⁷Ag 不产生干扰,首先测定质荷比等于 110 的分子离子⁹⁴Zr¹⁶O⁺的信号强度;然后根据⁹¹Zr/⁹⁴Zr 同位素丰度比为 0.645 4,计算出质荷比等于 107 的分子离子⁹¹Zr¹⁶O⁺或⁹⁰Zr¹⁶O¹H 所产生的信号强度(⁹¹Zr¹⁶O⁺或⁹⁰Zr¹⁶O¹H);最后从质荷

比等于 107 的离子所产生的总信号强度(107)中扣除⁹¹Zr¹⁶O⁺或⁹⁰Zr¹⁶O¹H 所引入的强度值即可得到 $I(^{107}\text{Ag})$,从而消除⁹¹Zr¹⁶O⁺或⁹⁰Zr¹⁶O¹H 对¹⁰⁷Ag 的干扰。

于亚辉等^[20]采用混酸(氢氟酸+盐酸+硝酸+高氯酸=3+6+4+3)电热板消解土壤、水系沉积物和岩石标准物质(GBW07303、GBW07307、GBW07401、GBW07405、GBW07110、GBW07113),采用干扰校正方程 $^{107}\text{Ag} = ^{107}\text{M} - 0.00322^{90}\text{Zr} - 0.00010^{91}\text{Zr} - 0.00031^{93}\text{Nb}$ (¹⁰⁷M 为质量数等于 107 的离子所产生的总强度所对应的总浓度值),可准确测定样品中银。此外,薛志伟等^[21-23]采用硝酸、高氯酸、氢氟酸和硫酸敞开消解地质样品;均采用校正方程对¹⁰⁷Ag 进行测试,计算出⁹¹Zr¹⁶O⁺和⁹⁰Zr¹⁶OH⁺对¹⁰⁷Ag 的干扰系数,进行在线或离线校正。

3 新技术

3.1 碰撞/反应池技术

碰撞/反应池技术(Collision Reaction Cell, 简称 CRC)能够有效降低 ICP-MS 的质谱干扰,其干扰消除的方式有三种:其一,干扰元素与反应气体作用形成新的离子形态,使其质荷比与待测元素不同;其二,待测元素与反应气作用形成新的分析物,使其质荷比与干扰物不同^[24];其三,通入氦气等惰性气体可与反应池中的离子相碰撞,多原子离子由于具有较大的碰撞截面而动能损失更大,通过设置一定的能量“门槛”,可以消除多元离子对待测元素的干扰,此技术也称为动能歧视模式(KED)。碰撞/反应池技术是目前应用较广泛的技术^[25]。在生物样品^[26]、煤化工^[27]和地质样品^[28]中广泛应用,在形态分析^[29]和同位素分析^[30]领域也起到重要作用。近年来应用碰撞/反应池技术测定地质和环境的样品中银有很多报道。

徐进力等^[31]基于动能歧视模式(KED),利用高纯氦气作碰撞气,控制仪器的氧化物产率<2%,无需进行干扰校正即可准确测定样品中¹⁰⁷Ag 含量。在 KED 模式下,以 Zr 标准溶液(0.5 mg/L)为基体测定 Ag 标准系列(0.1、0.2、0.5、1.0 μg/L),与单一 Ag 标准系列进行对比,两条标准曲线基本吻合,Zr 对 Ag 的干扰可忽略不计。Nb 对¹⁰⁹Ag 也存在干扰,但对¹⁰⁷Ag 基本不存在干扰。当以 Nb 标准溶液(0.2 mg/L)为基体时,测定 Ag 标准系列(0.1、0.2、0.5、1.0 μg/L),与单一 Ag 标准系列进行对比,¹⁰⁹Ag 两条标准曲线不吻合,因此选择¹⁰⁷Ag 作为

测定同位素。准确测定了 GB07103(岩石)、GB07104(岩石)、GB07402(土壤)、GB07408(土壤)、GBW07358(水系沉积物)、GBW07366(水系沉积物)三种不同基体的标准物质的 Ag 等 14 种元素。

GUO 等^[32]采用(硝酸+盐酸+氢氟酸=3+2+1)混酸微波消解土壤标准物质,高含量的 Zr、Nb、Y、Mo 严重影响 ICP-MS 测定痕量 Ag。应用动态反应池技术(DRC),加入反应气 O_2 可将干扰¹⁰⁹Ag 的多元离子⁹³Nb¹⁶O⁺、⁹²Zr¹⁶OH⁺和⁹²Mo¹⁶OH⁺迅速氧化成⁹³NbO₂⁺、⁹²ZrO₂H⁺和⁹²MoO₂H⁺,从而消除对¹⁰⁹Ag 测定的质谱干扰,该方法无法消除测定¹⁰⁷Ag 的多元离子干扰,因为反应气 O_2 将 ZrO⁺和 YO⁺氧化成 ZrO₂⁺/ZrO₃⁺和 YO₂⁺/YO₃⁺的速率很慢。采用¹⁰⁹Ag,准确测定了 28 个土壤标准物质 Ag 的含量,该方法具有准确测定不同类型土壤样品中痕量和超痕量 Ag 的特点。

3.2 膜去溶技术

膜去溶是由雾化器产生的气溶胶在经过聚四氟乙烯管状膜时,吹扫气(Ar 气)带走绝大部分的溶剂水,因此能够抑制氧化物和氢氧化物的形成,从而减少对被测离子的干扰。徐娟等^[33]采用 Aridus 系统用多孔的聚四氟乙烯膜,建立了膜去溶-电感耦合等离子质谱(DSN-ICP-MS)法直接测定各种地质样品中微量 Ag 的分析方法。成功地解决了测定样品中 Ag 时,Zr、Nb、Y 的氧化物和氢氧化物的干扰。同时引入少量 N_2 进一步提高 Ag 的检测灵敏度并降低了氧化物和氢氧化物的干扰。

3.3 激光剥蚀-电感耦合等离子质谱法

激光剥蚀-电感耦合等离子质谱法(LA-ICP-MS)是光谱领域发展起来的新颖的分析技术,该技术无需消解样品,具有快速、空间分辨高、检出限低、实时及多元素同时测定等优点^[34],广泛应用于地质和矿冶、环境监测、材料科学、生物医学及法庭科学等领域的分析^[35-36]。LA-ICP-MS 技术在地质样品中银测定方面也有报道,VIKENTIEV 等^[37]测定了彼得巴普洛夫斯金斑岩矿床黄铁矿的痕量元素,应用 LA-ICP-MS 测定了早期到晚期不同时期痕量元素 Ag、Au、Te、Sn 和 Bi 的含量。COSTIN 等^[38]应用 LA-ICP-MS、全碳量分析、模态矿物分析、场致发射探针等与传统的孢相学相结合,对南非卡鲁本地快特希尔黑页岩中沉积有机质特点进行全新的研究。其中,LA-ICP-MS 测试表明该地有机质富含 Ag 等 8 种元素。

3.4 高分辨电感耦合等离子体质谱

高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS),是利用两种质量分析器来实现离子的分离:一种是扇形磁场分析器,另一种是扇形静电分析器。具有分辨率更高、检出限更低等特点,可以解决大多数的同质异位素、多原子分子离子以及双电荷离子等质谱干扰问题,已被逐渐应用于地质、环境、冶金、生物等领域^[39-40]。镓基体中³⁸Ar⁶⁹Ga/³⁶Ar⁷¹Ga、⁷¹Ga¹⁸O₂和⁹¹Zr¹⁶O⁺对¹⁰⁷Ag 有干扰,谢华林等^[41]应用 HR-ICP-MS,在高分辨率模式(HRM, $M/\Delta M=8\ 000$)下,以 Rh(10 mg/L)为内标,准确测定了镓基体中痕量 Ag 等 23 种金属。

4 结论

应用 ICP-MS 测定地质样品中银时,Zr、Nb 等元素形成的多元离子干扰银的测定,采用负载泡塑、活性炭、螯合树脂富集银或采用 P507 萃淋剂分离干扰元素,可准确测定地质样品中 Ag;王水提取是对 Ag 等元素选择性溶出,从而与干扰元素分离;化学分离法是利用氨水与银形成络合物,而大多数金属离子在碱性条件下形成沉淀的特点,达到待测元素与干扰元素的预分离;在线或离线的校对方程及碰撞反应池技术(CRC-ICP-MS)的开发,使得越来越多的科研工作者报道了应用 ICP-MS 准确测定地质样品中银,该方法无需预处理分离即可实现一次消解同时测定多种元素,具有操作简单、成本低、应用范围广等特点。膜去溶(DSN-ICP-MS)可在线去除干扰元素,激光剥蚀(LA-ICP-MS)可简化前处理步骤,无需消解样品即可实现多元素的同时测定,高分辨质谱(HR-ICP-MS)具有很高的分辨率,可以省去繁琐的富集分离或干扰校正实现样品中多元素准确测定,DSN-ICP-MS、LA-ICP-MS 和 HR-ICP-MS 等新技术及联用技术的开发可以进一步方便、准确测定地质样品中银含量。此外,HR-ICP-MS 与激光剥蚀、形态分离的联用也值得关注,在复杂基质下超痕量元素的分析方面将会有更多应用。

参考文献

- [1] 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 Chaoyang, DAI Xuefeng, DAI Xiaolv, 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.
- [2] 彭君. 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. Simultaneous determination of trace silver, tin and boron based on deep hole electrode in geochemical samples by emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(2): 22-24.
- [3] 李亚静, 李士杰, 唐秀婷, 等. CCD-1 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测定化探样品中铅锡铜银锌的方法研究[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(6): 29-35.
- LI Yajing, LI Shijie, TANG Xiuting, et al. Study of determination method of Pb, Sn, Mo, Cu, Ag and Zn in geochemical exploration samples by CCD-1 plane grating electric Arc direct reading emission spectrometer[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(6): 29-35.
- [4] GHOSH M, SWAIN K K, CHAVAN T A, et al. Determination of gold and silver in dross using EDXRF technique[J]. *X-Ray Spectrom*, 2015, 44: 13-15.
- [5] WANG Y, BAKER L A, BRINDLE I D. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: A re-investigation of aqua regia digestion[J]. *Talanta*, 2016, 148: 419-426.
- [6] 张晨芳, 李墨, 杨颖, 等. 密闭压力酸溶-电感耦合等离子体质谱测定岩浆岩中稀有元素[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(6): 801-805.
- ZHANG Chenfang, LI Mo, YANG Ying, et al. Quantification of rare elements in magmatic rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry after pressurized acid digestion [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(6): 801-805.
- [7] 王倩, 直俊强, 石奥, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定土壤中 11 种金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(1): 7-11.
- WANG Qian, ZHI Junqiang, SHI Ao, et al. Simultaneous determination of eleven kinds of metal elements in soil by microwave digestion and ICP-MS [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(1): 7-11.
- [8] 朱晓贤. 电感耦合等离子体质谱法测定岩土中银的干扰分析[J]. *地下水*, 2014, 36(4): 197-198.
- ZHU Xiaoxian. Interference analysis for the determination of silver in rock and soil by Inductively coupled plasma-mass[J]. *Ground Water*, 2014, 36(4): 197-198.
- [9] CHEN W C, WEE P, BRINDLE I D. Elimination of the memory effects of gold, mercury and silver in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *J. Anal. At. Spectrom*, 2000, 15, 409-413.
- [10] 熊昭春. 聚醚泡塑对某些金属络合物离子吸附特性研究[J]. *分析化学*, 1991, 19(3): 324-326.
- XIONG Zhaochun. Studied on adsorption character of polyurethane foam for metal ions[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1991, 19(3): 324-326.
- [11] 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, 20(2): 91-96.
- LI Zhiqiang, SHEN Huijun. Determination of trace gold, silver, platinum, palladium in geological samples by AAS after separation and preconcentration of these elements with NK8310 chelate resin [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(2): 91-96.
- [12] 张彦斌, 程忠洲, 李华. 疏脉树脂富集-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的超痕量金、银、铂、钯[J]. *分析试验室*, 2006, 25(7): 105-108.
- ZHANG Yanbin, CHENG Zhongzhou, LI Hua. Determination of ultra-trace gold, silver, platinum and palladium in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectroscopy combined with the thiourea resin preconcentration[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006, 25(7): 105-108.
- [13] 乔波, 李中, 赵新建. 活性炭吸附 ICP-MS 同时测定地球化学样品中的金和银[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(6): 3721-3723.
- QIAO Bo, LI Zhong, ZHAO Xinjian. Simultaneous determination of gold and silver in geochemical samples by ICP-MS with adsorption of activated carbon [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(6): 3721-3723.
- [14] 刘向磊, 孙文军, 文田耀, 等. 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): 1371-1376.
- LIU Xianglei, SUN Wenjun, WEN Tianyao, et al. 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): 1371-1376.
- [15] 刘军, 闫红岭, 连文莉, 等. 封闭溶矿-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中金银铂钯[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 25-33.
- LIU Jun, YAN Hongling, LIAN Wenli, et al. Determination of gold, silver, platinum and palladium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with sealed dissolution [J]. *Metallurgical*

- Analysis, 2016, 36 (7): 25-33.
- [16] 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 Zhi, QI Liang. Separation with P_{507} leventrel resin for rapid determination of Ag in geochemical exploration samples by ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 398-401.
- [17] 周丽萍, 李中玺. 王水提取-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中微量银、镉、铋[J]. 分析试验室, 2005, 24(9): 20-25.
- ZHOU Liping, LI Zhongxi. Determination of silver, cadmium and bismuth in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with aqua regia treatment[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005, 24(9): 20-25.
- [18] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析[M]. 第四版. 北京, 地质出版社, 2011: 203.
- Committee of Analysis of Mineral and Rock. Analysis of mineral and rock[M]. 4th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 203.
- [19] 成勇, 袁金红, 肖军, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定矿石中金和银[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(1): 51-54.
- CHENG Yong, YUAN Jinhong, XIAO Jun, et al. Closed microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry with standard addition for determination of gold and silver in ore[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(1): 51-54.
- [20] 于亚辉, 闫红岭, 陈浩风, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的银[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(7): 834-836.
- YU Yahui, YAN Hongling, CHEN Haofeng, et al. Determination of silver in geochemistry samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(7): 834-836.
- [21] 薛志伟, 乔宁强, 朱晓贤, 等. ICP-MS 测定土壤和水系沉积物中的微量银[J]. 中国测试, 2015, 41(3): 51-54.
- XUE Zhiwei, QIAO Ningqiang, ZHU Xiaoxian, et al. Determination of trace silver in soil and water sediments by ICP-MS[J]. China Measurement & Test, 2015, 41(3): 51-54.
- [22] 朱志刚, 李美丽, 孙元芳, 等. ICP-MS 测定银的干扰现象分析与方法建立[J]. 分析仪器, 2016(5): 70-74.
- ZHU Zhigang, LI Meili, SUN Yuanfang, et al. Analysis of interference phenomenon for determination of silver by ICP-MS[J]. Analytical Instrumentation, 2016(5): 70-74.
- [23] 刘代喜, 车平平, 吴祎, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 16 个元素[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(7): 928-931.
- LIU Daixi, CHE Pingping, WU Yi, et al. Determination of 16 elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Natural Product Research and Development, 2013, 25(7): 928-931.
- [24] 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.
- [25] 李冰, 胡静宇, 赵墨田. 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 1-11.
- LI Bing, HU Jingyu, ZHAO Motian. Performance and application on the collision/reaction cell ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(1): 1-11.
- [26] GONG Z S, YANG R, SUN C Q, et al. Simultaneous determination of P and S in human serum, blood plasma and whole blood by ICP-MS with collision/reaction cell technology[J]. Int. J. Mass Spectrom, 2019, 445: 116193.
- [27] HENN A S, RONDAN F S, MESKO M F, et al. Determination of Se at low concentration in coal by collision/reaction cell technology inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc, 2018, 143: 48-54.
- [28] TROMMETTER G, DUMOULIN D, BILLON G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell[J]. Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc, 2020, 171: 105922.
- [29] 王志鹏, 薛长湖, 徐杰, 等. 高效液相色谱碰撞/反应池-电感耦合等离子体质谱测定贝类中砷形态化合物及健康风险评估[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 244-250.
- WANG Zhipeng, XUE Changhu, XU Jie, et al. Accurate determination of arsenic speciation in shellfish by high performance liquid chromatography coupled with collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry and health risk assessment[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(17): 244-250.

- [30] 靳兰兰,王秀季,李会来,等. 电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用[J]. 冶金分析, 2016, 36(7):1-14.
JIN Lanlan, WANG Xiuji, LI Huilai, et al. Progress in inductively coupled plasma mass spectrometry technology and its application in metallurgical analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7):1-14.
- [31] 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 Jinli, XING Xia, TANG Ruiling, 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.
- [32] GUO W, HU S H, ZHANG J Y, et al. Elimination of oxide interferences and determination of ultra-trace silver in soils by ICP-MS with ion-molecule reactions[J]. Sci. Total Environ, 2011, 409:2981-2986.
- [33] 徐娟,胡兆初,刘勇胜,等. 膜去溶-电感耦合等离子质谱测定 21 种国际地质标样中的银[J]. 分析化学, 2008, 36(11):1493-1498.
XU Juan, HU Zhaochu, LIU Yongsheng, et al. Direct determination of Ag in 21 international geological reference materials by membrane desolvation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(11):1493-1498.
- [34] 贾贵发,李秋莹,甘建壮,等. 激光剥蚀-电感耦合等离子质谱法测定纯钌中 19 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2):51-56.
JIA Guifa, LI Qiuying, GAN Jianzhuang, et al. Determination of 19 impurity elements in pure ruthenium by laser denudation-Inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2):51-56.
- [35] 谭靖,郭冬发,张彦辉. 激光烧蚀光谱-电感耦合等离子质谱联用技术应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3):16-22.
TAN Jing, GUO Dongfa, ZHANG Yanhui. Review on application of laser ablation spectroscopy(LAS) coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(3):16-22.
- [36] 徐渭聪,马栋,骆如欣,等. LA-ICP-MS 技术研究进展[J]. 中国司法鉴定, 2017(2):31-40.
XU Weicong, MA Dong, LUO Ruxin, et al. The research progress of LA-ICP-MS technology[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2017(2):31-40.
- [37] VIKENTIEV I V, ABRAMOVA V D, IVANOVA Y N, et al. Trace elements in pyrite from the petropavlovsk gold-porphyry deposit (polar urals): results of LA-ICP-MS analysis[J]. Dokl. Earth Sci, 2016, 470(1): 976-980.
- [38] COSTIN G, GÖTZ ANNETTE E., RUCKWIED K. Sedimentary organic matter characterization of the whitehill shales (Karoo Basin, South Africa): An integrated quantitative approach using FE-EPMA and LA-ICP-MS[J]. Rev. Palaeobot. Palynol, 2019, 268, 29-42.
- [39] 袁源,赵平,陈海杰,等. 高分辨电感耦合等离子质谱法测定全国重点行业企业用地土壤污染状况调查样品中 49 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 12-19.
YUAN Yuan, ZHAO Ping, CHEN Haijie, et al. Determination of 49 elements in samples of the soil contamination investigation in nationwide key industry enterprises by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1):12-19.
- [40] 靳立国,曹长茂,胡梦颖,等. 高分辨电感耦合等离子质谱法测定铁锰氧化态中 57 元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3):55-61.
JIN Ligu, CAO Changmao, HU Mengying, et al. Determination of 57 elements in occluded metals in iron-manganese oxides by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3):55-61.
- [41] 谢华林,聂西度,唐有根. 高分辨等离子质谱法直接测定高纯镓中的痕量元素[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1570-1574.
XIE Hualin, NIE Xidu, TANG Yougen. Direct determination of trace elements in high purity gallium by high resolution-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(11):1570-1574.