

高压密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定铜矿石中的银

袁润蕾^{1,2*}, 李小辉^{1,2}, 郭家凡^{1,2}, 于亚辉^{1,2}, 刘春霞^{1,2}, 赵冲^{1,2}

(1.河南省岩石矿物测试中心,河南 郑州 450012;

2.自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室,河南 郑州 450012)

摘要:为便捷、准确测定大批量铜矿石中银(Ag)含量,建立了高压密闭消解结合电感耦合等离子体发射光谱仪测定铜矿石中Ag元素的方法。对消解酸的选择、消解酸比例、消解时间等试验条件进行优化,确定了最佳前处理消解条件。通过模拟矿石消解液试验,确定了Ag 328.068 nm作为测定银的最佳特征谱线。结果表明,本方法对Ag元素具有良好的线性关系($y=2\ 203.5x+219.02$),线性相关系数 r 在0.999以上;对不同含量的国家一级铜矿石标准物质进行测定,检出限为0.021 $\mu\text{g/g}$,相对误差(RE)为-0.62%~0.19%,相对标准偏差(RSD)为0.59%~1.38%,回收率在95%~105%之间,满足地质矿产行业标准(DZ/T 0130—2006)对Ag元素的质控要求。

关键词:高压密闭消解;电感耦合等离子体发射光谱法;铜矿石;银

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0407-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.074

Determination of silver in copper ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry combined with high pressure closed digestion

YUAN Run-lei^{1,2*}, LI Xiao-hui^{1,2}, GUO Jia-fan^{1,2}, YU Ya-hui^{1,2}, LIU Chun-xia^{1,2}, ZHAO Chong^{1,2}

(1.Henan Provincial Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China; 2.Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

Abstract:In order to determine the content of silver in a large number of copper ores conveniently and accurately, a method using high pressure closed digestion combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometer is established.Experimental conditions, such as the selection of digestion acid, the proportion of digestion acid and the digestion time, are optimized, and the best pretreatment digestion conditions are determined.Through the ore digestion liquid simulation experiments, Ag 328.068 nm is determined as the best characteristic spectral line for the determination of silver.The results show that this method has a good linear relationship with Ag element, $y=2\ 203.5x+219.02$, with a linear correlation coefficient r above 0.999.The detection limit is 0.021 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the relative error (RE) ranges from -0.62% to 0.19%, the relative standard deviation (RSD) is in the range of 0.59%~1.38%, and the recovery rate is between 95% and 105% when this method is used to determine China's national first-class copper ore standard materials with different contents. Moreover, this method can meet the quality control requirements for Ag element in China's geological and mineral industry standard DZ/T 0130—2006.

Key words: high-pressure closed digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; copper ore; silver

银作为重要的贵金属元素,在自然界中主要以含银化合物矿石的形式存在。银的化学性质稳定,活性低,导热、导电性能良好。中国是银矿资源中等丰度的国家,了解银元素在矿石中的含量,对于选矿研究、提高矿物综合利用率等方面都具有重要的指导意义^[1]。

目前地质样品中银的测定方法有交流电弧-发射光谱直读法、原子吸收分光光度法、X-射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等

离子体发射质谱法^[2-3]。土壤、水系沉积物及岩石样品中银的含量一般在0.001~10 $\mu\text{g/g}$ 之间,可采用交流电弧-发射光谱直读法。刘涛等^[4]曾报道利用发射光谱法测定水系沉积物中的银,但对于硅酸盐含量高的样品,测定结果会出现偏低的现象。除此之外,对于银含量大于10 $\mu\text{g/g}$ 的样品,交流电弧-发射光谱直读法无法准确测定,不适用于矿石中的高含量银的测定。

原子吸收分光光度法和分析矿石中银元素较为

收稿日期:2025-02-03;修回日期:2025-04-03

基金项目:河南省自然资源厅2023年度自然资源科研项目(2023-3);豫地矿科研项目([2021]Z-32)

作者简介:袁润蕾(1979-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为地球化学样品、环境样品分析和电感耦合等离子体质谱及光谱分析与测试,通讯联系人,47440040@qq.com。

常见的测定方法,但仪器的测定灵敏度不高,且样品前处理过程复杂繁琐,故原子吸收分光光度法也有其局限性。李禄宏等^[5]采用 X 荧光光谱分析法对铅锌铜矿石中包括银在内的主次组分进行了研究,虽然具有测定方法简单、可熔融结构复杂矿石样品的优势,但方法不成熟,且设备价格昂贵,不具备普适性,无法在中小型检测实验室推广应用^[6-7]。

电感耦合等离子体质谱法适用于大批量化探样品中银的测定。袁慧^[8]建立了电热板消解-动能歧视模式-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的银量,利用仪器动能歧视模式,降低了多原子离子对银的干扰。但由于铜矿石中各类伴生金属元素含量较高,比如铅、锌、镍、钨、钼、锡等,会对银的测定结果造成干扰,且进样管路易污染,产生的记忆效应不易消除,除此之外,测定溶液稀释倍数较大,影响分析结果的准确性^[9-18]。

电感耦合等离子体发射光谱仪具有灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、干扰少、稳定性好等优势,被广泛用于矿石中金属元素的分析。本研究结合高压密闭消解的优势,如称样量少、试剂消耗少、空白值低、消解完全、分析流程简便、可操作性强等,对铜矿石中的银进行分析研究,不仅简化了矿石前处理消解流程,而且大大降低了分析铜矿石中银的检出限,提高了分析的准确度和精密度,满足批量地质样品的分析检测需求。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICAP 7400 Radial 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪;美国 Thermo 公司;30 mL 防腐高效消解罐;青岛济科实验仪器有限公司;JKHF-240L 型防腐电热烘箱;青岛济科实验仪器有限公司;高精度电子天平(精度万分之一);赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;实验硝酸(GR);上海傲班科技有限公司;电阻率为 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水;广州屈臣氏食品饮料有限公司;浓度均为 $1\ 000 \text{ mg/L}$ 的 Ag 单元素标准储备液(GSB 04-1712-2004)、Cu 单元素标准储备液(GSB 04-1725-2004)、Pb 单元素标准储备液(GSB 04-1742-2004)、Zn 单元素标准储备液(GSB 04-1761-2004),均由国家有色金属及电子材料分析测试中心研制。

国家一级标准物质:GBW07233 由武汉综合岩矿测试中心提供、GBW07368、GBW07370、GBW07367 由湖北省地质实验测试中心提供、GBW07169 由西

藏自治区地勘局中心实验室提供。

1.2 仪器工作条件

通过改变单因素条件,对仪器相关参数进行条件优化及调整,研究其对分析结果的影响。采用 1% 质量浓度的 Cu 标准溶液,依次改变载气流量、辅助气流量、冷却气流量、载气压力等,观察单因素条件改变时分析强度的变化趋势。最终确定最佳仪器分析条件,见表 1。

表 1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作条件

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/(L·min ⁻¹)	15	观测模式	垂直
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.50	观测高度/mm	12
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.20	长波积分时间/s	6
高频功率/kW	1.15	短波积分时间/s	9
泵速/(r·min ⁻¹)	50	样品冲洗时间/s	5

1.3 标准曲线工作液的配制

Ag 单元素工作液:准确分取 Ag 单元素标准储备液(GSB 04-1712-2004) 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,并用 20% 硝酸定容至刻度线,摇匀,得到浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 的 Ag 单元素工作液。

准确移取 Ag 单元素工作液 0.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,并用 10% 硝酸定容至刻度线,摇匀,使标准曲线工作液质量浓度分别为 0.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.4 试验方法

准确称取试料 0.100 0 g 于 30 mL 高压密闭消解内罐中,分别加入 3 mL 氢氟酸、7 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢,待大气泡冒尽,盖紧盖子摇匀后,放入防腐消解罐钢套中,拧紧外罐,置于恒温防腐烘箱内,由室温升至 160°C ,保持 6 h,冷却后,将消解内罐取出,放置于恒温电热板上,温度控制在 80°C 并保持 20 min,待黄色二氧化氮气体冒尽后,用去离子水定容至 10 mL,摇匀,待上机测定。

2 结果与讨论

2.1 元素干扰和分析谱线的选择

对于电感耦合等离子体发射光谱仪来说,特征谱线的选择会直接影响目标元素测定结果的准确性。由于某些元素的分析波长相近,不同元素的谱线之间可能会存在干扰或重叠,除此之外,选择谱线时还需要兼顾样品成分、背景干扰、相对灵敏度及信噪比等影响因素。

在电感耦合等离子体发射光谱仪谱线库中,银

元素具有4条特征谱线,分别为Ag 328.068 nm、Ag 338.289 nm、Ag 243.779 nm、Ag 224.641 nm。由于铜矿石属于多金属矿石,其造岩元素及部分金属元素含量较高,结合谱线库信息,确定Ti 338.376 nm、Mn 243.737 nm、Cu 224.700 nm作为干扰元素谱线。在Ag高浓度标准溶液中分别加入Ti、Mn、Cu元素标准溶液,使Ag、Ti、Mn、Cu的浓度分别为50、20、50 mg/mL和50 mg/mL,模拟铜矿石消解后的待测溶液,进行干扰元素实验,详见表2。

表2 干扰元素实验

特征谱线/ nm	干扰元素谱线		
	Ti 338.376/nm	Mn 243.737/nm	Cu 224.700/nm
Ag 328.068	峰形好,灵敏度高	峰形好,灵敏度高	峰形好,灵敏度高
Ag 338.289	右干扰	峰形好,灵敏度高	峰形好,灵敏度高
Ag 243.779	峰形好,灵敏度高	左干扰	峰形好,灵敏度高
Ag 224.641	峰形好,灵敏度高	峰形好,灵敏度高	右干扰

表3中 X 表示Ti、Mn、Cu元素对Ag的干扰光谱强度值的相对偏差。 $X = (X_i - X_0) / X_0$, X_i 是加入造岩元素后测得的银元素的光谱强度, X_0 是未加入造岩元素测得的银元素的光谱强度, X 值越大,表明造岩元素对银元素的测定干扰越大。

表3 造岩元素对银元素光谱强度比的影响试验

特征谱线/ nm	相对偏差 X
	Ti (20 mg/mL) + Mn (50 mg/mL) + Cu (50 mg/mL)
Ag 328.068	0.03%
Ag 338.289	0.75%
Ag 243.779	0.64%
Ag 224.641	1.31%

表4 消解酸比例实验

标准物质	认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1号组合		2号组合		3号组合		4号组合	
		测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/%	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/%	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/%	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/%
GBW07233	3.9	1.23	-68.5	2.37	-39.2	3.84	-1.54	3.88	-0.51
GBW07370	43.2	25.10	-41.9	37.60	-13.0	42.70	-1.16	42.90	-0.69
GBW07169	154.0	79.30	-48.5	121.00	-21.4	152.00	-1.30	155.00	0.65

注:测定值为6次平均值;RE为相对误差。

由表4数据可知,在使用1号组合时,由于酸用量过少,不足以完全溶解矿石,造成银结果偏低,误差最大;当使3号组合和4号组合时,银结

果都跟标准物质认定值接近,误差最小,接近认定值,表明使3号组合和4号组合都能够完全消解矿石,但从能耗方面考虑,选择3号组合消解酸比例

2.2 消解酸的选择

铜矿石中的银通常以硫化物形式存在,属于易原子化元素,几乎没有共存离子的干扰,但如果试液中存在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 S^{2-} 和有机悬浮物时,会导致 Ag^+ 被吸附、被沉淀,因此选择何种酸试剂对铜矿石进行消解尤为重要。本方法选择氢氟酸溶解铜矿石中的硅酸盐,与硅反应生成的四氟化硅以气体的形式挥发除去,释放硅酸盐结构中的银元素,采用具有强氧化性的硝酸及过氧化氢,溶解大多数硫化物中的银,利用高压密闭环境加速酸对铜矿石的充分消解。因氯离子易与其他元素发生络合反应,对测定结果产生干扰,故需避免盐酸等试剂中氯离子的引入。

2.3 消解酸比例实验

为了确定分解铜矿石所用酸试剂的最佳组合比例,分别选取3种不同银含量水平的国家一级标准物质:GBW07233(Ag含量3.9 $\mu\text{g}/\text{g}$)、GBW07370(Ag含量43.2 $\mu\text{g}/\text{g}$)、GBW07169(Ag含量154 $\mu\text{g}/\text{g}$),平行分析6份,恒温烘箱保持在150 $^{\circ}\text{C}$ 、消解时间设定为10 h,分别加入不同量的氢氟酸和硝酸(1号组合:1 mL+3 mL、2号组合:2 mL+5 mL、3号组合:3 mL+7 mL、4号组合:5 mL+10 mL),最后在密封罐体之前加入2 mL过氧化氢,考察不同氢氟酸+硝酸组合的消解能力,分析结果见表4。

最合适。

2.4 消解温度实验

消解温度是影响样品是否消解完全的重要因素之一,若温度过低,则样品分解不充分,造成测定结果偏低;若温度太高,则不仅会导致能耗增加,还会因压力过高而导致消解罐有爆炸的危险。本实验分

别选取 3 种国家一级标准物质 GBW07368 (Ag 含量 8.77 $\mu\text{g/g}$)、GBW07370 (Ag 含量 43.2 $\mu\text{g/g}$)、GBW07367 (Ag 含量 103 $\mu\text{g/g}$),平行分析 6 份,分别设定恒温烘箱的温度为 130、140、150、160、170 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$,时间设定 10 h,考察不同温度对铜矿石的消解效果,详见表 5。

表 5 消解温度实验

标准物质	认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	130 $^{\circ}\text{C}$		140 $^{\circ}\text{C}$		150 $^{\circ}\text{C}$		160 $^{\circ}\text{C}$		170 $^{\circ}\text{C}$		180 $^{\circ}\text{C}$	
		测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %
		GBW07368	8.77	4.76	-45.7	6.78	-22.7	8.02	-8.55	8.76	-0.11	8.83	0.68
GBW07370	43.20	24.10	-44.2	37.20	-13.9	41.20	-4.63	43.50	0.69	43.00	-0.46	42.7	-1.16
GBW07367	103.00	65.40	-36.5	79.10	-23.2	99.50	-3.40	103.00	0.00	101.00	-1.94	102.0	-0.97

由表 5 数据可知,当温度在 130、140 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,测定值均低于标准物质认定值,通过观察发现,消解罐底部均有残渣,表明不足以完全打开铜矿的内部结构,消解不完全,导致测定结果偏低;当温度在 160、170 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,测定结果与标准物质的认定值相符,出于日常工作能耗与安全问题考虑,选择 160 $^{\circ}\text{C}$ 作为最佳消解温度。

2.5 消解时间实验

为提高消解效率,确定消解最佳时长,分别选取 3 种国家一级标准物质 GBW07233 (Ag 含量 3.9 $\mu\text{g/g}$)、GBW07370 (Ag 含量 43.2 $\mu\text{g/g}$)、GBW07367 (Ag 含量 103 $\mu\text{g/g}$),平行分析 6 份,设定恒温烘箱的温度为 160 $^{\circ}\text{C}$,消解时间分别设定为 3、4、5、6、7、8 h,考察不同消解时间条件下铜矿石的消解效率,详见表 6。

表 6 消解时间实验

标准物质	认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3 h		4 h		5 h		6 h		7 h		8 h	
		测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE/ %
		GBW07233	3.9	1.72	-55.9	2.53	-35.1	3.01	-22.80	3.93	0.77	3.89	-0.26
GBW07370	43.2	23.50	-45.6	32.80	-24.1	40.20	-6.94	43.10	-0.23	43.40	0.46	43.30	0.23
GBW07367	103.0	58.30	-43.4	71.20	-30.9	89.60	-13.00	103.00	0.00	104.00	0.58	102.00	-0.97

由表 6 数据可知,当消解时间为 3 h 和 4 h 时,样品消解不彻底,测定结果普遍低于认定值;当消解时间选定为 5 h 时,分析结果有了明显提升,但跟标准物质的认定值仍存在一定的误差;当消解温度为 6、7、8 h 时,测定结果跟标准物资认定值相符,综合考虑分析成本、工作效率的因素,确定 6 h 作为最佳消解时间。

2.6 标准曲线和检出限

按照本方法的操作步骤对银标准曲线进行测定,以银的质量浓度为横坐标 x ,与其对应的发射强度为纵坐标 y ,绘制标准曲线。按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的相关规定,选择浓度为预期方法检出限的 3~5 倍的样品,按照分析方法的全过程进行处理,进行 21 次平行测定,得到实验室内方法检出限。银的线性范围、线性回归方程、相关系数、检出限详见表 7。

表 7 线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

元素	分析谱线/ nm	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	线性回归 方程	相关 系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Ag	328.068	1~2000	$y=2203.5x+219.02$	0.9998	0.021

2.7 精密度、准确度及加标回收试验

按照实验步骤,分别选取国家一级标准物质 GBW07233 (Ag 含量 3.9 $\mu\text{g/g}$)、GBW07370 (Ag 含量 43.2 $\mu\text{g/g}$)、GBW07169 (Ag 含量 154 $\mu\text{g/g}$),平行制备 12 份待测溶液,采用电感耦合等离子体发射光谱法进行测定,并计算该方法的精密度与准确度。向上述溶液中分别加入不同量的 Ag 标准溶液,按照实验步骤进行加标回收实验,以验证方法的准确性。结果表明,RE 为 -0.62%~0.19%,测定结果的相对标准偏差 ($RSD, n=12$) 为 0.59%~1.38%。银

元素的回收率均在 95%~105% 之间。结果见表 8, 满足中华人民共和国地质矿产行业标准《地质矿产

实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006) 对银元素的质控要求。

表 8 准确度、精密度及加标回收率试验

标准物质 编号	分析 元素	认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	相对误差 RE/%	相对标准偏差 RSD/%	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	测得总量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/ %
GBW07233	Ag	3.9	3.91	0.19	1.21	2	5.83	1.94	97.0
						5	8.99	5.09	102.0
						10	13.60	9.70	97.0
GBW07370	Ag	43.2	43.10	-0.62	1.38	20	64.10	20.90	105.0
						50	92.20	49.00	98.0
						100	145.00	101.00	101.0
GBW07169	Ag	154.0	153.70	-0.48	0.59	50	205.90	51.90	104.0
						100	252.70	98.70	98.7
						200	357.60	203.60	102.0

3 不同方法的比对试验验证

目前,国内外对于铜矿石中银元素检测的相关标准较少,主要有日本标准方法矿石中金银含量的测定方法(JIS M8111—1998),铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法第 11 部分:银量测定 火焰原子吸收分光光度法(GB/T 14353.11—2010),以及黑铜化学分析方法第 2 部分:金和银量的测定 火试金

法(YS/T 716.2—2009)。但火试金法测定矿石中的银的操作条件严格、成本高、速度慢,不能快速指导生产。检测实验室现行的标准方法为 GB/T 14353.11—2010。选择高低含量具有代表性的国家一级标准物质 GBW07233 (Ag 含量 $3.9 \mu\text{g}/\text{g}$)、GBW07367 (Ag 含量 $103 \mu\text{g}/\text{g}$),分别采用本方法与国标方法(GB/T 14353.11—2010)、JIS M8111—1998、YS/T 716.2—2009 进行 Ag 测定的比对,详见表 9。

表 9 不同方法的比对试验

方法	GBW07233		GBW07367		前处理 方式	使用试剂	测定方式
	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/ %	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/ %			
JIS M8111—1998	4.35(方法检出限 0.33 g/t)	8.71	93.3	6.36	火试金	捕集剂、覆盖剂	火焰原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法
YS/T 716.2—2009	方法检出限 $\geq 20 \mu\text{g}/\text{g}$, 无法测出	—	95.8	5.51	火试金	捕集剂、覆盖剂	滴定法
GB/T 14353.11—2010	4.22(方法检出限 $3.33 \mu\text{g}/\text{g}$)	6.35	97.6	3.72	灼烧后敞口酸溶	氢氟酸、高氯酸、氨水	火焰原子吸收分光光度法
本方法	3.94	0.27	102.0	1.48	高压密闭酸溶	氢氟酸、硝酸、过氧化氢	电感耦合等离子体发射光谱法

4 结论

通过优化分析谱线及前处理消解条件,确定了采用 3 mL 氢氟酸+7 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢结合的高压密闭消解方式,在温度为 160°C 保持 6 h,高效溶解铜矿石中的银。并在电感耦合等离子体发射光谱仪的最佳工作条件下,选择 Ag 328.068 nm 为最佳分析谱线对银进行测定,避免了元素之间谱线的干扰。方法的精密度为 0.59%~1.38%,正确度为 -0.62%~0.19%,较好地满足《地质矿产实验室测试质量管理规范 DZ/T 0130—2006》的要求。该

方法不仅提高了样品的溶解效率,极大的降低了方法检出限,还实现了大通量地质样品的分析测定,为目前铜矿石中银的分析利用研究提供了精准的检测数据。

参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》编委会,岩石矿物分析:第 3 分册[J].4 版.北京:地质出版社,2011.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 14353.11—2010 铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 11 部分:银量测定 火焰原子吸收分光光度法[S].北京:中国标准出版社,2011-02-01.

(下转第 415 页)

的平均添加回收率在 98.8%~103.7%之间,说明该方法的准确性好,符合分析要求。

表 3 样品中磷酸三乙酯检测的准确度

	磷酸三乙酯分析值/ μg		
	样品 1	样品 2	样品 3
第 1 次	344.6	2002	4596
第 2 次	347.7	2002	4608
第 3 次	366.8	2004	4584
第 4 次	357.7	1988	4592
第 5 次	341.1	2009	4594
第 6 次	342.4	1990	4600
添加量/ μg	337.5	2000	4650
平均回收率/%	103.7	100.0	98.8

4 结论

本研究建立了测定聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中磷酸三乙酯的残留量的气相色谱法。该方法精密度和准确度良好,灵敏度高,能够满足聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 生产及质量控制中对磷酸三乙酯残留量检测的需求。

参考文献

- [1] 胡元文,徐智,刘生鹏,等.新型磷系阻燃剂的合成及应用研究进展[J].武汉工程大学学报,2024,46(5):473-481.
- [2] 刘晓双.磷系阻燃剂的应用及研究进展[J].山东化工,2022,51(13):83-84,88.
- [3] 刘仿军,武菊,李亮,等.六苯氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用[J].武汉工程大学学报,2013,35(4):48-51.
- [4] 王承慧,张英强,杨晨熙,等.含 DOPO 阻燃环氧树脂的研究进展[J].应用技术学报,2022,22(4):321-325,352.
- [5] 龙德晓,马航,万邦隆,等.复合型无卤液体阻燃剂开发及其应用研究[J].山东化工,2024,53(18):51-55.
- [6] 许珊珊,孙文芳,杨雯,等.高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 9 种有机磷阻燃剂的含量[J].理化检验(化学分册),2021,57(6):500-506.
- [7] 彭凌峰,赵芳,申长鑫,等.超高效液相色谱-串联质谱法检测小龙虾中 7 种有机磷酸酯类阻燃剂[J].食品安全质量检测学报,2022,13(8):2405-2412.
- [8] 许红睿,李凌,张付刚,等.膜式固相萃取-超高效液相色谱-质谱联用法测定饮用水中 11 种有机磷酸酯阻燃剂[J].中国卫生检验杂志,2022,32(13):1560-1563,1578.
- [9] 王溪,凌映茹,张昊,等.超高效液相色谱-串联质谱法检测婴儿米粉中 11 种有机磷阻燃剂[J].食品工业科技,2022,43(17):298-305.
- [10] 吴文琪,王晓霞,刘文彬,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定血清和尿液中有机磷酸酯及其代谢物[J].分析化学,2024,52(9):1346-1354.
- [11] 温裕云,陈志华,欧延,等.纺织品中 9 种有机磷酸酯类阻燃剂的超高效液相色谱-串联质谱快速测定方法[J].分析化学,2015,43(9):1342-1348.
- [12] 牛燕.气相色谱-串联质谱法测定鞋用合成材料中 15 种有机磷阻燃剂[J].福建分析测试,2020,29(6):8-15.
- [13] 阮伟,谭晓欣,罗孝俊,等.东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂[J].中国环境科学,2014,34(9):2394-2400. ■
- [14] 光谱(ICP-OES)法测定植物样品中的磷、硫[J].中国无机分析化学,2021,11(6):126-130.
- [15] 曾江萍,王家松,郑智慷,等.高压密闭酸解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑矿石中 10 种元素[J].理化检验-化学分册,2021,57(9):788-793.
- [16] 陈硕,李兵,谭海军,等.高压密闭消解-ICP-OES 法同时测定赤泥中主量、次量与痕量元素[J].现代化工,2021,41(5):241-244.
- [17] 张元,赵文志,梁中恺,等.电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定地球化学样品前处理条件的优化选择[J].现代化工,2021,41(7):245-250.
- [18] 吴俊,李策,任小荣等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中二氧化硅[J].冶金分析,2022,42(2):33-39.
- [19] 张莹莹,百万里.碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝用炭素材料中 15 种元素[J].冶金分析,2022,42(10):43-50.
- [20] 高玉花,宋传洪,张同生,等.低温密闭碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石矿物中二氧化硅[J].化学分析计量,2021,30(10):42-44.
- [21] 游大虎.电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中银的研究[J].福建分析测试,2021,30(1):42-46. ■

(上接第 411 页)

- [3] 王晓星,李玲娜,谭伟,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锂矿中锂[J].冶金分析,2024,44(9):53-57.
- [4] 刘涛,李念占.发射光谱法定量分析水系沉积物中的铜、铅、锌、银、钼[J].黄金,2003,24(8):45-48.
- [5] 李禄宏,赵淑宏.基于 X 荧光光谱分析法测定铅锌铜矿石中的主次组分[J].世界有色金属,2017,(1):110-111.
- [6] 赵伟,夏传波,姜云,等.X 射线荧光光谱法测定透辉石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J].冶金分析,2018,38(3):29-34.
- [7] 苏建芝,罗学辉,邓华,等.熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰矿石及大洋多金属结核中 15 种主次成分[J].冶金分析,2024,44(7):62-67.
- [8] 袁慧.电热板消解-动能歧视模式-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中银量[J].当代化工研究,2023(18):34-36.
- [9] 陈立华.原子吸收法测定矿石中银的几种溶矿方法比较[J].有色矿冶,2010,26(6):51-53.
- [10] 罗学辉,苏建芝,鹿青,等.熔融制样 X 射线荧光光谱法测定铜矿石中 16 种主次量元素[J].岩矿测试,2014,33(2):230-235.
- [11] 端爱玲,王思远,董艳红,等.微波消解-电感耦合等离子体发射