

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2014.04.010

# 多谱拟合(MSF)-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定钼精矿中的磷

张园<sup>1,2</sup> 江正涛<sup>3</sup> 刘海波<sup>1</sup>

(1 厦门紫金矿冶技术有限公司,福建 厦门 361101;2 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005;  
3 贵州紫金矿业股份有限公司,贵州 贞丰 562200)

**摘要** 受钼精矿基体中铜、钼元素的干扰,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)无法直接用于磷(213.617 nm)的检测。考察了钼和铜谱线对磷(213.617 nm)测定的影响,应用 ICP-OES 多谱拟合(MSF)法消除铜(213.599 nm)、钼(213.606 nm)的光谱干扰,建立了适合钼精矿中磷的检测方法。对方法的准确度和精密度进行实验,钼精矿中磷的加标回收率为 96.2%~103.7%,RSD 为 2.6%~6.0%。实验证明,多谱拟合(MSF)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼精矿中磷的方法是一种较为理想的分析方法,适合钼精矿中磷的测量范围为 0.0010%~1%。

**关键词** 多谱拟合(MSF);电感耦合等离子体原子发射光谱法;钼精矿;磷

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2014)04-0032-05

## Determination of Phosphorus in Molybdenum Concentrate by ICP-OES with Multiple Spectral Fitting (MSF)

ZHANG Yuan<sup>1,2</sup>,JIANG Zhengtao<sup>3</sup>,LIU Haibo<sup>1</sup>

(1. Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co. Ltd,Xiamen,Fujian 361101,China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen,Fujian 361005,China;

3. Guizhou Zijin Mining Group Co. Ltd,Zhenfeng,Guizhou 562200,China)

**Abstract** Owing to the influences of copper and molybdenum in the mineral matrix, it is difficult to determinate phosphorus (213.617 nm) contents directly by ICP-OES. The effect of copper (213.599 nm) and molybdenum (213.606 nm) on phosphorus (213.617 nm) determination was investigated, and their spectral interferences were eliminated by using multiple spectral fitting (MSF) method. An analytical method for the determination of phosphorus in molybdenum concentrate was established. Results indicated that the recovery was 96.2%~103.7% with 2.6%~6.0% RSD. The proposed method was successfully applied to the determination of phosphorus in molybdenum concentrate with the content in the range of 0.0010%~1%.

**Keywords** multiple spectral fitting (MSF);ICP-OES; molybdenum concentrate; phosphorus

## 0 前言

随着我国冶金工业及航天技术的迅猛发展,国

家对钼的需求量逐年增加。作为过程产品的钼精矿,其质量品质也越来越受到关注。在国家专门制定的钼精矿质量标准(YS/T 235—2007)中,对不同

收稿日期:2014-06-30 修回日期:2014-08-11

作者简介:张园,女,工程师,主要从事岩石矿物及水质分析检测研究。E-mail:yanzi\_985@163.com

品级钼精矿中的杂质含量有严格的要求,其中磷元素含量也作为评判钼精矿品质一个重要指标。因此,对钼精矿中杂质元素磷的准确测定极为重要。在有色金属行业标准方法 YS/T 555.5—2009<sup>[1]</sup>中,对钼精矿中磷的测定是采用磷钼蓝分光光度法,该方法前处理步骤繁琐冗长,不适应对产品的适时监控。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)具有操作简便、精密度好、检出限较低和多元素同时分析等优点,已成为例行检测的重要工具<sup>[2-3]</sup>。实验用 ICP-OES 法测定含铜钼精矿中磷的含量。然而,在 ICP-OES 法测定磷时,P(213.617 nm)分析线受基体中 Mo(213.606 nm)和 Cu(213.599 nm)元素的干扰严重,使方法的应用受到影响。应用于 ICP-OES 中的 MSF<sup>[4-9]</sup>(多谱拟合)法,是基于建立待测物和共存物光谱的数学模型,并通过数学模型把待

测物光谱从干扰背景光谱中剥离出来,从而校正光谱干扰的一种方法。

多谱拟合(MSF)法应用于测定含铜钼精矿中低含量磷分析中至今未见报道。本文通过建立有效的 MSF 模型,在 YS/T555.5—2009 方法的溶样基础上,直接使用 213.617 nm 的谱线测定磷,而不受 Mo(213.606 nm)和 Cu(213.599 nm)谱线的干扰,成功地实现了含铜钼精矿中磷的 ICP-OES 法快速测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)。仪器的最佳工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Instrument parameters

/(L·min<sup>-1</sup>)

功率/W	等离子气流量	辅助气流量	雾化气流量	蠕动泵转速/(mL·min <sup>-1</sup> )	观测距离/mm	观测方式
1 300	15	0.2	0.8	1.5	15	径向

### 1.2 主要试剂

盐酸(GR)、硝酸(GR)、高氯酸(AR)、氢氟酸(AR),实验所用试剂除注明外均为分析纯,用水为二次去离子水。

钼标准溶液(100 μg/mL):准确称取 0.150 0 g 三氧化钼(光谱纯,经 500~525 °C 灼烧 1 h),溶于少量稀氨水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸酸化后,用水稀释至刻度,摇匀。

铜标准溶液(1 000 μg/mL):准确称取 1.000 0 g 金属铜(光谱纯),于 200 mL 烧杯中,加入 15 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,微热溶解后,加热至微沸,回流 5 min,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,再加入 10 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,摇匀。用时将铜标准溶液稀释至 20 μg/mL。

磷标准溶液(100 μg/mL):准确称取预先在 105 °C 烘至恒重并保持于干燥器中的磷酸二氢钾(优级纯)0.439 3 g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

磷标准工作溶液:分别移取 0.00,0.50,1.00,3.00,5.00,10.00 mL 磷标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加硝酸 5 mL,用水定容,摇匀。以此系列标准溶液绘制工作曲线,即标准曲线对应浓度分别为 0.00,0.50,1.00,3.00,5.00,10.00 μg/mL。

铁标准溶液(GBW08616,国家标准物质研究中

心,1 000 μg/mL),用时稀释至 60 μg/mL。

### 1.3 实验方法

称取 0.1~0.5 g 试样(精确至 0.000 1 g)置于聚四氟乙烯坩埚中,分别加入 15 mL 盐酸,5 mL 硝酸,10 mL 氢氟酸,2 mL 高氯酸,加盖,在低温电热板上微沸 30 min,冲洗盖子,继续在电热板上加热至高氯酸白烟冒尽,取下冷却,加入 5 mL 硝酸,用水冲洗坩埚内壁,温热溶解盐类,取下,冷却至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,放置澄清后按仪器条件上机测定。随同试样做空白实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器条件选择

在 ICP 发射光谱中,高频功率、载气流量和观测高度是主要影响仪器性能的分析因素,适当地优化这些分析参数可以获得较好的分析性能。增加高频功率,元素的发射强度会有所增加,但同时背景强度也显著增加,各有利弊;而选择太高的高频功率不利于仪器的使用寿命,实验选择高频功率仪器推荐值 1 300 W。实验结果表明,在载气流量为 0.8~0.9 L/min 时元素信噪比出现最大值,实验选择载气流量为 0.8 L/min。固定高频功率 1 300 W、载气流量 0.8 L/min,改变观测高度。结果表明,在观测

高度 15 mm 时磷元素的发射强度和信噪比较高, 所以选择观测高度为 15 mm。

## 2.2 分析谱线选择

由于样品测量过程中的干扰主要为光谱干扰, 所以要选择灵敏度高、光谱干扰小的谱线作为分析谱线。P(177.434 nm)和 P(178.221 nm)谱线虽然是磷的最灵敏线, 但由于谱线处在真空紫外区, 对吹扫气的要求很高, 一般要求吹扫高纯氮(或高纯氩)4 h以上而且效果不明显。相比仪器检出限一致的 P(214.914 nm)谱线, P(213.617 nm)谱线的灵敏度则高出近一倍, 实验证明在 P(213.617 nm)处通过 MSF 校正技术可以得到满意的测定结果。

## 2.3 建立 MSF(多重谱线拟合)校正模型

使用 ICP-OES 进行含铜钼精矿样品中磷的分析, 并对 P(213.617 nm)分析谱线中可能存在的光谱干扰进行分析。图 1 为铜(20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 钼(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 铁(60  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )元素在 P(213.617 nm)的谱线附近的光谱图, 可以看出, 在 P(213.617 nm)分析谱线左侧明显受到钼(213.606 nm)和铜(213.599 nm)元素的干扰, 且不受铁(213.618 nm)元素的干扰。

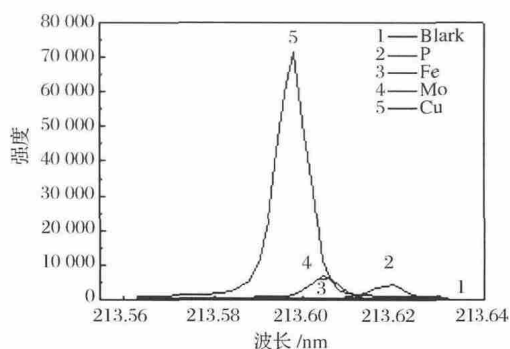


图 1 钼精矿中磷的分析谱线(213.617 nm)及其附近的干扰谱线

Figure 1 Analytical spectral lines of phosphorus (213.617 nm) in molybdenum concentrate and its nearby interference lines

在此, 需要构建 MSF 多重谱线拟合模型, 在一定的波长范围内计算出干扰元素、分析元素各自所有谱线的多元线性方程, 建立 MSF(多重拟合)数学模型并实现光谱校正技术, 测定准确的待测元素含量(图 2 和表 2)。

从表 2 中可以看出 MSF 拟合与否, 含铜钼精矿中磷的测定数据存在较大的差异。

## 2.4 方法的检出限和线性范围

按 MSF 多重拟合模型测量磷标准系列溶液并绘制

工作曲线, 测得磷工作曲线在 0.00~10.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性良好, 其线性回归方程为发射强度  $I=558.83061\rho+0.13386$ , 相关系数为 0.999994(如图 3)。

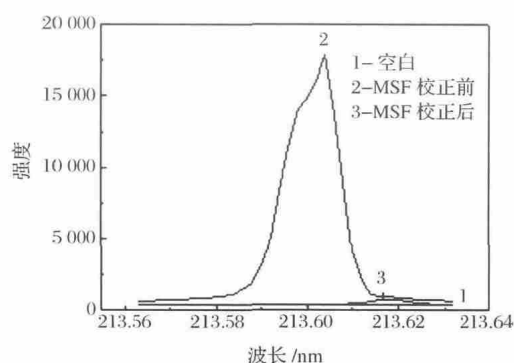


图 2 多谱拟合(MSF)校正前后磷谱线比对  
Figure 2 Comparison of analytical spectral lines of phosphorus before and after adopting MSF method.

表 2 多谱拟合(MSF)校正前后磷测定结果比对  
Table 2 Comparison of analysis results of phosphorus before and after adopting MSF method /%

试样	参考值	未经校正的结果	校正后的结果
GBW07199	0.013	0.17	0.013
MJK1202340	0.014	0.35	0.015
MJK1202341	0.012	0.28	0.012
MJK1202342	0.010	0.28	0.010
MJK1202343	0.015	0.26	0.013
MJK1202344	0.044	0.33	0.040
MJK1202345	0.017	0.22	0.018

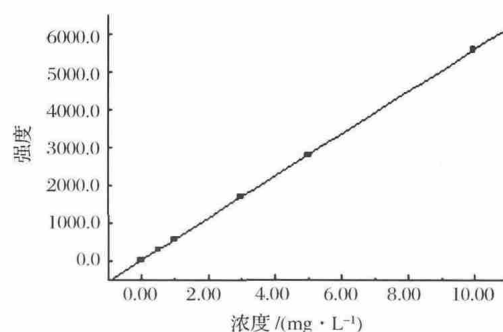


图 3 标准曲线  
Figure 3 Standard curve

通过所建立的 MSF 模型直接对样品进行测定, 建立多元线性方程, 进行模拟计算得到待测元素磷的含量。该方程只与干扰元素的谱线形状有关, 与其强度无关。在选定的实验条件下, 对钼标准溶液作为空白溶液进行测定, 取 11 次平行测定标准偏差  $\sigma$ (见表 3), 取 3 倍钼标准溶液测定的标准偏差计

算磷元素检出限为  $0.024 \mu\text{g/mL}$ , 以 5 倍标准偏差计算检测下限为  $0.0010\%$ 。

### 2.5 精密度实验

按实验方法, 称取钼精矿样品 MJK1202342 和 MJK1202345 各 6 份, 测定磷含量, 计算方法的精密度为  $2.6\% \sim 6.0\%$  (见表 4)。

### 2.6 加标回收实验

选取钼精矿样品进行加标回收实验, 实验结果

表明加标回收效果较好, 加标回收率为  $96.2\% \sim 103.7\%$  (见表 5)。

表 3 检出限测定

空白溶液	磷的测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	标准偏差/ $\%$
铜钼标准溶液 (Cu $20 \mu\text{g/mL}$ , Mo $100 \mu\text{g/mL}$ )	0.011, 0.015, 0.006, 0.022, 0.002, 0.016, 0.016, 0.005, 0.030, 0.015, 0.011	0.0080

表 4 精密度实验

Table 4 Precision tests of the method ( $n=6$ )

试样	测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD/ $\%$
MJK1202342	0.0112, 0.0114, 0.0105, 0.0100, 0.0099, 0.0102	0.0105	0.0006	6.0
MJK1202345	0.0179, 0.0182, 0.0185, 0.0179, 0.0188, 0.0186	0.0183	0.0004	2.6

表 5 加标回收率的测定结果

Table 5 Recovery tests of the method

试样	称样量/g	试样中磷含量/ $\mu\text{g}$	加入量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	回收率/ $\%$
GBW07199	0.1000	13.00	10.00	9.62	96.2
	0.5000	65.00	100.0	101.2	101.2
MJK1202344	0.1000	40.00	20.00	20.74	103.7
	0.5000	200.0	500.0	486.5	97.3

### 2.7 方法对照分析实验

采用标准分析方法对钼精矿样品中的磷含量进

行测定, 测定结果与 MSF-ICP-OES 拟合测定结果进行对比 (见表 6), 测定结果基本一致。

表 6 方法比对结果

Table 6 Comparison of analytical results with different methods

试样	干扰元素含量/ $\%$		测定值/ $\%$		偏差/ $\%$
	铜	钼	磷钼蓝分光光度法	ICP-MSF 法	
GBW07199	0.26	40.83	0.013	0.013	0.000
MJK1202340	2.64	40.76	0.014	0.015	0.001
MJK1202341	1.58	48.52	0.012	0.012	0.000
MJK1202343	1.52	42.74	0.015	0.013	0.002
MJK1202344	2.34	39.27	0.044	0.040	0.004

## 3 结论

通过建立合适的 MSF 模型, 有效地校正光谱干扰和扣除背景值, 在谱线  $213.617 \text{ nm}$  处测定钼精矿中磷。经与有色行业标准检测方法 YS/T 555.5—2009 的测定结果比对, 检测结果一致, 且本方法简便快捷, 准确度、精密度均能符合化学分析的要求, 适合推广。

### 参考文献

[1] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 555.5—2009 钼精矿化学分析方法 磷量的测定 磷钼蓝分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[2] 张士涛, 章连香, 冯先进. 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定直接法氧化锌中铝、铜、铅、铁、镉、锰[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 45-48.

[3] Shin-ichiro Fujii, Kazumi Inagaki, Akiko Takatsu, et al. Determination of phosphorus using capillary electrophoresis and micro-high-performance liquid chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantification of nucleotides [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216 (44): 7488-7492.

[4] 易可慧, 邓飞跃, 汪李, 等. 多元光谱拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢铁中的磷[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 57-60.

[5] 杜保安, 申世刚, 李志庭, 等. 电感耦合等离子体原子发

- 射光谱定量测试明胶中的微量元素 Co 和 Bi——应用 IEC 模型校正 Fe 对 Co 的光谱干扰[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 113-115.
- [6] 杜保安, 杨玉华, 李正平. 电感耦合等离子体发射光谱法定量测试明胶中的微量金属元素 Hg 和 Rh——应用 MSF 模型改进 Hg 结果的精密度和检测限[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(1): 140-143.
- [7] 刘爱坤, 张瑞霖, 张江宏. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高、中、低、微碳锰铁中微量铅[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2009, 32(增刊): 95-98.
- [8] 丁莉莉, 卢汉兵, 郝 啸. 多元光谱拟合 (MSF) 等离子体发射光谱法测定猪肝中的痕量元素 Pb 和 Mo[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2007, 41(4): 557-560.
- [9] 吴世凯. MSF 屏蔽技术-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高温合金中微量 Mg[J]. 特钢技术, 2008, 14(57): 28-30.