

多谱拟合(MSF)电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)法测定钼精矿中砷

刘海波 张园 刘永玉 高倩倩 谭生芸

(厦门紫金矿冶技术有限公司, 厦门 361101)

摘要 受钼精矿基体效应及钼元素干扰等因素影响,电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法无法直接应用于砷的检测。以硝酸、高氯酸分解试样,过滤去除钼酸沉淀,滤液应用 ICP-OES 多谱拟合(MSF)法消除残余钼对砷的光谱干扰,建立了适合钼精矿中砷的检测方法。对方法的准确度和精密度进行实验,钼精矿中砷的加标回收率为 96.0%~104.7%,相对标准偏差 RSD 为 3.4%~5.2%。实验证明,方法简化了分析流程,具有准确性和重现性均好的优点,方法检出限 0.045 $\mu\text{g/mL}$,满足各品级钼精矿中砷的测定。

关键词 多谱拟合(MSF);电感耦合等离子体发射光谱法;钼精矿;砷

中图分类号:O657.31;TH744.11 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2016)01-0030-04

Determination of Arsenic in Molybdenum Concentrate by ICP-OES with Multiple Spectral Fitting

LIU Haibo, ZHANG Yuan, LIU Yongyu, GAO Qianqian, TAN Shengyun

(Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd, Xiamen 361101, China)

Abstract Owing to the influence of molybdenum in the mineral matrix, it is difficult to determinate arsenic contents directly by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) in molybdenum concentrate. In this work, the samples were dissolved by nitric acid and perchloric acid and the molybdate precipitate was removed by filtration. The filtrate was then determined by ICP-OES, and their spectral interferences and matrix effects were eliminated by using multiple spectral fitting (MSF) method. Accuracy and precision tests of this method were investigated. Results indicated that the recovery was 96.0%~104.7% with 3.4%~5.2% RSD. The detection limit was 0.045 $\mu\text{g/mL}$. The proposed method can be suit for the determination of arsenic in molybdenum concentrate with different grades.

Keywords multiple spectral fitting (MSF); ICP-AES; molybdenum concentrate; arsenic

0 前言

钼作为钢和合金的重要元素,在冶金及航天技术中应用十分广泛。随着我国在这些技术上的深入发展,国家对钼的需求逐年都有增加。钼精矿作为

重要的中间产品,有色行业专门制定了钼精矿质量标准“YS/T 235—2007”^[1],规定了九类不同品级标准,对主含量及杂质进行了严格的要求,其中砷含量也是其中一个重要指标。因此,对钼精矿中砷的准确测定也十分必要。行业标准“YS/T 555.3—2009

收稿日期:2015-10-26 修回日期:2015-12-01

作者简介:刘海波,男,高级工程师,主要从事岩石矿物及环保水质分析检测。E-mail:285540626@qq.com

钼精矿化学分析方法 砷量的测定 原子荧光光谱法和 DDTC-Ag 分光光度法”^[2], 试样以硝酸-氯酸钾溶解后, 以氢氧化铁共沉淀砷, 于硫酸介质中, 在碘化钾、二氯化锡存在下, 加入无砷锌粒, 使砷形成砷化氢气体, 收于 DDTC-Ag 三氯甲烷吸收液中, 于分光光度计波长 530 nm 处进行比色测定。该方法处理步骤繁琐冗长, 不适合平时生产研究。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法因其具有灵敏度高、精密度好和能多元素同时分析等优点, 已广泛应用于多种金属制品及生物检测中^[3-10]。但在应用过程中, 由于光谱干扰, 导致其部分应用受限, 多谱拟合(MSF)校正技术是一种通过建立数学模型而实现的有效的光谱校正技术。它是通过模拟的多元线性方程, 把待测谱线与干扰谱线从背景中分离, 使待测谱线成为较为单纯的检测谱线, 从而消除谱线重叠, 以获得准确

的分析结果。该技术目前也有逐步应用, 在分析检测中发挥重要作用。砷的测定在 193. 696 nm 分析线处受钼精矿基体中 Mo 元素的严重干扰, 且其它谱线由于灵敏度或仪器检测器限制等原因, 致 ICP-OES 法应用于测定钼精矿中低含量砷分析中至今未见报道。本文采用过滤分离大部分基体, 通过建立有效的多谱拟合(MSF)模型消除剩余 Mo 元素的影响, 直接使用砷的 193. 696 nm 分析谱线, 对钼精矿中砷进行了准确测定, 对 ICP-OES 法在测定复杂基体中微量元素的应用有重要参考意义。

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 PE 公司)。仪器最佳工作参数见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Parameters of the instrument

RF 功率/W Power	等离子气流量/ (L · min ⁻¹) Plasma flow	辅助气流量/ (L · min ⁻¹) Auxiliary flow	雾化气流量/ (L · min ⁻¹) Nebulizer flow	蠕动泵转速/ (mL · min ⁻¹) Pump speed	观测距离/mm Viewing distance	观测方式 Viewing mode
1 300	15	0. 2	0. 8	1. 5	15	径向

1. 2 主要试剂

硝酸(优级纯)、硝酸(5+95)、氯酸钾-硝酸饱和溶液。

砷标准溶液(50 μg/mL): 准确称取 0. 132 0 g 预先在 105 °C 烘至恒重并保存于干燥器中的三氧化二砷基准试剂置于烧杯中, 加入 10 mL 氢氧化钠(100 g/L)微热溶解后, 加入 40 mL 水, 1 滴酚酞(1 g/L), 用硫酸(1+1)中和至无色并过量 2 滴, 冷却至室温, 移入 2 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

砷标准工作溶液: 分别移取 0. 00、0. 50、1. 00、2. 00、4. 00、6. 00 mL 砷标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 加 5 mL 硝酸, 用水定容, 摇匀。以此系列标准绘制工作曲线, 即标准曲线对应浓度分别为 0. 00、0. 25、0. 50、1. 00、2. 00、3. 00 μg/mL。

实验所用试剂均为分析纯, 用水均为去离子水。

1. 3 实验方法

称取 0. 1~0. 2 g 试样(精确至 0. 000 1 g)置于 250 mL 烧杯中, 加入 20 mL 氯酸钾-硝酸饱和溶液, 盖上表面皿, 于电炉上不断摇动加热分解至体积约 5 mL, 取下冷却, 以快速定性滤纸过滤于 50 mL 容

量瓶中, 以硝酸(5+95)洗涤烧杯及沉淀 2 次, 用水稀释至刻度, 摇匀, 待测。随同试样做空白实验。

2 结果与讨论

2. 1 仪器条件选择

通过优化仪器条件, 实验过程中选择的最佳仪器条件见表 1。

2. 2 分析谱线选择

仪器提供的砷分析谱线有 4 条, 推荐最优的谱线为 193. 693 nm, 其信背比及检测限值最优, 考虑到砷灵敏度本身较低, 而其它谱线在测定实际样品时, 也存在同样的基体及光谱干扰, 选择此最优谱线, 通过过滤除去大部分基体后, 以 MSF 法校正, 可得到满意的测定结果。

2. 3 干扰光谱及多重谱线拟合(MSF)校正

取 100、250、1 000 μg/mL 钼标准溶液及砷标准溶液 1. 00 μg/mL 在仪器最优条件下测定, 由图 1 可以看出, 在砷 193. 693 nm 处, 大量钼基体存在时, 其基线明显向上漂移, 且存在明显光谱干扰。

按实验方法处理钼精矿样品, 通过控制酸浓度, 过滤除去大部分钼基体, 剩余待测溶液中钼含量约

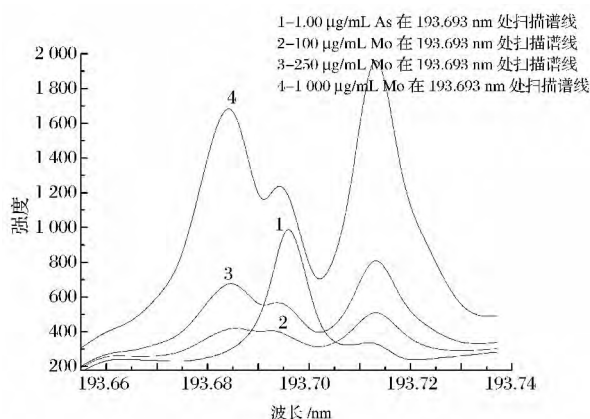


图 1 不同浓度钼对砷的分析谱线
(193.693 nm) 的干扰

Figure 1 Influence of molybdenum contents on the analytical spectral lines of arsenic (193.693 nm).

为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 此时基线同标准溶液基本一致, 通过建立 MSF 多重谱线拟合模型, 测定待测元素含量。同时做不过滤、过滤、过滤并 MSF 校正实验进行对比, 各比对结果见表 2。

表 2 不同处理方法比对实验

Table 2 Comparison of analytical results of arsenic by different pretreatment methods /%

样品编号 Sample ID	参考值 Reference	未过滤 Unfiltered	过滤 Filtered	过滤+MSF 校正 Filtered and MSF corrected
GBW07199	0.016	0.054	0.017	0.016
MJK1508445	0.012 0	0.056 2	0.017 8	0.012 8
MJK1508446	0.011 9	0.051 0	0.018 0	0.011 5
MJK1508447	0.012 7	0.050 9	0.018 9	0.012 0
MJK1508448	0.012 3	0.051 1	0.018 7	0.012 1

2.4 方法的检出限和线性曲线

通过建立 MSF 多谱拟合模型, 绘制砷标准系

列溶液工作曲线(图 2), 在砷浓度为 0.00~3.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, 测得工作曲线线性良好, 线性回归方程为 $y=1\ 880.5\rho+0.243\ 37$, 相关系数为 0.999 927。

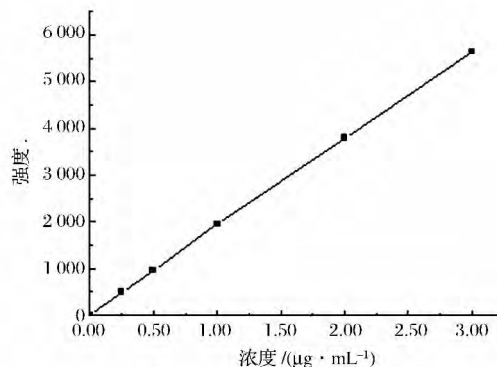


图 2 标准曲线

Figure 2 Standard curve

在最优测定条件下, 平行测定空白溶液 11 次, 计算其标准偏差 σ , 以标准偏差的 3 倍计算砷元素的检出限为 0.045 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 按实验方法, 以 5 倍标准偏差计算钼精矿中砷的方法检测下限为 0.0019% (表 3)。

表 3 检出限测定

Table 3 Detection limits of the method ($n=11$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

样品 Sample	测定值 Detection	标准 偏差 SD
空白溶液	0.012 0.023 -0.014 0.017 -0.012 0.011 0.002 -0.011 -0.012 0.019 0.018	0.015

2.5 精密度测定

按实验方法, 测定钼精矿样品中砷, 计算方法的精密度(表 4)。

表 4 精密度测定

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

样品编号 Sample ID	测定值 Detection	平均值 Average value	标准偏差 SD	相对标准 偏差 RSD
MJK1508445	0.013 4 0.013 7 0.012 5 0.012 3 0.013 1 0.012 0	0.012 8	0.000 7	5.2
MJK1508446	0.012 1 0.011 7 0.011 2 0.011 0 0.011 3 0.011 5	0.011 5	0.000 4	3.4

2.6 加标回收实验

抽取实验室钼精矿样品, 加入不同浓度砷, 进行加标回收实验, 结果见表 5, 结果显示加标回收效果较好, 加标回收率在 96.0%~104.7%。

2.7 方法对照实验

采用行业标准“YS/T 555.3—2009 钼精矿化学分析方法 砷量的测定 原子荧光光谱法和 DDTG-Ag 分光光度法”对实验室钼精矿样品中砷检测, 测定结果同 ICP-OES-MSF 法测定结果进行对比, 实

验结果见表 6,两者测定结果基本一致。

表 5 加标回收实验

Table 5 Recovery tests of the method

样品编号 Sample ID	参考值/% Reference	加入量/ μg Adding quantity	测定值/ μg Detection	回收率/% Recovery
GBW07199	0.016	15.0	15.4	102.7
		30.0	31.4	104.7
MJK1508446	0.0115	15.00	14.4	96.0
		30.0	30.7	102.3

3 结语

通过建立合适的处理方法并建立 MSF 模型,

表 6 方法比对结果

Table 6 Comparison of analytical results with different methods

样品编号 Sample ID	干扰元素含量 Content of interference	测定结果 Results		偏差 Deviation
	钼 Molybdenum	分光光度法 Spectrophotometry	ICP-OES-MSF 法 ICP-OES-MSF method	
GBW07199	40.83	0.016	0.016	0
MJK1508445	41.76	0.012 0	0.012 8	0.000 8
MJK1508446	41.27	0.011 9	0.011 5	0.000 4

参考文献

[1] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T235—2007 钼精矿[S]. 北京:中国标准出版社,2007.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 555.3—2009 钼精矿化学分析方法 砷量的测定 原子荧光光谱法和 DDTC-Ag 分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[3] 张园,江正涛,刘海波. 多谱拟合(MSF)-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钼精矿中的磷[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2014,4(4):32-36.

[4] 陈维青,陈泽明. 多重谱线拟合(MSF)扣除光谱干扰法在电感耦合等离子体发射光谱法测定钢铁中磷的应用研究[J]. 光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*),2000,17(2):185-189.

[5] 王娜,张敏,刘鹏,等. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定食品添加剂磷酸二氢铵中砷和铅[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2013,3(3):61-63.

采用 ICP-OES 法测定钼精矿样品中砷,减少了基体效应,并有效地校正了光谱干扰,从而有效地改善了检出限和精密度。利用该法与行业标准“YS/T 555.3—2009 钼精矿化学分析方法 砷量的测定 原子荧光光谱法和 DDTC-Ag 分光光度法”测量方法比对,二者检测结果基本一致,且本方法具有简捷有效,准确度及精密度能满足各品级钼精矿中砷的检测要求,适合推广,同时本方法对 ICP-OES 在测定复杂基体中微量元素的应用有重要参考意义。

[6] 孙丽丽. 电感耦合等离子体发射光谱法测定湿法精制磷酸中镁、钙、铁、砷含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2013,3(1):71-73.

[7] 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(*Spectroscopy and Spectral Analysis*),2005,25(1):113-115.

[8] 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(*Journal of Shanxi University: Nat. Sci. Ed.*),2009,32(增刊 1):95-98.

[9] 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(*Journal of Huazhong Normal University: Nat. Sci.*),2007,41(4):557-560.

[10] 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(*Special Steel Technology*),2008,14(57):28-30.