

文章编号: 1009-3850(2009)04-0096-04

全谱直读发射光谱仪分析中铜对铅谱线干扰机理的探讨

葛建华

(成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082)

摘要: 在使用全谱直读等离子体发射光谱仪分析铅时, 发现 $Cu_{221.810}$ 线对 $Pb_{220.3}$ 线形成干扰。产生这种干扰的原因是由于全谱直读等离子体发射光谱仪采用了固态阵列检测器和中阶梯光栅, 从而在两条谱带之间发生了纵向干扰校正。可以采用干扰系数校正法或者选择在灵敏度稍低的 VIS 段摄谱进行干扰。

关键词: 全谱直读等离子体发射光谱仪; 谱线重叠干扰

中图分类号: O657.31 文献标识码: A

1 引言

原子的发射谱线其实并非一条条几何意义上的线, 而是具有一定的宽度与轮廓, 有一定的峰高和峰宽, 一般表示为波长与强度的曲线, 即平面上的二维图谱。当一条谱线的一部分与另一条谱线重叠, 就形成谱线重叠干扰。对于以往的相板摄谱或者单道扫描的发射光谱仪而言, 谱线重叠干扰仅指波长非常接近的谱线之间的谱线重叠干扰。在固态阵列检测器和中阶梯光栅^[1]全谱直读发射光谱仪^[2]上, 由于所有可检测谱线分成很多条平行的谱带同时摄谱, 谱线重叠干扰实际上不但发生在同一条谱带上波长邻近的谱线之间, 也发生在不同谱带上波长相距很远的谱线之间, 这时的发射谱线实际应该描述为波长、谱带与谱线强度所构成的三维曲面, 本文以 $Cu_{221.8}$ 线对 $Pb_{220.3}$ 线的干扰来说明这种新型的谱线干扰。

2 实验部分

2.1 仪器

美国赛默飞世尔 CAP6300 全谱直读等离子体发射光谱仪。

仪器参数:

射频功率: 1150W;

积分时间: UV 段 (波长 160 ~ 238 nm) 积分时间 5 秒, VIS 段 (波长 238 ~ 700 nm) 积分时间 7 秒;

泵速: 50 rpm;

观测高度: 13 mm;

辅助气流量: 0.5 L/min;

雾化器流速: 2 L/min。

2.2 试剂

硝酸, 优级纯。

高纯水 (18.2 M Ω)。

铅标准溶液: 纯 Pb 溶于硝酸, 制成 5% 硝酸溶液。

铜标准溶液: 纯 Cu 溶于硝酸, 制成 5% 硝酸溶液。

2.3 实验方法:

实验 1、实验 2 的测定均选择 $Pb_{220.353\{153\}}$ (波长范围: VIS 段, 列: 283.36 排: 380.78) 和 $Pb_{220.353\{453\}}$ (波长范围: UV 段, 列: 289.19 排: 58.81) 两条谱线。

实验 1

分别配制 5 份 5% 硝酸溶液, 使 Pb 浓度均为

1μg/ml Cu浓度分别为 0(样品 1)、50(样品 2)、100(样品 3)、150(样品 4)、200(样品 5) μg/ml,按上述条件测定。

实验 2
配制 1份含 Pb1μg/ml Cu50μg/ml的 5%硝酸溶液,按上述条件测定。

实验 3
分别配制 5份 5%硝酸溶液,使 Cu浓度均为 1μg/ml,Pb浓度分别为 0(样品 1)、80(样品 2)、120(样品 3)、160(样品 4)、200(样品 5) μg/ml,选择 Cu21.810线同时在 VIS段和 UV段测定。

3 结果与讨论

进行实验 1的目的是考察铜对铅是否有干扰,选择 Pb20.353这条线是因为它是铅的最灵敏线。实验方法是采用在相同量的铅溶液中加入不同量的铜以考察干扰情况。通过实验可以发现,铅的测定值随着铜含量的增加而增加,测试结果见表 1

从表 1可以看出,铅测定值随铜量增加而增大,清楚表明铜对铅有干扰。

为了更直观的了解这一干扰现象,对测试的谱图进行了分析。观察只含 Pb的溶液的谱图(图 1),

表 1 Cu加入量与 Pb测定值的关系表
Table 1 Relationship between the Cu amounts and Pb determinations

样品号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
Cu加入量 /μg/ml	0	50	100	150	200
Pb测定值 /μg/ml	1	1.104	1.19	1.298	1.488

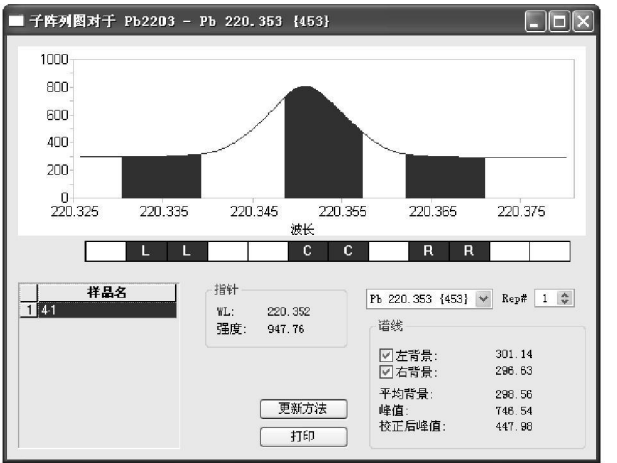


图 1 低段纯铅溶液谱图 (波长 160~238nm)
Fig 1 Spectrum of pure Pb solution in the low bands (wavelength= 160—238 nm)

可见峰形两边基本对称,未发现干扰现象。而观察含有铜的铅溶液的谱图,发现铅峰右边被抬高了,出现了干扰峰。为更好的观察,将 4份溶液的谱图合并(图 2),可以更直观的看到干扰随含铜量增加而增大的情况。由图 2还可以发现,干扰峰的位置在波长 220.363nm处,与 220.353处的铅峰严重重叠,使铅峰被抬高,对铅形成正干扰。

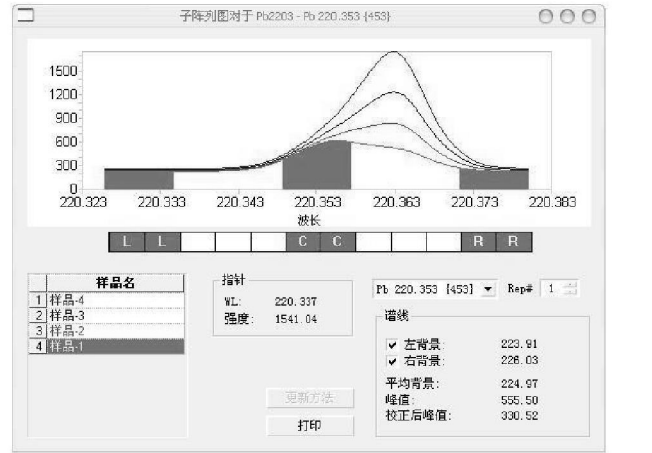


图 2 低段铜铅混合溶液合并谱图 (波长 160~238nm)
Fig 2 Spectrum of mixed Cu-Pb solution in the low bands (wavelength= 160—238 nm)

为了深入了解干扰的原因,进行了实验 2,用铜铅混合溶液同时在 VIS段和 UV段读数,并作了全谱分析。

首先,参考仪器给出的波长查询表(图 3),在 220.363nm处并未标明有铜。查阅光谱谱线表^[3],铅 220.353线均未有铜的干扰,也未发现铜在波长 220.363nm处有发射线。

为探明原因,用一份铜铅混合溶液同时在 VIS段和 UV段读数,并同时摄制全谱图,发现 VIS段和 UV段的结果有很大的不同(图 4 图 5)。可以明显看出,混合溶液在 UV段的谱图上的 Pb220.353{453}峰右边波长 220.363nm处有一个干扰峰,而同时读数的 VIS段的谱图上 Pb220.353{153}峰右边并未出现干扰。这表明干扰并不是固定出现在波长 220.363nm处。

接下来分析全谱图(图 6 图 7)(其中图 6为放大的 VIS段全谱图,图 7为放大的 UV段全谱图)。由图 7可以清楚的发现,由于 UV段的谱带均较宽(5个像素),谱带之间距离较小(1个像素),谱线强度较大,Cu21.810线的光斑已进入 Pb220.353线的检测范围,位置正好在波长 220.363nm处;而在 VIS段,由于谱带较窄(两个像素),谱带之间距离较远(4个

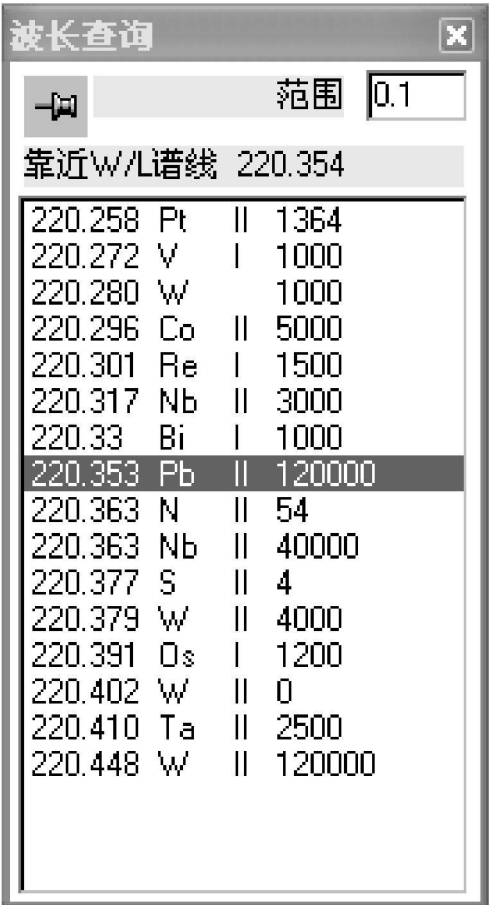


图 3 波长查询表
Fig 3 Wavelength lists

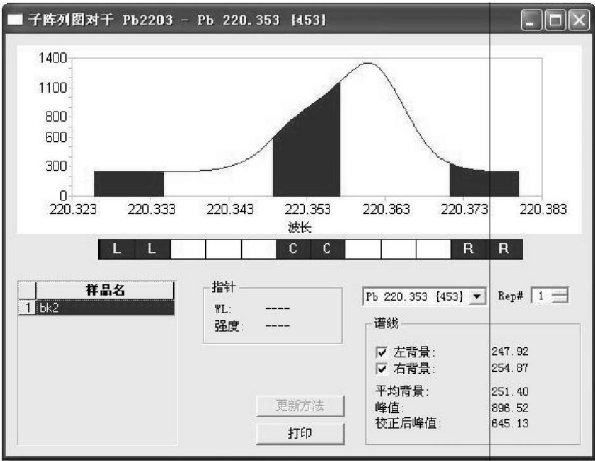


图 5 低段铜铅混合溶液谱图 (波长 160~238 nm)
Fig 5 Spectrum of mixed Cu-Pb solution in the low bands
(wavelength= 160—238 nm)

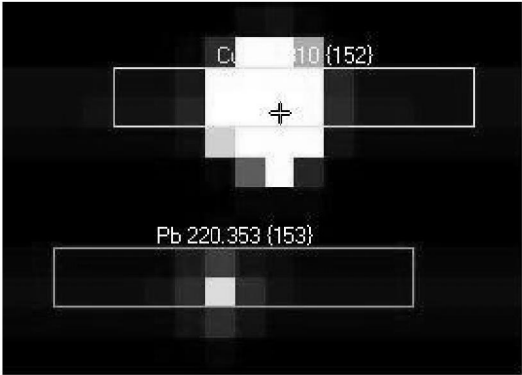


图 6 全谱放大 (Pb220 353{ 153})
Fig 6 Magnified full spectrum (Pb220 353{ 153})

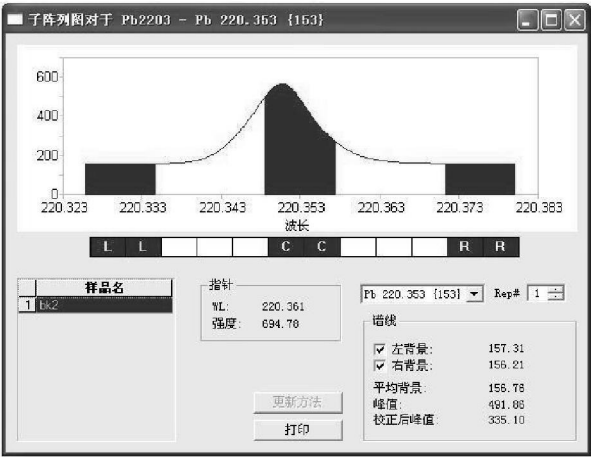


图 4 高段铜铅混合溶液谱图 (波长 238~700nm)
Fig 4 Spectrum of mixed Cu-Pb solution in the high bands
(wavelength= 238—700 nm)

像素), 强度也较弱, Cu的 221.810这条谱线并未对 Pb220 353线形成干扰。

从以上实验可以看出, 产生这种现象的原因是由于全谱直读型等离子体发射光谱仪采用了固态阵

列检测器和中阶梯光栅分光系统, 将样品光束分为多条谱带同时摄谱读数, 这种摄谱方式使发射谱线具有了三维特征。当样品中某种元素的光强度足够大时, 它不但会与同谱带上波长邻近的谱线重叠, 还会影响谱带相近的波长数相差很远的其它谱线。

为验证上面的分析, 进行了实验 3 选择 Cu221.810线同时在 VIS段和 UV段测定铜, 观察铅对铜的干扰。查阅了光谱谱线表, Cu221.810线附近也没有铅峰。如果铅对铜完全无干扰, 或者 VIS段与 UV段的干扰情况相同, 则说明前面的分析是错的, 反之则证明 Cu221.810与 Pb220.353确实存在跨谱带的谱线重叠干扰。

实验结果证明, 铅对铜的干扰与铜对铅的干扰现象完全一样, VIS段的铜测定值不随铅加入量改变, 而 UV段的铜测定值受到铅的正干扰 (表 2)。

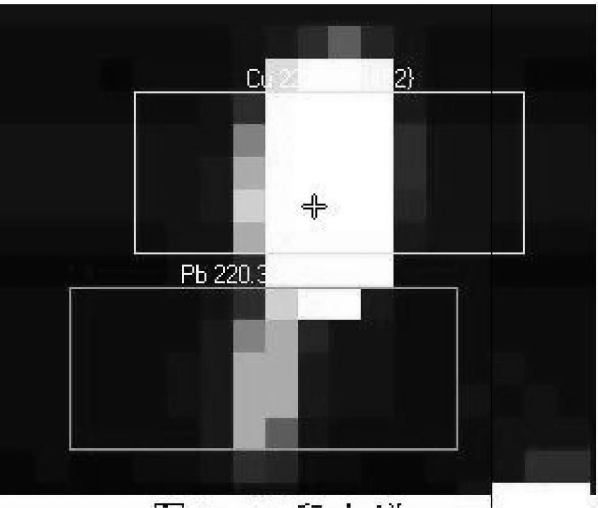


图 7 全谱放大 (Pb220 353{ 453})
Fig 7 Magnified full spectrum (Pb220 353{ 453})

表 2 Pb加入量与 Cu测定值的关系表
Table 2 Relationship between the Pb amounts and Cu determinations

样品号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
Pb加入量 / μ g/ml	0	80	120	160	200
Cu测定值 / μ g/ml	1	1.147	1.247	1.304	1.406

4 结 论

通过实验我们可以看出,铜与铅之间发生了从一条谱带到另一条谱带的谱线重叠干扰,说明在全谱直读型等离子体发射光谱仪上谱线重叠干扰具有三维特征。因此,在实际工作中如果遇到来源不明的谱线干扰时,查找干扰元素不但要查看邻近谱线,还要查看邻近的谱带。找到正确的干扰源之后,解决的办法也就很简单了,一是用校正系数法扣除背景,二是选择在灵敏度稍低一点的VIS段(波长238~700nm)内摄谱或者选择其它不受干扰的次灵敏线。

参考文献:

[1] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].化学工业出版社,2005
[2] 陆文伟.等离子体发射光谱仪分类与“全谱直读”一词[J].光谱学与光谱分析,2002,22(2):348-349.
[3] 冶金工业部科技情报产品标准研究所,光谱线波长表[M].中国工业.

The copper spectral overlapping interference for lead by full wavelength range direct reading ICP-AES. An experimental study

GE Jian-hua
(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, Sichuan, China)

Abstract: A positive interference of copper on lead was found with determination of lead by the full wavelength range direct reading ICP-AES. For instance, the Pb 220.3 line was interfered by the Cu 221.810 line. The interference is generally impossible in that the two lines are far apart for the classical spectrum. The solid-state array detector and echelle grating was applied to the full wavelength range direct reading ICP-AES. The vertical interference was broken out in the two bands. The interference factor correction method or spectrograph in the VIS segment can be used after clearing sources of interference.

Key words: full wavelength range direct reading ICP-AES; solid-state array detector; echelle grating; spectral overlapping interference; copper; lead