

## ICP-Optical Emission Spectroscopy

作者:

Wim van Bussel

Ken Neubauer

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT

## Avio 500 ICP-OES 运用多谱线拟合校正 (MSF) 进行冶金行业微量元素测定

因为其简化了样品前处理，无需复杂的基体分离和元素富集，更不会引入其他干扰元素和杂质。同时样品不需要过量稀释而引入稀释误差。

尽管有如此多的优点在先，其在该领域运用也有不可规避的挑战：光谱干扰。许多基体有非常复杂的发射谱线，例如铁有 2000 条谱线，这就增加了元素间谱线干扰的可能。在冶金行业，因微量元素含量低，稀释倍数受限，所以其基体的光谱干扰就变得尤为突出。

### 介绍

等离子发射光谱 (ICP-OES) 在冶金行业微量元素的准确定量中得以广泛应用。

虽然业目前有多种消除干扰的数据处理方法，PerkinElmer 公司专利的多谱线拟合矫正 (MSF) 技术是最强大和易操作的。对于多谱线拟合矫正方法有过很详细的介绍，见参考文献 1。简而言之，多谱线拟合就是通过已知的空白、目标元素和干扰元素谱图叠加而拟合出一个无干扰状态的峰型。该消除干扰方式包含了所有的光谱信息，与积分背景点、积分点数等无关。本文利用 Avio 500 等离子体发射光谱仪对最具挑战性的冶金样品进行分析，通过多谱线拟合 (MSF) 矫正技术以得到更加准确可靠的测量结果。

## 实验部分

### 样品及样品准备

混合基体为 7500 mg/L Fe、1500 mg/L Cr 和 1000 mg/L Ni 进行混合后，由 16% (V/V) 王水定容而成，其总固容量达到 1%，不进行任何稀释处理，直接上机分析。目标元素标准曲线浓度分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L；采用 Y 作为内标，16% (V/V) 王水定容。

多谱线拟合 (MSF) 模型建立采用 2% HNO<sub>3</sub> (v/v) 作为空白，用 2% HNO<sub>3</sub> (v/v) 定容 0.1 mg/L 其他元素为目标元素，混合基体对待测元素有明显干扰 (7500 mg/L Fe、1500 mg/L Cr 和 1000 mg/L Ni 进行混合由 16% (V/V) 王水定容)。

### 仪器参数

所有测试均在 Avio 500 等离子发射光谱上测试完成，软件系统为 PerkinElmer 公司最新版软件 Syngistix™。表 1 为测试仪器条件，表 2 为测试元素及优选波长。雾化器为 SeaSpray™ 耐高盐高灵敏度雾化器，进一步提高其灵敏度和基体耐受性。观测方式都采用了基体影响最严重的轴向观测。

## 结果及讨论

最初，科学家们期望通过最大限度的提高光学仪器的分辨率来解决光谱干扰问题，随着技术进步，光学器件分辨率已经得到了极大提高，但这种高基体中基体抑制效应，进一步降低了目标元素的灵敏度。加上光谱干扰，使微量元素的分析仍然困难。而通过多谱线拟合干扰矫正可以完美解决这个难题。

以镧 (La) 元素 408.672 nm 处的光谱峰为例，这一谱线无需 MSF 也可以清晰分辨。图 1 中，La 峰应出现在 Ni 和 Fe 基体的两个强峰之间，而样品的谱图

表 1. 仪器条件

配件	参数
雾化器	SeaSpray™
雾室	Baffled glass cyclonic
RF 功率	1500 W
中心管	2.0 mm 氧化铝
等离子体气流量	14 L/min
辅助气流量	0.4 L/min
雾化气流量	0.62 L/min
炬管位置	-4
观测方式	轴向
分辨率	常规
进样速率	1.50 mL/min
进样管	黑 / 黑 (0.76 mm id), Viton
排液管	红 / 红 (1.14 mm id), SolvaFlex
重复次数	3
积分时间	5 sec (最高及最低)
积分范围	0.5 – 2 sec

表 2. 元素及优选波长

元素	波长 (nm)
B	208.957
Ce	456.236
La	408.672
Nb	313.079
Nd	430.358
Sn	189.927
Zr	343.823

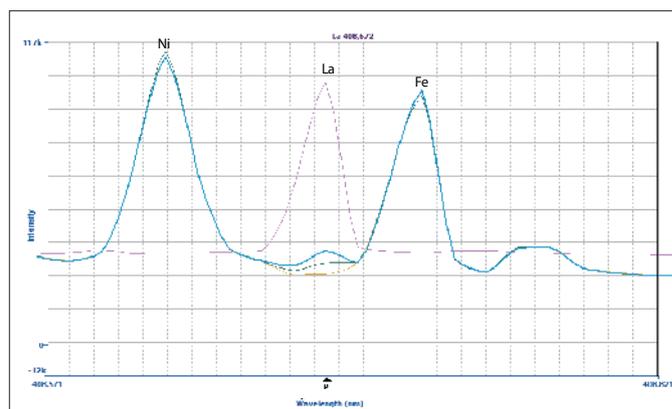


图 1. 多谱线拟合图

(绿色谱线) 中可见一个 La 的小峰, 对应浓度大约 9  $\mu\text{g/L}$ 。为了确认这一谱峰确实为 La, 分析了 2%  $\text{HNO}_3$  中 La (见粉色谱线), 以及 20  $\mu\text{g/L}$  La 标液 (见蓝色谱线)。可见各谱线峰值对应关系明确, 从而证明此波长处确实为 La 的峰。

通过图 2 和图 3 中锆 Zr 343.823 nm 峰型我们可以清晰的看出来多谱线拟合 (MSF) 的干扰消除能力, 图 2 所示, 黄色峰为混合基体, 蓝色峰为在混合基体内加入 20  $\mu\text{g/L}$  锆, 绿色峰为样品峰, 粉色峰为 100  $\mu\text{g/L}$  Zr 用 2%  $\text{HNO}_3$  (v/v) 定容。通过比较发现, 使用混合基体加入 20  $\mu\text{g/L}$  Zr 标准品和实际样品峰只有细微的差异, 无论是 Zr 的强度还是峰型。但是, 与 Zr 标准品峰型比较, 却发现它跟有基体和样品里的峰型都不一样。通过 Syngistix™ 软件的谱线检索功能, 我们发现原来锆 Zr 343.823 nm 受到 Fe = 343.831 nm 的严重干扰而造成了峰变形。

通过图 2 似乎可以得到这样一个结论: Zr 因受到 Fe 的严重干扰, 在铁基中根本无法准确定量。而实际上, 通过我们多谱线拟合矫正后, 基体的干扰被成功剥离, 而 Zr 的峰清晰可见, 如图 3 所示。图 3A 中, 蓝色样品峰未经过多谱线拟合矫正, 粉色峰为经过多谱线拟合后实际锆的峰型; 为了验证图 3A 中峰确为锆 Zr, 在混合基体或者样品中加入 100  $\mu\text{g/L}$  Zr 标准品, 同样通过多谱线拟合处理, 如图 3B 所示。比较 3A 和 3B 可以看出, 加标后峰型明显变大。

通过多谱线拟合矫正处理, 得到了测试样品准确浓度, 加入 100  $\mu\text{g/L}$  Zr 标准品加标回收率都低于 115%, 如表 3 所示。

## 结论

这项实验表明, Avio 500 等离子发射光谱仪, 运用专利的多谱线拟合矫正技术能完美解决冶金行业高基体微量元素准确定量问题。冶金行业基体元素谱线复杂, 基体含量高同时因目标元素含量低而不能无限稀释等原因, 借助多谱线拟合矫正技术, 使样品在正常分辨率要求下, 不用担心基体抑制造成灵敏度损失等因素得到准确结果。

## 参考文献

1. "Multicomponent Spectral Fitting", Technical Note, PerkinElmer Inc., 2016.

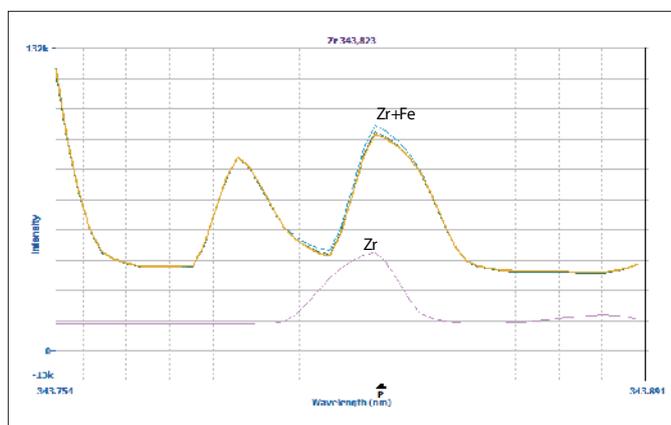


图 2. 未进行多谱线拟合基体和标准品峰

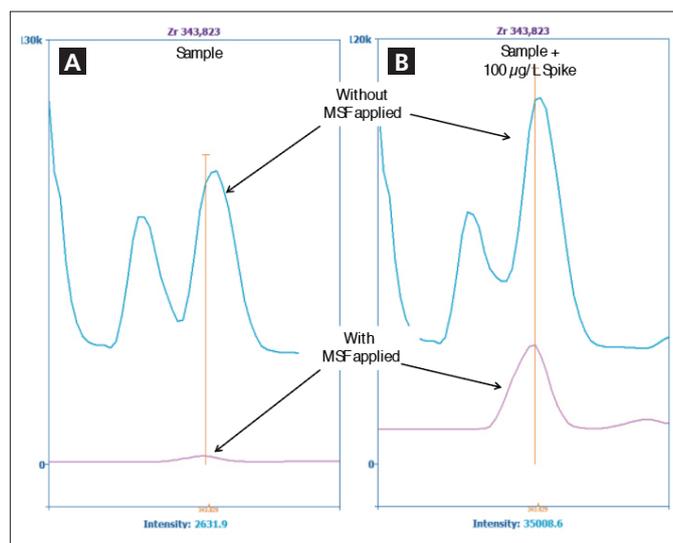


图 3. 多谱线拟合矫正后峰型

表 3. 回收率

元素	样品 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	% 回收率
B	4.34	101	97
Ce	9.78	112	102
La	9.82	113	103
Nb	5.07	110	105
Nd	6.69	111	104
Sn	0.9	109	108
Zr	11.3	111	100

## 耗材 / 试剂

Component	Part Number
Sample Uptake Tubing, Black/Black (0.76 mm id), PVC	N0777043 (flared) 09908587 (non-flared)
Drain Tubing, Red/Red (1.14 mm id), PVC	09908585
SeaSpray™ Nebulizer	N0775345
Boron Standard, 1000 mg/L	N9300106 (125 mL) N9303760 (500 mL)
Cerium Standard, 1000 mg/L	N9303765 (125 mL) N9300110 (500 mL)
Chromium Standard, 10000 mg/L	N9304309 (125 mL) N9304311 (500 mL)
Iron Standard, 10000 mg/L	N9304113 (125 mL) N93007117 (500 mL)
Lanthanum Standard, 1000 mg/L	N9303780 (125 mL) N9300127 (500 mL)

Component	Part Number
Neodymium Standard, 1000 mg/L	N9303787 (125 mL) N9300135 (500 mL)
Nickel Standard, 10000 mg/L	N9304117 (125 mL) N9304116 (500 mL)
Niobium Standard, 1000 mg/L	N9303786 (125 mL) N9300137 (500 mL)
Tin Standard, 1000 mg/L	N9303801 (125 mL) N9300161 (500 mL)
Zirconium Standard, 1000 mg/L	N9303812 (125 mL) N9300169 (500 mL)
Autosampler Tubes	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
 地址：上海张江高科技园区张衡路1670号  
 邮编：201203  
 电话：021-60645888  
 传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013468\_CHN\_01 PKI



欲了解更多信息，  
 请扫描二维码关注我们的  
 微信公众号