

扫描式电感耦合等离子体光谱仪谱线峰位移的机理研究

刘克玲* 黄图江 李植忠 王岳松

(中国科学院化工冶金研究所 北京 100080)

摘要 通过对扫描式电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)出射光谱线峰位移($\Delta\lambda$)的机理研究,发现温度的变化、波长的变化以及光谱仪机械的系统误差是产生谱线峰位移的主要因素,首次测量了谱线峰位移与波长变化之间的非线性函数关系曲线 $\Delta\lambda - \lambda$,以及谱线峰位移与温度变化之间的非线性函数关系曲线 $\Delta\lambda - T$,并用多项式方程表达了这些函数关系.本研究还发现,不同的光栅单色仪有近似相同的 $\Delta\lambda - \lambda$ 函数关系曲线,但是 $\Delta\lambda - T$ 的函数关系曲线却很不相同.利用这些非线性函数方程式,设计开发了扫描式 ICP-AES 光谱仪的智能波长校正装置(IWC),用它取代传统的局部恒温系统及谱线描述法进行样品分析的结果表明,智能波长校正的 ICP 光谱仪(ICP-IWC)谱线峰定位精度高,具有省时、安全、结构简单等特点,有广阔的应用前景.

关键词 扫描式 ICP 光谱仪,谱线峰位移,波长校正

电感耦合等离子体光谱分析具有基体效应小、检出限低、线性范围宽、快速等特点,在国内外地广泛地被用于各种物质的无机元素成分分析.由于受温度、波长变化等环境因素的影响,ICP-AES 光谱仪出射光谱线的峰位置常常会位移.峰位移 $\Delta\lambda$ 值达 10^{-1}nm 的量级,而 0.01nm 的峰位移就会显著地降低分析灵敏度.ICP 光谱仪使用的时间越长,峰位移就越大,以至于最后不能正常使用,因此光谱线峰位移是个严重影响测量精度以及使用寿命的问题.但是对谱线峰位移产生的机理一直不十分清楚,只知道谱线峰位移与温度的变化以及光谱仪的机械误差有关.为了消除谱线峰位移,国内外商售的 ICP 光谱仪大都装备了局部恒温系统,即在分光仪的外围做一个绝热层,使整个光学系统恒定在高于环境温度的某一温度点.局部恒温系统使 ICP-AES 的分光系统结构复杂化,不便于维修和光路调整;而且需要预热的时间很长,约 $8\sim 10\text{h}$,很不方便.如果扫描式 ICP-AES 不使用局部恒温装置,在测量每条谱线强度之前就需要对该谱线描述求峰值,将实时的峰位置输入分析参数文件后,再进行元素成分分析.这种谱线描述法使测量时间长,提高了分析成本,降低了测量精度.

本文通过对 ICP 光谱仪谱线峰位移机理的研究,发现了峰位移与谱线波长、温度之间的非线性函数关系^[1,2].在此基础上,开发了扫描式 ICP-AES 光谱仪的智能波长校正装置,有效地校正了温度变化、波长变化以及系统误差所引起的谱线峰位移^[3,4].多年的使用结果证明,扫描式 ICP-IWC 光谱仪的分析结果与标样的鉴定值一致,测量的 RSD 约 1%.具有省时、安全、结构简单等特点,有广阔的应用前景.

1 理论基础

* 女,56岁,副研究员

收稿日期:1997-08-15,修回日期:1998-04-06,本课题得到中国科学院装备更新专款的资助

本文所用的 Spex 1702/04 光栅单色仪为 Czerny-Turner 结构,其光栅方程如下式所示

$$m\lambda = d \times (\sin\alpha + \sin\beta) \quad (1)$$

其中, m 是光谱的级数, λ 是波长, d 是光栅常数, α 是入射角, β 是衍射角. 运用三角函数的变换式, 以上光栅方程可改写成下式

$$\Delta\lambda = (2\Delta d/m) \times \cos\varphi \times \sin(\varphi + \beta) \quad (2)$$

其中, φ 为常数, 等于 $6^\circ 51' 30''$, Δd 为温度变化所引起的光栅常数的变化, $\Delta\lambda$ 为光栅常数变化所引起的谱线峰位移. 方程式(2)说明了温度变化是如何通过引起光栅常数的变化而产生谱线峰位移的.

2 实验

实验条件同参考文献[5].

2.1 谱线峰位移与波长之间函数关系的测量

本文用汞的空心阴极灯作光源, 在恒定温度下, 在 Spex 1702/04 单色仪上研究并测量了谱线出射光峰位移与谱线波长变化之间的非线性函数关系曲线, 如图 1 所示. 其每毫米 1200 条刻道光栅的闪耀波长为 500nm. 从图 1 可以看出, 在其它条件不变时, 谱线峰位移随谱线波长的增大而减小. 这种非线性函数关系式可以用以下多项式方程来模拟

$$\Delta\lambda = 1.7 - 0.004\lambda + 2.9 \times 10^{-6}\lambda^2 + 3.3 \times 10^{-10}\lambda^3 \quad (3)$$

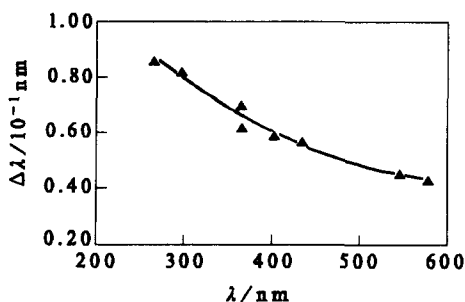


图 1 闪耀波长为 500nm 时谱线峰位移与波长之间的函数关系曲线

该曲线多项式方程的系数 a_0, a_1, a_2, a_3 分别为:

$$1.71, -0.0040, 2.86 \times 10^{-6}, 3.25 \times 10^{-10};$$

测量温度为 26.8°C ; 八条汞光谱线

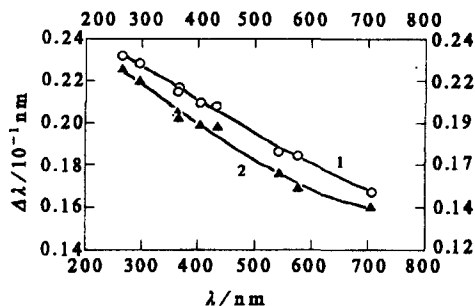


图 2 闪耀波长为 300nm 时谱线峰位移与波长之间的函数关系曲线

两条曲线多项式方程的系数 a_0, a_1, a_2, a_3 分别为:

$$1-0.27, -0.00012, -2.92 \times 10^{-7}, 1.74 \times 10^{-10};$$

$$2-0.27, -0.00013, -2.30 \times 10^{-7}, 2.68 \times 10^{-10};$$

测量温度分别为 $16.6^\circ\text{C}, 16.3^\circ\text{C}$; 汞光谱线

在不同类型的单色仪上观察到相似的规律性. 图 2 给出了闪耀波长为 300nm, 每毫米 1200 条刻道光栅的 Spex 1702 单色仪上所测得的谱线峰位移与波长之间的函数关系; 在不同条件下测量时, 所得的曲线作近似平行的移动, 右边的纵坐标对应于曲线 1, 左边的纵坐标对应于曲线 2. 图 2 中的曲线可以用以下多项式方程模拟, 不同时间所测得的两条曲线的系数有微小的变化.

$$\Delta\lambda = 0.27 - 0.0001\lambda - 2.3 \times 10^{-7}\lambda^2 + 2.7 \times 10^{-10}\lambda^3 \quad (4)$$

显然, 图 1, 2 反映出不同的光栅单色仪的谱线峰位移与波长之间有相似的规律性.

2.2 谱线峰位移与温度之间函数关系的测量

用汞的空心阴极灯或氦氖激光器作光源,对恒定的一条光谱线,例如汞 435.84nm 光谱线,通过改变温度,在 Spex 1702/04 单色仪上观察到了谱线出射光峰位移与温度变化之间的非线性函数关系曲线,如图 3 所示.其每毫米 1200 条刻道光栅的闪耀波长为 500nm.该函数关系可以用以下多项式方程来模拟:

$$\Delta\lambda = 530.3 - 101.1 \times T + 7.6 \times T^2 - 0.3 \times T^3 + 0.005 \times T^4 - 0.00004 \times T^5 \quad (5)$$

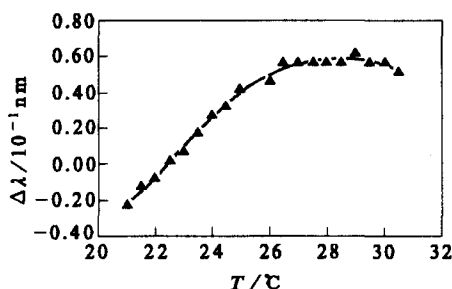


图 3 闪耀波长为 500nm 时谱线峰位移与温度之间的函数关系曲线

该曲线多项式方程的系数 $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$

分别为: 530.31, -101.07, 7.62, -0.28, 0.0053, -0.00004; 测量的汞光谱线为 Hg435.84nm

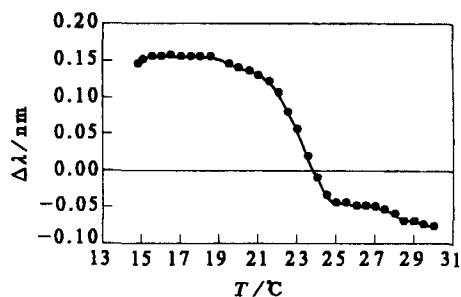


图 4 闪耀波长为 300nm 时谱线峰位移与温度之间的函数关系曲线

测量的汞光谱线为 Hg435.84nm

从图 3 可以看出,随着温度 T 的升高谱线峰位移 $\Delta\lambda$ 增大.当测量条件不同时,曲线也作近似平行的移动.不同的光栅光谱仪是否都有类似的函数关系呢?用闪耀波长为 300nm,每毫米 1200 条刻道的 Spex 1702 光栅单色仪重复了以上测量,峰位移与温度之间的函数关系曲线如图 4 所示,该函数关系可以用如下多项式方程来模拟:

$$\Delta\lambda = 46.9 - 11.3 \times T + 1.1 \times T^2 - 0.05 \times T^3 + 0.001 \times T^4 - 9.8 \times 10^{-6} \times T^5 \quad (6)$$

从图 4 可以看出,对于闪耀波长为 300nm 的光栅单色仪,随着温度的升高,谱线峰位移减小.图 3,4 显示了完全不同的规律性.这说明,就谱线峰位移与温度之间的关系而言,在不同的光栅光谱仪上都观察到规律性,但是不同光栅的规律性完全不同.

3 扫描式 ICP 光谱仪的智能波长校正装置

根据以上谱线峰位移、波长以及温度之间的多项式方程,设计发明了扫描式 ICP 光谱仪的智能波长校正装置,它是由扫描式 ICP 光谱仪本身的计算机、波长校正程序以及外加的自动温度信号采集系统组成.波长校正程序是以多项式方程(3,5)或者(4,6)为基础编制的.自动温度信号采集系统将实时的温度信号 T 输入计算机,波长校正程序根据 T 值及操作者输入的分析线波长 λ 值计算出校正波长 λ_1 , $\lambda_1 = \lambda + \Delta\lambda$.根据 λ_1 值,计算机控制光栅驱动器对光栅的旋转进行修正,最终使谱线出射光的峰值准确地通过单色仪的出射狭缝.关于扫描式 ICP-IWC 光谱仪的结构方框图,请参看参考文献[5]和[6].

为了消除出射光的峰位移,商售的 ICP-AES 光谱仪通常使用局部恒温系统,或用谱线描迹法.与局部恒温系统或谱线描迹法相比,扫描式 ICP-IWC,无需预热,也无需对每条分析谱线描迹求峰值,即可进行样品测量^[3, 4].还简化了仪器的结构.这一智能波长校正装置已获得

国家发明专利^[7].

3.1 智能波长校正装置的波长校正效果

表 1 智能波长校正装置波长校正结果的比较

元 素	波 长 λ (nm)	描迹波长 λ_{1p} (nm)	校正波长 λ_1 (nm)	$\lambda_1 - \lambda_{1p}$ (nm)	$\lambda - \lambda_{1p}$ (nm)
Ag I	328.068	328.205	328.206	0.001	-0.137
I	338.289	338.420	338.422	0.002	-0.131
II	243.779	243.895	243.896	0.001	-0.116
Al I	396.152	396.355	396.355	0.000	-0.203
I	309.271	309.390	309.388	-0.002	-0.119
I	237.335	237.450	237.451	0.001	-0.115
I	308.215	308.345	308.342	-0.003	-0.130
Au I	242.795	242.910	242.906	-0.004	-0.115
I	267.595	267.735	267.736	0.001	-0.140

本文对 44 种元素的 91 条光谱线进行了波长校正效果的测试. 表 1 给出了按字母顺序排列的部分波长校正结果的测试数据. 其中, I 代表原子谱线, II 代表离子谱线, λ 为分析线的标准波长值, λ_{1p} 为实时的谱线描迹峰位置, 使用智能波长校正装置所得的校正波长以 λ_1 表示. 从表 1 可以看出, λ_1 值与 λ_{1p} 值基本一致, 二者之差小于 0.005nm, 即小于步进马达的一步之差, 这说明智能波长校正装置能达到实时谱线峰值描迹的效果. $\lambda - \lambda_{1p}$ 代表在不使用局部恒温系统, 又不用谱线描迹法或智能波长校正装置条件下, 出射光的波长与谱线的实时峰值之差值, 该值一般大于 0.1nm. 在峰位移如此严重的情况下, 根本不可能对样品中的任何元素成分进行准确分析测定.

3.2 分析结果

用扫描式 ICP-IWC 光谱仪, 在不使用局部恒温, 也不对每条分析线作谱线描迹求峰值的情况下, 分析了高炉渣、转炉渣以及矿石等大量样品中的元素成分. 分析的准确度及精确度与相同条件下谱线描迹法的测量结果基本一致. 分析结果与标样的鉴定值基本一致. 但是, 智能波长校正法比描迹法操作简单, 节省时间、氩气和电功率. 与局部恒温系统相比, 其结构简单, 不需要 8~10h 的预热时间. 有关的分析结果请参看参考文献[3~6].

References

- 1 Liu Keling, Zhou Dayun, Tan Haibin, *Proc. of Internat. Beijing conf. & Exhib. on Instrum. Anal.*, 5th, **1993**, Spectroscopy C35.
- 2 Liu Keling, Tan Haibin, Huang Zhuo, Zhang ying, Lu Zhou, *Proc. of Changchun Internat. Symp. on Analyt. Chem.*, 2th, **1994**, p. 24.
- 3 Liu Keling, Tan Haibin, Miao Dong, *Proc. of Internat. Beijing conf. & Exhib. on Instrum. Anal.*, 6th, **1995**, Spectroscopy C27.
- 4 Liu Keling, Tan Haibin, Miao Dong, *Proc. of Internat. Symp. of Worldwide Chin. Scholar on Analyt. Chem.*, 2th, **1995**, p. 379.
- 5 Liu Keling, Tan Haibin, Huang Zhuo, Huang Mao, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1996**, 11(1), 1019.
- 6 Liu Keling, Tan Haibin, Huang Zhuo, *Fenxi Huaxue*, **1996**, 24(4), 373 (in Chinese).
- 7 Liu Keling, Tan Haibin, *CN ZL 94 1 19410.8*, **1997** [Chem. Abstr., unpublished].

Machanistic Investigation of Peak Drift of A Sequential Inductively Coupled Plasma Spectrometers

LIU Ke - Ling* HUANG Tu - Jiang LI Zhi - Zhong WANG Yue - Song

(Institute of Chemical Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract Peak drifts of emission spectral lines recorded on a sequential ICP - AES spectrometer are the main factor that seriously decreases the precision and accuracy of sample determinations. The functional relationships between peak drift $\Delta\lambda$, and wavelength λ , temperature T are found in this paper. The functional relationship curves $\Delta\lambda - \lambda$, and $\Delta\lambda - T$ were determined and expressed in the form of polynomial equations. The present study indicates that the curves $\Delta\lambda - \lambda$ for different monochromators are similar, but the curves $\Delta\lambda - T$ for different monochromators are quite different. Based on the above - mentioned polynomial equations, an intelligent wavelength calibrating device (IWC) is developed for the sequential ICP spectrometer, which can replace a local thermostat of the sequential ICP - AES or the traditional line - profile method. The applications of the sequential ICP - IWC illustrate that the IWC device can significantly improve the precision of peak determination and have widespread prospects.

Keywords sequential ICP spectrometer, peak drift, wavelength calibration