

技术方法

加标回归外延法在等离子体发射光谱中的应用

孙成才,吕有成,王琳,徐兴启

(山东省第八地质矿产勘查院,山东日照 276826)

摘要:近年来,等离子体发射光谱发展迅速,并得到了广泛应用。测试元素广、线性范围宽、稳定性好等优良性能吸引了越来越多的分析人员,但较强的基体效应却带来很大不便。该文将加标回归外延法应用于等离子体光谱中,可以大大减少仪器对标准物质的依赖、降低基体效应、增强曲线的可靠性、提高数据的精度、扩大仪器适用范围,也可用于排查日常工作中出现的问题、更深入地了解仪器性能,提升测试水平。

关键词:等离子体发射光谱;线性回归;加标

中图分类号:X832;O657.75

文献标识码:B

引文格式:孙成才,吕有成,王琳,等.加标回归外延法在等离子体发射光谱中的应用[J].山东国土资源,2015,31(3):67-70. SUN Chengcai, LV Youcheng, WANG Lin, etc. Application of Standard Addition Regression Epitaxy Method in Inductively Coupled Plasma Emission Spectrum[J]. Shandong Land and Resources, 2015, 31(3):67-70.

0 引言

近年来,等离子体发射光谱发展迅速,并得到了广泛应用^[1-5]。测试元素广、线性范围宽、稳定性好等优良性能吸引了越来越多的分析人员,但较强的基体效应却带来很大不便。目前,常用的方法是:用标准样品做曲线,以减小基体差异的影响;却没有可靠的方法判断待测样品与标准样品以及标准样品之间的基体是否一致。而且,用标准样品做曲线会减弱标准样品的监控作用。特别是地质样品,品质差异极大,很难找到足够匹配的标准样品。因此,急需一个判断测试样品基体效应的方法,提高等离子体光谱的适应性。

该文采用加标回归外延法,在同基体溶液中加入不同量基准物质,最大限度保持基体一致,同时测试光谱强度,利用最小二乘法拟合直线,并外延得到测试结果。这样既可以减小基体效应,又可以减少对标准样品的依赖。

1 方法部分

1.1 仪器

等离子体发射光谱仪:Icap6300,美国 Thermo。

1.2 试剂

浓硝酸:分析纯;氢氟酸:分析纯;高氯酸:分析纯;浓盐酸:分析纯。

1.3 测试过程

称取 0.20000 g 样品,置于聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿;加 10 mL 浓盐酸,电热板上加热 5 min;加 5 mL 浓硝酸,加热 10 min;加 5 mL 氢氟酸,蒸干;加 4 mL 高氯酸,蒸干;加 5 mL 王水,少量水,加热 10 min;冷却,定容于 100 mL 容量瓶。分取等量、多份溶液,加入一定量基准物质,定容,等离子体光谱测试信号强度。

2 结果与讨论

2.1 方法建立

以 YSBC28754-06 的镍元素为例,分取 5.00 mL 溶液 6 份,分别加入相当于样品中镍含量 0%, 1.5%, 3.0%, 4.5%, 6.0%, 7.5% 的基准物质;补加 5 mL 王水,定容于 100 mL;等离子体光谱测试信号

收稿日期:2014-04-15;修订日期:2014-05-03;编辑:陶卫卫

作者简介:孙成才(1981—),男,山东无棣人,工程师,主要从事地质实验测试及管理工作;E-mail:sunchengcai002@163.com

强度,用光谱读数对加标量作图1。如图所示,直线斜率为1 382.3,截距为2 305.6,线性系数为0.999 97,计算的样品镍含量为1.668% (标准值为1.68%)。

为了使结果更准确,采用等间隔加标的方法,以下分别讨论加标间隔和加标系列中样品个数的影响。

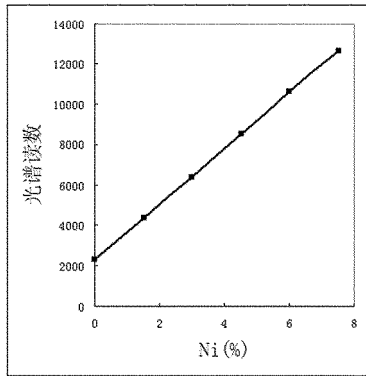


图1 光谱读数—加标量

2.1.1 加标间隔的影响

为了使加标间隔更有代表性,用加标间隔与待测样品含量的比值(加标比)表示间隔大小。分别以加标比为0.1,0.2,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0做曲线,并回归计算,得出结果,计算偏差。以偏差—加标比作图2。如图2所示,镍元素3条谱线在小于0.5时,偏差变化明显,不稳定;在大于1.0时,偏差变化明显,且显著变大;在0.5~1.0时,3条谱线偏差基本一致,而且在1.0时更小。因此,选取加标比为1.0,或略小,不能大。

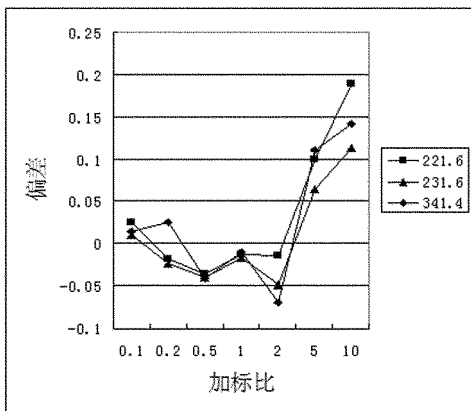


图2 偏差—加标比

2.1.2 加标系列中样品个数的影响

分别取2~11个样品点做系列,按等间隔、1.0加标比,以偏差对系列点数作图。如图3所示:在点

数过多和过少时,3条谱线的偏差大,且不稳定;只有5点和6点时偏差稳定,且6点偏差最小。因此测试系列均应为6点。

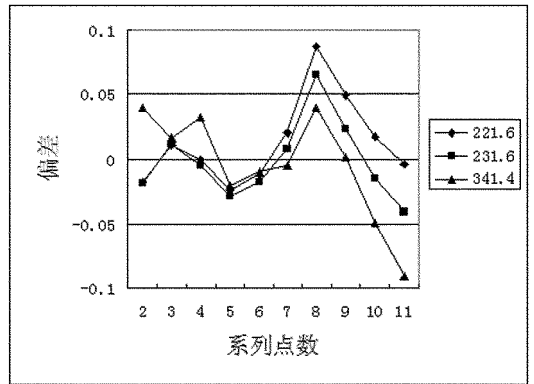


图3 偏差—实测点数

选取10个标准样品,按等间隔、1.0加标比、6点系列测试,回归计算,结果列于表1。

表1 标准样品的测试结果

| 标样 | 元素 | 测试波长 | 标准值 | 实测值 | 回归斜率 | 线性系数 |
|---------------|----|-------|------|-------|--------|---------|
| YSBC28754 -06 | Ni | 221.6 | 1.68 | 1.668 | 1382.3 | 0.99997 |
| | Ni | 231.6 | 1.68 | 1.663 | 917.8 | 0.99997 |
| | Ni | 341.4 | 1.68 | 1.670 | 177.1 | 0.99992 |
| YSBC28755 -06 | Ni | 221.6 | 0.86 | 0.852 | 1376.7 | 0.99964 |
| | Ni | 231.6 | 0.86 | 0.778 | 956.1 | 0.99491 |
| | Ni | 341.4 | 0.86 | 0.809 | 182.9 | 0.99440 |
| GBW07145 | Ni | 221.6 | 0.11 | 0.108 | 1395.0 | 0.99997 |
| | Ni | 231.6 | 0.11 | 0.109 | 924.9 | 0.99996 |
| | Ni | 341.4 | 0.11 | 0.130 | 177.1 | 0.99922 |
| GBW07146 | Ni | 221.6 | 0.33 | 0.327 | 1375.4 | 0.99995 |
| | Ni | 231.6 | 0.33 | 0.325 | 899.1 | 0.99997 |
| | Ni | 341.4 | 0.33 | 0.339 | 164.8 | 0.99995 |
| GBW07147 | Ni | 221.6 | 1.02 | 1.014 | 1406.0 | 0.99994 |
| | Ni | 231.6 | 1.02 | 1.000 | 933.1 | 0.99993 |
| | Ni | 341.4 | 1.02 | 1.005 | 180.5 | 0.99993 |
| GBW07148 | Ni | 221.6 | 5.93 | 5.850 | 1413.2 | 0.99999 |
| | Ni | 231.6 | 5.93 | 5.823 | 949.5 | 0.99999 |
| | Ni | 341.4 | 5.93 | 5.820 | 183.5 | 0.99997 |
| GBW07149 | Ni | 221.6 | 9.01 | 8.961 | 1311.1 | 0.99997 |
| | Ni | 231.6 | 9.01 | 8.827 | 884.4 | 0.99998 |
| | Ni | 341.4 | 9.01 | 8.545 | 174.3 | 0.99986 |
| GBW07166 | Cu | 324.7 | 24.2 | 23.91 | 1899.1 | 0.99992 |
| GBW07167 | Pb | 220.3 | 57.1 | 56.62 | 24.269 | 0.99996 |
| GBW07168 | Zn | 202.5 | 52.7 | 52.35 | 1254.9 | 0.99999 |

2.2 应用

2.2.1 无标准样品测试

样品千差万别,而标准样品却总是有限,在实际工作中往往会遇到一些不标准或稀缺的、少见的样品,很难找到合适的标准样品做曲线。这种情况下,

可以用基准物质做曲线测试大概值,再用加标回归外延法减小基体效应,得到更准确的值。如果有相近的标准样品,通过相互独立测试,可以作为质量监控手段。

2.2.2 基体匹配性选择

基体效应主要表现在基体对信号灵敏度的影响,也就是回归直线斜率的大小,如表1中所示,共测试了7个镍矿标准样品,其中2个红土镍矿,5个硫镍矿。按通常做法,2个红土镍矿(YSBC28754-06,YSBC28755-06)的斜率应该一致,5个硫镍矿的斜率应该一致,而事实上,只有GBW07149同其他几个标准样品的斜率偏差超过了7%,其他6个样品的斜率偏差都小于2%。因此,与通常认识不同,GBW07149不能与其他样品放在同一个曲线里,也不能用其他样品建立的曲线测试。同样,待测样品也应按回归斜率,选择合适曲线进行测试,才能得到满意结果。要注意的是,仪器状态会在重新开机后发生变化,因此,只有同次测量所得斜率才有可比性。

为了建立可靠的曲线,谱线的选择同样重要,除了仪器可控因素外,回归系数越高表示直线线性越好、越稳定,获得结果也就越可靠。如表1中所示,在镍矿的21个回归直线中,16个回归系数达到了0.9999、测试数据均可靠,3个回归系数达到了0.999、其中1个测试数据可靠,2个回归系数只达到了0.99、测试数据均不可靠。

对比镍元素3条谱线,由灵敏度最高,稳定性最好的谱线221.6所得到的测试结果最接近标准值,应优先考虑。

2.2.3 高精度度样品测试

在一些特殊情况下,分析要求很高,仪器稳定性往往达不到要求。利用加标回归外延法,不但能减小基体效应,还可以利用多点数据处理,减小偶然不确定性,使数据更准确。例如,在一些时期,红土镍矿镍含量每变0.01%,价格就差10元/t,利用上述方法可将普通红土镍矿测试偏差控制在0.02%以内。

2.2.4 高含量样品测试

一般情况下,等离子体发射光谱能满足于20%以下组分的测试要求。利用加标回归外延法,增加了数据稳定性,在同样精度要求下,可以大大放宽测试范围,满足更高组分的测试。如表1中,

GBW07166的铜(24.2%)、GBW07167的铅(57.1%)、GBW07168的锌(52.7%)均能得到较满意的结果。可以替代一部分操作复杂的常规分析,既节约时间,又节省成本。

2.2.5 查找错误原因

在日常工作中,常常发现标准样品的曲线不好,线性差、单点离群、样品回测不准等问题。解决办法往往是重复做一遍,如果没变化,则没有更好的处理办法。通过加标回归外延法可以帮助查找原因。

通过上述方法分别测试各样品,并做回归计算。回归系数低于0.9999,则表示数据出现了稳定性问题,仔细观察数据,如果只有某一条谱线不好,表示这条谱线不稳定,应换其他谱线;如果多条谱线均是由某个点的偏离引起,则表示这个点的前处理有问题或仪器发生了短暂波动,应重复测试排除;如果由多点引起,则是前处理的不稳性造成的,例如加标量不准确、标准物质不均一(硅标准常有絮状析出)、环境干扰(试剂和蒸馏水中常有钙镁离子)等,应及时、逐一排除问题,重新测试。

在回归系数达到0.9999的情况下,如果结果偏低,则可能是样品溶解不完全,或者基准物质偏高;如果结果偏高,则可能在样品溶解过程中混入了待测元素(常见元素钙镁等),或者基准物质偏低。尤其当同批样品中低含量样品偏高、高含量样品偏低时,应及时改进前处理工作,防止高含量样品溅入低含量样品。

如果没有以上问题,观察回归斜率,当差异性大到不可接受,则表明样品基体不同,不应该放在一个系列里,按上文,重新选择、建立可靠曲线,再进行测试。

3 结语

综上所述,加标回归外延法在等离子体光谱中的应用,可以大大减少仪器对标准物质的依赖、增强曲线的可靠性、提高数据的精度、扩大仪器适用范围,也可用于排查日常工作中出现的问题、更深入地了解仪器性能,进而提升测试水平。但是,测试过程中分取比例较大,方法容易受到环境影响,特别是常见的钙镁等离子,少量混入也会造成较大的偏差,因此在具体操作做中,应避免测试元素干扰。

参考文献:

- [1] 刘加召,王琳,吕有成. 泡沫吸附-等离子体光谱法测定常量金探讨[J]. 山东国土资源,2013,29(10-11):116-118.
- [2] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试,2014,33(1):12-19.
- [3] 袁红战,祝云军,武丽平,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定天然饱和卤水中的高含量锂[J]. 岩矿测试,2011,30(1):87-89.
- [4] 霍江莲,刘孟刚,楼国柱. 电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中的5种稀土元素[J]. 食品科学,2009,30(6):226-228.
- [5] 高晶晶,刘季花,乔淑卿,等. 电感耦合等离子体-发射光谱法测定海洋沉积物中的常、微量元素[J]. 光谱实验室,2010,27(3):1050-1054.

Application of Standard Addition Regression Epitaxy Method in Inductively Coupled Plasma Emission Spectrum

SUN Chengcai, LV Youcheng, WANG Lin, XU Xingqi

(No. 8 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Rizhao 276826, China)

Abstract: In recent years, plasma emission spectrum has rapidly developed and widely used. It has excellent performance of many kinds of test elements, wide linear range and good stability. But strong matrix effects have caused great inconvenience. In this paper, stand addition regression epitaxy has been applied in spiked plasma spectrum. It can greatly reduce the dependence of the instrument to standard materials, reduce the matrix effects, enhance the reliability curve, improve data accuracy, and expand the scope of application of the instrument. It also can be used for reducing problems appeared in daily work, know the instrument performance deeply and improve the test level.

Key words: Plasma emission spectroscopy; linear regression; standard addition