

高灵敏度原子荧光光谱分析系统的研制及测试

张 硕 弓振斌*

(厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 环境与生态学院, 厦门 361005)

1 引 言

原子荧光光谱法(AFS)是一种选择性好、检测能力优异的痕量/超痕量元素分析方法,其仪器结构简单、易于维护,在各行业均具有非常广泛的应用基础。因而,研发新型 AFS 系统,改善仪器检测性能,无疑具有重大的实用意义。增加激发光源强度是提高 AFS 仪器灵敏度的有效途径之一。文献[1~4]将 ICP-AFS/IFS 仪器的空心阴极灯(HCL)光源供电方式改变为安培级大电流微秒脉冲供电(HCMP),并成功改善了仪器对 Cu, Ag, Zn, Al, Ca, Eu, Yb 等元素的检出限。若将这种光源应用于目前广泛普及的氢化物发生(HG) AFS 仪器中,则同样有望改善其对 As, Se, Sb, Ge 等元素的检测能力。本工作以 HCMP-HCL 为激发光源,研制了高灵敏度 HG-AFS 系统。以 As, Se 两元素为例,对系统性能的评估结果表明,此系统稳定好、灵敏度高,其检测能力较现有商品仪器有显著优势。

2 实验部分

2.1 AFS 系统整体设计 本工作建立的高灵敏度 HG-AFS 系统使用蠕动泵进样氢化物发生装置(北京吉天仪器有限公司)作为进样装置;以实验室自制 HCMP 电源驱动特制双阴极高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院)作为激发光源;以 R7154 光电倍增管(日本滨松公司)为检测器并在其窗口前方加装 FN-493N 窄带滤光片(中心波长 190.6 nm, 半峰宽 22.4 nm, 美国 ACTON 公司)以消除进入检测器的杂散光;使用 CR111&200 高速整形放大器(美国 CREMAT 公司)对检测器输出的微秒级脉冲信号进行电流-电压转换及放大,再由自制门积分器对放大器输出信号进行累加及保持;积分器保持电容上的电压值经模/数转换器处理后,由计算机软件读取并换算为荧光信号值。

2.2 试剂 HCl, KOH 为优级纯, KBH_4 为分析纯(国药集团化学试剂有限公司); As, Se 标准溶液(国家标准物质中心);超纯水(阻抗 $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);配制 10% HCl 溶液,并用其稀释 As, Se 标准溶液,配制浓度为 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 和 4.0 $\mu\text{g/L}$ 的 As 标准系列,以及浓度为 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 和 6.0 $\mu\text{g/L}$ 的 Se 标准系列溶液;另配制含 2.0% KBH_4 及 0.5% KOH 的还原剂溶液。

2.3 系统工作参数 HCl 溶液及还原剂均以 8.0 mL/min 流速连续进样,载气(Ar)流速 400 mL/min,屏蔽气 800 mL/min,原子化器高度 8 mm; HCMP 供电电压 900 V, 频率 300 Hz, 脉宽 9.0 μs , HCL 双阴极峰值电流各为 1 A; 倍增管电压为 As 360 V, Se 380 V; 积分器在 HCL 点灯 16.0 μs 后触发采集,采样门宽度 23.0 μs , 单次样品测定的数据采集时间为 6 s。

3 结果与讨论

3.1 HCMP-HCL 光源性能测试 使用 USB2000 + 光谱仪扫描光源的发射光谱。以 As 为例,图 1 所示 HCMP-HCL 原

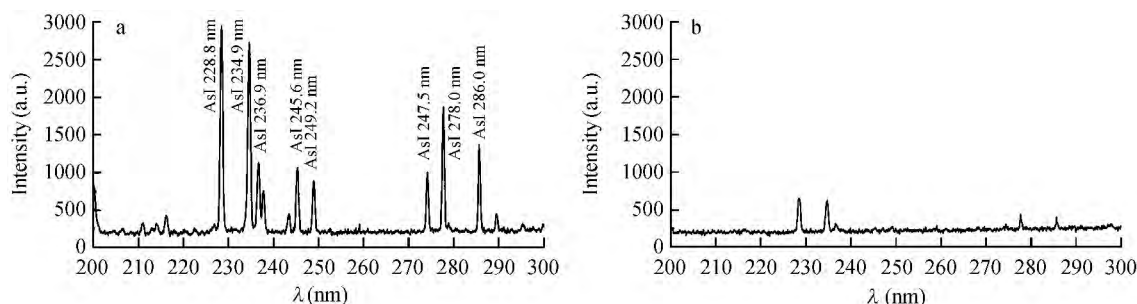


图 1 As HCL 发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of As hollow cathode lamp (HCL)

a: High current microsecond pulsed (HCMP)-HCL; b: Conventional pulse (CP)-HCL.

2014-06-25 收稿; 2014-08-22 接受

本文由国家重大科学仪器设备开发专项项目(No. 2011YQ140149)资助

* E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

子谱线强度较常规脉冲供电(CP-HCL, 300 Hz, 150 μ s, 60 mA) 光源有数倍增强, 激发 AFS 能力显著提升。

3.2 系统性能评估 定义连续测试同一浓度标准溶液 7 次的相对标准偏差为系统精密性(RSD); 测定 As, Se 标准系列, 得到两元素标准工作曲线分别为 $y = 767.3x + 45.7$ 与 $y = 432.1x + 34.8$; 测定 10% HCl 溶液 15 次, 并将其结果的标准偏差作为系统噪声(SD), 3 倍系统噪声(3σ , $n = 15$) 相当的浓度定义为系统检出限(DL)。由表 1 可见, 系统检出限达到 10^{-12} 量级, 且有较好的稳定性, As, Se 分别在 0.06 ~ 4.0 μ g/L 与 0.06 ~ 6.0 μ g/L 浓度范围内线性良好。与近几年文献报道商品仪器(Commercial AFS) 测定砷^[6-8]、硒^[6,9,10] 的检出限相比, 本方法的高灵敏度 AFS 系统有明显优势。

表1 系统性能评估结果

Table1 Data of system performance evaluation

元素 Element	线性范围 Linear range (μ g/L)	相关系数 Correlation coefficient	精密性* Precision (RSD, %)	系统噪声 Noise (SD, $n = 7$)	检出限 Detection limit (3σ , μ g/L)	
					This work	Commercial AFS
As	0.06 ~ 4.0	0.9997	1.1	4.6	0.0066	0.020 ~ 0.077
Se	0.06 ~ 6.0	0.9996	1.4	6.3	0.0075	0.018 ~ 0.13

* Concentrations of As and Se are 0.5 μ g/L and 1.0 μ g/L, respectively.

References

- Masamba W R, Smith B W, Krupa R J, Winefordner J D. *Appl. Spectrosc.*, **1988**, 42(5): 872 – 878
- HUANG Ben-Li, YANG Peng-Yuan, LIN Yue-He, WANG Xiao-Ru, YUAN Dong-Xing. *Chin. J. Anal. Chem.*, **1991**, 19(3): 259 – 262
黄本立, 杨凡原, 林跃河, 王小如, 袁东星. *分析化学*, **1991**, 19(3): 259 – 262
- ZHANG Shao-Yu, HUANG Ben-Li, GONG Zhen-Bin. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2001**, 21(5): 632 – 636
张绍雨, 黄本立, 弓振斌. *光谱学与光谱分析*, **2001**, 21(5): 632 – 636
- ZHANG Shao-Yu, GONG Zhen-Bin, HUANG Ben-Li. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2006**, 26(2): 331 – 335
张绍雨, 弓振斌, 黄本立. *光谱学与光谱分析*, **2006**, 26(2): 331 – 335
- ZHANG Shuo, GONG Zhen-Bin. *Journal of Instrumental Analysis*, **2014**, 33(9): 979 – 985
张 硕, 弓振斌. *分析测试学报*, **2014**, 33(9): 979 – 985
- LIU Chun-Tao, HOU Hai-Ge, FAN Nai-Ying, LI Han-Hui. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2010**, 30(4): 1123 – 1125
刘春涛, 侯海鸽, 范乃英, 李寒辉. *光谱学与光谱分析*, **2010**, 30(4): 1123 – 1125
- PENG Hong, ZHANG Xu. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2013**, 33(3): 822 – 825
彭 虹, 张 旭. *光谱学与光谱分析*, **2013**, 33(3): 822 – 825
- Huang M, Gan W, Xie S S. *Analytical Methods*, **2014**, 6(6): 1796 – 1801
- YI Fan, LANG Chun-Yan, ZHANG Feng-Ying. *Phys. Test. Chem. Anal. (Part B: Chem. Anal.)*, **2012**, 48(3): 315 – 320
伊 帆, 郎春燕, 张凤英. *理化检验-化学分册*, **2012**, 48(3): 315 – 320
- QIAN Wei, JIANG Jin, WANG Ru-Hai, LONG Hua, HAN Yong. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2014**, 34(1): 235 – 240
钱 薇, 蒋 倩, 王如海, 茆 华, 韩 勇. *光谱学与光谱分析*, **2014**, 34(1): 235 – 240

Development and Evaluation of a High Sensitive Atomic Fluorescence Spectrometric System

ZHANG Shuo, GONG Zhen-Bin*

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of the Environment and Ecology,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract A high sensitive hydride generation (HG) atomic fluorescence spectrometric system was developed using high current microsecond pulsed hollow cathode lamp (HCMP-HCL) as the excitation source and its performance was evaluated. Test results confirmed that the excitation source could give out intensive atomic spectral lines. System precision (RSD, $n = 7$) was 1.1% for arsenic and 1.4% for selenium. Detection limits (DLs, 3) were 0.0066 μ g/L and 0.0075 μ g/L, respectively. The developed AFS system was proved to have high reliability, low detection limit and remarkable improvement of analysis capability compared with that of commercial AFS instruments.

Keywords Atomic fluorescence spectrometric system; High current microsecond pulsed hollow cathode lamp; Arsenic; Selenium

(Received 25 June 2014; accepted 22 August 2014)