

学校编码：10384  
学号：22420100153588

密级\_\_\_\_\_

廈門大學

博士学位论文

高灵敏度原子荧光光谱仪器的研制及应用

Development and Application of a High Sensitive Atomic  
Fluorescence Spectrometer

张 硕

指导教师姓名：弓振斌 教授  
专业名称：海洋化学  
论文提交日期：2014年10月  
论文答辩时间：2014年12月

2014年10月



## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要 .....	1
ABSTRACT.....	5
<b>第 1 章 绪 论 .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1 原子荧光光谱法概述.....</b>	<b>8</b>
1.1.1 原子荧光光谱的产生及分类 .....	8
1.1.2 荧光强度的影响因素 .....	10
1.1.3 原子荧光光谱法的特点及优势 .....	12
<b>1.2 高灵敏度原子荧光光谱仪器概述.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 原子荧光光谱仪器改进方案的选择 .....	14
1.2.2 激发光源的供电方式 .....	16
1.2.3 大电流微秒脉冲供电空心阴极灯光源的发展 .....	18
1.2.4 高灵敏度原子/离子荧光光谱仪器的早期研究 .....	19
1.2.5 高灵敏度原子荧光光谱仪器的应用前景 .....	20
<b>1.3 研究目的和内容.....</b>	<b>21</b>
<b>第 2 章 高灵敏度原子荧光光谱系统的研制.....</b>	<b>23</b>
2.1 引言.....	23
2.2 系统整体设计思路.....	23
2.3 各部分组件设计方案.....	27
2.3.1 激发光源 .....	27
2.3.2 检测器 .....	31
2.3.3 放大器 .....	35
2.3.4 积分器 .....	41
2.4 本章小结.....	43
<b>第 3 章 激发光源性能测试及工作参数优化.....</b>	<b>44</b>
3.1 引言.....	44

3.2 仪器装置.....	44
3.3 HCL 谱线发射强度评估方法.....	47
3.4 HCL 结构优化及电学特性.....	50
3.4.1 电极间距.....	50
3.4.2 充气压力.....	50
3.4.3 HCL 的电学特性.....	51
3.5 HCMP-HCL 的光谱性质及供电参数优化.....	54
3.5.1 脉冲电流.....	54
3.5.2 阳极电压.....	65
3.5.3 脉冲宽度.....	75
3.5.4 脉冲频率.....	77
3.5.5 优化后的 HCMP-HCL 工作参数.....	79
3.6 HCMP-HCL 的特征谱线增强幅度评估.....	79
3.7 本章小结.....	85
<b>第 4 章 高灵敏度原子荧光元素浓度分析仪的研制及性能测试....</b>	<b>87</b>
4.1 引言.....	87
4.2 仪器与试剂.....	87
4.2.1 仪器.....	87
4.2.2 试剂.....	89
4.2.3 样品前处理.....	89
4.3 实验参数优化.....	91
4.3.1 实验方法.....	91
4.3.2 氢化物发生条件的优化.....	92
4.3.3 高灵敏度原子荧光光谱系统硬件参数的优化.....	94
4.3.4 优化后的实验参数.....	99
4.4 结果与讨论.....	100
4.4.1 精密度.....	100
4.4.2 检出限及线性范围.....	101
4.4.3 实际样品测定及加标回收实验结果.....	102

4.5 结论.....	103
<b>第 5 章 高灵敏度原子荧光元素形态分析仪的研制及应用.....</b>	<b>104</b>
5.1 引言.....	104
5.2 仪器与试剂.....	105
5.2.1 实验装置.....	105
5.2.2 仪器的研制.....	105
5.2.3 试剂.....	112
5.2.4 样品前处理.....	112
5.3 实验参数优化.....	112
5.3.1 流动相的选择.....	112
5.3.2 有机淋洗剂的选择及浓度优化.....	113
5.3.3 流动相 pH 的优化.....	114
5.3.4 梯度流速洗脱.....	115
5.3.5 在线紫外光消解、蒸气发生及原子荧光测定条件的优化.....	117
5.3.6 优化后的实验参数.....	117
5.4 结果与讨论.....	119
5.4.1 精密度.....	119
5.4.2 标准加入回收实验.....	119
5.4.3 方法的检出限及线性范围.....	124
5.4.4 实际样品分析.....	125
5.5 结论.....	125
<b>第 6 章 结论与展望.....</b>	<b>127</b>
6.1 结论.....	127
6.2 展望.....	128
参考文献.....	130
攻读博士学位期间发表的论文.....	145
致 谢.....	146

厦门大学博硕士学位论文摘要库



---

**Table of Contents**

<b>ABSTRACT(in Chinese)</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT(in English)</b> .....	<b>5</b>
<b>Chapter 1 Preface</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 Summary of atomic fluorescence spectrometry(AFS)</b> .....	<b>8</b>
1.1.1 Generation and classification of AFS .....	8
1.1.2 Influence factors of fluorescence intensity .....	10
1.1.3 Characteristics and advantages of AFS.....	12
<b>1.2 Summary of high sensitive AFS instrument</b> .....	<b>13</b>
1.2.1 The way of improving AFS instruments.....	14
1.2.2 Power supply of the excitaion.....	16
1.2.3 Development of HCMP-HCL.....	18
1.2.4 Former Research of high sensitive AFS/IFS instrument .....	19
1.2.5 The application prospect of high sensitive AFS instrument .....	20
<b>1.3 Research objectives and contents</b> .....	<b>21</b>
<b>Chapter 2 Development of high sensitive AFS system</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2 Design scheme of the system</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Design of each module</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 Excitaion source.....	27
2.3.2 Detector.....	31
2.3.3 Amplifier.....	35
2.3.4 Integrator.....	41
<b>2.4 Summary</b> .....	<b>43</b>
<b>Chapter 3 Test and optimization of the excitation source</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>44</b>

---

<b>3.2 Apparatus.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3 Evaluation method of HCL emission intensity .....</b>	<b>47</b>
<b>3.4 Structure optimization and electrical characteristics test of HCL .....</b>	<b>50</b>
3.4.1 Electrode spacing.....	50
3.4.2 Gas pressure.....	50
3.4.3 Electrical characteristics .....	51
<b>3.5 Optical characteristics test and power supply parameters optimization of HCMP-HCL .....</b>	<b>54</b>
3.5.1 Pulse current .....	54
3.5.2 Anode voltage.....	65
3.5.3 Pulse width.....	75
3.5.4 Pulse frequency.....	77
3.5.5 Optimized HCMP-HCL parameters .....	79
<b>3.6 Estimation of enhancement of HCMP-HCL characteristic emission .....</b>	<b>79</b>
<b>3.7 Summary .....</b>	<b>85</b>
<b>Chapter 4 Development and evaluation of high sensitive AFS concentration analyzer .....</b>	<b>87</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2 Experimental.....</b>	<b>87</b>
4.2.1 Apparatus.....	87
4.2.2 Reagent .....	89
4.2.3 Pretreatment.....	89
<b>4.3 Optimization of experimental parameters.....</b>	<b>91</b>
4.3.1 Experimental method.....	91
4.3.2 Optimization of hydride generation parameters .....	92
4.3.3 Optimization of AFS system parameters .....	94
4.3.4 Optimized parameters .....	99
<b>4.4 Results and discussion.....</b>	<b>100</b>

---

4.4.1 Precision .....	100
4.4.2 Detection limit and linear range .....	101
4.4.3 Sample analysis and standard addition test result.....	102
<b>4.5 Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>Chapter 5 Development and evaluation of high sensitive AFS speciation analyzer.....</b>	<b>104</b>
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>104</b>
<b>5.2 Experimental.....</b>	<b>105</b>
5.2.1 Apparatus .....	105
5.2.2 Development of the instrument .....	105
5.2.3 Reagent .....	112
5.2.4 Pretreatment.....	112
<b>5.3 Optimization of experimental parameters.....</b>	<b>112</b>
5.3.1 Determination of mobile phase.....	112
5.3.2 Selection and concentration optimization of the organic component.	113
5.3.3 Mobile phase pH optimization.....	114
5.3.4 Velocity gradient elution.....	115
5.3.5 Optimization of online UV digesting, vapor generating and fluorescence detecting parameters .....	117
5.3.6 Optimized experimental parameters .....	117
<b>5.4 Results and discussion.....</b>	<b>119</b>
5.4.1 Precision .....	119
5.4.2 Standard addition test result.....	119
5.4.3 Detection limit and linear range .....	124
5.4.4 Real sample analysis result.....	125
<b>5.5 Conclusion.....</b>	<b>125</b>
<b>Chapter 6 Conclusion and perspective .....</b>	<b>127</b>
<b>6.1 Conclusion.....</b>	<b>127</b>

<b>6.2 Perspective .....</b>	<b>128</b>
<b>References .....</b>	<b>130</b>
<b>Published articles .....</b>	<b>145</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>146</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

原子荧光光谱法是一种元素分析技术, 现已被广泛应用于各类样品中的痕量/超痕量元素测定。原子荧光光谱仪器结构简单、成本低廉, 十分符合我国现阶段国情。因而, 大力推进原子荧光光谱仪器的研发和改进, 具有重要的实用价值。本工作在国家重大科学仪器开发专项的支持下, 研发了新型高灵敏度原子荧光光谱系统, 并以该系统为检测器, 结合相应的进样装置, 研制了高灵敏度原子荧光元素浓度分析仪及高灵敏度原子荧光元素形态分析仪, 同时评估了仪器性能并进行了实际样品的测定。全文主要内容如下:

第 1 章概述了原子荧光光谱法的原理、特点, 介绍了高灵敏度原子荧光光谱仪器的发展历程, 并提出了本工作的研究目标。

第 2 章的工作是以发展成熟的氢化物发生无色散原子荧光光谱仪器结构作为整体框架, 提出了新型高灵敏度原子荧光光谱系统的设计思路: 该系统以实验室自制大电流微秒脉冲电源驱动的特制双阴极高性能空心阴极灯作为激发光源, 其脉冲电流可高达 4000 mA、脉冲宽度 4~20  $\mu\text{s}$ 、脉冲频率 100~2000 Hz; 在光电倍增管光窗前方加装窄带滤光片以减少光源强背景发射带来的噪音; 使用高速前置放大电路及信号整形电路以检测微秒级脉冲荧光信号; 同时使用门积分器对整形后的信号进行处理以进一步改善系统信噪比。至此, 建立起高灵敏度原子荧光光谱系统。

第 3 章研究了大电流微秒脉冲供电空心阴极灯光源的电学及光谱性质, 并基于测试结果, 尝试对空心阴极灯的结构参数及供电参数进行优化。测试结果表明: 大电流微秒脉冲供电空心阴极灯的阴极放电伏安特性稳定, 不受供电参数变化的影响; 在一定范围内增大主阴极与辅阴极电流都有利于提高光源的特征谱线发射强度且不会引发严重的自吸, 但电流不宜设置过大; 较高的阳极电压有利于空心阴极灯的快速起辉, 同时也会在一定程度上影响特征谱线的发射强度; 调整脉冲

宽度及脉冲频率会显著改变光源的占空比，影响其谱线发射强度，当占空比过高时，可能引起阴极过热，导致谱线强度衰减；同时推测，大电流微秒脉冲供电空心阴极灯因其较小的占空比而可拥有理想的使用寿命。在优化的工作参数下，本章工作将几种元素空心阴极灯在不同供电方式下的发射光谱进行了对比，实验结果证实了以大电流微秒脉冲供电空心阴极灯作为原子荧光光谱仪增强激发光源的可行性。

第 4 章工作是将高灵敏度原子荧光光谱系统作为检测器，配合蠕动泵进样装置，制成高灵敏度原子荧光元素浓度分析仪，并以 As、Se 两元素为例对仪器性能进行评估。在优化的氢化物发生条件及原子荧光光谱系统硬件参数下，高灵敏度原子荧光元素浓度分析仪对两元素的检出限可低至  $10^{-12}$  量级，其检测能力较商品化原子荧光分析仪器有显著提高，且稳定性好、灵敏度高。对含 As 及含 Se 标准物质样品的元素含量测定及加标回收实验结果证实，该仪器可完全满足对于实际样品的测试需求。

第 5 章以高灵敏度原子荧光光谱系统为检测器，配合小型液相色谱泵、低柱压整体化反相色谱柱及新型紫外光前处理装置，制成了高灵敏度原子荧光元素形态分析仪。该仪器通过流速梯度洗脱方式实现对元素形态的快速分离，同时配合新型灯内照射式紫外光前处理装置，可实现对元素形态的在线消解及预还原。在优化的色谱分离条件和紫外光前处理条件下，高灵敏度原子荧光元素形态分析仪可分别在 7 min 及 11 min 内完成 4 种 As 形态及 4 种 Se 形态的分离、测定，其分析性能已可与商品化原子荧光元素形态分析仪以及当前热门的电感耦合等离子体形态分析联用装置相媲美，且系统的稳定性良好。实验建立了测定样品中 As、Se 形态的分析方法，并对含砷饲料样品及富硒营养品的元素进行了元素形态分析。加标回收测试结果表明该方法准确、可靠。

最后，文章在总结已有研究成果的基础上，提出了工作中尚存在的不足，并对后续的工作进行了展望。

关键词：高灵敏度原子荧光光谱仪器；大电流微秒脉冲供电空心阴极灯；发射光谱；浓度分析；形态分析

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫