

## 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**<sup>[5]</sup> 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,  $\text{KBH}_4$  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,配制成浓度为 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%  $\text{KBH}_4$  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  $\mu\text{s}$ , 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  $\mu\text{s}$  后触发采集, 采样门宽度 23.0  $\mu\text{s}$ , 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

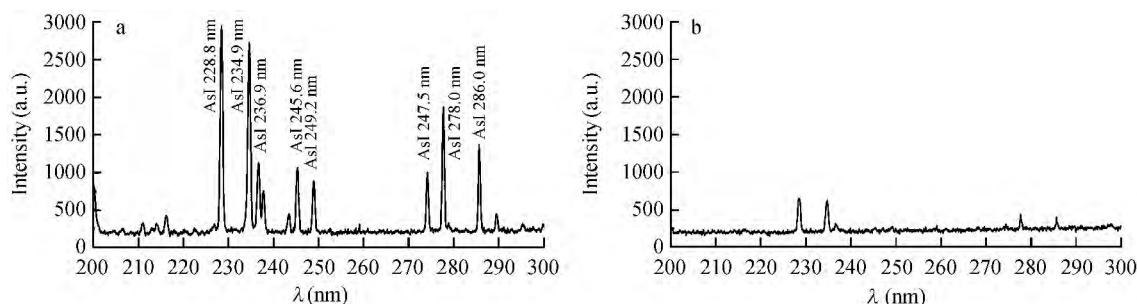


图 1 As HCL 发射光谱

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  $\mu$ 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度( 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(  $3\sigma$ ,  $n = 15$ ) 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  $\mu$ g/L 与 0.06 ~ 6.0  $\mu$ 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<sup>[6-8]</sup>、硒<sup>[6,9,10]</sup> 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

Table 1 Data of system performance evaluation

元素 Element	线性范围 Linear range ( $\mu$ g/L)	相关系数 Correlation coefficient	精密度* Precision (RSD, %)	系统噪声 Noise (SD, $n = 7$ )	检出限 Detection limit ( $3\sigma$ , $\mu$ 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  $\mu$ g/L and 1.0  $\mu$ 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, 杨芃原, 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  $\mu$ g/L and 0.0075  $\mu$ 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)