

学校编码: 10384

密级_____

学号: 33320131151740

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微秒脉冲供电空心阴极灯激发的火焰原子
荧光光谱仪的研制

Development of a Flame Atomic Fluorescence Spectrometer
with Microsecond Pulsed Hollow Cathode Lamp excitation

张 宁 宁

指导教师姓名: 弓振斌 教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 10 月

微秒脉冲供电空心阴极灯激发的火焰原子荧光光谱仪的研制

张 宁 宁

指导教师: 弓振斌
教授

厦 门 大 学

2016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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 原子荧光光谱法概述	2
1.2 原子荧光光谱分析仪器	3
1.2.1 原子荧光光谱仪结构	3
1.2.3 AFS 现场应用技术的发展.....	9
1.3 研究内容及技术路线	10
第 2 章 MP-HCL 激发的火焰原子荧光光谱仪的设计、研制.....	12
2.1 系统整体设计思路.....	12
2.2 仪器各模块设计及改进方案	14
2.2.1 原子化火焰.....	14
2.2.2 激发光源的供电方式.....	15
2.2.3 供气条件的便携性.....	16
2.2.4 检测及记录系统.....	17
2.3 MP-HCL 供电电源的性能测试	18
2.3.1 MP-HCL 的发射光谱.....	19
2.3.2 微秒脉冲供电电源的稳定性.....	22
2.3.3 HCL 的微秒脉冲供电发射光谱强度研究.....	29
2.4 本章小结.....	31
第 3 章 MP-HCL 激发的火焰原子荧光光谱仪的性能测试.....	33
3.1 实验部分.....	33
3.1.1 实验仪器.....	33

3.1.2 实验试剂及器皿.....	34
3.2 实验条件优化.....	34
3.2.1 微秒脉冲供电条件优化.....	35
3.2.2 积分器采样门宽优化.....	40
3.2.3 火焰原子荧光检测条件优化.....	41
3.3 仪器分析性能.....	51
3.3.1 系统的稳定性、检出限、线性范围.....	51
3.3.2 元素形态分析系统的性能测试.....	53
3.4 本章小结.....	55
第 4 章 研究成果与展望	57
参考文献.....	59
攻读硕士期间发表的论文	67
致谢.....	69

Table of Contents

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English)	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 Summary of atomic fluorescence spectrometer (AFS)	2
1.2 Atomic fluorescence spectrometry	3
1.2.1 The basic structure of AFS	3
1.2.2 The development of AFS	9
1.2.3 The development of AFS instruments for in-situ application	9
1.3 Reseach contents and objectives	10
Chapter 2 The design and development of MP-HCL AFS	12
2.1 Design schematic of the MP-HCL AFS	12
2.2 Design or improvement program for some parts of AFS	14
2.2.1 Atomization flame	14
2.2.2 Power supply for excitation light source	15
2.2.3 portability of gas supply system	16
2.2.4 Signal detection system	17
2.3 The performance test for microsecond pulsed power supply	18
2.3.1 Emission spectrum of MP-HCL	19
2.3.2 Stability of MP power supply	22
2.3.3 Sudy on the spectral properties of HCL supplied by MP	29
2.4 Summary	31
Chapter 3 The performance test of MP-HCL AFS	33
3.1 Experimental	33
3.1.1 Experimental instruments	33
3.1.2 Reagents and vesseles	34
3.2 Optimization of experimental parameters	34

3.2.1 Optimization of the parameters of MP power supply	35
3.2.2 Optimization of the parameters of integrating gate width.....	40
3.2.2 Optimization of AFS system parameters.....	41
3.3 The performance test of AFS	51
3.3.1 Stability, detection limit and linear range of the developed AFS.....	51
3.3.2 Performance test of speciation analysis system	53
3.4 Summary.....	55
Chapter 4 Achivfements and perspective	57
References	59
Publications during the graduate study.....	67
Acknowledgements	69

图目录

图 1-1 原子荧光光谱仪的一般结构	3
图 2-1 微秒脉冲供电空心阴极灯火焰原子荧光光谱仪结构图	13
图 2-2 SK-830 AFS 使用的火焰燃烧器	14
图 2-3 SK-830 商品化雾室和实验室自制雾室的实物图	15
图 2-4 微秒脉冲供电电源的结构框图	16
图 2-5 研究组初期 MP 电源与现有 MP 电源实物图	16
图 2-6 光电倍增管输出信号波形图	18
图 2-7 发射光谱检测系统结构框图	19
图 2-8 As HCL 在 200-300 nm 的发射光谱	20
图 2-9 Sb HCL 在 200-300 nm 的发射光谱	20
图 2-10 As HCL 主阴极电流峰形 (脉宽 5 μs)	22
图 2-11 脉宽 5 μs 时供电电压和 As HCL 的发射强度随主阴极电流的变化	23
图 2-12 As HCL 主阴极电流峰形 (脉宽 10 μs)	24
图 2-13 脉宽 10 μs 时供电电压和 As HCL 的发射强度随主阴极电流的变化	25
图 2-14 As HCL 主阴极电流峰形 (脉宽 15 μs)	26
图 2-15 脉宽 15 μs 时供电电压和 As HCL 的发射强度随主阴极电流的变化	27
图 2-16 As HCL 主阴极电流峰形 (脉宽 20 μs)	28
图 2-17 脉宽 20 μs 时供电电压和 As HCL 的发射强度随主阴极电流的变化	29
图 2-18 不同主阴极电流下 As HCL 发射强度	30
图 2-19 两种脉冲供电方式下 As HCL 发射强度	31
图 3-1 MP-HCL 火焰原子荧光光谱仪实物图	33
图 3-2 不同脉宽下砷溶液的荧光信号及信噪比	36
图 3-3 砷溶液荧光强度随平均电流变化的拟合曲线斜率与脉宽的关系	37
图 3-4 主阴极电流对汞、铈溶液的荧光强度及信噪比的影响	38
图 3-5 辅阴极电流对汞、铈溶液的荧光强度及信噪比的影响	40

图 3-6 采样门宽优化实验结果	41
图 3-7 PMT 负高压对砷、汞、铈溶液荧光强度及信噪比的影响	43
图 3-8 原子化器高度对砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比的影响	45
图 3-9 燃气 (H_2) 流速对砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比的影响	46
图 3-10 N_2 流速对砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比的影响	48
图 3-11 进样速率对汞、铈溶液的荧光信号及信噪比的影响	49
图 3-12 读数时间对汞、铈溶液的荧光信号及信噪比的影响	51
图 3-13 紫菜样品提取液中砷形态的色谱图	54

厦门大学博硕士学位论文摘要

表目录

表 2-1 实验设备	21
表 2-2 脉宽 5 μs 时供电电源稳定性测试结果	23
表 2-3 脉宽 10 μs 时供电电源稳定性测试结果	25
表 2-4 脉宽 15 μs 时供电电源稳定性测试结果	27
表 2-5 脉宽 20 μs 时供电电源稳定性测试结果	28
表 3-1 AFS 默认工作参数	35
表 3-2 各脉宽下砷溶液荧光强度随平均电流变化的拟合曲线	37
表 3-3 不同主阴极电流下汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	38
表 3-4 不同辅阴极电流下砷、铈溶液的荧光信号及信噪比	39
表 3-5 不同采样门宽下砷溶液的荧光信号及信噪比	41
表 3-6 不同光电倍增管负高压下砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	42
表 3-7 不同原子化器高度下砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	44
表 3-8 不同 H_2 流速下砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	46
表 3-9 不同 N_2 流速下砷、汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	47
表 3-10 不同进样速率下汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	49
表 3-11 不同读数时间内汞、铈溶液的荧光信号及信噪比	50
表 3-12 AFS 仪器最佳工作条件	51
表 3-13 仪器的稳定性测试结果	52
表 3-14 仪器的检出限及线性范围	52
表 3-15 形态分析方法检出限	54
表 3-16 紫菜中检出的砷形态的保留时间及峰高	55

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

环境监测一般包含方案制定、样品采集、保存运输、实验室分析、数据处理及评价等环节。但待测目标物在运输、保存过程中存在化学形态转化、生物利用、浓度变化、玷污等缺陷，使实验室测定的结果与实际值存在差异；同时，过程耗时偏长，不仅无法满足大尺度、高频度的监测需求，更无法解决短时/瞬间过程的监测问题。为此，研制车载、船载等现场、实时监测仪器成为环境监测领域的现实需求。

结合元素及其形态分析技术的最新进展，本论文在商品化 SK-830 火焰原子荧光光谱 (Atomic fluorescence spectrometer, AFS) 分析仪器的基础上，通过对其进样方式、原子化器的改进，使其更适合应用于现场分析。研究工作选取氢气-空气火焰为原子化火焰，气动雾化进样，课题组前期研制的微秒脉冲供电 (Microsecond pulsed, MP) 空心阴极灯 (Hollow cathode lamp, HCL) 为激发光源，成功搭建了 MP-HCL 激发的火焰原子荧光光谱仪实验室样机，以期能够解决水体中 As、Hg、Sb 等元素的现场测定。实验室测试结果表明，该样机可实现 As、Hg、Sb 等元素的测定，也可与液相色谱 (Liquid chromatography, LC) 联用实现元素形态分析；该样机对元素测定的稳定性、检出限、线性范围良好，基本具备了现场监测分析仪器的特征。论文主要分为四部分：

1) 第一部分为论文绪论。对原子荧光光谱分析法的基本原理、特点，仪器结构及仪器的进展进行了概括；并在现场监测仪器需求的基础上，提出本论文研究的主要内容及技术方案。

2) 第二部分主要阐述了拟研制的 MP-HCL 火焰原子荧光光谱仪的改进方案，并对 MP 供电电源的性能进行评估。在现有金索坤 SK-830 火焰原子荧光光谱商品仪器的基础上，选定氢气-空气火焰为原子化器、气动雾化进样、MP-HCL 为激发光源，对商品仪器各功能模块进行改造、重新设计及研制，搭建了实验室样机；对 MP-HCL 的发射光谱进行了研究，测试实验室研制的 MP 电源的性能，着重评价 MP-HCL 作为火焰 AFS 激发光源的可行性。

3) 第三部分对搭建的 MP-HCL 火焰原子荧光光谱分析装置的性能进行测试。

通过对原子化器、气动雾化器、MP-HCL 激发光源以及检测电路等工作条件的优化, 选定系统各部件的最佳工作参数; 对 As、Hg、Sb 等元素测试结果表明, 搭建的 MP-HCL 激发光源可达到预期目标, HCL 可稳定工作于频率 100 ~ 1000 Hz、脉冲宽度 8 ~ 40 μs 、峰值电流 50 ~ 750 mA; 此外, 为减小进样系统的死体积、增强气流的稳定性, 选定的环形雾化室 (Dount-shape chamber) 可使氢火焰稳定燃烧, 减小火焰的波动; 系统的稳定性良好, 相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 小于 2.4% (100 $\mu\text{g/L}$, $n=7$), 检出下限 (3σ) 为 As 3.59 $\mu\text{g/L}$, Hg 2.43 $\mu\text{g/L}$, Sb 3.06 $\mu\text{g/L}$, 各元素荧光强度在 50 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内呈良好的线性关系。

另外, 将研制的原子荧光光谱分析装置与液相色谱联用, 可实现砷元素的形态分析; 对 As (III)、As (V)、MMA、DMA 的分离、测定结果表明, 系统对各形态砷测定的相对标准偏差小于 5.3% (500 $\mu\text{g/L}$, $n=3$), 检出下限为 30.94 ~ 93.83 $\mu\text{g/L}$, 并对紫菜实际样品中砷形态进行了分离测定。

4) 论文第四部分, 总结了 MP-HCL 火焰原子荧光光谱仪实验室样机的研究成果, 并对现阶段存在的问题进行分析, 对后续工作的展开进行探讨。

关键词: 微秒脉冲供电空心阴极灯; 火焰原子化器; 原子荧光光谱仪; As、Hg、Sb

Abstract

An environmental monitoring project includes plan making, samples collecting, saving and transporting, laboratory analysis, data processing and evaluation of its risks, *etc.* Some disadvantages existed during the process of the storage process and transportation, such as form transformation, bio-utilization and stained of the object, so as to change the speciation and total quantity of the target object. Meanwhile, the process is time consuming, and cannot meet the requirement of large scale, high frequency and instantaneous monitoring in environment monitoring field. Therefore some special instrument used for field/real-time monitoring application should be developed in the field of environmental monitoring.

Directed at the requirement of environment monitoring area, combined with the latest measurement technology of toxic heavy elements and their speciation analysis, the AFS was selected for this study. Combined with the microsecond pulsed power supply developed in our group, the introduction system, atomize flame were also improved to develop a convenient AFS system to realize the in-situ detection of As, Hg, Sb in offshore/coastal marine monitoring. To meet the requirement of in-situ measurement and actual conditions, propane-air flame was replaced by hydrogen flame, sample introduced by pneumatic nebulization cooperated with the homemade chamber, combined with the hollow cathode lamp supplied by microsecond pulsed power supply, we developed an AFS with a microsecond pulsed hollow cathode lamp, and realized the determination of arsenic in seaweed. The main research contents and results are as follows.

(1) Chapter 1 introduces the basic principal, characteristics and development process of AFS, and its structure was introduced in detail. Then, the research direction of this paper was put forward based on its principal and structure.

(2) Chapter 2 described the design of the AFS system. Based on the structure of the flame AFS, propane-air flame was replaced by hydrogen flame, sample were introduced by pneumatic nebulization cooperated with the homemade chamber,

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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 for delivery details.