

X

XIANDAI FENXI CESHU JISHU ZAI WEISHENG
JIANYAN ZHONG DE YINGYONG

现代分析测试技术在 卫生检验中的应用

主编 杨元



四川大学出版社

现代分析测试技术在 卫生检验中的应用

XIANDAI FENXI CESHI JISHU ZAI WEISHENG
JIANYAN ZHONG DE YINGYONG

主 编: 杨 元

副主编: 高 舸 杨晓松 黄 志

(以下按姓氏笔画排列)

编 委: 王 炼 余辉菊 高 玲 譙斌宗
作 者: 文 君 王 林 王 炼 王鲜俊 冯 波
申治国 白和银 刘红河 刘京平 余辉菊
张克荣 张钦龙 张 敏 张 潜 李 刚
李朝均 杜洪凤 杨 元 杨 俊 杨晓松
周宏刚 周政华 周寅璞 范春月 范 柯
郑 波 胡培斌 唐莉嘉 徐先顺 莫定琪
陶 锐 高 玲 高 舸 黄光明 黄安模
黄 志 彭玉秀 彭荣飞 彭喜雨 谢幼丽
雷兴红 譙斌宗



四川大学出版社

责任编辑:马 娜
责任校对:王 锋
封面设计:翼虎书装
责任印制:李 平

图书在版编目(CIP)数据

现代分析测试技术在卫生检验中的应用 / 杨元主编.
成都: 四川大学出版社, 2008.7
ISBN 978-7-5614-4078-0

I. 现… II. 杨… III. 分析(化学) - 应用 - 卫生检验
IV. R115

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 102469 号

书名 现代分析测试技术在卫生检验中的应用

主 编	杨 元	
出 版	四川大学出版社	
地 址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)	
发 行	四川大学出版社	
书 号	ISBN 978-7-5614-4078-0/R·174	
印 刷	郫县犀浦印刷厂	
成品尺寸	210 mm×285 mm	
印 张	30	
字 数	824 千字	
版 次	2008 年 7 月第 1 版	◆ 读者邮购本书,请与本社发行科
印 次	2008 年 7 月第 1 次印刷	联系。电话:85408408/85401670/ 85408023 邮政编码:610065
印 数	0 001~3 000 册	◆ 本社图书如有印装质量问题,请
定 价	60.00 元	寄回出版社调换。

版权所有◆侵权必究

◆网址:www.scupress.com.cn

前 言

21 世纪是生命科学高速发展的世纪。在过去的 2000 多年里，人们从来没有像现在这样关注人类自身健康以及人类与自然的和谐相处。在研究人类与自然的关系以及人类生命、健康、生殖、繁衍等相关问题时，现代分析测试技术发挥着极其重要的作用。

最近几十年，现代分析测试技术发展日新月异。其速度之迅猛，成果之丰硕，知识之广博，应用之广泛是非常惊人的。其中，无机分析经历了由点滴分析、比色分析、电化学分析到原子光谱分析、电感耦合等离子体-质谱分析 (ICP-MS) 的发展轨迹。其分析灵敏度由宏量、常量向微量、痕量、超痕量不断提高。有机分析从纸色谱、柱色谱、薄层色谱技术向气相色谱 (GC)、高效液相色谱 (HPLC)、气相色谱-质谱 (GC-MS)、液相色谱-质谱 (LC-MS) 技术发展。分析对象也从功能团、有机小分子到复杂组分，再到生物大分子和生物活性物质，研究层面节节深入，研究领域愈加广泛。

疾病预防控制和预防医学科学研究高度依赖现代分析测试技术。前者试图通过现代分析测试技术洞悉生命的奥秘，解析疾病的发生、发展、转归规律，阐述各种因素对人体健康的影响；后者通过无止境的社会需求促进自身的发展。可以说，现代分析测试技术的发展直接影响到疾病预防控制事业的发展，影响到预防医学科学研究的整体水平。

近年来，国家高度重视人民群众身体健康，重视疾病预防控制事业发展，通过各种渠道筹集大量资金装备各级疾控中心。目前，很多单位的分析仪器设备已得到极大的改善。编辑本书，是希望将分析测试新方法、新技术、新知识以及我们多年来取得的工作成果与基层疾控检验技术人员共享。同时希望对卫生检验的同行们在大型分析仪器应用方面提供一些帮助，用好这些来之不易的新设备。如果这本书对环保、质检、商检的同仁也有些许帮助，那将是我们的荣幸。

本书的出版得到四川省医学重点实验室、成都市医学重点实验室建设经费资助；成都市疾病预防控制中心傅小鲁主任、贾勇副主任对本书总体框架、章节结构提出了宝贵的意见，并在经费上给予了热情支持；四川大学公共卫生医学院张克荣教授为本书编写了绪论；万通公司、Agilent 公司、Thermo 公司、AB 公司、CEM 公司、四川省疾控中心等单位的同行为本书提供了一些资料和应用实例；同时，本书还得到四川大学出版社的热情帮助。在此一并致以诚挚的谢意。

本书编写时间仓促，编写人员较多，风格不一，加之作者水平有限，不当之处，恳请读者批评指正。

杨 元

2008 年 6 月

绪 论

一、卫生检验的任务和作用

卫生检验是预防医学的重要分支，是服务于公共卫生体系的实验室分析技术。卫生检验由许多学科集合而成，它不仅涉及化学和微生物学，也涉及免疫化学和分子生物学，还涉及化学计量学。卫生检验的主要任务是用各种仪器技术分析检验与人体健康有关的各种因素，为预防医学提供准确可靠的数据和信息。目前卫生检验主要分为卫生理化检验和卫生微生物检验两大类，实际上这两类检验已有部分交叉渗透。可以预见，这种渗透将随学科的发展更加深入广泛。本书主要讨论现代分析测试技术在卫生理化检验中的应用。

“预防为主”一直是我国卫生工作的基本方针，我国政府历来重视民众健康，经过多年的不懈努力，公共卫生事业有了很大发展，居民健康水平有了明显提高，取得了举世瞩目的成就，广大卫生检验人员为此付出了辛勤劳动。尽管我们已经取得了很大成绩，而目前的形势仍然比较严峻，如民众关心的食品安全问题仍相当突出。在全国影响较大的“瘦肉精”、“劣质奶粉”、“苏丹红”、“红心鸭蛋”、“多宝鱼”等事件，说明我国的食品安全现状不容乐观。如何为群众提供安全的食品？在诸多的工作环节中，必不可少的是卫生检验；疯牛病、禽流感、SARS等突发公共卫生事件的安全应对，同样离不开卫生检验；转基因食品、保健食品、药品、农药等的安全评价，离不开卫生检验；环境污染、职业中毒、进出口检验检疫，离不开卫生检验；各种卫生标准的实施，也离不开卫生检验。因而，卫生检验就像公共卫生事业的眼睛和哨兵，愈发显现出它无可替代的科学地位、经济地位和社会地位。

二、现代分析测试技术

卫生检验是一门实验学科，其发展在很大程度上依赖于仪器设备，现代分析仪器的发展为卫生检验的发展提供了技术支持。现代分析仪器本身就是高科技集合体，是化学、光学、电磁学、材料学、机械学和计算机学等多学科的综合产物，在一定程度上反映了科学技术的发展水平。现代分析仪器的发展趋势主要有：向多功能化、自动化和智能化方向发展，向专用型、微型化方向发展，向多维分析仪器方向发展，向联用仪器方向发展。充分利用现代分析仪器与分析方法，就能使卫生检验更全面更深入地发展。

很难准确地界定现代分析测试技术的范围，公认的现代分析测试技术应具备自动化、智能化和多功能化的特点，所建立的分析方法应灵敏、准确和特异。



(一) 原子光谱

经过 50 余年的发展, 原子光谱分析已成为相当成熟的分析技术, 它具有灵敏、特异、精密、准确和快速等特点, 是现阶段最有力的元素分析技术。原子光谱分析可分为原子吸收分析、原子发射分析和原子荧光分析三类, 原子吸收又分为火焰原子吸收与无焰原子吸收分析。火焰原子吸收最突出的特点是简便快速, 特别适用于目标元素含量比较高的批量分析; 无焰原子吸收又称为电热石墨炉原子吸收, 它非常灵敏, 而且只需要相当少的分析溶液, 因而特别适合分析含量低或样品量有限的样品。以电感耦合等离子体-原子发射光谱法 (ICP-AES) 为代表的原子发射分析能同时测定多种元素, 灵敏的原子荧光分析也是痕量分析的重要技术。

在卫生检验的日常分析中, 火焰原子吸收承担了绝大部分元素分析任务, 现有的分析方法基本能胜任多数卫生检验分析的要求, 偶尔可能需要对助燃比、火焰高度等实验条件进行优化。而检测一些基体比较复杂的样品时, 需要特别注意避免基体干扰。通常火焰原子吸收需要比较大量的分析溶液, 为缓解这一矛盾, 可采用脉冲进样。为提高灵敏度而进行的在线富集技术也是火焰原子吸收研究的热点之一。

进行电热石墨炉原子吸收分析时通常需要仔细优化石墨炉升温程序, 将已有方法的实验条件用于卫生检验测定, 特别是对比较不常见的陌生样品时, 这一点特别重要, 良好的升温程序是缓解石墨炉原子吸收分析干扰的有效手段。使用基体改进剂在一定程度上能减缓基体干扰, 寻找新基体改进剂和普遍适用的永久性基体改进剂以及对石墨管进行涂镀处理等已成为石墨炉原子吸收分析方法的研究热点。

尽管原子光谱分析、特别是原子吸收分析已相当成熟, 但将其应用于复杂的卫生检验样品时, 仍有不少问题需要解决。众所周知的高盐基背景下痕量易挥发性元素的测定仍是检验人员头痛的问题, 电感耦合等离子体-原子发射光谱法 (ICP-AES) 中的基体干扰、酸效应、谱线重叠, 以及原子荧光分析中背景干扰和建立最佳实验条件等, 本书中均有论及。

(二) 色谱

如果说原子光谱分析是强有力的元素分析工具, 色谱分析则是强有力的有机组分检测技术。通常将色谱分析分为气相色谱分析、液相色谱分析和离子色谱分析。在卫生检验中气相色谱分析和液相色谱分析占据了有机组分分析的绝大部分领域, 而离子色谱则弥补了无机阴离子分析的仪器空缺。色谱分析是分离和检测的有机结合, 因而在色谱分离柱和检测器的发展上都势头迅猛。在气相色谱方面, 商品化的毛细管柱逐渐取代传统的填充柱, 极大地改善了分离效能和分析结果, 以 FID、ECD 和 NPD 为主流的气相色谱检测器为大多数卫生检验分析提供了灵敏检测; 在液相色谱领域, 多种商品化色谱柱的普及结合经典的 UV、FLD、ELSD、RID 以及灵敏的电化学检测器等为高沸点极性和非极性有机组分的分析提供了较为圆满的解决方案; 离子色谱分离结合抑制电导检测器逐渐成为分析大多数无机阴离子的常规方法, 但离子色谱在阳离子分析和有机阴离子分析方面展现的优势也不容忽视。此外, 二维气相色谱 (GC×GC) 也逐渐崭露头角, 这种把分离机理不同而又互相独立的两支色谱柱以串联方式结合成的二维气相色谱具有分辨率和灵敏度高、分析时间短、定性能力强的特点, 将为卫生检验领域提供更强的技术手段。

应对复杂的卫生检验样品, 选择合适的色谱分离条件是日常工作中经常面对的问题, 需要更加熟练地运用波长切换、程序升温、梯度洗脱等方法, 这些都是本书重点论述的问题。

(三) 联用技术

将至少两种不同的分析仪器连接在一起进行分析测定的技术称为联用技术。与单一分析仪器相比,该技术的突出特点是能充分发挥各仪器的特点,实现“1+1>2”的联合。目前分析方法比较成熟的联用技术有色谱-质谱、色谱-原子光谱、电感耦合等离子体发射光谱-质谱、色谱-傅立叶变换红外光谱、色谱-核磁共振波谱(NMR)联用技术等。色谱-质谱联用技术是目前应用最多的联用技术,色谱具有良好的分离能力,质谱则具有很强的定性能力,将两者联合使用,就构成了当今解析复杂混合物最有力的分析技术;针对不同沸点的有机目标物,气相色谱-质谱(GC-MS)和高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)结合同位素稀释技术逐步占据了卫生检验领域有机痕量组分分析的诸多项目,特别在环境毒物和食品多残留分析中独树一帜;色谱-原子光谱技术结合色谱分离和原子光谱,对元素分析具有高选择性和高灵敏度,在有机金属元素的形态分析领域一枝独秀;而色谱-傅立叶变换红外光谱和色谱-核磁共振波谱(NMR)联用技术在特殊目标化合物的准确定性方面有着独特的优势。可以预言,联用技术的发展将对卫生检验领域产生深远的影响。

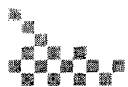
(四) 其他技术

毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)又称高效毛细管电泳(High Performance Capillary Electrophoresis, HPCE)是20世纪80年代出现的一种新型液相分离技术,它以高压电场为驱动力,以毛细管为分离通道,依据试样中各组分淌度和分配行为上的差异而实现分离。由于采用了高散热效率的细内径毛细管,实现了在高电场下的分离,从而显著提高了分离效率。毛细管电泳可分成毛细管区带电泳(Capillary Zone Electrophoresis, CZE)、胶束电动色谱(Micellar Electro Kinetic Chromatography, MEKC)、毛细管凝胶电泳(Capillary Gel Electrophoresis, CGE)、毛细管等速电泳(Capillary Isotachor-Phoresis CITP)、毛细管等电聚焦电泳(Capillary Isoelectric Focusing, CIEF)、毛细管电色谱(Capillary Electro Chromatography, CEC)以及亲和毛细管电泳(Affinity Capillary Electrophoresis, ACE)等数种,其中以毛细管区带电泳应用最广。毛细管电泳的突出特点是分离效率高、分析速度快、消耗样品量小和对目标组分的提取、纯化及衍生等处理没有严格要求,它既可分析基体相当简单的样品,也能分析基体相当复杂的样品,在卫生检验中的应用日益广泛,目前有关食品中农药、兽药和抗生素残留检测,食品添加剂检测,生物毒素和生物胺检测的研究报道比较多。

微流控芯片(Microfluidic Chips, MC)是利用微加工技术在芯片上制作微阀、微通道、微反应器、微传感器、微检测器等功能单元而构成的微型化学系统,在该系统中实现样品处理、组分分离和检测等功能,所以又被称为芯片实验室,目标组分经微芯片分离或处理后由微流控芯片系统的检测器实现定量测定。微流控芯片系统具有试剂消耗量少、效率高、微型化、集成化等特点。检测器是微流控芯片系统的核心元件,有关检测方法和检测器的研究是微流控芯片领域的主要方向之一。

(五) 样品处理

卫生检验所面对的样品千差万别,如何有效并快速地将样品制备成适于定量测定的分析样液是卫生检验人员首先要面对的问题,选择适宜的样品处理技术是获得可靠准确检验结果的关键所在,也是检验人员能力和水平的体现。样品处理的标准化离不开前处理仪器的普及,这也构成了现代分析仪器发展不可或缺的部分。



矿物化是元素分析中比较有效的样品处理技术。矿物化技术有混合酸消解、干灰化和微波消解等，其中微波消解备受青睐。分离富集技术有固相萃取、固相微萃取、超临界流体萃取、分子印迹技术、浊点萃取、基质固相分散萃取和微波萃取等。

分子印迹技术 (Molecule Impress Technique, MIT) 也叫分子模板技术，其利用高分子聚合技术获得在空间结构和位点与某一目标分子 (模板分子) 相匹配的聚合物，该聚合物具有特异性和亲和性，用作固相萃取剂，可克服生物或环境样品基体复杂等不利因素，为样品分离、富集和分析提供了很大的方便，在食品检验中的应用也逐步增加。

浊点萃取 (Cloud Point Extraction, CPE) 是一种相当环保的分离富集技术，它基本不用有机溶剂，对环境影响小。与传统的液液萃取技术相比，它具有萃取效率高、操作简便、不使用有机溶剂、应用范围广等特点，目前多应用于污染物分析、食品营养成分检测以及金属离子形态分析等方面。

超临界流体 (Supercritical Fluid, SF) 是介于临界温度及压力时流体的一种状态，该技术的分离原理是利用超临界流体的溶解能力与其密度的关系，即利用压力和温度对超临界流体溶解能力的影响而进行萃取。它克服了传统的索氏提取技术耗时、溶剂消耗量大等缺点，方法简便快速，不需要有机溶剂，可与许多分析仪器联用，在食品检测和环境污染物分析方面应用最为广泛。

基质固相分散萃取 (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD) 是 20 世纪初才出现的新型样品处理技术，它将固相分散与反相键合填料相结合，在同一操作中可实现组织匀浆、提取和净化，因而简化了分析环节，它还具有提取效率高、消耗溶剂少和无需特殊设备等优点，可与高效液相色谱或高效液相色谱-质谱联用，目前的应用多见于农药残留、环境污染物分析等方面。

(六) 化学计量学

伴随现代仪器分析技术的发展，海量数据的产生对数据处理的要求越来越高，化学计量学应运而生。化学计量学是数学、化学、统计学和计算机学等多学科相互交叉渗透而衍生出的一门新兴学科。它以计算机为工具，以应用数学和统计学方法为基础，设计和选择最优的测量程序和实验方法，并通过挖掘化学数据而获得尽可能准确的信息。化学计量学研究的内容相当广泛，主要包括分析信息理论、采样理论、分析实验设计、误差理论、分析仪器信号变换和化学数据库以及专家系统等。采样理论指导我们合理地进行样品采样，以最小的分析样本数达到总体的无偏估计；分析设计理论研究如何在最少的实验次数下优化样品前处理、实验条件和仪器操作条件等，优化的目标可以是单目标的灵敏度、精密度或者是多目标的综合；误差理论研究影响分析结果的随机误差和系统误差、不确定度、检出限、测量的溯源性和限值遵从判断等；信号变换研究仪器信号的多种数学变换，如平滑变换、傅立叶变换、卷积变换和小波变换等，达到提高信噪比、改善分析质量的目的；信号的分辩与解析研究针对白色体系、灰色体系和黑色体系采用不同的数学算法分解多组分产生的信号，达到不经分离而同时测定多种组分的目的。近年提出的二阶算法可在其他成分及背景干扰未知的情况下实现目标组分的准确定量，实现“数学分离”代替繁琐的“化学分离”。化学数据库是为解决化学问题而构建的信息库，涉及谱库的编码、储存、压缩和检索等，而专家系统是以数据库为基础的智能决策系统，模拟人或社会决策的逻辑规则，达到解决复杂分析问题的目的。化学计量学是多学科交叉渗透的产物，其研究内容与卫生检验密切相关，而如何将它应用到卫生检验领域是迫切需要解决的问题。

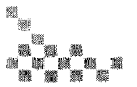
(张克荣、郑波)

目 录

绪 论	(1)
-----	-------

第一篇 原子光谱分析法

第一章 原子光谱分析法概述	(1)
第一节 原子光谱分析的发展	(1)
第二节 原子光谱分析现状	(2)
第二章 原子吸收光谱法	(6)
第一节 发展简史	(6)
第二节 基本原理	(7)
第三节 仪器结构	(10)
第四节 干扰及消除	(18)
第五节 定量方法及评价指标	(20)
第六节 分析方法的建立及测定条件的选择	(23)
第七节 原子吸收光谱法在卫生检验中的应用	(24)
第三章 电感耦合等离子体—原子发射光谱法	(78)
第一节 发展简史	(78)
第二节 基本原理	(79)
第三节 仪器结构	(81)
第四节 干扰及消除	(85)
第五节 ICP—AES 分析方法的建立	(87)
第六节 ICP—AES 分析方法在卫生检验中的应用	(88)
第四章 原子荧光光谱法	(150)
第一节 发展简史	(150)
第二节 基本原理	(151)
第三节 仪器结构	(152)
第四节 氢化物发生法概述	(153)
第五节 干扰及消除	(157)



第六节	HG-AFS 分析方法的建立	(158)
第七节	HG-AFS 分析法在卫生检验中的应用	(159)

第二篇 色谱分析法

第五章	色谱分析概述	(181)
第一节	色谱发展史	(181)
第二节	色谱法的分类	(182)
第三节	色谱法的优缺点	(183)
第四节	色谱的定性、定量方法	(183)
第五节	我国色谱分析技术的现状及发展	(186)
第六章	气相色谱法	(187)
第一节	气相色谱法概述	(187)
第二节	气相色谱仪器	(188)
第三节	气相色谱仪的故障判断	(208)
第四节	气相色谱的应用	(209)
第七章	高效液相色谱法	(222)
第一节	发展简史	(222)
第二节	工作原理	(225)
第三节	仪器结构	(226)
第四节	建立一个 HPLC 方法	(232)
第五节	HPLC 在卫生检验中的应用	(234)
第八章	离子色谱法	(277)
第一节	发展简史	(277)
第二节	工作原理	(278)
第三节	仪器结构	(280)
第四节	建立一个 IC 方法	(284)
第五节	IC 在卫生检验中的应用	(285)

第三篇 质谱分析法

第九章	质谱分析法概述	(293)
第一节	发展简史	(293)
第二节	质谱仪分类	(294)
第三节	质谱仪工作原理	(295)
第四节	质谱仪结构	(295)
第十章	气相色谱-质谱法	(305)
第一节	气相色谱-质谱技术的发展	(305)
第二节	气相色谱-质谱联用仪	(306)

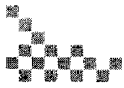
第三节	GC-MS 的数据处理	(307)
第四节	建立 GC-MS 方法的相关问题	(311)
第五节	气相色谱-质谱法的应用	(314)
第十一章	液相色谱-质谱分析法	(342)
第一节	发展简史	(342)
第二节	工作原理	(344)
第三节	仪器结构	(349)
第四节	LC-MS 在卫生检验中的应用	(351)
第十二章	电感耦合等离子体-质谱法	(368)
第一节	发展简史	(368)
第二节	基本原理及分析方法的特点	(369)
第三节	仪器结构	(370)
第四节	电感耦合等离子体-质谱在卫生检验中的应用	(376)

第四篇 样品预处理技术

第十三章	微波技术	(402)
第一节	微波技术的发展简史	(402)
第二节	微波技术在卫生检验中的应用	(403)
第十四章	固相萃取技术	(415)
第一节	固相萃取的基本原理及设备构成	(415)
第二节	固相萃取在卫生检验中的应用	(415)
第十五章	固相微萃取技术	(417)
第一节	固相微萃取技术的原理及设备构成	(417)
第二节	固相微萃取技术在卫生检验中的应用	(418)
第十六章	基质固相分散技术	(419)
第一节	基质固相分散的原理及设备构成	(419)
第二节	基质固相分散技术在卫生检验中的应用	(419)
第十七章	快速溶剂萃取技术	(421)
第一节	快速溶剂萃取原理及设备构成	(421)
第二节	快速溶剂萃法在卫生检验中的应用	(422)
第十八章	凝胶渗透色谱技术	(426)
第一节	凝胶渗透色谱原理及设备构成	(426)
第二节	凝胶渗透色谱技术在卫生检验中的应用	(426)

第五篇 现场快速检验

第十九章	现场快速理化检验	(428)
第二十章	饮水安全现场快速检测	(433)



第二十一章 化学性食物中毒的现场快速检测.....	(435)
第一节 概述.....	(435)
第二节 常见毒物的快速检测.....	(440)

第六篇 其它

第二十二章 伏安极谱法.....	(452)
------------------	-------

第一篇 原子光谱分析法

第一章 原子光谱分析法概述

光谱学是研究电磁辐射和物质间相互作用的一门科学。这些相互作用的种类很多，其中的一部分涉及化学组分内部量子化的特定能级间的跃迁。测量由此产生的发射、吸收或散射辐射在一个或多个波长处的电磁辐射强度的方法称为光谱法。光谱法和分析化学中一个极富活力的领域，主要包括分子光谱分析与原子光谱分析。原子光谱分析法是指利用原子所发射的辐射或辐射与原子的相互作用而对元素进行测定的光谱化学分析法，它是分析化学中最重要的元素分析手段，在卫生、环保、农业、化工、地质、冶金等部门获得广泛的应用。

原子光谱分析法中应用最广泛的是原子吸收光谱法（AAS）、原子发射光谱法（AES）、原子荧光光谱法（AFS）。它们所利用的辐射都涉及原子外层电子的能级跃迁，虽然这些方法涉及不同的激发和辐射过程，但其共同处是所有方法都与以自由原子蒸气形式存在的待测元素有关，而且其进样方式、仪器装置等均有相似之处。近年来，随着原子光谱与流动注射、氢化物发生、色谱分离等联用技术的发展，原子光谱在元素形态分析方面正发挥着极其重要的作用。

第一节 原子光谱分析的发展

自 19 世纪初 Wollston 及 Framunhofer 先后发现太阳光谱中的暗线以来，人们对光谱的性质进行了深入的研究。其中 Kirchoff 于 1895 年对原子发射及吸收光谱理论的研究，使这个领域得到了新的飞跃，他利用每个元素所特有的发射光谱，发现了铯、镓、铊等元素，这就是早期的原子发射光谱（AES）分析。作为一种定性分析手段，AES 已经有一百多年的历史，作为一种定量分析技术迄今也有 70 多年的历史。20 世纪 40 年代以前，AES 几乎是原子光谱法的唯一方法，且以电弧和火花为发射光源的 AES 占据主导地位。20 世纪 50 年代以来，以火焰为发射光源的 AES 发展非常迅速，由于其操作简便、准确度好等优点，在一定程度上取代了电弧 AES 和火花 AES，成为主流的原子光谱分析法。在近一百年间，人们不断努力研究如何提高原子的激发态，探索 AES 分析中较好的激发条件，在很长时间内忽略了 Framunhofer 线的原子吸收现象。1955 年，Walsh 发表了第一篇关于原子吸收光谱（AAS）分析的论文，并于 20 世纪 60 年代首先发起了火焰 AAS 的研究。19 世纪 70 至 80 年代，电热原子吸收光谱（ETAAS）分析得到迅速发展。由于 AAS 无论在灵敏度、准确度及适用性方面均优于当时的 AES 法，所以到 20 世纪 80 年代中期以前的 20 年时间里，AAS 使痕量金属分析



的面貌为之一新，在原子光谱分析法中占据了主导地位。在此阶段，AES 由于受到 AAS 的挑战，几乎处于停滞状态。但是，一些光谱化学家对 AES 的发展仍进行着不倦的研究。特别值得一提的是，1964 年 Fassel 和 Greenfield 分别研究将电感耦合等离子体（ICP）作为 AES 的激发源获得成功。与经典的 AES 比较，ICP-AES 具有检出限低、精密度好、基体干扰小、动力学线性范围宽等优点，而且具备多元素同时或顺序分析的特点，对于徘徊不前的 AES 无疑是注入了新的活力。遗憾的是引入这一新光源的时间正是火焰 AAS 迅速发展并广泛应用的时期。与此同时，早期建立的原子发射技术正经历着急剧的衰退，这就是为什么经历那么长时间 ICP-AES 技术才得到分析界认可的原因。直到 1975 年由美国 ARL 公司生产出第一台商品化 ICP-AES 仪器，并在后来得到迅速的发展。

ICP-AES 的发展阶段，也正是 ETAAS 分析不断完善的阶段。1981 年 Slavin 总结了以 L'vov 提出的石墨炉平台技术为主的有关 ETAAS 分析的各项研究成果，称之为“等温平台石墨炉”（STPF）技术，使 ETAAS 分析达到了鼎盛时期。因此 20 世纪 80 年代在痕量元素的原子光谱分析方面，实际上是 ICP-AES 与 ETAAS 的激烈竞争阶段。虽然 ICP-AES 具有多元素同时或顺序分析等优点，但总体来说其检出限不如 ETAAS 好。所以 ICP-AES 难以替代 ETAAS，而后者采用的是单元素分析，使其在分析速度方面与 ICP-AES 比较又大为逊色。20 世纪 90 年代以来，ICP-AES 在仪器方面的改进使其方法检出限得到很大改善，一些甚至低于 ETAAS，从而在痕量元素的原子光谱分析方面标志着一个新阶段即 ICP-AES 时代的出现。而 AAS 在后来进展缓慢，几乎停滞于 20 世纪 60 年代 AES 的水平。回顾一百多年来原子光谱分析技术的发展，从 Bunsen 建立火焰 AES 到 Walsh 提出 AAS，再到由 Fassel 等的重大贡献而创建的 ICP-AES，这种交替发展的过程是十分耐人寻味的。由于光谱分析科学家的努力，原子光谱分析技术得以不断创新，在痕量元素分析方面，它在众多的分析方法中一直占据主导地位。

1964 年 Winefordner 首先提出了原子荧光光谱法（AFS）作为一种新的原子光谱分析法用于痕量元素分析。在此后十余年里，Winefordner 和 West 分别对 AFS 进行了广泛研究和改进，并使其逐渐完善。AFS 由于光谱简单、灵敏度高、光谱干扰少而受到人们的重视，但因当时缺乏高强度的激发光源，加之散射光干扰难以消除，特别是 20 世纪 70 年代至 80 年代，正值 AAS 的鼎盛时期和 ICP-AES 高速发展阶段等原因，AFS 难以获得仪器制造公司的支持，因而未能得到很好发展。直到 1981 年才由 Baird 公司在匹兹堡会议上首次推出可用于同时测定多元素的商品化原子荧光光谱仪，使之成为原子光谱分析中一个新的分支。

第二节 原子光谱分析现状

一、原子吸收光谱分析

原子吸收光谱分析，经火焰原子化、氢化物原子化到石墨炉原子化，历经 30 余年的发展，已成为非常成熟的痕量元素分析方法。其中最具代表性的技术首推 ETAAS。20 世纪 80 年代中期以来，面对 ICP-AES 以及 ICP-MS 等分析技术的迅猛发展，AAS 受到了巨大的冲击，因此 AAS 技术是否还能保持继续发展的势头，其前景是否光明，成为原子光谱分析工作者关心的问题。事实证明，AAS 技术的发展并没有停滞。最近十余年来，无论从仪器构件及设计或是分析方法方面，均出现前所未有的突破，展现出可喜的前景。



(一) 横向加热石墨炉技术与纵向塞曼背景校正技术

长期以来,经典的马斯曼炉的纵向加热及管端水冷设计一直受到原子化时石墨管内时间和空间不等温现象的困扰。虽使用 L'vov 平台技术,也只能从时间上提供近似的等温气氛,还无法克服空间不等温的不足。虽然纵向塞曼背景校正技术是 8 种塞曼组合中最理想的方案,但长期以来由于石墨炉的纵向加热装置,该技术难以实现。1990 年,美国 PE 公司推出了第一台横向加热石墨炉原子化器,并结合石墨炉平台技术和纵向塞曼校正技术,为石墨炉原子化阶段提供了一个在空间和时间方面均可保持等温环境的原子化条件,使仪器分析性能得到了空前改善,为实现快速无衰减多元素分析,甚至是理想的绝对分析奠定了基础,是 20 世纪 90 年代 AAS 仪器的重大发展。

(二) 多元素分析技术

AAS 空心阴极灯锐线光源的优点在于为待测元素提供了光谱分辨。正因如此,与 ICP-AES 多元素测定相比,AAS 的单元素测定明显存在着分析速度慢的不足,这也是 AAS 有待改进的最主要方面。

20 世纪 90 年代初,出现了第一台多元素同时测定的商品化 AAS 仪,但因光路过繁,结构复杂,致使灵敏度下降较大,整机性能不够理想。之后美国 TJA 公司又生产出快速扫描型多元素 AAS 仪,在提高分析速度方面有独到之处,但实属顺序型多元素测定。1994 年,美国 PE 公司推出了一款多元素同时测定 AAS 仪,在仪器构件上采用横向加热石墨炉、纵向塞曼校正、中阶梯光栅色散的单色器及广谱响应的电荷耦合检测器等技术,整机性能良好,基本上灵敏度无衰减。

上述三种多元素 AAS 仪均采用多个线光源空心阴极灯提供多元素光源,可提供的元素谱线受到一定限制,一般一次测定 4 种元素。2004 年,德国耶拿公司首次推出了 ContrAA 300 型顺序扫描连续光源火焰原子吸收光谱商品仪器,采用高聚焦短弧氙灯作为连续光源,取代了传统的空心阴极灯,能量高,可满足全波段(189nm~900nm)所有元素的原子吸收测定需求,并结合高分辨率的中阶梯光栅和高性能的 CCD 检测器,可同时测定分析信号和背景信号,具有实时双光束的功能。该仪器的出现为快速多元素电热石墨炉原子吸收奠定了仪器基础,预示着多元素同时测定原子吸收光谱分析仪器走向实际应用的时代已经到来。

(三) 分析技术方面

AAS 分析仪器不断更新的同时,在分析技术方面的研究也有较大进展。如直接进样技术,特别是悬浮进样技术的应用极大地缩短了样品分析时间;无灰化程序升温电热石墨炉原子吸收光谱分析技术的研究,使一次测定的周期有所缩短;持久化学改进剂的应用改变了近 20 年来化学改进剂需要每次随样品同时加入原子化器的经典方法,是化学改进技术的一项突破,具有缩短分析周期、降低空白信号值、改善检出限和精密度、提高石墨管使用寿命、降低分析成本等优点。

二、原子荧光光谱分析

原子荧光光谱分析的发展虽然起步较晚,但由于它具有动态线性范围宽、光谱干扰少、灵敏度高以及多元素测定功能强等优点,因此受到光谱分析学者及仪器厂家的重视,十余年来在分析技术与仪器设计制造方面都取得了很大的进展。有关 AFS 的研究,主要集中于发展合适的强激发光源和提供足够能量的原子化器。AFS 的理想激发光源应当是稳定的,在待测元素的激发波长处能提供极高的



辐射强度，并且具有多元素测定的能力。早期用于 AFS 的光源多为线光源，如高强度空心阴极灯、无极放电灯等。20 世纪 80 年代后期以来，激光及等离子体技术用于 AFS 的激发光源，使 AFS 分析取得了重要进展，成为一项强有力的检测技术。

激光原子荧光光谱分析法 (LEAFS) 是激光技术出现不久发展起来的一种以激光作为激发光源的 AFS 分析法。早期由于激光器所能获得的波长有限，仅限于几种元素的应用，但是波长可调染料激光器的出现改变了这种状况。利用染料激光器配合适当的倍频技术所获得的激光输出可调谐的辐射从可见区到紫外区 (180nm) 的波长，可激发周期表中大多数元素的原子。20 世纪 80 年代后期，激光技术的快速发展及新型原子化器的采用给 LEAFS 注入了新的生命力。大多数元素的激光诱导原子荧光光谱分析检出限达到 ng/mL，某些元素的检出限甚至在 pg/mL 以下。将激光饱和激发和非共振荧光高灵敏度信号检测技术应用于原子荧光光谱分析，使激光诱导原子荧光光谱分析的灵敏度达到了原子光谱分析的极限——单原子的检测。

ICP 技术用于 AFS 受到了广泛的注意，并促进了 AFS 分析法的发展。ICP 对于 AFS 有两种用途：首先，它可作为一种很好的原子化器，ICP 较高的原子化温度提供了更多的能量，使某一适当能态的粒子显著增加，从而使激发态和热助荧光增强。其次，ICP 又是一个高强度的线光源与连续光源的辐射源。将高浓度的待测元素标准溶液吸入 ICP 炬管，产生待测元素初始激发源的发射，以极高的光谱选择性激发原子化的待测元素产生荧光。ICP 激发光源的特点是产生高强度无自蚀的原子谱线和离子谱线，并且具有长期的稳定性。如果在分析谱线旁边另有一条合适的谱线存在时，即可用双线单光源方法来校正原子化时的散射干扰。

原子光谱分析法的发展推动了 AFS 的原子化器的开发与研究。如电感耦合等离子体 (ICP)、微波等离子体 (MIP)、电热石墨炉原子化装置中的石墨管、石墨杯等、低压放电装置中的空心阴极灯 (HCL)、辉光放电灯 (GD) 等，都是近年来的研究热点。而电热石墨炉原子化器更是研究得最多的原子化器。从原子化过程来看，石墨管作为原子化器，原子化时样品原子蒸气在激发光路中停留时间较长，并且样品中待测原子蒸发后被保持在一个温度较高的环境中，所以有较高的原子化效率。将 ICP 作为原子化器进行 AFS 分析，对于高温元素有较好的原子化效率，化学干扰较少。代表低压溅射原子化系统的 GD 及 HCL 是非常有吸引力的，它们的谱线受干扰少，对难挥发元素有较好的原子化效率，可以直接分析固体样品中痕量元素，而且荧光猝灭效应小。

三、原子发射光谱分析

20 世纪 70 年代发展起来的电感耦合等离子体—原子发射光谱法 (ICP-AES)，动力学线性范围宽，具有同时或顺序测定多元素的能力，分析速度快，相对于 AAS 及经典的火焰 AES，化学干扰少，因而得以迅速发展。但长期以来，ICP-AES 存在着检出限不如 ETAAS 好的不足。20 世纪 90 年代以来，人们对 ICP-AES 的研究十分活跃，并取得了显著的成就，目前它已超越 AAS 分析法，成为痕量元素分析中主要的技术。

光源的研究一直是 AES 的主要内容，理想的光源应具备原子化效率高、激发能力强、背景信号低等特点。目前实用光源的研究主要还是集中在等离子体光源，如电感耦合等离子体 (ICP)、微波诱导等离子体 (MIP)、电容耦合等离子体 (CCP) 等，其中 ICP 是一种最主要的光源。以往的竖直 ICP 炬管，由于是从炬管的径向测量谱线强度，仅待测元素的部分发射光被测定，所以灵敏度较差。20 世纪 90 年代推出的水平轴向观测炬管有以下优点：①待测元素沿光轴所发射的光，将全部照射到仪器狭缝上，因此谱线强度增加，仪器灵敏度提高；②水平焰炬可以只截取轴向通路的激发区，而避

开了环形热区的光,把背景信号挡在狭缝外,从而获得更高的信背比;③最佳信背比的观测区对所有元素都一样,即均在 ICP 焰炬端视面的中心,因此无需选择观测高度,有利于多元素同时测定条件的选择。水平端视观测 ICP 炬管的应用,使 ICP-AES 分析的许多元素的检出限有很大的下降,改变了 ICP-AES 灵敏度不如 ETAAS 的现状。

MIP 光源具有结构简单的特点,但其用于 AES 的最大优点之一是能以很高的灵敏度测定各种非金属元素,为原子光谱分析法测定非金属元素开辟了广阔的前景。

Falk 曾指出,从激发的角度看最有效的不是热激发光源,而是非热激发光源,但非热激发光源的原子化能力较差。所以理想的光源应是原子化能力强的热光源和有一定激发能力的非热激发光源组成的级联光源 (tandem source)。Falk 研制的级联光源证实,此种光源具有很高的检测能力和其他一些优良分析性能,如辉光放电-MIP、ICP-MIP、激光-MIP 等。级联光源的潜力很大,因为它有许多组合可以利用,是最值得加强研究的一个领域。

检测系统是 AES 研究的另一个重要内容,主要有色散分光系统及信号接收检测器两方面。色散系统方面,采用色散率大、光能量强、结构简单的中阶梯光栅交叉色散分光光路系统,形成一个二维光谱,并用紫外和可见两个检测器使分辨率得到更进一步的提高,并且可同时测量全波长范围的光谱图,波长按二维的方式分布,在很小的面积内便可获得优于传统的一维分布的光谱分辨率。信号接收检测器方面,使用了新型光学多道检测器——电荷转移器件 (CTD)。这类检测器具有光谱响应范围宽、量子效率高、暗电流小、噪声低、灵敏度高、线性范围宽、可同时多行获得数据等优点。根据其转移测量光生电荷的方式不同,又进一步分为电荷耦合器件 (CCD) 及电荷注入器件 (CID) 两类。如由色散系统产生的二维光谱,聚焦在上述具有 26 万多个感光点的 CID 二维阵列检测器上,使在 170nm~900nm 的波长范围内出现的所有谱线全部在 CID 上曝光,使整个光谱区段内的连续光谱 (包括谱线、背景) 全部采集、测量、储存,这就使仪器具有更多的功能。

中阶梯光栅光学系统与 CTD 检测器的结合并用于 ICP-AES,给原子发射光谱分析开辟了一个崭新的广阔前景。

(陶锐、高舸)