

# 分析测试仪器评议

——从BCEIA仪器展看分析技术的进展

中国分析测试协会



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 分析测试仪器评议

——从 BCEIA 仪器展看分析技术的进展

中国分析测试协会

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书以中华人民共和国科学技术部批准、中国分析测试协会主办的第十二届分析仪器与技术评议活动为契机,汲取大量素材,经专家组规范地论证,跟踪国内外同类仪器和技术的发展动向,系统而有针对性地对数十类仪器、部件的性能及测试结果等进行了评述。从光谱、质谱、色谱、波谱与生化、微观结构等分析仪器与技术入手,对其发展动向进行了全方位的评议。全书共分四章十一节,第一章为仪器评议简介,第二章评述通用基础分析技术,第三章为综合分析及实验室配套技术进展,第四章是仪器及部件测试实例。

本书通过专家评议,探讨了分析仪器及技术的发展方向,并对仪器生产厂商提出了要求。因而,对于广大科技工作者选择仪器,生产厂商改善和提升产品质量和性能乃至新仪器的研发均具有参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析测试仪器评议:从 BCEIA 仪器展看分析技术的进展/中国分析测试协会. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-024510-6

I. 分… II. 中… III. 分析仪器—研究 IV. TH83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 065817 号

责任编辑:周巧龙 张淑晓 刘 冉/责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2009年5月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009年5月第一次印刷 印张: 13

印数: 1—1 000 字数: 252 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈双青〉)

## 序

进入 21 世纪以来,分析测试新方法、新技术、新仪器的研究与创新因其在国家占领科技战略制高点、推动经济快速发展、保障公共安全等关键领域日益凸现的重要作用,越来越得到各国政府、科技界以及相关经济实体的关注和支持。

随着我国全面建设小康社会进程的加速、科技的发展、经济实力的增强、物质文明和精神文明水平的提高以及国家法制的健全,分析测试的影响涉及国计民生的方方面面。伴随着生活水平的不断提高,人们对医、食、住、行质量的要求也越来越高;产品质量是企业生存、经济增长的关键,而分析测试技术是监控和保证产品质量的主要技术手段;全球贸易活动中,具有法律效力的分析测试数据是保障交易的基本依据……要满足生存、环保、反恐等诸多领域中技术难度不断增大、检测内容日益广泛的新需求,分析测试工作面临巨大的挑战。近年来,我国食品、工业产品发生的诸多质量问题,尤其是“问题奶粉”风波,使分析测试科技知识在我国得到前所未有的普及,从政府到百姓,对分析测试工作的关注空前高涨。

为了解和跟踪国际分析技术及仪器的发展动态,促进分析测试仪器的自主开发和研制,快速提高我国分析测试技术应用水平,以便满足科技和经济的急需,在科学技术部的指导和支持下,中国分析测试协会在历届“北京分析测试学术报告会暨展览会”(BCEIA)期间开展了分析仪器与技术评议活动。该活动为用户选择适用的仪器及分析技术提供咨询,为我国分析测试仪器的技术开发和创新提供服务,得到了展商和用户密切的关注,受到了广泛的欢迎。第十二届分析仪器与技术评议活动以 BCEIA 2007 为切入点,根据仪器技术发展、国家及市场需求拟定了 20 余项评议的方向和专题,系统而有针对性地跟踪国内外同类仪器和技术的发展动向,形成了近 30 万字的仪器、部件及技术评议总结报告。

希望这些评议总结报告能够为我国科技工作者在增强分析测试技术实力、推进分析仪器研发和产业化进程中发挥作用。

衷心感谢所有为编写本书而付出辛勤劳动的专家、工作人员以及提供信息的仪器厂商。

张渝英

2009 年 3 月

## 前 言

由中国分析测试协会主办、中华人民共和国科学技术部批准的第十二届北京分析测试学术报告会暨展览会 (BCEIA 2007) 于 2007 年 10 月 18 日至 21 日分别在北京友谊宾馆 (学术报告会) 和北京展览馆 (分析仪器展览会) 举行, 来自美国、德国、英国、日本、韩国、荷兰、瑞士、瑞典、西班牙、法国、加拿大、俄罗斯、捷克、意大利、澳大利亚以及中国等十六个国家的 317 家境内外分析仪器生产厂商展示了他们最新的高水平技术及产品。会议前后, 一些厂商还举办了一系列技术交流活动, 介绍了他们最新产品的性能、技术特点以及应用情况。

仪器评议活动是科技部倡导、中国分析测试协会组织、常年开展的一项重要活动。BCEIA 是国内外分析仪器生产厂商在中国展示其最新推出的仪器和技术的窗口, 是仪器评议活动的一个汇集点。本届展览会前后, 中国分析测试协会组织了国内外光谱、质谱、微观结构、环境、色谱、物性及力学分析、无损检测、气体分析仪器、波谱及生化、实验室设备等十个领域的 66 位专家对所涉及的主要仪器及零部件的水平、技术特点、发展前景进行评述。对于其中一些有特色的实用及先进技术进行了专项评述。同时, 质谱专业组在 BCEIA 现场进行了便携式气-质联用仪评议。仪器现场评议是 BCEIA 的重要内容之一, 旨在为我国仪器的引进、开发起到积极的推动作用; 另外, 色谱专业组在 BCEIA 展览会后进行了气相色谱用氢气发生器性能测试及高效液相色谱用泵性能测试。这些活动对于介绍各公司最新仪器技术, 沟通用户与仪器生产厂商之间的联系, 增加用户对于分析仪器厂商的了解, 扩大厂商的影响有着积极的作用。

现将 2007~2008 年度由各专业组负责撰写的仪器评议报告, 统一汇总整理后公开出版以满足广大仪器使用者、仪器研究人员以及仪器生产厂商的需求。

中国分析测试协会

2009 年 3 月

# 目 录

序

前言

<b>第一章 仪器评议简介</b> .....	1
<b>第一节 评议活动简要回顾</b> .....	1
<b>第二节 仪器评议组织结构</b> .....	1
一、组织单位 .....	1
二、专业组及专家成员 .....	2
1. 光谱专业组 .....	2
2. 质谱专业组 .....	2
3. 波谱及生化专业组.....	2
4. 气体分析仪器专业组 .....	2
5. 色谱专业组 .....	2
6. 微观结构专业组 .....	2
7. 物性及力学分析专业组 .....	2
8. 环境专业组 .....	2
9. 无损检测及质量控制仪器专业组 .....	2
10. 实验室设备专业组 .....	3
<b>第三节 评议流程图</b> .....	3
<b>第二章 通用基础分析技术进展</b> .....	4
<b>第一节 光谱分析技术</b> .....	4
一、专家评议 .....	4
1. 原子光谱分析技术的新进展 .....	4
2. ICP 光谱仪器的进展 .....	9
3. AAS 仪器的进展 .....	13
4. 连续光源 AAS 仪器的评述 .....	15
5. 金属原位统计分布光谱分析 .....	19
6. 原子荧光光谱分析仪器技术的进展 .....	21
7. 辉光放电光谱仪器的新进展 .....	27
8. XRF 仪器在 RoHS 分析中的应用 .....	31
9. 分子光谱分析仪器的新进展 .....	41

10. 近红外光谱分析仪器技术进展 .....	43
11. 红外光谱无损快速检测技术 .....	57
12. 紫外可见分光光度计的进展 .....	61
13. 分子荧光光谱分析技术的进展 .....	67
二、应用报告及仪器介绍 .....	70
1. 赛默飞世尔科技等离子体发射光谱仪 .....	70
2. 德国耶拿连续光源火焰原子吸收法应用报告 .....	71
3. 金属原位分析技术及仪器 (OPA-100) .....	80
第二节 质谱分析技术 .....	91
一、专家评议 .....	91
二、应用报告及仪器介绍 .....	109
1. Agilent 5975C 系列气-质联用仪 .....	109
2. 赛默飞世尔科技公司 X Series 2 等离子体质谱仪 .....	110
3. Agilent 6100 系列四极杆液-质联用仪 .....	115
4. Agilent 6300 系列多级离子阱质谱仪 .....	116
5. Agilent 6410 三重串联四极杆质谱 .....	116
6. Agilent 6500 系列四极杆-飞行时间串联质谱仪 .....	117
7. Agilent 7500 系列电感耦合等离子体质谱仪 .....	118
第三节 色谱分析技术 .....	121
一、专家评议 .....	121
1. 气相色谱新进展 .....	121
2. 高效液相色谱仪的发展状况 .....	123
二、应用报告及仪器介绍 .....	130
1. 瓦里安公司制备液相解决方案 .....	130
2. 岛津公司毛细柱气相色谱法测定有机磷农药残留 .....	135
3. Agilent 7890A 气相色谱仪 .....	141
4. Agilent 1120 一体式液相色谱仪 .....	142
5. Agilent 高分离快速液相色谱仪 .....	143
第四节 波谱及生化分析技术 .....	144
一、专家评议 .....	144
1. 磁共振技术与设备 .....	144
2. 顺磁共振 (ESR) .....	146
二、应用报告及仪器介绍 .....	149
第五节 微观结构分析技术 .....	150
一、专家评议 .....	150

1. X射线光电子能谱仪新进展 .....	150
2. 新型高效 SDD X 射线探测器 .....	153
3. 新一代电子显微镜的发展趋势及应用特点 .....	155
二、应用报告及仪器介绍 .....	157
1. 美国 EDAX GENESIS 能谱仪的主要性能特点和优势 .....	157
2. 美国 EDAX ORBIS 聚焦荧光能谱仪 .....	159
3. 美国 EDAX TEXS 与 LEXS 波谱仪 .....	161
4. 美国 EDAX OIM 电子背散射衍射 EBSD .....	163
<b>第三章 综合分析及实验室配套技术进展</b> .....	165
<b>第一节 环境分析技术</b> .....	165
一、专家评议 .....	165
1. TMW-10 介质辅助微波消解器评议报告 .....	165
2. 德国耶拿公司 Multi N/C 3000 TOC/TN 分析仪评议报告 .....	166
3. SPE-DEX4790 全自动固相萃取仪评议报告 .....	168
二、应用报告及仪器介绍 .....	169
<b>第二节 气体分析仪器技术</b> .....	171
一、专家评议 .....	171
1. 金属中 H 元素分析新技术——红外吸收光谱分析法 .....	171
2. 国内自主研发的金属中 O, N 元素分析技术——红外吸收光谱分析法 和热导分析法 .....	173
3. 工业过程气体在线分析仪器的应用 .....	175
二、特色仪器介绍——国产 ON-3000 氧氮分析仪 .....	178
1. 简介 .....	178
2. 仪器主要技术数据 .....	178
3. 仪器性能特点 .....	178
<b>第三节 微波样品处理相关设备评述</b> .....	180
一、专家评议 .....	180
二、应用报告及仪器介绍——上海屹尧国产智能化微波制样仪器 .....	181
<b>第四章 仪器及部件测试实例：HAPSITE 便携式气-质联用仪现场检测评价 报告</b> .....	186
一、单组分快速鉴定 .....	187
二、混合物分析 .....	189
三、室内空气的快速分析 .....	190
四、现场评议——防水能力评测 .....	195
五、现场评议——快速定位能力评测 .....	196



# 第一章 仪器评议简介

## 第一节 评议活动简要回顾

为了促进国内分析仪器的研制及技术水平的提高,了解和跟踪国际分析技术及仪器的发展动态,为国内用户选择适用的仪器并提供咨询,经当时国家科学技术委员会倡导,中国分析测试协会于1989年第三届BCEIA期间开展了分析仪器与技术评议活动,受到了广泛的好评。为此,截至2001年第九届BCEIA,连续开展了七届分析仪器及技术评议活动。2003年第十届BCEIA暂停该项活动。应第九届活动的要求,专家们对各领域发展动向做了十分认真的调研,掌握了相当丰富的素材和信息。第十届BCEIA遂改为分析技术成果报告会,反响十分热烈。2005年第十一届起全面终止评议活动。2007年第十二届以BCEIA为切入点,立足于常规化的组织和评议活动,同时在现场滚动直播,从而使评议活动更加系统而有针对性,受到了仪器厂商、观众乃至科技部领导的一致好评。

BCEIA的分析技术与仪器的评议活动受到普遍关注,达到了预期效果,促使仪器厂商提供较先进的仪器参展,某种意义上实现了BCEIA成为有关仪器公司最新产品展示会的目的;以BCEIA的展览会为切入点,跟踪国内外同类仪器和技术的发展动向,每次评议活动均根据仪器技术发展、国家及市场需求拟定20余项评议的方向和专题,并印刷出版。本次评议活动先后完成了一百余篇仪器、部件及技术的评议总结;出版的评议报告包含专家评议及部分仪器介绍(由仪器公司提交到仪器技术评议办公室,经专家审核后确定)两方面,对仪器产业及研究工作有一定参考价值;为中国广大用户选购适用仪器提供了参考意见(每届会议期间乃至展会后,评议组均要接受大量用户的咨询);评议内容中还包含了对部件及服务的评价,以期促进仪器厂商改进其服务工作。

## 第二节 仪器评议组织结构

### 一、组织单位

中国分析测试协会

总负责人:张渝英

常务:王海舟

顾问:李家熙 阎成德 邓勃 傅若农

秘书组（办公室）：申国荣 佟艳春 朱生慧 田俊葡 李学强

## 二、专业组及专家成员

### 1. 光谱专业组

郑国经\* 符 斌 高介平 辛仁轩 李美玲 王明海 余 兴 孙素琴  
刘 锋 李 娜 宋占军 袁洪福 许振华 罗立强 郑永章 计子华  
周 群

### 2. 质谱专业组

魏开华\* 苏焕华 赵墨田 李重九 李 冰 胡净宇

### 3. 波谱及生化专业组

钱小红\* 李立璞 崔育新 邓志威 严宝珍 孟令燕 吴 可 孙存普  
谢宝民 王长振 张建中

### 4. 气体分析仪器专业组

沈学静\* 张伟光 朱跃进

### 5. 色谱专业组

汪正范\* 云自厚 刘虎威 于世林 庞增义 杨海鹰

### 6. 微观结构专业组

刘 芬\* 张德添 陶 琨 朱衍勇 刘安生 马宏伟

### 7. 物性及力学分析专业组

高怡斐\* 者东梅 唐俊武 陈宏愿 王庚辰

### 8. 环境专业组

齐文启\* 董 亮 梅一飞 黄业茹 杨 凯 孙宗光 刘杰民

### 9. 无损检测及质量控制仪器专业组

贾慧明\* 徐可北 黎连修 胡先龙 张 克 李 杰

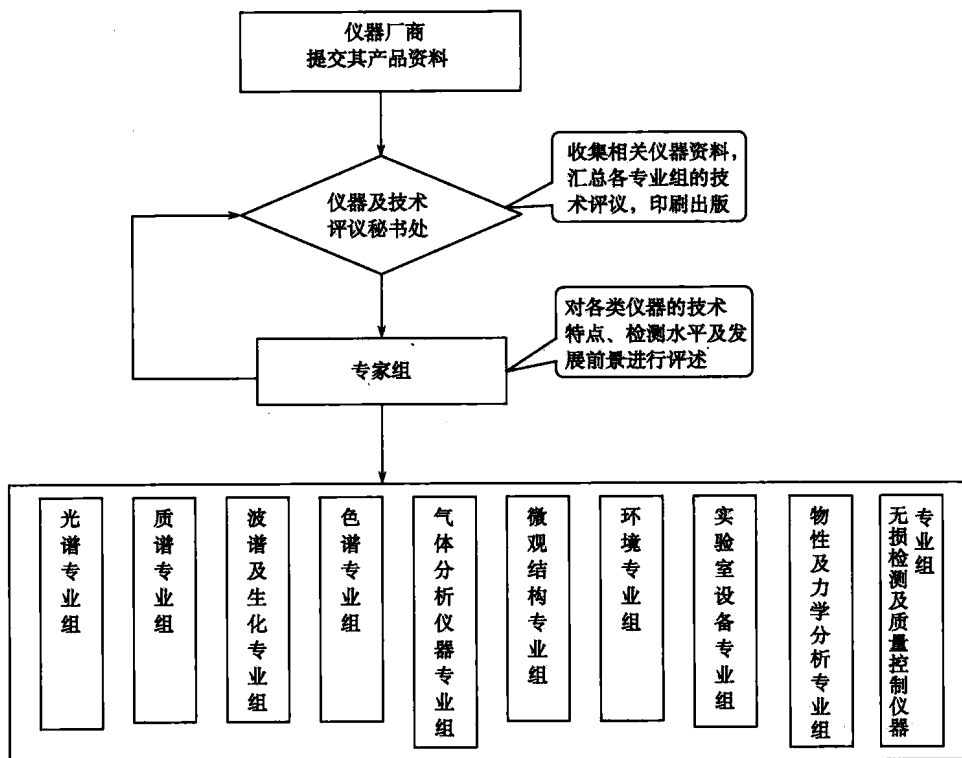
---

\* 为该专业组组长。

## 10. 实验室设备专业组

张新祥\* 蒋士强 赵晓光

## 第三节 评议流程图



\* 为该专业组组长。

## 第二章 通用基础分析技术进展

### 第一节 光谱分析技术

#### 一、专家评议

##### 1. 原子光谱分析技术的新进展

原子光谱分析 (AS) 是应用最为广泛的元素分析技术, 主要包括原子发射光谱法 (AES)、原子吸收光谱法 (AAS)、原子荧光光谱法 (AFS) 和 X 射线荧光光谱法 (XRF)。AES、AAS、AFS 方法涉及原子外层电子的跃迁或电离, 而 XRF 方法涉及原子内层电子的跃迁, 因此均属于原子光谱分析技术。其中, AES 法由于激发光源的不同, 又分成火花源发射光谱法 (Spark-AES)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 和辉光放电发射光谱法 (GDS-AES)。从分析原理和所用的仪器结构看, 这些原子光谱法既有相同之处, 又各具特色, 在分析技术的发展及仪器的进展方面也各有不同。

随着微电子技术的发展, 固体检测元件的使用和高配置计算机的引入, 原子光谱仪器取得了新的发展势头: 发射光谱仪器进入全新的“全谱直读”发展阶段; 吸收光谱仪器进入使用连续光源的多元素同时测定新技术; X 射线荧光光谱仪器向多功能化、小型化和实用化发展。各类光谱仪器从原来使用条件苛刻的粗大型仪器, 发展成为结构紧凑、性能优越的小型实用、精密自动化、数字化的分析仪器。而这主要是由于在本届 BCEIA 展出的各类光谱仪器上 CCD 等固体检测器的普遍应用的结果。

原子光谱分析技术的进展, 主要表现在下列几个方面:

(1) 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 由于采用中阶梯光栅分光与固体检测器相结合, 推动了“全谱直读”光谱仪器的发展。

作为 AES 的激发光源, 电感耦合等离子体 (ICP) 是一种有效的挥发-原子化-激发-电离器 (VAEI), 接近于一个理想的光谱光源, 从而使 ICP-AES 分析法在广泛的领域里得到应用。商品 ICP 光谱仪快速发展不断涌现出新技术新产品, 推动了 ICP 光谱技术的普及并逐渐成为国内分析实验室争相配备的分析仪器。虽然受到 ICP-MS 的冲击, 但 ICP-AES 仪器发展的势头不减。

中阶梯光栅分光系统与面阵式固体检测器的出现, 不仅使光谱仪器在结构上和体积上发生了重大变革, 出现了可应用于现场分析的小型台式或便携式的“直

读光谱”仪器，而且使发射光谱仪器进入“全谱直读”的新时期。

目前国外主要生产厂家，如美国的赛默飞世尔（Thermo Fisher）科技公司、珀金埃尔默（PerkinElmer, PE）公司、LEEMAN 公司、VARIAN 公司以及日本的 SHIMADZU（岛津）公司均有采用 CID、CCD 等固体检测器的“全谱直读”型仪器。德国的 SPECTRO 公司、日本 HORIBA 的 JOBIN YVON（简称 HORIBA J-Y）公司则推出采用线阵式 CCD 固体检测器的“全谱直读”型仪器。当前国内市场三分之二是固体检测器 ICP 光谱仪，可以看出新型固体检测器给发射光谱仪器的研制开拓了一个崭新的发展前景。

市场需求推动 ICP 光谱技术快速发展，新技术新产品不断涌现，如赛默飞世尔科技公司采用中阶梯光栅分光 CID 检测器，推出紧凑型仪器 ICAP 6300；PE 公司推出 OPTIMA 5100 系列分段式 CCD 检测器；LEEMAN、VARIAN、岛津等仪器公司采用具有百万像素的 CCD 检测器；SPECTRO 的 ARCOS 和 HORIBA JY 的 ACTIVA 则在传统高刻线光栅分光的基础上采用线阵式 CCD 检测器，推出一系列新型 ICP 光谱仪，各具特色，使 ICP 光谱仪处于空前繁荣的新时期。

(2) 原子吸收光谱（AAS）分析采用高能氙灯与中阶梯分光 CCD 检测器相配合，进入采用连续光源的新一代 AAS 仪器发展时期。

经过半个多世纪的发展，原子吸收分析技术已经达到成熟阶段，各项新技术的应用将 AAS 分析测试水平不断提高。但 AAS 仪器一直以空心阴极灯（HCL）作为锐线光源，因此，原子吸收光谱仪器在多元素同时测定上仍无实质性的进展。

采用高能量氙灯作为连续辐射源，通过中阶梯光栅的高分辨分光系统和 CCD 固体检测器的结合，解决了谱线宽度问题；采用氙灯进行多谱线同时波长定位和动态校正保证了波长的准确性和重现性，使连续光源可以在近似单色光的条件下测量原子吸收。基于此，出现了以连续辐射源为光源的新一代 AAS 仪器。德国耶拿公司（Analytik Jena AG）首先推出的 Contr AA 连续光源原子吸收光谱商品化仪器，从根本上改变了原子吸收光谱法依靠更换空心阴极灯进行单个元素测定的现状，是原子吸收光谱仪向前发展的突破点。

采用这一技术的高聚焦短弧氙灯连续光源，波长覆盖了原子吸收的整个波长范围，可任意选用任何一条谱线进行测定。高分辨率的中阶梯光栅双单色器，分辨率达到 2 pm，解决了连续光源的单色性问题。高灵敏度 CCD 检测器，一根谱线由多个像素组成的检测单元进行检测，得到时间-波长-信号的三维信息，同时记录所有背景信息，且可以同时将各种背景加以扣除，不需要传统原子吸收仪器上的背景校正装置，具有普通原子吸收分析方法的优点，所有测量方法和附件均适用。

连续光源火焰原子吸收光谱仪已经在国内某些实验室中使用, 预示着多元素同时测定的原子吸收光谱分析仪器即将走向实用化。通过实际应用, 考查其存在的问题, 必将对现有的传统原子吸收光谱仪市场产生重要的影响。

(3) 火花源原子发射光谱 (Spark-AES) 引入原位统计分布分析技术, 使常规发射光谱仪器分析的功能从单纯的成分分析, 扩展到成分分布及结构状态的定量分析。

常规的化学分析手段仅仅能得到材料成分的宏观信息, 无法得到材料化学成分分布以及夹杂等形态结构信息; 而一些微区分析手段, 通常只能得到材料的微区成分及形态特征, 无法进行准确的成分定量分析, 更无法得到材料中较大范围内成分分布及结构的定量信息。

原位统计分布分析技术是对被分析对象的原始状态的化学成分和结构进行分析的一项技术。在 Spark-AES 上的应用是通过无预燃、连续扫描激发的火花放电所产生的光谱信号进行直接放大和高速数据采集, 利用单次放电数字解析技术, 从而得到样品表面不同位置的原始状态下的化学成分和含量以及表面的结构信息, 可以对样品的成分进行分析, 也可以对合金材料的缺陷进行判别与分析, 同时, 由多通道联合解析可进行夹杂物的定性和定量分析。该技术是一项新的材质分析技术, 是火花源光谱分析应用于评价材料性能的技术进展。

传统的火花光谱技术要求先激发若干秒 (预燃) 使其光谱信号稳定后, 再激发若干秒, 按其积分数值进行计算。由国内钢铁研究总院推出的金属原位分析系统就是以连续激发同步扫描定位系统、单次火花放电高速采集系统和火花光谱单次放电数字解析等关键技术为基础研制的, 能够实现金属的原位分析。它包括数控扫描激发平台、单色仪、弱信号放大与采集、仪器控制和数据处理计算机等硬件系统以及仪器控制、数据采集与存储、数据解析与表达、图形显示等软件子系统组成。

OPA-100 金属原位分析仪可以对金属样品进行成分分布分析、大型缺陷的定位、小型缺陷的分布和统计以及夹杂物的分布和统计分析, 解决了金属材料中化学成分、元素成分分布、夹杂物分布、偏析度、疏松度的同时准确快速检测的难题, 缩短了分析周期, 降低了分析成本, 同时具备了宏观和微观的分析能力。已经应用于连铸坯、板材和焊缝等的化学成分、元素成分分布、夹杂物分布、偏析度、疏松度的实际检测, 对主要分析元素测试的准确度与常规火花光谱分析的准确度一致, 分析精度达到或优于传统的光谱分析仪器, 对含量范围为 0.01%~1% 的元素的典型分析精度为 1.5%, 能分辨大于 1  $\mu\text{m}$  的夹杂物, 对缺陷的定位精度优于 1.5 mm。实验证明, 该方法先进可靠, 结果准确直观, 分析快捷。

在实际应用中, 如在钢铁生产线上, 使用该系统能够及时快速地分析出钢材中杂质元素的准确位置和定量分析出哪段钢材疏松度不合格, 然后把采集到的数

据和分析结果快速反馈到中央控制系统,以便及时调整工艺,保证钢铁的生产质量。金属原位统计分布分析技术对冶金、机械行业的工艺控制将发挥重大作用。

(4) 原子荧光光谱(AFS)分析由于把HG和AFS相结合,发展起一类具有中国特色的原子荧光光谱仪器,在多个领域中得到推广应用。

原子荧光光谱法(AFS)是介于原子发射光谱法(AES)和原子吸收光谱法(AAS)之间的光谱分析技术,具有原子发射和原子吸收两种技术的优点,同时又克服了两种方法的不足。但只有当国内学者将氢化物发生(HG)与AES相结合从而解决了光源和原子化效率问题,以及简单实用的原子荧光光谱仪的研制,才使得AFS-HG分析方法成为实用而高效低耗的分析技术和具有中国特色的分析仪器。

原子荧光光谱仪器的生产和发展集中在国内。经过多年的发展,氢化物发生-原子荧光光谱仪在氢化物发生系统、光源、光学系统、测光系统以及技术联用方面获得了很大的进步。

用于AFS的辐射源主要有高强度的空心阴极灯(HCL)和激光光源。由于荧光强度与激发辐射源的辐射强度成正比且在高温原子化器中,一些元素的相当部分以离子形式存在,有可能利用离子荧光法加以测量,所以增加HCL的原子和离子线发射强度有重要意义。强短脉冲供电的HCL有望使一些元素的原子线和离子线强度大幅度增加,但使用寿命是一个有待解决的问题。染料激光器强度高且可调谐,用于AFS有很高的检测能力,如能解决成本过高的问题,将可推广应用。半导体激光器经过倍频后可在紫外区工作,有很大的发展潜力。应用领域已由冶金、地质、化工扩展到临床医学、食品、农产品等方面的元素测定及元素形态分析。

(5) 辉光放电发射光谱(glow discharge optical emission spectrometry, GDOES)由于辉光放电光源的发展使AES法从成分分析扩展到薄层分析及非导体分析,因此成为逐层分析的有力工具。

辉光放电光谱自20年前推出第一台仪器以来,因其具有的卓越分析性能,在样品整体成分分析和深度轮廓分析领域得到了快速发展;但目前商品化的GDOES仪器只有国外仪器厂商生产,它们分别为法国的HORIBA J-Y公司、美国的LECO公司和德国的SPECTRO公司。国内尚无商品化仪器生产。

辉光放电(GD)可用作AES的激发光源、AAS和AFS的原子化器以及MS的离子化源。由于它具有较高的稳定性,且能直接用于固体样品的成分分析和逐层分析而受到重视。GD用作AFS的原子化器时,可采用上面讨论过的各种辐射源。其中,用GD作激光激发AFS的原子化器的方法(GD-LE-AFS)有很低的检出限,可测微量样品中的超痕量元素,可对固体样品进行直接分析,但需要固体标准也是其应用的最大难题。无标准分析自然是比较理想的, Dashin

等和 Davis 等用 GD-LEAFS 分析固体样品得到的实验值与理论计算值仅差几倍,证明了 GD-LEAFS 有发展成无标准分析方法的潜力。GD-AES 和 GD-MS 研究得最多,且已有商品仪器生产。GD 通常有直流 (dc)、射频 (rf) 和脉冲 (p) 三种放电模式。dc-GD 是最常用的,它可分析导体样品。rf-GD 具有溅射力低、精密度和检出限不理想和仪器设备复杂等缺点,但由于它是唯一可以分析所有固体(导体、半导体、绝缘体)的 GD 放电模式,所以仍将是发展的重要领域。脉冲直流放电可在相同的平均功率下,获得比 dc 放电更高的峰电流,微秒脉冲 GD 已用作 AES 的激发光源和 MS 的离子化源,获得了较好的结果。磁增强可增强 GD 的溅射和激发能力,而微波增强 GD 虽不能增强溅射能力,但可大大增强激发能力,并改善溅射表面的平整性,有利于进行分层分析。

辉光放电过程中,样品原子不断地被逐层剥离,可以用于深度分析。由于它具有其他分析仪器(XPS、AES、SIMS、XRF)所不具备的优越性能,其在涂镀层的深度轮廓分析方面的应用越来越广泛,已成为一种表面和逐层分析的重要手段。具有工艺过程控制价值。

GDOES 的深度分辨率可达到小于 1 nm,分析深度由纳米级至 300  $\mu\text{m}$ ,分析速度可以是 1~100  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

(6) X 射线荧光光谱(XRF)分析采用能量色散技术,使仪器向小型化发展,适用于 RoHS 检测的小型 XRF 仪器应运而生。

X 射线荧光光谱仪的发展,使原有的仪器多功能化:具有元素测量和图像分析双重功能,增加了微小区域的分析功能,实现了局部区域的元素含量分布图像及微小样品的分析。并利用先进的 CCD 相机技术,在屏幕上显示样品表面的光学图像。XRF-XRD 一体化 X 射线分析仪将 X 荧光与 X 衍射系统相结合,实现了一台仪器既能测定元素含量又能同时进行相分析的目的。仅用一个试样在一台仪器里进行一次分析,最后可同时得出元素含量和相分析的结果。

XRF 仪器从波长色散型逐步发展到能量色散型,可以使仪器实现小型化:采用小型的 X 光管,功率仅为 200W,无需水冷系统;采用“扫描道+通道板”方式可以加快测定时的选元素时间。这种 XRF 仪小巧精密,基本保持了大功率 XRF 仪的优良性能、丰富的软件功能、高的准确度和精密度,而价格较大型 XRF 仪低廉,尤其适用于现场分析。

当前,电子产品、家用电器、计算机产品等电子电气设备中限制使用某些有害物质,各国在环保领域采取新举措,纷纷推出强制性的技术法规,特别是欧盟于 2002 年发布的《关于报废电子电气设备指令》(2002/96/EC)和《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(《RoHS 指令》,2002/95/EC)是两项强制性的技术法规,对市场上的电子电器设备中所含铅、汞、镉、六价铬、多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)等有害物质须严加控制。对这些有害物



质进行检测,使光谱分析技术在 RoHS 分析上的应用成为热门话题,致使小型 XRF 仪器——RoHS 专用 XRF 仪器应运而生。

展览会上展出的 RoHS 分析的 X 射线荧光仪,多采用能量色散。能量色散型仪器具有一个最大的优势,即可以对样品不做特别复杂的处理而直接进行无损测量,适用于生产的过程控制中直接测定 Cd、Pb、Hg、Cr 和 Br。大多采用高性能 Si-PIN 检测器或 SDD(硅漂移)检测器,配备电子制冷器。SDD 探测器的测量精度和灵敏度比 Si-PIN 探测器要高。仪器体积小,重量轻。功率小,耗电少。有台式和便携式两种,便携式仪器可以手提,小巧轻便,仅重 1~2kg。不仅可用于 RoHS 分析,而且可用于日常的检测,如金属、合金、矿石、塑料、玩具、土壤中元素的检测。有的还集元素分析与镀层厚度测量于一体。这些仪器的元素分析范围都比较宽,台式机一般从 K 或 Na 到 U。功率小,耗电少,一般仅几十至几百瓦。

原子光谱分析仪器的进展情况,将在下面按主要类型仪器分别进行评述。

## 2. ICP 光谱仪器的进展

作为 AES 的激发光源,电感耦合等离子体(ICP)由于具有环形结构、温度高、电子密度高、惰性气氛等特点,使 AES 分析具有检出限低、线性范围宽、电离和化学干扰小、准确度和精密度高等优点。从 1991 年第一台商品 ICP 光谱仪问世以来,人们从怀疑到广泛接受只用了不到 10 年的时间。市场需求推动 ICP 光谱技术快速发展,新技术新产品不断出现,ICP 仪器的性价比已经得到很大的提高,正在逐渐成为国内分析实验室争相配备的分析仪器。ICP-AES 仪器现处于不断发展的态势,特别是在国内其仪器及分析技术的发展势头有增无减。

进入 21 世纪以来,由于数字技术迅速发展,光谱仪器采用中阶梯光栅-棱镜双色散分光系统与面阵式固体检测器,使 ICP 仪器以高谱级谱线获得高分辨率,以面阵式检测器实现多谱线记录,使新型的 ICP 仪器具有“全谱直读”的功能,或采用特制全息光栅与线阵式固体检测器相结合,以达到“全谱直读”的功能,加上高配置计算机的广泛使用,ICP 仪器向数字化发展。从而使光谱仪器在结构和体积上发生了很大变化,出现了新型的全谱光谱仪、小型台式或便携式的“直读光谱”仪器,这成为光谱仪迅速发展的趋势。

近两届 BCEIA 仪器展览会上,国外主要生产 ICP 仪器的厂家均推出采用 CID、CCD 检测器的性能优异的 ICP 仪器。由表 2.1 可以看出,新型固体检测器给发射光谱仪器的研制开拓了一个崭新的发展前景。