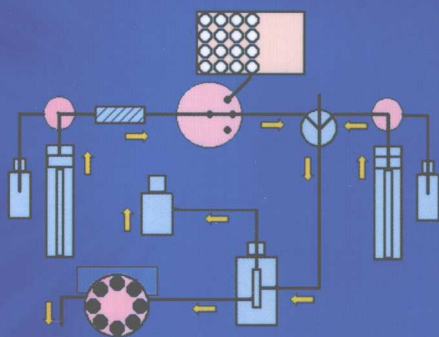


原子光谱分析技术丛书

原子荧光 光谱分析

● 刘明钟 汤志勇 刘霁欣 等编著



化学工业出版社

本书是《原子光谱分析技术丛书》中的一本。

本书系统介绍了原子荧光光谱分析的基本原理、原子荧光光谱仪器、氢化物发生/冷蒸气发生-无色散原子荧光光谱分析法、等离子体原子/离子荧光光谱分析法、激光激发原子荧光光谱分析法、X射线荧光光谱分析、原子荧光光谱分析的干扰及其消除、形态分析中的原子荧光光谱分析技术。

本书可供从事地质冶金、环境科学、生命科学、食品卫生、材料科学等科研人员和分析工作者参考,也可作为大专院校和科研院所相关师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

原子荧光光谱分析/刘明钟,汤志勇,刘霁欣等编著. —北京:
化学工业出版社, 2007.7
(原子光谱分析技术丛书)
ISBN 978-7-5025-9668-2

I. 原… II. ①刘…②汤…③刘… III. 原子荧光光谱法
IV. O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 104334 号

责任编辑: 杜进祥
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 郑小红

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京市兴顺印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张 9 字数 241 千字
2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

谨以本书献给

我国氢化物-原子荧光仪器奠基人郭小伟先生

原子光谱分析技术丛书

邓 勃 主编

各分册主要编写人员:

《原子吸收光谱分析》	邓 勃	何华焜	
《等离子体发射光谱分析》	辛仁轩		
《原子荧光光谱分析》	刘明钟	汤志勇	刘霁欣
《原子光谱形态分析》	张新荣		
《原子光谱联用技术》	严秀平		
《原子光谱样品处理技术》	周天泽	邹 洪	

序

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科,是广泛用于物质无机组分分析最有效的方法之一,是地质、冶金、矿山、机械、环境、医药、法医、商检等部门的实验室中重要的分析检测手段。近年来,随着原子光谱与流动注射、氢化物发生、色谱等联用技术的发展,原子光谱在元素形态分析方面正在发挥日益重要的作用。

然而,近年来生命科学、化学生物学等的热潮对分析化学的影响可以说是巨大的。细胞、生物大分子、基因组、蛋白质组等的分析检测成了分析化学的热点甚至焦点。相形之下,长于元素检测特别是金属元素检测的原子光谱分析似乎是被“冷落”了。事实上,生物体中没有众多的元素就没有生命,某些元素多了就会影响或危及生命。可见连生命科学都离不开原子光谱分析,更不用说其他了。我们说的原子光谱分析是 *analytical atomic spectroscopy* 的通俗称谓,它应该包括元素质谱分析(如等离子体质谱)和 X 射线荧光光谱分析等。近几年出版的有关原子光谱分析的图书也相对较少,更缺少比较系统、全面地介绍当代原子光谱分析技术的图书。

正当人们在讨论 “*Atomic Spectrometry: Is the End Near?*”^① “*Analytical Spectroscopy: Are there any stones unturned?*”^② “*Atomic Spectroscopy: A dying horse?*”^③ 的时候,化学工业出版社为适应国内原子光谱分析发展的需要,组织各方面的力量,“老中青”三代结合,撰写了这套《原子光谱分析技术丛书》,真是可

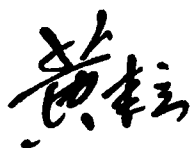
① G. Hieftje. Guest Editorial. *Appl. Spectrosc.* 2000, 54 (3): 88A~89A.

② M Blade. paper presented at 83rd Canadian Society for Chemistry National Meeting. Calgary, AB; May, 2000.

③ 黄本立. 大会报告. *Analytical China 2002 International Symposium*. Shanghai; Sept, 2002.

喜可贺。丛书由邓勃教授任主编,包括《等离子体发射光谱分析》(辛仁轩),《原子吸收光谱分析》(邓勃,何华焜),《原子荧光光谱分析》(刘明钟、汤志勇、刘霁欣),《原子光谱形态分析》(张新荣),《原子光谱联用技术》(严秀平),《原子光谱样品处理技术》(周天泽、邹洪)等。他们以“简明实用,选材新颖,通俗易懂,特色鲜明”为主导思想,详细地阐述原子光谱分析的基本原理、实验技术和方法,介绍了原子光谱领域的最新成果,在书中也融入了各位作者的研究成果和经验。我相信广大从事原子光谱分析的工厂企业的技术人员、科研院所的科技人员和大专院校相关专业的师生都能从本丛书中受益。同时我希望这套丛书将来还会陆续增添诸如《激光原子光谱分析》、《等离子体质谱分析》^①、《X射线荧光光谱分析》^②和《冶金和机械工业用的原子光谱分析》等内容,以满足不同读者群的需要。

中国科学院院士



2004年4月于厦门大学

① 该书已纳入我社《质谱技术丛书》,由邵宏翔主编,已出版。——出版者注

② 该书已纳入我社《分析仪器使用与维护丛书》,由罗立强主编,已出版。——出版者注

前 言

原子荧光光谱分析的实验研究工作，在 20 世纪 50 年代与原子吸收光谱分析几乎是同时起步的，而 60 年代初国外原子吸收商品仪器已经面世，并且很快得到普及和推广，成为实验室的常规分析仪器；国内原子吸收商品仪器也在 20 世纪 70 年代初即已研制成功并推入市场。原子荧光仪器的商品化进程却要慢得多。20 世纪 70 年代后期，我国开展化探普查，其中 As、Sb、Bi、Hg 等元素的分析灵敏度要求较高，以郭小伟为首的专家研制成功氢化物发生(HG)-原子荧光光谱仪(AFS)，首先在地质系统普及应用，为完成我国的化探普查任务作出了贡献。经过 20 多年的发展，HGAFS 首先在我国得到普及推广，已经成为我国许多实验室的常规分析仪器，应用部门遍及地质、冶金、环保、商检、医疗卫生、水质分析、高等院校、科研院所等单位，建立了相关国家标准、行业标准、地方标准，这些标准的建立又促进了 HGAFS 在我国的广泛应用。HGAFS 是迄今为止为数不多的、得到国际同行认可的、具有中国自主知识产权的分析仪器。可以这样说，我国在氢化物发生-原子荧光分析领域，无论在仪器的研发、分析方法的开发，还是此项技术的推广应用方面，均处于国际领先水平。

关于原子荧光光谱分析的专著，国内外出版的都很少，与原子吸收光谱分析的专著比较起来，无论数量还是涉及的内容，都有不小的差距。中国作为 HGAFS 仪器的产业化发源地，我国的专家学者有责任和义务为进一步发展和推广应用这一技术作出自己应有的贡献，编写一本质量好、实用性强的介绍这一技术的专著，无疑会对迅速推广应用这一技术起着积极的促进作用。

本书共分 9 章，第 1 章绪论，介绍原子荧光光谱分析的历史、特点和发展。第 2 章原子荧光光谱分析的基本原理，介绍本法的理论基础及定量方法。第 3 章原子荧光光谱仪器发展概述，介绍了各

种激发光源、原子化器、多元素同时测定原子荧光光谱分析仪器以及原子荧光光谱仪器的最新进展。第4章氢化物发生/冷蒸气发生-无色散原子荧光光谱分析法,概述了方法的特点、原理、各种氢化物发生方法和装置、氢化物的分离富集技术、氢化物的原子化机理,讨论了影响各元素氢化物发生的因素。第5章等离子体原子/离子荧光光谱分析法,介绍了各种等离子体原子/离子荧光光谱法,分析了等离子体原子/离子荧光光谱分析法的发展趋势。第6章激光激发原子荧光光谱分析法,介绍了用于荧光光谱的各种激光光源、原子化器、光学集光系统和检测系统,简述了激光原子荧光光谱的分析应用。第7章X射线荧光光谱分析,应该指出的是,原子外层价电子受激跃迁发出的是原子荧光,而X荧光是原子的内层价电子受激跃迁发出的荧光,同属于原子荧光,因此本书专辟一章介绍X射线原子荧光光谱分析。概述了方法的基本原理、仪器主要部件的特性和仪器结构以及分析方法。第8章原子荧光光谱分析的干扰及其消除,阐述了各种干扰来源、干扰分类和判别以及克服干扰的方法。第9章形态分析中的原子荧光光谱分析技术,侧重介绍原子荧光分析与各种色谱联用技术及其在形态分析中的应用。

各章撰稿人分别为:第1章、第2章中国地质大学汤志勇,第3章北京吉天仪器公司陈志新、刘明钟,第4章北京吉天仪器公司刘霁欣、刘明钟,第5章厦门大学弓振斌,第6章四川大学侯贤灯、辛娟娟、吴莉,第7章国家地质实验测试中心罗立强,第8章汤志勇、刘霁欣、刘明钟,第9章刘霁欣。全书由刘明钟负责统稿。

在本书撰写过程中,得到各作者所在单位同仁的帮助和配合(如:中国地质大学郑洪涛、邱海鸥,北京吉天仪器公司陈红军、韦昌金、秦德元等),统稿过程中得到丛书主编清华大学邓勃教授的帮助,本书在出版过程中得到北京吉天仪器公司的大力支持,在此一并表示感谢。

本书作者来自北京、成都、武汉、厦门四地,共五个单位,平时工作都很繁忙,另外受各种条件限制,书中不足和不妥之处在所难免,敬请各位专家和读者批评指正。

刘明钟
2007年5月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 原子荧光光谱分析的历史回顾	1
1.2 原子荧光光谱分析的特点	5
1.3 原子荧光光谱分析的发展趋势	6
参考文献	8
第 2 章 原子荧光光谱分析的基本原理	15
2.1 原子荧光光谱的产生	15
2.2 原子荧光光谱的类型	15
2.2.1 共振荧光	16
2.2.2 非共振荧光	16
2.2.3 敏化荧光	18
2.2.4 多光子荧光	18
2.3 原子荧光谱线强度及影响因素	20
2.4 原子荧光光谱分析的定量关系式	23
参考文献	24
第 3 章 原子荧光光谱仪器	25
3.1 仪器发展概述	25
3.2 激发光源	31
3.2.1 空心阴极灯	31
3.2.2 高强度空心阴极灯	38
3.2.3 无极放电灯	40
3.2.4 等离子体光源	42
3.2.5 激光光源	43
3.3 原子化器	46
3.3.1 火焰原子化器	47
3.3.2 无火焰原子化器	49
3.3.3 等离子体原子化器	51

3.3.4 石英管原子化器	56
3.4 光学系统	59
3.5 检测系统	62
3.5.1 光电倍增管	62
3.5.2 检测电路	64
3.6 软件	65
3.7 多元素同时测定原子荧光光谱分析仪器	67
3.7.1 AFS-6 型原子荧光光谱仪	67
3.7.2 AFS-2000 型原子荧光光谱仪	70
3.7.3 多道氢化物发生-无色散原子荧光光谱仪	72
参考文献	93
第4章 氢化物发生/冷蒸气发生-无色散原子荧光光谱分析法	99
4.1 概述	99
4.1.1 方法的特点	99
4.1.2 方法的使用范围	100
4.2 氢化物发生/冷蒸气发生法的基本原理	101
4.2.1 金属-酸还原体系	102
4.2.2 硼氢化物-酸体系	102
4.2.3 电化学还原体系	104
4.2.4 紫外光化学蒸气发生	105
4.2.5 氢化物(冷蒸气)发生模式	108
4.2.6 其他蒸气发生法	109
4.3 氢化物(冷蒸气)发生的实现方法	110
4.3.1 间断氢化物(冷蒸气)发生法	110
4.3.2 连续流动氢化物(冷蒸气)发生法	111
4.3.3 流动注射氢化物(冷蒸气)发生法	112
4.3.4 断续流动氢化物(冷蒸气)发生法	112
4.3.5 顺序注射氢化物(冷蒸气)发生法	114
4.4 氢化物(冷蒸气)的气相分离富集技术	116
4.4.1 气球收集法	117
4.4.2 液氮冷却捕集法	117
4.4.3 热表面捕集法	118
4.4.4 溶液吸收法	118
4.4.5 固体吸附法	119

4.5 氢化物(冷蒸气)原子化及其机理	119
4.5.1 热解原子化	119
4.5.2 自由基促进原子化	120
4.5.3 氢化物的原子化机理	121
4.6 各元素氢化物(冷蒸气)发生及原子荧光光谱分析的影响因素	122
4.6.1 砷(As)	122
4.6.2 锑(Sb)	123
4.6.3 铋(Bi)	124
4.6.4 硒(Se)	124
4.6.5 碲(Te)	124
4.6.6 锗(Ge)	125
4.6.7 锡(Sn)	125
4.6.8 铅(Pb)	126
4.6.9 锌(Zn)	127
4.6.10 镉(Cd)	127
4.6.11 汞(Hg)	130
4.7 氢化物(冷蒸气)发生-无色散原子荧光光谱分析法的分析性能	133
参考文献	134
第5章 等离子体原子/离子荧光光谱分析法	144
5.1 概述	144
5.1.1 原子/离子荧光光谱理论基础	145
5.1.2 等离子体原子/离子荧光光谱实验装置	146
5.2 电感耦合等离子体原子/离子荧光光谱	148
5.2.1 电感耦合等离子体原子/离子荧光光谱激发光源	149
5.2.2 电感耦合等离子体原子/离子荧光光谱	155
5.3 微波等离子体原子/离子荧光光谱	160
5.3.1 MIP 原子荧光光谱	161
5.3.2 MPT 原子/离子荧光光谱	162
5.4 等离子体原子/离子荧光光谱分析应用	163
5.4.1 酸雨中痕量锌的流动在线富集及 ICP-AFS 测定	164
5.4.2 铁镍矿物中微量钙的 HCMP-HCL-ICP-AFS/IFS 测定	165
5.4.3 稀土氧化物中 Eu 的 ICP-IFS 测定	166

5.5 等离子体原子/离子荧光光谱分析的发展前景	167
参考文献	169
第6章 激光激发原子荧光光谱分析法	171
6.1 概述	171
6.2 激光光源	173
6.2.1 激光	173
6.2.2 染料激光器	175
6.2.3 二极管激光器	176
6.2.4 OPO 激光器	177
6.3 原子化器	178
6.3.1 电热原子化器 (ETA)	178
6.3.2 辉光放电等离子体 (GD)	181
6.3.3 直流等离子体 (DCP)	181
6.3.4 激光诱导等离子体 (LIP)	181
6.3.5 火焰原子化器	182
6.3.6 电感耦合等离子体 (ICP)	183
6.3.7 微波诱导等离子体 (MIP)	184
6.4 光学集光系统和检测系统	184
6.4.1 光学集光系统	184
6.4.2 检测系统	184
6.4.3 背景校正技术	185
6.5 分析应用	187
参考文献	187
第7章 X射线荧光光谱分析	189
7.1 X射线荧光分析基本原理	189
7.1.1 X射线与物质的相互作用	189
7.1.2 特征X射线的产生与特性	191
7.1.3 X射线荧光光谱分析原理	193
7.2 激发源	193
7.2.1 常规X射线光管	193
7.2.2 光管特性	195
7.2.3 单色激发与选择激发	196
7.3 探测器	197
7.3.1 波长色散探测器	197

7.3.2 能量探测器	200
7.4 X 荧光光谱仪	203
7.4.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪	203
7.4.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪	207
7.5 X 射线荧光定性与定量分析方法	208
7.5.1 定性分析	209
7.5.2 定量分析	209
7.6 应用	211
参考文献	212
第 8 章 原子荧光光谱分析的干扰及其消除	214
8.1 概述	214
8.2 光谱干扰及其消除	215
8.2.1 谱线重叠干扰	215
8.2.2 分子荧光干扰	216
8.2.3 散射光干扰	220
8.3 化学干扰及其消除方法	222
8.4 物理干扰及其消除	226
8.5 荧光猝灭干扰	227
8.6 氢化物发生-原子荧光光谱法中的干扰及消除	229
8.6.1 干扰的分类和判别	229
8.6.2 液相干扰	229
8.6.3 气相干扰	232
8.7 原子荧光光谱法与其他原子光谱法的干扰效应比较	233
参考文献	234
第 9 章 形态分析中的原子荧光光谱分析技术	239
9.1 概述	239
9.2 金属化合物的分类	241
9.2.1 生物合成分子	241
9.2.2 氨基酸、寡和多肽(蛋白质)与金属的络合物	241
9.2.3 核碱、寡核苷酸和多核苷酸、核苷与金属的络合物	241
9.2.4 生物合成的大杂环整合剂与金属的配合物	241
9.2.5 多糖、糖蛋白等生物大分子与金属的配合物	241
9.2.6 外源性金属化合物(金属有机药物)	242
9.3 原子荧光联用技术实现形态分析	242

9.3.1 概述	242
9.3.2 气相色谱与 AFS 联用	244
9.3.3 液相色谱与 AFS 联用	246
9.3.4 毛细管电泳与 AFS 联用	256
9.4 原子荧光形态分析的应用	259
9.4.1 海产品中无机砷的测量	259
9.4.2 原子荧光形态分析用于蛋白质分析	261
参考文献	263

第 1 章 绪 论

原子荧光光谱法 (atomic fluorescence spectrometry, AFS) 是一种基于测量分析物气态自由原子吸收辐射被激发后去激发所发射的特征谱线强度进行定量分析的痕量元素分析方法。作为原子光谱分析法的一个重要分支,原子荧光光谱分析法历经 40 余年的不断完善和发展,现已成为分析实验室中无机元素分析最为有效的常规分析技术之一,在地质、冶金、环境科学、生命科学、食品卫生、材料科学等众多学科领域和工业生产部门得到广泛的应用。

1.1 原子荧光光谱分析法的历史回顾

早在 150 年前, Kirchhoff 在研究太阳光谱时就开始了原子荧光理论的研究。但直到 1902 年, Wood 等^[1]才首次在丙烷-空气火焰中观察到 Na 589.0nm 的原子荧光。随后,有关原子荧光基础研究的报道日益增多。如 1912 年, Wood 等^[2]用石英汞弧灯照射汞蒸气,观察到了 Hg 253.7nm 的荧光发射。1924 年, Nichols 和 Howes^[3,4]首先观察到火焰中钙、锶、钡、锂和钠原子的荧光。Terenin^[5,6]研究了镉、铊、铅、铋、砷和铈的原子荧光。文献 [7] 报道了本生火焰中铊、汞、镁、铜、银、镉和钠的原子荧光等。值得一提的是, 1956 年, Alkemade 等^[8]在使用原子荧光研究火焰中的基本物理和化学过程时取得了重大进展,并在 1962 年召开的第十次国际光谱学会议上介绍了自行设计的测量原子荧光量子效率的装置,同时预言原子荧光可在分析化学中得到应用^[9]。这一研究成果为后来的原子荧光光谱分析法奠定了坚实的基础。

1964 年, Winefordner^[10]提出火焰原子荧光光谱法可作为一种新的化学分析方法,并导出了有关原子荧光光谱分析的基本方程

式, 同年发表了原子荧光法测定 Zn、Cd、Hg 的论文。从此开创了火焰原子荧光光谱分析方法。随后, 原子荧光光谱法进入了一个快速发展的时期。特别是美国佛罗里达州立大学的 Winefordner 教授小组和英国伦敦帝国学院的 West 教授小组在此方面进行了广泛的研究和改进, 极大地推动了原子荧光光谱法的进步和发展, 为此做出了巨大的贡献。

在火焰原子荧光光谱法发展的初期, 所使用的激发光源为金属蒸气放电灯^[11~14]和高压氙弧灯^[15,16], 限于当时激发光源的强度和原子化器的效率以及检测系统的技术水平, 除一些易蒸发的元素, 如镉、锌、汞等有很好的检出限外, 大多数元素难以得到令人满意的检出水平, 因此这一方法当时并未引起人们的广泛重视。

20 世纪 60 年代末到 70 年代初, 无极放电灯和空心阴极灯作为激发光源开始在原子荧光分析中应用。作为一种较为理想的原子荧光激发光源, 采用微波激发的无极放电灯^[17~20]在原子荧光光谱法的发展历程中起过非常重要的作用, 在很长的一段时期内是原子荧光光谱法的主要激发光源。虽然标准空心阴极灯因其发射的强度较低而不适合作为原子荧光的激发光源, 但改进后的屏蔽式小孔空心阴极灯在原子荧光分析中曾得到应用^[21,22], 大约有 15 种元素达到了 $1\mu\text{g/mL}$ 或更低的检出限。特别是采用短脉冲电源供电的屏蔽式空心阴极灯, 除了使信噪比得到显著改善外, 还发现具有快速预热和寿命较长等优点, 并可应用于多元素的荧光分析^[23~25]。同时, Sullivan 和 Walsh 设计的高强度空心阴极灯也被用于激发许多元素的原子荧光并获得了显著的效果^[26~29]。而 Löwe 设计的高强度空心阴极灯^[30]获得了比 Sullivan-Walsh 灯强得多的共振发射线, 进一步改善了测定的检出限。迄今为止, 高强度空心阴极灯仍是原子荧光光谱法中最主要的激发光源。

1969 年, Hussen 和 Nickless^[31]首次应用电感耦合等离子体 (ICP) 作为激发光源。但由于采用火焰作为原子化器, 其检出限并不理想, 故这一最初的研究工作并没有给人们留下深刻的印象。但随后的进一步研究表明, 由于 ICP 光源具有强度高、稳定性好、谱线丰富、可进行多元素同时分析等特点, 从而得到广泛的应用。

1971年,激光作为原子荧光的激发光源被应用^[32~34]。由于激光发射的谱线强度大,单色性好,波长可调,是一种极为理想的原子荧光光源,具有很高的应用前景,但当时这种激光器的价格昂贵,限制了在实际分析中的应用。

同期,为克服火焰原子化器所存在的固有缺陷,无火焰原子化器在原子荧光光谱法中的应用研究受到人们的高度重视。1967年, Svoboda^[35]首先尝试观察由石墨坩锅中挥发出来的蒸气的原子荧光,虽未获得成功,但起到了很好的引导作用。随后, Massmann^[36,37]介绍了一种原子荧光光谱分析用的石墨炉装置。其他无火焰原子化器,如碳丝或碳棒^[38,39]、金属环或金属炉^[40,41]原子化器等在原子荧光分析中的应用也有一些报道并商品化。

1976年, Montaser 和 Fassel^[42]首次采用电感耦合等离子体(ICP)作为原子化器,以无极放电灯为激发源,成功应用于镉、汞和锌的原子荧光测定。

从此以后,各种光源和原子化器的交叉组合研究日益增多,激光-ICP^[43,44]、激光-石墨炉^[45]、ICP-ICP^[46~48]、ICP-石墨炉^[49]、高强度空心阴极灯-ICP^[50]等技术的应用给原子荧光光谱分析注入了新的生命力,使原子荧光分析技术取得了很大的发展。特别是ICP-石墨炉的组合,使某些元素的实际测定的检出限可达到 10^6 个原子^[51],个别元素(如铅)的检出限已达到 $6\sim 400$ 个原子^[52]。利用这一技术中激光饱和激发和非共振荧光检测相结合的原理,采用特定的实验条件所作的探索已展现了进行单原子检测的可能^[53]。

1974年, Tsujiu 和 Kuga^[54]首次将氢化物发生(HG)与原子荧光光谱法相结合,在酸性体系中加入锌作还原剂产生砷化氢,并成功地用于原子荧光法测定。随后 Thompson^[55]用 NaBH_4 代替锌,并用氩氢火焰进行原子化,碘化物无电极灯作光源,测定了砷、锑、铋、锗、锡、铅、硒、碲等氢化元素。在此基础上,又建立了蒸气发生测定镉的原子荧光分析方法^[56,57]。这些工作为氢化物发生-原子荧光光谱法的发展奠定了良好的基础。

20世纪80年代前后,为了满足环境科学、生命科学等研究领域对元素形态信息的需要,色谱-原子荧光光谱联用技术受到分析