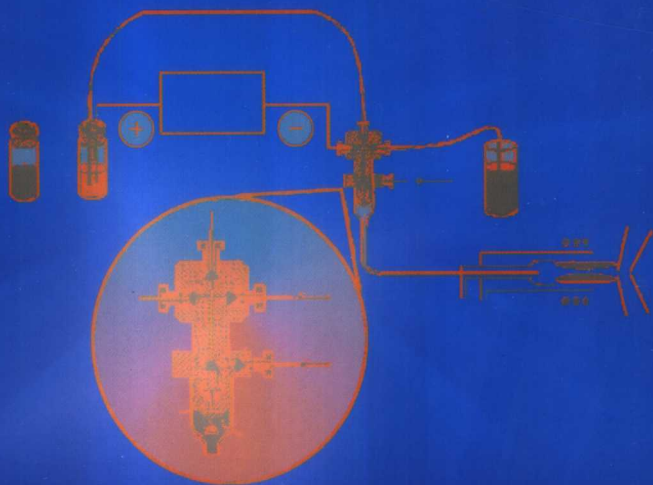


原子光谱分析技术丛书

原子光谱 联用技术

● 严秀平 尹学博 余莉萍 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

原子光谱分析技术丛书

原子光谱联用技术

严秀平 尹学博 余莉萍 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

原子光谱联用技术/严秀平,尹学博,余莉萍编著.
北京:化学工业出版社,2005.3
(原子光谱分析技术丛书)
ISBN 7-5025-6732-1

I. 原… II. ①严…②尹…③余… III. 原子光谱-光谱分析 IV. O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 017398 号

原子光谱分析技术丛书

原子光谱联用技术

严秀平 尹学博 余莉萍 编著

责任编辑:杜进祥

文字编辑:刘志茹

责任校对:王素芹

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7 $\frac{1}{4}$ 字数 200 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6732-1/O·103

定 价:20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

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》	郭旭明
《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?*”● “*Analytical Spectroscopy: Are there any stones unturned?*”● “*Atomic Spectroscopy: A dying horse?*”● 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

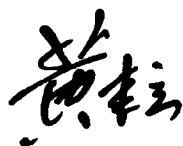
● G. Hieftje. Guest Editorial. *Appl. Spectrosc.* 2000, 54 (3), 88A~89A

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

● 黄本立. 大会报告. *Analytical China 2002 International Symposium*. Shanghai: Sept, 2002

青”三结合，撰写了这套《原子光谱分析技术丛书》，真是可喜可贺。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》（郭旭明），《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》●、《X射线荧光光谱分析》●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

● 该书已纳入我社《质谱技术丛书》，由邵宏翔主编，即将出版。——出版者注

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

前 言

原子光谱分析技术是目前痕量元素分析的强有力工具，已在材料科学、环境科学、地球科学、生命科学、商品检验等各行各业得到了广泛的应用。然而，越来越多的研究表明，元素的毒性、生物可利用性（bioavailability）、迁移性（mobility）和再迁移性（remobility）与元素的化学形态息息相关。因此，传统的仅以元素总量为依据的研究方法已不能满足现代科学发展的需要。痕（微）量元素的化学形态信息在环境科学、生物医学、中医药学、食品科学、营养学、微量元素医学以及商品中有毒元素限量的新标准等研究领域起着非常重要的作用。发展简便、经济、快速、高灵敏度和高选择性的痕（微）量元素形态分析技术和方法，对于进一步研究痕（微）量元素在环境和生物体中的迁移和转化机理、微量元素与人类健康的关系以及制订商品中有毒元素限量的新标准都具有非常重要的意义。

由于原子光谱分析技术只能应用于样品中元素的总含量测定，因此仅仅依靠原子光谱分析技术已不能解决环境、生物、中草药和食品样品等复杂基体中痕量元素的存在形态及其含量的分析。由于环境、生物、中草药和食品样品中基体的复杂性和元素形态的超痕量性，因而高效分离技术与高灵敏的元素选择性检测技术的联用是解决复杂基体中痕量元素形态分析的重要途径。原子光谱分析技术与色谱和毛细管电泳分离技术的联用正是由于环境科学和生命科学等研究的需要而迅速发展起来的。

本书从原子光谱联用技术的发展思路、接口设计和分析应用等方面介绍了气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、毛细管电泳、流动注射与原子吸收光谱、原子发射光谱、原子荧光光谱和等

离子体质谱分析的联用技术。

本书共分 6 章，各章撰写人分别为：第 1 章，严秀平；第 2 章，余莉萍、严秀平；第 3 章，尹学博、严秀平；第 4 章，尹学博；第 5 章，尹学博、严秀平；第 6 章，严秀平、余莉萍、李妍、南晶。全书由严秀平负责统稿。

作者在撰写本书过程中，引用了国内外大量公开发表的资料，在此向文献的原著者表示感谢。本书能顺利出版，要感谢化学工业出版社的支持和责任编辑为本书的出版所付出的辛勤劳动。书中所涉及的一些研究成果得到了国家杰出青年科学基金(20025516)、国家自然科学基金面上基金(20275019、20475028)、国家重点基础研究发展计划(2003CB415001)、国家科技攻关计划(2002BA906A28-2)、教育部优秀青年教师资助计划以及南开大学 985 项目的资助。本课题组的江焱、江冬青和刘礼文老师对这些研究成果做出了重要贡献，李峰、王军霞和王冬冬同学参加了部分书稿的校对，谨此表示衷心感谢。

由于作者学识和水平所限，书中不足和不妥之处在所难免，敬请专家与读者批评指正。

严秀平

2004 年 12 月于南开园

内 容 提 要

本书是《原子光谱分析技术丛书》中的一本。

本书系统扼要地介绍各种原子光谱分析联用技术，重点放在接口技术及分析应用上。全书共分 6 章，分别介绍了气相色谱、高效液相色谱、超临界流体色谱、毛细管电泳、流动注射与原子吸收光谱、原子发射光谱、原子荧光光谱和等离子体质谱分析的联用技术。

本书可供从事环境分析、生物分析、商品检验、食品安全以及中草药分析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专业师生的教学参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 原子光谱联用技术的必要性和重要性	1
1.2 原子光谱联用技术概述	2
1.2.1 分离技术	2
1.2.2 检测技术	8
1.2.3 接口技术	11
1.3 原子光谱联用技术的应用	12
参考文献	13
第 2 章 气相色谱-原子光谱联用技术	18
2.1 引言	18
2.2 GC-AAS 联用技术	18
2.2.1 GC-AAS 联用接口设计基本原则	19
2.2.2 GC-FAAS 联用技术	21
2.2.3 GC-电热石英管炉 AAS 联用技术	26
2.2.4 GC-ETAAS 联用技术	30
2.2.5 GC 与汞分析仪联用	34
2.3 GC-AES 联用技术	35
2.3.1 GC 与火焰 AES 联用(GC-FAES)	35
2.3.2 GC 与等离子体 AES 联用	36
2.4 GC-AFS 联用技术	50
2.5 GC-ICP-MS 联用技术	54
2.5.1 GC-ICP-MS 接口	56
2.5.2 GC-ICP-MS 联用技术中的 GC 系统	65
2.6 GC 与原子光/质谱联用技术的分析应用	69
参考文献	78
第 3 章 高效液相色谱-原子光谱联用技术	91
3.1 引言	91
3.2 HPLC-AAS 联用技术	91

3.2.1 HPLC-FAAS 联用技术	91
3.2.2 HPLC-ETAAS 联用技术	97
3.3 HPLC-AFS 联用技术	106
3.3.1 HPLC-FAFS 联用技术	106
3.3.2 HPLC-VSG-AFS 联用技术	107
3.4 HPLC-AES 联用技术	111
3.4.1 HPLC-ICP-AES 联用技术	112
3.4.2 HPLC-MIP-AES 联用技术	121
3.5 HPLC-ICP-MS 联用技术	122
3.5.1 分离条件的选择	122
3.5.2 雾化器	124
3.5.3 喷雾技术和 VSG 接口	131
3.5.4 高分辨 ICP-MS 作为 HPLC 的检测器	133
3.5.5 HPLC-ICP-MS 中的定量模式	134
参考文献	135
第 4 章 超临界流体色谱-原子光谱联用技术	145
4.1 引言	145
4.2 SFC-AES 联用技术	147
4.2.1 SFC-MIP-AES 联用技术	147
4.2.2 SFC-MPT-AES 联用技术	148
4.2.3 SFC-ICP-AES 联用技术	149
4.3 SFC-ICP-MS 联用技术	152
4.4 SFC-AFS 联用技术	154
4.5 超临界流体色谱-原子光(质)谱联用技术的实际应用	156
参考文献	157
第 5 章 毛细管电泳-原子光谱联用技术	159
5.1 引言	159
5.2 CE-ICP-MS 联用技术	160
5.2.1 CE-ICP-MS 接口设计基本原则	160
5.2.2 鞘流接口	161
5.2.3 无鞘流接口	163
5.2.4 挥发性物种发生接口	163
5.2.5 雾化器和雾化室	165
5.2.6 其他因素	169
5.3 CE-ICP-AES 联用技术	169

5.4 CE-AFS联用技术	171
5.5 毛细管电泳联用技术用于形态分析	175
参考文献	180
第6章 流动注射-原子光谱联用技术	184
6.1 引言	184
6.2 FI在线预富集原子光谱联用新技术	185
6.2.1 FI在线KR吸附预富集原子光谱联用技术	185
6.2.2 FI在线置换吸附预富集原子光谱联用技术	195
6.2.3 FI在线胶束媒介萃取预富集-原子光谱分析联用技术	201
6.3 FI在线微波辅助消解/萃取-原子光谱联用技术	206
6.3.1 FI在线微波辅助消解-原子光谱联用技术	207
6.3.2 FI在线微波辅助萃取-原子光谱联用技术	210
6.4 FI在线样品预处理-原子光谱联用技术在形态分析中的应用	213
6.4.1 KR吸附预富集FI原子光谱联用技术在形态分析中的应用	217
6.4.2 FI在线微波样品预处理-原子光谱联用技术在形态分析中的 应用	218
6.4.3 FI在线共沉淀预富集-原子光谱联用技术在形态分析中的 应用	219
参考文献	219

第 1 章 绪 论

1.1 原子光谱联用技术的必要性和重要性

原子光谱联用技术是为了满足环境科学和生命科学等研究领域对元素形态信息的需要而迅速发展起来的。形态分析 (speciation analysis) 是指对元素在体系或样品中存在的特定的化学形式 (如同位素组成、电子态或氧化态、配位化合物或分子结构) 及其分布进行定性和/或定量的过程^[1]。越来越多的研究表明, 元素的毒性、生物可利用性 (bioavailability) 和迁移性 (mobility) 与元素的化学形态密切相关。因此, 传统的仅以元素总量为依据的研究方法已不能满足现代科学发展的需要^[2], 痕 (微) 量元素的化学形态信息在环境科学、生物医学、中医药学、食品科学、营养学、微量元素医学以及商品中有毒元素限量的新标准等研究领域中起着非常重要的作用。

原子光谱分析技术, 特别是近年来发展起来的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 技术^[3], 是目前痕量元素分析的强有力工具。然而, 原子光谱分析技术只能应用于样品中元素的总量测定。因此, 仅仅依靠原子光谱分析技术已难以解决环境、生物、中草药和食品等复杂基体中痕量元素的存在形态及其含量的分析。

色谱分离模式多种多样, 适用范围广, 是解决复杂体系中混合物分离分析的高效手段。近年来发展起来的毛细管电泳 (CE) 技术^[4], 由于具有分离效率高、快速、样品和试剂消耗量少以及对不同物种之间平衡扰动较小等优点, 成为一种很有吸引力的形态分离技术^[5]。毛细管电色谱 (CEC) 集 CE 和液相色谱的优点于一体, 是复杂体系中混合物分离最有潜力的技术之一^[6]。但是, 色谱和毛

细管电泳中的常规商品化检测器（如紫外检测器和荧光检测器）应用于形态分析时具有检出限高、元素选择性差，易受共保留或共迁移物种干扰等缺点。此外，环境和生物体系中许多重要的金属、类金属物种紫外吸收差，本身没有荧光，因此必须进行柱前衍生化。

将原子光谱分析技术与色谱和毛细管电泳技术联用，充分利用前者的高灵敏度和高选择性以及后者的高分离性能的优点，实现优势互补，是解决复杂基体（环境、生物样品、中草药、食品等）中痕量元素形态分析的重要途径。

1.2 原子光谱联用技术概述

原子光谱联用技术主要由分离、检测和接口三大部分构成。下面分别对原子光谱联用技术中这三大关键技术作一概述。

1.2.1 分离技术

原子光谱联用技术中所涉及的分离技术主要有气相色谱、液相色谱、超临界流体色谱、毛细管电泳和流动注射技术。这些分离技术各有所长，已经被广泛地应用于原子光谱联用技术的研究中。

(1) 气相色谱法 (GC) GC 是一种以气体为流动相，利用混合物中各组分与固定相之间相互作用能力的差异进行分离分析的柱色谱法。根据固定相的物理状态，它又分为气-液色谱法和气-固色谱法。常用于 GC 的色谱柱有填充柱和毛细管柱。GC 具有原理简单、操作方便、分离效率高、分析速度快以及样品用量少等优点，被广泛地应用于气体和易挥发或可转化为易挥发物的液体和固体样品的分离分析。气体和易挥发物质可直接进样分析，而挥发性低和热稳定性差（易分解）的物质需制成挥发性大和热稳定性高的衍生物后才能分析。

填充柱气相色谱由于分析物在柱上的高度分散导致分辨率不如毛细管气相色谱。后者在分离挥发性化合物，如 Me_4Sn 或 Me_2Hg 时可避免溶剂干扰，但因进样少而灵敏度下降。近年来提出的阵列毛细管气相色谱技术^[7]克服了两者的缺点，并且仍然保持了各自的

优点。

许多有机金属化合物，如二甲基汞、四烷基铅等具有挥发性，可用气相色谱直接分离。离子型有机金属化合物因挥发性差需要转化成易挥发的衍生物后才能进行气相色谱分离。常用的衍生方法是氯化物发生和烷基化反应法。衍生过程可以在柱上进行，也可以离柱进行。尽管有时需要衍生化，气相色谱仍广泛用于许多有机金属及类金属化合物的分离。填充柱、毛细管柱、大孔径柱和阵列毛细管气相色谱技术都已与原子光谱分析技术联用应用于形态分析^[7~11]。

有关 GC 与原子光谱联用技术及其分析应用，请阅读本书第 2 章，进一步阅读可参考文献 [8~21]。

(2) 高效液相色谱法 (HPLC) HPLC 是以液体为流动相，利用混合物中各组分与固定相和流动相之间相互作用能力的差异进行分离分析的现代柱色谱法。与 GC 相比，HPLC 最大的优点是无需衍生，在常温下就可直接分离混合物，并且简单快速。此外，固定相和流动相种类多，可供选择的参数多，可使金属配位化合物、有机金属、有机类金属得到更好地分离。至今，人们已经应用各种 HPLC 分离模式，如反相 HPLC (RP-HPLC)、离子交换色谱 (IEC)、体积排阻色谱 (SEC) 以及离子对反相色谱 (IP-RPLC) 与原子光谱分析技术联用^[20~22]。

① RP-HPLC RP-HPLC 利用极性较流动相弱的固定相来分离分析物。保留机制是基于分析物的憎水性。RP-HPLC 的应用范围广，对不同形态的分辨率高，用多种的流动相可以提供分离的多样性。方法的另一优点是重复性好。但是，在实际工作中有时会发现固定相还有离子交换性质，如在 $\text{pH} > 4$ 时碱性分析物在柱上的吸附力很强^[23]。一般应用两种不同的淋洗液，其中至少有一种含有相当量的有机改进剂。淋洗生物分子需要用有机溶剂，还经常需要用酸。有机溶剂和酸很容易改变形态如蛋白-金属配位化合物。蛋白质被打开后，释放的金属即与其他配合剂结合，导致形态改变。所以，RP-HPLC 适用于分离以共价键结合的金属配位化合

物，但不适用于不稳定的金属配位化合物。

② SEC SEC是按溶质分子的大小来分离的，其优点是：未知分子质量的样品在末端时间或在此之前淋出，因而可以预测色谱运行的终点；未知物的分子质量可以用校正的色谱系统来表征；由于SEC是一种比较温和的分离技术，因而通常不会引起元素形态的丢失，故适用于不稳定或与金属配合较弱的生物大分子^[24,25]。SEC的缺点是容量有限，仅能分离分子大小不同且不能吸附在柱上的分析物，并且常不能分辨多组分样品。此外，有些化合物的保留时间会迁移至淋洗体积的末端以外^[26]，有时还会产生吸附效应和憎水效应^[27]。这些现象均会导致化学形态的转变和破坏^[26~28]。

③ IEC 与SEC相比，IEC最主要的优点是分离效率高和应用范围广^[29]。IEC分离过程是基于带电溶质离子与固定相的反电荷表面的交换平衡。溶质离子与流动相中的等电荷离子竞争固定相上的反离子。这种竞争决定了离子的相对保留时间，它依赖于流动相的pH值、离子强度和离子交换剂的性质。淋洗液中如含有高浓度的盐类也会影响与ICP-MS的接口。此外不稳定的金属-蛋白配位化合物中的金属会被缓冲液中的金属所代替^[24,28]。所以，IEC常用于分离以共价键结合的硒氨基酸或砷化合物^[21,30~33]。

④ IP-RPLC 在分离带电的极性分析物时需要用离子对试剂。固定相是标准硅烷化的硅胶填料（如C₈或C₁₈），流动相是由如磷酸盐或醋酸盐、有机改进剂（甲醇或乙腈）和离子对试剂组成的水溶液缓冲体系。离子对试剂与分析物生成的离子对保留在反相柱上。离子对试剂参与流动相中分析物与非极性固定相之间的平衡。在考虑离子对试剂时应尽量用溶于流动相的去质子的一价反离子，并对色谱柱和分析物不造成损害。用缓冲溶液控制水相的pH值和反离子的浓度以避免峰拖尾和出现多峰至关重要。与RP-HPLC相比，IP-RPLC的优点是方法的灵活性和多样性增加了，可以为一种特定的要求来“设计”分离条件。但是，方法所用的有机溶剂和酸也会影响元素的形态。离子对试剂更加重了这些问题，于是对分析物的稳定性的要求比单独使用RP-HPLC更高。

⑤ 微柱高效液相色谱 (μ -HPLC) μ -HPLC通常是指色谱柱内径为 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 的 HPLC 技术^[34,35]。与常规 HPLC 技术相比, μ -HPLC 的突出优点是: 分离效能高 (可达 15 万理论塔板数/米)、固定相和流动相节省 97% 以上以及样品消耗量减少 90%。在与 ICP-MS 联用时, μ -HPLC 的应用解决了由于常规 HPLC 流动相中的高浓度有机溶剂和盐所引起的对 ICP-MS 的不良影响 (如等离子体不稳定、采样锥和截取锥的炭和盐沉积和堵塞等)^[36,37]。

有关 HPLC 与原子光谱联用技术及其分析应用, 详见本书第 3 章, 进一步阅读可参考文献 [15~21, 38~44]。

(3) 超临界流体色谱 (SFC) SFC 是以超临界流体为流动相, 以固体或液体作固定相的分离技术, 与其他色谱相似, SFC 是基于各化合物在两相间的分配系数的不同而得到分离。所谓的超临界流体是指高于临界压力和临界温度的一种物质状态。它虽然既不是液体, 也不是气体, 但它兼具有气体和液体的某些性质, 如气体的低黏度和液体的高密度以及介于气液之间的扩散系数。从理论上讲, SFC 既可以分析气相色谱难以处理的高沸点和难挥发的样品, 又比液相色谱的柱效高和分离时间短。与 HPLC 相比, 以 CO_2 为流动相的 SFC 可有效地降低有机溶剂废弃物的排放, 同时由于 SFC 的流动相在进入等离子体前已转化为气体, SFC 可以获得几乎 100% 的传输效率。由于超临界流体的扩散系数高于液体, 因此 SFC 的色谱效率比 HPLC 更高。与 GC 相比, SFC 可以避免 GC 无法分析热不稳定化合物的问题, 并且无需衍生化。

有关 SFC 与原子光谱联用技术及其应用, 详见本书第 4 章, 进一步阅读可参考文献 [45]。

(4) 毛细管电泳 (CE) CE 是近年来发展最快的分离分析技术之一^[46]。CE 是指以高压电场为驱动力, 以毛细管为分离通道, 依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的现代液相微分离技术。CE 除了比色谱法具有更高的分离效率、更快的分析速度、更少的试剂和样品消耗量以及同样广泛的应用等优点外, 其仪器结构也比较简单。