

原子光谱/质谱同时测量仪器系统研制

蒋小明¹, 李凯^{1,2}, 张梦¹, 李成辉¹, 侯贤灯^{1,3}

(1.四川大学 分析测试中心, 四川 成都 610064; 2.四川大学 考古科学中心, 四川 成都 610064; 3.四川大学 化学学院, 四川 成都 610064)

摘要: 原子光谱(吸收、发射和荧光)与原子质谱是痕量元素分析最重要、最成熟的手段之一;但现有原子光谱仪均为单一参数/物理量测量,一次只能获得其中一种信号。而面对日益复杂的样品、多样的分析需求,有时单一功能模式的仪器已显得力不从心,需要多样化的创新性技术以适应新的发展。因此,从原子光谱的分析原理和仪器结构出发,构建了原子光谱、质谱同时测量仪器系统,通过光路设计、电路调控、同步时序等策略,实现了一次进样获得全面光谱信息;在此基础上,增强现有仪器的定性/定量分析性能,并开发原子光谱仪器在光谱表征与原位过程监测领域的新功能和新应用。

关键词: 原子光谱; 原子质谱; 同时测量; 等离子体

Development of Simultaneous Measurement System of Atomic Spectrometry and Mass Spectrometry

JIANG Xiaoming¹, LI Kai^{1,2}, ZHANG Meng¹, LI Chenghui¹, HOU Xiandeng^{1,3}

(1. Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Center for Archaeological Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Atomic (absorption, emission and fluorescence) spectrometry and mass spectrometry are the most important and mature methods for trace elemental analysis. However, the current instruments are typically limited to single-parameter measurement, with only one type of signals obtained for one sample. It is hard to meet the needs of increasingly complex samples and diversified analysis in some cases. Therefore, based on the analytical principle and instrumental structure of atomic spectrometry, an instrumental system for simultaneous measurement of atomic spectrometry and mass spectrometry was constructed, and comprehensive spectral information could be obtained with one sample introduction through the designed strategies of optical path,

circuit and synchronous timing. It was subsequently utilized to enhance the qualitative/quantitative performance of current instruments, and develop new functions and applications of atomic spectrometric instruments in spectral characterization and in situ process monitoring.

Keywords: Atomic Spectrometry; Mass Spectrometry; Simultaneous Measurements; Plasma.

1 研究背景和意义

原子光谱分析法包括原子吸收、发射、荧光光谱和原子质谱分析法，是元素分析的首选方法，因其诸多优点，被广泛应用于痕量元素、元素形态及金属组学等分析中，在地质、环境、食品、生物分析等诸多领域发挥着重要作用[1,2]。虽然其仪器原理结构、应用方法与标准均已比较成熟，但传统仪器仍主要局限于单一参数/物理量测量模式的元素定性/定量分析，即只能一次获取原子吸收、发射或荧光光谱信号中的一种；即使有少部分仪器集成其中两种功能，也需要切换功能后再使用，无法通过一次进样一次性获得两种及以上的原子光谱信息。然而，随着分析样品的日益复杂、分析对象的需求日趋多样化，这样单一功能模式的仪器有时已显得力不从心，需要开发多样化的创新性技术以适应新的发展需求。而多参数同时测量模式的仪器可以一次获得更多维度的信息，从而为仪器性能提升、新功能开发以及新应用领域的拓展提供基础[3]。

根据原子光谱的分析原理，待测元素需在原子化器/激发源/离子化源中：原子化为基态自由原子，进行原子吸收光谱测量；或进一步吸收能量变为激发态，在去激发过程中测量原子发射光谱或荧光光谱；如果原子被电离，则可进行原子质谱的测量。因此，在一个原子化器/激发源/离子化源中，可能同时存在基态、激发态、离子态原子，这为原子光谱和质谱的同时测量提供了理论基础[4]。另外，从仪器结构来看，虽有差异，但存在一定的共性：比如均有原子化器/激发源/离子化源、分光系统/质量分析器、光/电检测器；这为它们的同时测量提供了技术可行性[3,5]。基于此，研制了原子光谱/质谱同时测量仪器系统，实现了一次进样获得全面的光谱数据，提高了仪器的分析性能，为复杂样品分析提供新策略；并进一步开发原子光谱仪器的新功能和新应用。

2 原子光谱/质谱同时测量仪器系统

2.1 同时测量仪器系统的构建

为了同时满足原子光谱和原子质谱的检测光路要求，先在电感耦合等离子体质谱仪的等离子体源处增加原子光谱的测量部件，所构建原子光谱/质谱同时测量仪器系统的示意图如

图 1 所示，光谱和质谱功能可同时工作，亦可独立工作。原子光谱检测光路主要包括：光源、快门、透镜、检测器；在共用一个光谱检测器的情况下，通过快门控制来满足原子吸收和原子发射光谱测量对光路的需求。快门关闭时，采集原子发射光谱信号；快门打开时，采集原子吸收光谱信号（但此时光路中的原子发射光谱信号仍然存在，因此采集到的原子吸收光谱信号中同时包含了原子发射光谱信息，必须进行后续校正才能获得准确的原子吸收光谱响应）。图 1 中的所有操作部件单元均由一个集总控制模块进行协调控制，完成包括：光源驱动与调制、快门开关、检测器信号采集，以及它们之间的同步工作时序等。图 1 所示仪器系统的被测量单元，可根据需要更换为其它原子化器/激发源/离子化源，或需要研究的反应过程体系。

在所构建的仪器系统上，原子质谱的检测连续进行，原子光谱检测的时序如下：快门一关一开为一个光谱检测周期；在快门关闭期间，获得纯净的原子发射光谱信号强度；在快门打开期间，获得包含有原子发射光谱信号的原子吸收光谱信号强度，需要扣除原子发射光谱信号（快门关闭期间所获得的信号值），从而得到纯净的原子吸收光谱信号强度。快门关闭和打开时间一致，合并为一个测量周期，周期长短可根据需要调整，一次完整的测量（进样）过程包括多个测量周期，最终可以获得发射光谱和吸收光谱交替的原始数据，通过前述方法进行提取、校正，获得最终的原子发射和吸收光谱信号。

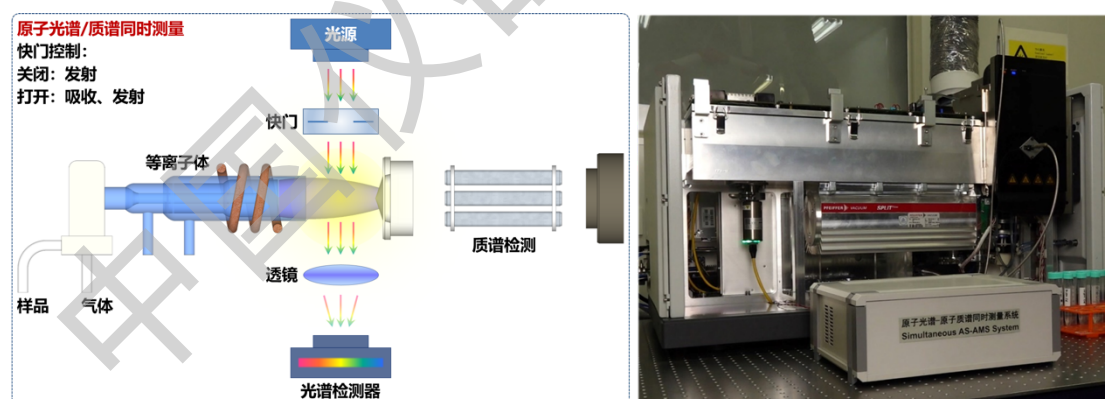


图 1 原子光谱/质谱同时测量仪器系统示意图及其照片

2.2 仪器系统功能与性能

基于研制的原子光谱/质谱同时测量仪器系统，可同时获得全面的光/质谱数据：原子吸收光谱、原子发射光谱和原子质谱，通过它们之间的相互校正与组合，可获得增强的性能与扩展的功能，包括但不限于：1) 根据待测元素特性选择合适的分析方法（光谱或质谱）；并在复杂样品分析中，通过光谱测量避免同位素质谱干扰，或者通过质谱测量避免光谱重叠

干扰。2) 获得更宽的线性范围, 从而适应更宽的可测量样品的浓度范围, 以解决微量、珍贵样品分析中的多元素、宽浓度范围分析的难题。3) 校正原子吸收光谱测量中一直存在的发射光谱干扰问题, 从而获得更加准确的原子吸收光谱响应, 精确定量。4) 通过全面光谱数据的获取, 可更好地理解包括原子化器、激发源、离子化源, 以及一些过程体系的工作过程、机理等; 从而发现一些新现象或新规律, 助力解决比如非平衡放电等离子体过程、催化反应体系、大气反应过程中的关键科学问题。

3 结论

从原子光谱/质谱的分析原理和仪器结构出发, 总结共性与差异, 实现了原子光谱和质谱的同时测量, 并构建了仪器系统。通过一次进样获得全面的光谱数据, 为增强现有原子光谱仪器的分析性能提供了基础, 包括: 实现不同测量方法参数之间的相互校正, 获得更加真实、准确的测量结果; 通过不同测量方法参数之间的相互组合, 扩大线性范围、降低检出限; 从而为复杂样品、微量珍贵样品分析提供新策略。同时, 在全面光谱数据获取的基础上, 可望为原子化/激发过程机理、等离子体过程、化学反应机理、大气化学反应的研究等提供原子层面的实验数据支撑; 进一步发现新现象、揭示新规律, 开发其光谱表征与过程原位监测新功能与新应用, 推动国产原子光/质谱分析仪器的新发展。

参考文献:

- [1] Li Y, Yan X P, Jiang Y. Interfacing capillary electrophoresis and electrothermal atomic absorption spectroscopy to study metal speciation and metal-biomolecule interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2005, 44(39), 6387-6391.
- [2] Peng H Y, Hu B, Liu Q Q, et al. Methylated Phenylarsenical Metabolites Discovered in Chicken Liver [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2017, 56(24), 6773-6777.
- [3] Deng Y J, Wu X, Tian Y F, et al. Sharing One ICP Source for Simultaneous Elemental Analysis by ICP-MS/OES: Some Unique Instrumental Capabilities [J]. *Microchem. J.* 2017, 132, 401-405.
- [4] Evans E, Pisonero J, Smith C, et al. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques [J]. *J. Anal. At. Spectrom.* 2024, 39(5), 1188-1211.

- [5] Lin T, Hu J, Deng Y J, et al. A Simultaneous Atomic Absorption and Emission Spectrometer with Dielectric Barrier Discharge for Atomization and Excitation [J]. J. Anal. At. Spectrom. 2022, 37(11), 2294-2299.

中国仪器仪表学会