

中国原子光谱技术及应用发展近况

杭乐, 徐周毅, 杭纬*, 黄本立*

厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 原子光谱(atomic spectrometry, AS)技术作为分析领域一个重要的组成部分,是尖端科学快速发展的助推器。随着国家对高新技术的愈加重视,国内的分析检测技术也在飞速发展,原子光谱技术的发展则成为了极其重要的推动力。对中国原子光谱近4年(2015年—2018年)的研究成果与应用进展做了一个综述,内容主要分为六大部分:原子发射光谱(atomic emission spectrometry, AES)包括电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES),辉光放电发射光谱(glow discharge optical emission spectrometry, GD-OES),介质阻挡放电发射光谱(dielectric barrier discharge optical emission spectrometry, DBD-OES)和激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectrometry, LIBS);原子吸收光谱(atomic absorption spectrometry, AAS)包括火焰原子化吸收光谱(flame atomic absorption spectrometry, FAAS),石墨炉原子化吸收光谱(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)和氢化物发生原子吸收光谱(hydride generation atomic absorption spectrometry, HGAAS);原子荧光光谱(atomic fluorescence spectrometry, AFS);X射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometry, XRF);元素质谱(elemental mass spectrometry, EMS)包括电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS),辉光放电质谱(glow discharge mass spectrometry, GDMS),激光电离质谱(laser ionization mass spectrometry, LIMS)和原子探针层析成像(atom probe tomography, APT);原子光谱分析的联用技术。主要关注了各个技术及各种联用技术在仪器设备、检测方法、检测性能上的突破和创新,并简要介绍它们在电子、冶金、地质、环境、制药、食品、生命科学等多种领域中的应用。

关键词 原子光谱;技术;应用;综述;展望

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1329-11

引言

光谱法是化学分析的常用技术之一,其发展一直以来都受到国家的重视,在众多杰出科学家的带领下,中国科研工作者们取得了数量众多的科研成果。目前相关技术日趋成熟并被广泛应用于食品、环境、制药、电子和其他众多领域。

放眼国际,光谱技术的发展从未停止,反而愈加快速,我国科研工作者的工作也极大的推动了世界原子光谱技术的发展。在国际原子光谱期刊中(*J. Anal. At. Spectrom.* 和 *Spectrochim. Acta, Part B*),来自中国的文章呈增长的趋势(如图1所示),已经成为了其中的重要组成部分。为此本文对近4年的国内光谱技术进展进行简单综述,内容主要包括原子发射光谱(AES),原子吸收光谱(AAS),原子荧光光谱

(AFS),X射线荧光光谱(XRF)和原子质谱(AMS)五种原子光谱技术及其相关检测方法的创新和应用。

1 原子发射光谱

基于原子发射辐射能的多元素光谱分析技术有着相当悠久的历史。早期的激发源是火焰,成本低廉并可有效激发多种元素,但是更多的缺点使得它接近淘汰。等离子体激发源是在20世纪60年代为发射光谱分析而开发的,等离子体是由离子、电子和中性粒子组成的高能量电中性气体,相比火焰通常可以达到更高的温度并且具有更低的反应性化学环境。

1.1 电感耦合等离子体发射光谱

商业上第一台电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively

收稿日期:2019-01-22,修订日期:2019-03-20

基金项目:国家重大科研仪器研制项目(21427813)资助

作者简介:杭乐,1989年生,厦门大学化学化工学院博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: weihang@xmu.edu.cn

e-mail: xianhangle@126.com

coupled plasma emission spectrometer, ICP-AES) 在 20 世纪 70 年代中期就被引入市场, 由于突出的检测能力而迅速脱颖而出。电感耦合等离子体通常可以达到 8 000 K 的高温,

可以分析多种其他技术通常难以分析的样品, 如难熔金属或耐火氧化物等, 并且大幅提高发射光谱的灵敏度。

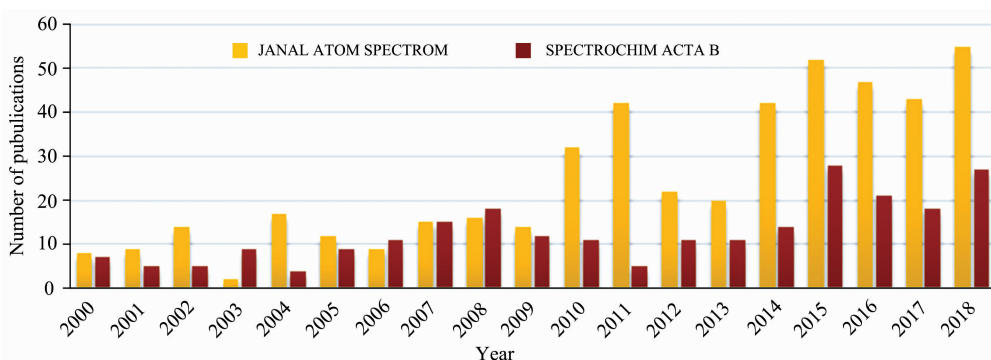


图 1 2000 年以来每年中国在 Journal of Analytical Atomic Spectrometry and Spectrochimica Acta Part B 发表的文章数目

Fig. 1 Number of publications of Chinese Papers in Journal of Analytical Atomic Spectrometry and Spectrochimica Acta Part B

在 Liu^[1]和王樊^[1] 先前成果的基础上, Zhang 等^[3] 通过水解法合成了氧化石墨烯 TiO₂ 复合物, 用重金属和稀土元素(REEs)的吸附剂作为微柱填充材料, 开发了一种在线固相萃取(SPE)与 ICP-OES 耦合的方法, 用于量化环境水和沉积物样品中的重金属和稀土元素, Cu, Pb, La, Ce, Eu, Dy 和 Yb 等目标元素的检出限(LODs)均小于 ng · mL⁻¹。Deng 等^[4] 为了理解 Pb^{II}-NaBH₄-K₃Fe(CN)₆ 体系中铅的形成, 研究了在 K₃Fe(CN)₆ 存在下在铅(II)和 NaBH₄ 反应中产生的中间产物; 通过连续流动氢化物发生(HG)ICP-OES 和 X 射线衍射光谱技术测量反应中的铅。实验结果表明, Pb 和 Pb₂[Fe(CN)₆]配合物是 Pb^{II}-NaBH₄-K₃Fe(CN)₆ 合成反应中的关键中间产物, 并基于铁氰化钾和亚铁氰化钾的增强作用, 开发了一种 HG-ICP-OES 技术, 用于分析牛奶中的铅。硼在水文地质, 环境地球化学, 矿床地球化学和海洋古气候学中起着重要作用^[5]。Ma 等^[6] 在研究中, 为了克服基质干扰, 先用树脂净化和富集硼, 洗脱后再用 ICP-OES 进行检测, 并使用正热电离质谱(P-TIMS)测定天然石膏样品的硼同位素组成; 研究表明, 不同的沉积环境具有不同的硼同位素组成, 因此石膏的硼同位素组成可能是一个很好的地层环境指标, 揭示不同成矿物质的来源^[7]。Chen 等^[8] 将离子液体-β-环糊精聚合物(ILs-β-CDCP)附着在 Fe₃O₄ 纳米颗粒上, 建立了一种磁性固相萃取(MSPE)与 ICP-OES 相结合的检测新方法, 用于水样中 Mn 的形态分析。该方法用于检测 Pb 和 Sb 等金属元素^[9]。在该研究基础上, 他们还利用 Fe₃O₄ 纳米颗粒和氧化石墨烯制备出了新型 MSPE 材料, 结合 ICP-OES 可实现对 Al, Cr, Cu 和 Pb 等离子的精确定量^[10]。

1.2 辉光放电发射光谱

辉光放电发射光谱常用于金属和合金的常规元素分析以及各种涂层的深度分析, 其分析深度范围下至几纳米上至数百微米, 可在相当宽的动态范围内实现多元素的定性定量分析。在辉光放电装置中, 待测样品在氩气氛围中充当阴极。通常该装置有高溅射速率, 多基质校准, 样品适用性高, 低运行成本等优势。

Zheng 等利用毛细管现象和溶液蒸发产生的力, 样品溶

液可以在没有泵的情况下自动引入到源中, 并通过调节采样时间控制进样量, 最终样品消耗减少了 100 多倍, 可分析诸如 Cd, Hg, Li, Na 和 K 的元素; 结合顶空固相萃取(HS-SPME)作为样品引入方法, 提高灵敏度降低功率, 实现对 Pb 和 Hg 的准确检测。Huang 等将氢化物发生法(HG), 与新设计的大气压溶液-阴极辉光放电原子发射光谱(SCGD-AES)技术相结合, 使用空心钛管作为阳极和取样口育入气体, 用于测定超痕量的 Sn, Ge 和 Se^[12]。该 HG-SCGD-AES 在不需要色谱分离的情况下实现了 Se 的检测, 显著改善了选择性和灵敏度。他们还将流动注射化学蒸汽发生(PVG)结合微型 SCGD-AES 结合, 开发了一种新方法用于 Hg 的测定和形态分析, 使 Hg 的检出限提高了 365 倍^[13]。Liu 等开发了一种高灵敏度的液体电极 GD-OES, 用于测定水溶液中的 Cd 和 Zn^[14], 与普通电解质阴极大气辉光放电(ELCAD)方法相反, 他们使用含有分析物的电解质溶液作为阳极。通过这种设计, Cd 和 Zn 的 LOD 可以提高至少一个数量级; 并结合 SCGD 和流动注射分析(FIA), 建立了一种测定高盐度盐水中主要金属元素的新方法, 成功应用于 5 个盐湖样品的分析。该方法与 ICP-AES 相比, 拥有尺寸小, 能耗低, 稳定性和重复性好等优点。有研究在先前开发的新型微等离子体发生陶瓷芯片的基础上^[15], 开发了一种新型的芯片化氮气辉光放电微等离子体装置^[16], 并应用作为光发射光谱的激发源。这种以氮气作为放电气体的检测系统可以克服惰性气体供应的限制, 具有小尺寸, 低能耗, 稳定性和重现性好等优点, 可以应用于便携式检测器中, 在现场和实时光谱检测方面有着应用潜力。Jing 等利用低温直流液体辉光放电(GD)诱导毛细管电泳(CE)过程, 结合 OES 构建了一种新型毛细管微等离子体元素分析系统(C₇-μPAS)^[17], 将采样、分离以及信号检测集成到一个模块中, 具有便携, 低功耗, 采样体积小, 几乎无污染, 高灵敏度, 低干扰等优点。此外, Leng 等开发了一种微型、低功率毛细管液体电极微等离子体发射光谱仪^[18], 用于快速测定水溶液中的金属物质。有报道^[19-20] 开发了一种新型液体阴极 GD-OES, 用于直接测定水样中的 K, Na, Mg, Ca, Cu 和 Zn 等金属元素。经过发展,

实现对 Co 和 Ni 的现场和实时监测^[21], 检测矿样中的 Cu 和 Pb^[22], 以及测定葡萄糖酸锌口服液和血液中的 Ca 和 Zn 含量^[23]。

1.3 介质阻挡放电发射光谱

介质阻挡放电是由高频高压的交流电驱动的两个电极在一个或两个电介质阻隔下形成的非平衡气体放电现象。这种放电现象具有稳定, 大气压兼容, 放电气体多样, 低功耗, 设备结构简单和易于小型化等特点, 同时可以有效地解离、激发和电离待测物, 与发射光谱法结合即迸发出了巨大的影响力, 得到的就是介质阻挡放电发射光谱。

有报道利用 DBD 中产生的非热微等离子体激发气态丙酮, 然后用 OES 进行定量^[24]; 此外, 通过 DBD 结合氦气雾化, 直接雾化水溶液中的 Cd, 进一步提高了 DBD 的雾化和激发能力, 最终实现溶液中 Cd 的精确测量^[25]。Jiang 等^[26]构建了一个基于 DBD-MES 和液相化学发光 (CL) 的二元传感器, 用于区分危险挥发性卤代烃 (VHCs)。大气压 DBD 不仅激发产生了分子发射光谱 (MES), 而且还促进了 VHC 在水溶液中的分裂反应, 诱导化学发光。每种分析物的 DBD-MES 和 CL 模式都是独立的, 两种不同的传感机制使得 MES 和 CL 通道在不同浓度都具有良好的分析性能。Luo 等^[27]为了灵敏测定水稻样品中的微量元素, 开发了双层同轴 DBD 消解反应的新样品消解方法。对比了 H₂O-DBD 消解、H₂O₂-DBD 消解和 HNO₃-DBD 消解这三种消解模式, 其中 H₂O-DBD 消解可以在不添加任何其他化学物质的情况实现样品消解, 测得的 Mg, Mn, Zn, Cd, Cr, Co 和 As 等的检出限在 0.01~0.35 ng·g⁻¹ 之间。研究中将薄膜 DBD 诱导冷蒸汽反应器和 DBD-OES 集成到一个小的聚甲基丙烯酸甲酯板中, 开发了一种环保, 低功耗, 灵敏且紧凑的 Hg 分析仪, 用于测定水样中的 Hg^[28]。与常规微等离子体发射光谱法相比, 该系统不仅拥有良好的检出限, 而且还降低了功耗, 消除了 H 的干扰并且不需要有毒或不稳定的还原剂。Wu 等^[29]设计了封闭激发/发射室以消除来自环境空气的光谱干扰, 利用 DBD-OES 进行 H₂S 的定量分析。此外他还研制了一种基于 DBD-AES 的便携式野外仪器^[30]。以 Mo 丝为基础的微型化 ETV 装置用于样品导入, 并集成到 DBD 室中, 可以实现各种元素的快速现场分析。检测浓度为 0.4 μg·L⁻¹ 的汞所需的样品量仅为 3 μL。同时, Zn, Pb, Ag, Cd, Au, Cu, Mn, Fe, Cr 和 As 等元素的检出限在 0.16~11.65 μg·L⁻¹ 之间。

1.4 激光诱导击穿光谱

激光诱导击穿光谱是一种基于激光的原子发射技术, 通过分析由激光等离子体发射的光谱信号, 实现了多元素分析。由于产生等离子体仅需要聚焦激光脉冲, LIBS 具有许多众所周知的优点, 例如几乎不需要样品前处理, 可实现多元素分析, 可分析多种形态的样品等。

样品间的重现性是 LIBS 技术商品化的关键障碍之一, 多脉冲平均可以在一定程度上提高重现性, 但是对于消除非随机噪声帮助有限。Hou 等提出了一种混合量化模型来提高 LIBS 量化的精度, 样品间重现性和准确度, 首次在实际工业要求下实现 LIBS 的定量应用^[31]。同时还建立了一个三维模

型, 用由聚焦透镜和光纤组成的收集系统评估等离子体不同位置的发射情况^[32]。有研究利用 LIBS 研究透明介质上的等离子体羽在时间和空间上的变化过程^[33], 并直接分析防晒霜中的元素含量^[34], 尤其是 TiO₂ 的浓度。还对葡萄酒中的敏感元素进行分析, 检测到数十种金属和非金属元素, 包括主要成分 (Na, Mg, K, Ca), 少量和痕量成分 (Li, B, Si, P, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb)^[35]。有报道开发了一种样品预处理方法, 专门针对基于金属沉淀和膜分离的 LIBS 技术, 可用于液体样品中 Cu, Ag, Mn 和 Cr 等实现多元素分析^[36]。对于固体样品开发了一种基于 LIBS 的表面多元素成像和分析技术, 可以获得碳质页岩中 Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na 和 K 等主要元素的分布及浓度信息^[37]。这些元素在浓度上的分布和相关性可以反映页岩矿物组成的变化, 进而得到环境的相关变化信息。此外, 还将环氧树脂胶作为粘合剂, 首次用于 LIBS 检测中粉末样品的预处理^[38]。实验结果表明, 基于环氧树脂预处理方法得到的样品具有高均匀性, 高粘结性, 高光滑度和硬度, 提高了系统的稳定性, 检测精度和信号强度。在算法方面, 借助小波包变换 (WPT) 和相关向量机 (RVM), 帮助实现定量分析^[39]。Liu 等^[40]展示了一种多点 LIBS 方法, 用于定量测量准东煤颗粒燃烧过程中气相中钠浓度, 表面温度和粒径。通过分析钠释放, 颗粒表面温度及其直径, 发现钠释放与颗粒燃烧阶段密切相关。依据试验结果提出的动力学模型所预测的三个燃煤阶段中钠释放曲线与测量值相吻合。Huang 等^[41]用 LIBS 来研究钢的力学性能。选择具有不同微观结构和老化程度的 T91 钢试样作为模型样品, 选择表面硬度作为机械性能的关键指标, 分析了发射线强度与硬度之间的相关性; 此外, 还研究了共线性变量对建立模型的影响, 证明在 CCA 和 SVR 构建的校准模型中几乎没有多重共线性问题。Wang 等^[42]将近场增强 (NFE) 技术与 LIBS 结合, 提出了一种新型的近场增强原子发射光谱 (NFE-AES) 检测方法, 利用激光照射银针尖端的近场区域实现近场增强来极大地改善横向分辨率。实验表明 NFE-AES 具有定量能力并且成功地获得了约 650 nm 直径弹坑的光谱信息; 对 SIM 卡集成电路上微图案铝线进行的 NFE-AES 成像实验, 证明该技术具有亚微米横向分辨率, 为亚微米级化学成像分析提供了新方法。

2 原子吸收光谱

第一台原子吸收光谱仪出现于 20 世纪 50 年代, 原子吸收光谱已经成为了一种必不可少的多元素测定技术。它是基于试样蒸气相中被测元素的基态原子对由光源发出的该原子的特征性窄频辐射产生共振吸收, 其吸光度在一定范围内与蒸气相中被测元素的基态原子浓度成正比, 以此测定试样中该元素含量的一种仪器分析方法。经过多年的发展, 该技术已经发展成了一种具有高灵敏度和多元素同时检测能力的分析方法。根据不同的雾化方式可分为三种: 火焰原子化吸收光谱, 电热原子化吸收光谱和化学蒸汽发生原子吸收光谱。

2.1 火焰原子化吸收光谱

火焰原子化吸收光谱采用火焰作为原子化器, 主要以空

心阴极灯作为光源,是一种功能强大,易于操作和整合的技术,可以快速测定样品的元素。

Feng 等采用多种方法制备的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子,作为吸附剂对目标离子进行富集后结合 FAAS 进行检测:壬酸包覆的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子作为吸附剂用于烟草样品中 Pb 和 Cu 的富集,结合 FAAS 实现定量检测^[43];合成了戊二醛交联的磁性壳聚糖纳米粒子以及十二烷基硫酸钠包覆的磁性纳米粒子,有报道分别用于活性药物成分和土壤中 Pd 的 FAAS 富集检测^[44-45];合成了 Fe_3O_4 石墨烯磁性纳米粒子用作三七中 Cu 和 Pb 的固相萃取吸附剂,并用于 FAAS 进行浓度检测^[46];油酸修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子实现对辣木中的 Cd, Pb 和 Co 的固相萃取,并通过 FAAS 进行检测^[47]。姚俊学等^[48]采用共沉淀分离预浓缩方法,利用 $\text{Mn}(\text{II})$ -5-Br-PADAP 作为 Cd 的共沉淀剂,结合 FAAS 对鱼虾贝类等食品样本中 Cd 的检测。相比直接用火焰原子吸收法,该体系对样品中重金属 Cd 有更高更准确的检测效果。此外陈琢等还开发了一种简单而新颖的浊点萃取(CPE)方法,用于水环境中 Mn 的分离和富集,并与 FAAS 相结合展现了优异的检测性能,完成了对自来水和地下水中 Mn 含量的测定^[49]。Zeng 等^[50]提出了一种基于非水相 CPE 的化学气相生成(CVG)法结合热喷雾火焰炉原子吸收光谱(TS-FF-AAS)测定铊的新方法,LOD 为 $8 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。Wang 等^[51]合成了一种新型的巯基修饰磁性金属有机骨架吸附剂,使用磁分离方法可以将吸附剂上的铅与水溶液分离,用于 FAAS 测定痕量铅。Xu 等^[52]通过 FAAS 定量检测了位于中国中部鄂东南的工业城市鄂州和农业城市黄冈的 43 个城市灰尘样品中重金属的总浓度。与世界各城市报告的参考数据相比,城市道路粉尘受到重金属的严重污染,位于长江两岸的两个不同类型的城区之间存在明显较高的区域,Cr, Ni, Cu 和 Pb 似乎是污染城市环境的主要元素。

2.2 石墨炉原子化吸收光谱

GFAAS 属于电热原子化吸收光谱,具有出色的适用性,因为它不光可以分析液体样品还可以直接分析固体样品,并且它具有比 FAAS 更高的灵敏度。

Chen 等^[53]直接耦合 GFAAS 与流动注射(FI)技术,建立了自动在线固相萃取(SPE)系统,FI-SPE 和 GFAAS 之间的自制接口实现样品的半自动引入,用于河口和沿海水域溶解态铁的形态分析和测定。Liu 等^[54]采用重复取样热解原位预浓缩 GFAAS 测定饮用水中痕量铊;在没有任何其他导致分析物损失和污染的富集过程下,铊直接在石墨炉中浓缩并分析,LOD 为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Zhong 等^[55]采用高分辨率连续光源 GFAAS 测定了中国绿茶,黄茶,白茶,乌龙茶,黑茶,普洱茶和茉莉花茶等 25 种茶叶样品中 Pb, Cd, Cr, Cu 和 Ni 的含量。Zhang 等^[56]利用 GO-TiO_2 复合物作为固相萃取剂,结合 GFAAS 检测方法,分析环境水体中无机硒的形态。他们还提出了一种基于可转换亲水性溶剂(SHS)的液相微萃取(LPME)方法,用于环境和生物样品中的痕量 Pb 和 Cd 的预浓缩后进行 GFAAS 检测^[57]。Zhao 等^[58]制备了聚 1-乙炔基咪唑官能化的 Au 离子印迹聚合物涂覆的磁性纳米颗粒(MNP @ PVIM-Au-IIP),提出了一种新的离子印迹磁固

相萃取(II-MSPE)方法,结合 GFAAS 用于分析复杂基质样品中的痕量 Au。他们制备聚 1-乙炔基咪唑官能化磁性纳米颗粒(PVIM-MNP)用于吸附银纳米颗粒(AgNPs)和 Ag 离子^[59],用于环境水样中 AgNPs 和 Ag 离子的形态分析。并且还制备了一种新型 Cd(II)离子印迹磁性介孔二氧化硅(Cd(II)-II-MMS),并作为选择性 MSPE 材料用于痕量 Cd 的萃取和检测^[60]。

2.3 氢化物发生原子吸收光谱

氢化物发生原子吸收光谱是化学气相发生原子吸收光谱的一种,它是将一些能够形成氢化物的元素,如 As, Se, Sb, Bi, Te, Ge, Sn 和 Pb 等转化为氢化物,再利用载气将生成的氢化物送入原子化器进行原子吸收光谱测量。虽然仅能用于分析有限的元素,近年来相关的文章不多,但是它具有极佳的灵敏度,因此在分析检测中依然是一个重要的技术。

有研究选择藏族地区常用的四种藏药成分制剂安置精华散、当佐、仁青常觉和七十味珍珠丸作为研究对象,建立其铅、砷含量测定的湿法消化与流动注射氢化物发生原子吸收光谱(FI-HAAS)联用分析方法,并对其铅、砷含量进行精确测定,为其在临床安全有效使用提供了参考依据。Tian 等^[61]将负载有纳米 TiO_2 的硅胶用作固相萃取材料,在线富集水中痕量 Te,用于 HGAAS 测定。该方法的 LOD 为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,比传统火焰原子吸收光谱法降低了 850 倍,比没有任何分离和预浓缩的 HGAAS 小了 45 倍。同时他们发现该方法不受过渡金属离子干扰,可能是因为纳米 TiO_2 的表面在酸性条件下带正电,不吸附阳离子。

3 原子荧光光谱

关于原子荧光光谱法的首次报道出现在 20 世纪 60 年代,它的检测原理是利用气态原子的特征荧光光谱来定性定量分析物。自 20 世纪 70 年代中国开始 AFS 的研究到现在,是我国少数具有自主知识产权、技术超进口水平的分析仪器,它已经成为了一种有力的常规分析技术。

Chen 等利用原子荧光光谱检测金属离子和扩增 DNA,开发了一个基于无酶链置换信号放大的免标记、无分离、超灵敏同源 DNA 分析平台,用于目标 DNA 和蛋白检测^[62]。使用 T-Hg²⁺-T 发夹结构作为探针,P2 作为目标 DNA 与 T-Hg²⁺-T 发夹结构结合生成双链 P3 并释放 Hg²⁺;然后,辅助 DNA 与 P3 杂交并释放目标 DNA,用于触发另一个循环反应。目标 DNA 的循环使用放大了汞原子荧光强度,实现超灵敏 DNA 检测。此外,通过扩展了无酶链置换信号放大分析系统,用于蛋白质检测。目前对 DNA 和凝血酶的检测限分别低至 0.3 和 0.1 amol · L⁻¹ 水平,并且具有高选择性。类似的 T-Hg²⁺-T 结构还可以与一种选择性还原的方法结合,将 I⁻ 的浓度转换成 HgI₂ 或 HgI₄²⁻,之后利用 CVG-AFS 可以实现对碘化物的准确检测^[63]。Luo 等合成了金属有机骨架(MOF)UiO-66,用于环境水中超痕量砷的富集,结合氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)直接测定^[64]。在新型仪器方面,开发出了一种用于 Se 光化学蒸汽发生(Photo-CVG)的小型化紫外发光二极管(UV-LED)光化学反应器^[65]。小型

Photo-CVG 反应器主要由 UV-LED 和内壁具有纳米 TiO₂ 涂层的石英线圈组成,尺寸仅有硬币大小,它与 AFS 相结合可实现痕量 Se 的测定。还研究了可变 UV 波长和强度对 Se 的 Photo-CVG 过程的影响^[66]。Feng 等^[67]利用 IDA 螯合树脂预富集和火焰原子荧光光谱仪 (FAFS) 检测,建立了河口和沿海水域痕量 Mn 自动在线预浓缩检测系统。除了高准确度和高精度外,该分析系统还具有集成度高,能耗低,辅助设备简单等优点,适合现场作业。与其他常见的现场应用分子光谱仪相比,FAFS 固有的高选择性和多元素适用性突出了所提出的分析系统的优越性和潜力。该系统成功应用于福建厦门周边沿海水域溶解锰的现场车载测定,并用于分析从福建九龙江口采集的天然水样。Mao 等^[68]利用新型介质阻挡放电反应器 (DBDR) 来捕获/释放砷,并与 HG-AFS 偶联进行检测;利用 DBD 在室温大气压下实现了砷捕集/释放的精确控制,并建立了实际样品中超痕量砷的分析方法,检测限低至 1.0 ng · L⁻¹。

4 X 射线荧光光谱

X 射线荧光光谱是利用高能 X 射线或 γ 射线轰击材料时激发出的次级 X 射线对样品进行快速、非破坏性分析的一种技术。凭借使用方便,样品前处理简单等特点拥有广泛的发展前景。

Zhou 等^[69]通过室内和田间研究评估了防水薄膜包裹的便携式 X 射线荧光 (pXRF) 检测污染水中重金属 Cu 和 Pb 浓度的有效性。实验结果表明,覆盖有防水膜的 pXRF 无论是在室内条件还是在田间条件,都具有良好检测性能,并且可应用于较高浓度 (>20~30 ppm Cu) 污水的分析。聂黎行等^[70]应用 pXRF 建立了牛黄清心丸中汞、砷含量的快速无损测定新方法,并首次将 XRF 技术用于药品的均匀性评价。实验表明,便携式 X 射线荧光光谱法测定 Hg 和 As 精密度高,该方法快速、简便、经济、环保,符合现场快检的要求,为含矿物中药的质量控制提供了新的思路。

在仪器方面 Zhang^[71]与 Shan^[72]等开发了一种在线 XRF 分析仪系统,该系统由带有数据采集软件和激光测距仪的 XRF 分析仪组成。可实现对粉煤和水泥生粉中 Hg, Pb, Cr, Ti, Fe 和 Ca 等几种重金属的高灵敏、高精度的检测。瞬发伽马中子活化分析 (PGNAA) 技术用于重金属测量,但研究发现 Pb 的检测精度受 Hg 的影响较大,因为 Hg 的热中子截面远大于 Pb,因此该组提出将 PGNAA 与 XRF 结合,开发了一种组合测量设备来同时分析水中的 Hg 和 Pb,提高对 Pb 测量精度。该设备成功对水中的 Cr, Cd, Hg 和 Pb 等重金属离子进行了测定。当 XRF 技术用于在线测量煤中的硫浓度时,测量精度受煤不均匀表面和粒径的影响。为了提高硫浓度测量的准确性, Jia 等开发了一种在线测量系统,包括便携式 XRF 和辅助距离校正模块^[73]。

5 元素质谱

元素质谱是将待测样品离子化后,使不同质荷比的元素

在电场或磁场中分离后进行检测的方法。原子质谱发展至今,凭借其高灵敏度,高准确度和高通量等优点,已在分析检测领域有着不可撼动的重要性。目前国内已经涌现出不少优秀的质谱仪器厂商,如聚光科技 (ICP-MS EXPEC 7000)、天瑞 (ICP-MS 2000)、东西分析 (ICP-oTOFMS OptiMass 9600) 等公司,成功打破国外公司的市场垄断。

5.1 电感耦合等离子体质谱

与 ICP-OES 类似, ICP-MS 利用电感耦合等离子体将试样原子化并使之电离,之后不同于 ICP-OES 检测光谱, ICP-MS 直接将离子送入质量分析器进行检测。发展至今, ICP-MS 凭借高灵敏度、低检出限、宽动态范围、多元素同时分析等优点,成为元素分析中最为广泛运用的技术之一,助力我国的环境、材料、地矿、冶金等众多领域的发展。

He 等利用 ICP-MS/MS 研究了环境中无机汞与挥发性有机化合物反应产生的非生物甲基化产物^[74]。并开发了一种快速高通量筛选平台,使用改进的 ICP-MS/MS 系统检测叠氮炔环加成中的单价金属离子催化剂^[75-76]。还开发了一种利用 ICP-MS-MS 快速筛选甲烷活化气态催化剂的新方法^[77]; ICP-MS-MS 中的动态反应池可用作反应器,将甲烷与气态离子催化剂混合,以检测催化反应的重要部分。朱燕等采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 测定 CrZnSe 晶体中 Cr 的含量和分布^[78], PbF₂ 晶体中多种痕量元素的含量和分布^[79]和稀土上转换纳米粒子 (UCNPs) 在生物组织中的分布^[80]; 将去溶剂化雾化器系统 (DNS) 与 LA-ICP-MS 结合,分析生物组织中的多种元素^[81]。有研究将还引入了多种经过修饰的纳米实现对生物分子、病毒或癌细胞等的监测^[82-85]。此外,还将 ICP-MS 与经过修饰的 MSP^[86-87], 微流体液相微萃取 (LPME)^[88], 毛细管微萃取 (CME)^[89], 阵列微萃取芯片^[90-91]等小型设备结合,实现对稀土或细胞中痕量的 Cd, Hg, Pb, Bi 和 Se 等离子进行检测。Chen 等^[92]将固化漂浮有机滴微萃取与电热蒸发电感耦合等离子体质谱联用,研究富硒茶叶和茶叶中硒的种类,包括总硒、悬浮、可溶性、有机和无机硒以及硒(IV)和硒(VI)。在最佳条件下, Se(IV) 和 Se(VI) 的检出限分别为 0.19 和 0.26 pg · mL⁻¹。该方法适用于硒品种,其在富硒茶叶中的含量和分布以及茶叶灌溉,效果令人满意。Luo 等^[93-97]利用 LA-ICP-MS 对多种地质样品中的元素实现原位定量分析,同时还进一步研究了其元素分布信息,得到了众多宝贵的地质信息。Liang 等通过薄层色谱 (TLC) 与 LA-ICP-MS 耦合,建立了一种分离和定量悬浮液中纳米粒子的新方法^[98]。他们还开发了一种新颖灵敏的液体喷涂介质阻挡放电诱导等离子体化学气相生成技术 (LSDBD-CVG), 结合 ICP-MS 测定铅浓度。Liang 等利用物种非特异性同位素稀释电感耦合等离子体质谱 (SUID ICP-MS) 实现对基于无铜点击化学 (CC) 介导的谷胱甘肽 S-转移酶 omega1 (GSTO1) 的定量分析^[99]。邢志等将低温等离子体 (LTP) 与 ICP-MS 结合用于分析电路板中 Au, Ni 和 Cu 金属涂层的深度分析^[100]。Sun 等提出了一种基于磁珠和 ICP-MS 检测的免疫分析方法^[101]。功能化磁珠在免疫反应后捕获免疫复合物。通过这种方式,可以捕获并分离多种疾病标志物,然后利用 ICP-MS 根据元素标记

进行检测。

5.2 辉光放电质谱

自 20 世纪 70 年代面世至今, GDMS 已经成为金属、半导体等固态样品的一种重要的直接分析技术。通常 GD 离子源是利用低压惰性气体在高压下电离产生的等离子体作用样品表面发生溅射, 溅射出的样品原子被等离子体进一步电离实现样品离子化的。目前成熟的商业化 GDMS 仪器已经成为半导体、冶金等领域最为有效的痕量和超痕量分析手段之一。

Wei 等^[102]利用堆叠磁体提高高分辨率射频辉光放电质谱(rf-GD-MS)的无机材料的分析检测性能, 可以为分析非导电材料提供灵敏、稳定和简便的解决方案。与块状磁体相比, 堆叠磁体能够使 Y_2O_3 , BSO 和 BTN 样品中元素信号增强 50% 到 59%。经过模拟发现堆叠磁体的特殊振荡磁场分布可以扩大电子的运动轨迹, 增加电子和中性粒子之间的碰撞从而提高电离效率。Zhang 等^[103]用 15 种元素掺杂的高纯度硅粉末与高纯度铜片压片, 并利用 GDMS 研究不同 In-Si 配比的压片中掺杂元素的测量值变化来研究基质效应。同时还对 Fe 和 Al 基质的标准样品进行检测。之后, 用 GDMS 检测另一种掺杂硅粉, 并根据之前得到的实验结果对检测结果进行校准, 最后得到的 GDMS 分析结果与 HR-ICPMS 分析结果吻合良好。Tian 等^[104]研究了负离子微区辉光放电等离子体解吸/电离质谱(NI-MFGDP-MS)技术, 并成功用于露天环境痕量炸药检测。NI-MFGDP 离子源可在几秒钟内直接分析六种爆炸物及爆炸物相关化合物, 满足爆炸物的快速、准确、原位、在线和高通量检测需求, 在反恐领域有巨大潜力。他们还将辉光放电微等离子体的应用扩展到生物分析^[105]。使用不锈钢注射器针与电极和采样管组合, 并且特别设计了用于固体、液体和气相(如磷脂和氨基酸)的生物样品的引入方法。基于 GD 等离子体在没有额外溶剂喷雾辅助的情况下产生的活性物质, 获得了简洁的质谱图, 能够区分酮和醛的异构化合物。该方法对不同阶段的不同生物样品的定量效果也让人满意。还通过向直流 GD 源中引入微弱的纵向磁场获得了一种高效的离子源, 可以实时在线监测环境空气中的痕量化合物^[106]。弱磁场的引入使得各种样品的质谱信号强度增加了一个数量级, 检测限可以降低到原始水平的 1/10。杭等自主搭建了一台 GD-TOF-MS 并研究了其对合金样品的元素分析能力, 证明微秒级脉冲辉光放电质谱技术具有无标样半定量固体直接分析能力^[107]。

5.3 激光电离源质谱

激光诱导击穿光谱是使用高功率密度激光束聚焦在样品表面, 使其快速升温至电离击穿, 产生等离子体。传统的激光电离造成的等离子体温度极高, 离子动能分散对分析造成了极大的困扰。所幸垂直引入式飞行时间质谱及二阶空间聚焦技术的出现得以很大程度缓解这种困境, 目前激光电离源质谱已经成为分析领域中的一门利器。

Hang 等在激光离子源中引入氦气作为辅助气体, 通过碰撞降低离子源中离子的动能分散, 抑制多价离子的产生, 实现了固态样品的无标样半定量的分析能力^[107]。他们自主搭建了一台激光解吸和后电离飞行时间质谱仪(LD-LPI-

TOFMS)用于微量稀土元素(REEs)直接测定^[108]及固体样品的超薄层分析^[109]。该组还将近场针尖增强技术与质谱技术结合, 提出了针尖增强解析电离飞行时间质谱(TEAL-TOFMS)^[110-111]。由于局部表面等离子共振(LSPR), 入射电磁场得到增强并限制在尖端的顶点, TEAL-TOFMS 实验获得了纳米级剥蚀弹坑和相应的稳定的元素质谱信号。该技术实现了 9 种无机盐中金属元素的检测和 KCl 残渣的 50nm 横向分辨率质谱成像图^[110]。

5.4 原子探针层析成像

近几年来, APT 作为一种用于三维纳米级质谱表征方法日渐成熟, 其重要性也日益突出。在 APT 中, 样品被制备成针尖状, 在静电场配合高电压或短脉冲激光的共同作用下, 样品原子被逐个从样品表面剥离, 进入位置敏感的飞行时间质量分析器中进行分析。最后将检测到的原子位置信息, 质荷比信息结合到达顺序, 可以重构出具有亚纳米空间分辨率的三维质谱图。

Sun 等^[112]用 APT 表征具有高应力腐蚀开裂(SCC)敏感性的 Al-Zn-Mg 合金在晶界处的元素偏析。结果表明, Mg 沿晶界分离, 峰浓度为 1.38%, 宽度为 3 nm。Zn 不会在晶界中分离, 但是晶界上含氧化物簇中的 Zn 和 H 会发生偏析。APT 还显示 H 捕获位点是 Mg_2Si 而非 $MgZn_2$ 。Wang 等^[113]使用 APT 研究了铌在原始奥氏体晶界(PAGB), 铁素体 M-A 组分界面(FMAI)和铁素体/铁素体界面(FFI)的分布。Nb 原子与空位的结合能预计为 0.45 eV, 表明焊接热循环引起的 Nb 偏析可能是非平衡机制的结果。实验结果表明 Nb 在 FMAI 中富集最多, 在 PAGB 中次之, 在 FFI 中富集量最低。Jiao 等^[114]利用 APT 研究了高强度钢中马氏体和奥氏体相中 Cu 和 NiAl 纳米级析出和界面偏析。在马氏体相中, APT 揭示了分离的 NiAl 纳米颗粒和 NiAl/Cu 共沉淀物的沉淀, 表明 NiAl 纳米颗粒在沉淀序列中首先形成。相比之下, 奥氏体相仅包含在颗粒/基质界面处具有 Ni 偏析的 Cu 纳米颗粒, 其中 Ni 偏析降低了 Cu 纳米颗粒界面能。此外, Mn 和 C 在马氏体/奥氏体界面处显示出富集, 并且还讨论了界面偏析的机理。从块状到纳米级半导体、纳米线和量子点, 掺杂剂在调节半导体材料的电特性方面起着关键作用。由于表面和随机波动对纳米级的影响非常巨大, 传统用于宏观材料的掺杂方法需要经过诸多改进才能用于纳米级半导体材料的加工。单层掺杂是一种非原位掺杂方法, 邱雅萍等^[115]利用 APT 研究了非原位掺杂硅纳米线中硼和磷的分布。观察到在外部区域为高磷掺杂, 内部为均匀的硼掺杂。这些现象可以通过磷的快速界面扩散和硼的增强的体积扩散来解释。将 APT 结果与扫描隧道光谱数据进行比较, 获得的信息可以推测不同掺杂剂在界面和核心区域处的扩散情况。

6 原子光谱分析的联用技术

原子光谱是一门涵盖宽泛的学科, 其中包含了众多重要的检测技术, 且都具有各自的特点。在实际检测中我们所面对的实际样品大多比较复杂, 单一技术通常被基质干扰等问题而有所限制。将两个或多个技术联用极大的拓展了原先技

术的应用范围,准确性、灵敏度也会有不同程度的改善。

Li等^[116]开发了反相离子对高效液相色谱电感耦合等离子体质谱(RP-IP-HPLC-ICP-MS)联用,用于SCC-7细胞中As的形态分析及其代谢物砷酸盐,单甲基胂酸和二甲基胂酸等的检测。Lin等^[117]使微型用气相色谱(GC)耦合DBD-OES分析水稻中汞的形态,使用NaBPh₄将汞转化为其挥发性物质,并使用多孔碳通过顶空固相微萃取进行富集, Hg²⁺, CH₃Hg⁺和CH₃CH₂Hg⁺的检出限分别为0.5, 0.75和1.0 μg·kg⁻¹。Li等^[118]将激光诱导击穿光谱与激光诱导荧光(LIBS-LIF)相结合,以选择性地增强Co线的强度;比较了基态原子激发的LIBS-LIF(LIBS-LIFG)和激发态原子激发的LIBS-LIF(LIBS-LIFE),表明LIBS-LIFG具有分析性能,远优于传统LIBS和LIBS-LIFE。Zhang等^[119]提出一种将ICP-OES和TXRF与微波诱导燃烧(MIC)相结合的分析方法,用于测定石墨烯中的元素杂质,可以准确测定石墨烯中的S, Fe, Cr, Mn和Ni等元素杂质,ICP-OES和TXRF数据可相互印证。该方法的准确性通过三种不同的纤维素纳米晶体粉末标准样和单壁碳纳米管标准样来验证。MIC预处理方法也与其他三种方法进行了比较,包括干灰化酸消解(DA-AD),微波辅助消解(MWAD)和干灰化微波辅助消解(DA-MWAD),结果表明MIC优于其他方法。

7 总结与展望

原子光谱的发展对于环境科学,能源技术,食品科学,生物技术,材料科学都有着巨大的推动作用。AES作为实验室中常规元素分析的主力技术之一,未来的研究和开发发现依然是降低运行成本,小型化,提高样品引入效率,降低进样量和减小基质效应,如引入高效的多通道雾化器,设计低功耗激发源,氦气填充光学系统,基于化学计量学优化软件功能等。例如,DBD微等离子体基本上是具有极低等离子体温度但相对高电子能量的激发源。尽管在过去几年中取得了一系列进展,但DBD与OES系统耦合的研究仍处于起步阶段,特别是在考虑各种现场分析任务的要求时。在这方面,需要进一步研究DBD-OES系统开发新颖且高效的样品引入方法。

长期以来,科研工作者不断的努力使得AAS成为一项多元素检测技术。由于一些条件限制,许多光谱仪已经停产,但是不管是光学系统,连续光源,雾化器,探测器还是背景校正技术依然在不断发展。目前大部分的开发集中在高分辨率连续光源原子吸收光谱(HR-CS AAS)上,它具有单一光源多元素适用,可实现元素的顺序或同步检测,可使用参考光谱进行背景校正。

AFS经历了长期的发展,具有独特的微量元素检测能力,今后这也依然是AFS应用的主要发展方向。目前AFS

在各个领域的广泛应用无疑将加速其在便携和小型化的发展,以迎合现场分析的发展需求。适合现场测试的便携式AFS仪器将对一些特定元素进行深度定制设计。因此,便携式AFS光谱仪将需要在分析性能和仪器体积之间进行折衷。

在过去几年中,XFS研究领域的重点发生了显著变化。应用开发取代技术开发成为该项技术的主要发展方向。现在有很多实验室将XFS的研究重点放在2D成像上,已经成为目前这一领域最热门的部分。此外与电子计算机断层扫描(CT)所结合诞生的XFS-CT技术使得XFS也向着3D成像方向发展。

金属组学是一个跨学科研究领域,其最终目标是提供对生物系统中金属吸收,运输,作用和排泄的全面和系统理解,为此必须与元素质谱相结合。这种结合为我们展现了丰富的金属代谢组学领域,包括与日俱增的纳米粒子和纳米粒子衍生物相关应用,单细胞元素分析以及传统的金属蛋白质组学应用。可以预测,元素质谱将在元素与基因、蛋白质、代谢物和其他生物分子在生物和生态系统中的相互作用和功能联系的研究中发挥重要作用。ICP-MS在单纳米粒子的检测方面有着巨大的潜力,Hu等在其展望中有详细的描述^[120],该文在2018年J. Anal. At. Spectrom. 下载榜中排行第一,足以见证该文的影响力和该领域研究的炙热程度。

在原子光谱技术日趋成熟的今天,新型仪器朝着微型、节能、环保、高效的方向发展是大势所趋,相信今后仪器的发展方向亦是如此。2015年至2018年间,我国的科研工作者在AES, AAS, AFS以及XRF这四个领域中所发表学术论文数量远多于其他国家,AMS领域的论文数量仅次于美国。毋庸置疑,国内高校内的科研工作者对我国乃至世界的原子光谱技术的发展起到了不可或缺的作用。

在仪器商品化方面,国产仪器存在着起点低、起步晚、专利壁垒等问题。由于工业基础比较薄弱,使得零部件的精密密度不高,国内很多关键零部件技术只能停留在实验室的科研阶段,这也导致了国人对国产仪器信任度不是很高。不得不承认,不仅是原子光谱技术,许多重大的科研仪器都因上述原因发展受制于国外企业,但是越来越多的这样的差距被国内的科研工作者和企业所重视。2015年,国务院发布了《中国制造2025》,其中所涵盖的五大重点工程既对我国的分析技术提出了巨大的技术需求,也是对我国分析仪器领域的巨大推动。作为分析领域的核心之一,国内原子光谱技术所面临的机遇和挑战随之进入了新的层次。在“三步走”战略的推动下国内仪器设备市场不断扩大,推动了研发加速前进,保持了国内企业的实用、绿色、低碳、针对性强等发展方向,大幅提升国际竞争力。国内的科研工作者也在国家的大力支持下实现更深入更尖端的科研工作,在原子光谱技术方面正在实现对国外的赶超。“十二五”和“十三五”计划中已经给关键部件以极大的支持,多方面的突破已经未来可期。

References

- [1] Liu Xiaolan, Chen Beibei, Zhang Lin, et al. *Anal. Chem.*, 2015, 87(17): 8949.
- [2] WANG Fan, HE Man, CHEN Bei-bei, et al(王 樊, 何 蔓, 陈贝贝, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015, 43(9): 1313.
- [3] Zhang Yanan, Zhong Cheng, Zhang Qiangying, et al. *RSC Adv.*, 2015, 5(8): 5996.
- [4] Deng Biyang, Xu Xiangshu, Xiao Yan, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 853: 179.
- [5] Fan Qishun, Ma Yunqi, Cheng Huaide, et al. *Sediment. Geol.*, 2015, 322: 34.
- [6] Ma Yunqi, Peng Zhangkuang, Yang Jian, et al. *Talanta*, 2017, 175: 250.
- [7] QIN Zhan-jie, ZHANG Xiang-ru, PENG Zhang-kuang, et al(秦占杰, 张湘如, 彭章旷, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2018, 46(1): 48.
- [8] Chen Songqing, Qin Xingxiu, Gu Weixi, et al. *Talanta*, 2016, 161: 325.
- [9] GONG Ai-qin, ZHU Xia-shi, JIN Kai-kai(龚爱琴, 朱霞石, 金凯凯). *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, 2016, 28(12): 1680.
- [10] Gu Weixi, Zhu Xiashi, *Microchim. Acta*, 2017, 184(11): 4279.
- [11] Zheng Chengbin, Hu Ligang, Hou Xiandeng, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(6): 3683.
- [12] Huang Chuchu, Li Qing, Mo Jiamei, et al. *Anal. Chem.*, 2016, 88(23): 11559.
- [13] Mo Jiamei, Li Qing, Guo Xiaohong, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(19): 10353.
- [14] Liu Xing, Zhu Zhenli, He Dong, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31(5): 1089.
- [15] Meng Fanying, Li Xuemei, Duan Yixiang. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 4803.
- [16] Meng Fanying, Duan Yixiang. *Anal. Chem.*, 2015, 87(3): 1882.
- [17] Jiang Xue, Xu Xinliang, Hou Xiandeng, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31(7): 1423.
- [18] Leng Anqin, Lin Yao, Tian Yunfei, et al. *Anal. Chem.*, 2016, 89(1): 703.
- [19] Lu Quanfang, Yang Shuxiu, Sun Duixiong, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2016, 125: 136.
- [20] Yu Jie, Yang Shuxiu, Sun Duixiong, et al. *Microchem. J.*, 2016, 128: 325.
- [21] Yu Jie, Zhang Xiaomin, Lu Quanfang, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, 145: 64.
- [22] Yu Jie, Yang Shuxiu, Lu Quanfang, et al. *Talanta*, 2017, 164: 216.
- [23] Yu Jie, Zhang Xiaomin, Lu Quanfang, et al. *Talanta*, 2017, 175: 150.
- [24] Yang Ting, Gao Dongxue, Yu Yongliang, et al. *Talanta*, 2016, 146: 603.
- [25] Cai Yi, Zhang Yajie, Wu Defu, et al. *Anal. Chem.*, 2016, 88(8): 4192.
- [26] Jiang Xue, Hu Zhangmei, He Hengwei, et al. *Microchem. J.*, 2016, 129: 16.
- [27] Luo Yijing, Yang Yuan, Lin Yao, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(3): 1547.
- [28] Leng Anqin, Tian Yunfei, Wang Mingxuan, et al. *Chin. Chem. Lett.*, 2017, 28(2): 189.
- [29] Wu Zhongchen, Jiang Jie, Li Na. *Talanta*, 2015, 144: 734.
- [30] Li Na, Wu Zhongchen, Wang Yingying, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(4): 2205.
- [31] Hou Zongyu, Wang Zhe, Yuan Tingbi, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31(3): 722.
- [32] Li Tianqi, Sheta Sahar, Hou Zongyu, et al. *Appl. Opt.*, 2018, 57(21): 6120.
- [33] Tian Ye, Sokolova Ekaterina B, Zheng Ronger, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, 114: 7.
- [34] Menneveux Jérôme, Wang Fang, Lu Shan, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, 109: 9.
- [35] Bocková Jana, Tian Ye, Yin Hualiang, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2017, 71(8): 1750.
- [36] Wang Xu, Wei Yin, Lin Qingyu, et al. *Anal. Chem.*, 2015, 87(11): 5577.
- [37] Xu Tao, Liu Jie, Shi Qi, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2016, 115: 31.
- [38] Shi Linli, Lin Qingyu, Duan Yixiang. *Talanta*, 2015, 144: 1370.
- [39] Xie Shichen, Xu Tao, Niu Guanghui, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33(6): 975-985
- [40] Liu Yingzu, He Yong, Wang Zhihua, et al. *Combust. Flame*, 2018, 189: 77-86
- [41] Huang Jianwei, Dong Meirong, Lu Shengzi, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33(5): 720.
- [42] Wang Xiaohua, Liang Zhisen, Meng Yifan, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, 141: 1.
- [43] Feng Shouai, Liu Hong, Huang Jiangfeng, et al. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, 29(1): 125.
- [44] Yin Q H, Zhu D M, Yang D Z, et al. *J. Appl. Spectrosc.*, 2018, 84(6): 1084.
- [45] Wang Meng, Wu Lan, Hu Qiufen, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, 25(9): 8340.
- [46] Yin Qinrong, Zhu Yanqin, Ju Shuangqiao, et al. *Res. Chem. Intermed.*, 2016, 42(5): 4985.

- [47] Ju Shuangqiao, Liu Mousheng, Yang Yaling. *Anal. Lett.*, 2016, 49(4): 511.
- [48] CHEN Qing-hui, WAN Yao-yu, LI Qian, et al(陈清慧, 万瑶宇, 李倩, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(10): 3351.
- [49] CHEN Zhuo, SU Yu-qing, SONG Shan, et al(陈琢, 苏宇青, 宋珊, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(8): 2595.
- [50] Zeng Chujie, Ji Liang, Zhou Chunqin, et al. *Microchem. J.*, 2015, 119: 1.
- [51] Wang Yang, Chen Huanhuan, Tang Jie, et al. *Food Chem.*, 2015, 181: 191.
- [52] Xu Damao, Zhang Jiaquan, Yan Bo, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, 25(36): 36223.
- [53] Chen Yaojin, Feng Sichao, Huang Yongming, et al. *Talanta*, 2015, 137: 25.
- [54] Liu Liwei, Zheng Huaili, Xu Bincheng, et al. *Talanta*, 2018, 179: 86.
- [55] Zhong Wensi, Ren Ting, Zhao Lijiao. *J. Food Drug. Anal.*, 2016, 24(1): 46.
- [56] Zhang Yanan, Chen Beibei, Wu Shaowei, et al. *Talanta*, 2016, 154: 474.
- [57] Zhang Si, Chen Beibei, He Man, et al. *Microchem. J.*, 2018, 139: 380.
- [58] Zhao Bingshan, He Man, Chen Beibei, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, 143: 32.
- [59] Zhao Bingshan, He Man, Chen Beibei, et al. *Talanta*, 2018, 183: 268.
- [60] Zhao Bingshan, He Man, Chen Beibei, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, 107: 115.
- [61] Tan Qing, Pan Yi, Liu Lu, et al. *Microchem. J.*, 2019, 144: 495.
- [62] Chen Piaopiao, Wu Peng, Zhang Yuxiang, et al. *Anal. Chem.*, 2016, 88(24): 12386.
- [63] Chen Piaopiao, Yang Peng, Zhou Rongxing, et al. *Chem. Commun.*, 2018, 54(37): 4696.
- [64] Luo Jin, Xu Fujian, Hu Jing, et al. *Microchem. J.*, 2017, 133: 441.
- [65] Zou Zhirong, Xu Fujian, Tian Yunfei, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, (33): 1217.
- [66] Zou Zhirong, Tian Yunfei, Zeng Wen, et al. *Microchem. J.*, 2018, 140: 189.
- [67] Feng Sichao, Yuan Dongxing, Huang Yongming, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 963: 53.
- [68] Mao Xuefei, Qi Yuehan, Huang Junwei, et al. *Anal. Chem.*, 2016, 88(7): 4147.
- [69] Zhou Shubin, Yuan Zhaoxian, Cheng Qiuming, et al. *Environ. Pollut.*, 2018, 243: 1325.
- [70] NIE Li-xing, ZHANG Ye, ZHU Li, et al.(聂黎行, 张烨, 朱俐, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(10): 3225.
- [71] Zhang Yan, Zhang Xinlei, Jia Wenbao, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2016, 70(2): 272.
- [72] Shan Qing, Zhang Xinlei, Zhang Yan, et al. *Spectrosc. Lett.*, 2016, 49(3): 188.
- [73] Jia Wenbao, Zhang Yan, Gu Chenguang, et al. *Sci. China; Technol. Sci.*, 2014, 57(1): 39.
- [74] He Qian, Xing Zhi, Zhang Sichun, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30(9): 1997.
- [75] He Qian, Wang Jia, Mo Yuxiang, et al. *Talanta*, 2017, 165: 39.
- [76] He Qian, Xing Zhi, Wei Chao, et al. *Chem. Commun.*, 2016, 52(69): 10501.
- [77] He Qian, Wu Jiajia, Zhang Sichun, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33(4): 563.
- [78] ZHU Yan, CHEN Min, QU Hai-yun, et al(朱燕, 陈敏, 屈海云, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015 (1): 151.
- [79] Zhang Guoxia, Wang Zheng, Li Qing, et al. *Talanta*, 2016, 154: 486.
- [80] Li Qing, Wang Zheng, Chen Yirui, et al. *Metallomics*, 2017, 9(8): 1150.
- [81] Zhang Guoxia, Li Qing, Zhu Yan, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, 145: 51.
- [82] Xiao Guangyang, Chen Beibei, He Man, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2017, 138: 90.
- [83] Yang Bin, Chen Beibei, He Man, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(3): 2355.
- [84] Li Xiaoting, Chen Beibei, He Man, et al. *Talanta*, 2018, 176: 40.
- [85] Yang Bin, Zhang Yuan, Chen Beibei, et al. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, 96: 77.
- [86] Yu Xiaoxiao, Chen Beibei, He Man, et al. *Talanta*, 2018, 179: 279.
- [87] Yan Ping, He Man, Chen Beibei, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2017, 136: 73.
- [88] Yu Xiaoxiao, Chen Beibei, He Man, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(16): 10078.
- [89] Wang Chao, He Man, Chen Beibei, et al. *Talanta*, 2018.
- [90] Zhang Jing, Chen Beibei, Wang Han, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(12): 6878.
- [91] Wang Han, Chen Beibei, He Man, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(9): 4931.
- [92] Chen Shizhong, Zhu Shengping, Lu Dengbo. *Food Chem.*, 2015, 169: 156.
- [93] Luo Tao, Hu Zhaochu, Zhang Wen, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(15): 9016.
- [94] Feng Yantong, Zhang Wen, Hu Zhaochu, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33(12): 2172.

- [95] Zhang Wen, Hu Zhaochu, Liu Yongsheng, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 983: 149.
- [96] YANG Wen-wu, SHI Guang-yu, SHANG Qi, et al(杨文武, 史光宇, 商琦, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(7): 2192.
- [97] Zhang Chenxi, Hu Zhaochu, Zhang Wen, et al. *Anal. Chem.*, 2016, 88(20): 10088.
- [98] Yan Neng, Zhu Zhenli, Jin Lanlan, et al. *Anal. Chem.*, 2015, 87(12): 6079.
- [99] Liang Yong, Jiang Xin, Tang Nannan, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407(9): 2373.
- [100] YANG Meng, LI Ming, XUE Jiao, et al(杨萌, 李铭, 薛娇, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015, 43(5): 709.
- [101] Sun Gongwei, Huang Biao, Zhang Yi, et al. *Chem. Commun.*, 2017, 53(97): 13075.
- [102] Wei Juan, Dong Jiangli, Zhuo Shangjun, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(2): 1382.
- [103] Zhang Jianying, Zhou Tao, Tang Yichuan, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, 410(27): 7195.
- [104] Tian Caiyan, Yin Jinwei, Zhao Zhongjun, et al. *Talanta*, 2017, 167: 75.
- [105] Zhao Zhongjun, Wang Bo, Duan Yixiang. *Anal. Chem.*, 2016, 88(3): 1667.
- [106] Tang Jie, Ding Xuelu, Zhang Pei, et al. *Chem. Commun.*, 2018, 92(54): 12962.
- [107] Hang Le, Xu Zhouyi, Yin Zhibin, et al. *Anal. Chem.*, 2018, 90(22): 13222.
- [108] Yin Zhibin, Xu Zhouyi, Liu Rong, et al. *Anal. Chem.*, 2017, 89(14): 7455.
- [109] Yin Zhibin, Cheng Xiaoling, Liu Rong, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32(10): 1878.
- [110] Liang Zhisen, Zhang Shudi, Li Xiaoping, et al. *Sci. Adv.*, 2017, 3(12): 1059.
- [111] Li Xiaoping, Liang Zhisen, Zhang Shudi, et al. *Nano Research*, 2018, 11(11): 5989.
- [112] Sun X Y, Zhang B, Lin H Q, et al. *Corros. Sci.*, 2014, 79: 1.
- [113] Wang H H, Wang J T, Tong Z, et al. *Metall. Mater. Trans. A*, 2018: 1.
- [114] Jiao Z B, Luan J H, Guo Wei, et al. *Mater. Res. Lett.*, 2017, 5(8): 562.
- [115] Sun Zhiyuan, Hazut Ori, Huang Bochao, et al. *Nano Lett.*, 2016, 16(7): 4490.
- [116] Li Youxian, Chen Beibei, He Man, et al. *Talanta*, 2018, 188: 210.
- [117] Lin Yao, Yang Yuan, Li Yuxuan, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50(5): 2468.
- [118] Li Jiaming, Guo Lianbo, Zhao Nan, et al. *Talanta*, 2016, 151: 234.
- [119] Zhang Airui, Wang Hai, Zha Pengfei, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33(11): 1910.
- [120] Hu Jianyu, Deng Dongyan, Liu Rui, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33(1): 57.

Recent Technical and Application Development of Atomic Spectrometry in China

HANG Le, XU Zhou-yi, HANG Wei*, HUANG Ben-li*

Department of Chemistry and Ministry of Education Key Lab of Spectrochemical Analysis & Instrumentation, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract As an indispensable part of the analytical technique, atomic spectrometry is showing great importance for promoting scientific and technological progress, especially in environmental science, energy technology, food science, biotechnology, and materials science. With our country's increasing emphasis on high-tech, domestic analytical and detection technologies are advancing rapidly, and the development of atomic spectroscopy has become extremely important. In this review, a brief summary on the researches and applications of atomic spectrometry in China for year 2015—2018 has been given. The main contents include: Atomic Emission Spectrometry (AES), consisting of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES), Dielectric Barrier Discharge Optical Emission Spectrometry (DBD-OES) and Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS); Atomic Absorption Spectrometry (AAS), consisting of Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (HGAAS); Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS); X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF); Elemental Mass Spectrometry (EMS), consisting of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS), Laser Ionization Mass Spectrometry (LIMS) and Atom Probe Tomography (APT); hyphenated techniques of atomic spectroscopy. We focus on the breakthroughs and innovations in technology, instrumentation, detection methods, and performance with various technologies and various combinations. Related applications in electronics, metallurgy, geology, environment, pharmaceuticals, food, life sciences and other fields are introduced briefly.

Keywords Atomic spectrometry; Techniques; Applications; Review; Prospective

* Corresponding authors

(Received Jan. 22, 2019; accepted Mar. 20, 2019)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2019 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com