

基于数字微镜器件的原子荧光信号增强技术研究

王宏霞¹ 李颖超¹ 李春生^{* 1} 周志恒² 马振予³ 田地^{* 1}

¹(吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春 130061) ²(北京博晖创新生物技术股份有限公司, 北京 102206)

³(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘 要 在氢化物发生-原子荧光光谱仪(HG-AFS)非色散检测系统基础上,增加基于紫外数字微镜器件(DMD)的色散检测系统,当测试样品存在光源光谱干扰或散射干扰时,选择色散系统检测样品,可以有效抑制干扰。由于增加了分光部件,色散系统的检出限(LOD)性能降低。为提高色散检测法的分析性能,本研究在光电倍增管(PMT)前增加柱面镜和扩大光电倍增管的最小有效区域,以增强信号强度,针对DMD翻转检测提出了定点模式,优化了元素检测时谱峰选取等分析方法,并对影响信号强度的仪器参数进行了优化。结果表明,本系统使180~320 nm范围内信号的检测强度提高至2倍以上,光谱分辨率提高至1.2倍以上,同时获得了Cd、Te、Sn和Zn的光源发射谱线和激发荧光谱线。利用本系统测试了10种HG-AFS常测元素,其中,Cd的检出限低于0.005 ng/mL,Sn的检出限低于0.02 ng/mL,Sb、Pb和Te的检出限低于0.05 ng/mL,As、Bi和Hg的检出限低于0.1 ng/mL,Se和Zn的检出限低于0.2 ng/mL。将此系统用于检测生活饮用水中As的浓度,加标回收率为93%~101%,RSDs为0.6%~3.3%,实际食品样品中As的加标回收率为95%~106%,RSDs为0.9%~3.4%。通过对紫外DMD光谱仪的改进、DMD翻转检测模式的升级以及分析方法的优化,有效改善了色散检测系统的检出限和分辨率,其检测能力满足生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)毒理指标限值的检测需求,在实际食品样品检测中也具有良好的检测准确度、灵敏度及稳定性。

关键词 氢化物发生-原子荧光光谱仪; 信号增强; 数字微镜器件; 色散检测

氢化物发生-原子荧光光谱仪(Hydride generation atomic fluorescence spectrometer, HG-AFS)具有灵敏度高、结构简单及成本低等优点,在我国已被广泛应用于食品^[1-3]、农产品^[4]、生命科学^[5-6]、地质科学^[7]和环境科学^[8-9]等领域的痕量重金属检测分析。目前,欧美国家对AFS限制较多,例如,美国环保署标准(EPA Method 1631, Revision E)只认可冷原子荧光光谱法检测Hg,其主要原因是现有的HG-AFS采用非色散检测法,无法识别元素谱线和有效验证或排除可能存在的光谱或散射干扰。为解决干扰问题,在本研究组前期工作中在HG-AFS原来的非色散检测系统基础上,增加了一种新型色散检测系统,即以基于美国德州仪器公司(Texas Instruments, TI)的0.7 XGA DMD^[10]改进的高紫外透射率的数字微镜器件(Digital micromirror device, DMD)为空间光调制器、凹面光栅为分光器以及光电倍增管(Photomultiplier tube, PMT)为检测器的紫外DMD光谱仪。此色散检测系统在180~320 nm紫外波段的灵敏度高于电荷耦合器件(CCD)检测系统,已成功用于检测As、Sb、Bi和Hg的光源发射谱线及激发荧光谱线^[11],实现了同时检测Se和Pb,并有效抑制了Se激发光源中Pb的光谱干扰^[12-13]。相比HG-AFS非色散检测系统用PMT直接接收荧光信号检测,增加了DMD和凹面光栅等部件的色散检测系统不可避免地减弱了信号强度,导致其检出限不及非色散检测系统。为了既能抑制干扰,又能保证痕量元素的检出限,本HG-AFS系统采用色散和非色散双检测系统。当测试过程存在光源光谱干扰或散射干扰时,选用色散系统检测样品;没有干扰时,仍用非色散系统进行检测。

提高色散系统的检测能力可以更好地消除干扰,信号增强技术是提高分析仪器检测能力的重要手段^[14-19]。通过对紫外DMD光谱仪的工作原理^[11]分析可知,信号进入PMT之前较分散,且PMT中接收光信号的最小有效区域(Minimum effective area, MEA)较小,导致部分信号未被MEA有效接收,造成信

2021-04-26 收稿; 2021-06-28 接受

国家重点研发计划重大科学仪器设备开发专项课题项目(No.2016YFF0103303)资助。

* E-mail: lies@jlu.edu.cn; tiandi@jlu.edu.cn

号检测强度偏低。由于色散检测系统增加了光路,可能导致与非色散检测系统所需的最佳氩氢火焰状态不同,进而影响荧光信号的检测强度,需对相关参数^[20-22]进行优化。

本研究针对紫外 DMD 光谱仪部件进行改进,即在检测器 PMT 前增加柱面镜以汇聚光信号,并通过扩大 PMT 内部 MEA 增强信号强度。分析并讨论了 Cd、Te、Sn 和 Zn 的光源发射谱线和激发荧光谱线,提出了 DMD 的定点模式,研究了元素检测时谱峰选取等分析方法对检测结果的影响,检测了实际食品样品及生活饮用水中的 As 含量,验证了方法的检测分析性能。

1 实验部分

1.1 紫外 DMD 光谱仪

紫外 DMD 光谱仪(自制)的基本结构如图 1A 所示。经氢化物发生系统反应后的待测元素由气路系统送至原子化器,激发光源光束经透镜汇聚至待测元素处,将其激发生成特定的荧光辐射。荧光辐射经透镜汇聚至狭缝(高度 8 mm,宽度 0.1 mm)后投射到凹面光栅(1000 grooves/mm concave grating,曲率半径 $R=65$ mm,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所),色散后均匀投射到高紫外透射率 DMD(基于 TI 0.7 XGA DMD 改进,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所),DMD 控制器(北京闻亭泰科公司 Wintech 4100 控制平台)根据检测的波长范围控制 DMD 翻转进而选择待测元素的特定波长并将其反射到反射镜,经柱面镜(36 mm×40 mm,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所)汇聚至特制的 R7154-001 增强型检测器 PMT(北京滨松公司),最后通过信号采集系统将荧光信息采集并回传至上位机处理分析。为降低由光学元件及 DMD 的金属固定件反光导致的杂散光,在非有效光路处新增光陷阱(自制,材料来自 Thorlabs, BKF 12)对其吸收。紫外 DMD 光谱仪实物如图 1B 所示,为避免环境光影响,使用时需加遮光罩。

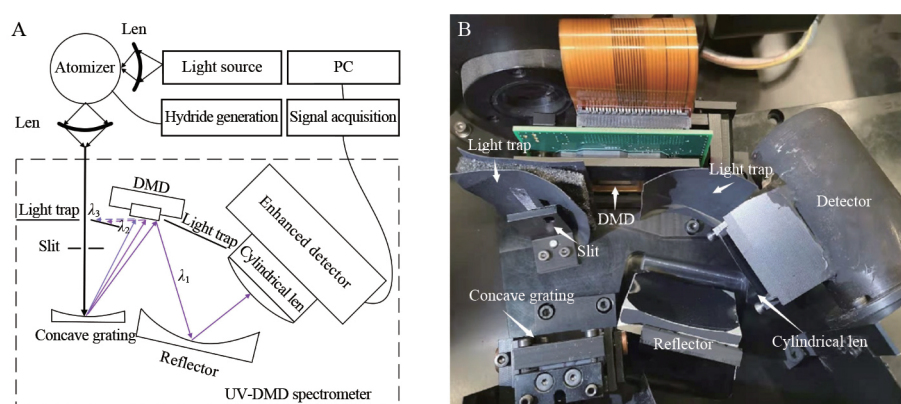


图1 (A) 紫外 DMD 光谱仪基本结构; (B) 紫外 DMD 光谱仪实物图

Fig.1 (A) Structure and (B) physical map of ultraviolet digital micromirror device (DMD) spectrometer

1.2 实验平台

以 SA-RGF7800 原子荧光光度计(北京博晖创新生物技术股份有限公司)为实验平台,采用 SA-160 165孔位圆盘自动进样器实现样品及还原剂的进样操作,激发光源选用高性能空心阴极灯(Hollow cathod lamp, HCL,北京有色金属研究总院)。其中,HCL 每秒点灯 300 次,即点灯周期为 $1/300$ s,按照脉冲方式控制点灯 $120\ \mu\text{s}$ 。由于色散检测系统增加了光路,非色散检测系统推荐使用的灯电流已不再适用,本研究根据各元素灯的主阴极额定电流(Main negative current)及控制电路原理计算出灯主电流的设置值(电子版文后支持信息表 S1)。除 Hg 外的辅电流按主电流的 50% 设置。样品进样量为 $0.1\ \text{mL/s}$,还原剂进样量为 $0.05\ \text{mL/s}$ 。

1.3 试剂与样品

HCl、 H_2SO_4 和 NaOH 为优级纯, KBH_4 为分析纯,实验用水为超纯水($>18\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。标准系列溶液的配制:As、Sb、Bi、Hg、Se、Pb、Te、Sn 和 Zn 标准溶液($1000\ \mu\text{g/mL}$,国家标准物质中心,下同)分别

稀释成浓度为 0.1、1、5、10、20、50 和 100 ng/mL 的 9 组标准系列溶液; Cd 标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$) 分别稀释成浓度为 0.01、0.1、0.5、1、2、5 和 10 ng/mL 的标准系列溶液; 实际样品用 As 标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$) 分别稀释成浓度为 0、1、2、5、10 和 20 ng/mL。参考博晖创新生物技术股份有限公司《RGF 系列原子荧光光度计分析方法手册》中推荐的标准分析条件,即在 Sn 标准溶液中加入 H_2SO_4 ,其余标准溶液中加入 HCl,浓度经优化后确定。还原剂溶液配制:在 Zn 还原剂中加入 1.5% (w/V) NaOH,其余元素添加 0.5% (w/V) NaOH; KBH_4 浓度经优化后确定;在 Pb 还原剂中加入 2% (w/V) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

实际样品选用猪肉、鱼肉和橙汁(由中国检验检疫科学研究院提供),依照国家标准(GB5009.11-2014)中的湿法消解进行样品前处理。分别取样品各 1 g,置于 100 mL 比色皿中,加 20 mL HNO_3 、4 mL HClO_4 和 1.25 mL H_2SO_4 放置过夜,次日置于电热板上加热消解完全,冷却后,转入 25 mL 容量瓶中,加入硫脲-抗坏血酸溶液 2 mL,放置 30 min 待测。

2 结果与讨论

2.1 信号强度及分辨率

检测器 PMT 中代表光信号敏感区的光阴极的 MEA 仅为 $8\text{ mm} \times 24\text{ mm}^{[23]}$ 。为增强信号的检测强度,尽量将全部信号汇聚至 MEA 范围内,通过扩大 MEA 和汇聚信号实现信号增强:将 MEA 扩大至 $16\text{ mm} \times 24\text{ mm}$,提高了信号的接收率;在 PMT 的光阴极前增加柱面镜(半径为 24 mm,厚度为 12 mm)使信号进一步汇聚;为透过紫外波段的有效信号,采用 Corning 公司 HPFS[®]7980 熔融石英材质。控制 DMD 以扫描模式翻转,同时翻转列数为 2,间隔列数为 1,测得信号增强前后 Bi 和 As 元素 HCL 全谱图(180~320 nm)如图 2A 和 2B 所示,峰高提高至 2 倍以上,分辨率性能(半峰宽)提高至 1.2 倍以上(Bi 以 223.06 nm 为例,As 以 228.81 nm 为例)。

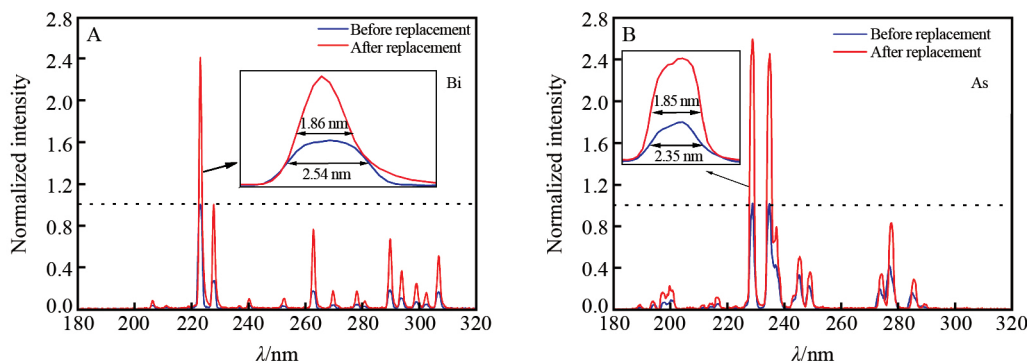


图 2 信号增强前后的 HCL 全谱对比: (A) Bi; (B) As

Fig.2 Comparison of full spectrum of hollow cathode lamp (HCL) before and after signal enhancement:

(A) Bi; (B) As

2.2 DMD 的定点模式

按照本研究组前期研究的 DMD 的扫描模式^[12],在确定扫描范围、同时翻转列数及间隔列数后,从左到右扫描进行谱图测试。扫描模式是绘制谱图完整信息的必备模式,但由于测量一个谱峰也需要进行多次翻转,导致测量的无效时间过多。为保证谱峰信息完整的同时实现高效测量,根据 DMD 的翻转特性,提出如图 3A 的定点模式。其流程如下:根据待测波长值和测量宽度确定检测波长的范围 $\lambda_1 \sim \lambda_2$,再由 DMD 列和波长的关系 $\lambda = -1 \times 10^{-5} X^2 + 0.17452X + 177.86583$ (其中, λ 为波长, X 为 DMD 列坐标)计算出 λ_1 和 λ_2 对应的 DMD 列 X_1 和列 X_2 ,最后 X_1 和 X_2 之间的所有 R 列同时翻转一次。因 DMD 翻转一次的周期为 100 μs ,故以定点模式测量一个完整峰信息的时间为 100 μs 。

测量 Hg 元素(浓度为 100 ng/mL)的 253.65 nm 荧光谱峰,相同条件下,定点模式与扫描模式的测量结果见图 3B,荧光峰的有效信息对应 DMD 的 420~459 列,共 40 列,红线为扫描模式测量 50 次的均

值, 同样 0.2 s (100 μ s $\times$ 40 列 $\times$ 50 次) 的测量时间内定点模式(蓝线, 40 列同时翻转) 可进行 2000 次测量(0.2 s/100 μ s), 能更好地抵消随机噪声, 提高测量结果的稳定性; 对于同时测量 50 次取均值, 定点模式仅需 5 ms。定点模式下标准曲线为 $y = 59.29x + 234.93$ ($y = \alpha x + \beta$), 标准空白溶液的标准偏差 $S_{\text{blank}} = 1.82$ ($n = 11$); 扫描模式下标准曲线为 $y = 11.61x + 38.28$, $S_{\text{blank}} = 2.10$ 。由此可知, 定点模式具有更好的稳定性且检测时间优势明显, 故对于不需要谱峰形态信息的测试项目, 定点模式是更好的选择。

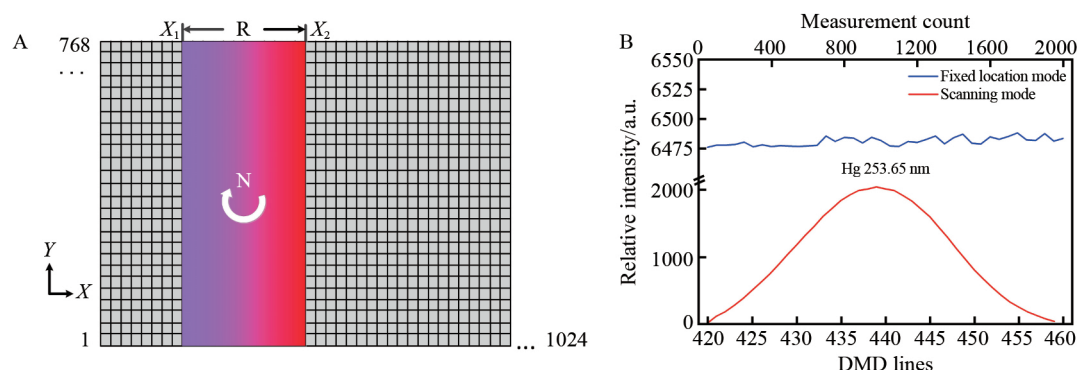


图3 (A) DMD的定点模式示意图; (B) 相同条件下定点模式与扫描模式的测量结果

Fig.3 (A) Schematic of fixed mode of DMD rotation; (B) Detection results of fixed location and scanning mode under the same conditions

2.3 参数优化

对于增加了紫外 DMD 光谱仪的色散检测系统而言, 荧光辐射经光学元件及 DMD 后传输至 PMT, 与非色散的荧光辐射直接由 PMT 接收相比, 可能导致所需的最佳氩氢火焰状态不同, 因此, 需对影响氩氢火焰状态的原子化器高度、载气和屏蔽气流量、样品溶液中的酸浓度以及还原剂中的 KBH_4 浓度参数重新优化。对 HG-AFS 常测的 10 种元素 As、Sb、Bi、Hg、Se、Pb、Cd、Te、Sn 和 Zn (浓度均为 100 ng/mL) 进行检测, 并与博晖创新生物科技股份有限公司《RGF 系列原子荧光光度计分析方法手册》中推荐的使用条件作对比, 结果见电子版文后支持信息表 S1。上述参数调至最佳后, 以采集电路中 18 位 AD 的最大限值为上限确定最大 PMT 负高压设置值。结果表明, 基于 DMD 的色散检测系统和非色散检测系统的最佳参数有区别, 利用本色散系统检测时, 建议使用电子版文后支持信息表 S1 的最佳设置值或重新优化。

2.4 光源发射谱线和激发荧光谱线

基于紫外 DMD 光谱仪的色散检测系统的优势是可以实现待测元素的谱线检测, 进而实现干扰谱线的分析与识别, 而元素本身的光源发射谱线和激发荧光谱线的确定则是区分干扰的前提。在前期工作中, 已对 As、Sb、Bi、Hg、Se 和 Pb 的相关谱线进行了测试^[11-12], 本研究对 HG-AFS 分析中其它常测的 4 种元素 (Cd (10 ng/mL 标准溶液)、Te、Sn、Zn (100 ng/mL 标准溶液)) 的光源发射谱线及激发荧光谱线进行检测 (DMD 采用扫描模式, 同时翻转列数为 8, 间隔列数为 1), 归一化后的全谱 (180~320 nm) 如图 4 所示。根据实验结果和激发特性^[24-26]可知, Cd 在 228.80 nm 处观测到共振荧光; Te 在 214.28 和 225.90 nm 处观测到共振荧光, 在 238.58 nm 处观测到直跃荧光; Sn 在 224.61、254.65 和 286.33 nm 处观测到共振荧光, 在 235.48、242.95、270.65、300.91 和 317.50 nm 处观测到直跃荧光; Zn 在 213.86 nm 处观测到共振荧光。4 种元素的发射谱线和激发荧光的强度和比例关系见电子版文后支持信息表 S2。通过全谱测量得到的谱线位置信息, 不仅能够区分干扰, 也是确定 DMD 检测范围的必要条件。此外, 通过对比光源发射谱线和激发荧光谱线, 发现 Sn 和 As 元素在 249.57 和 228.80 nm 处分别具有较强的非荧光 (存在于光源发射谱线, 但无对应的激发荧光谱线), 为后续散射干扰的研究提供了依据。

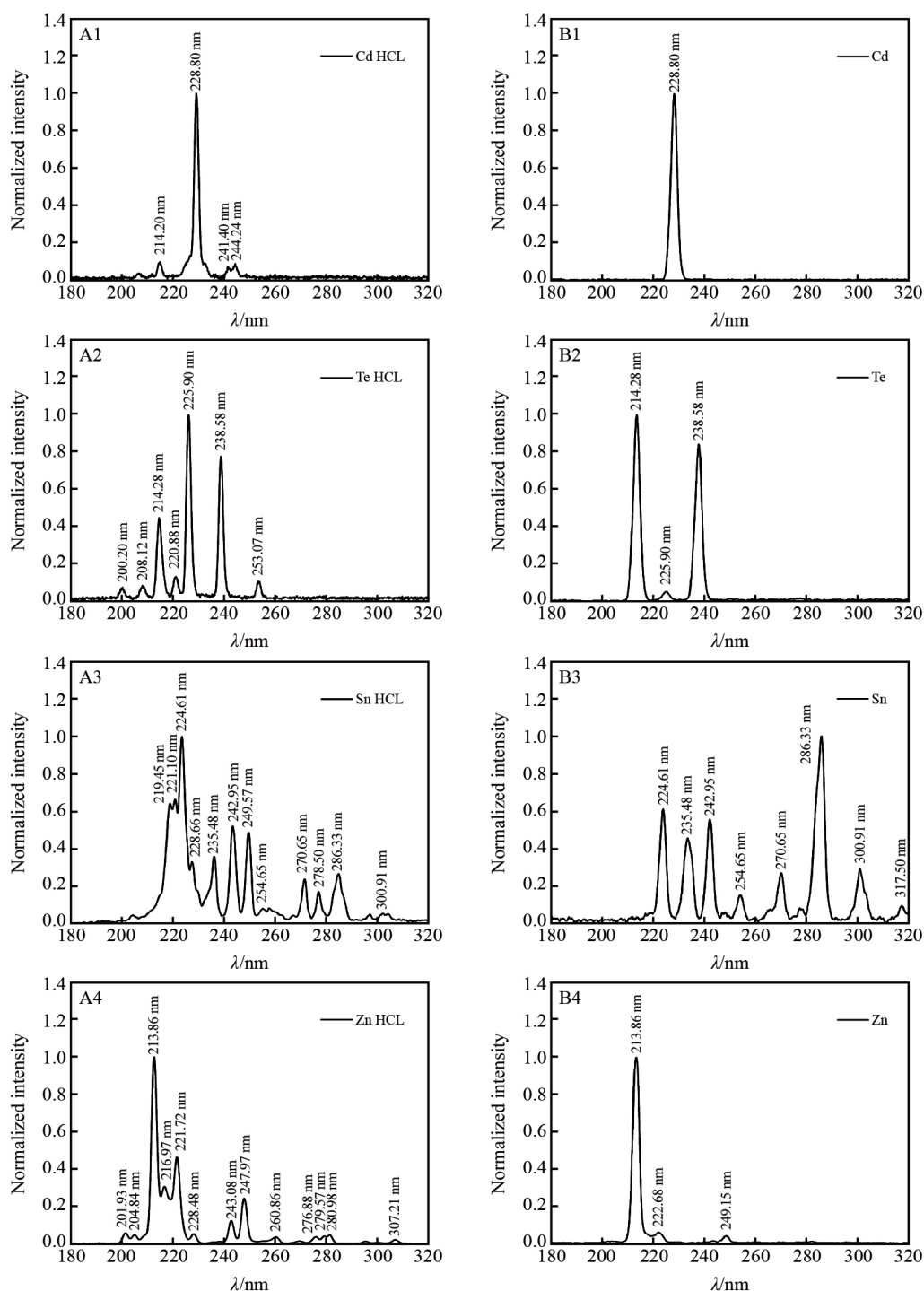


图 4 Cd、Te、Sn 和 Zn 元素的 (A) HCL 发射谱线和 (B) 标准溶液 (10 ng/mL Cd, 100 ng/mL Te、Sn 和 Zn) 荧光谱图

Fig.4 (A) Emission spectra of HCLs and (B) atomic fluorescence spectra of standard solution (10 ng/mL Cd, 100 ng/mL Te, Sn and Zn) of Cd, Te, Sn and Zn

2.5 分析方法及性能

本研究组前期利用 DMD 的扫描模式对元素的最大谱峰进行检测,以半峰宽 (Full width at half maximum, FWHM) 对应的谱峰信息作为结果值。本研究采用 10 种元素的标准系列溶液,对以 DMD 的不同检测模式 (扫描/定点)、谱峰计算方式 (峰宽/半峰宽) 和谱峰选取方式 (最大谱峰/所有谱峰) 为主的分析方法进行研究,其检出限 (Limits of detection (LOD)) = $3S_{\text{blank}}/\beta$ 其中 S_{blank} 为 11 次标准空白溶液的

标准差, β 为标准曲线的斜率) 及最佳检测结果对应的 S_{blank} 见电子版文后支持信息表 S2。其中, 定点模式采用 2.3 节优化的参数, 扫描模式通过调节 PMT 的负高压使最大峰值在测量满度值(8192 a.u.) 附近, 保证两种模式均为最佳状态。结果表明, 定点模式优于扫描模式; 选取所有谱峰优于选取最大谱峰; 对于有 1 个强荧光谱峰的元素 Cd、Zn 和 Hg, 以及谱线较多且各谱线的荧光强度相差较小的元素 Sn 和 Sb, 用半峰宽代表峰信息即可; 对于有 2~3 个强荧光谱峰的元素 As(邻近 189.04、193.76 和 197.26 nm 峰作为 1 个峰处理; 同样处理 245.65 和 249.29 nm 峰)、Bi、Te 和 Se, 用峰宽代表谱峰信息更合适。与前期研究结果相比, As、Sb、Bi、Hg、Se 和 Pb 元素的检出限分别改善了 4.51、7.91、4.20、2.03、6.36 和 8.94 倍。

2.6 实际样品测试

分别用本方法和非色散型原子荧光光谱仪 RGF-7800 检测实际食品样品(猪肉、鱼肉和橙汁) 和生活饮用水(自来水和纯净水) 中的 As 含量, 验证本方法在实际样品中的分析性能。在 5 种样品中分别加入浓度水平 2、5 和 10 ng/mL 的 As 标准溶液, 采用本方法进行检测, 结果如表 1 所示。为避免误差, 食品样品($n=3$) 和生活饮用水样品($n=3$) 分别在同一天内完成。本方法的仪器条件按 2.3 节设置, RGF-7800 仪器条件中 PMT 的负高压为 300 V, HCL 的灯电流为 80 mA, 其余参数条件和本方法相同。

本方法检测实际食品样品的标准曲线参数为 $\alpha=279.16$, $\beta=79.22$ ($y=\alpha x+\beta$), $r=0.9999$; 加标回收率为 95%~106%, 相对标准偏差(RSDs) 为 0.9%~3.4%, LOD 为 0.058 ng/mL。RGF-7800 的标准曲线参数为 $\alpha=172.14$, $\beta=14.58$, 相关系数 $r=0.9997$; 加标回收率为 91%~109%, RSDs 为 0.2%~4.1%, LOD=0.021 ng/mL。本方法检测生活饮用水样品的标准曲线参数为 $\alpha=154.32$, $\beta=51.72$, $r=0.9995$, 加标回收率为 93%~101%, RSDs 为 0.6%~3.3%, LOD=0.055 ng/mL。RGF-7800 的标准曲线参数为 $\alpha=124.34$, $\beta=11.08$, $r=0.9999$, 加标回收率为 96%~101%, RSDs 为 0.5%~1.3%, LOD=0.019 ng/mL。结果表明, 本方法具有有较好的准确度、灵敏度和稳定性。

表 1 实际食品和生活饮用水样品中 As 含量的测定结果

Table 1 Detection results of As in food samples and drinking water samples

实际样品 Real sample	加标值 Added (ng/mL)	测得值 Found (ng/mL) ^a		回收率 Recovery (%)	
		本方法 This method	RGF-7800	本方法 This method	RGF-7800
	0	0	0	—	—
猪肉 Pork	2	1.96±0.06	1.93±0.02	97.9±2.9	96.6±1.1
	5	5.01±0.17	4.76±0.12	100.2±3.4	95.1±2.4
	10	10.00±0.26	9.19±0.09	100.0±2.6	91.9±0.9
	0	0.79±0.02	1.13±0.07	—	—
鱼肉 Fish	2	2.86±0.08	3.14±0.10	101.8±2.3	99.4±4.1
	5	6.12±0.56	6.10±0.13	102.1±3.1	99.4±2.7
	10	11.46±0.31	11.86±0.06	104.4±1.0	107.3±0.6
	0	0	0	—	—
橙汁 Orange juice	2	1.7±0.03	2.04±0.06	98.5±1.7	101.8±3.1
	5	4.84±0.08	5.33±0.09	96.8±1.7	106.7±1.8
	10	10.08±0.09	10.41±0.02	100.8±0.9	104.1±0.2
	0	0	0	—	—
纯净水 Purified water	2	1.94±0.07	1.92±0.03	95.4±3.3	96.0±1.3
	5	5.03±0.03	4.94±0.02	100.6±0.6	98.8±0.5
	10	9.37±0.12	9.85±0.07	93.7±1.2	98.5±0.7
	0	0	0.07±0.02	—	—
自来水 Tap water	2	1.91±0.07	2.05±0.02	95.3±3.3	98.0±1.2
	5	4.92±0.15	5.08±0.05	98.4±2.9	99.8±1.1
	10	10.01±0.16	10.13±0.08	100.0±1.6	100.4±0.8
	0	0	0	—	—

^a平均值±标准偏差值 (Mean value±standard deviation ($n=3$)).

3 结论

在紫外 DMD 光谱仪基础上, 采用在 PMT 前增加柱面镜汇聚信号及扩大 PMT 内部 MEA 提高光子

接收总量的信号增强技术,实现了对 Cd、Te、Sn 和 Zn 元素特征谱线的检测分析,提出了 DMD 的定点模式并优化了元素检测时谱峰选取等分析方法,从而改善了基于紫外 DMD 光谱仪的 HG-AFS 色散检测系统的分析性能,其检测能力满足生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006) 毒理指标限值的需求。通过对食品和生活饮用水中重金属的加标回收实验,验证了本系统良好的检测准确度、灵敏度及稳定性。本研究提出的信号增强技术提高了信号的检测强度,可在更低分析物浓度下区分有效信号和干扰信号,为色散-非色散双检测系统的选择提供更精细的区分依据,为 HG-AFS 进一步分析实际样品中的干扰信号及更准确地定量分析痕量和超痕量元素浓度奠定了技术基础。基于双检测系统的色散型 AFS 具有良好的应用前景,有望进一步实现产业化。

References

- [1] BORGES G A, SOUZA G D, LOPERS P S F, CIMINELLI V S T, CALDEIRA C L, RODRIGUES G D. *Quim. Nova*, 2020, 43(6): 697-704.
- [2] DA COSTA M A P, FRANCA DA SILVA D L, DIAS F D S, SANTOS JUNIOR A D F, LOPES DOS SANTOS W N. *Anal. Methods*, 2020, 12(13): 1711-1719.
- [3] DENG X, LI R S, DENG S P. *J. Fluoresc.*, 2020, 30(4): 949-954.
- [4] LYU Li, LI Yuan, JING Mei-Jiao, MA Meng-Dan, PENG Yue-Han, QIN Shun-Yi, LI Liu-An. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2019, 39(2): 607-611.
吕莉,李源,井美娇,马梦丹,彭玥晗,秦顺义,李留安. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(2): 607-611.
- [5] LIU M T, MAO X F, LIU J X, DING L, NA X, CHEN G Y, QIAN Y Z. *At. Spectrosc.*, 2019, 40(3): 83-90.
- [6] LIU M T, LIU T P, MAO X F, LIU J X, NA X, DING L, QIAN Y Z. *Talanta*, 2019, 202: 178-185.
- [7] MANSUR E T, BARNES S J, SAVARD D, WEBB P C. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2020, 44(1): 147-167.
- [8] FERREIRA S L C, DOS ANJOS J P, FELIX C S A, DA SILVA M M, PALACIO E, CERDA V. *TrAC-Trend Anal. Chem.*, 2019, 110: 335-343.
- [9] LLAVER M, CASADO-CARMONA F A, LUCENA R, CARDENAS S, WUILLOUD R G. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2019, 162: 105705.
- [10] DLP7000 DLP®0.7 XGA 2x LVDS Type A DMD User's Manual. TEXAS INSTRUMENTS.
- [11] TAO Chen, LI Chun-Sheng, WANG Hong-Xia, ZHANG Ya-Ru, ZHAO Cheng-Wei, ZHOU Zhi-Heng, MA Zhen-Yu, TIAN Di. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2018, 46(12): 1878-1885.
陶琛,李春生,王宏霞,张雅茹,赵成威,周志恒,马振予,田地. *分析化学*, 2018, 46(12): 1878-1885.
- [12] TAO C, LI C S, LI Y C, WANG H X, ZHANG Y R, ZHOU Z H, MAO X F, MA Z Y, TIAN D. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, 34(2): 413-414.
- [13] TAO Chen, LI Chun-Sheng, CHU Wei-Cheng, GAO Ran-Ran, ZHOU Zhi-Heng, LI Yun-Meng, MA Zhen-Yu, TIAN DI. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019, 47(1): 163-168.
陶琛,李春生,初威澄,高冉冉,周志恒,李云梦,马振予,田地. *分析化学*, 2019, 47(1): 163-168.
- [14] LI Y C, TIAN D, DING Y, YANG G, LIU K, WANG C H, HAN X. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2018, 53(1): 1-35.
- [15] LI An, WANG Liang-Wei, GUO Shuai, LIU Rui-Bin. *Chin. Opt.*, 2017, 10(5): 619-640, 703.
李安,王亮伟,郭帅,刘瑞斌. *中国光学*, 2017, 10(5): 619-640, 703.
- [16] KOHUT A, KERI A, HORVATH V, KOPNICZKY J, AJTAI T, HOPP B, GALBACS G, GERETOVSZKY Z. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 531: 147268.
- [17] CAO Feng-Juan, CHENG Xiao-Wei, WU Lie, JIANG Xiu-E. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019, 47(8): 1205-1211.
曹凤娟,程晓伟,武烈,姜秀娥. *分析化学*, 2019, 47(8): 1205-1211.
- [18] KANG Qian-Wen, ZHANG Guo, CHAI Rui-Tao, ZHU Wei-Huang, FENG Jian-Jun, CHEN Li-Jun. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019, 47(12): 1901-1908.
康倩文,张国,柴瑞涛,朱维晃,冯建军,陈利君. *分析化学*, 2019, 47(12): 1901-1908.
- [19] CHEN Chuan-Xia, NI Peng-Juan, JIANG Yuan-Yuan, ZHAO Zhen-Lu, LU Yi-Zhong. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2018, 46(8): 1231-1237.
陈传霞,倪鹏娟,姜媛媛,赵振路,逯一中. *分析化学*, 2018, 46(8): 1231-1237.

- [20] CHEN Ming-Li, ZOU Ai-Mei, WANG Jian-Hua. Chin. J. Anal. Chem., 2007, 35(9): 1339-1342.
陈明丽, 邹爱美, 王建华. 分析化学, 2007, 35(9): 1339-1342.
- [21] ZOU Ai-Mei, LIU Yong, CHEN Ming-Li, WANG Jian-Hua. Chin. J. Anal. Chem., 2008, 36(2): 162-166.
邹爱美, 刘勇, 陈明丽, 王建华. 分析化学, 2008, 36(2): 162-166.
- [22] ZHOU Zhi-Heng, FENG Wu, WANG Zhi-Hong, LIN Jun. Acta Metrol. Sin., 2006, 27(2): 183-186.
周志恒, 冯武, 王智宏, 林君. 计量学报, 2006, 27(2): 183-186.
- [23] PHOTOMULTIPLIER TUBES R7154 User's Manual. HAMAMATSU.
- [24] ROBINSON J W, ARAKTINGI Y E. Anal. Chim. Acta, 1973, 63(1): 29-38.
- [25] HUBBARD D P, MICHEL R G. Anal. Chim. Acta, 1974, 72(2): 285-293.
- [26] DAGNALL R M, THOMPSON K C, WEST T S. Talanta, 1967, 14(5): 557-563.

Study on Signal Enhancement Technology for Atomic Fluorescence Spectrometry Based on Digital Micromirror Device

WANG Hong-Xia¹, LI Ying-Chao¹, LI Chun-Sheng^{*1}, ZHOU Zhi-Heng², MA Zhen-Yu³, TIAN Di^{*1}

¹(College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China)

²(Beijing Bohui Innovation Biotechnology Co., Ltd, Beijing 102206, China)

³(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract A dispersive detection system based on ultraviolet digital micromirror device (DMD) was used for hydride generation atomic fluorescence spectrometer (HG-AFS) on the basis of the original non-dispersion detection system. The dispersion system was used to suppress the interference when spectral interference from the light source or scattering interference exists. The limit of detection (LOD) of the dispersive system was worse than the non-dispersive one due to the addition of the dispersive components (DMD and grating, etc). In this work, to improve the analytical performance of the dispersive detection method, a cylindrical mirror was installed in front of the photomultiplier tube (PMT), the minimum effective area of the PMT was expanded to enhance the signal intensity, a better fixed location mode of DMD rotation was proposed, and the analysis methods such as peak selection and the instrument parameters affecting the signal intensity were optimized. The results showed that the signal intensity within 180–320 nm was increased more than 2 times, and the spectral resolution was increased more than 1.2 times. Moreover, the emission lines and excitation fluorescence lines of Cd, Te, Sn and Zn were obtained, and the LODs were respectively less than 0.005 ng/mL for Cd, 0.02 ng/mL for Sn, 0.1 ng/mL for As, Bi and Hg, 0.05 ng/mL for Sb, Pb and Te, and 0.2 ng/mL for Se and Zn. The spiked recoveries and the RSDs of As were 93%–101% and 0.6%–3.3% in living and drinking water samples, and 95%–106% and 0.9%–3.4% in food samples, respectively. The LOD and resolution of the dispersive system were effectively improved because of the improvement of the ultraviolet DMD spectrometer, the upgrade of the DMD rotation detection mode and the optimization of the analysis method. As a result, the dispersive system met the detection requirements of toxicological index limits in the Standards for Drinking Water Quality (GB 5749-2006), and also had good accuracy, sensitivity and stability in actual food sample analysis.

Keywords Hydride generation atomic fluorescence spectrometry; Signal enhancement; Digital micromirror device; Dispersive detection

(Received 2021-04-26; accepted 2021-06-28)

Supported by the National Key Research and Development Program of China (No.2016YFF0103303).

支持信息

Supporting Information

基于数字微镜器件的原子荧光信号增强技术研究

王宏霞¹ 李颖超¹ 李春生^{*1} 周志恒² 马振予³ 田地^{*1}

¹ (吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春 130061)

² (北京博晖创新生物技术股份有限公司, 北京 102206)

³ (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

Study on Signal Enhancement Technology for Atomic Fluorescence Spectrometry Based on Digital Micromirror Device

WHNG Hong-Xia¹, LI Ying-Chao¹, LI Chun-Sheng^{*1}, ZHOU Zhi-Heng², MA Zhen-Yu³, TIAN Di^{*1}

¹(College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China)

²(Beijing Bohui Innovation Biotechnology Co., Ltd, Beijing 102206, China)

³(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

表 S1 各元素仪器与分析参数的参考值与设置值 (n=3)

Table S1 Comparison of the reference and the set value of the instrument and analysis parameters of each element (n=3)

元素 Elements	总电流 Total current (mA)		原子化器高度 Atomizer height (mm)		载气流量 Flow rate of carrier gas (mL/min)		屏蔽气流量 Flow rate of shield gas (mL/min)		酸浓度 Concentration of acid (%)		KBH ₄ 浓度 Concentration of KBH ₄ (%)		PMT 负高压 Negative high voltage of PMT (V)	
	Ref. ^a	Paper ^b	Ref.	Paper	Ref.	Paper	Ref.	Paper	Ref.	Paper	Ref.	Paper	Ref.	Paper
As	60	230	8	8	400	200	1000	700	5	6	2	4	280	380
Sb	80	230	8	10	300	300	900	800	5	5	2	1	300	340
Bi	100	200	8	6	400	200	1000	1000	5	2	2	4	300	350
Hg	20	80	10	11	400	200	1000	500	5	2	1	2	290	330
Se	80	230	8	2	400	200	900	800	30	70	1.5	1	280	400
Pb	50	200	8	5	400	200	1000	1000	2	2	2	2	280	330
Cd	60	200	8	11	400	300	900	1000	2	3	2	2	260	250
Te	70	230	8	4	300	300	900	600	30	60	1.5	2	300	340
Sn	80	230	8	7	400	300	900	1000	1.5	2	2	2	300	410
Zn	50	200	10	6	300	200	900	300	3	2	2	2	280	280

a. 参考的分析方法手册中的推荐参数值 (Recommended parameter values in the reference analysis method manual); b. 适用于本文方法的最佳参数值 (The most suitable parameter values applicable to the method in this paper)。

表 S2 10 种元素激发荧光谱线以及检出限

Table S2 Atomic fluorescence lines and LOD of 10 kinds of elements

元素 Element	波长 Wavelength (nm)	光源激发线 /荧光相对强度 Relative intensity of light source emission / fluorescence (%)*	前期 Previous	检出限 LOD* (ng/mL)								最佳 检测 结果 标准 偏差 S _{blank} (a.u.)
				本方法 This method								
				扫描模式 Scanning mode				定点模式 Fixed mode				
				峰宽		半峰宽		峰宽		半峰宽		
				Peak width	FWHM [†]	Peak width	FWHM [†]	Peak width	FWHM [†]	Peak width	FWHM [†]	
最大峰 Max peak [♣]	所有峰 All peaks	最大峰 Max peak	所有峰 All peaks	最大峰 Max peak	所有峰 All peaks	最大峰 Max peak	所有峰 All peaks	最大峰 Max peak	所有峰 All peaks			
As	234.98 ^b	100/100	0.23	0.082	0.069	0.19	0.079	0.073	0.051	0.13	0.075	0.36
Sb	217.58 ^a	100/100	0.34	0.072	0.049	0.080	0.044	0.062	0.053	0.048	0.043	0.69
Bi	223.06 ^c	100/100	0.21	0.080	0.057	0.069	0.065	0.067	0.050	0.13	0.087	0.84
Hg	253.65 ^a	100/100	0.12	—	0.067	—	0.071	—	0.092	—	0.059	1.24
Se	203.98 ^b	19.6/100	0.89	0.16	0.15	0.25	0.21	0.21	0.14	0.18	0.16	1.13
Pb	283.31 ^a	60.4/100	0.42	0.063	0.058	0.067	0.057	0.065	0.047	0.11	0.062	0.69
Cd	228.80 ^a	100/100	—	—	0.019	—	0.011	—	0.0055	—	0.0043	0.70
Te	214.28 ^a	44.6/100	—	0.14	0.14	0.15	0.15	0.086	0.041	0.057	0.046	0.90
Sn	238.58 ^a	77.6/83.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	224.61 ^a	100/60.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	235.48 ^b	35.7/44.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	242.95 ^b	52.1/55.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	254.65 ^a	7.9/14.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	270.65 ^b	23.6/26.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	286.33 ^a	100/100	—	0.088	0.084	0.13	0.084	0.027	0.024	0.024	0.017	0.32
	300.91 ^b	5.3/28.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Zn	213.86 ^a	100/100	—	—	0.20	—	0.21	—	0.17	—	0.13	2.57

*: 应用高强度 HCL 激发, 应用相对光谱响应值进行评测 (Excited with high-performance HCL, value corrected for detector spectral response), 检出限 (Limit of detection, LOD); a. 共振荧光 (Resonance fluorescence); b. 直跃荧光 (Direct jump fluorescent line); c. 阶跃荧光 (Step fluorescence); 加粗字体代表最佳检测结果 (The bold font represents the best detection result); † 半峰宽 (Full width at half maximum, FWHM); ♣ 团队前期研究采用的测量方法 (The measurement method used in preliminary research by our team)