

# 双通道原子荧光光谱法同时测定汞、铋的方法探究

李月\*

(四川西冶检测科技有限公司, 成都 611730)

**摘要:** **目的** 水体、土壤及固体废弃物中汞(Hg)和铋(Bi)的定量分析常依赖于原子荧光光谱法,但传统单通道检测模式需对同一份样品分两次独立测定,导致流程冗长、效率受限。本文基于双通道原子荧光光谱技术,系统优化汞、铋双元素同步检测体系,实现汞、铋的同时准确测定。**方法** 通过参数协同调控,考察反应介质酸度及还原剂硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )浓度对信号稳定性和选择性的影响。**结果** 在最佳条件下,汞、铋标准曲线相关系数分别为0.9997和1.0000,质控样品相对误差均满足要求;汞铋联合同步检测的精密度及回收率均满足标准方法要求,单次进样即可完成双目标物分析。**结论** 本方法显著提升检测效率,为批量样本的高通量分析提供了可靠方案。

**关键词:** 原子荧光光谱法; 汞铋双元素同步分析; 环境监测

## 0 引言

汞和铋作为水体、土壤及固体废弃物中两类关键的重金属污染物,其环境赋存水平监测对生态风险评估与污染防治至关重要<sup>[1-2]</sup>。汞因强神经毒性和生物富集特性,被列为优先控制污染物;铋作为医药中间体<sup>[3]</sup>和环境治理的核心材料<sup>[4]</sup>,其环境迁移转化行为近年亦备受关注。当前,原子荧光光谱法凭借高灵敏度优势,成为痕量汞(检出限 $\leq 0.01 \mu\text{g/L}$ )和铋(检出限 $\leq 0.1 \mu\text{g/L}$ )检测的主流技术<sup>[5-8]</sup>,但传统单通道仪器需对同一样品进行两次独立进样测定,导致单样本检测周期延长至15 min以上,且试剂消耗量较联测模式增加40%~60%,难以满足全国土壤普查(如第三次全国土壤普查需检测超200万份样品)、流域废水筛查等大规模监测项目的时效要求。

尽管多元素联测技术被尝试用于提升效率,但汞与铋的氢化物发生反应存在显著条件差异:汞的冷蒸气发生仅需较低浓度还原剂(硼氢化钾 $\geq 0.5\%$ ),而铋的热氢化物生成需严格控制酸度(盐酸浓度5%~15%)和还原剂配比(硼氢化钾2%~3%),二者的反应动力学差异常导致通道间信号干扰-高酸度下汞的络合损失(如 $\text{Hg}^{2+}$ 与 $\text{Cl}^-$ 形成稳定络合物)与低还原剂浓度下铋的氢化物生成不完全问题并存,致使传统联测方法的回收率波动达 $\pm 15\%$ ,超出《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)规

定的 $\pm 10\%$ 允许范围<sup>[9-10]</sup>。

针对这一技术瓶颈,本试验依托AFS-8520型双通道原子荧光光谱仪,构建汞铋同步检测体系,通过响应面法系统考查反应介质酸度(5%~20%盐酸)与硼氢化钾浓度(0.5%~3%)的交互作用,解析双元素信号响应的协同优化机制。研究旨在突破单元素独立检测的效率瓶颈,建立兼具准确性与高通量特性的分析方法,为环境监测中批量样品的快速筛查及污染预警提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

AFS-8520原子荧光光度计(北京科创海光仪器公司);电热恒温水浴锅;电子天平(GT204,可读性为0.1 mg);汞空心阴极灯、铋空心阴极灯。

盐酸(优级纯,成都金山化学试剂有限公司);硝酸(优级纯,成都金山化学试剂有限公司);试验用超纯水;硼氢化钾(上海康郎生物科技有限公司);氢氧化钠(优级纯,徐州天成氯碱有限公司);(1+1)王水由硝酸、盐酸与水以1:3:4的比例配制。

### 1.2 标准溶液的配制

把汞(Hg)、铋(Bi)的标准样品逐步稀释成100  $\mu\text{g/L}$ 、1000  $\mu\text{g/L}$ 的汞、铋标准使用液,再逐级稀释成10、100  $\mu\text{g/L}$ 的汞、铋标准使用液。使用标液配置仪器配置汞铋曲线。

\* 通信作者: 李月,助理工程师,研究方向为岩石矿物、土壤和水质分析检测。E-mail: 912794852@qq.com

### 1.3 样品消解和测定

准确称量 0.5000 g 待测样品，转移至 50 mL 带磨口塞的比色管中，加入 20 mL 按 1:1 体积比配制的盐酸-硝酸混合溶液(王水)，振荡混匀。将比色管置于 100 °C 恒温水浴装置中持续热解 3 h，消解过程中每隔 30 min 手动振荡以强化反应均一性。待消解液冷却至室温后，用超纯水定容至标线(50 mL)，充分混匀后静置备用。同步设置以超纯水替代样品的空白对照，全程同步处理以消除背景干扰。

本研究以原子荧光光度仪作为核心设备，主要聚焦于深入探究在汞和铊同测实验中，不同酸质量分数、不同硼氢化钾(或硼氢化钠)浓度对两通道同测实验结果的潜在影响。为实现此研究目的，本文依据原子荧光光度仪实际测试要求，精心设计并确定了本次优化实验的仪器分析条件。具体而言，在仪器参数设定方面，调整了光电倍增管负高压至适宜范围，确保信号的稳定接收；优化了原子化器高度，以此促进原子化效率的提升。同时，对灯电流也进行了精确设置，保证光源强度稳定，进而保障检测灵敏度。在实验环境条件上，严格控制实验室的温度与湿度，维持在温度(25±2)°C、相对湿度(50±5)%，减少环境因素对实验结果的干扰。针对载气与屏蔽气流量，也做了细致调节，载气流量设定为每分钟若干毫升，屏蔽气流量则依据仪器特性与实验需求设定为另一特定数值，确保反应体系中气态环境的稳定。设定这些条件，是为了在统一的仪器操作环境下，能够对不同试剂的作用效果展开公正的对比与评价，仪器测定参数见表 1。

表 1 仪器条件分析

参数	条件	参数	条件
负高压	290 V	铊灯电流	100 mA
汞灯电流	30 mA	载气流量	500 mL/min
屏蔽气流量	1000 mL/min	测量方式	标准曲线法
读数时间	12 s	延迟时间	3 s
计数方式	峰面积	原子化器高度	10 mm

## 2 结果与分析

### 2.1 不同酸度的影响

为探寻最佳酸质量分数，本研究将硼氢化钾质量分数固定为 2%。实验中，选用盐酸分别配制酸度为 5%、10% 以及 20% 的盐酸溶液，这些溶液既作为仪器的载流溶液，同时也是对应 5%、10% 及 20% 酸度的标准曲线溶液。随后，在表 1 所列出的既定仪器分析条件下，开展标准曲线的测定工作，旨在明确不同酸度对曲线相关系数产生的具体影响。得出的曲线相关系数见表 2。

经实验数据分析(表 2~表 6)，20% 盐酸酸度下，汞

的标准背景空白显著升高，导致质控样品 GBW07381、GBW07318 的相对误差分别达 4.05% 和 8.10%，超出标准不确定度范围(≤5%)，这与高浓度 Cl<sup>-</sup> 引发的络合效应削弱汞还原效率有关；10% 酸度时，铊标准物质 GBW07381、GBW07318 的相对误差分别为 14.63% 和 14.33%，超过痕量分析准确度要求(≤10%)，源于过量 H<sup>+</sup> 加速硼氢化钾水解，降低铊氢化物生成效率。

表 2 不同酸度对曲线相关系数的影响

标准曲线 溶液酸度 /%	载流 酸度 /%	KBH <sub>4</sub> 质量分数 /%	铊 (相关系数)	汞 (相关系数)
5	5		1	0.9997
10	10	2	0.9959	0.9999
20	20		0.9897	0.9977

综合双元素检测表现，5% 盐酸酸度为最佳条件：汞、铊标准曲线相关系数分别达 0.9997 和 1.0000，质控样品相对误差均 ≤2.70%，满足《水质 汞、砷、硒、铊和锑的测定原子荧光法》(HJ 694—2014)要求。该酸度平衡了汞的还原反应与铊的氢化物生成条件，实现双通道同步检测的准确性优化。

在本次探究中，为深入剖析不同酸度对质控样品准确度的影响，针对汞、铊这两个关键元素，分别选取了多个不同的标准物质用于对比分析。实验在表 1 所设定的仪器条件以及质量分数为 2% 的硼氢化钾(或硼氢化钠)条件下开展。具体操作过程为：依次配制酸度分别为 5%、10% 及 20% 的质控溶液。随后，将这些质控溶液置于对应酸质量分数所构建的标准曲线下进行测定。经测定后获得的关于不同酸度下质控溶液质量分数的准确度数据，详细呈现于表 3~表 6 中。

表 3 不同酸度对汞标准物质 GBW07381 的影响

参数	标准曲线溶液酸度 /%		
	5	10	20
载流酸度 /%	5	10	20
KBH <sub>4</sub> 质量分数 /%	2		
标准值 / (mg/kg)	0.148±0.011		
测定值 / (mg/kg)	0.147	0.144	0.142
相对误差 /%	0.68	2.70	4.05

表 4 不同酸度对铊标准物质 GBW07318 的影响

参数	标准曲线溶液酸度 /%		
	5	10	20
载流酸度 /%	5	10	20
KBH <sub>4</sub> 质量分数 /%	2		
标准值 / (mg/kg)	0.037±0.005		
测定值 / (mg/kg)	0.038	0.036	0.034
相对误差 /%	2.70	2.70	8.10

通过对实验数据的深度解析可知，当酸度处于 20%

时, Hg 标准背景空白显著增大, 导致测定所得的质控样品质量分数偏低, 且超出了预先设定的不确定度范围, 无法满足实验要求。在酸度为 10% 的条件下, 铊标准质量分数的测定结果同样超出不确定度范围, 不符合既定标准。综合上述实验结果进行全面考量, 能够明确得出结论: 5% 的酸度为汞、铊双通道同时测定的最佳酸度条件, 在此酸度下, 实验数据更为可靠, 测量结果能够满足相关要求。

表 5 不同酸度对铊标准物质 GBW07381 的影响

参数	标准曲线溶液酸度 /%		
	5	10	20
载流酸度 /%	5	10	20
KBH <sub>4</sub> 质量分数 /%	2		
标准值 / (mg/kg)	0.041±0.03		
测定值 / (mg/kg)	0.40	0.35	0.30
相对误差 /%	2.44	14.63	26.83

表 6 不同酸度对铊标准物质 GBW07318 的影响

参数	标准曲线溶液酸度 /%		
	5	10	20
载流酸度 /%	5	10	20
KBH <sub>4</sub> 质量分数 /%	2		
标准值 / (mg/kg)	3±0.4		
测定值 / (mg/kg)	3.05	2.57	2.37
相对误差 /%	1.67	14.33	21.00

## 2.2 硼氢化钾(钠)质量分数对曲线相关系数的影响

采用氢化物发生原子荧光法测定时, 硼氢化钾(钠)也是重要影响因素。因硼氢化钾与硼氢化钠作用相同, 选其一做优化实验, 结果可通用。日常实验中硼氢化钾更常用。本研究在 5% 酸度及表 1 仪器条件下, 用硼氢化钾探究不同质量分数对曲线相关系数的影响。配制 0.5%、1%、2% 的硼氢化钾溶液, 进行标准曲线测试, 相关数据见表 7。

表 7 不同 KBH<sub>4</sub> 质量分数对曲线相关系数的影响

标准曲线溶液酸度 /%	载流酸度 /%	KBH <sub>4</sub> 质量分数 /%	铊 (相关系数)	汞 (相关系数)
5	5	0.5	0.6546	0.9992
		1.0	0.9877	0.9994
		2.0	1.0000	0.9999

依据上述实验数据进行分析可知, 硼氢化钾的浓度对铊元素的影响较为显著。硼氢化钾浓度过低时, 无法产生充足的氢气以及相应的氢化物, 难以形成氢火焰。以铊元素为例, 在硼氢化钾质量分数仅为 0.5% 时, 铊无法实现原子化, 因而检测不到对应的荧光强度, 线性相关系数表现欠佳。与之不同的是, 对于汞元素而言, 即便硼氢化钾质量分数较低, 也足以产生汞蒸气, 能满足实验需求。所以, 在实验所设定的 0.5%、1% 及 2% 这三个硼氢化钾浓度条件下, 对汞元素的测定效果均较为理想。综合以上分

析, 为同时准确测定汞和铊元素, 使标准相关系数均大于 0.999, 需采用质量分数为 2% 的硼氢化钾进行实验。

## 3 讨论与结论

本研究针对原子荧光双通道同步测定汞、铊的关键条件展开优化, 发现反应介质酸度与硼氢化钾浓度对检测性能影响显著。当盐酸酸度为 5% 时, 汞、铊标准曲线相关系数分别达 0.9997 和 1.0000, 质控样品相对误差均 ≤ 2.70% (汞) 和 14.63% 以下 (铊), 高酸度 (20%) 会显著升高汞背景值并降低铊准确度。硼氢化钾浓度对铊的原子化效率影响更大, 浓度为 2% 时可确保充足氢气生成, 使双元素相关系数均 > 0.999, 而汞对该浓度依赖性较低。与单通道方法相比, 优化后的双通道技术单次进样完成双元素检测, 试剂消耗量减少 50%, 效率提升 100%, 线性范围、精密度及回收率均满足相关标准要求。

5% 盐酸与 2% 硼氢化钾为最佳反应条件, 该方法解决了汞、铊氢化物发生条件差异导致的同步检测难题, 适用于水体、土壤等样品的批量分析, 具有高效、准确的优势。未来可进一步探索复杂基质干扰及跨领域应用, 拓展方法适用性。

## 参考文献

- 邵丹华. 土壤污染现状调查与环境保护管理措施研究 [J]. 黑龙江环境通报, 2023, 36(3): 120-122.
- 夏超波. 土壤污染现状调查与环境保护 [J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(21): 29-31.
- 刘嫦. 枸橼酸铊钾联合含奥美拉唑的三联疗法治疗 Hp 阳性消化性溃疡的临床效果 [J]. 临床合理用药, 2025, 18(5): 93-96.
- 郑昊昱, 胡可心, 沈莘桐, 等. 铊基光催化复合材料在水处理中的应用研究进展 [J]. 现代化工, 2024, 44(9): 46-49+54.
- 黄晶, 丁铄瑶, 曹寅莹. 微波消解-原子荧光测定水源地沉积物中 Sb 和 Bi 元素 [J]. 福建分析测试, 2023, 32(5): 12-16.
- 朱双, 阮飞. 水中汞砷原子荧光法测定方法验证 [J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(4): 8-10.
- 鲁海平. 原子荧光光谱仪对汞砷等测试影响因素的探讨 [J]. 辽宁化工, 2021, 50(6): 912-913+916.
- 卢旷, 胡晨璐, 李静静, 等. 原子荧光法测汞、砷在环境监测中的应用研究 [J]. 资源节约与环保, 2019, (6): 42.
- 张晓寒, 马冲先, 李莎莎, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法在金属及合金中痕量元素测定方面的最新进展 [J]. 理化检验 (化学分册), 2014, 50(6): 784-790.
- 汪梅, 王鹏越, 张亦晨. 原子荧光分光光度计测定土壤中汞的不确定度分析 [J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(4): 29-32.