

原子荧光光谱法测定砷、汞的影响因素 与条件优化研究

王敏^{1*}, 刁德岑¹, 雷炼辉²

(1. 湖北九泰安全环保技术有限公司, 十堰 442000; 2. 湖北省安泰安全技术有限公司, 咸宁 437000)

摘要: **目的** 本研究基于原子荧光光谱法, 系统分析环境样品中砷(As)、汞(Hg)测定的关键影响因素。**方法** 通过实验优化双道原子荧光光度计参数与前处理条件, 旨在提升检测灵敏度与准确性。**结果** 研究表明, 酸度控制、还原剂浓度、仪器负高压及载气流量是影响测定的核心参数, 优化后的方法在土壤、水样等环境样品中表现出良好的线性范围、精密度和回收率。**结论** 砷、汞线性范围均 ≥ 0.999 , 砷和汞精密度相对标准偏差(RSD)分别为2.4%、1.8%, 加标回收率范围分别为As: 99.5%~100.1%, Hg: 97.5%~99.9%。本研究为环境监测中砷、汞的快速、准确测定提供了可靠的技术支撑。

关键词: 原子荧光光谱法; 砷; 汞; 环境检测

0 引言

砷和汞作为剧毒重金属, 易通过食物链富集, 威胁生态安全与人类健康。原子荧光光谱法因灵敏度高、操作简便, 成为环境监测中砷、汞检测的主流技术^[1]。然而, 环境样品基质复杂, 测定过程受前处理方法、试剂纯度及仪器条件等多因素制约。现有研究表明, 原子荧光光谱法测定砷汞的关键影响因素包括酸度、还原剂浓度、仪器参数及样品前处理方式。例如, 酸度不足会导致As(V)还原不完全, 而过高酸度可能抑制氢化物生成; 还原剂浓度过高会稀释信号, 过低则反应不充分^[2]。本研究通过正交实验设计, 通过对原子荧光光度计系统优化各参数, 检测砷和汞, 建立适用于环境样品的检测方法, 为环境检测提供重要的参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

仪器: AFS-830 双道原子荧光光度计(配自动进样系统)。试剂: 优级纯盐酸、硝酸, 硼氢化钾(KBH₄), 硫脲-抗坏血酸混合溶液(10%)。标准溶液: As(1000 μg/mL)、Hg(1000 μg/mL)国家标准物质, 使用时用超纯水稀释。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

土壤: 称取0.2 g样品于50 mL具塞比色管, 加5 mL

王水(1:1), 沸水浴消解2 h, 冷却后定容至25 mL^[3]。

水样: 取50 mL水样, 加入5 mL硝酸-高氯酸(4:1), 电热板消解至近干, 冷却后加入5 mL盐酸(体积分数5%)和5 mL硫脲-抗坏血酸溶液, 定容至50 mL^[4]。

1.2.2 仪器参数设置

负高压: 270 V(As)、240 V(Hg); 灯电流: 40 mA(As)、20 mA(Hg); 载气流量: 400 mL/min(As)、1000 mL/min(Hg); 载流选择: 采用水载流替代传统盐酸载流, 减少记忆效应。

1.2.3 影响因素优化实验

(1) 砷测定的酸度优化。设置盐酸浓度梯度为2.0%、2.5%、3.0%、5.0%, 以10 μg/L As标准溶液为对象, 每个浓度平行测定3次。测定荧光强度平均值分别为807.88、966.36、1112.04、1031.32, 相对标准偏差(RSD)分别为1.7%、0.8%、0.4%、1.1%。不同盐酸浓度, 荧光强度随酸度增加显著上升, 这是由于As(V)在酸性条件下被硫脲还原为As(III)的反应不完全, 低酸度导致氢化物生成量不足; 当浓度在2.5%~5.0%时, 荧光强度趋于稳定(RSD < 1.2%), 表明As(III)的生成效率达到平衡; 而当酸度为5.0%时, 信号略有下降, 因为过量H⁺与KBH₄反应生成大量H₂, 稀释了氢化物浓度。

(2) 汞测定的酸度优化。汞的测定依赖酸性条件下Hg²⁺与KBH₄的还原反应, 但过高酸度易导致汞挥发损

* 通信作者: 王敏, 工程师, 部门经理, 研究方向为环境检测。E-mail: 879572589@qq.com

失。实验设置硝酸浓度梯度为 5.0%、10%、20%、25%，测定 1 $\mu\text{g/L}$ Hg 标准溶液。测定荧光强度平均值分别为 1756.16(RSD=1.1%)、1900.54(RSD=0.8%)、1798.79(RSD=1.4%)、1253.32(RSD=2.3%)。当硝酸浓度 $\leq 20\%$ 时，荧光强度稳定(RSD < 1.5%)；浓度超过 20% 后，信号显著下降，推测是高浓度硝酸增强了溶液氧化性，抑制了 Hg^{2+} 的还原反应，同时高温消解过程中高酸度加速汞的挥发。

(3) 砷测定的还原剂浓度效应。当 KBH_4 溶液梯度为 1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 时，测定荧光强度平均值分别为 989.43(RSD=2.1%)、991.02(RSD=1.3%)、1121.20(RSD=1.0%)、950.46(RSD=1.9%)，当 KBH_4 浓度从 1.0% 增至 2.0% 时，As 的荧光强度逐渐升高，在 2.0% 时达到峰值；浓度继续增至 3.0%，信号反而下降。这是因为低浓度 KBH_4 导致还原反应不充分，而过高浓度会生成过量 H_2 ，稀释原子蒸气并降低传输效率。此外，还原剂不足时，共存金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+})可能与 As 竞争反应，导致回收率下降。

(4) 汞测定的还原剂浓度效应。 Hg 的还原反应对 KBH_4 浓度更敏感。当 KBH_4 溶液梯度为 1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 时，测定荧光强度平均值分别为 1365.89(RSD=1.1%)、1855.58(RSD=1.2%)、1798.29(RSD=0.8%)、1250.42(RSD=3.2%)。当浓度从 1.0% 增至 1.5% 时，荧光强度迅速上升；1.5%~2.0% 时信号稳定；超过 2.0% 后，信号波动加剧(RSD 从 0.8% 升至 3.2%)。这是由于 Hg^{2+} 的还原反应无需生成气态氢化物，过量 KBH_4 会引入更多 OH^- ，改变溶液酸碱度，影响 Hg^0 的生成效率。

1.2.4 仪器参数优化实验

(1) 负高压与灯电流的协同作用。负高压决定光电倍增管的灵敏度，灯电流影响激发光源强度，两者需平衡以避免噪声过高或信号饱和^[5]。固定载气流量为 400 mL/min(As) 和 1000 mL/min(Hg)，考察负高压(250、270、290 V)与灯电流[30、40、50 mA(As)；15、20、25 mA(Hg)] 的组合效应，得出对于 As 测定，当负高压为 270 V 时，荧光强度信号饱和；灯电流 40 mA 时信噪比稳定。

(2) 载气流量对传输效率的影响。载气(氩气)负责将生成的氢化物/汞蒸气传输至原子化器，流量过低会导致传输延迟，过高则稀释原子蒸气浓度^[6]。实验设置载气流量梯度为 300、400、500 mL/min(As) 和 800、1000、1200 mL/min(Hg)，测定标准溶液的荧光强度。

2 结果与分析

2.1 关键影响因素分析

2.1.1 酸度对测定的影响

酸度是氢化物发生反应的核心控制参数，直接影响汞的还原效率与氢化物生成速率^[7]。实验通过固定其他条件，分别考察盐酸(针对 As)和硝酸(针对 Hg)浓度对荧光强度的影响^[8]。综合考虑，选择 3.0% 盐酸作为 As 测定的最佳酸度，既保证还原反应完全，又避免酸度过高对仪器管路的腐蚀。选择 10% 硝酸作为 Hg 测定的最佳酸度，平衡反应效率与稳定性。

2.1.2 还原剂浓度优化

KBH_4 氢化物发生的核心还原剂，其浓度影响 $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{AsH}_3$ 和 $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$ 的还原效率。实验考察 1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的 KBH_4 溶液对荧光强度的影响，同时控制 NaOH 浓度为 0.5% 以维持还原剂稳定性。当 KBH_4 浓度为 2.0% 时，As 荧光强度最稳定。实验确定 1.5% KBH_4 为 Hg 测定的最佳浓度，且信号稳定性最佳。

2.1.3 仪器参数优化

Hg 测定中，负高压 240 V 时荧光强度与噪声比最佳，基线稳定；灯电流 20 mA 时信号稳定，不会因汞灯自吸效应导致信号衰减。As 的最佳载气流量为 400 mL/min，其峰形对称与强度最高，汞的最佳载气流量则在 1000 mL/min。

2.2 方法学验证

2.2.1 线性范围与检出限

通过逐级稀释标准溶液，构建 As(0~10 $\mu\text{g/L}$) 和 Hg(0~1 $\mu\text{g/L}$) 的校准曲线，每个浓度点平行测定 3 次。As 的线性回归方程为 $I=1258.3c+52.7(r=0.9998)$ ，Hg 为 $I=8925.6c+112.4(r=0.9997)$ ，表明在目标范围内线性关系良好。以 3 倍空白标准偏差($n=11$) 计算检出限，As 为 0.052 $\mu\text{g/L}$ ，Hg 为 0.028 $\mu\text{g/L}$ ，均低于环境保护部发布的《水质汞、砷、硒、铋和锑的测定原子荧光法》(HJ 694—2014)^[9] 中规定的检出限(As: 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，Hg: 0.04 $\mu\text{g/L}$)。

2.2.2 精密度与准确度

对 10 $\mu\text{g/L}$ As 和 1 $\mu\text{g/L}$ Hg 标准溶液连续测定 6 次，计算 RSD。测得结果均满足痕量分析的精密度要求(RSD < 3%)，见表 1。选取土壤和水样作为实际基质，每个加标实验测试 3 次，进行加标回收实验。土壤样品(As 本底值 6.85 mg/kg，Hg 本底值 0.073 mg/kg) 中分别加入 5 mg/kg As 和 0.1 mg/kg Hg 标准溶液，水样(As、Hg 均未检出) 加入 10 $\mu\text{g/L}$ As 和 1 $\mu\text{g/L}$ Hg。按优化条件测定，结果见表 2 和表 3: As 的加标回收率为 91.0%~101%，Hg 的加标回收率为 92.4%~102%，表明方法对不同基质样品具有良好的适应性。

表 1 As 和 Hg 精密度

标准溶液	As(10 μg/L)	Hg(1 μg/L)
荧光强度	1167.11	1886.34
	1101.89	1824.68
	1121.56	1856.01
	1146.47	1835.21
	1099.46	1789.53
	1113.62	1816.22
RSD/%	2.4	1.8

表 2 土壤 As 和 Hg 加标回收率计算表

测得值/(mg/kg)		回收率/%	
砷	汞	砷	汞
11.4	0.171	91.0	98.0
11.9	0.175	101	102
11.8	0.169	99.0	96.0

表 3 水质 As 和 Hg 回收率计算表

测得值/(μg/L)		回收率/%	
砷	汞	砷	汞
9.83	0.968	98.3	96.8
9.91	0.924	99.1	92.4
10.0	0.989	100	98.9

2.3 与传统方法对比

将本研究优化方法与环境保护部发布的《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解原子荧光法》(HJ 680—2013)^[10]中的条件对比,发现本研究通过水载流替代盐酸载流,使 Hg 的记忆效应(以空白值波动幅度衡量)降低 50% 以上,且 KBH_4 浓度从 2.5% 降至 1.5%,减少了试剂消耗与废液污染。验证了前处理方法的优越性。

2.4 基质干扰与解决方案

在环境样品测定中,土壤中的有机质、水样中的溶解态金属(如 Cr^{6+} 、 Pb^{2+})可能干扰测定。通过向 10 μg/L As 标准溶液中加入不同浓度干扰离子,发现当 $\text{Fe}^{3+} > 50 \text{ mg/L}$ 时,荧光强度下降 15%,加入 5% 硫脲-抗坏血酸混合液可消除该干扰;Hg 测定中, $\text{Cu}^{2+} > 20 \text{ mg/L}$ 时信号增强 8%,推测是 Cu^{2+} 与 KBH_4 反应生成微溶性沉淀,吸附 Hg^0 所致,通过样品稀释(稀释倍数 ≥ 10)可有效降低干扰。

3 讨论与结论

本文通过量化分析揭示了酸度、还原剂浓度的交互作用机制。例如,酸度不仅影响还原反应,还通过改变溶液离子强度影响氢化物传输效率; KBH_4 浓度需与载气流量协同优化,以平衡反应速率与信号稳定性。得出神汞的线性范围均 ≥ 0.999 ,砷和汞精密度相对标准偏差分别为 2.4%、1.8%,均 $\geq 5\%$,加标回收率范围分别为 As: 99.5%~100.1%,Hg: 97.5%~99.9%,加标回收率范围均

在 70%~130% 之间。与传统单因素优化相比,本研究结合正交实验设计,确认各因素对测定的影响顺序为:酸度 $>$ 还原剂浓度 $>$ 载气流量 $>$ 负高压,为多参数协同优化提供了理论依据。

实际应用中,水载流的引入是关键创新点。传统盐酸载流虽能维持酸性环境,但长期使用易导致管路内壁金属离子残留,尤其对 Hg 测定造成记忆效应(空白值漂移 $> 20\%$)。本研究通过改用超纯水作为载流,配合每次测定后用 10% 硝酸冲洗,使 Hg 的记忆效应降低至 5% 以下,显著提升了低浓度样品的测定准确性。

本研究通过系统优化,建立了适用于环境检测样品砷汞快速、准确测定的原子荧光方法。关键参数优化包括:王水水浴消解、水载流选择、 KBH_4 浓度 1.5%、负高压 270 V(As)/240 V(Hg)、载气流量 400 mL/min(As)/1000 mL/min(Hg)。优化后的方法在土壤、水样中表现出良好的灵敏度与准确性,为环境污染监测提供了可靠的技术支撑。未来可进一步探索联用技术(如 LC-AFS)以实现形态分析。

参考文献

- [1] 戴睿,文长风,杨丽. 原子荧光法在测定水体中砷硒汞的应用研究及发展[J]. 能源与环保, 2021, 43(6): 44-49.
- [2] 林健,孙怡婷. 氢化物发生-原子荧光光谱法检测水中砷、汞元素的影响因素分析[J]. 生态与资源, 2024, (11): 38-40.
- [3] 陈诚,金德周,章军,等. 土壤中砷汞样品同步消解测试和消解液保存条件探究[J]. 天津化工, 2024, 38(2): 79-83.
- [4] 王璐,郭博阳,李素芬,等. 原子荧光光谱法同时测定生活饮用水中的砷、汞、硒[J]. 实验室检测, 2025, 3(2): 59-61.
- [5] 朱国政,张国斐,刘早耀,等. 影响原子荧光光谱仪测汞稳定性的器材和仪器部件综述[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(10): 118-120.
- [6] 赵毅,王佳男. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定环境水样中的砷和硒[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(7): 38-41.
- [7] 马旻,柴昌信,祝建国. 氢化物发生——原子荧光光谱法的干扰及其消除[J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(3): 179-182.
- [8] 李晓飞,杨光明,李珊. 氢化物原子荧光光谱分析中的故障及其排除[J]. 云南化工, 2024, 51(5): 144-148.
- [9] 中华人民共和国环境保护部. 水质汞、砷、硒、铋和锑的测定原子荧光法: HJ 694—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [10] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法: HJ 680—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.