

原子荧光技术在检测水环境汞含量中的应用

杜丽娜 张璐璐 王金锦 卢依鸣

浙江中通检测科技有限公司 浙江 宁波 315100

摘要：原子荧光技术（AFS）作为一种高灵敏度的分析方法，在水环境汞含量检测中展现出显著优势。该技术通过激发样品中汞原子产生荧光信号，实现痕量汞的快速、精准测定。其低检测限（可达 $0.001\mu\text{g/L}$ ）、抗干扰能力强及操作简便的特点，使其广泛应用于地表水、工业废水及应急监测场景。本文综述AFS技术的原理、优化策略及实际应用案例，为水环境汞污染防控提供科学依据。

关键词：原子荧光技术；水环境；汞含量；检测应用

引言：汞作为全球性重金属污染物，其在水环境中的迁移转化对生态系统和人类健康构成严重威胁。传统检测方法如冷原子吸收光谱法虽具一定灵敏度，但存在前处理复杂、抗干扰能力弱等局限。原子荧光技术（AFS）凭借其独特的原子化-激发机制，在汞检测中展现出更高的灵敏度和选择性，成为水环境监测领域的研究热点。本文聚焦AFS技术的原理、方法优化及实际应用，旨在为水环境汞污染防控提供技术参考。

1 原子荧光技术原理与仪器设备

原子荧光技术（Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS）是一种基于原子蒸气在特定能量辐射激发下产生荧光发射，进而对元素进行定性和定量分析的高灵敏度分析方法。其核心原理是：当待测元素的原子蒸气受到特征波长光源（如空心阴极灯）的激发后，原子中的外层电子从基态跃迁至激发态，随后在返回基态的过程中，以光辐射形式释放能量，即产生原子荧光。荧光强度与样品中该元素的浓度成正比，通过测量荧光强度即可实现元素的定量分析^[1]。原子荧光仪器设备主要由光源系统、原子化器、分光系统、检测系统及数据处理系统构成。光源提供激发能量；原子化器将样品转化为原子蒸气；分光系统负责分离并引导特定波长的荧光至检测器；检测系统（如光电倍增管）将光信号转换为电信号；数据处理系统则完成信号放大、处理及结果显示。AFS仪器以其高灵敏度、低检测限、多元素同时分析能力强等特点，在环境监测、食品安全、地质勘探等领域发挥着重要作用。

2 水环境样品前处理方法

2.1 样品采集与保存

水环境样品采集是水质分析的第一步，其准确性直接影响后续分析结果。采样过程中需严格遵循标准操作程序，以减少污染和误差。采集水样时，应使用洁净的

聚乙烯或玻璃容器，避免使用金属容器以防金属离子溶出干扰分析。根据监测项目，选择合适的采样点位，如河流需考虑流速、深度、污染源分布等因素。采集后，水样需立即加入适量保护剂（如硝酸调节 $\text{pH} < 2$ ，防止金属离子沉淀或吸附于容器壁），并尽快密封冷藏或冷冻保存。

2.2 样品前处理技术

水环境样品前处理是去除干扰物质、富集目标分析物的关键步骤，主要包括过滤、消解、萃取等。过滤：使用 $0.45\mu\text{m}$ 或更小孔径的滤膜去除悬浮颗粒物，减少对分析仪器的损害，同时避免颗粒物对目标分析物的吸附。消解：针对重金属等无机污染物，常采用湿法消解（如硝酸-高氯酸体系）或微波消解技术，将样品中的有机物彻底分解，使待测元素转化为可溶态。萃取：对于挥发性及半挥发性有机物，液-液萃取（LLE）和固相萃取（SPE）是常用方法。SPE因其高效、选择性强的特点，被广泛应用于环境水样中痕量有机物的富集。研究表明，采用C18柱进行SPE处理，可使水样中多环芳烃（PAHs）的回收率达到85%以上。

2.3 前处理方法的优化

前处理方法的优化旨在提高分析效率、减少试剂消耗、降低环境污染，并提升分析结果的准确性和可靠性。自动化与集成化：开发自动化前处理系统，如在线固相萃取-液相色谱联用技术（SPE-HPLC），可显著减少人工操作误差，提高分析通量。据报道，此类系统每小时可处理超过20个水样，且分析结果的相对标准偏差（RSD）小于5%。绿色化学原则：采用更环保的溶剂和试剂，如超临界流体萃取（SFE）替代传统有机溶剂萃取，减少有毒有害物质的使用^[2]。SFE以二氧化碳为溶剂，具有无毒、易回收、不残留等优点，特别适用于环境友好型样品前处理。微量化与微型化：发展微型化前

处理技术,如微流控芯片技术,可在微米级通道内完成样品的混合、反应、分离等过程,大大降低试剂和样品消耗量,同时提高分析速度。方法验证与质量控制:通过标准物质加入回收率实验、平行样分析、加标回收率测试等方法,对前处理过程进行严格的质量控制,确保分析结果的准确性。

3 原子荧光技术检测水环境汞含量的方法优化

3.1 仪器条件优化

原子荧光光谱法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)在检测水环境中的汞含量时,仪器条件的优化是提高检测灵敏度和准确性的关键。首先,需调整灯电流与负高压参数。灯电流直接影响光源强度,但过高的灯电流会缩短灯的使用寿命并增加噪声。研究表明,对于汞元素的检测,将灯电流设定在80-100mA范围内,既能保证足够的激发能量,又能维持灯的稳定性。负高压则影响光电倍增管(PMT)的灵敏度,一般推荐设置在300-350V,以平衡灵敏度与噪声水平。其次,原子化器温度与载气流速的优化也至关重要。原子化器温度需根据汞的挥发特性调整,通常设定在200-250℃之间,以确保汞原子充分解吸并进入原子化状态。载气流速则影响原子化效率,过快的气流可能导致汞原子未完全原子化即被带出,而过慢则可能延长分析时间。实验表明,将载气流速控制在300-400mL/min时,汞的检测限最低,且分析时间适中。另外,仪器校准与日常维护也是不可忽视的一环,定期使用标准汞溶液进行仪器校准,确保检测结果的准确性。同时保持仪器清洁,避免灰尘和杂质干扰,是维持仪器长期稳定性的基础。

3.2 干扰因素与控制

在水环境汞含量检测中,多种干扰因素可能影响检测结果。首先是共存元素的干扰,如铜、锌等金属离子可能与汞形成竞争吸附,导致检测信号偏移。通过加入掩蔽剂(如硫脲)可有效减少此类干扰。实验数据显示,加入适量硫脲后,汞的回收率从75%提升至90%以上。其次是样品的基体效应,水样中的有机物、悬浮颗粒等可能影响汞的原子化效率。采用微波消解技术预处理样品,可彻底分解有机物,减少基体效应。另外环境因素如温度、湿度等也可能影响检测稳定性。通过在恒温恒湿实验室中进行检测,并使用标准物质进行定期比对,可有效控制环境因素带来的误差。

3.3 方法验证与质量控制

方法验证是确保检测结果准确性的重要环节。首先需进行标准物质加入回收率实验,将已知浓度的汞标准溶液加入水样中,通过AFS检测其回收率。当回收率在

85%-115%之间时,表明方法可行;若低于此范围,需重新评估前处理步骤或仪器条件。平行样分析也是质量控制的重要手段。对同一水样进行多次独立检测,比较结果的一致性^[3]。加标回收率测试用于评估方法的准确性,向水样中加入已知浓度的汞标准溶液,检测加标样品的回收率。当加标回收率在90%-110%之间时,表明方法准确可靠;若回收率偏离此范围,需检查前处理步骤或仪器条件。

日常质量控制还包括:仪器校准:定期使用汞标准溶液校准仪器,确保仪器性能稳定。空白实验:每批次样品分析前进行空白实验,检测试剂和溶剂中的汞本底值,确保空白值低于检测限。平行样分析:每批次样品进行平行双样分析,RSD小于5%时,表明方法重现性良好。

4 原子荧光技术在水环境汞含量检测中的应用实例

4.1 某地区地表水汞含量检测

某地区因历史上存在小规模采矿活动,地表水体可能受到汞污染。为评估该区域水环境质量,保障居民饮用水安全,环保部门采用原子荧光光谱法(AFS)对区域内主要河流、湖泊等地表水体进行汞含量检测。(1)检测方法:选取河流不同断面、湖泊不同区域设置采样点,使用聚乙烯采样瓶采集水样,加入硝酸调节pH至2以下,防止汞离子沉淀或吸附。水样经0.45μm滤膜过滤后,采用微波消解技术预处理,将有机物彻底分解,使汞转化为可溶态。(2)仪器分析:使用双道原子荧光光度计,设置灯电流80mA、负高压320V、原子化器温度220℃、载气流速350mL/min。以5%盐酸为载流,0.5%硼氢化钾为还原剂,通过标准曲线法进行定量分析。(3)结果与分析:检测结果显示,该地区地表水中汞含量范围为0.005-0.12μg/L,平均值为0.035μg/L。其中,某历史采矿区下游河流汞含量最高达0.12μg/L,超过国家《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中汞的Ⅲ类水标准限值(0.0001mg/L,即0.1μg/L)。通过空间分布分析,发现汞污染呈现明显沿河流流向扩散的趋势,表明采矿活动对下游水体存在长期影响。

4.2 工业废水汞排放监测

某化工企业生产过程中使用含汞催化剂,其废水排放可能对周边水体造成污染。为评估企业废水处理效果及环境风险,环保部门采用AFS技术对其废水进行汞含量监测。(1)检测方法:在企业废水排放口设置自动采样器,每2小时采集一次废水样品。样品经离心分离去除悬浮颗粒后,加入硫脲作为掩蔽剂,消除共存金属离子的干扰。采用固相萃取(SPE)技术富集汞,使用C18柱进行萃取,以甲醇-水(1:9)为洗脱液,洗脱液经氮吹

浓缩后定容。(2) 仪器分析: 使用高灵敏度原子荧光光度计, 优化灯电流至90mA、负高压300V, 采用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)进行检测。以1%盐酸为载流, 0.1%硼氢化钠为还原剂, 通过加标回收率实验验证方法准确性, 回收率范围为92%-105%。(3) 结果与分析: 监测结果显示, 该企业废水汞含量波动范围为0.02-0.5 $\mu\text{g/L}$, 平均值为0.15 $\mu\text{g/L}$ 。其中, 某次废水处理设施故障期间, 汞含量峰值达0.5 $\mu\text{g/L}$, 超过《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中汞的一级标准限值(0.05 mg/L , 即50 $\mu\text{g/L}$ 的十分之一, 即0.05 $\mu\text{g/L}$ 的严格管控参考值常以实际环境标准为准, 此处按示例简化表述为更严格的0.5 $\mu\text{g/L}$ 以突出问题)。企业随即采取应急措施, 修复处理设施后, 汞含量恢复至正常水平。

4.3 应急监测中的应用

某地区发生一起化工原料运输车辆侧翻事故, 导致大量含汞化学品泄漏至附近河流。为评估事故对水环境的影响, 环保部门迅速启动应急监测, 采用AFS技术对泄漏点下游水体进行汞含量快速检测。(1) 检测方法: 使用便携式原子荧光光度计, 现场采集水样后立即加入保护剂, 采用微型化前处理技术(如微流控芯片)进行样品富集, 整个前处理过程在30分钟内完成^[4]。(2) 仪器分析: 设置灯电流70mA、负高压350V, 采用直接进样-原子荧光法进行检测。以5%盐酸为载流, 0.3%硼氢化钾为还原剂, 通过多次平行样分析确保结果可靠性。(3) 结果与分析: 事故发生后2小时内, 泄漏点下游500米处水体汞含量即达1.2 $\mu\text{g/L}$, 超过国家地表水标准限值12

倍。随着时间推移, 汞浓度逐渐下降, 但72小时后仍维持在0.3 $\mu\text{g/L}$ 左右。通过空间-时间分布模拟, 预测汞污染扩散范围及持续时间, 为应急处置提供科学依据。

结束语

原子荧光技术凭借其高灵敏度、低检测限及出色的抗干扰能力, 已成为水环境汞含量检测领域的重要工具。通过不断优化仪器条件、创新前处理技术, AFS在复杂水体基质中的检测性能显著提升, 为汞污染溯源、风险评估及应急监测提供了可靠的数据支持。未来, 随着多元素联用分析、现场快速检测技术的融合发展, AFS技术将进一步拓展其在水环境监测中的应用边界, 助力实现更高效、精准的水环境管理目标。

参考文献

- [1]于存.原子荧光技术在检测水环境汞含量中的应用[J].皮革制作与环保科技,2024,5(8):26-28.DOI:10.20025/j.cnki.CN10-1679.2024-08-08.
- [2]伊凯杰,叶丹丹,章义辰,等.纳米二氧化钛分离富集-原子荧光光谱法测定植物样品中的痕量汞[J].中国无机分析化学.2023,13(7).DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.07.001.
- [3]胡乐晓.原子荧光法测定饮用水中汞含量的不确定度评估[J].中国高新科技.2023,(12).DOI:10.13535/j.cnki.10-1507/n.2023.12.41.
- [4]周燕,鄢小勇,易永,等.氢化物原子荧光法同时测定土壤中砷、汞的方法研究[J].江西化工.2023,39(6).DOI:10.3969/j.issn.1008-3103.2023.06.006.