

# 环境监测中以原子荧光法测定砷和汞的探讨

付 一

四川中衡检测技术有限公司 四川 德阳 618000

**摘要:** 本文聚焦原子荧光法 (AFS) 在环境监测中测定砷和汞的应用。先阐述AFS技术原理, 包括基本原理、分类与优势; 接着优化测定砷和汞的实验方法, 涵盖样品前处理、干扰消除及仪器参数优化; 通过水体和土壤中砷、汞检测的实际案例, 展现其应用效果; 最后进行方法验证与质量控制。结果表明, AFS在砷和汞检测上准确度高、精密度好, 能满足环境监测需求。

**关键词:** 原子荧光法; 砷; 汞; 环境监测; 双道检测

**引言:** 在环境监测领域, 砷和汞作为典型的有害重金属元素, 其精准检测对评估环境质量、保障生态安全意义重大。原子荧光法 (AFS) 凭借高灵敏度、良好选择性、操作简便且成本效益高等突出优势, 在元素检测中脱颖而出。本文聚焦于AFS在环境监测中测定砷和汞的应用, 深入探讨其技术原理、实验方法优化、实际应用案例, 以及方法验证与质量控制, 为相关监测工作提供参考。

## 1 原子荧光法 (AFS) 技术原理与特点

### 1.1 基本原理

原子荧光法 (AFS) 基于原子荧光光谱现象实现分析检测, 其核心原理是待测元素的原子在特定激发光源照射下, 外层电子吸收能量从基态跃迁至激发态, 处于激发态的电子极不稳定, 在返回基态过程中会以光辐射形式释放能量, 形成原子荧光。荧光强度与待测元素的原子浓度在一定范围内呈线性关系, 通过测量荧光强度即可定量计算待测元素含量。检测过程中, 样品经预处理后转化为气态氢化物或原子蒸气, 引入原子化器中形成基态原子, 激发光源针对目标元素发射特征光谱, 激发后的原子产生的荧光信号被检测器捕获, 经信号转换和数据处理得到检测结果。

### 1.2 技术分类

原子荧光法 (AFS) 根据激发和检测方式的差异可分为多种类型, 其中氢化物发生-原子荧光法 (HG - AFS) 应用最为广泛, 主要用于检测砷、汞、硒等易形成氢化物的元素, 通过化学反应将待测元素转化为挥发性氢化物, 有效分离基体并提高原子化效率<sup>[1]</sup>。另外, 还有火焰原子荧光法 (FAFS), 以火焰作为原子化器, 适用于易原子化的碱金属和碱土金属检测, 具有操作简便、分析速度快的特点。还有冷原子荧光法 (CVAFS), 专门针对汞元素检测, 利用汞在常温下易挥发为原子蒸气的特

性, 无需高温原子化, 进一步提高汞检测的灵敏度和特异性。

### 1.3 技术优势

原子荧光法 (AFS) 具备多项显著技术优势, 使其在元素检测领域得到广泛应用。首先是高灵敏度, 待测元素原子经激发后产生的荧光信号具有良好的特异性, 结合信号放大技术, 可实现痕量甚至超痕量元素的检测, 对砷、汞等元素的检出限可达到纳克每升级别, 满足痕量分析需求。其次是较好的选择性, 激发光源采用元素特征空心阴极灯, 仅能激发目标元素原子产生荧光, 有效减少其他元素的干扰, 提高检测准确性。再者是操作简便快捷, 样品前处理相对简单, 仪器自动化程度高, 从样品引入到检测结果输出可实现流程化操作, 单次检测时间较短, 适用于批量样品分析。另外是成本效益高, 相较于原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法, 仪器购置和维护成本较低, 且试剂消耗量少, 降低日常分析成本。

## 2 AFS 测定砷和汞的实验方法优化

### 2.1 样品前处理技术

AFS测定砷和汞时, 样品前处理技术对结果准确性至关重要, 需依样品基质选合适方法。水体样品采用硝酸-高氯酸混合酸消解, 置于聚四氟乙烯消解罐, 经微波消解仪按设定程序升温 (微波功率800W, 升温至180℃保持15min), 对砷和汞回收率分别达98.5%和97.8%, 可有效破坏有机物, 使二者转化为可检测形态, 消解后赶酸定容。土壤样品优化方法用硝酸-氢氟酸-高氯酸三酸消解体系, 经烘干研磨过筛等步骤, 对含硅量高且有机物复杂的样品, 砷、汞提取率分别达96.2%、95.5%, 高于国标王水回流消解法的90.1%、88.3%。国标法操作简便、耗时短, 优化法步骤稍繁, 但能更充分溶出砷和汞, 适用于高精度检测场景。生物样品采用硝酸-过氧化氢微波

消解,利用微波特性在低温(如80℃)破坏组织,避免汞挥发,使砷可测,回收率分别为97.2%和96.5%。所有消解用聚四氟乙烯器皿防污染,消解后过滤杂质保检测顺利。

## 2.2 干扰消除策略

### 2.2.1 物理干扰

物理干扰主要源于样品基质的黏度、密度差异及传输效率变化,影响原子化稳定性。主要消除策略是基质匹配法,即配制与样品基质相似的标准溶液以抵消物性差异。对于高黏度样品可适当稀释,但需确保浓度在方法线性范围内。通过优化气液分离器的结构参数与气体流速,可促进样品充分汽化形成均匀气溶胶。采用预混合技术使样品与载流溶液混合后再引入原子化器,可改善传输均匀性。定期清洁气液分离器与进样系统,避免残留物沉积影响传输效率,是维持长期稳定、控制物理干扰的必要措施。

### 2.2.2 化学干扰

化学干扰源于共存组分与待测砷、汞发生化学反应。主要对策是加入掩蔽剂:如用EDTA络合铜、铁、镍等金属离子;使用硫脲-抗坏血酸混合溶液,既能掩蔽部分金属离子,又能将五价砷还原为三价砷,并防止汞挥发。优化反应体系酸度(如盐酸浓度)可促进氢化物生成,减少干扰。对于复杂基质样品,可采用萃取、离子交换等分离富集技术预先分离待测元素。同时需精确控制还原剂浓度,确保反应充分并避免副反应<sup>[2]</sup>。

### 2.2.3 光谱干扰

光谱干扰主要由共存元素的荧光光谱重叠及光源杂散光引起。消除时,应选用高性能空心阴极灯以获得纯度高的特征光谱。通过精确设定单色器波长,避开干扰元素的荧光峰。充分利用仪器的背景校正功能,扣除背景信号。对于含高浓度光谱干扰元素的样品,可采用沉淀分离等预分离方法去除干扰物。优化仪器参数(如负高压、灯电流),在保证灵敏度的同时降低噪声与杂散光影响,也是有效控制光谱干扰的关键。

## 2.3 仪器参数优化

AFS测定砷和汞时,仪器参数优化是提高检测性能的关键,需针对不同元素特性调整各项参数。对于灯电流,经实验发现,当砷灯电流设定为65mA时,荧光信号强度达到较高值且噪声较小,综合考虑灯寿命,砷灯电流设定范围为60-80mA;汞灯电流设定为25mA时,检测效果较好,故汞灯电流设定为20-30mA,过高电流会导致灯寿命缩短且噪声增大,过低则荧光信号强度不足。负高压调整方面,当负高压为300V时,检测灵敏度较高

且仪器噪声水平较低,所以负高压调整为280-320V。原子化器高度设定为9mm时,氢化物原子化效果最佳,同时能有效减少火焰背景信号干扰,因此原子化器高度设定为8-10mm。载气和屏蔽气流量需合理搭配,载气流量设定为350mL/min时,氢化物输送效率最高,故载气流量设定为300-400mL/min;屏蔽气流量设定为900mL/min时,形成的惰性气氛能较好地防止原子化后的原子被氧化,提高荧光信号稳定性,所以屏蔽气流量设定为800-1000mL/min。还原剂浓度采用1.8%硼氢化钾溶液时,反应效率较高,配套0.7%氢氧化钾溶液作为稳定剂,可确保还原剂稳定性,故还原剂浓度采用1.5% - 2.0%硼氢化钾溶液,配套0.5% - 1.0%氢氧化钾溶液。读数时间设定为12s,延迟时间设定为1.5s时,能有效避免基线漂移影响检测结果,所以读数时间设定为10 - 15s,延迟时间设定为1 - 2s。通过单因素变量法逐一优化各项参数,最终确定最佳参数组合,实现砷和汞的高效准确检测<sup>[3]</sup>。

## 3 AFS 在环境监测中的实际应用案例

### 3.1 案例1: 水体中砷和汞的检测

环境监测站采用AFS对辖区内饮用水源地、地表水及工业废水进行砷和汞检测。检测前,饮用水源地与地表水样经0.45μm滤膜过滤去除悬浮颗粒物,工业废水样根据其浑浊程度及测试需求进行过滤或直接消解处理。取100mL样品置于聚四氟乙烯消解罐中,加入5mL硝酸和2mL过氧化氢,密封后放入微波消解仪,设定升温程序:50℃保持5min,100℃保持5min,150℃保持10min。消解完成后冷却至室温,将消解液转移至100mL容量瓶中,加入5mL硫脲-抗坏血酸混合溶液,用5%盐酸溶液定容至刻度,静置30min后检测。仪器参数设定为:砷灯电流70mA,汞灯电流25mA,负高压300V,原子化器高度9mm,载气流量350mL/min,屏蔽气流量900mL/min,还原剂为1.5%硼氢化钾溶液。检测结果显示,饮用水源地砷含量为0.0005-0.002mg/L,汞含量为0.0001-0.0003mg/L,均符合国家标准(如《GB 5749-2022》及《GB 3838-2002》相应限值);地表水部分点位砷含量超标,工业废水中砷和汞含量显著高于地表水,为环境治理提供精准数据支撑。

### 3.2 案例2: 土壤中砷和汞的形态分析

科研机构采用AFS结合连续提取法对污染场地土壤中砷和汞的形态进行分析。土壤样品经自然风干后,去除石块和植物残体,研磨过100目筛备用。采用Tessier连续提取法将土壤中砷分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态;汞分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和

残渣态。提取过程中,各形态提取液经适当处理后采用AFS检测。仪器优化参数为:砷灯电流75mA,汞灯电流22mA,负高压310V,原子化器高度8.5mm,载气流量380mL/min,屏蔽气流量950mL/min。还原剂为1.8%硼氢化钾溶液,检测结果表明,该污染场地土壤中砷主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在,分别占总砷含量的42.3%和38.6%;汞主要以有机结合态和残渣态存在,分别占总汞含量的39.8%和45.2%。可交换态砷和汞含量较低,分别占总含量的3.2%和2.1%,说明土壤中砷和汞迁移性较弱,但仍需关注长期环境风险,为污染场地修复提供科学依据。

#### 4 方法验证与质量控制

##### 4.1 准确度与精密度验证

为确保AFS测定砷和汞方法的可靠性,需进行准确度与精密度验证。准确度验证采用加标回收实验,选取空白样品和实际样品,分别加入低、中、高三个浓度水平的砷和汞标准溶液,按照优化后的实验方法进行处理和检测,计算加标回收率。结果显示,砷的加标回收率在92.5%-105%之间,汞的加标回收率在90.8%-106%之间,均符合痕量分析中加标回收率90%-110%的要求,表明方法准确度良好。精密度验证通过对同一标准溶液和实际样品进行多次平行测定实现,考虑到一般仪器对较高浓度砷检测的局限性,对浓度为0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的汞标准溶液连续测定6次,RSD为1.5%-2.3%。对同一水体样品平行测定6次,砷的RSD为1.3%-2.0%,汞的RSD为1.6%-2.5%;对同一土壤样品平行测定6次,砷的RSD为1.5%-2.2%,汞的RSD为1.8%-2.6%。所有精密度指标均满足RSD $\leq 5\%$ 的要求,证明方法具有良好的重复性和稳定性。

##### 4.2 标准物质与质量控制措施

标准物质的正确使用和完善的质量控制措施是保障AFS检测结果可靠的关键。实验采用国家一级标准物质进行校准和验证,砷标准物质选用GBW 08611(水中砷)、GBW 07401(土壤中砷),汞标准物质选用GBW

08617(水中汞)、GBW07405(土壤中汞)。标准曲线配制采用逐级稀释法,从1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液逐步稀释至所需浓度,标准曲线相关系数 $r \geq 0.999$ ,确保校准的准确性。每批样品检测时,同时进行空白实验,空白值应低于方法检出限,若空白值过高,需检查试剂纯度、器皿清洁度和仪器污染情况并重新检测<sup>[4]</sup>。每检测20个样品插入一个标准物质质控样,标准物质测定值应在其不确定度范围内,若超出范围,需重新校准仪器并对前20个样品进行复检。采用平行双样测定,平行样相对偏差应 $\leq 10\%$ ,若超出偏差范围,需重新处理样品并检测。定期对仪器进行维护和校准,包括空心阴极灯强度校准、原子化器位置调整、检测器灵敏度校准等,确保仪器处于良好工作状态。建立实验原始记录档案,详细记录样品信息、实验步骤、仪器参数和检测结果,实现检测过程可追溯。

#### 结束语

原子荧光法凭借自身高灵敏度、良好选择性、操作简便及成本效益高等优势,在环境监测领域测定砷和汞方面发挥着重要作用。通过优化实验方法,如合理选择样品前处理技术、有效消除各类干扰、精准优化仪器参数等,可进一步提升检测的准确性和可靠性。实际应用案例及方法验证均表明,该方法能精准检测不同环境介质中的砷和汞,为环境治理和污染修复提供有力数据支持。

#### 参考文献

- [1]王维平.环境监测中以原子荧光法测定砷和汞的探讨[J].皮革制作与环保科技,2023,4(18):48-50.
- [2]丁伟.环境监测中原子荧光法测定砷和汞的分析[J].皮革制作与环保科技,2022,3(20):45-47.
- [3]冯良,徐立枫,陈慧芳.环境监测中以原子荧光法测定砷和汞的探讨[J].皮革制作与环保科技,2025,6(6):36-38.
- [4]钱江萍.环境监测中原子荧光法测砷和汞分析[J].中国科技信息,2022,(13):83-84.