

原子荧光测汞法

湖南省环境保护办公室印

汞子荧光测汞法

杜文虎

(西北大学化学系)

汞是自然界中分布较广的元素之一，特别在金属矿床上层的土壤和空气中含量较高，几乎在所有矿物中均含有汞，所以，测定大气中的汞已用来探测地下矿藏⁽¹⁾。

汞出现在人类生活中，历史很久，现已成为许多工业及科学实验中不可缺少的物质。由于人们的生产活动，破坏了汞的自然平衡，使环境中的汞超过了本底含量⁽²⁾，而使环境遭到污染。

近来，汞对环境的污染受到重视，它对农作物、水生动物和人们的健康有着很大的威胁，据说⁽²⁾人暴露在空气中含汞 $1.2 \sim 8.5$ 毫克/立方米的空气中，可引起急性汞中毒；每日吸入 $0.4 \sim 1.0$ 毫克的汞蒸气，连续一个月也可发生中毒。在含汞 $0.06 \sim 0.72$ 毫克/立方米的空气中劳动，日久可发生慢性汞中毒。因而开展对环境汞的测定和治理是一项重要的工作。为了减轻汞对环境的污染，必须寻求一种简便、快速、高灵敏度的检测方法。目前，在国内外，各种形式的汞子吸收测汞仪已屡见不鲜，特别是我国生产的590型和11汞仪，在环境污染检测方面已发挥了一定的作用。

随着汞子荧光分析技术的发展，人们已广泛采用汞子荧光测汞法，进行了多种试验，证明该法具有较多的优点。

汞子荧光光谱法于1964年用于分析领域⁽³⁾。当时，以火焰法进行了汞的测试，检出极限为 0.5 ppm 。在1969年以前，大多采用火焰汞子化法和色散装置⁽⁴⁻⁷⁾，检出极限在 0.1 ppm 。

水平。1970年提出了非色散型火焰原子荧光测汞装置[8,9],灵敏度可达 0.00025 ppm 。以后又相继提出了无火焰的无火焰原子荧光测汞法:如石墨炉法[10],石墨丝法[11]、铂环法[12]和铂槽炉法[13]等。这些方法中汞的最低检出极限为 5×10^{-11} 克。

利用金属汞在常温下可气化的特性,还原气化法也用于原子荧光测汞法中[14-17]。特别是非色散型装置配合,更具特色[18-20]。这样,仪器更加简单,操作方便迅速,检出极限可达 0.01 ppb 。最近有人提出用无火焰原子荧光法测汞检出极限可达 5 ppt [19]。所以,原子荧光法是测定痕量汞的有力工具。

本文的目的在于小结原子荧光测汞法的现状,企图寻求一些发见和完善这一方法的途径。

一、几个基本问题

原子荧光光谱法的原理已有许多论述[21-25],这里,仅讨论与原子荧光测汞法有关的几个问题。

1. 汞原子荧光的产生

当自由汞原子(基态)受到汞的共振频率的光线($2537 \text{ \AA}$)照射后,基态汞原子将吸收光能(E)而跃迁至激发态,根据光学原理

$$E = h\nu \quad (1)$$

式中: h — 普朗克常数; ν — 光的频率。

对汞来说,



处于激发态的汞原子很不稳定,在很短时间内(10^{-7} 秒)[26]就会放出能量而回到基态。这一过程称为“去激发过程”。去激发过程中的能量转换分为两种情况:一种是能量以光的形式辐射出来,即所谓“原子荧光”,称为辐射去激发过程;另一种是

由于汞蒸气中的无关质点与激发态汞原子碰撞，将能量传给这些无关质点而无光辐射产生，即所谓“荧光猝灭”，称为“无辐射去激发过程”。受2537 Å射线激发产生的荧光波长也是2537 Å，这种激发光波长与荧光波长相同的荧光称为“共振荧光”，也是最强的荧光。汞在外波长紫外光区也有较强的荧光（比2537 Å强数十倍），但由于空气吸收，故不常采用。由此可见，汞荧光光谱非常简单，因而光谱间的干扰极小，且为简化仪器装置提供方便（非色散型仪器）。

2. 荧光强度与汞蒸气浓度的关系

在汞原子荧光测定法中，当汞原子蒸气浓度很小时，荧光强度(I_F)与汞原子蒸气浓度(N_0)有如下关系[24, 25]：

$$I_F = \phi I_0 K_V N_0 \quad (3)$$

式中： ϕ —— 荧光的量子效率；

I_0 —— 激发光的强度；

K_V —— 共振频率的积分或速率因子。

由(3)式看出：荧光强度愈大荧光愈强，在一定实验条件下， ϕ 、 K_V 、 I_0 均为常数，故

$$I_F = K N_0 \quad (4)$$

即汞原子荧光强度与汞原子蒸气浓度成正比。在汞原子荧光光度法中，工作曲线的线性范围内汞原子浓度范围常包括几个数量级，对汞来说约为 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ 克。因此，在测定高浓度和低浓度时可用同一工作曲线。

汞原子荧光测定法中，汞原子化方法可分为三种类型，即火焰液体试样、无火焰电加热法（液体或固体试样）和还原汞气法（液体试样）。前两种方法几乎可将试样中全部汞转化为气态汞原子（火焰法中指喷入火焰中的试样），后一种方法中，当温度、液相和气相体积固定时，液相和气相中的汞原子比例是固定的[27]，所以荧光强度亦正比于溶液中的汞的浓度[20]，在还原汞气法中气化的汞约为40%（210°C）[27]。

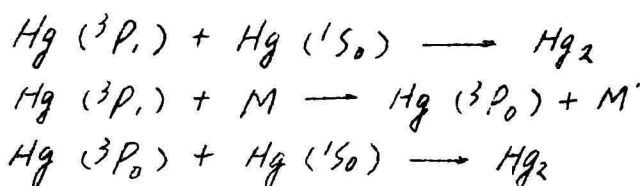
3. 汞的“荧光猝灭”

如前所述，激发态汞原子与无关质点（如 O_2 ， N_2 和 CO_2 等）碰撞发生能量传递而使“荧光猝灭”。这对汞的检出极限有很大的影响。有人^[12]用铂铀壳子化钡测定了几种气体对 2537 Å 射线的荧光猝灭数据，现列于表 1。

表 1 某些气体对汞原子荧光的猝灭

气 体	荧光率的相对高度
Ar	1.00
N_2	0.81
CO_2	0.34
空 气	0.02
O_2	0.00
N_2O	0.00

有人认为汞的荧光猝灭机理如下：



式中：M, M' 分别为无关质点和高能态质点。

荧光猝灭的原因很多^[28]，有碰撞猝灭，组成化合物的猝灭和转入三重线级的猝灭等。从表 1 数据可看出。特别是氧分子影响最大。有人^[29]认为可能是由于三重线级的氧分子和单线激发的荧光物质相碰撞，形成了单线激发的氧分子和三重线级的荧光物质所引起的，因为氧分子的基态是三重线级的。也有人^[3]认为氧分子被 2537 Å 射线照射形成 O_3 ， O_3 将汞氧化成为氧化汞。

而使荧光猝灭。当然 O_3 本身也会吸收 $2537 \text{ \AA}$ 射线。总之，在原子荧光测汞法中，为了减少荧光猝灭，常在 Ar 或 N_2 气氛中进行。也曾有 [30] 在检测大气中的汞时，发现荧光信号很弱，认为是大气中的 CO 和 N_2 所引起的荧光猝灭。因而认为用原子荧光法直接测定大气中的汞是不合适的。在用银汞齐富集汞的冷原子荧光法中也观察到在氩气氛中比空气气氛中的荧光信号强一百倍 [7]。有人 [37] 还研究了汞在空气和氧气中的荧光猝灭曲线，并根据气体动力学碰撞理论，从氧的荧光猝灭曲线计算了汞原子激发态的寿命为 11.9×10^{-8} 秒。与一般数据吻合。

二 原子荧光测汞法的仪口装置

原子荧光测汞法的仪口装置一般包括激发光源，聚光系统，原子化口，单色口（滤光片）和检测口等几部分，其示意图如图1所示。

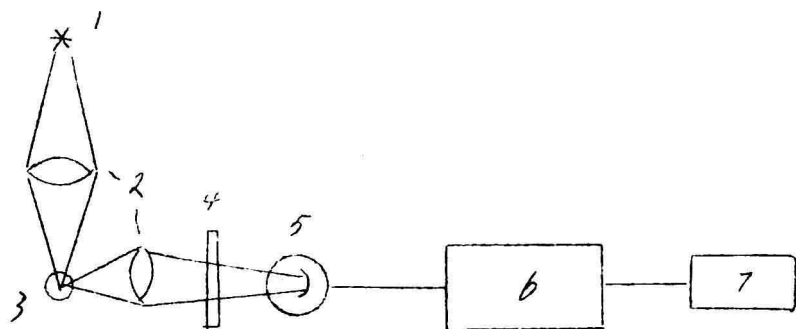


图1 原子荧光测汞仪示意图

- ①光源 ②聚光镜 ③原子化口 ④单色仪或滤光片
⑤光电倍增管 ⑥放大器 ⑦读数电表或电子电位差计

按原子化方法来分，可分为火焰型和无火焰型；按色散方法来分可分为色散型和非色散型。为了便于讨论，将各部分装置分述于后：

1. 光源

原子荧光测定法要求光源强度高而稳定，一般的汞空心阴极灯不适用，因荧光法强度很弱。常用的有笔型汞灯 (Mercury Pen lamp) [6, 15, 17]，低压汞灯 [14, 16, 18, 20]，汞无极放电灯 [4, 13] 和汞蒸气放电灯 [3, 5, 8]。这几种光源中以前二种最好，因为主辐射线为 $2537 \text{ \AA}$ ，同时，灯温低，自吸少，稳定性较好，供电方式简单。

有人 [8] 采用的汞灯规格为：内径 18.4 毫米，长 0.2 米的石英管，内充氩气压力为 2.7 毫磅，加入 100 毫克汞。用全波整流后未经平滑的脉动电流，经过 100 欧姆电阻供电，其电流为 0.15 ~ 0.30 安培。

低压汞灯可由一漏磁变压器供电 [20]，空载电压为 1500 伏，工作电压为 260 伏，10 毫安。

有人 [1] 认为用电极间的电流激励灯管不好，因为用低频电流激励会引起等离子体振荡，会降低仪的灵敏度。建议将两个电极接地，用一金层丝绕在灯管外作为另一电极，以一高频电场来激励灯管 (30 兆周)，要求频率稳定，光强也就稳定了。这样不致产生消电离作用，基本上是连续电离化作用，加上低频遮光罩即可将光流变为低频激发光，荧光仪号即可用一般交流放大器放大。在我们的工作中，用示波器观察低频交流供电的低压汞灯产生的荧光的光电流波形，并不是完美的正弦波，而在正弦波上叠加有高频波，这可能是消电离化作用所致。也可能是产生噪声的原因之一。

笔型汞灯比空心阴极灯总辐射强度高 10^3 倍 [15]，比蒸气灯的荧光强度也高 [6]。

原子荧光测定法中，激发光源的强度和稳定性是减小噪声，降低析出极限的关键之一。

2. 聚光系统

为了将激发光聚焦于原子蒸气和将荧光聚焦于单色仪狭缝或枪出口 (非色散型) 上，常采用石英凸透镜 ($F \sim 60$ 毫米) 或表面镀铝的大孔径凹面镜 ($F \sim 100$ 毫米) [13, 20, 31]。根据需可采用

用各种聚光系统。有人^[17]还利用非消色差的透镜（荧光的聚焦）来消除其它光线的影响。也可不用任何聚焦透镜^[18]，据称效果良好。这样可以缩短光程，减小仪田体积。

3. 汞原子化田

汞子荧光测汞法，必须将试样中的汞转化有汞原子蒸气。通常有三种方法：

i) 火焰法 最初，采用火焰原子化方法测汞^[3]。因火焰中的荧光猝灭剂主要是CO和N₂，故也有用非碳氢火焰，以减小荧光猝灭，如氧—氢火焰^[3-6]，空气—氢火焰^[7]等。也有用空气—乙炔火焰^[8]和空气—乙炔火焰^[9]的。各种火焰原子荧光测汞法情况列于表2。

表2 火焰原子荧光测汞法的情况

火焰	空气—乙炔	氧—氢			空气—氧	空气—乙炔
光源	汞放电管	汞空心灯	汞无极灯	笔型汞灯	汞无极灯	汞空心灯
色散方式	非色散	色散	色散	色散	色散	非色散
检出极限 (ppm)	0.00025	0.5, 0.1	0.1	0.002*	0.05	0.07
参考文献	[8]	[3], [5]	[4]	[6]	[7]	[9]

* 用双硫腺—氧仿或IBMK萃取，有机相测汞法。

由表2看出：火焰法测定汞采用低温火焰和非色散系统的灵敏度较高。这可能是汞的易挥发性和单色田长光程的缘故。

ii) 电加热的无火焰原子化田

用电加热的石墨丝原子化田^[11, 37]，铂环原子化田^[12]和铂管炉原子化田^[13]已用于原子荧光测汞法。它们的情况列于表3。

电加热原子化田均在氢气氛中进行。目的在于减少荧光猝灭和材料被氧化。石墨丝和铂环取样很少（约微克升），适于微量

分析。铂管炉法具有连续喷雾的特点，选择快速，但这些方法均需单色仪分离汞原子化后的辐射光。故难以实现非色散装置。

表3 电加热无火焰汞原子荧光测定法情况

汞原子化	石墨丝	铂环	铂管炉
光源	汞无极放电灯	汞无极放电灯	笔型汞灯
气氛	氢	氢	氢
加样方式	微量注射器	微量注射器和沾液法	连续喷雾
色散方式	色散	色散	色散
检出极限(克)	5×10^{-11}	10^{-8}	0.008^*

*单位 $\mu\text{g/ml}$

III) 还原气法 —— 冷汞原子荧光测定法

汞在常温下可以气化，空气中的汞可直接进行测定，也可经溶液吸收或金、银汞齐富集后再气化。固体试样可以加热分解或用一般溶解法处理成溶液进行分析。无论气体试样或固体试样处理成溶液后均可用还原气法作汞原子荧光测定。所以通常称这些不用火焰和电加热汞原子化后的方法为“冷汞原子荧光法”。这些方法的概况列于表4。

表4 各种冷汞原子荧光测定法的情况

方法	1	2	3	4	5
结构	微环通气带光池	银汞齐富集光池	敞口茎气咀	敞口茎气咀	敞口茎气咀
载气	空气	氢	氢	氢	空气
流速(升/分)	4.0	1.5	1.4	0.6	注射器进样
光源	笔型汞灯	笔型汞灯	4W低压汞灯	4W低压汞灯	低压汞灯
检测器	色散, 日盲管	色散, 日盲管	色散	非色散, 日盲管	非色散, 硅光片
检出极限	$3 \mu\text{g}/50\text{ml}$	$0.6 \mu\text{g}/50\text{ml}$	$2 \mu\text{g}/20\text{ml}$	$0.15 \mu\text{g}/5\text{ml}$	$0.2 \mu\text{g}/5\text{ml}$
参考资料	[15]	[17]	[16]	[18]	[20]

方法1中利用一气囊旋环气化，并没有荧光池，池体高4.5公分，宽2公分，呈90度角有两个石英窗。我们曾将这种荧光池用于非色散装置，由于荧光池体对激发光散射严重，因而导致检测系统空白值很大，甚至无法进行荧光测定。方法2用银汞齐富集后，降低了检出极限，并用管式炉分解固体试样。管式炉用长450毫米、直径13毫米的石英管作成，在管中心200毫米处加热。银汞齐用长180毫米、直径9毫米石英管，管外绕5呎长电热丝（3欧姆/呎），用调压变压器调节供应电压（约为70伏）。气化时，加热35秒。一次测定约需9分钟。方法3、4、5中不用荧光池，采用敞口的汞蒸气阻，开口处为 15×6 毫米扁喇叭形。喇叭口扁平面与激发光光轴和检测光光轴均呈45度角放置。这样，免除了荧光池对激发光光的散射，因激发光照射在开口的上方。这样，用于非色散系统中较为有利。同时，开口处呈喇叭状，可使汞蒸气流速突然降低，增加了荧光强度。如采用注射器进样，可不用载气系统，使设备简化。如果注射器中的空气用氩或氮代替，有可能降低检出极限。这种方法接上银汞齐富集口，它可具备前2种方法的优点，检出极限有可能更低。

4. 检测系统

汞的荧光波长为 $2537 \text{ \AA}$ ，可用单色器（光栅或棱镜）或滤光片分离后，用一般的对紫外光灵敏的光电倍增管检测。光电流经放大器放大后用表头读取或电子电位差计记录荧光峰。但最好采用日盲光电倍增管（对 $300 \text{ \AA}$ 以上光线不灵敏），因此，近年来，汞荧光测定仪中多采用还原气化非色散装置。

几种类型的装置示意图如图2~5所示。

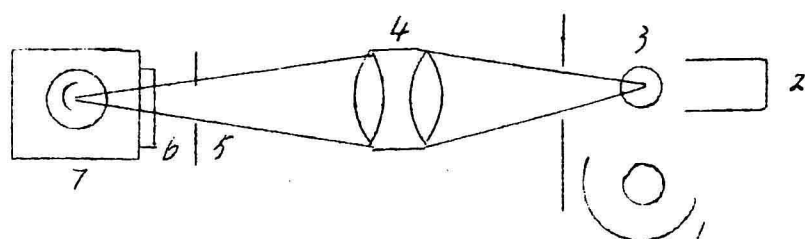


图2 火焰非色散型原子荧光装置示意图^[8]

- ①光源：汞放电管 ②光陷阱（直径0.3吋，长0.4吋）
 ③火焰（空气—乙炔）空气5升/分，乙炔1.61升/分，溶液提升泵
 2.1毫升/分。 ④聚光透镜（ $\phi 80$ 毫米， $F=80$ 毫米） ⑤光栏
 ⑥滤光片 ⑦光电倍增管（1P28或日盲光电管），用交流放
 大四，同步检波（100周），用电子电位差计记录。

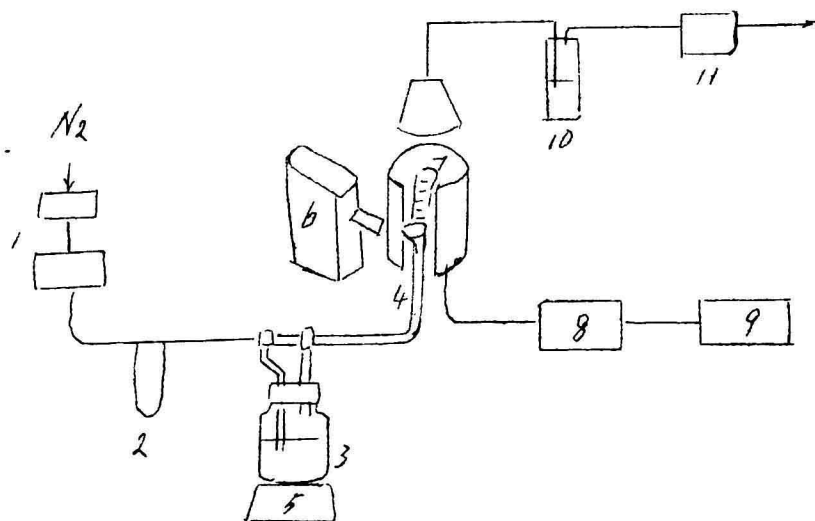


图3 还原气法非色散原子荧光测汞装置示意图^[18]

- ①载气调节阀 ②流量计 ③还原反应并 ④原子蒸气阻
 ⑤电磁搅拌 ⑥4W低压汞灯 ⑦日盲光电倍增管（R166）
 ⑧放大器（QR-50型分光光度计放大器） ⑨记录仪（日立
 056型记录仪） ⑩汞吸收液（硫酸性KMnO₄） ⑪泵

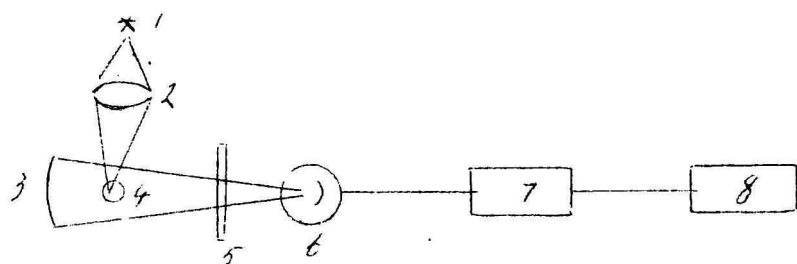


图4 注射器进样非色散型荧光测量装置示意图^[20]

- ①光源(低压汞灯) ②透镜($\phi 25$ 毫米, $F=50$ 毫米) ③凹透镜(镀铝, $F=60$ 毫米, $\phi=70$ 毫米) ④荧光室气阻
⑤滤光片 ⑥光电倍增管 ⑦放大器 ⑧记录仪

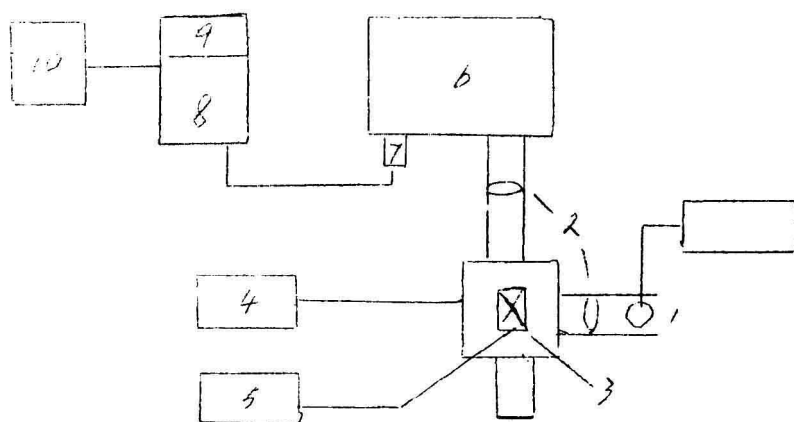


图5 铂管炉色散型荧光测量装置示意图^[21]

- ①光源(管型汞灯) ②透镜($\phi=2$ 吋 $F=70$ 毫米) ③铂管炉 ④铂管炉电流 ⑤雾化系统(氦载气) ⑥单色仪(光栅) ⑦光电倍增管(1P28) ⑧光电倍增管电流 ⑨电表 ⑩记录仪

三 应用

荧光光谱法已有不少综述^[20, 31~32]。无火焰荧光

测汞法也有总结^[34]。

近年，汞于荧光法用于测汞方法的工作日益增多，尤其在环境试样中汞的分析方法显示出独特的优越性，现将在实际应用情况总结如下：

用铂管炉汞于荧光装置测定了生物流体和喷气发动机润滑油中的金属元素^[13]。

有人^[17]用无火焰汞于荧光装置，以还原气法（液体试样）和管式炉加热分解试样（固体试样）测定了岩石标样（0.18, 0.015 ppm），水（4.2毫克/升），面粉（4.95 ppm）和泥渣（0.28 ppm）等试样中的汞，并与中子活化法和汞于吸收法比较，结果一致，分析固体试样一次需9分钟。

也有用萃取汞于荧光法测汞的工作^[6]，测定了尿和有机物中的汞，试样勿须前处理。取100毫升含汞试样，用浓盐酸或0.5 M硫酸和0.5 M醋酸等体积混合酸液调节 $pH \sim 1$ ，加入2毫升0.1 M双硫腺的氯仿或MIBK溶液，摇动5~10分钟，静置分液后，将有机相喷雾，在氢-氧火焰中汞于化，测定荧光强度。

也曾有人^[15]用还原气法，经银汞齐富集后用于空气，河水和土壤中的汞的测定，可检测0.5毫微克的汞，变动系数为16%。

用非色散型汞于荧光装置，以还原气法测定河水中的汞也有报导^[18]，用加入法测定回收率，结果良好。

也有人^[18]将还原气法用于空气中汞的测定，可检出0.003毫克/立方米。

我们^[20]曾用冷汞于荧光测汞法测定了河水和工厂排水中的汞，结果满意。也曾用该法测定了土壤、粮食、矿物岩石、鱼等试样中的汞^[36]。该法我们用于地下水和地表水的普查和地质普查（矿物岩石）中做千个试样，与汞于吸收法对照，结果颇为一致。该装置可连续工作，分析高汞试样亦未见记忆效应。

结 束 语

原子荧光测定法是一个较新的分析方法,它有待于我们更进一步完善和推广应用。它对环境试样中汞的检测是一个快速而简便的方法。与冷原子吸收法比较,它具有以下优点^[6]: ①灵敏度较高; ②原子化系统相对容易地记忆效应小; ③没有有机溶剂影响小; ④不存在吸收管光学窗结露现象; ⑤工作曲线线性范围大; ⑥仪器在工作时,检出口长期处于弱光照射。

目前,国内已有商品的原子荧光测定仪,该仪器由西安无线电八厂生产,命名为 YYG-77 型冷原子荧光测定仪。可以预料,原子荧光测定法必将广泛地用于环境监测和地质分析工作。

参 考 文 献

1. H. B. Jones, "汞污染的治理" 全国对汞工业科技性翻译, 轻工业出版社
2. 潘毓千编, "汞中毒的防治", 人民卫生出版社, 1973.
3. J. D. Winefordner, R. A. Staab, *Anal. Chem.*, 36, 161, 165 (1964)
4. *Ibid*, 36, 1367 (1964)
5. J. M. Margoshes, J. D. Winefordner, *Ibid*, 37, 1049 (1965)
6. J. J. Vickers, S. P. Merrick, *Talanta* 15, 837 (1968)
7. R. F. Browner, R. M. Dagnall, T. S. West, *Talanta*, 16, 75 (1969).
8. P. D. Warr, *Talanta*, 17, 543 (1970).
9. P. L. Larkins, *Spectrochim. Acta*, 26B, 477 (1971).
10. M. Massman, *Spectrochim. Acta*, 23B, 215 (1968).
11. D. Alger, R. G. Anderson, J. S. Maines, T. S. West, *Anal. Chim. Acta*, 57, 271 (1971).
12. M. P. Bratzel, R. M. Dagnall, J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, 48, 179 (1969).
13. M. S. Black, T. H. Glenn, M. P. Bratzel, J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* 43, 1769 (1971).
14. 下村滋, 棚濑弥一郎, 日本分析化学会第33回分析化学讨论会讨论要旨.

15. V. I. Museat, T. J. Vickers, *Anal. Chim. Acta.* 57, 23 (1971).
16. K. C. Thompson, G. D. Reynolds, *Analyst*, 96, 771 (1971).
17. V. I. Museat, T. J. Vickers, Anders Andren, *Anal. Chim.*, 44, 218 (1972).
18. 下村滋, 佐户良子, *Anal. Letters*, 6, 613 (1973).
19. 下村滋, 林康久, 森田秀芳, 佐户良子, *分析 (日)*, 12(1), 3 (1974).
20. 汤健, 武荣生, 杜文虎, *分析化学*, 2, 94 (1976).
21. W. J. McCathy, M. L. Parsons, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta.* 23B, 25 (1967).
22. A. C. G. Mithell, M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge (1961).
23. J. D. Winefordner, M. L. Parsons, J. M. Mansfield, W. J. McCathy, *Spectrochim. Acta*, 23B, 37 (1967).
24. T. S. West, M. S. Cresser, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 7(1), 79 (1973).
25. 杜文虎, *西北大学学报 (自然科学版)*, 1, 110 (1975).
26. P. J. Slevin, K. W. Busch, T. J. Vickers, *Anal. Letters*, 7(5), 371 (1974).
27. 梅崎芳美, 岩本和子, *分析化学 (日)*, 20, 173 (1971).
28. 陈国珍主编, “荧光分析法”, 科学出版社, (1975)
29. 下村滋, 林康久, 森田秀芳, 篠虎刚, *Anal. Letters*, 6, 769 (1973).
30. J. W. Robinson, Y. E. Araktingi, *Anal. Chim. Acta*, 63, 29 (1973).
31. J. D. Winefordner, R. C. Elser, *Anal. Chim.*, 43(4), 24A (1971).
32. A. Walsh, *Pure and Appl. Chem.*, 23 (1970).
33. G. F. Kirbyright, *Analyst*, 96, 1146, 609 (1971).
34. A. M. Ure, *Anal. Chim. Acta*, 76, 1 (1975).
35. Fred L. Corecorun, *Am. Lab.*, 6(3), 69, 72 (1974).
36. 杜文虎等, *分析化学*, 4, 250 (1977).
37. А. М. Пилинчев, Ю. И. Беляев, А. В. Карякин, Т. А. Ковешникова, *Ж. А. Х.*, 26(7), 1355 (1971).
38. K. C. Thompson, *Lab. Pract.*, 21, 645 (1972).
39. J. E. Hawley, I. D. Ingle, *Anal. Chim. Acta*, 77, 71 (1975).

