

## 分析测试

## 原子荧光光谱仪中汞灯的温控效应研究

胡伟康<sup>1,2</sup>, 马景治<sup>1</sup>, 张飞鹤<sup>1</sup>, 张响荣<sup>1</sup>, 童铄云<sup>1,2\*</sup>

- (1. 自然资源部稀土稀有矿产重点实验室, 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;  
2. 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属矿产成矿地质过程与  
资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

**摘要:**针对原子荧光光度计测定汞时极易出现所需预热时间长、仪器稳定性差、荧光值漂移等问题, 使用了自制高强度空心阴极汞灯控温装置。自制温控装置通过温度补偿模块可实现 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 范围内的精确控温, 提高仪器稳定性。结果表明, 将温度控制在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 且灯电流小于 $20\text{ mA}$ 时, 仪器测量受温度变化的影响相对较小, 可以明显改善仪器的信噪比, 有助于提升测定汞的数据精准度。此外, 由本研究中的实际样品测试结果可见, 将汞灯控制在 $35^\circ\text{C}$ 左右范围内, 测试值的精密性与准确度最佳。

**关键词:**原子荧光光谱; 汞灯; 温度控制; 温控效应; 信噪比

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0222-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.045

Research on temperature control effect of mercury lamp in  
atomic fluorescence spectrometerHU Wei-kang<sup>1,2</sup>, MA Jing-zhi<sup>1</sup>, ZHANG Fei-ge<sup>1</sup>, ZHANG Xiang-rong<sup>1</sup>, TONG Shuo-yun<sup>1,2\*</sup>

- (1. Key Laboratory of Rare and Sparse Rare Earth Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan 430034, China; 2. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization, Ministry of Land and Resources, Shandong Key Laboratory of Mineralization Geological Process and Resources Utilization in Metallic Minerals, Jinan 250013, China)

**Abstract:** Atomic fluorescence spectrophotometer is prone to suffer the problems such as long preheating time, poor instrument stability, and fluorescence value drift when measuring mercury. A self-made high-strength hollow cathode mercury lamp temperature control device is employed to solve these problems. This temperature control device can achieve the accurate temperature control within  $\pm 0.3^\circ\text{C}$  through the temperature compensation module, thus improving the stability of the instrument. It is shown that the measurement of the instrument is less affected by the temperature change when the temperature is controlled at  $30\sim 40^\circ\text{C}$  and the lamp current is less than  $20\text{ mA}$ . It can also significantly improve the signal-to-noise ratio of the instrument, which helps to enhance the accuracy of the data for the determination of mercury. In addition, it can be seen from the actual sample test results that the test values are the best precision and accuracy if the mercury lamp is controlled at around  $35^\circ\text{C}$ .

**Key words:** atomic fluorescence spectroscopy; mercury lamp; temperature control; temperature control effect; signal-to-noise ratio

原子荧光光谱法经历了数十年发展, 已衍生出多种分析方法。氢化物发生-原子荧光法作为我国发展迅速且成果颇丰的一种痕量分析技术, 目前已广泛应用于化工、环境、食品、地质、卫生等行业<sup>[1-2]</sup>。该方法具有灵敏度高、检出限低、分析速度快等优点。其优异的特性主要基于独特的光路结构

以及用作激发光源的高强度空心阴极灯具有共振线辐射强度大、信噪比高等诸多优点<sup>[3]</sup>。

高强度空心阴极灯在工作时, 含待测元素的阴极被带电离子轰击使表面原子获得能量成为自由原子, 进而再被电子流碰撞激发, 从基态变成不稳定的激发态, 然后再释放能量跃迁回基态, 所释放出的能

收稿日期: 2022-10-09; 修回日期: 2023-07-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC290300405); 国家自然科学基金(42003017); 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室和山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室开放基金(KFKT202112); 湖北省地质局科研项目(KJ2023-40, KCDZ2023-22, KJ2023-38, KJ2022-35)

作者简介: 胡伟康(1989-), 男, 硕士, 工程师, 从事环境样品分析工作, 027-83592582, 776949152@qq.com; 童铄云(1990-), 女, 博士, 工程师, 从事环境样品分析工作, 通讯联系人, 027-83592582, 553919193@qq.com。

量即为荧光。不同元素灯的阴极材料由待测元素的纯物质或合金制备,砷、锌、锑、铋、硒等几种元素相对不容易被激发,需要辅阴极来辅助增加对原子的激发能力<sup>[4-5]</sup>。而汞元素受热后很容易形成汞原子蒸气,也易于被激发,汞灯里没有配备辅阴极。正是因为汞元素的特性以及汞灯的独特结构,在日常使用原子荧光光度计测定汞时极易出现所需预热时间长、仪器稳定性差、荧光值漂移等问题<sup>[6-7]</sup>。

研究表明,上述测量不稳定现象主要由高强度空心阴极灯在使用时受到工作环境温度的影响所致<sup>[8-9]</sup>,尤其是汞灯,需要经过很长的预热时间才能让仪器进入相对稳定的工作状态<sup>[10]</sup>。本研究使用一种自制的汞灯控温装置,通过改变汞灯的工作温度,来探究高强度空心阴极汞灯在不同温度下的性能表现,探寻测定汞不稳定的原因,力求缩短测定汞时所需的预热时间并增强测量时的长期稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

AFS-8500 双通道原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司);HAF-2 型高强度空心阴极汞灯(北京有色金属研究总院,波长 253.7 nm)。

如图 1 所示为自制的汞灯控温装置,通过加热控制模块、热电偶和保温模块实现对汞灯的温度调节,可实现控温范围达 20~75℃,在此基础上,通过温度补偿电阻的精准控温,可以实现控温精度达 ±0.3℃。

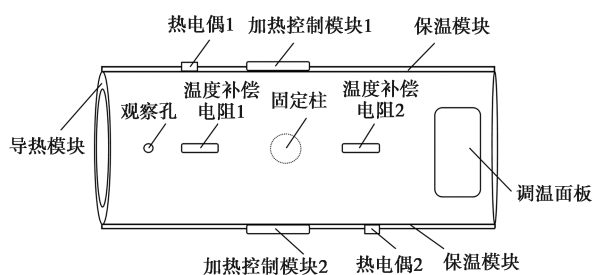


图 1 自制汞灯控温装置结构示意图

高纯氩气(Ar, ≥99.999%,武汉华兴特种气体有限公司);分析纯盐酸;优级纯硝酸;汞标准溶液(GBW 083186);实验室用水为二次去离子水。

### 1.2 实验设计

#### 1.2.1 仪器工作条件

仪器主要工作参数:负高压为 260 V,初始灯电流为 10 mA,原子化器高度为 10 mm,延迟时间为 1 s,读数时间为 10 s,载气为 400 mL/min,屏蔽气为

1 000 mL/min。

#### 1.2.2 自制控温装置调节

通过自制的汞灯控温装置,将汞灯的温度分别设置为 20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75℃,在控制温度稳定后,改变灯电流依次调为 10、15、20、25、30 mA,在不同灯电流下测定空白溶液和 0.1 μg/L 的汞标准溶液的荧光值,以观察背景荧光值和净荧光强度的变化情况,并以 0.1 μg/L 的汞标准溶液净荧光值/背景荧光值来反映仪器此时的信噪比。

#### 1.2.3 预热时间及长期稳定性调节

使用双通道<sup>[11]</sup>同时测定汞,所用的 2 个汞灯均来自同一厂商,性能一致。对其中一道进行控温,另一道则不控温。待控温器温度到达设定值后,打开仪器让 2 个汞灯进入预热状态,预热 20 min 后开始记录背景荧光值的变化情况,并以前 20 min 的平均荧光值为参考值计算荧光值增长幅度,对比验证控温对所需预热时间以及仪器测量长期稳定性的影响。

#### 1.2.4 模拟信噪比条件实验

分别将高强度空心阴极汞灯的工作温度控制在 65℃和 25℃,模拟出不同的信噪比,在上述 2 种不同的仪器状态下分别测定浓度为 0.05、0.20、0.80 μg/L 的汞标准溶液的荧光强度及背景荧光值,连续测定 40 次,观察信噪比对测定的影响。

#### 1.2.5 不同温度下实际样品测试条件实验

将高强度空心阴极汞灯的工作温度分别控制在 25、35、65℃,分别对应不同的信噪比,使用含有不同浓度汞的国家一级标准物质粉末,进行实际样品测试验证,这些粉末类标准物质包括植物来源的标准物质(GBW 10010 大米、GBW 10043 辽宁大米、GBW 10014 圆白菜和 GBW 10023 紫菜)、土壤标准物质(GBW 07449 土壤和 GBW 07447 土壤)和水系沉积物标准物质(GBW 07375 水系沉积物和 GBW 07359 水系沉积物),样品相关信息见表 1。

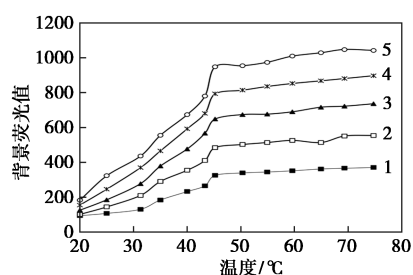
表 1 标准物质 Hg 含量表 ng/L

标准物质编号	类型	Hg
GBW 10010	大米	5.3±0.5
GBW 10043	辽宁大米	4.8±0.8
GBW 07375	水系沉积物	4.7±1
GBW 10014	圆白菜	10.9±1.6
GBW 07449	土壤	8±2
GBW 07359	水系沉积物	7
GBW 07447	土壤	15±3
GBW 10023	紫菜	16±4

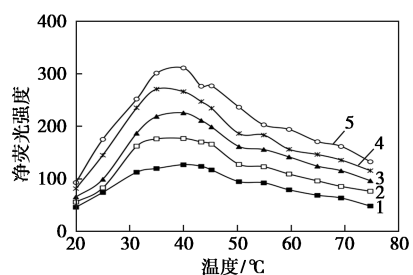
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度下背景荧光值与净荧光强度的变化

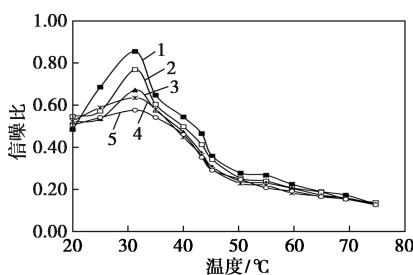
在不同灯电流和不同温度下测定空白溶液和 0.1 μg/L 汞标准溶液的荧光值的结果如图 2~图 4。从图 2 可以看出,不同灯电流所对应的背景荧光值随温度的变化情况一致,在 42℃ 之前变化较快,45℃ 之后的增长趋势较慢。从图 3 可以看出,不同灯电流下,浓度为 0.1 μg/L 汞标准溶液的净荧光值随温度的变化情况一致,从 20℃ 开始先随温度上升而上升,在 35~40℃ 之间达到最高峰,随后即随温度的上升而降低;在 30~45℃ 间,随着温度上升,净荧光值的变化相对较缓,若将温度控制在此区间,则可以保证足够的测量灵敏度和稳定性。此外,汞灯的工作电流越小,所对应的适宜温度范围就越宽,反之,灯电流越大则对应的适宜温度范围越窄,总体而言,在 35~40℃ 之间的荧光值最高。从图 4 中可以



(a)



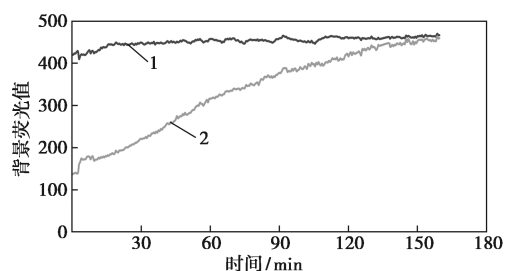
(b)



(c)

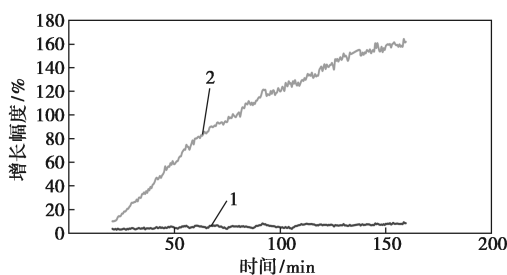
1—10 mA; 2—15 mA; 3—20 mA; 4—25 mA; 5—30 mA

图 2 不同灯电流时背景荧光值、净荧光强度和信噪比随温度的变化



1—控温; 2—未控温

图 3 控温与未控温的汞灯背景荧光值随时间变化



1—控温; 2—未控温

图 4 双道背景荧光值的增长幅度随时间的变化

看出,不同灯电流所对应的信噪比随温度的变化情况一致,在 32℃ 附近时最高,温度超过 35℃ 后,信噪比持续降低。

在日常测汞时,由于汞灯在温度较低时产生的汞蒸气较少,且汞原子的运动不够活跃,被激发的汞原子较少,改变灯电流对提升汞原子的激发能力有限。在 30~45℃ 时,有大量的汞原子形成汞蒸气且运动活跃,可以轻易被电流激发,所以荧光值变化显著。在温度超过 45℃ 后,汞原子蒸气密度趋近饱和状态,由于过高的温度使得汞灯内部压力变大,汞原子运动剧烈并彼此碰撞。电流使大量的汞原子被激发,一部分被激发的汞原子会因为原子间的碰撞作用导致能量损失不释放荧光,而所释放出的荧光会有一部分因被未激发的自由原子吸收而损失掉。除了激发态原子会释放能量外,一并产生的其他离子和电子均会释放一定的能量,以光辐射的形式成为了背景信号值,且随着温度上升而增加。这 4 方面的因素共同作用导致在背景值增加的同时而净荧光值出现了下降,进而导致信噪比大幅下降。由此可见,高强度空心阴极汞灯存在一个适宜的工作温度区间。

### 2.2 控温对缩短预热时间以及长期稳定性的影响

从图 3、图 4 可以看出,通过控温加热,汞灯在 20~30 min 内即可进入一个相对稳定的状态,虽然

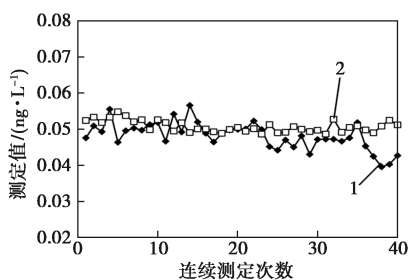
汞灯的荧光值尚不属于一个非常理想的直线状态,但其漂移现象得到了明显抑制,荧光值在 2 h 以上的时间内处于无规律小幅度波动中,整体的波动幅度可以控制在 5% 以内。而未经控温的汞灯,从开机到结束一直处于漂移的状态,随着温度的缓慢上升,荧光值持续增长。由此可见,通过外部控温装置加热可以明显缩短测汞时所需预热时间,对汞灯进行精确控温可以有效提高测试数据的稳定性。

### 2.3 信噪比对测定结果的影响

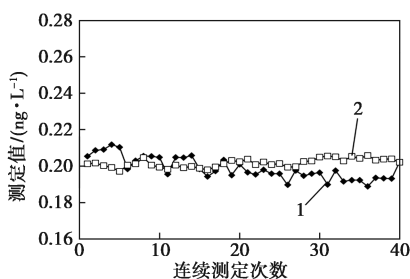
将高强度空心阴极汞灯的工作温度控制在 2 个不同的温度下,模拟出不同的信噪比,分别进行不同梯度浓度标准溶液条件实验,测试结果如表 2 和图 5 所示。

表 2 不同信噪比下梯度浓度测试结果

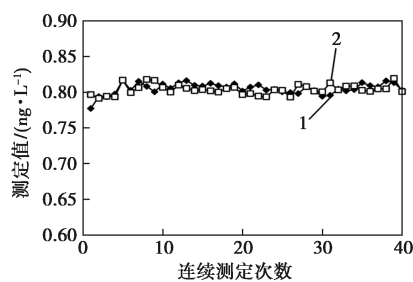
测试项目	汞浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )					
	0.05		0.20		0.80	
信噪比	低	高	低	高	低	高
背景荧光值	457.5	275.6	452.2	293.0	454.6	292.6
试样荧光值	59.8	91.4	238.6	363.4	946.1	1446.3
最大测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0566	0.0533	0.212	0.206	0.816	0.819
最小测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0396	0.0487	0.189	0.197	0.777	0.797
极差值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.017	0.0046	0.023	0.009	0.039	0.022
平均值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.0482	0.0508	0.199	0.202	0.805	0.804
相对标准偏差 RSD/%	7.66	3.13	3.03	1.13	0.97	0.87



(a)



(b)



(c)

1—低信噪比;2—高信噪比

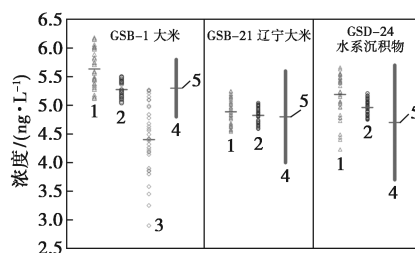
图 5 高、低信噪比时不同浓度汞溶液测量结果

从表 2 和图 5 的数据来看,低信噪比时测定汞含量低的样品所获得的测定值会存在更大的偏差和波动范围,提升信噪比之后,以  $0.05 \mu\text{g}/\text{L}$  溶液为例,数据的波动范围从  $0.0396 \sim 0.0566 \mu\text{g}/\text{L}$  缩小至  $0.0487 \sim 0.0533 \mu\text{g}/\text{L}$ , RSD 从 7.66% 降至 3.13%,平均测量值也更加接近标准值。由此可见,高信噪比时的测定数据精度要明显好于低信噪比时所测得的数据精度,且待测元素含量越低,受信噪比的影响越大。

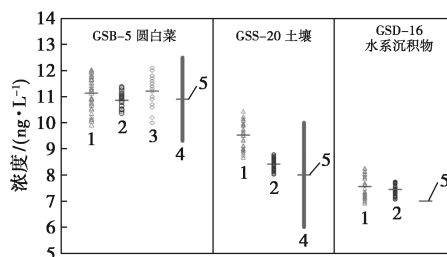
### 2.4 实际样品测试结果

在不同温度下测试不同类型、不同浓度的粉末类国家标准物质中的汞浓度,分析结果见图 6。

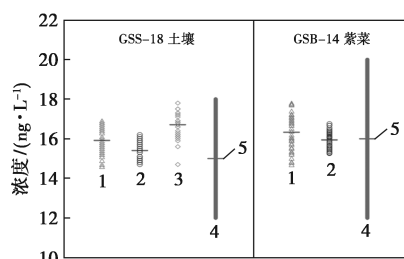
从图 6 可以看出,实际样品浓度分别为 5、10、15  $\text{ng}/\text{L}$  左右时,无论是与标准值的接近程度,还是测量偏差范围,35 $^{\circ}\text{C}$  条件下的测量效果都明显优于 65 $^{\circ}\text{C}$  和 25 $^{\circ}\text{C}$ ,测量值也与标准值最为接近。由本研究中的实际样品测试结果可见,将汞灯控制在 35 $^{\circ}\text{C}$  左右范围内,测试值的精密性与准确度最佳。



(a) 实际样品 1 测试结果



(b) 实际样品 2 测试结果



(c) 实际样品 3 测试结果

1—65℃; 2—35℃; 3—25℃; 4—标准参考值; 5—平均值

图 6 不同温度下、梯度浓度的实际样品测试结果

### 3 结论

本研究通过自制汞灯控温装置,控制高强度空心阴极汞灯的工作温度,经条件实验,发现汞灯受温度的影响较大,而且存在一个适宜的工作温度范围,且增加灯电流可以迅速提升汞灯的性能。从净荧光强度和信噪比来看,汞灯的适宜工作温度范围是 30~40℃,且温度超过 45℃后,净荧光强度和信噪比均大幅下降。将温度控制在 30~40℃且灯电流小于 20 mA 时,仪器测量受温度变化的影响较小,还可以明显改善仪器的信噪比,有助于提升测定汞的数据精准度。通过精准控制汞灯的温度可以明显缩短预热所需时间,让汞灯尽快进入工作状态,同时抑制汞灯能量的漂移,增强工作时的长期稳定性。

### 参考文献

- [1] 张锦茂,陈浩,张勤.用于氢化物原子荧光光谱法中特种空心阴极灯的某些性能研究[J].光谱学与光谱分析,1994,14(4):89-96.
- [2] 吴庭照,刘纪琳.空心阴极灯的原理、特性及使用[J].分析实验室,1983,6(2):99-109.
- [3] 黄跃,李可,赵志华,等.应用于原子荧光光谱分析的空心阴极灯电流与激发光强度关系的实验[J].岩矿测试,2006,25(4):384-386.
- [4] 李中建,罗远辉,赵羽,等.空心阴极锌灯阴极用铜锌合金制备[J].分析实验室,2020,39(12):1412-1415.
- [5] 张硕.氢化物发生原子荧光光谱分析中的微秒脉冲供电空心阴极灯激发光源[J].光谱学与光谱分析,2015,35(9):2412-2419.
- [6] 李刚,胡斯宪,陈琳玲.原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J].岩矿测试,2013,32(3):358-376.
- [7] 陆迁树,段文,李发刚,等.冷原子汞发生-原子荧光光谱法测定地球化学样品中痕量汞[J].理化检验:化学分册,2019,55(3):338-342.
- [8] 姚晶,任蓉,樊婷,等.原子荧光光谱法同时测定粮食中砷汞总量的条件选择及干扰控制[J].中国无机分析化学,2019,9(4):1-7.
- [9] 李东俊.原子荧光光谱测定中干扰因素的探讨[J].水质监测,2013,(12):63-64.
- [10] 黄海萍,李琴,邹雄伟,等.在线便携式冷原子荧光汞水质分析仪的开发及应用[J].分析仪器,2017,(3):9-14.
- [11] 林建奇.双通道-原子荧光光谱和固体进样-冷原子吸收光谱测定岩石中痕量汞[J].岩矿测试,2021,40(4):512-521.■

## 科莱恩 MegaMax<sup>®</sup> 催化剂支持欧洲能源公司建设全球规模最大的绿色电子甲醇工厂

欧洲能源公司(European Energy)选择科莱恩 MegaMax DCARB 甲醇合成催化剂,用于全球规模最大的电子甲醇项目。该甲醇工厂位于丹麦卡索,计划于 2023 年末投产。凭借科莱恩催化剂,该工厂每年可利用二氧化碳生产绿色电子甲醇 3.2 万 t。之所以选择科莱恩 MegaMax DCARB 催化剂,是因为已被验证在极为苛刻的二氧化碳转化制甲醇的工艺条件下,具有极高的活性和稳定性。该甲醇工厂年产量的大部分已经被航运巨头马士基公司预定,每年将为马士基提供 1 万 t 绿色甲醇,作为该公司首个碳中和船队的动力燃料;其余的绿色甲醇将供应给乐高集团和诺和诺德公司。

科莱恩催化剂业务单元合成气与燃料业务部全球副总裁韩杰安(Hans Georg Anfang)表示:“我们对能够参与欧洲能源的开创性项目深感自豪。过去 10 多年来,科莱恩催化剂持续致力于开发包含绿色甲醇在内的能源制化工品(Power-to-X)技术。作为航运船用燃料的替代品,绿色甲醇具有巨大的潜力,有望成为推动航运行业减碳实现能源转型的关键性因素。”

欧洲能源公司副总裁 Anders Brendstrup 补充道:“我们非常高兴与科莱恩开展合作。科莱恩业界的专业经验和先进的产品与我们推动绿色能源转型的愿景完美契合。双方的合作不仅在此开创性项目中显现出诸多优势,而且在未来的合作中也同样如此。”

欧洲能源公司创立于 2004 年,其目标是推动绿色转型,开发可持续、无化石燃料的能源解决方案。该跨国公司在太阳能和风能项目以及能源制化工品(Power-to-X)技术和碳捕集技术领域进行了大量投资。欧洲能源每年生产可再生能源电力约 1 000 MW。

科莱恩 MegaMax DCARB 催化剂具有绿色甲醇生产所需的更好的低温活性和更强稳定性,是欧洲能源的能源转化制甲醇项目的理想解决方案。即使在极低的反应器温度和压力条件下,该催化剂仍具有极为出色的活性。此外, MegaMax 催化剂非常适合于纯 CO<sub>2</sub> 条件,与绿氢原料相结合时能够实现极高的转化率。其卓越的选择性能抑制最终产物中副产物的生成,极大提高绿色甲醇合成工艺的可持续性和经济效益。(何玮)