

电感耦合等离子体质谱法检测地下水中汞的方法应用

廉冰*, 李倩

(山东省环科院环境检测有限公司, 济南 250000)

摘要: **目的** 研究采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测地下水中的汞。**方法** 通过优化仪器参数、选择合适的测量同位素并采用内标法校正,建立了地下水中汞的高灵敏度检测方法。针对地下水复杂基体效应、硫化物及多原子干扰等问题,应用碰撞反应池技术有效消除干扰。**结果** 方法检出限为0.02 µg/L,相对标准偏差小于5%,加标回收率为95.2%~104.8%,满足地下水汞检测的要求。**结论** 本方法已成功应用于不同地区地下水样品中汞含量的检测,结果表明ICP-MS具有样品用量少、灵敏度高、分析速度快等优势,为环境水样中微量汞的快速准确检测提供了可靠技术支持。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法;地下水;汞;干扰消除;环境分析

0 引言

汞是一种具有高度生物毒性的重金属元素,可通过食物链富集并对人体神经系统造成严重损害。随着工业废水排放和矿业活动增加,地下水汞污染日益严重^[1]。在对地下水汞的检测中,传统的原子吸收光谱法、原子荧光光谱法虽有一定应用,但在灵敏度、选择性及多元素同时检测能力方面存在局限。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)因其超低检出限、宽线性范围和多元素同时检测能力,在样品分析中显示出显著优势。然而,地下水样品中的高盐基体和多原子干扰会严重影响ICP-MS对汞的准确测定,亟需建立一种适用于复杂环境水样的高灵敏度汞检测方法^[2]。本研究通过优化仪器参数、消除基体干扰和完善质量控制体系,建立快速准确的ICP-MS检测方法,对于保障地下水环境质量、评估汞污染风险具有重要的实践意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与装置

实验采用Agilent 7900型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent Technologies公司),配备微量雾化室和石英同轴雾化器。仪器配置碰撞反应池系统(CRC),采用氦气作为碰撞气体。氦气纯度 $\geq 99.999\%$,用于等离子体发生装置。MicroMist微量雾化器保证进样速率稳定在200 µL/min,确保样品利用率达到最佳状态。辅助设备包

括PFA材质的离心管、聚四氟乙烯消解罐、高纯水制备系统(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25 °C)和万分之一电子天平^[3]。ICP-MS主要仪器参数见表1,参数设置经过优化以达到最佳检测性能,射频功率设置为1550 W以保证样品完全离子化,采样深度和载气流量分别调整为8 mm和1.05 L/min,保证离子传输效率最大化。温度控制系统维持喷雾室温度在(2±0.1) °C,有效减少氧化物和氢氧化物的形成^[4]。

表1 ICP-MS主要仪器参数设置

参数	设定值
射频功率	1550 W
采样深度	8 mm
载气流量	1.05 L/min
辅助气流量	0.90 L/min
冷却气流量	15.0 L/min
喷雾室温度	(2±0.1) °C
碰撞池气体	He
碰撞气流量	5.0 mL/min
提取透镜电压	-6 V
测量模式	定量分析
积分时间	0.3 s/质量数
重复测量次数	3
测量同位素	²⁰² Hg, ²⁰¹ Hg
内标元素	¹⁰³ Rh, ¹¹⁵ In

* 通信作者: 廉冰, 硕士, 工程师, 研究方向为环境检测。E-mail: 1137239055@qq.com

1.2 试剂与标准溶液

实验所用试剂均为优级纯或分析纯。高纯水为 Milli-Q 超纯水系统制备。汞标准贮备溶液(1000 mg/L)购自国家标准物质中心,工作曲线标准溶液通过逐级稀释汞标准贮备溶液配制,浓度范围为 0.1~50 $\mu\text{g/L}$ 。内标溶液选用铟(In)和铑(Rh)标准溶液,浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 。硝酸(优级纯,65%)用于样品酸化和标准溶液配制,采用亚沸蒸馏纯化后使用^[5]。二氯化锡(分析纯)作为还原剂,用于汞的冷蒸气发生。金离子溶液(100 mg/L)用于防止汞的挥发损失和吸附,添加量为 1 mL/L。抗坏血酸溶液(5%,质量体积比)用于消除氯离子干扰。标准参考物质选用地下水标准物质(GSB 07-3171-2014),用于方法精确度验证。所有溶液保存于酸洗后的聚四氟乙烯瓶中,4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存^[6]。

1.3 样品采集与前处理

地下水样品采集自华北某区域 20 个监测点,采样点覆盖工业区、农业区和居民区。采样按照《地下水环境监测技术规范》执行,使用聚乙烯采样瓶,现场测定水温、pH 值和电导率。采集样品后立即加入体积分数为 1% 的硝酸进行酸化($\text{pH} < 2$),加入金离子溶液防止汞挥发吸附,样品密封后置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏箱中保存运输。前处理采用直接酸化-过滤法,取 50 mL 样品,加入 0.5 mL 浓硝酸,保持酸化状态 24 h,然后使用 0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤,去除悬浮颗粒物^[7]。对于有机质含量高的样品,采用 UV 消解法,将样品置于紫外消解器中照射 2 h。样品前处理过程中使用平行样、空白样和标准添加样进行质量控制,确保分析结果准确可靠。

2 结果与分析

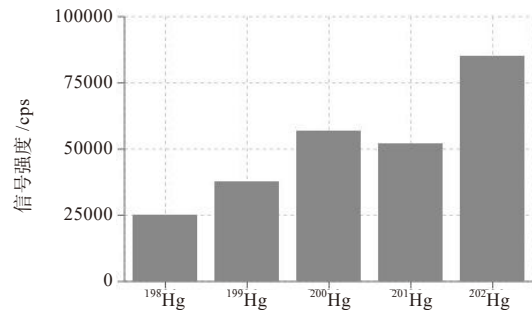
2.1 方法优化与建立

方法优化过程中对汞的测量同位素进行了选择和比较。汞有七个稳定同位素,其中 ^{202}Hg 丰度最高,具有较高的灵敏度,选作主测量同位素, ^{201}Hg 作为辅助同位素进行交叉验证^[8]。确定积分时间为 0.3 s/质量数,重复测量 3 次以提高精密度。通过响应曲线比较确定最佳射频功率为 1550 W,载气流量为 1.05 L/min,采样深度为 8 mm。考虑到汞的高电离电位(10.44 eV),最终选择 ^{103}Rh 和 ^{115}In 作为内标元素,有效校正基体效应和仪器灵敏度漂移^[9]。图 1 展示了汞同位素测量信号对比,可见在相同浓度下 ^{202}Hg 信号强度最高,信噪比最优。

2.2 干扰及基体效应消除

ICP-MS 测定地下水中汞含量面临多种干扰问题,主要包括光谱干扰和非光谱干扰。针对光谱干扰,采用碰撞反应池(CRC)技术进行消除,通过动能歧视原理减少多原

子离子干扰。实验比较了氦气和氢气作为碰撞气体的效果,氦气(流量 5.0 mL/min)表现更佳,对地下水中汞的测定干扰降低了 93.2%。非光谱干扰主要表现为基体效应,地下水中高浓度的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子抑制汞信号,降低测量准确度^[10]。



注: cps(counts per second)是一种计数单位,用于表示质谱仪检测到的粒子数目。

图 1 不同汞同位素测量信号对比

2.3 方法验证与评价

方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$,满足地下水质量标准(GB/T 14848—2017)中汞限值要求(0.1 $\mu\text{g/L}$)。线性范围研究表明,汞在 0.1~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性响应良好,相关系数 $r^2 > 0.9995$ 。精密度评价通过在三个浓度水平(0.2、1.0、5.0 $\mu\text{g/L}$)连续测定 7 次,相对标准偏差(RSD)分别为 3.8%、2.7% 和 1.9%,表明方法精密度满足环境分析要求($\leq 5\%$)。准确度评价采用标准加入回收率法,回收率范围为 95.2%~104.8%。方法稳健性通过改变关键参数验证,结果显示 pH 值在 1.5~2.5 范围内,基体离子浓度变化 $\pm 20\%$ 时,测定结果变化小于 5%。使用地下水标准参考物质(GSB 07-3171-2014)进行方法验证,测定结果与标准值的相对误差为 -4.2%。

2.4 地下水样品分析

应用优化后的 ICP-MS 方法对华北地区 20 个地下水样品进行了汞含量测定,汞浓度范围为 $< (0.02\sim 0.86)\mu\text{g/L}$,平均值为 0.17 $\mu\text{g/L}$ 。按照地下水质量标准分类,15 个样品属于 I~III 类水质,5 个样品属于 IV~V 类水质。空间分布显示,工业区周边地下水汞浓度明显高于农业区和居民区,最高值出现在电镀厂附近监测井。汞浓度与溶解氧呈负相关($r = -0.73$),与 pH 值呈弱正相关($r = 0.35$)。浅层地下水汞含量显著高于深层地下水,表明表层污染物渗透是浅层地下水汞污染的主要来源^[11]。

3 讨论与结论

3.1 样品前处理技术

环境水样中汞检测的关键在于样品前处理。地下水样品前处理主要采用酸化-过滤法和 UV 消解法。对于有机

质含量高的样品,UV消解法能有效分解有机汞化合物,提高回收率。对于悬浮物含量高的地表水样品,微波消解-亚沸蒸馏联用技术可实现汞的完全提取。海水等高盐度样品采用络合剂萃取分离技术,汞富集倍数达20倍,有效降低基体干扰。污染严重水体中汞形态分析采用选择性萃取技术,分别测定无机汞和有机汞含量^[12]。样品添加金离子溶液并酸化能有效防止汞挥发吸附,4℃下保存7天内测定值变化小于5%。

3.2 数据校准与质量控制

ICP-MS检测环境水样中汞含量的数据校准与质量控制体系包括标准曲线验证、仪器性能检查和质量控制样品分析三个层面。标准曲线采用内标法校准,选择¹⁰³Rh作为内标元素,标准曲线的 R^2 应大于0.995,曲线验证点的相对偏差应小于±10%。仪器性能检查可以通过测定仪器调谐液监测灵敏度、氧化物率和双电荷率,仪器检测灵敏度应达到 1×10^6 cps/(mg·L) (¹¹⁵In),氧化物率(¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺)控制在3%以下,双电荷率(⁷⁰Ce²⁺/¹⁴⁰Ce⁺)控制在2%以下。质量控制样品包括方法空白、实验室空白加标样、样品平行样和加标回收样,方法空白值应低于方法检出限的1/3,平行样相对偏差应小于10%,加标回收率范围应为90%~110%。针对复杂基体水样,标准加入法校正基体效应,每10个样品测定一个质控样,确保分析过程稳定^[13]。数据处理采用异常值剔除和不确定度评估,异常值判别采用Grubbs检验法,测量不确定度根据GUM法估算,主要考虑标准溶液配制、仪器重复性、基体效应校正和工作曲线等不确定度分量。测定结果与标准值的相对误差应控制在±10%以内。

3.3 复杂基体效应处理

环境水样分析中复杂基体效应是影响ICP-MS准确定量的关键因素,针对不同水体开发特定基体效应处理技术。地下水中常见的高硬度基体(Ca²⁺、Mg²⁺含量>300 mg/L)会抑制汞离子信号,采用螯合剂处理技术,添加EDTA(0.01 mol/L)螯合钙镁离子,减轻基体效应。矿区地下水中高浓度硫酸盐和铁会形成多原子离子干扰,采用氧化-沉淀法去除铁离子,然后利用反应池技术(O₂作为反应气体)消除硫基多原子干扰。海水和卤水等高盐基体样品采用在线稀释技术,利用双通道蠕动泵实现样品与内标溶液的在线混合和稀释,稀释倍数优化为10倍,基体钠影响降低至5%以内。有机质含量高的地表水采用UVC-过硫酸盐氧化法,彻底分解有机质,降低有机质对离子传输效率的影响。对于极低浓度汞分析,金汞齐富集-热解析联用技术使富集倍数可达100倍,检出限降低至0.001 μg/L。多元素同时分析时,动态反应池技术能实

现汞与其他重金属元素的同时准确测定。

ICP-MS检测地下水中汞的方法通过优化样品前处理、选择合适的测量同位素并应用碰撞反应池技术消除干扰,有效解决了环境水样分析中的关键问题。研究表明,本方法检出限低、精密度高、抗干扰能力强,能够满足复杂基体条件下的地下水汞含量测定要求。与传统方法相比,ICP-MS在灵敏度、线性范围和分析速度方面具有明显优势。通过建立完善的样品前处理流程和质量控制体系,本方法可广泛应用于饮用水源地汞污染监测、工业废水处理效果评估等环境分析领域。未来研究将进一步探索高盐度水样的分析策略和痕量汞形态分析技术,为环境水样中重金属污染的综合评价提供更加全面的技术支持。

参考文献

- [1] 龚佳. ICP-MS检测地下水中汞的方法分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(24): 34-36.
- [2] 生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ/T 164—2020[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [3] 戴培东, 李志华, 游世文, 等. 电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)法测定地下水中砷的干扰及校正[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(2): 185-190.
- [4] 郝伟, 李丽, 张京, 等. 地下水中砷和汞的不同测试方法[J]. 环境化学, 2024, 43(2): 689-692.
- [5] 修明明, 章文文, 许长丽, 等. ICP-MS同时测定安徽省地表水、地下水、出厂水中的13种金属元素[J]. 安徽化工, 2023, 49(3): 181-184.
- [6] 张芸瑄. ICP-MS测定碘离子在矿井地下水示踪试验的应用[J]. 陕西煤炭, 2023, 42(2): 55-58+63.
- [7] 樊林栋, 张建国, 李光柱. 氢氟酸-自动石墨消解-ICP-MS法监测城市绿化带土壤中铅、铝、镉、锰、锡、钒、镉元素含量分析方法的建立[J]. 分析仪器, 2022, (3): 44-48.
- [8] 黄易勤, 黄超冠, 苟瑞, 等. 微波消解ICP-OES法测定离子型稀土矿渣中的铜铅锌镉[J]. 湿法冶金, 2019, (1): 75-78.
- [9] 王倩, 陈宜军, 石奥, 等. 两种不同方法检测土壤中重金属汞的对比分析研究[J]. 农业与技术, 2023, 43(13): 89-92.
- [10] 方凤满, 王起超. 土壤汞污染研究进展[J]. 土壤与环境, 2000, (4): 326-329.
- [11] 薛磊, 张谦栋, 李家宁, 等. 对生活饮用水中碘化物高浓度比色测定方法的探讨[J]. 山东化工, 2022, 51(15): 125-128.
- [12] 宋辛祎, 许春雪, 安子怡, 等. 天然水样品中碘化物分析方法探讨[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 587-597.
- [13] 吴志刚, 曹璨, 崔畅, 等. 微波消解-ICP-MS法测定香辛料中20种元素[J]. 现代食品, 2022, (22): 182-184+206.