

直接进样 - 电感耦合等离子体质谱法快速检测 上海市黄浦江地表水中 6 种重金属元素

夏兵, 严文杰, 梁粤泓*

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要:目的 建立基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的快速检测方法,实现上海黄浦江地表水体中铁(Fe)、锰(Mn)、镉(Cd)、铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn) 6种重金属元素的高效同步分析,为流域水质监测提供科学依据。

方法 采用直接进样结合多元素同步检测模式,通过系统调谐优化锥孔位置、射频功率、雾化气流速等核心仪器参数,构建“样品-仪器”高效响应体系;引入钪(^{45}Sc)、锗(^{74}Ge)、铟(^{115}In)和铼(^{187}Re)四内标校正体系和碰撞反应池技术,有效减少了水体基质干扰和质谱干扰,提升了检测的稳定性和准确度。**结果** 方法学验证显示,各元素线性相关系数(r^2)均优于0.999,方法检出限为0.03~0.32 $\mu\text{g/L}$,地表水实际样品加标回收率范围在81.0%~109%之间,相对标准偏差(RSD)为0.45%~8.7%。采用水质标准物质验证,所有元素测定值均在质控范围内。**结论** 本方法具备多元素同步检测、灵敏度高、重复性好的技术优势,适用于流域水体重金属污染筛查及长期监测工作,为环境风险预警提供可靠的分析手段。

关键词: 直接进样; 电感耦合等离子体质谱仪; 地表水; 重金属

0 引言

地表水作为人类社会生产生活的重要资源,其水质安全直接关系到生态平衡与公众健康。近年来,随着工业化与城市化进程加速,全球范围内水体重金属污染问题日益严峻^[1]。以铅(Pb)、镉(Cd)为代表的重金属元素,因具有高毒性、难降解性和生物富集性,已成为威胁水体安全的核心污染物^[2]。研究表明,即使浓度低至ppb(10^{-9})级别,此类污染物仍可通过食物链放大效应威胁人类健康,导致肾损伤、神经系统病变甚至癌症^[3]。上海市黄浦江作为长三角经济带的核心水源,承载着近2400万人口的生活用水及工业需求,其水质安全关乎区域可持续发展,因此,亟需建立高效精准的监测体系以支撑地表水的长期监测与风险预警^[4]。

传统重金属检测技术如原子吸收光谱法(AAS)^[5]和原子荧光光谱法(AFS)^[6]虽具备一定灵敏度,但在多元素同步分析、检测通量及抗基质干扰能力方面存在一定的局限性。电感耦合等离子光谱法(ICP-OES)^[7]虽然可以多元素同步分析,但存在部分元素灵敏度低和一定的光谱干扰等

问题。新兴的基于生物-纳米材料-光谱联用技术虽然方法检出限低,但其检测体系易受水体pH、温度、基质等因素干扰,易出现假阳性结果,难以满足大规模环境监测需求^[8]。相比之下,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)凭借其超高灵敏度、多元素同步检测能力及宽动态线性范围,在痕量金属分析领域具有广泛的应用。

本研究提出直接进样-电感耦合等离子体质谱法,针对黄浦江地表水基质特性,选取铁(Fe)、锰(Mn)、镉(Cd)、铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)六种黄浦江地表水常规监测因子作为目标物,系统验证方法的精密度和正确度,本方法无需前处理,环保、高效,为地表水体中的重金属监测提供了可靠的技术方案,对保障特大型城市饮用水安全具有重要的实践价值。

1 材料与方法

1.1 仪器设备和试剂

NexION 350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国珀金埃尔默公司);地表水采集桶(聚乙烯PE材质)、硝酸(优级纯)、滤膜(0.45 μm)均购自国药集团化学试剂有限公司;

基金项目: 上海市科委科技创新行动计划(23DZ1202702);上海市环境科学研究院创新基金(CX2021180327)。

第一作者: 夏兵, 硕士, 工程师, 研究方向为环境污染物监测和分析。

*** 通信作者:** 梁粤泓, 高级工程师, 研究方向为环境污染物监测和管理。E-mail: lavendertulip12@163.com

6 种金属标准混合溶液(CL-CAL-2, 100 mg/L)购自上海安谱实验科技股份有限公司; 混合内标溶液(10 mg/L)和调谐液(含 Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U, 基质为 1% HNO₃)均购自美国珀金埃尔默公司; 水质标准物质(160216)购自上海市环境监测技术装备有限公司; 高纯氩气(Ar > 99.99%)、高纯氦气(He > 99.99%)均购自上海纵远化工有限公司。

1.2 标准溶液的配制

依次配制系列待测元素标准溶液, 根据 6 种重金属元素在地表水中浓度分布水平, 分别移取一定体积的多元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 1% 硝酸溶液稀释定容至刻度, 混匀, 依次制备 C₀~C₈ 9 个浓度点(含零点)的标准系列。标准系列浓度见表 1。

表 1 标准系列溶液浓度

元素	C ₀ /(μg/L)	C ₁ /(μg/L)	C ₂ /(μg/L)	C ₃ /(μg/L)	C ₄ /(μg/L)	C ₅ /(μg/L)	C ₆ /(μg/L)	C ₇ /(μg/L)	C ₈ /(μg/L)
镉	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	—	—	—
铜	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	—
锰	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100
铅	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	—
锌	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	—
铁	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100

1.3 样品采集与分析

1.3.1 样品的采集

分别在黄浦江的上游、中游和下游对地表水进行采集, 地表水采样一般在水面下 0.5 m 处进行, 采样桶浸入水中时保持瓶口逆水流方向, 避免扰动底部沉积物, 采集后静置约半小时, 然后使用 0.45 μm 滤膜过滤, 弃去初始的滤液约 50 mL, 用少量滤液清洗采样瓶, 确保采集样品无污染, 将收集过滤的样品置于 PE 材质塑料采样瓶中, 加入适量硝酸将酸度调节至 pH < 2。

1.3.2 样品的分析

本方法无需前处理, 直接上机测定, 在样品测定前, 先对机器进行调谐, 调谐通过后用 1% 硝酸溶液冲洗进样系统, 直到信号降至最低, 待分析信号稳定后进行测定。

依次将空白、标准曲线、标准物质、样品等进行上机分析, 其中内标物质采用三通在线加入进样。

2 结果与分析

2.1 测量条件的优化

为确保仪器分析的稳定性和准确性, 需定期对仪器锥孔位置进行维护: 由于采样锥与截取锥在分析大量样品和仪器开关机后容易发生锥孔位置变化, 因此每次分析样品前需对仪器进行调谐^[9]。通过动态调整矩管三维位置、雾化气流量等参数, 使仪器的灵敏度(¹¹⁵In > 40000 cps)、背景强度(Bkgd ≤ 1)、氧化物(¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce ≤ 0.025)及双电荷离子产率(⁷⁰Ce²⁺/¹⁴⁰Ce ≤ 0.03)满足仪器最佳要求, 优化后的 ICP-MS 工作参数见表 2。

表 2 仪器测量条件的优化

射频功率 / W	雾化器流量 / (L/min)	等离子体气流量 / (L/min)	载气流速 / (L/min)	采样锥和截取锥	采样深度	内标加入方式	分析模式	扫描方式
1240	1.02	15	1.1	镍锥	6.9 nm	三通在线加入	氦气碰撞反应池	跳峰

2.2 标准曲线绘制

按照配制的标准系列从低浓度到高浓度依次通过进样管吸入进样系统进行分析, 以各元素的质量浓度为横坐标, 对应的响应值和内标响应值的比值为纵坐标, 建立标准曲线, 经过仪器自动拟合计算得到线性回归方程和相关系数见表 3。

2.3 方法检出限

按照以上样品分析步骤, 重复 11 次空白试验, 计算 6 种金属元素 7 次平行测定值的标准偏差, 根据计算方法检出限公式: MDL = $t_{(n-1, 0.99)} \times S$ (n 为测定次数; t 为自由度为 n-1, 置信度为 99% 时的 t 值分布值; S 为标准偏差), 计算出 6 种金属元素的方法检出限, 具体数据见表 4。与

环境标准 HJ 700—2014 比较^[10], 本实验室测定 6 种元素的检出限均低于环境标准 HJ 700—2014 中相应元素的检出限, 说明本实验方法可以满足实际地表水样品检测对方法检出限的要求。

表 3 标准曲线的相关系数和回归方程

元素	相关系数 r ²	线性回归方程
镉	0.9999	y=0.002x
铜	0.9998	y=0.024x
锰	0.9999	y=0.010x
铅	0.9999	y=0.001x
锌	0.9996	y=0.009x
铁	0.9999	y=0.001x

2.4 方法精密度实验

选择高、低两个浓度的样品探究方法精密度,依次对高、低浓度的水样样品每个重复测定6次,测定结果显

示:6种元素中,样品的RSD范围为0.45%~8.7%,方法精密度结果良好,满足方法对精密度的检测技术要求,结果见表5。

表4 实验室方法检出限

元素	检出限/($\mu\text{g/L}$)		结论
	实验室	HJ 700—2014 方法	
镉	0.03	0.05	满足
铜	0.05	0.08	满足
锰	0.09	0.12	满足
铅	0.06	0.09	满足
锌	0.17	0.67	满足
铁	0.32	0.82	满足

表5 精密度实验数据

元素	测定值/($\mu\text{g/L}$)						标准偏差(SD)	相对标准偏差(RSD)/%	
	1	2	3	4	5	6			平均值
镉	0.35	0.39	0.38	0.38	0.38	0.36	0.38	0.016	4.4
	9.89	10.1	9.80	9.96	9.88	10.1	9.95	0.113	1.1
铜	0.50	0.40	0.44	0.41	0.47	0.46	0.45	0.036	8.1
	10.4	10.6	10.6	10.3	10.4	10.5	10.5	0.132	1.3
锰	1.17	1.28	1.27	1.29	1.21	1.17	1.23	0.054	4.4
	10.2	10.2	10.4	10.1	10.3	10.2	10.3	0.114	1.1
铅	0.41	0.38	0.43	0.39	0.48	0.42	0.42	0.036	8.7
	10.2	10.0	9.96	10.1	10.0	10.0	10.0	0.089	0.89
锌	1.33	1.36	1.31	1.35	1.31	1.31	1.33	0.024	1.8
	10.3	10.2	10.3	10.2	10.2	10.2	10.2	0.046	0.45
铁	0.94	0.98	1.00	0.99	1.13	0.95	1.00	0.068	6.8
	12.2	12.6	12.9	12.5	12.3	12.4	12.5	0.239	1.9

2.5 方法正确度实验

选取水质标准物质160216对方法的正确度进行验证,按照绘制校准曲线相同的仪器条件重复测定6次,结果显示:六种金属元素的标准物质浓度均在质控范围内,相对误差范围为-2.94%~2.18%,测定结果见表6。

2.6 实际样品的测定

在实验室采集的样品中依次对上海黄浦江上、中、下游样品进行检测,并对样品进行加标回收率实验,结果显示,地表水样品加标回收率范围在81.0%~109%之间,符合环境标准对加标样品回收率(70%~130%)的质控要求,可应用于实际地表水样品的检测,测定结果见表7。

表6 标准物质正确度实验

元素	测定值/($\mu\text{g/L}$)						标准值范围/($\mu\text{g/L}$)	相对误差(RE)/%	是否合格	
	1	2	3	4	5	6				平均值
镉	118	120	119	120	119	120	119	108~131	-2.94	是
铜	275	272	266	269	281	277	273	240~292	2.01	是
锰	729	749	732	736	739	741	738	664~789	1.03	是
铅	441	443	442	445	446	448	444	396~490	0.27	是
锌	707	714	709	700	718	718	711	661~807	-2.75	是
铁	912	921	897	942	924	921	920	798~1000	2.18	是

表 7 实际样品的加标回收率实验

元素	样品采集位置	原样浓度 /($\mu\text{g/L}$)	加标样品平均值 /($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 /($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 /%
镉	上游	ND	21.4	20.0	107
	中游	ND	18.5	20.0	92.5
	下游	ND	18.8	20.0	94.0
铜	上游	2.75	24.5	20.0	109
	中游	2.53	22.3	20.0	98.9
	下游	3.73	22.4	20.0	93.4
锰	上游	1.53	21.4	20.0	99.4
	中游	5.44	24.6	20.0	95.8
	下游	35.0	52.1	20.0	85.5
铅	上游	ND	19.5	20.0	97.5
	中游	0.13	17.3	20.0	85.9
	下游	0.15	21.5	20.0	107
锌	上游	4.98	25.9	20.0	105
	中游	3.26	22.7	20.0	97.2
	下游	33.5	49.7	20.0	81.0
铁	上游	12.5	31.4	20.0	94.5
	中游	22.2	40.1	20.0	89.5
	下游	42.3	59.1	20.0	84.0

注: ND 代表未检出。

3 讨论与结论

本实验采用直接进样结合电感耦合等离子体质谱技术, 实现了上海黄浦江地表水样品中 6 种重金属元素的同时测定。选择地表水介质中含量极低的钷(^{45}Sc)、锗(^{74}Ge)、铟(^{115}In)和铼(^{187}Re)作为内标元素, 内标回收率稳定, 均在质控范围内(内标回收率在 70%~130% 之间), 可有效监控仪器的漂移和基质干扰情况^[11]。另外本实验通过碰撞反应池技术和干扰校正方程, 大大降低多原子离子干扰和质谱干扰, 提高了检测数据的准确性。

通过方法学系统验证, 检测结果显示: 6 种金属元素校准曲线相关系数均大于 0.999, 方法检出限范围为 0.03~0.32 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 0.45%~8.7%, 实际地表水样品加标回收率范围为 81.0%~109%, 均满足环境标准的方法要求。另外采用水质标准物质来验证方法正确度, 测定值均在标准值质控范围内, 该方法灵敏度高、高效快速兼具环境友好性, 可用于地表水样品中多元素重金属的长期监测和污染评估。

参考文献

- [1] 赵露路. 地表水环境重金属污染分布特征及生态风险评估研究[J]. 环境科学与管理, 2025, 50(1): 184-189.
- [2] 郑家传, 王刚. 城市地表水重金属污染特征及风险评估——

以苏州市为例[J]. 环境保护科学, 2022, 48(1): 25-32.

- [3] 刘昭, 周宏, 曹文佳, 等. 清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 175-183.
- [4] 李佳凡. 上海市黄浦江重金属和典型新兴污染物的健康风险评估及水质基准研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [5] 王敏, 侯贤贵, 吴晓辉, 等. 火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水样中铜的研究方法对比[J]. 环境与发展, 2024, 36(3): 58-62.
- [6] 贺攀红, 杨珍, 马琳, 等. 3种测定地表水中痕量铅的方法对比[J]. 化学工程师, 2022, 36(9): 25-28.
- [7] 雷静静, 周国榜. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水中6种常规重金属[J]. 天津化工, 2020, 34(6): 38-41.
- [8] 詹深山. 基于功能核酸的水体重金属检测新方法研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
- [9] 张宝军, 张普及. 浅析电感耦合等离子质谱法测定铅和镉内标元素优化[J]. 天津化工, 2021, 35(5): 29-32.
- [10] 环境保护部. 水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版, 2014.
- [11] 肖子廉, 李玲君. 电感耦合等离子体质谱测定钨酸铵中12种痕量杂质元素时的基体干扰消除研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2025, 31(1): 45-54.