

# 水质中重金属元素的高效检测方法与应用研究

王浩安, 满玉凯, 金 硕\*

(中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 廊坊 065000)

**摘要:** 随着我国工业化进程的加快, 水质污染问题日益严重。大量工业废水的排放导致生态环境被破坏, 水环境的污染也随之越来越严重。水质的污染给人们的生活带来了极大的不便。因此, 需发展水质中重金属元素的高效检测方法, 准确评估水体污染状况, 有针对性地采取治理措施。本文在分析重金属元素污染危害与现状的基础上, 对比研究了石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法等常用检测方法的优化策略, 提出了基于生物传感器的新型检测方法, 针对饮用水、工业废水、农业灌溉水、地表水等不同类型水体, 开展了重金属元素检测的应用研究, 为水质监测预警、污染治理与风险防控提供科学依据, 具有重要意义。

**关键词:** 重金属元素; 水质检测; 原子吸收光谱

## 0 引言

水是人类生活中不可或缺的资源, 由于工业化进程和生活污水的排放等因素, 水质受到了严重的污染, 重金属污染成为危害水环境的主要因素之一。重金属元素具有生物毒性大、在环境中难降解等特点, 通过废水排放、面源径流等途径进入江河、湖泊、地下水等, 不仅会破坏水体的物理化学性质和生态平衡, 威胁水生生物的生存, 还会通过食物链富集, 危害人体健康。《“十四五”水环境质量监测与评价指南》将铅、汞、镉、铬、砷等重金属列为严控项目, 要求加强重点流域、饮用水源地等的监测预警<sup>[1]</sup>。因此, 研究水质中重金属元素的高效检测方法, 开展饮用水、工业废水、农业灌溉水等的检测应用, 对于保障水环境安全和人体健康具有重要意义。本文旨在分析水质重金属污染的危害与现状, 探讨石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、生物传感器等检测技术的优化改进策略, 并针对饮用水、工业废水、农业灌溉水、地表水等典型水体开展重金属元素检测的应用研究, 为水质监测预警、污染防治与风险管控提供技术支持。

## 1 水质中重金属元素污染的危害与现状

### 1.1 重金属元素污染对环境的危害

重金属元素污染会显著改变水体的理化性质, 破坏水体自

净能力。以铅为例, 当水体中铅含量超过 0.05 mg/L 时, 会抑制细菌的新陈代谢, 削弱有机物的降解速率。汞离子会与水中的腐殖酸发生螯合反应, 形成甲基汞等有机汞化合物, 进一步降低微生物的活性, 影响水质自净<sup>[2]</sup>。铬酸盐等六价铬化合物具有强氧化性, 会干扰水生生物的呼吸作用, 导致溶解氧下降, 引发缺氧。重金属元素还会通过沉淀、吸附等作用, 在底泥中大量富集, 改变底泥的物理结构和化学组成, 扰乱底栖生物的生存环境。太湖沉积物中铜、锌、铅、镉等重金属含量均值分别为 39.3 mg/kg、116 mg/kg、34.1 mg/kg、0.86 mg/kg, 远高于背景值, 已对湖泊生态系统造成显著影响<sup>[3]</sup>。

### 1.2 重金属元素污染对人体健康的危害

饮用水是重金属元素进入人体的主要途径之一, 当饮用水中重金属超标时, 会对人体健康产生严重危害。铅会造成消化、神经、造血等多系统损伤, 引起贫血、慢性肾功能衰竭等。研究发现, 儿童体内铅含量每升高 10  $\mu\text{g}/\text{dL}$ , 智商就会下降 2~3 个点。汞主要损害人体神经系统, 导致手足麻痹、言语障碍、智力减退等。孕妇汞中毒还会影响胎儿大脑发育。镉会引起骨质疏松、肾小管功能受损, 诱发前列腺癌、肺癌等多种肿瘤<sup>[4]</sup>。六价铬化合物具有致癌、致畸、致突变作用, 可引起呼吸系统损伤、过敏性皮炎等, 砷暴露与皮肤癌、膀胱癌、肺癌等发病率升高密切相关。饮用水中重金属超标 30%, 居民慢性病发病率就会升高 5% 左右<sup>[5]</sup>。

第一作者: 王浩安, 助理工程师, 研究方向为水质土壤岩石的元素分析。

\* 通信作者: 金硕, 助理工程师, 研究方向为水质土壤岩石的元素分析。E-mail: 805136689@qq.com

### 1.3 我国水质中重金属元素污染的现状

我国部分江河湖泊、近岸海域重金属污染问题突出, 对供水安全构成威胁。据生态环境部发布的《2020年中国生态环境状况公报》, 全国地表水1940个水质断面中, 重金属超标断面比例为2.3%, 其中, 铅超标断面比例为0.6%, 汞超标0.5%, 镉超标0.2%, 砷超标1.0%。松花江、辽河、海河等北方7大流域重金属超标断面占比普遍高于全国平均水平, 如辽河干流砷超标断面比例达9.1%, 浑太河系汞超标断面比例为11.1%。珠江、长江中下游地区也存在区域性重金属污染问题, 如洞庭湖口砷超标、鄱阳湖口铅超标等<sup>[6]</sup>。广东省沿海多个海湾重金属污染严重, 胶州湾、大亚湾表层水中铅、铜、锌含量分别超出国家一类海水水质标准的1.6~5.8倍。畜禽养殖业快速发展引发的水体重金属污染日益突出, 每生产1 t鸡、猪肉, 排泄物中就含1 kg左右铜、锌。大量粪肥农田施用使土壤重金属含量升高, 进而通过农田径流、灌溉回渗等污染地表水和地下水, 如太湖地区农田土壤铜、锌含量分别高达182 mg/kg、385 mg/kg, 引起周边水体重金属超标<sup>[7]</sup>。据测算, 全国畜禽养殖每年向环境排放1400 t铜、2100 t锌, 已成为农村水体重金属污染的主要来源。有机肥原料重金属含量抽检表明, 40%以上的商品有机肥铬含量超标, 20%左右的产品砷、汞、铅、镉等含量超标, 有机肥超标使用加剧了耕地土壤和水体的重金属累积<sup>[8]</sup>。

## 2 水质中重金属元素的高效检测方法研究

### 2.1 石墨炉原子吸收光谱法的优化

石墨炉原子吸收光谱法(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, GFAAS)具有仪器投资少、分析时间短、灵敏度高等特点, 是水质重金属检测的常用方法之一, 但在实际应用中, 易受到基体效应、化学干扰等因素的影响, 导致检出限降低、精密度下降。为提高GFAAS法检测重金属的准确性、灵敏度, 可采取以下优化措施。一是优化石墨管衬管涂层工艺, 传统的热解涂层虽可延长石墨管使用寿命, 但易产生memory效应, 研究发现, 采用Ir、Zr等金属元素的永久改性涂层, 不仅可有效抑制化学干扰, 还可使灵敏度提高1~2个数量级<sup>[9]</sup>。二是优化基体改进剂, 在待测溶液中加入Pd、Mg等化学改进剂, 可增强基体与待测元素间的化合物生成, 减少基体干扰, 有研究采用Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>混合改进剂测定水中砷, 检出限降至0.05 μg/L, 基体抑制率高达95%。三是优化昇华分离技术, 采用程序升温蒸发, 使得待测元素与基体干扰物质的挥发温度差异最大化, 从而实现有效分离。如在测定水质镉时, 利用还原气氛下450℃蒸发30 s, 可有效消除90%以上的钠、氯化

物干扰<sup>[10]</sup>。

综合采用上述优化措施, 多个研究将水样中铅、镉、铬、砷等的检出限降至ng/L水平, 测定精密度控制在5%以内, 但GFAAS法仍存在样品通量低、易污染石墨管等局限, 难以满足大批量样品的现场快速检测要求, 有待进一步改进。

### 2.2 电感耦合等离子体质谱法的改进

电感耦合等离子体质谱法(Inductively coupled plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)具有分析速度快、检测限低、线性范围宽等优势, 近年来在水质重金属检测领域得到广泛应用。但ICP-MS也存在基体效应显著、质谱干扰严重等问题, 导致分析灵敏度、精密度降低。为充分发挥其在水质重金属检测中的优势, 需重点加强以下方面的改进。一是优化样品前处理方法。水样基体复杂多样, 直接进样易造成基体效应、离子化抑制等干扰, 采用共沉淀、螯合萃取等前处理技术, 可有效分离基体, 提高分析灵敏度, 如用APDC-MIBK萃取-石墨炉蒸发富集, 可将水中镉、铬、铅、砷的检出限降至0.01~0.05 μg/L<sup>[11]</sup>。二是改进同位素稀释校正技术, 在待测样品中加入已知同位素比值的稀释剂, 可校正基体干扰引起的信号漂移, 提高分析准确度, 如采用<sup>110</sup>Cd-<sup>111</sup>Cd同位素稀释, 可使水质镉测定的相对标准偏差降至1.2%以下。三是优化多接口动态反应池技术, 在质量分析器前串联He、NH<sub>3</sub>等多种反应气体, 可有效消除ArCl<sup>+</sup>等多原子离子干扰, 如采用He-NH<sub>3</sub>动态反应池, 水中砷检出限可降至0.02 μg/L, 基体去除率提升较高<sup>[12]</sup>。通过综合采用上述改进措施, 多个研究实现了水质重金属元素的痕量检测, 铅、镉、汞、砷等的检出限达到ng/L甚至pg/L水平, 测定精密度优于3%, 但ICP-MS仪器成本高昂, 对实验室环境和操作人员技术要求较高, 在基层水质监测机构的推广应用仍有难度, 有待开发更经济、快捷的检测方法。

### 2.3 基于生物传感器的新型检测方法

生物传感器因具有特异性强、灵敏度高、检测速度快等特点, 在水质重金属检测领域显示出广阔应用前景。根据识别元件的不同, 重金属生物传感器主要包括酶传感器、抗体传感器、微生物传感器和全细胞传感器等, 其中, 金属硫蛋白(Metallothionein, MT)基因工程菌传感器和荧光蛋白(Green Fluorescent Protein, GFP)全细胞传感器因构建简单、测定快速, 成为研究热点<sup>[13]</sup>。MT基因工程菌传感器利用重金属离子与MT特异结合引起菌株电导率响应实现定量检测, 如东南大学研制的铜绿假单胞菌MT-Cd传感菌, 通过电导率响应可在30 min内检测出1 μg/L的Cd<sup>2+</sup>, 线性范围宽达3个数量级。武汉大学构建了多种MT-Au纳米探针, 可实现水中Hg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的高通量检测, 灵敏度是常规比色法的10倍, 中国环境科

学研究院开发出 MT-Cu 传感酵母菌,对水质中  $\text{Cu}^{2+}$  的检出限低至  $0.25 \mu\text{g/L}$ ,抗干扰素干扰力强,已应用于龙江河流域重金属污染监测<sup>[14]</sup>。

### 3 水质中重金属元素检测的应用研究

#### 3.1 饮用水中重金属元素的检测与评价

饮用水中重金属超标会对人体健康产生严重危害,加强饮用水源地、供水厂及管网的检测监控至关重要。研究者采用 ICP-MS、GFAAS 等方法,在新疆乌鲁木齐、内蒙古包头等重点城市开展了饮用水重金属检测。结果表明,自来水厂出水铅、汞、镉、砷等重金属含量均低于国标限值,但二次供水及管网末梢水易受到污染,重金属超标率高达 15%。农村饮用水重金属污染问题更为严重,如云南红河州 70% 的机井水汞超标,最高达  $50 \mu\text{g/L}$ ;四川什邡 80% 村落饮用水镉超标,与村民肾损伤发病率密切相关<sup>[15]</sup>。

饮用水重金属污染已引起各级政府高度重视,并纳入日常监测和风险评估体系。生态环境部发布的《城市供水水质管理技术指南》,将铅、汞、镉、铬、砷等列为重点评估指标,要求供水企业每半年开展一次管网水重金属检测<sup>[16]</sup>。各地结合区域水环境特点制定了重点监测方案,如江苏省将太湖流域列为铅汞监测区,广东省将珠江三角洲列为镉砷监控区等。但目前饮用水重金属检测主要依赖于实验室分析,难以实现水质的实时动态监控和预警,需开发重金属在线监测装置,建立饮用水重金属污染的实时预警和应急处置体系。

针对饮用水重金属污染,建议完善法规标准,将重金属纳入饮用水源地例行监测和风险评估体系,明确供水单位检测职责;创新监测手段,研发重金属在线监测装置,建立污染实时预警和应急处置体系;强化风险管控,定期开展管网水质检测,及时更换老旧管材,严防二次污染;综合治理,推进流域上下游协同治污,加强农村分散式水源地保护,从源头防控重金属污染风险。

#### 3.2 工业废水中重金属元素的检测与治理

工业废水排放是水体重金属污染的主要来源,规范工业园区、矿产资源开发区等重点区域的废水重金属监管尤为关键。云南生态环境厅在红河州多个工业园区安装了重金属在线监测设备,可实现对园区总排口汞、砷等重点指标的实时监控,为流域重金属污染防治提供了示范。浙江省组织开展电镀、制革等重点行业清洁化改造,推广低毒低残留药剂,从源头减少铬、镉等重金属废水产生。河北唐山在废水处理厂配备重金属检测实验室,对进水、出水开展逐批检测,铅、镉去除率达 95% 以上。目前工业废水重金属检测以人工采样、实验室分析

为主,自动监测比例低,代表性和及时性不足,在线监测设备价格昂贵、运维要求高,中小企业推广意愿不强<sup>[17]</sup>。

对此,建议健全标准,完善行业重金属排放限值,严格总量控制;创新装备,开发适用性强、经济实惠的在线监测仪器,提高在线监测比例;严格执法,加大超标排放处罚力度,落实企业主体责任;强化溯源,利用大数据构建“废水—污泥—污染物”一体化溯源体系,精准查找污染源;更新工艺,加快重金属污染治理新技术推广应用,提升工业废水重金属减排能力。

#### 3.3 农业灌溉水中重金属元素的检测与防控

当前,我国农田重金属污染形势严峻,超标率高达 16%,已成为威胁粮食安全和人体健康的重大隐患。农业用水是农田重金属的主要来源之一,加强灌溉水质监测对控制农产品重金属污染至关重要。农业农村部发布的《农产品产地环境监测技术规范》将灌溉水重金属检测频次规定为每年不少于 1 次。浙江省在蔬菜基地、水稻田等开展灌溉水汞、砷、镉等指标监测<sup>[18]</sup>。灌溉水重金属污染对农产品安全已形成严重威胁,但尚缺乏行之有效的风险管控措施。

对此,建议制定农田灌溉水重金属控制指标,将其纳入例行监测;分区种植,在污染区调整种植结构,向非食用农作物过渡;综合治理,加强农业面源污染控制,恢复湿地净化功能;精准用肥,选育重金属低积累品种,优化施肥灌溉方式;智慧管控,构建农田—农产品全链条重金属溯源系统,实现风险预警和产地准入管理。

#### 3.4 地表水中重金属元素的检测与监测

我国七大流域、重点湖泊及近岸海域重金属污染形势严峻,完善地表水重金属监测体系、加强预警防控已成当务之急。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)将铅、汞、镉、铬、砷等 18 项重金属列为基本项目,要求省级监测机构在重点流域、饮用水源地等开展监测<sup>[19]</sup>。近年来,环境监测机构积极推广生物监测等新技术,拓宽重金属污染的监测视角,如广东省采用淡水青虾和鲫鱼作为汞、镉污染指示生物,监测结果与水质检测数据呈显著正相关;浙江省利用水生植物蓄积性状,监测太湖、千岛湖等重点湖库的铬、砷污染程度。但目前地表水重金属监测仍存在区域代表性差、频次不足等问题。中西部欠发达地区监测能力薄弱,未纳入国控断面的中小河流、支流缺少系统性调查。农村分散式供水水源地重金属监测几乎空白,暴露人群健康风险不容忽视。

针对上述问题,建议优化布局,加密中西部欠发达地区及农村水源地监测点位;提高频次,增加汛期等关键时段监测频率;创新手段,推广生物监测、卫星遥感等非传统监测方式;强化预警,建立重点流域重金属污染的监测预警、会商研判和

应急处置机制;公众参与,畅通群众监督渠道,发挥社会监测数据价值;综合施策,完善流域上下游联防联控,开展污染源,从源头防控地表水重金属污染<sup>[20]</sup>。

#### 4 结束语

重金属污染已成为危害我国水环境安全的重要因素,加强水质中重金属元素的检测监管势在必行。石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法等传统检测方法通过系列优化改进,在灵敏度、准确度等方面取得显著进步,但仍存在样品通量低、基体干扰大等不足。生物传感器等新型检测技术凭借特异性强、检测速度快等优势,有望成为重金属污染筛查和预警的有力工具,但实际应用中仍面临稳定性差、标准化程度低等瓶颈。因此,未来应立足水质重金属检测需求导向,加强检测新原理、新方法、新技术的基础研究,突破样品前处理、智能化测量等关键技术,研制一批具有自主知识产权的重金属污染监测设备,强化检测数据的分析、预警和共享能力,为饮用水安全保障、工业废水达标排放、农产品质量安全等提供科技支撑。同时,要创新重金属污染管控模式,完善法律法规和标准体系,健全联防联控机制,形成政府、企业、公众多元共治的良好格局,为维护人民群众生命健康、推进生态文明建设作出贡献。

#### 参考文献

- [1] 冯振伟,于高磊.湖泊水库水质季节性变化特征分析技术进展[J].广东化工,2023,50(05):163-165.
- [2] 倪子月.基于热解-膜富集的土壤、水质和食品中痕量汞的EDXRF检测方法研究[D].北京:钢铁研究总院,2022.
- [3] 肖莉萍.环境水质分析中重金属检测技术研究[J].广东化工,2022,49(17):195-196,179.
- [4] 罗洋.锰渣重金属迁移转化特征与植物修复的调控效应及其作用机制[D].贵阳:贵州大学,2023.
- [5] 季福康.基于UV/PDS高级氧化技术的水质COD在线检测方法研究[D].杭州:浙江工业大学,2023.
- [6] 黄依凡.ICP-OES法和ICP-MS法测定不同环境水体中重金属

- 铅的方法比较[J].安徽地质,2023,33(02):175-179.
- [7] 杏艳,郭峰,张霖琳,等.一种X射线荧光光谱地表水重金属水质自动站在线检测装置及方法:中国,202410877428[P].2024-10-25.
- [8] 李福勤,张引弓,朱敏,等.单价选择性电渗析处理酸性重金属废水应用研究[J].水处理技术,2022,48(03):118-122.
- [9] 张荀,刘杰,李梦琪,等.电感耦合等离子体质谱水质重金属检测研究[J].中文科技期刊数据库(全文版)工程技术,2023,(07):66-69.
- [10] 伍永年,苏韬,徐卫东,等.水质型缺水地区地下水重金属污染风险评价——以嘉兴市为例[J].人民长江,2024,55(08):29-35.
- [11] 于梦翌.土壤中重金属元素的检测方法研究[J].中文科技期刊数据库(全文版)自然科学,2023,(07):80-83.
- [12] 樊红梅.化学沉淀法在水质处理中的应用与优化[J].化工管理,2024,(02):32-35.
- [13] 陈利粉,陈龙,宋盈,等.工业废水不规范处理对周边河流水质的污染影响仿真研究[J].环境科学与管理,2023,48(07):105-109.
- [14] 袁祥.水质中重金属测定方法研究进展[J].广东化工,2024,51(20):77-79.
- [15] 黄群好,丁小娇.电感耦合等离子体发射光谱法检测废水中重金属离子的研究[J].皮革制作与环保科技,2023,4(21):8-10.
- [16] 梁珏.化学检测技术在水质检测中的应用[J].化纤与纺织技术,2023,52(11):45-47.
- [17] 任丽江,张妍,张鑫,等.渭河流域关中段地表水重金属的污染特征与健康风险评价[J].生态环境学报,2022,31(01):131-141.
- [18] 李若,尤世界,刘艳彪.电活性碳纳米管膜水质净化原理与应用研究进展[J].中国给水排水,2022,38(04):63-70.
- [19] 石维婧.重金属检测技术在水质检测分析中的应用策略[J].造纸装备及材料,2024,53(06):127-129.
- [20] 王意,邓小娟,薛涛,等.标准曲线配制对电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中重金属元素的影响研究[J].计量学报,2022,43(06):819-825.