

基于电感耦合等离子体质谱法的水体流域中重金属元素检测研究

周小媛*

(重庆市铜梁区疾病预防控制中心, 重庆 402560)

摘要: 目的 为了明确水体流域中重金属元素污染情况, 提高对重金属元素的检测精度, 开展基于电感耦合等离子体质谱 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 法的水体流域中重金属元素检测研究。**方法** 通过合理选择检测化学试剂, 确保检测过程的准确性和灵敏度。制备适用于 ICP-MS 法的色谱柱, 为重金属元素的测定提供了有力支持。为确保检测结果的可靠性, 严格规范了水体流域样品的采集与前处理流程。在色谱柱筛选与重金属元素测定环节, 选定最优色谱柱进行重金属元素的定量测定。**结果** 基于 ICP-MS 法的检测方法在水体流域中重金属元素的检测中具有高度的检测精度, 与实际情况之间误差较小。**结论** 为水体流域重金属污染监测提供了有力的技术支撑。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 流域检测; 重金属; 水体

Research on the detection of heavy metal elements in water basins based on inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHOU Xiao-Yuan*

(Chongqing Tongliang District Disease Prevention and Control Center, Chongqing 402560, China)

ABSTRACT: Objective In order to clarify the pollution situation of heavy metal elements in water basins and improve the detection accuracy of heavy metal elements, a study on the detection of heavy metal elements in water basins based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method is conducted. **Methods** By selecting appropriate detection chemical reagents, ensure the accuracy and sensitivity of the detection process. The preparation of chromatographic columns suitable for ICP-MS method provides strong support for the determination of heavy metal elements. To ensure the reliability of the test results, the collection and pretreatment process of water basin samples has been strictly standardized. In the process of chromatographic column screening and heavy metal element determination, the optimal chromatographic column is selected for quantitative determination of heavy metal elements. **Results** The detection method based on ICP-MS has high detection accuracy for heavy metal elements in water basins, with small errors compared to actual situations. **Conclusion** This provides strong technical support for monitoring heavy metal pollution in water basins.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry method; watershed detection; heavy metals; water bodies

0 引言

水体流域中的重金属污染已成为全球性的环境问题, 对生态系统和人类健康构成了严重威胁。重金属元素如铅 (Pb)、铜 (Cu) 等, 即使在低浓度下也能通过食物链累积, 并最终影响人类健康。因此, 开发高效、准确的重金属检测方法对于监测和控制水体污染具有重要意义。近年来, 多种重金属检测技术得到了广泛地研究和应用。程方贝贝^[1]等人中, 利用蛋白核小球藻富集-X射线荧光光谱法实现了水体中重金属铅的快速检测。

这种方法通过生物富集提高了检测的灵敏度, 且X射线荧光光谱法具有非破坏性、多元素分析能力强的优点。然而, 该方法在实际应用中仍存在一些不足, 如生物富集过程可能受到环境因素的影响, 导致富集效率和选择性受限; 此外, X射线荧光光谱仪的成本较高, 限制了其在基层环境监测机构的普及应用。章安良^[2]则提出了一种基于智能手机阵列式多样品水体中重金属铜离子的检测方法。该方法利用智能手机作为检测平台, 结合化学指示剂的颜色变化实现重金属离子的可视化检测。这种方法具有成本低廉、操作简便、易于推广等优点。然而, 其检

* 通信作者: 周小媛, 主管技师, 研究方向为理化检验。E-mail: zhouxianmingah@163.com

* Corresponding author: ZHOU Xiao-Yuan, Technician in Charge, Chongqing Tongliang District Disease Prevention and Control Center, Chongqing 402560, China. E-mail: zhouxianmingah@163.com

测灵敏度和准确性可能受到多种因素的干扰，如指示剂的选择性、颜色变化的稳定性以及智能手机摄像头的分辨率等，这些因素都可能影响检测结果的可靠性。

鉴于上述方法的优缺点，本研究旨在利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法，旨在克服现有重金属检测方法的局限性，探索出一种更高效、准确且经济适用的检测手段，这对于提升重金属检测技术的水平与应用范围具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料选择

在基于电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法进行水体流域中重金属元素检测的过程中，化学试剂的选择对于确保检测结果的准确性和可靠性至关重要。所需要用到的化学试剂包括：硝酸 (HNO₃)、高纯氩气 (Ar)、多元素标准溶液、内标元素溶液、稀释剂 (超纯水)。表 1 中记录了各化学试剂的基础信息。

表 1 各化学试剂的基础信息

Table 1 Basic information of each chemical reagent

化学试剂	规格	浓度	实际用量
硝酸(HNO ₃)	Trace Metal Grade	65%-68%	根据消解条件确定
高纯氩气(Ar)	纯度≥99.999%	—	载气：0.8-1.2 L/min 辅助气：0.2-0.5 L/min 冷却气：13-15 L/min
多元素标准溶液	包含待测重金属元素	100 μg/mL	根据校准曲线需要
内标元素溶液	Sc、Y、In、Re 等内标元素	1 μg/mL	根据样品量和检测要求
稀释剂(超纯水)	电阻率≥18.2 MΩ·cm	—	根据样品量和稀释倍数

表 1 中，硝酸 (HNO₃) 用于样品的消解和酸化处理，以确保样品中的重金属元素以离子形式存在，便于 ICP-MS 的检测。高纯氩气 (Ar) 作为 ICP-MS 的载气和保护气，用于将样品引入 ICP 炬管，并在检测过程中保护质谱仪免受污染；多元素标准溶液用于建立校准曲线，确定 ICP-MS 的检测灵敏度和准确性^[3-5]。

在实验中，应严格遵循上述化学试剂的选择和用量，以确保 ICP-MS 法^[6-7]检测水体流域中重金属元素的准确性和可靠性。同时，实验过程中应注意安全操作，避免化学试剂的误用和泄漏。

1.2 测试方法

1.2.1 基于 ICP-MS 法的色谱柱制备

本文检测方法采用的色谱柱^[8-10]均为实验室自制，色谱柱的制作过程采用了匀浆压力填充技术。精确称量 2 克色谱填料，置于离心管内，随后加入 5 mL 甲醇。将离心管置于超声清洗装置中，以超声处理 15 min，确保填料均匀分散于甲醇中。将预处理后的填料注入长度为 25 cm 的不锈钢空柱芯内。柱芯的上端 (配备筛板) 与高压输液泵相连，而下端 (无筛板) 则通过不锈钢管与另一个 10 cm 长的空柱相接，该空柱的末端装有筛板。采用高压匀浆法，以 1 mL/min 的流速，将填料匀速且均匀地填充至空柱中。在填充过程中，将 25 cm 的不锈钢柱置于超声清洗装置中进行超声振荡，以保持填料的均匀分散状态。当 10 cm 的空柱被填满后，在 30 MPa 的压力下稳定 30 min。随后，取下色谱柱，并在其顶端安装上板。

在制备过程中，可结合下述公式计算分离度衡量色谱柱分离效率：

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{w_1 + w_2} \quad (1)$$

其中， R 表示分离度； t_1 和 t_2 表示相邻两峰的保留时间； w_1 和 w_2 表示两峰对应的峰宽。 R 值越大，表示两峰分离得越完全。在色谱柱中，流速 V 与压力 P 之间通常存在一定的关系，这取决于填料的性质、柱的尺寸以及流动相的物理特性。对于某些

特定的色谱柱和流动相组合，可以使用以下形式的经验公式来描述这种关系：

$$P = AV^n \quad (2)$$

其中， A 和 n 表示常数，取决于具体的色谱柱和流动相。基于上述数学公式的科学指导，完成色谱柱制备，确保所得色谱柱的性能达到预期标准，从而为其在后续重金属元素检测中的应用奠定了坚实的基础，提供了准确且可靠的分离与分析支持。

1.2.2 水体流域样本采集与前处理

根据水体流域的地理特征、污染源分布、水流速度等因素，合理确定采样点的数量和位置。采样点应覆盖上游、中游、下游以及可能的污染源附近，确保样本的代表性。采样点的具体位置可采用地理信息系统 (GIS) 进行精确标注，以便于后续的数据分析和空间分布研究。采样时间应考虑季节变化、降雨情况、人类活动等因素对水体中重金属浓度的影响。通常，应在不同季节、不同天气条件下进行多次采样，以获取更全面的数据。采样频率应根据水体中重金属浓度的变化情况和检测需求来确定。对于污染严重或变化较大的水体，可适当增加采样频率。采样量应根据检测方法的灵敏度、样本中重金属的浓度范围以及后续分析的需要来确定。通常，采样量应足够大，以确保分析的准确性和可靠性。采样量计算公式为：

$$V_{\text{sample}} = \frac{m_{\text{required}}}{C_{\text{estimated}}} \quad (3)$$

其中， V_{sample} 表示所需采样量 (体积)； m_{required} 表示分析方法所需的最小质量 (或浓度)； $C_{\text{estimated}}$ 表示预估的样本中重金属浓度。

基于上述内容完成对水体流域样本的采集，将采集的样本通过 0.45 μm 的滤膜进行过滤，以去除悬浮物、有机物等杂质。对过滤后的样本进行离心处理，进一步去除可能存在的细小颗粒和沉淀物。向稀释后的样本中加入适量的硝酸或盐酸等无机酸，使样本呈酸性 (pH < 2)，以防止重金属离子的水解和沉淀。将消解后的样本定量转移至洁净的容量瓶中，并用去离子水稀释至刻度线，使样本中的重金属浓度处于 ICP-MS 法的检测范围内。

1.2.3 色谱柱筛选与重金属元素测定

根据待测样品的物理化学性质，包括极性、分子尺寸、酸碱性等，选择合适的色谱柱。极性样品更适合极性色谱柱，非极性样品更适合非极性色谱柱。考虑样品的溶剂性质，如溶解度、易挥发性等，以选择合适的固定相和填料。根据需要分离的目标化合物选择色谱柱。具有较好选择性的色谱柱更适合用于分离多种目标化合物，因为它能提供较大的保留差异，有助于目标化合物与共存成分的分离。在本次实验中，选用的色谱柱是反相色谱柱，特别是 C₁₈ 柱和 C₈ 柱等类型，这些色谱柱适用于极性样品的分离。它们通常具有较高的柱效和出色的选择性，能够满足对重金属元素及其化合物进行高效分离的要求。

在对水体流域中重金属元素测定时，开启 ICP-MS 仪器并运行至稳定状态，使用调谐液对仪器进行调谐，优化仪器的电荷比率、灵敏度和氧化物比率等指标，确保仪器达到最佳工作状态。将待测重金属元素的单标准溶液配制成混标溶液，并采用低浓度硝酸进行逐级稀释，得到所需的梯度序列浓度溶液。将处理后的样品溶液引入 ICP-MS 仪器进行测定。根据离子的质荷比和离子流强度，可以定性检测元素的存在并定量测定其浓度。通过绘制标准曲线、计算检出限和精密密度等指标，对测定结果进行质量控制和评估。通过线性回归方程描述标准溶液中元素浓度与仪器响应值之间的关系。线性回归方程可以表示：

$$y = a + bx \quad (4)$$

其中， y 表示仪器响应值； b 表示斜率； x 表示元素浓度； a 表示截距。通过测定一系列已知浓度的标准溶液，可以得到线性回归方程的系数 a 和 b ，进而用于未知样品的浓度测定。

2 结果与分析

2.1 测试对象

为验证本文上述提出的基于 ICP-MS 法的检测方法应用有效性,将该方法设置为实验组,将基于蛋白核小球藻富集-X 射线荧光光谱的检测方法设置为对照 A 组,将基于智能手机阵列式的检测方法设置为对照 B 组。利用三种方法对某水体流域样本进行重金属元素检测。水体样本来自某河流域。在河流域内设置了 5 个采样点,分别位于河流的上游、中游、下游以及两岸的支流入口处。每个采样点采集了 3 份水样,每份水样体积为 500 mL。水样采集后,立即使用干净的塑料瓶密封保存,并置于阴凉处避免阳光直射。在实验室中,水样经过过滤、酸化等预处理步骤,以去除悬浮物和有机物,便于后续的重金属元素检测。

在实验前,水体样本中重金属元素实际含量如图 1 所示。

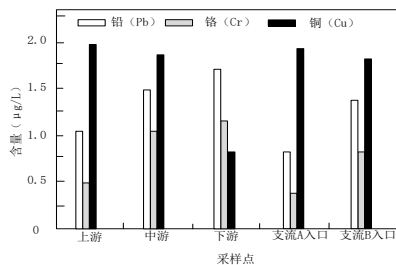


图1 水体样本中重金属元素实际含量

Fig.1 Actual content of heavy metal elements in water samples

将图 1 所示的重金属元素含量作为标准,通过对比三种检测方法的检测结果与实际含量,实现对其检测精度的验证。

2.2 测试结果

将三种检测方法的检测结果绘制成图 2~4 所示。

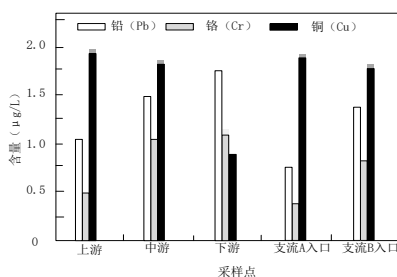


图2 实验组检测结果

Fig.2 Experimental group testing results

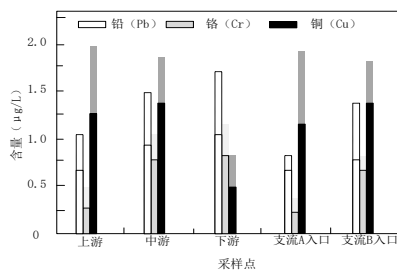


图3 对照 A 组检测结果

Fig.3 Compare the test results of Group A

通过细致地对比图 1~4 所展示的数据,可以清晰地观察到,在涵盖了上游、中游、下游以及支流 3 入侵区域的多个关键采样点上,实验组采用的检测方法在测定各种重金属元素含量时,所得结果与实际情况的吻合度显著更高。相比之下,对照 A 组和对照 B 组在相同采样点的检测结果则呈现出较大的误差,这

些误差导致它们的测量值与实际含量之间存在明显的不一致。具体而言,实验组的方法不仅准确地捕捉到了重金属元素在不同水域中的分布特征,还精确地量化了各元素的浓度水平,为环境监测和水质管理提供了可靠的数据支持。

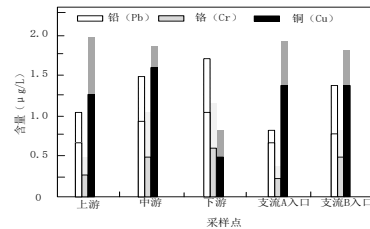


图4 对照 B 组检测结果

Fig.4 Compare the test results of Group B

3 讨论与结论

本研究通过基于 ICP-MS 法的水体流域中重金属元素检测研究,取得了一系列有意义的成果。实验结果表明,ICP-MS 法在重金属元素的检测中表现出极高的灵敏度和准确性,能够实现同时对多种重金属元素的同时检测,且检测过程快速、简便。此外,本研究还探讨了不同条件下 ICP-MS 法的检测性能,为该方法在实际应用中的优化提供了有益的参考。未来,将继续深入研究 ICP-MS 法在重金属检测领域的应用,进一步完善检测方法,提高检测效率和准确性。同时,也将探索将该方法与其他先进技术相结合,如自动化样品处理系统、在线监测技术等,以实现重金属污染的实时监测和预警。通过这些努力,期望能够为水体重金属污染的防控提供更加全面、有效的技术支持,为保护生态环境和人类健康做出更大的贡献。

参考文献

- [1] 程方贝贝,甘婷婷,赵南京,等.基于蛋白核小球藻富集-X射线荧光光谱的水体重金属铅快速检测研究[J].光谱学与光谱分析,2023,43(08):2500-2506.
- [2] 章安良.基于智能手机阵列式多样品水体中重金属铜离子检测研究[J].传感技术学报,2022,35(10):1439-1444.
- [3] 倪晓芳,戴纪龙,唐晓勇.水体环境重金属检测传感信号基线校正算法的开发与应用[J].肥料与健康,2024,51(04):60-66.
- [4] 汪颖,甘婷婷,赵南京,等.蛋白核小球藻富集结合XRF光谱测量的水体重金属铬快速检测方法[J].光学期刊,2022,42(24):258-265.
- [5] 邹妍,韩云鑫,张笑银,等.电化学检测水体重金属离子分析方法研究进展[J].广东化工,2024,51(08):61-62,77.
- [6] 杨鑫鑫,朱兆洲,何会军,等.固相萃取-ICP-MS分析西藏咸水湖泊中的微量元素[J].中国环境科学,2021,41(04):1732-1736.
- [7] 高煜,王国兰,金梓函,等.千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素[J].环境科学,2021,42(11):5333-5345.
- [8] 吴国权,陈洁,郑洪国,等.高效离子色谱柱后衍生法测定环境水体中过渡金属离子含量[J].中国环境监测,2023,39(S1):105-109.
- [9] 陈秋玲,高回香,姜妍君,等.吹扫捕集-气相色谱-质谱法同时测定水体中 14 种挥发性消毒副产物[J].环境化学,2023,42(07):2496-2500.
- [10] 范岩松,刘春颖,田野,等.高效液相色谱法测定水体中的痕量一氧化氮[J].分析实验室,2022,41(06):655-659.

作者简介

周小媛,主管技师,研究方向为理化检验。