

# 电感耦合等离子体质谱技术在水体中痕量重金属元素检测中的应用与优化研究

柯维丰\*

(江西省上饶生态环境监测中心, 上饶 334000)

**摘要:** 本文综述了电感耦合等离子体质谱 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 技术在水体痕量重金属检测中的应用现状。分析了复杂基体干扰、多原子离子干扰、记忆效应和质量分辨率不足等主要问题, 提出了优化碰撞反应池工作参数、采用数学校正模型、改进进样系统和应用高分辨质谱等优化对策。研究表明, 通过系统优化和技术创新, 有望提升 ICP-MS 在水体痕量重金属检测中的应用效能, 为水环境质量监测提供可靠的技术支撑。

**关键词:** ICP-MS; 痕量重金属; 基体干扰

## Application and optimization of inductively coupled plasma mass spectrometry technology in the detection of trace heavy metal elements in water

KE Wei-Feng\*

(Jiangxi Shangrao Ecological Environment Monitoring Center, Shangrao 334000, China)

**ABSTRACT:** This paper summarizes the application status of ICP-MS technology in the detection of trace heavy metals in water bodies. The main problems of complex matrix interference, polyatomic ion interference, memory effect and insufficient mass resolution are analyzed, and the optimization countermeasures of optimizing the working parameters of collision reaction pool, adopting mathematical correction model, improving injection system and applying high resolution mass spectrometry are proposed. The research shows that, through system optimization and technical innovation, it is expected to improve the application efficiency of ICP-MS in water trace heavy metal detection, and provide reliable technical support for water environment quality monitoring.

**KEY WORDS:** ICP-MS; trace heavy metal; matrix interference

## 0 引言

水环境质量直接关系到人民群众身体健康和生态文明建设。《“十四五”生态环境保护规划》指出要加强水环境质量监测与评价<sup>[1]</sup>。痕量重金属是水体中的主要污染物之一, ICP-MS 技术凭借高灵敏度和多元素同时分析等优势在痕量重金属检测中得到广泛应用, 但基体效应、多原子干扰等问题限制了其分析性能的进一步提升。本文综述了 ICP-MS 在水体痕量重金属检测中应用的研究进展, 分析了目前存在的问题, 并提出优化对策, 以期为提高水体重金属污染监测水平提供参考。

## 1 ICP-MS 技术基本原理与优势

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 技术是痕量元素分析领域的里程碑式进展, 其原理是将待测液态样品经雾化器雾化后被高温等离子体电离, 形成的正离子被引入真空系统, 经离子透

镜聚焦、质量分析器分离后由检测器接收并转换为电信号。ICP-MS 中的等离子体由射频电源维持, 温度可达 7000 K, 足以使大多数元素电离为单电荷正离子, 电离效率高达 90% 以上<sup>[2]</sup>。同时, 强大的动能使得样品在等离子体中呈雾状充分扩散, 抑制了基体效应和离子化学干扰。以铅元素为例, ICP-MS 可实现 0.001  $\mu\text{g/L}$  的检出限, 是原子吸收光谱等常规技术的 1000 倍。此外, ICP-MS 采用四极杆质量分析器, 扫描速度快, 一次进样可在 2 min 内完成全谱扫描, 实现 82 种元素的同时测定, 包括常量、痕量乃至超痕量元素和稀土元素<sup>[3]</sup>。质量分辨率可调, 使得同位素比测定成为可能, 在核素示踪、同位素稀释等方面发挥独特优势<sup>[3]</sup>。但 ICP-MS 技术的游离度高, 基体效应、多原子离子干扰、同重异位素干扰等因素制约着检测性能的提升, 成为学术界探索的热点问题。

## 2 水体中痕量重金属元素的来源及危害

水体中的痕量重金属主要来源于自然界的岩石风化和人类

\* 通信作者: 柯维丰, 工程师, 研究方向为环境监测。E-mail: 69913085@qq.com

\* Corresponding author: KE Wei-Feng, Engineer, Jiangxi Shangrao Ecological Environment Monitoring Center, Shangrao 334000, China. E-mail: 69913085@qq.com

活动的双重作用。铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)等重金属元素在岩石圈中广泛分布,通过风化作用进入水环境。而日益增长的工业发展和城市化进程也向水体排放了大量重金属污染物,如Pb可来源于铅蓄电池生产、有色金属冶炼等,Hg的人为来源包括燃煤、垃圾焚烧、氯碱工业等。值得注意的是,全球变化背景下极端气候事件频发,暴雨和洪水会加剧重金属在土壤-水体间的迁移转化。一旦进入水环境,重金属难以被降解,在水中持久赋存并通过食物链发生生物富集和放大效应,最终危害人体健康。慢性暴露于低剂量Pb可损伤神经、造血和消化系统,表现为神经衰弱、贫血和食欲不振等症状<sup>[4]</sup>。Hg具有较强的亲脂性,易在脑、肝、肾等器官和组织中蓄积,导致中枢神经损伤、酶活性紊乱等。此外,重金属与水体中的腐殖酸、氨基酸等配位形成稳定络合物,提高了其在水环境中的活性和迁移能力,加剧了对水生态系统的危害。

### 3 ICP-MS技术在水体中痕量重金属元素检测中的应用存在问题

#### 3.1 复杂基体干扰导致检测灵敏度降低

尽管ICP-MS技术灵敏度高、测定下限低,但在实际水样分析中,基体效应始终是影响痕量重金属检测准确度的重要因素。当水体中共存离子浓度较高时,会引起光谱干扰和非光谱干扰,进而导致分析灵敏度下降。以硫酸根离子为例,当其浓度超过100 mg/L时,会与等离子体中的活性粒子如 $\text{Ar}^+$ 发生复合,生成 $\text{ArSO}^+$ 等多原子离子,在质谱图上产生干扰信号,影响痕量重金属如砷(As)、硒(Se)的准确测定。氯化物也是水体基体的常见组分,过量 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 会沉积在采样锥和截取锥表面,改变锥孔几何形状,阻碍离子束传输,降低信号强度。此外,水样中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等碱土金属离子极易产生氧化物干扰,如在测定 $^{63}\text{Cu}^+$ 时, $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ 的干扰信号与之重叠。镓(Ga)作为半导体材料的常用掺杂剂,在废水中易形成氯络合物,产生多种同位素氯化物,干扰痕量As、Se、锗(Ge)等元素的ICP-MS测定。尤其在分析实际水样时,由于基体组成复杂多变,往往多种干扰因素并存,大大提高了痕量重金属准确定量的难度<sup>[5]</sup>。虽然相关文献报道了一些消除基体干扰的方法,但对于高盐度、高溶解性固体等特殊水质样品,有效避免基体效应仍是ICP-MS分析亟需攻克的难题。

#### 3.2 多原子离子干扰影响测定准确度

ICP-MS技术的质谱分析基于待测元素与质荷比的对应关系,但在实际测定中,常伴生多原子离子干扰,影响痕量重金属的准确定量。氩等离子体中富含氩原子和电子,极易与样品基体中的C、O、N、Cl等形成 $\text{ArC}^+$ 、 $\text{ArO}^+$ 等多原子离子,其质荷比可能与目标重金属离子相近甚至重叠。以 $^{75}\text{As}^+$ 为例,质荷比相近的多原子离子包括 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^{2+}$ 等,当水样中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 含量较高时,会显著抬高As的背景信号<sup>[6]</sup>。类似地, $^{52}\text{Cr}^+$ 与 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 等形成严重谱峰重叠。特别注意的是,多原子离子的生成机理复杂,除依赖于基体组成外,还与等离子体温度、电离能力等因素密切相关。随着水样中总溶解固体含量升高,进入等离子体的粒子数增多,电离能力下降,易诱发更多多原子离子产生,干扰加剧。另一方面,基体中有机碳含量过高,会消耗等离子体能量,导致 $\text{ArC}^+$ 产率升高。尽管碰撞反应池技术可在一定程度上减轻多原子离子干扰,但对于某些难以去除的多原子离子如 $\text{ArAr}^+$ ,其质量与Se相近,无法通过动力学能量歧视区分,成为影响痕量Se测定的潜在干扰因素。

#### 3.3 记忆效应造成样品交叉污染

ICP-MS技术的高灵敏度虽然是其突出优势,但也对仪器性能提出了更高要求。当连续进样时,若前一个样品中目标元素浓度远高于后一个样品,残留在进样系统中的待测元素会释放

出来,沾污后续样品,即发生记忆效应而导致交叉污染。以汞(Hg)元素为例,其易挥发的特性使得等离子体中的Hg原子容易在采样锥表面沉积,进而影响低浓度Hg的测定。类似地,对于Pb、Cd等具有较强吸附性的元素,雾化室、炬管等部件表面的沉积会缓慢释放,拖尾信号明显。值得注意的是,仪器中某些组件的老化或材质选择不当,也可能加剧记忆效应。例如,进样泵管老化时,内壁往往会产生细小裂纹,增大比表面积,使得Hg的吸附量显著上升。进样系统中O型圈的材质若选用全氟聚合物,疏水性能良好,但表面极易富集Hg,延长记忆效应的持续时间<sup>[7]</sup>。尽管可通过优化清洗条件、插入空白样等措施来减轻记忆效应,但对于超痕量重金属分析,如何在保证快速通量的前提下有效避免交叉污染,仍是ICP-MS分析难以回避的问题。

#### 3.4 质量分辨率不足影响同位素分析

同位素分析技术在示踪水体重金属污染源、解析元素地球化学行为等方面发挥着重要作用,但受限于质量分辨率,传统四极杆ICP-MS的同位素比测定性能有待提高。以铅(Pb)同位素为例, $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 是Pb的四种稳定同位素,但在低分辨模式下,质量数相近的 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{204}\text{Hg}$ 与 $^{204}\text{Pb}$ 信号重叠,而高丰度的 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 也易受到相邻质量数多原子离子的干扰。类似地,锌(Zn)同位素 $^{67}\text{Zn}$ 、 $^{68}\text{Zn}$ 的信号会受到多原子离子如 $^{135}\text{Ba}^{2+}$ 、 $^{136}\text{Ba}^{2+}$ 的影响。虽然碰撞反应池技术可在一定程度上消除多原子离子干扰,但仍难以满足同位素比精确测定的要求。以 $^{115}\text{In}$ 、 $^{113}\text{In}$ 为例,通过氦气碰撞歧视可去除多原子离子,但歧视过程改变了同位素在质量分析器中的传输效率,导致同位素比偏移。此外,质量歧视效应也是影响同位素分析的关键因素<sup>[8]</sup>。不同质量的离子在离子透镜、四极杆等位置的传输效率存在差异,会导致最终检测到的同位素信号比失真。虽然可通过同位素校正方法在一定程度上削弱质量歧视效应,但对于高精度同位素分析,质量分辨率的提高是ICP-MS技术亟待突破的瓶颈。

### 4 提升ICP-MS技术在水体中痕量重金属元素检测中应用效能的优化对策

#### 4.1 优化碰撞反应池工作参数消除基体干扰

针对复杂基体干扰导致ICP-MS检测灵敏度降低的问题,优化碰撞反应池(CRC)工作参数是一种行之有效的消除策略。CRC技术利用特定气体分子与干扰离子发生选择性反应,从而消除基体效应。以硫酸根离子干扰为例,引入氦气作为反应气,可与 $\text{ArSO}^+$ 发生电荷转移反应,生成中性分子 $\text{ArSO}$ ,有效屏蔽多原子离子干扰,提高As、Se等元素的检出限。类似地,对于水样基体中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 的沉积效应,优选氦气作为碰撞气,通过动能歧视原理去除基体离子,保证锥孔形状和离子透镜聚焦性能稳定。值得注意的是,CRC参数优化需兼顾灵敏度和干扰消除能力。以He气碰撞池为例,过高的He气流速会降低待测元素离子传输效率,而过低的流速则难以有效去除多原子干扰,建议采用多元素混标溶液对不同He气流速下的信背比进行考察,选择干扰抑制效果最佳的条件<sup>[9]</sup>。此外,碰撞池中射频电压的优化也至关重要。提高射频电压有助于加速离子通过碰撞池,缩短与背景气体分子碰撞时间,减小能量损失,提高灵敏度。但射频电压过高又会削弱碰撞歧视能力。因此,射频电压的选择需在保证灵敏度的前提下,最大限度地去除多原子干扰。通过正交试验设计和方差分析,可在He气流速、射频电压等多参数间优选最佳组合,建立CRC参数与分析性能间的量化关系模型,为不同基体水样的干扰消除提供理论指导。

#### 4.2 采用数学校正模型补偿多原子离子干扰

多原子离子干扰是制约ICP-MS测定准确度的关键因素,

采用数学校正模型进行补偿是一种切实可行的解决方案。由于水样基体组成的复杂多变性，传统的基体匹配难以涵盖所有干扰情景。而数学建模方法可根据多原子离子的生成机理，量化描述干扰信号与基体组分间的函数关系，进而对测定结果实现智能化校正。以 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ 的影响为例，模型自变量可选择水样中总有机碳(TOC)、溶解性固体(TDS)、氩气流速、射频功率等，因变量为 $^{52}\text{Cr}^+$ 信号强度，通过多元线性回归拟合建立干扰校正模型。在实际应用中，模型参数可从仪器日志文件中提取，结合水样检测值输入模型即可得到校正后的Cr浓度。类似地，对于基体中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 诱发的多原子干扰，可基于化学计量学原理构建定量模型。以 $\text{Cl}^-$ 干扰As为例，通过 $\text{XCl}^+$ ( $\text{X}=\text{Ar}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Se}$ 等)与 $\text{Cl}^-$ 浓度的相关性分析，筛选出对As测定贡献最大的特征离子，并结合As同位素比例校正差异，最终形成As校正量与多种特征 $\text{XCl}^+$ 信号强度的多元回归模型。与传统的方法相比，数学建模充分利用了丰富的质谱数据资源，可从多个维度刻画干扰本质。同时，模型计算步骤可嵌入商用软件中实现一键操作，避免了繁琐的人工处理。但是，模型的泛化性能取决于训练样本的代表性，因此在建模过程中应考虑待测水体的地域特征，尽可能收集不同水源、不同污染程度的样本。针对某些特殊基体，如高盐度海水等，可结合基体种类匹配适用的校正模型，进一步提升模型补偿效果<sup>[10]</sup>。

#### 4.3 改进进样系统降低记忆效应

记忆效应是ICP-MS进样系统中普遍存在的现象，会导致样品间的交叉污染，影响测定结果的准确性和精密度。改进进样系统是降低记忆效应的有效途径。针对Hg、Pb等易挥发、易吸附元素在采样锥表面的沉积问题，可在样品通入之前引入一定比例的乙醇作为致敏剂，利用其与待测元素形成配合物，削弱吸附作用，缩短记忆效应持续时间。同时，优化炬管温度梯度也是减少锥孔沉积的重要手段。将炬管末端温度适当升高，可加速样品雾化，减少进入等离子体的液滴粒径，降低待测元素在锥孔冷凝沉积的趋势。对于进样泵管和O型圈等关键部件，材质的选择要充分考虑耐腐蚀性和抗吸附性。例如，采用聚醚醚酮材质的泵管替代易老化的PVC管，可获得更光滑的管壁，减少Hg等元素的滞留。进样系统中O型圈宜选用亲水性较好的材料如三元乙丙橡胶，在保证气密性的同时最大限度地降低Hg的富集量。此外，优化清洗方案和空白样插入模式也是控制记忆效应不可或缺的环节。可通过等离子体观察技术评估不同清洗剂配比下的基体去除效果，选用pH适中的硝酸-盐酸混合液，在溶解沉积物的同时避免腐蚀炬管。在样品进样序列中，根据待测元素浓度差异合理设置空白样频次和体积，可有效阻断记忆效应的累积。需要注意的是，进样系统的改进方案要立足于实际应用需求，既要保证配件材料与ICP-MS兼容性，又要兼顾经济成本，避免过度设计。通过系统优化进样组件结构和运行条件，形成规范化的防治技术规程，可最大限度地降低记忆效应，保障ICP-MS痕量重金属分析的可靠性。

#### 4.4 应用高分辨质谱提高同位素分析能力

传统四极杆ICP-MS的质量分辨率限制了其同位素分析领域的应用，而高分辨率质谱技术的发展为精确表征水体中重金属同位素组成提供了新的契机。双聚焦磁扇型高分辨ICP-MS凭借高达10000的质量分辨率，可有效区分目标同位素与干扰离子。以 $^{204}\text{Pb}$ 为例，采用高分辨模式可将 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{204}\text{Hg}$ 等干扰信号完全分离，获得 $^{204}\text{Pb}$ 的独立信号峰，为示踪Pb污染来源奠定基础。与四极杆质量分析器相比，高分辨磁扇型质量分析器能够在更宽的质量范围内实现准确调谐，扩展了同位素分析的元素种类。通过合理匹配加速电压和磁场强度，可在Zn、Cu、Cd等中低质量数区实现多种同位素的的同时测定，为

阐明重金属迁移转化机制提供多元素证据。然而，质量分辨率的提升在拓展分析维度的同时，也对仪器稳定性提出了更高要求。环境温度、湿度等因素的波动会改变磁场强度，导致质量漂移而影响同位素比测定的重现性。因此，高分辨ICP-MS需配备精密恒温系统，控制磁铁温度的波动幅度在 $0.1^\circ\text{C}$ 以内。同时，采用锁质器实时校正质量漂移也是保证测定稳定性的有效手段。以 $^{209}\text{Bi}$ 、 $^{187}\text{Re}$ 等质量数稳定的元素作为参考，通过反馈调节四极杆射频电压，可在一定程度上补偿磁场波动，稳定质量数漂移在 $0.05\text{ amu}$ 以内，从而获得准确的同位素丰度数据<sup>[10]</sup>。在同位素分馏校正方面，高分辨ICP-MS可采用标准样品-样品交替测定模式，利用已知同位素比的标准物质计算仪器质量分馏因子，实现分析物同位素比的校正。通过优化进样雾化条件、缩短信号采集时间等措施，可在保证同位素比准确度的前提下提高样品通量，为环境样品的常规分析提供技术保障。

## 5 结束语

ICP-MS技术在水体痕量重金属检测中发挥着重要作用，通过优化碰撞反应池参数、构建数学校正模型、改进进样系统和应用高分辨质谱等措施，可有效克服基体干扰、多原子离子干扰、记忆效应和质量分辨率不足等问题。未来研究应着重开发智能化数据处理算法，探索新型干扰消除技术，研制专用前处理装置，进一步提升ICP-MS技术在环境监测领域的应用水平，同时加强标准化和规范化建设，为水环境质量监测提供更可靠的技术保障。

## 参考文献

- [1] 张展豪,刘德群.ICP-MS/MS法测定地表水中痕量重金属元素[J].广东化工,2021,48(24):159-161.
- [2] 徐迪伟,陈荣乐.ICP-MS检测饮用水中31种元素的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2017,27(19):2761-2764.
- [3] 刘卫丽,刘欢欢,胡慧洁,等.ICP-MS法测定地表水中7种重金属元素含量[J].安徽农业科学,2016,44(06):122,126.
- [4] 周秦,黄剑林.ICP-MS法与石墨炉原子吸收法测定水中重金属含量的比较[J].江苏农业科学,2013,41(06):283-285.
- [5] 吕琳琳,徐焯,伊萍,等.ICP-MS法同时测定涉水材料浸泡水中的11种元素[J].光谱学与光谱分析,2006,(03):548-550.
- [6] 冯林敏.浅谈ICP-MS法在突发性水污染事件中对重金属元素的应急检测应用[J].四川水利,2019,40(03):99-102.
- [7] 吕丹宁,姜楠,徐静,等.ICP-MS测定不同地区水样中的金属元素[J].应用化工,2019,48(S1):86-88.
- [8] 王慧,毛翠.ICP-MS在检测水中重金属元素的应用研究[J].现代盐化工,2016,43(02):28-29.
- [9] 农永光,胡刚.ICP-MS在检测水中的重金属元素当中的应用[J].北方环境,2011,23(11):187.
- [10] 李春颖.ICP-MS法测定饮用水中金属元素[J].环境科学与管理,2007,(07):144-146.

## 作者简介



柯维丰，工程师，研究方向为环境监测。