

沉积物中重金属元素钴、铜、铅的酸溶 - 电感耦合等离子体质谱测定方法

赵震东^{1*}, 谭靖¹, 刘杰¹, 陈澍民¹, 李超群^{2#}

¹中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心, 湖南 长沙

²湖南省地质实验测试中心, 湖南 长沙

收稿日期: 2024年6月14日; 录用日期: 2024年7月18日; 发布日期: 2024年8月14日

摘要

沉积物记录着水体环境变化的丰富信息, 其中重金属的含量是评价水体环境的重要指标。文章应用酸溶 - 电感耦合等离子体质谱法建立了沉积物中常见金属元素钴、铜和铅的检测方法, 以内标法定量, 计算出3种元素的方法检出限分别为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 线性方程相关系数分别是0.9997、1和1, 利用该方法分析了3种沉积物有证标准物质GBW07308a (GSD-8a)、GBW07365 (GSD-22)和GBW 07362 (GSD-19), 测定值与参考值吻合较好, 均在相应标准物质不确定度范围内。精密度实验中钴、铜、铅的相对标准偏差分别为3.93%~6.45%、2.22%~5.34%和2.58%~5.18%, 正确度范围为0.35%~3.69%, 方法的精密度和准确性良好、检出限低。用建立的方法测定了某区域内50个沉积物样品, 结果表明, 本方法符合沉积物中3种重金属元素含量的测试要求, 能满足实际环境中水系沉积物中3种重金属元素含量快速、准确测试的需要。方法高效、快速、可行。

关键词

酸溶 - 电感耦合等离子体质谱法, 钴、铜、铅重金属元素, 沉积物

Simultaneous Determination of 3 Heavy Metal Elements (Co, Cu, and Pb) in Sediment by Acid Dissolution-ICP/MS

Zhendong Zhao^{1*}, Jing Tan¹, Jie Liu¹, Shumin Chen¹, Chaoqun Li^{2#}

¹Changsha Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Changsha Hunan

²Hunan Geological Experimental and Testing Center, Changsha Hunan

Received: Jun. 14th, 2024; accepted: Jul. 18th, 2024; published: Aug. 14th, 2024

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 赵震东, 谭靖, 刘杰, 陈澍民, 李超群. 沉积物中重金属元素钴、铜、铅的酸溶-电感耦合等离子体质谱测定方法[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(4): 913-923. DOI: 10.12677/aep.2024.144121

Abstract

Sediments record plentiful information about changes in the water environment. The content of heavy metals in the sediment is an important index to evaluate the water environment. The article developed a detection method for common metal elements Co, Cu, and Pb in sediments using acid dissolution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), quantifying the elements with the internal standard method. The detection limits for these three elements were calculated to be $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Co, $0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cu, and $0.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Pb, with correlation coefficients for the linear equations being 0.9997, 1, and 1, respectively. The method was applied to analyze three sediment certified reference materials, GBW07308a (GSD-8a), GBW07365 (GSD-22), and GBW07362 (GSD-19), yielding values that were in good agreement with the reference values and within the uncertainty range of the corresponding standard materials. In the precision experiment, the relative standard deviations for Co, Cu, and Pb were 3.93%~6.45%, 2.22%~5.34%, and 2.58%~5.18%, respectively, with accuracy ranging from 0.35% to 3.69%. The method demonstrated good precision and accuracy with low detection limits. It was used to test 50 sediment samples from a certain area, indicating that the method meets the testing requirements for the content of these three heavy metals in sediments and fulfilling the need for rapid and accurate testing of these heavy metal contents in aquatic sediments in real environmental situations. The method is efficient, rapid, and feasible.

Keywords

Acid Dissolution-ICP/MS, Heavy Metal Elements (Co, Cu, and Pb), Sediment

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

重金属是国民经济和科学技术发展的基础材料和战略物质,但重金属具有毒性大、难降解、持久性、易富集等特征[1]-[3],通过矿山开采、冶炼加工、农药化肥滥用、大气沉降、废水排放、生活垃圾弃置等人为污染及地质侵蚀、风化等天然源形式进入环境中,成为备受关注的环境污染问题之一,长期以来一直是国内外环保界公认的环境治理难题[4]-[8]。

水系沉积物是水体的重要组成部分,是水体中各种污染物的载体,沉淀物中的重金属不断累积和富集,并通过溶解、解吸、离子交换等物理化学作用重返地表水体,对周围环境造成不可逆转的危害,给人类健康甚至整个生态系统的稳定带来威胁[9]。因此,研究准确、快速测定沉积物中重金属的方法具有重要意义。沉积物中无机元素的测定方法主要有分光光度法、火焰与石墨炉原子吸收分光光度法、原子荧光法及X射线荧光法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和等离子体质谱法(ICP-MS)等[10]-[12]。这些方法各有优点,也有其局限性。分光光度法前处理复杂,需萃取、浓缩富集或抑制干扰;原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法不能进行多组分或多元素同时分析,费时费力;原子吸收分光光度法对部分元素的检测限或灵敏度达不到指标要求,基体干扰较大,分析速度慢,对某些元素无法测定或准确度不高[13] [14]。由于检测项目大量增加,分析物在环境中的含量都非常低,ICP-AES技术对Se、Hg、Be、As、Pb、Tl、U等元素不能达到检测限要求[14] [15],易受抑制干扰等[16]。ICP-MS是一种微量与超微

量多元素同时分析的方法,具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、分析过程快捷、分析取样量少等优点,可以同时测量周期表中大多数元素,测定分析物浓度可低至纳克/升的水平,是目前最有效的痕量元素的检测手段之一[17],且可以测定现有技术难以分析的特殊要求的U和Tl。ICP-MS技术的出现,具有其他方法不可比拟的优越性,必将成为未来的发展趋势。

已有不少研究者应用 ICP-MS 定量方法研究沉积物中痕量金属元素。梁淑轩等[18]采用微波消解-ICP-MS 方法同时测定沉积物中 Cr、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Cd、Sb、Pb 等 9 种重金属元素含量,方法的相关系数都在 0.999 以上,标准物质测定值与参考值一致,相对标准偏差(RSD) 0.48%~5.73%,加标回收率 98.0%~100.7%,检出限在 0.011~0.328 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。彭杨等[19]使用了微波和湿法两种消解方式和 ICP-MS 方法准确测定了土壤/沉积物中 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Se、As、Sr、Mn、Pb、Cd、Ba 和 Fe 共 14 种金属元素, RSD 均在 0.10%~3.32% 范围之间,国际比对中 As、Cd、Pb、Mn 的测定结果与初步公布结果一致。刘珠丽等[20]建立了微波消解-ICP-AES 和 ICP-MS 测定沉积物中 23 种元素的方法,并通过标准物质对方法进行了验证。谢文平等[21] [22]。用 ICP-MS 和原子荧光法测定了广东 4 市 14 个样点沉积物中的 7 种元素,做出了珠江三角洲养殖鱼塘水体中重金属污染特征和评估;测定了 21 个样点沉积物中 13 种元素的总量,对底泥中主要重金属污染状况和潜在生态风险进行了评价。刘跃等[23]探讨了不同碰撞/反应模式的干扰消除能力和消除机理,用电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤和水系沉积物样品中的银,方法检出限分别为 0.005 mg/kg、0.002 mg/kg、0.003 mg/kg 和 0.003 mg/kg,采用标准物质验证了准确度和精密度,测定值与参考值吻合较好,均在相应标准物质不确定度范围内。游小燕等[24]在碰撞模式及碰撞反应模式下,以内标法进行 ICP-MS 测定: V、Cr、Ni、Cd、Pb 等 11 种元素,方法检出限在 0.026 mg/kg~0.27 mg/kg 之间,2 h 内稳定性在 0.57%~2.35%之间。刘瑶等[25]运用正交试验法优化微波消解条件,使用 ICP-MS 同时测定海洋沉积物中铜、锌、铅和镉四种元素,从得到的检出限、精密度和准确度结果看,方法完全满足海洋沉积物样品中铜、锌、铅和镉等元素含量准确测定的测试需求。姚苏芝等[26]探索了微波和石墨消解最优条件, ICP-MS 测定土壤标准样品中 6 种重金属元素回收率为 91.5%~108%,相对标准偏差为 0.80%~5.4%,方法检出限为 0.02~2 mg/kg,方法的灵敏度高、准确度与精密度好。方芳等[27]采用 ICP-MS 测定了太湖 22 个采样点过滤水和 18 个采样点表层沉积物中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 六种重金属元素含量,对过滤水和表层沉积物进行了污染评价。Iserel 等[28]用高效液相色谱串联 ICP-MS 方法测定了沉积物中的 Se (IV)、Se (VI)。

钴(Co)是人体和植物所必须的微量元素之一,但人经常暴露于过量的钴环境中,可引起钴中毒。铅在环境中不会消失而只是迁移和形态或价态的变化,在人体里蓄积后很难自动排除,严重危害神经系统、血液循环系统和脑的发育,导致肾病和腹部绞痛,是我国实施排放总量控制的指标之一。铜是人体必需微量元素,但过量摄入可对人体健康产生危害,含铜废水会抑制水体自净,在土壤、水体和农作物中积累,会造成农作物生长不良,并污染粮食籽粒。铅、铜是农用地和建设用地土壤污染风险必测的基本项目,也是《海洋沉积物质量》(GB 18668-2002)和全国土壤污染状况调查的两个必测指标;钴是全国土壤污染状况调查的必测项目和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(试行)的指标之一。本文选用用酸溶-ICP/MS 方法检测沉积物中常见的钴、铜和铅这三种重金属元素,通过检测结果分析,全面了解水域污染现状及变化趋势,为有效了解环境质量和污染治理修复提供数据支撑,为环境监测部门决策提供技术依据。

2. 实验

2.1. 试剂和标准溶液

ICP-MS 仪器灵敏度非常高,为了尽量减少试剂带来的杂质影响,降低试剂空白,本实验采用高纯度

试剂,具体为:盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯,由国药集团生产;超纯水:电阻率大于 18.0 M Ω /cm。

铜、铅、钴单元素标准溶液浓度为 $\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$, 由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的有证标准溶液。铜、铅、钴多元素混合标准贮备液是用 2%硝酸溶液稀释单元素标准贮备液配制而成,浓度为 100.0 mg/L。再用 2%硝酸溶液稀释多元素混合贮备液制备成浓度 1.00 mg/L 的混合标准使用液。

选用 103Rh 作内标,内标标准贮备液为 $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。用 2%硝酸溶液稀释内标储备液,配制适当浓度内标标准使用溶液。

质谱仪调谐液:选用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 元素的溶液为质谱仪的调谐溶液,由仪器自带。

标准物质 GBW07308a (GSD-8a)、GBW07365 (GSD-22)和 GBW 07362 (GSD-19)购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

高纯氦气:纯度不低于 99.999%。

2.2. 主要仪器和参数

BSA224S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司,精度 0.0001 g); 101-2EBS 鼓风干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司); CT1461-35 型恒温电热板(天津拓至明实验仪器技术开发有限公司)。

X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔公司)的工作参数:射频功率 1200 W,等离子体气流速 13.0 L/min、雾化气流速 0.8 L/min、冷却气流速 0.8 L/min,测量方式为跳峰,蠕动泵泵速 40 r/min,进样冲洗时间 25 s。

等离子体点燃后稳定 30 分钟,用 1 $\mu\text{g/L}$ 的调谐溶液进行调试,优化仪器条件到最佳。

2.3. 待测元素测量中选用的分析同位素质量数选择

待测元素测量中选用的分析同位素质量数分别为:Co 59、Cu 63、Pb 208。

2.4. 试液制备

2.4.1. 样品制备

试样应具有代表性和均匀性。由实验室样品缩分后的试样应不少于 100 g,采用四分法或缩分器将试样缩分至约 50 g,研磨后样品全部通过孔径为 0.15 mm 孔筛,充分混匀,装入试样瓶中,密封保存。

试样分析前在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥至恒重,盖好试样瓶盖子,放入干燥器中冷却至室温,计算水分和备测用。

2.4.2. 试液和空白溶液制备

准确称取 0.1 g (精确到 0.0001 g)样品置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,沿内壁滴几滴水润湿后,依次加入 5 mL 硝酸,5 mL 氢氟酸和 1.0 mL 高氯酸,置于控温电热板上,加热至 200 $^{\circ}\text{C}$,蒸发至高氯酸白烟冒尽后,关闭加热电源,稍冷,趁热加入 10 mL (1 + 1)王水,取下后转移至 25.00 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管中,用去离子水定容,摇匀,静置。分取 5 mL 待测液用 2%硝酸溶液定容至 20 mL,摇匀,静置待测。

不加样品,按与试样消解相同步骤和处理条件,制备空白溶液,每批样品应至少制备 2 个以上空白样品,要求空白值不应超过方法检出限。

2.5. 标准溶液系列的配制

分别取一定体积的多元素混合标准使用液和内标标准储备溶液于容量瓶中,根据待测样品含量,用 2%硝酸溶液进行稀释配制成系列标准溶液。

3. 实验结果

3.1. 样品

3.1.1. 样品采集、保存和制备

水体沉积物样品的采集和保存按照 HJ/T 91、HJ/T 166、HJ 494 和 HJ 495 的相关规定进行，样品的风干(烘干)和筛分参照 HJ/T166 及 GB17378.5 相关部分进行操作，所有样品均应过 0.15 mm 筛。

3.1.2. 水分测定

按照 GB 17378.5 标准要求，测定沉积物样品含水率。

3.2. 方法参数

3.2.1. 方法检出限

《区域地球化学样品分析方法 第 3 部分_钡、铍、铋等 15 个元素量测定 电感耦合等离子体质谱法 (DZ/T 0279.3-2016)》[29]标准中没有方法检出限计算方法，本文参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020) [30]标准规定来计算方法检出限：按照样品分析的全部步骤制备 7 份空白样品，按照标准曲线建立相同的仪器测定条件进行测定，计算 7 次测定结果的标准偏差，最后得到的方法检出限数据见表 1。

Table 1. Method detection limits of 3 heavy metal elements

表 1. 方法检出限测试数据

元素		Co	Cu	Pb
测定结果(mg/kg)	样品 1	0.018	0.3	0.112
	样品 2	0.021	0.324	0.211
	样品 3	0.025	0.242	0.261
	样品 4	0.016	0.389	0.125
	样品 5	0.015	0.345	0.338
	样品 6	0.017	0.287	0.124
	样品 7	0.019	0.42	0.136
平均值(mg/kg)		0.019	0.330	0.187
标准偏差(mg/kg)		0.0034	0.0610	0.0865
本方法检出限(mg/kg)		0.01	0.19	0.27
标准方法检出限(mg/kg)		0.02	0.6	0.5

从表 1 结果看，所测钴、铜和铅元素的检出限值分别为 0.01 mg/kg、0.19 mg/kg 和 0.27 mg/kg，均比《DZ/T 0279.3-2016 区域地球化学样品分析方法 第 3 部分：钡、铍、铋等 15 个元素量测定 电感耦合等离子体质谱法》相应元素的检出限低。证明本研究方法能满足 DZ/T 0279.3-2016 标准方法中沉积物中 Co、Cu 和 Pb 的方法检出限要求。

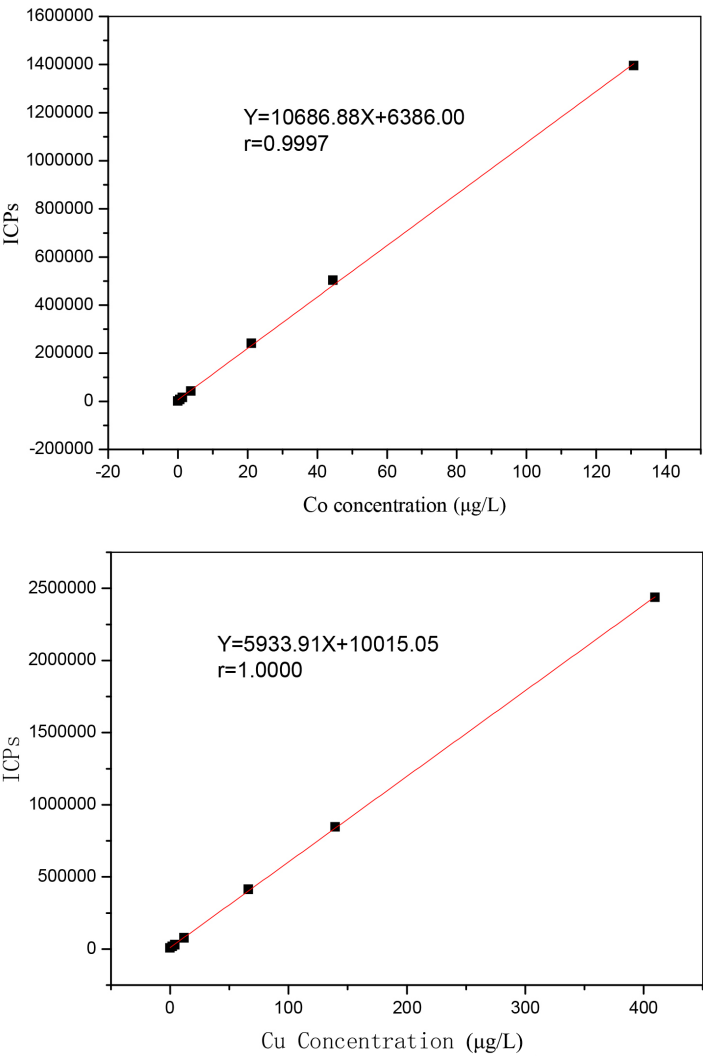
表 2 是不同标准方法报道的检出限结果，从表中可以看出，本研究的方法检出限比标准 HJ 803-2016 [31]、HJ 1315-2023 [32]和 DZ/T 0279.3 [29]的方法检出限都低，灵敏度高，能满足更低含量钴、铜和铅样品的检测，该方法具有较高的检出能力。

Table 2. Method detection limit of three elements for different standard methods (Unit: mg/kg)
表 2. 不同方法下三种元素的检出限结果(单位: mg/kg)

元素	HJ 803-2016 [31]		HJ 1315-2023 [32]	DZ/T 0279.3 [29]	本研究
	电热板法	微波消解法	电热板法\微波消解法	电热板法	电热板法
Co	0.03	0.04	0.06	0.02	0.01
Cu	0.5	0.6	0.7	0.6	0.19
Pb	2	2	1	0.5	0.27

3.2.2. 标准曲线和相关系数

用电感耦合等离子体质谱仪测定标准溶液，以仪器测得的质谱信号强度 CPS 值为纵坐标，对应元素浓度为横坐标绘制标准曲线，见图 1，线性方程和相关系数也在图 1 中标示。从图 1 可以看出：钴、铜和铅线性相关系数分别为 0.9997、1 和 1，均满足《DZ/T 0279.3-2016 区域地球化学样品分析方法 第 3 部分：钡、铍、铋等 15 个元素量测定 电感耦合等离子体质谱法》标准方法中相关系数大于 0.999 的要求。



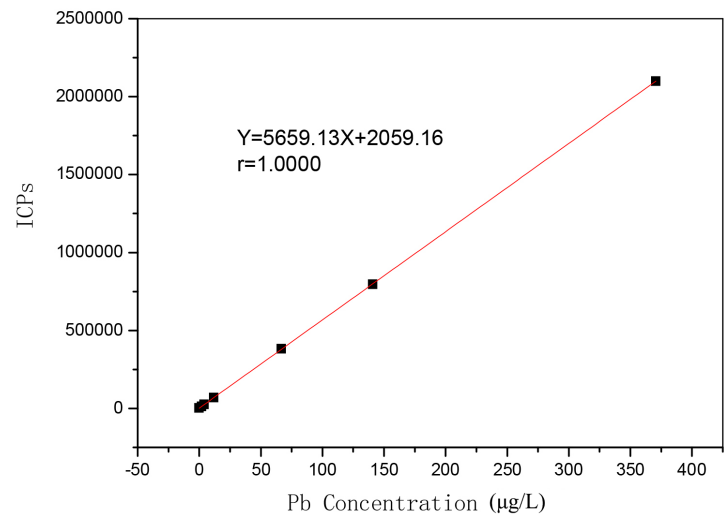


Figure 1. The calibration plots of Co, Cu, and Pb
图 1. Co、Cu 和 Pb 校准曲线图

3.2.3. 方法精密度和正确度

选取三种不同含量水平的沉积物有证标准物质 GBW07308a (GSD-8a)、GBW07365 (GSD-22)和 GBW 07362 (GSD-19)，按样品分析的全程序步骤平行制备 6 份，进行 6 次平行分析测定，分别计算每个样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数，得到表 3 精密度和正确度数据表。

Table 3. Precision and trueness of the method
表 3. 方法的精密度和正确度数据表

标准物质		GBW07308a (GSD-8a)			GBW07365 (GSD-22)			GBW 07362 (GSD-19)		
平行号		钴	铜	铅	钴	铜	铅	钴	铜	铅
测定结果(mg/kg)	1	7.2	6.23	36.1	9.52	22.8	17.1	19.6	42.5	19.2
	2	7.42	6.01	40.8	9.83	20.31	16.2	18.7	41.4	18.6
	3	7.3	5.75	35.6	10.26	21.56	16.6	19.2	42.6	19.1
	4	6.71	5.95	39.2	9.54	23.42	17.7	20.4	42.8	18.2
	5	7.09	5.85	37.3	10.86	20.9	15.8	20.5	44.2	18.9
	6	6.52	5.91	38.4	9.06	21.6	16.5	19.6	43.5	19.6
平均值(mg/kg)		7.0	6.0	37.9	9.8	21.8	16.7	19.7	42.8	18.9
标准偏差(mg/kg)		0.35	0.16	1.96	0.64	1.16	0.67	0.77	0.95	0.49
相对标准偏差 RSD (%)		5.00	2.75	5.18	6.45	5.34	4.03	3.93	2.22	2.58
有证标准物质标准值(mg/kg)		6.8 ± 0.6	5.8 ± 1.4	37 ± 2	10.0 ± 0.5	22.6 ± 0.8	17 ± 1	19.5 ± 0.6	43 ± 1	19 ± 1
相对误差(%)		3.53	2.21	2.43	1.55	3.69	2.06	0.92	0.39	0.35

从表 3 的结果可以得出：有证标准物质六次平行测定的相对标准偏差 RSD 为 2.22%~6.45%，平均值均在不确定范围之内，证明方法重复性好，精密度高，依据《DZ/T 0279.3-2016》标准方法中精密度范围作为判断依据，本方法得到的测量结果符合该标准分析方法要求。

实验结果表明，三种元素的测定结果均在标准值范围内，并且相对误差在 1.29%~8.21%之间，说明该方法的回收率高，正确度高，依据 DZ/T 0279.3-2016 标准方法正确度要求范围，本方法得到的测量结果也符合该标准分析方法要求。

通过上述检出限、精密度和正确度指标验证，表明本次实验结果的检出限比标准方法低，精密度更高，正确度更好，能够满足沉积物样品的分析要求，实验方法可行。

4. 沉积物样品分析结果

沉积物样品中待测元素的含量 ω_i (mg/kg)，按照下面的公式计算：

$$W_i = \frac{(\rho_i \times f - \rho_{0i}) \times V}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times 1000} \tag{1}$$

式中： w_i ——沉积物样品中待测元素的含量，mg/kg；

ρ_i ——试样中待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{0i} ——空白试样中对应待测元素质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——定容体积，ml；

f ——稀释倍数；

m ——称取样品质量，g；

w_{H_2O} ——样品含水率，%。

对某区域 50 个点位采集的沉积物样品按照本研究方法进行前处理后，用 ICP-MS 仪器进样分析，按公式(1)计算结果如表 4 所示。

Table 4. Test results of 3 heavy metal elements in 50 sediments (Unit: mg/kg)

表 4. 水系沉积物的酸溶-ICP/MS 检测结果(单位: mg/kg)

分析编号	Co	Cu	Pb	分析编号	Co	Cu	Pb
1	43.4	90.6	35.1	26	39.0	321	36.8
2	26.0	126	36.1	27	4.76	132	24.9
3	33.7	80.2	50.1	28	1.58	79.4	24.4
4	25.0	117	35.6	29	1.84	103	21.6
5	19.8	101	32.4	30	31.2	121	31.3
6	10.4	117	29.6	31	39.8	152	43.6
7	14.6	110	22.2	32	35.7	121	41.5
8	23.9	133	44.1	33	37.0	138	45.0
9	14.2	76.9	20.9	34	30.1	109	32.1
10	11.7	98.1	25.0	35	43.5	158	47.5
11	13.3	105	24.0	36	35.0	184	49.4
12	17.3	139	28.6	37	14.0	136	35.9
13	29.7	122	39.3	38	41.4	138	39.1
14	27.8	95.4	35.6	39	8.77	72.8	26.3
15	30.2	134	44.0	40	2.63	182	26.1

续表

16	30.5	123	39.9	41	8.51	68.2	40.0
17	31.2	166	37.9	42	18.3	33.1	30.2
18	21.3	82.8	26.9	43	2.98	79.3	27.0
19	25.2	129	43.7	44	4.64	80.7	26.6
20	26.6	123	33.7	45	10.1	13.0	28.5
21	23.3	132	35.1	46	13.1	82.6	25.4
22	30.3	157	35.6	47	29.4	169	27.2
23	13.7	135	31.1	48	3.05	88.2	23.6
24	2.49	55.5	22.6	49	43.0	139	49.6
25	15.5	195	36.2	50	28.7	118	43.0

从实测结果看出, 50 个沉积物样品中, Co、Cu 和 Pb 都有检出, 检出率为 100%。由于水系沉积物没有质量标准, 不能对检测结果进行评价, 本文用《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范(HJ 1300-2023)》[33]和《海洋沉积物质量(GB 18668-2002)》[34]中海洋沉积物质量评价指标进行结果分析。海洋沉积物质量评价指标包括硫化物、有机碳、汞、镉、铅、锌、铜、铬、砷、油类、六六六、滴滴涕和多氯联苯, 本研究中铜和铅是其中两项评价指标, 相应的单点位单指标质量等级评价标准如表 5。

Table 5. Quality grade evaluation criteria for Cu and Pb in the sediment (Unit: mg/kg)
表 5. 沉积物中各指标的质量等级评价标准(单位: mg/kg)

评价指标	优	中	差
铜	≤35.0	>35.0 且≤200	>200
铅	≤60.0	>60.0 且≤250	>250

表 4 检测结果与表 5 的评价标准比较, 沉积物中铜含量均大于 35 mg/kg, 但大于 200 mg/kg 的只有 26 号样; 铅的检测结果均小于 60 mg/kg, 证明该区域沉积物中铅等级指标为优, 49 个沉积物中 Cu 等级指标为中, 而 26 号沉积物中 Cu 等级指标差。本次只检测了沉积物中 Co、Cu 和 Pb, 因此, 不能对沉积物质量进行分级评价。

5. 结论

1) 本文采用酸溶 - 电感耦合等离子质谱法同时测定沉积物中 Co、Cu、Pb 三种重金属元素的方法, 检出限分别为 0.01 mg·kg⁻¹、0.19 mg·kg⁻¹ 和 0.27 mg·kg⁻¹, 各元素的标准曲线线性相关性好, 拟合系数均大于 0.999。对沉积物有证标准物质 GBW07314、GBW07333 及 GBW07334 进行精密度及准确度考察, 各元素的测定结果均在标准值范围内, 方法准确度高, 重复性好、灵敏度高, 具有较高的检出能力, 符合沉积物中三种重金属元素含量的快速测试和日常分析要求, 能实现多元素同时测定, 为环境中水系沉积物中重金属元素含量的测定提供很好的借鉴和参考, 可为水体沉积物的科学研究、快速有效地评价沉积物中重金属的污染情况提供有力的技术支撑。

2) 应用本研究方法对区域内 50 个沉积物样品进行测定, Co、Cu 和 Pb 都有检出, 其中铅等级指标为优, 49 个沉积物中 Cu 等级指标为中, 1 个沉积物中 Cu 等级指标差。

建议在今后的研究中, 继续完善和改进方法, 扩大同时检测沉积物中重金属元素的数量, 精简流程。

参考文献

- [1] 金阳, 姜月华, 周权平, 等. 长江下游干流沉积物重金属特征及生态风险评价[J]. 中国地质, 2024, 51(1): 276-289.
- [2] 张倩, 刘湘伟, 税勇, 等. 黄河上游重金属元素分布特征及生态风险评价[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2021, 57(2): 333-340.
- [3] Ke, X., Gui, S., Huang, H., *et al.* (2017) Ecological Risk Assessment and Source Identification for Heavy Metals in Surface Sediment from the Liaohe River Protected Area, China. *Chemosphere*, **175**, 473-481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029>
- [4] Ye, C., Butler, O.M., Du, M., *et al.* (2019) Spatio-Temporal Dynamics, Drivers and Potential Sources of Heavy Metal Pollution in Riparian Soils Along a 600 Kilometer Stream Gradient in Central China. *Science of the Total Environment*, **651**, 1935-1945. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.107>
- [5] Sojka, M. and Jaskula, J. (2022) Assessment of Spatial Distribution of Sediment Contamination with Heavy Metals in the Two Biggest Rivers in Poland. *Catena: An Interdisciplinary Journal of Soil Science Hydrology-Geomorphology Focusing on Geoecology and Landscape Evolution*, **211**, Article 105959. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105959>
- [6] 刘敏, 邓玮, 赵良元, 等. 长江源区主要河流表层沉积物及沿岸土壤重金属分布特征及来源[J]. 长江科学院院报, 2021, 38(7): 143-149+154.
- [7] Ali, M.M., Rahman, S., Islam, M.S., *et al.* (2022) Distribution of Heavy Metals in Water and Sediment of an Urban River in a Developing Country: A Probabilistic Risk Assessment. *International Journal of Sediment Research*, **37**, 173-187. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2021.09.002>
- [8] 刘艳, 苏怀, 李伟康, 等. 东川小江流域河漫滩沉积物重金属污染分布特征及生态风险评价[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2022, 42(4): 96-105.
- [9] 黄宏伟, 肖河, 王敦球, 等. 漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1714-1723.
- [10] 金兴良, 栾崇林, 周凯, 等. 三种消解方法在测定近海沉积物中 Pb、Cu、Cd、Hg 及 As 的应用[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 17-21.
- [11] 陈江, 姚玉鑫, 费勇, 等. 微波消解等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱法联合测定土壤中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 25-28.
- [12] 陈玉红, 张华, 施燕支, 等. 微波消解/电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的多元素[J]. 质谱学报, 2006(27): 41-43.
- [13] 耿梦晗. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在饮用水金属元素分析中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2017.
- [14] 李刚强, 吕怡兵, 付强. 土壤和固体废物污染物分析测试方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 4-6.
- [15] Bazrafshan, E., Mostafapour, F.K., Esmaelnejad, M., *et al.* (2015) Concentration of Heavy Metals in Surface Water and Sediments of Chah Nimeh Water Reservoir in Sistan and Baluchestan Province, Iran. *Desalination & Water Treatment*, **57**, 9332-9342. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1027958>
- [16] 吴俊斌. 改进 BCR 提取协同 ICP-MS 法对大宝山横石河重金属及其形态的分析[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [17] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 14-50.
- [18] 梁淑轩, 王欣, 吴虹, 等. 微波消解/ICP-MS 测定水系沉积物中的 9 种重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 809-812.
- [19] 彭杨, 吴婧, 巢静波, 等. 土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175-182.
- [20] 刘珠丽, 李洁, 杨永强, 陈繁荣, 吴世军. 微波消解-ICP-AES/ICP-MS 测定沉积物中 23 种元素的方法研究及应用[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2370-2377.
- [21] 谢文平, 余德光, 郑光明, 等. 珠江三角洲养殖鱼塘水体中重金属污染特征和评估[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 636-641.
- [22] 谢文平, 王少冰, 朱新平, 等. 珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1808-1815.
- [23] 刘跃, 林冬, 王记鲁, 等. 四种碰撞/反应模式-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤和水系沉积物样品中的银

- [J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 1017-1028.
- [24] 游小燕, 许少辉, 艾明, 等. ICP/MS 碰撞反应模式测定土壤和沉积物中 V、Pb 等 11 种元素[J]. 广州化工, 2019, 47(1): 95-97.
- [25] 刘瑶, 刘瑾, 孙玲玲, 等. ICP-MS 测定海洋沉积物重金属微波消解条件的正交试验优化[J]. 海洋科学, 2021, 45(4): 106-113.
- [26] 姚苏芝, 陈春霏, 卢秋, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中 6 种重金属元素的不同前处理方法比较[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 386-392.
- [27] 方芳, 季雨珊, 李想, 等. ICP-MS 研究太湖过滤水和表层沉积物中重金属的含量水平及污染评价[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(4): 1245-1250.
- [28] Iserel, O., Roignavarró, A.F. and Hernandez, F. (2008) Simultaneous Determination of Arsenic and Selenium Species in Phosphoric Acid Extracts of Sediment Samples by HPLC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, **527**, 97-104.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.08.001>
- [29] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T0279.3-2016 区域地球化学样品分析方法第 3 部分: 钡、铍、铋等 15 个元素量测定电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 地质出版社, 2016.
- [30] 生态环境部. HJ168-2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [31] 环境保护部. HJ803-2016 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [32] 生态环境部. HJ1315-2023 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2023.
- [33] 生态环境部. HJ1300-2023 海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范[S]. 北京: 生态环境部环境标准研究所, 2023.
- [34] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. GB18668-2002 海洋沉积物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.