

引用本文: 许淑丽, 隋勤全, 王宏伟, 鞠佳楠, 范述全, 杨灵燕, 李明玮, 阎虎生. 水中痕量重金属元素快速检测技术 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(6): 522-527.

Citation: XU Shu-li, SUI Qin-quan, WANG Hong-wei, JU Jia-nan, FAN Shu-quan, YANG Ling-yan, LI Ming-wei, YAN Hu-sheng. A Fast-Screening Method to Detect Trace Heavy Metals in Water [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(6): 522-527.

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2025)06-0522-06

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025060522

## 水中痕量重金属元素快速检测技术\*

许淑丽<sup>1</sup>, 隋勤全<sup>1</sup>, 王宏伟<sup>1</sup>, 鞠佳楠<sup>2</sup>, 范述全<sup>2</sup>, 杨灵燕<sup>2</sup>, 李明玮<sup>2</sup>, 阎虎生<sup>1,3\*\*</sup>

(<sup>1</sup>天开联合科技(天津)有限公司, 天津 300192; <sup>2</sup>天津市生态环境监测中心, 天津 300191;

<sup>3</sup>南开大学化学学院, 天津 300071)

**摘要:** 文章提出了一种由专用的阳离子富集池富集水中重金属元素后, 采用手持式 X 射线荧光光谱 (XRF) 仪测定的水中痕量重金属元素的快速检测方法。通过优化富集流量、富集体积及样品 pH 值等关键参数, 确定了最佳富集条件: 富集流量为 20 mL/min、富集体积为 200 mL、样品 pH 为 5~6。在此条件下, 该方法对铅、锌、铜等常见重金属的检出限可达 0.013~0.019 mg/L, 除低浓度 (0.05 mg/L) 的铁和铜外, 其他金属离子的相对标准偏差为 3%~18%, 低浓度铁和铜的相对标准偏差为 23%~25%; 实际样品加标回收率除铁元素外为 81%~101%, 铁元素的回收率为 111.1%。实验结果表明, 水样经阳离子富集池富集后有效提升了手持式 XRF 仪的检测灵敏度, 该方法操作简便、检测快速, 适用于现场及实验室环境下重金属的快速筛查, 为重金属环境应急污染监测与防控提供了新的技术手段。

**关键词:** 阳离子富集池, 重金属, 手持式 X 射线荧光光谱仪, 快速筛查

**中图分类号:** X832 **文献标志码:** A

## 1 前言

### 1.1 研究背景

近年来, 重金属元素污染事故频发, 已成为威胁生态环境和人类健康的重大隐患。重金属具有难以降解且极易在生物体内富集等显著特性。生物界中的动物、植物以及微生物等各类生物, 均对重金属有一定的积累与浓缩能力<sup>[1]</sup>。当水体中重金属的浓度超出水生生物的耐受限度时, 重金属便会对其生理指标、生命活动等产生严重的毒性影响。这种影响不仅会引发遗传层面的突变或变异, 还会导致物种多样性改变以及生存状况的恶化。更为严重的是, 重金属元素能够沿着食物链逐级传递并最终进入人体。由于人体难以有效排出进入体内的重

金属, 这些重金属便会不断在体内蓄积。一旦其浓度超出人体生理所能承受的负荷, 就会引发人体生理结构的病变, 进而造成急性或慢性的健康危害, 严重威胁人体健康。例如, 锌 (Zn)、镍 (Ni) 等重金属具有致畸性<sup>[2]</sup>。

常规的重金属元素检测方法, 如电感耦合等离子体光学发射光谱 (ICP-OES) 法、原子吸收光谱 (AAS) 法、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法等, 凭借其卓越的性能, 在检测灵敏度和准确性方面表现突出。然而, 这些检测仪器价格高昂, 大大增加了检测成本; 样品前处理流程烦琐复杂, 不仅耗费大量的人力与时间, 还对操作人员的专业技能要求较高; 而且整个分析周期较长, 难以在短时间内得出检测结果。以上因素, 使得传统检测方法难以契合现场快

\* 收稿日期: 2025-07-19

作者简介: 许淑丽 (1980—), 工程师。

\*\*通信作者: 阎虎生, E-mail: yanhs@nankai.edu.cn.

速检测的迫切需求<sup>[3-4]</sup>。

与之形成鲜明对比的是，手持式X射线荧光光谱(XRF)仪展现出独特的优势。它操作简单且分析速度快，能够在短时间内出具检测结果；并且无须对样品进行复杂的前处理，大大节省了检测时间和成本，可实现现场实时检测。不过，手持式XRF仪的检测灵敏度存在一定的局限性，对于低浓度重金属样品的检测，往往难以达到理想的准确度和精确度，存在一定的检测困难。在此背景下，天开联合科技(天津)有限公司开发的功能高分子材料富集技术可高选择性的富集样品中的重金属离子，使目标分析物的浓度得到显著提升。当把这项技术与手持式XRF仪相结合时，有望产生协同增效的效果，巧妙地弥补手持式XRF仪灵敏度不足的缺陷。这种创新性的结合方式，为水质样品中重金属元素的快速检测开辟了一条崭新的途径，有望推动重金属检测技术向更加高效、便捷的方向发展。

## 1.2 国内外研究现状

国内外学者在功能高分子材料富集和XRF检测方面开展了大量研究。在功能高分子材料富集领域，新型功能高分子材料的研发以及富集条件的优化是研究热点，众多研究致力于提高功能高分子材料对重金属离子的吸附选择性和吸附容量。在XRF检测方面，仪器的便携化、智能化发展以及检测技术的改进不断提升其检测性能。然而，将功能高分子材料富集与手持式XRF仪相结合用于水中重金属测定的研究相对较少，且现有研究在富集条件优化和方法性能评估方面仍有待完善。

## 1.3 研究内容与目标

本研究旨在将功能高分子材料富集技术与手持式XRF仪相结合，通过优化功能高分子材料富集的关键参数，建立一种快速、准确测定重金属的方法，并对该方法的检出限、准确度和实际样品加标回收率等性能指标进行评估，验证该方法在实际样品分析中的可行性和可靠性，为重金属污染监测提供一种高效便捷的技术手段。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

重金属标准溶液：GSB 04-1767-2004，即含

铅(Pb)、锌(Zn)、铜(Cu)、镍(Ni)、锰(Mn)、钴(Co)、铁(Fe)等多元素标准溶液，每种金属元素的浓度为100 mg/L，由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供；氢氧化钠，优级纯；硝酸，分析纯；超纯水，电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ；实际水样：采集不同环境下的水样(如地表水、生活饮用水)，作为实际样品进行分析。水样采集后经 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤。

### 2.2 实验仪器

手持式X射线荧光光谱仪：SciAps X200型(美国SciAps公司)，金靶，电压50 kV，SDD探测器；全自动重金属元素富集仪，TK United 2600(天开联合科技(天津)有限公司)，配备厂家提供的专用阳离子富集池(TK United P)；便携式抽滤器，BCL-100(上海北裕分析仪器股份有限公司)，配备 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径水系微孔滤膜；pH计，PHS-3E(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 富集实验

通过全自动重金属元素富集仪控制样品溶液以不同流量通过阳离子富集池进行富集，以及改变富集体积和样品溶液pH值，研究其对富集效果的影响。富集完成后，用适量空气吹去富集池内游离水分。

天开联合科技(天津)有限公司提供的专用阳离子富集池(TK United P)内填充可高选择性地螯合重金属离子的功能高分子材料，当水样中共存4000 ppm的钙离子时仍可定量富集20 ppb级或更低(不同重金属离子检出限略有差异)的重金属离子。

#### 2.3.2 手持式XRF仪测定

将富集后阳离子富集池取下，使用手持式XRF仪测定阳离子富集池测试面。设置仪器参数如下。

参数1：管电压40 kV，管电流80  $\mu\text{A}$ ，检测时间100 s。

参数2：管电压15 kV，管电流80  $\mu\text{A}$ ，检测时间100 s。

## 3 结果与讨论

手持式X射线荧光光谱(XRF)仪具有体积小、质量轻、操作简便、分析速度快、可同时测定多种重金属元素的浓度等优势，特别适合

现场快速检测重金属离子的浓度, 如对突发的环境污染事件进行现场快速检测重金属元素的浓度。但手持式 XRF 仪对大部分重金属元素的检测下限偏高, 如 SciAps X200 型 (美国 SciAps 的产品) 对大部分重金属元素的检测下限均大于 1 ppm。这远高于水体重金属元素浓度允许的上限, 限制了其对水现场快速检测重金属元素的应用范围。为了解决这一问题, 天开联合科技 (天津) 有限公司开发了可以快速浓缩富集水中重金属离子的吸附材料 (富集头型号 TK United P), 并开发了全自动重金属元素富集仪 (TK United 2600), 配合手持式 XRF 仪进行重金属离子浓度的检测, 使水体中几种重金属离子浓度的检测下限提高了 50 倍以上, 完全符合水体中重金属离子浓度允许的上限。下面研究重金属离子的富集体积和测定结果。

### 3.1 富集条件优化

#### 3.1.1 富集流量的影响

在富集体积 100 mL、样品 pH 5 的条件下, 考察富集流量分别为 5、10、15、20 和 25 mL/min 时对铜、锌、铅、镍、钴、锰和铁元素的富集效果的影响, 结果如图 1 所示。随着富集流量的增加, 重金属的富集效率变化不大, 当流速达到 25 mL/min 时, 部分元素 XRF 响应值出现下降, 考虑到对时效性的要求, 因此选用 20 mL/min 作为最佳富集流量。

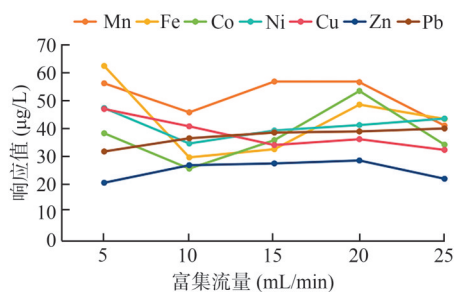


图 1 富集流量对锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅富集效果的影响。

Figure 1 The effect of flow rates on the enrichment of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, and Pb ions.

#### 3.1.2 富集液体积的影响

在富集流量 20 mL/min、样品 pH 5 的条件下, 研究富集液体积分别为 50、100、150、200、250 和 300 mL 时的富集效果, 结果如图 2 所示。重金属的富集量随富集体积增加而逐渐增

加, 根据 HJ 493—2009《水质 样品的保存和管理技术规定》<sup>[5]</sup>, 重金属元素一般最少取样量为 250 mL, 考虑到实际操作时仪器管路需要润洗, 且富集液体积过大可能会引入更多的杂质和富集更长的时间, 而过小的体积使得 XRF 的响应值较小。所以确定 200 mL 为最佳富集体积。

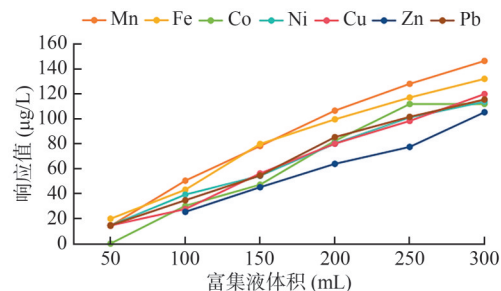


图 2 富集液体积对锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅富集效果的影响。

Figure 2 The effect of effluent volume on the enrichment of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, and Pb ions.

#### 3.1.3 样品 pH 值的影响

水样的 pH 值是影响 TK United P 富集池对重金属元素富集效果的重要因素。pH 值过低可能导致富集池内树脂官能团质子化, 而 pH 值过高又可能导致重金属离子生成氢氧化物沉淀, 从而影响富集效果, 进而直接影响测试结果<sup>[6]</sup>。因此, 适宜的 pH 值有助于水样中重金属元素的富集, 从而保证测试结果的准确性。本研究在富集流量 20 mL/min、富集体积 200 mL 的条件下, 使用硝酸和氢氧化钠调节样品溶液 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.5、8.5, 验证其对富集效果的影响, 结果如图 3 所示。当 pH 值为 2.0~8.5 时, 随着 pH 值升高, 重金属的富集效率逐渐提高; 当 pH 值为 5~6 时, 富集效果最稳定, 因此, 选择样品 pH 5~6 作为最佳富集 pH 值范围。

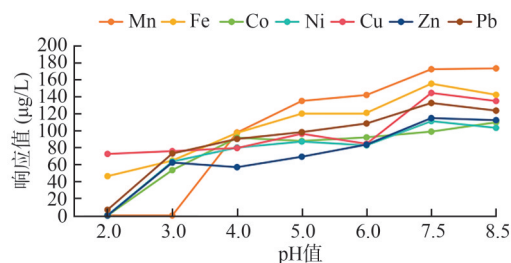


图 3 样品 pH 值对锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅富集效果的影响。

Figure 3 The effect of effluent pH on the enrichment of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, and Pb ions.

### 3.2 方法性能评估

#### 3.2.1 标准曲线和方法检出限

分别配置0、20、50、100和200  $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，以各元素的质量浓度为横坐标，XRF响应值为纵坐标绘制标准曲线，各元素的线性回归方程和相关性如表1所示。

表1 标准曲线.

Table 1 Standard curve.

元素名称	线性回归方程	相关性 $R^2$
锰	$y = 0.9996x + 0.2979$	0.9986
铁	$y = 0.1763x + 15.362$	0.9991
钴	$y = 0.1174x - 1.0105$	0.9986
镍	$y = 0.2103x - 0.1356$	0.9978
铜	$y = 0.244x + 5.8613$	0.9986
锌	$y = 0.2693x + 3.48$	0.9953
铅	$y = 0.5379x - 2.4627$	0.9975

本研究的检出限按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)<sup>[7]</sup>中所规定的重复测定法进行确定，对水质样品平行富集11次并进行测定，计算平行测定值的标准偏差(SD)，方法检出限(MDL)为 $t_{(n-1, 0.99)}$ (置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 $t$ 值)与SD的乘积。本实验对质量浓度为60  $\mu\text{g/L}$ 的水质标准样品进行了11次平行测定，即 $n$ 为11，此时 $t_{(n-1, 0.99)}$ 取值2.764，结果如表2所示。

由表2可知，本方法检出限低于GB 3838—2002《地表水环境质量标准》<sup>[8]</sup>中III类水和集中式生活饮用水地表水源地补充项目及特定项目标准限值。综上所述，本方法的检测范围能够满足重金属污染地表水环境应急监测需求。

表2 方法检出限( $\mu\text{g/L}$ ).

Table 2 Detection limits.

平行号	锰	铁	钴	镍	铜	锌	铅
第1次	65.11	77.17	66.21	67.40	63.41	63.87	66.66
第2次	69.18	63.67	69.09	57.31	57.66	62.35	55.98
第3次	73.45	67.80	67.10	57.47	67.08	52.20	62.04
第4次	67.45	67.07	50.58	58.95	61.38	56.42	62.81
第5次	64.38	71.15	53.84	67.00	61.72	56.43	62.02
第6次	62.18	67.19	60.54	57.97	66.83	54.26	58.98
第7次	56.53	56.13	50.64	57.11	51.09	53.01	47.23
第8次	76.07	69.54	67.22	55.40	60.17	65.99	67.25
第9次	57.67	59.68	52.97	62.61	61.84	52.55	54.31
第10次	59.21	66.89	60.74	53.43	57.83	59.8	64.09
第11次	60.13	65.00	60.35	55.01	53.63	59.91	67.38
标准偏差SD	6.38	5.58	6.99	4.66	4.96	4.81	6.24
$t_{(n-1, 0.99)}$	2.764						
方法检出限	18	15	19	13	14	13	17

#### 3.2.2 准确度验证

将重金属标准溶液(GSB 04-1767-2004)分别稀释成50、100和180  $\mu\text{g/L}$ 进行测定，将测定结果与标准值进行对比，结果如表3所示。当浓度为50  $\mu\text{g/L}$ 时，除铁和铜外，其他金属离子的相对标准偏差为14%~18%，铁和铜的相对标准偏差为23%~25%；当浓度为100  $\mu\text{g/L}$ 和180  $\mu\text{g/L}$ 时，所检测的重金属离子的相对标准偏差为3%~16%。作为现场快速检测方法这样的误差是完全可以接受的<sup>[9]</sup>。某些平行号之间的检测结果出现较大差异，可能的原因是手持X射线荧光光谱仪作为快速检测仪器，本身测试精度较低，相对误差较大。如果在实际检测中需要较精确的测定结果，可对相同样品进行多次测试，取其平均值来消除相对误差。

表3 准确度验证结果( $\mu\text{g/L}$ ).

Table 3 Verification of the accuracy.

标准浓度	平行号	锰	铁	钴	镍	铜	锌	铅
50	第1次	40.79	34.14	39.85	38.36	43.69	40.89	37.84
	第2次	48.48	38.13	42.11	46.26	42.32	50.66	55.14
	第3次	58.44	55.02	46.78	40.77	34.12	47.43	53.90
	第4次	60.37	59.46	58.72	54.81	65.88	62.43	67.33
	第5次	63.78	60.61	55.02	56.97	60.84	55.25	59.63
	第6次	55.03	59.10	49.57	43.04	49.03	52.42	51.90
	平均值	54.48	51.08	48.68	46.70	49.31	51.51	54.29
	相对误差(%)	8.96	2.15	-2.65	-6.60	-1.37	3.03	8.58
	标准偏差	8.49	11.79	7.30	7.61	11.99	7.27	9.75
	RSD(%)	15.59	23.09	15.00	16.29	24.31	14.11	17.97

表3 续表.  
Table 3 (continued).

标准浓度	平行号	锰	铁	钴	镍	铜	锌	铅
100	第1次	100.5	85.73	105.5	89.06	88.40	106.50	101.3
	第2次	98.98	101.1	99.53	92.72	103.6	101.3	108.4
	第3次	94.11	89.22	86.81	85.60	78.00	86.07	96.30
	第4次	91.09	72.19	87.13	88.99	74.54	83.88	93.73
	第5次	97.45	92.83	76.66	89.65	81.88	83.91	97.12
	第6次	97.07	99.79	95.73	87.60	98.00	107.5	109.9
	平均值	96.53	90.14	91.89	88.94	87.40	94.86	101.13
	相对误差 (%)	-3.47	-9.86	-8.11	-11.06	-12.60	-5.14	1.13
	标准偏差	3.42	10.61	10.38	2.36	11.49	11.44	6.69
	RSD (%)	3.54	11.77	11.30	2.65	13.15	12.06	6.62
180	第1次	140.1	131.6	134	143.9	144.1	155.6	152.7
	第2次	142.4	121.2	145	139.3	129.3	134.7	128.3
	第3次	142.2	114.7	136.7	151.9	133.9	140.7	140.3
	第4次	144.3	146.6	158.4	143.9	144.2	156.4	160.2
	第5次	155.3	162.9	151.3	141.7	154.6	155.1	172.9
	第6次	162.9	167.5	170.6	152.3	162.9	151.5	195.2
	平均值	147.9	140.8	149.3	145.5	144.8	149.0	158.2
	相对误差 (%)	-17.85	-21.81	-17.04	-19.17	-19.54	-17.22	-12.07
	标准偏差	9.12	21.84	13.80	5.39	12.52	9.11	23.81
	RSD (%)	6.17	15.52	9.24	3.70	8.64	6.12	15.04

### 3.2.3 实际样品加标回收率

对地表水(取自涿州市某河流)样品和生活饮用水(取自某公司)样品进行加标实验,样品在本方法测试条件下,所测项目均未检出。对样品进行加标测试,加标量为50 μg/L,按照优

化后的方法进行富集6次并测定,计算加标回收率,结果如表4所示。除铁元素外,实际样品加标回收率为81%~101%,铁元素的回收率为111.1%。这说明该方法具有良好的可靠性,可应用于测试实际水样中的重金属含量。

表4 实际样品加标回收率(μg/L).  
Table 4 Recovery rates of the spiked actual samples.

		锰	铁	钴	镍	铜	锌	铅
某公司生活饮用水	原水样测定均值	ND	ND	ND	ND	ND	18.97	ND
	加标量(μg/L)				50			
	加标后测定均值	50.67	55.52	45.93	43.62	44.18	67.66	49.71
	加标回收率(%)	101.3	111.1	91.86	87.24	88.35	97.38	99.41
某河流	原水样测定均值	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	加标量(μg/L)				50			
	加标后测定均值	45.54	45.80	41.02	40.60	43.90	48.87	47.17
	加标回收率(%)	91.07	91.60	82.03	81.19	87.80	97.75	94.35

注:ND表示“未检出”。

## 4 结论

本研究成功提出了手持式XRF仪快速测定水中重金属的方法。通过优化富集流量、富集体积和样品pH值等条件,显著提高了该方法的检测灵敏度。该方法对锰、铁、钴、镍、铜、

锌、铅等重金属的检出限达到ppb级别,实际样品加标回收率良好,能够满足环境水质样品中重金属快速检测的需求。同时,该方法操作简便、检测快速,适用于现场及实验室环境下的重金属分析,为重金属污染监测与防控提供了一种高效、便捷的技术手段。

未来研究可进一步拓展该方法的应用范围, 研究更多类型的富集池以应对更多的重金属元素的测定; 优化仪器参数和实验条件, 提高该方法的检测精度和稳定性; 开发自动化富集和检测一体设备, 针对水中重金属进行专门优化, 实现重金属检测的智能化和高通量化。

### 参考文献

- 1 Rose M, Fernandes A, Mortimer D, et al. Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption[J]. *Chemosphere*, **2015**, 122(2): 183-189.
- 2 赵岩. 几种重金属对孔雀鱼的毒性效应研究[D]. 济南: 山东师范大学, **2010**.
- 3 马勤, 陆嘉星, 张贵荣. 原子吸收光谱的样品前处理方法进展 [J]. *化学世界*, **2007**, (7): 431-436.
- 4 张更宇, 洪涛, 薛健, 等. 全自动消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 16 种元素[J]. *化工环保*, **2018**, 38(2): 242-247.
- 5 环境保护部科技标准司. 《水质 样品的保存和管理技术规定》: HJ493—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- 6 刘冰冰, 刘佳, 张辰凌, 等. 离子交换树脂-固相萃取富集-电感耦合等离子体光谱法测定水中重金属元素[J]. *光谱学与光谱分析*, **2018**, 38(12): 3917-3922.
- 7 生态环境部法规与标准司. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2021.
- 8 国家环境保护总局科技标准司. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- 9 中国环境监测总站. 关于印发《突发水环境事件重金属应急监测 技术指南 (试行)》的通知: 总站应急字 (2025) 2 号.

## Technology and Application

### A Fast-Screening Method to Detect Trace Heavy Metals in Water

XU Shu-li<sup>1</sup>, SUI Qin-quan<sup>1</sup>, WANG Hong-wei<sup>1</sup>, JU Jia-nan<sup>2</sup>, FAN Shu-quan<sup>2</sup>, YANG Ling-yan<sup>2</sup>,  
LI Ming-wei<sup>2</sup>, YAN Hu-sheng<sup>1,3\*</sup>

(<sup>1</sup>Tiankai United Technology (Tianjin) Co., Ltd. Tianjin 300192, China; <sup>2</sup>Tianjin Eco-Environmental Monitoring Centers, Tianjin 300191, China; <sup>3</sup>College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** A fast-screening method for detection of trace heavy metals in water was established. The method involves enriching heavy metals in water using a dedicated cation enrichment tank and then determining their concentrations using a handheld X-ray fluorescence (XRF) spectrometer. By optimizing key parameters such as enrichment flow rate, enrichment volume, and sample pH, the optimal enrichment conditions were determined: an enrichment flow rate of 20 mL/min, an enrichment volume of 200 mL, and a sample pH of 5~6. Under these conditions, the detection limits for common heavy metals such as lead, zinc, and copper can reach 0.013~0.019 mg/L. Except for a low concentration (0.05 mg/L) of iron and copper, the relative standard deviations of other metal ions ranged from 3% to 18%, and the relative standard deviations for low concentrations of iron and copper ranged from 23% to 25%. The recovery rates of actual sample spiked additions, except for iron, were between 81% and 101%, and the recovery rate of iron is 111.1%. The results showed that the detection sensitivity of the handheld XRF spectrometer was greatly improved by the enrichment with the cation enrichment pool. This method is simple to operate and fast to screen heavy metals in water. It provides a new technical means for emergency pollution monitoring and prevention of heavy metals in the environment.

**Keywords** Cation enrichment pool, Heavy metals, Handheld X-ray fluorescence spectrometer, Rapid screening

\* Corresponding author: YAN Hu-sheng, E-mail: yanhs@nankai.edu.cn.