

# 监测水体重金属污染的新型被动采样器的开发及其应用

张星宇,肖燕雯,李言硕,马浩东,陈柯\*

(中南民族大学 资源与环境学院,武汉 430074)

**摘要** 随着工业化进程的加快,重金属污染日益严重.为了有效防控污染物,需了解其来源、迁移和转化行为.被动采样技术作为一种原位、高效的痕量污染物检测技术,在水体污染物监测中得到了广泛应用.开发了一种基于被动采样技术的自制采样器 ChemTRAP.与传统采样器相比,它采用了微孔结构材料的筛板作为扩散相过滤,并对结合相起到一定的支撑作用;其空心内腔式结构组装能以最大程度增加与水流的接触面积,实现吸附.以锰(Mn)和镉(Cd)为研究对象,通过实验室内主动和被动的水体采样,验证了 ChemTRAP 的性能.结果表明:ChemTRAP 的回收率在 80%~110% 之间,采样率为 4~7 mL·d<sup>-1</sup>,加标回收率在 78.55%~88.17% 之间,相对标准偏差小于 15% (n=3),证明该采样器能够提供水中痕量污染物的原位定量和时间加权平均(C<sub>TWA</sub>)浓度的准确测量.

**关键词** 被动采样器;水体监测;重金属

中图分类号 X853 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)06-0845-08

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250807

## Development and application of a novel passive sampler for monitoring heavy metal pollution in water bodies

ZHANG Xingyu, XIAO Yanwen, LI Yanshuo, MA Haodong, CHEN Ke\*

(College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

**Abstract** The rapid pace of industrialization has led to a significant increase in heavy metal pollution. To effectively manage pollutants, it is essential to understand their origins, migration patterns, and transformation processes. Passive sampling technology, known for its efficiency in detecting trace pollutants *in situ*, has witnessed extensive utilization in monitoring water pollutants. A custom-developed sampler ChemTRAP based on passive sampling technology was introduced. Unlike conventional samplers, ChemTRAP utilizes a sieve plate made from microporous material for diffusion phase filtration, which also provides support for the binding phase. The sampler features a hollow inner cavity structure which can maximize the surface area in contact with the water flow, thereby enhancing adsorption capabilities. Using manganese (Mn) and cadmium (Cd) as the target contaminants, the effectiveness of ChemTRAP was demonstrated through both active and passive water sampling in a laboratory setting. The findings indicated that ChemTRAP achieved recovery rates between 80% and 110%, a sampling rate of 4 to 7 mL·d<sup>-1</sup>, and standard addition recoveries ranging from 78.55% to 88.17%. Additionally, the relative standard deviation was less than 15% (n=3), confirming that the sampler was capable of providing precise *in situ* quantitative measurements and time-weighted average (TWA) concentrations of trace contaminants in water.

**Keywords** passive sampler; aquatic monitoring; heavy metals

工业的高速发展导致大量重金属进入环境,其中水体和土壤中均检测到一定程度的污染,而大气

收稿日期 2024-09-11

\* 通信作者 陈柯(1984-),男,副教授,博士,研究方向:高分辨质谱,E-mail: kechen@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(42377230)

中则存在较少的污染.本文针对水体中重金属污染物进行研究,研制了一种采样器.当前,水体污染的典型问题是重金属超标,因此在预防和治理过程中,对污染物的定性和定量分析尤为重要<sup>[1-2]</sup>.为此,需要对水体污染物进行有效的监测和防控.

目前,水体污染物的监测主要依赖于主动采样技术.抓取采样(*grab sampling*),即在固定时间间隔内单次采集样本,及其测定仍是监测地表水污染程度的主要方法<sup>[3]</sup>,但它只能反映特定时间点的污染状况.而混合采样(*composite sampling*)能够反映一段时间内的污染程度,该方法基于流量、时间和体积,通过在一定的时间间隔内收集子样本并混合.然而,混合采样通常需要昂贵的设备(如便携式混采自动水质采样器等),并且需要考虑电力供应、维护和人力成本问题.

作为一种替代方法,被动采样技术通过在水体中布置被动采样器来吸附污染物.其内部的吸附剂或填料通过扩散等过程持续吸附水体中的污染物(原理参考分子的自由扩散),从而获得污染物的时间加权平均浓度,进而监测一定时间内水体的污染情况,评估污染物的环境效应<sup>[4]</sup>.被动采样器通常由具有吸附能力的凝胶或吸附剂作为结合相,以及扩散相和外部组件构成.目前,水环境监测中常采用的被动采样器主要有半透膜装置(*Semipermeable Membrane Devices, SPMDs*),极性有机化合物一体化采样器(*Polar Organic Chemical Integrative Samplers, POCIS*)和薄膜扩散梯队技术(*Diffusive Gradients in Thin film, DGT*).其中SPMDs是由HUCKINS等提出的,用于监测水环境中非极性有机污染物<sup>[5]</sup>,具有投放简单、可长时间监测等优点;POCIS用于监测水环境中极性有机污染物<sup>[6]</sup>,其接受相可以选择一种或多种吸附剂的组合,因此监测范围较广.

目前,关于水环境中重金属污染的被动采样监测研究相对较少.最早的相关报道可追溯到1974年<sup>[7]</sup>.由于技术限制,相关研究仍主要在实验室内进行,纳入政府环境监测和管理的技术较少.DGT是由DAVISON和ZHANG于1994年提出的动力学采样器,是目前应用较广泛的一种采样器,它在水体痕量金属离子和有机污染物监测方面有成熟的应用<sup>[8]</sup>.被动采样技术在水体监测中的应用推动了污染物迁移转化研究,加深了人们对污染物环境地球化学行为的认识.

然而,上述几种被动采样方法也存在一定的局限性,如监测种类有限或成本较高.本文旨在解决

这些问题,基于被动采样技术的原理,研发了一种便捷、经济且性能优良的新型被动采样器.该采样器选取了水环境中分布比较广的代表性元素锰和镉作为研究对象进行深入研究.

## 1 ChemTRAP 采样器的提出

### 1.1 采样器的组成

水环境中的污染物通过多相传质扩散进入被动采样装置中<sup>[9]</sup>.通常,水体污染物首先穿过被动采样装置内部的水扩散边界层(WBL),在此过程中对流作用减弱;随后污染物通过滤膜层进入扩散相,并最终在装置内部的接受相中富集.传统被动采样器通常使用两个叠加的凝胶层作为扩散相和结合相,但凝胶层的不可重复使用及需要拆装洗脱等缺点可能会影响目标污染物的定量分析.本文研制的新型被动采样器(ChemTRAP)结合了被动采样技术,创新性地改进了传统被动采样装置的扩散相和结合相,采用可循环利用的多孔筛板作为扩散相的替代品,这不仅作为吸附剂填料(结合相)的支撑,而且不影响污染物的扩散效率.此外,筛板外还加有一层玻璃纤维滤膜,以隔离外界环境.同时,ChemTRAP兼具主动和被动两种采样方式,具有良好的稳定性和重复使用性.

ChemTRAP提供高精度的内部腔体及相应配件(见图1),整体结构采用PTFE材质,并以内腔组装方式放置于水体中.采样器本体为空心圆柱结构,顶部内径略小于底部内径(底部内圈可作为内部组装的支撑结构).其内部从下而上放置有0.45  $\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜、多孔筛板(PE)、吸附剂填料、多孔筛板、0.45  $\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜和限位环.为便于采样器的组装,还配套了扳手套筒.水体通过采样器的暴露窗口与吸附剂接触,从而避免了人为或水生生物对目标污染物吸附过程的影响,减少了吸附误差.

### 1.2 采样器的原理

ChemTRAP是一种基于被动采样技术的设备,它利用待测目标物质在环境介质与接受相之间的浓度差,通过分子扩散或渗透原理使目标物质附着于吸附相,此过程中的环境介质为水相<sup>[10]</sup>.待测目标物质在吸附相上的富集过程可以根据吸附时间依次分为两个阶段(如图2):动力学阶段和平衡阶段.采样器的动力学过程主要受吸附相的性质决定.

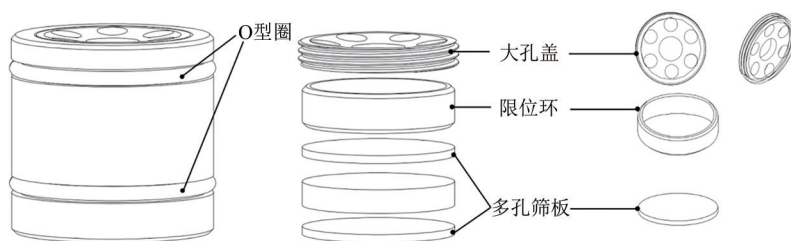


图1 ChemTRAP采样器分解图

Fig. 1 Decomposition of ChemTRAP sampler

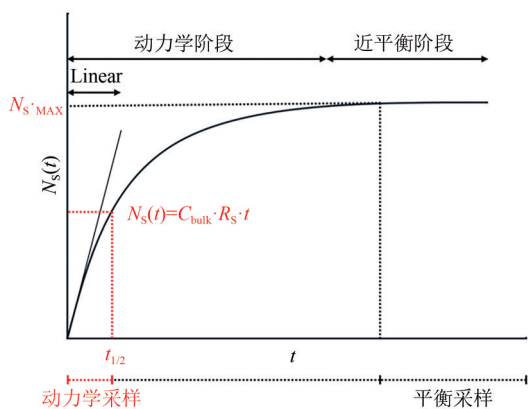


图2 被动采样器对分析物的吸附动力学

Fig. 2 Adsorption kinetic of analytes by passive samplers

此富集过程可通过一级动力学模型来描述<sup>[11]</sup>:

$$N_s(t) = C_{\text{bulk}} \cdot K_{\text{sw}} \cdot M_s \cdot [1 - \exp(-R_s \cdot t \cdot K_{\text{sw}}^{-1} \cdot M_s^{-1})], \quad (1)$$

式中:  $N_s(t)$  代表分析物在采样器中的质量随采样时间  $t$  的变化,  $\mu\text{g}$ ;  $C_{\text{bulk}}$  代表采样器收集的水体浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_{\text{sw}}$  代表目标污染物在吸附相与水相间的平衡分配系数;  $M_s$  代表接受相的质量,  $\mu\text{g}$ . 在动力学阶段初期, 吸附属于线性吸附, 其吸附时间小于或等于采样器达到平衡阶段时间的一半, 并且以采样速率 ( $R_s, \text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ) 为特征且保持不变. 在此期间, 待测目标物质从接受相至水相的解吸速率以可忽略不计, 接收相中累积目标物质的质量可以描述为:

$$N_s(t) = C_{\text{bulk}} \cdot R_s \cdot t. \quad (2)$$

经过换算变换后, 可以得到每一种污染物的采样速率:

$$R_s = \frac{N_s}{C_{\text{bulk}} \cdot t}. \quad (3)$$

对于水体时间加权平均浓度 ( $C_{\text{TWA}}$ ) 的估计, 需要在部署一定时间后, 根据上述计算所得的  $R_s (\text{L} \cdot \text{d}^{-1})$  再进行分析:

$$C_{\text{TWA}} = \frac{N_s}{R_s \cdot t}. \quad (4)$$

当接受相达到最大污染物吸附量时, 待测目标物质在接受相的吸附与解吸达到平衡阶段. 如果在

短时间内可以达到平衡, 则表明采样速率高或接受相的容量较低<sup>[12]</sup>.

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与仪器

双圈定性滤纸[通用电气生物科技(杭州)]; 微孔水系过滤膜(津腾 T-50.1L); 硝酸(优级纯, 国药集团化学试剂); 乙酸铵(优级纯, 上海阿拉丁生化科技); 锰、镉单元素标准溶液(浓度为  $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 国家有色金属及电子材料分析测试中心); Chelex-100 树脂(美国 Bio-Rad); 氯化钠(优级纯, 国药集团化学试剂); 实验用水为娃哈哈纯净水.

电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS (美国 Agilent 7900); 电子天平(瑞士梅特 Mettler Toledo ME204E); 蠕动泵(保定兰格恒流泵, BT100-1L).

### 2.2 ChemTRAP 的主动上样吸附实验

#### 2.2.1 采样整体装置

ChemTRAP 采样器配套完整的采样体系(见图3), 该体系的组装顺序由左至右依次为: 上样瓶连接至过滤适配器, 二者之间放置亲水筛板; ChemTRAP 采样器嵌套在过滤器和内置收集器之间, 收集器放置在固定支架上, 收集器下端通过蠕动管连接至蠕动泵, 再接入收集容器. 其中, ChemTRAP 采样器的组装应按照 1.1 节中的顺序进行.

本文研究的采样器以水体中的重金属离子为主要对象. Chelex-100 是一种以亚氨基二乙酸为官能团的螯合树脂, 能够选择性地螯合二价金属离子<sup>[13]</sup>. 因此, 选择 Chelex-100 树脂(200-400 目)作为 ChemTRAP 采样器的吸附填料, 用于测量天然水体中的痕量重金属. 后续的主被动采样操作流程均按照下述 2.2.2 中(4)吸附洗脱流程进行.

#### 2.2.2 吸附动力学实验

(1) 金属混标溶液及上样溶液的配制: 将锰、镉单元素标准溶液按照 1:1 体积比混合, 得到两种金

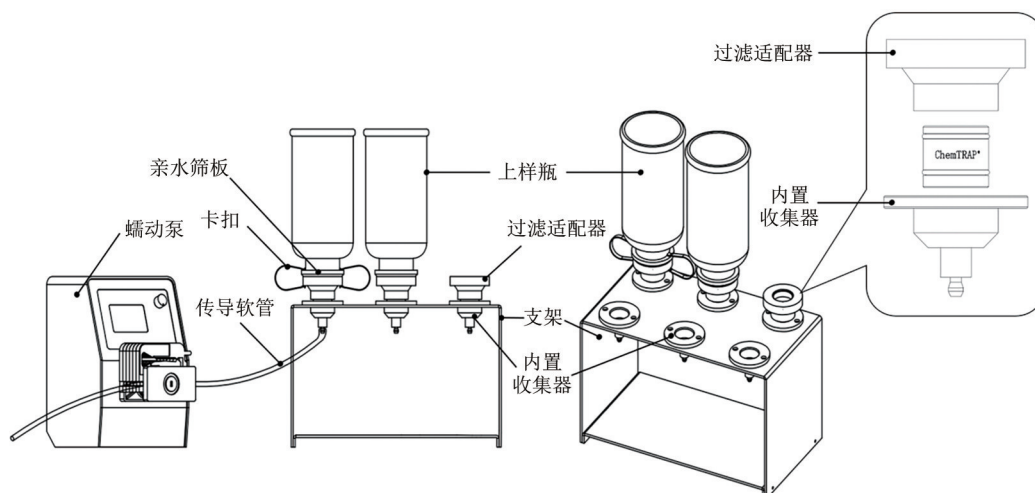


图3 ChemTRAP采样器的采样体系

Fig. 3 Sampling system of ChemTRAP sampler

属混标溶液(浓度为  $500 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),取  $10 \mu\text{L}$  混标,用纯净水稀释配至  $500 \text{ mL}$ ,得到浓度为  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的上样溶液.

(2)标准溶液的配制:使用上述(1)中配制的金属混标溶液,用  $2\% \text{ HNO}_3$  定容,并通过多级稀释得到  $1, 2, 5, 10, 20, 50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的系列浓度标准溶液.

(3)采样装置的组装:称取  $0.5 \text{ g} (\pm 0.0005 \text{ g})$  树脂 Chelex-100 于 4 个 ChemTRAP 采样器中,并按照 2.2.1 节的组装方式组装采样器及其配套装置.组装好的 ChemTRAP 采样器需先进行排气操作(在采样器上下两端安装特定收集器,上端放入纯水中,下端通过转接头连接注射器,缓慢推动注射器待注射器至吸入纯水后停止,然后将采样器取下放入纯水中以隔绝空气),以防止气泡产生导致吸附填料不能全面积络合金属离子,造成吸附不完全.

#### (4)吸附洗脱流程

Chelex-100 树脂吸附重金属的过程类似于 EDTA 的络合反应.其含有成对的亚氨基二乙酸酯离子螯合基团,其中羧基能够与二价金属离子形成离子键,亚氨基的氮原子与金属离子形成配位键.由于是螯合反应,pH 对其吸附金属离子的能力有很大影响<sup>[14]</sup>,当  $\text{pH} \leq 5$  时,二价重金属离子会强吸附于树脂上.因此,本文在吸附洗脱流程中选择  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$  溶液活化树脂,以保持树脂的弱酸环境,达到最佳的萃取条件;当  $\text{pH} \leq 1$  时,多数二价重金属离子不会吸附于树脂上.因此,本文在吸附洗脱流程中选择质量分数为  $5\%$  的  $\text{HNO}_3$  溶液来洗掉吸附于树脂上的重金属.

预处理:实验所用所有器材均需经过  $5\% \text{ HNO}_3$  和纯净水冲洗,以避免人为干扰因素.由于 Chelex-

100 树脂具有较强的螯合能力,生产过程中可能会引入其他重金属污染,因此在进行吸附洗脱流程前,可进一步使用  $5\% \text{ HNO}_3$  洗脱树脂上的金属杂质,然后开始按照以下流程萃取重金属离子.

1)活化:根据蠕动泵通道数量,设置 4 组平行 ChemTRAP 采样器进行多通道样品的富集与回收,每个上样瓶中加入  $10 \text{ mL } 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$  溶液.

2)上样:4 组平行试验组均加入  $50 \text{ mL}$  1)所述的上样溶液至上样瓶中,为防止滤膜破损,设置蠕动泵流速为  $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

3)拆膜:取下 ChemTRAP 采样器后,将采样器两端滤膜取出收集.

4)淋洗:4 组试验组中均加入  $10 \text{ mL}$  纯水至上样瓶中,设置蠕动泵流速为  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,开启后抽干.以上步骤抽出的液体均按废液处理.

5)洗脱:4 组试验组中均加入  $10 \text{ mL } 5\% \text{ HNO}_3$  至上样瓶中,设置蠕动泵流速为  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,开启后抽干以完成洗脱;然后用  $15 \text{ mL}$  离心管收集洗脱液.

(5)分析检测:按照相关测定参数,应用 ICP-MS 测定分离后洗脱液中重金属,并根据回收率计算公式,计算锰(Mn)、镉(Cd)的回收率.

### 2.3 ChemTRAP 的被动采样定量实验

被动采样技术可以通过测量采样器吸附相中的目标污染物浓度来估算水体中污染物浓度,并通过在与水体原位采样所得浓度进行比较,以验证 ChemTRAP 采样器的性能.

#### 2.3.1 采样器采样流速的确定

被动采样器通过建立采样器吸附相上的目标污染物质量与环境水体中目标污染物浓度之间的

关系,实现对目标污染物的采样速率( $R_s$ )的定量。通常,现场原位的定量分析需要考虑环境条件(如温度、水流流速等),这往往涉及较高的费用和较长的时间。本文通过实验室静态吸附来确定 ChemTRAP 采样器的采样速率( $R_s$ ),即在封闭体系中加入恒定分析物,在部署时间内获取采样器上吸附污染物的总量,并根据公式(3)计算采样速率,实验过程如下。

(1)共设置9组1 L密封蓝盖玻璃瓶,采样部署时间为14 d。其中1组为Blank(空白对照组),其余8组加标后浓度设置为 $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。为了模拟天然淡水的盐度,每瓶的盐度设置为0.05%(即 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl)。所有玻璃瓶放入温室中,保证温度达 $23\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,并每隔24 h摇晃瓶身,以保证溶液混合均匀。

(2)所有采样器在经过2.2.2节中的活化步骤后,统一横向放于蓝盖玻璃瓶中,每两个为一组。每隔两天取出一个玻璃瓶的采样器(即在第0、2、4、6、8、10、12、14天,其中第0天代表采样器放入10 min后取出),取出后的采样器均按照2.2.2节的吸附洗脱流程的3)-5)进行操作,并收集洗脱液以待测。

### 2.3.2 被动定量实验

$R_s$ 通过实验室静态吸附实验确定后,可以根据部署时间内采样器上污染物的吸附总量,利用公式(4)估算出水体污染物浓度。本文以南湖水体和实验室模拟的天然淡水作为环境本体,开展采样器的应用监测实验。

(1)考虑到南湖水杂质含量较多,在实施被动采样前,需先通过9 cm的双圈定性滤纸进行初滤,再分别使用 $0.45 \mu\text{m}$ 和 $0.2 \mu\text{m}$ 的微孔水系滤膜各过滤两遍。

(2)共设置两组5 L的收纳箱,采样部署时间为14 d,一组为过滤后的南湖水体,另一组为模拟的天然淡水。两组加标后的浓度均为 $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,并确保两组的温度以及模拟天然淡水组的盐度与2.3.1节的 $R_s$ 定量实验的条件相同。每组收纳箱中横向放入16个ChemTRAP采样器(确保分布均匀),按照每隔两天取两个采样器的频率开始被动采样(与2.3.1步骤(2)的采样时间相同)。每次取采样器后,均需搅拌水体以继续采样。取样及搅拌时,应避免引入金属制品。取出后的采样器均按照2.2.2节的吸附洗脱流程的3)-5)进行操作,并收集洗脱液以待测。

### 2.3.3 潜在吸附

收集2.3.2节中每次取样时两组吸附洗脱流程中拆模步骤使用的玻璃纤维滤膜,分组置于5%

$\text{HNO}_3$ 溶液中,超声处理20 min后,取滤液10 mL进行上机检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 主动上样回收率

通过考察目标污染物的主动吸附回收率,可以验证 ChemTRAP 采样器的基本性能。本文中,2.2.2节所述的采样器的动力学吸附实验与固相萃取(SPE)技术的原理一致。通过进行4组平行实验,使用 ChemTRAP 采样器回收体积为50 mL,浓度为 $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的Mn和Cd混合液中的重金属。采样器填料中吸附的重金属经由5%  $\text{HNO}_3$ 溶液洗脱,并使用ICP-OES进行检测分析,以检验采样器对重金属的回收率。相关研究结果见图4,结果显示Mn与Cd的回收率均在80%~110%之间,表明回收率较高,稳定性良好。

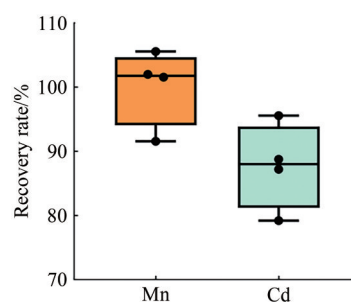


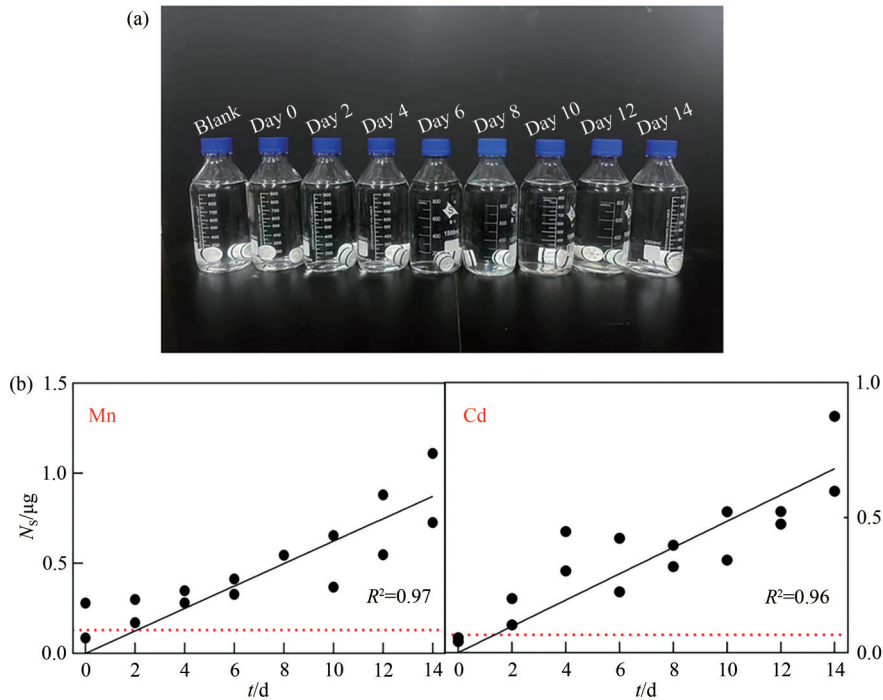
图4 两类目标元素回收率

Fig. 4 Recovery rates for two types of target elements

### 3.2 采样速率定量方法的可行性

在14 d的 $R_s$ 定量实验研究中,其可行性首先通过公式(3)确定采样速率,为避免各类环境因素对采样速率的影响,本文控制了盐度、温度和水流这三个变量。即在2.3.1节的定量实验中,对两种目标元素在ChemTRAP采样器( $n=2$ )上的吸附量进行线性回归,得到吸附污染物质量与部署时间的线性关系,据此线性关系可计算采样速率。如图5(b)所示,相关系数均在0.95以上,显示出明显的动力学线性吸附过程。采样速率的计算结果见表1。

图6中被动采样器( $n=2$ )上洗脱提取到的Mn与Cd呈线性吸收,符合图2的线性吸附阶段,且有良好的线性关系,即证明ChemTRAP采样器在定量方面的有效性及准确性。利用各元素求得的 $R_s$ 依据公式(4)可以得到 $C_{\text{TWA}}$ 。一般而言,原位取样浓度会出现峰值波动的情况,因此选择平均浓度与时间加权平均浓度作比较,以有效地评估 $R_s$ 定量实验方法的可行性。由图6,在南湖水的环境背景下,Mn和Cd的



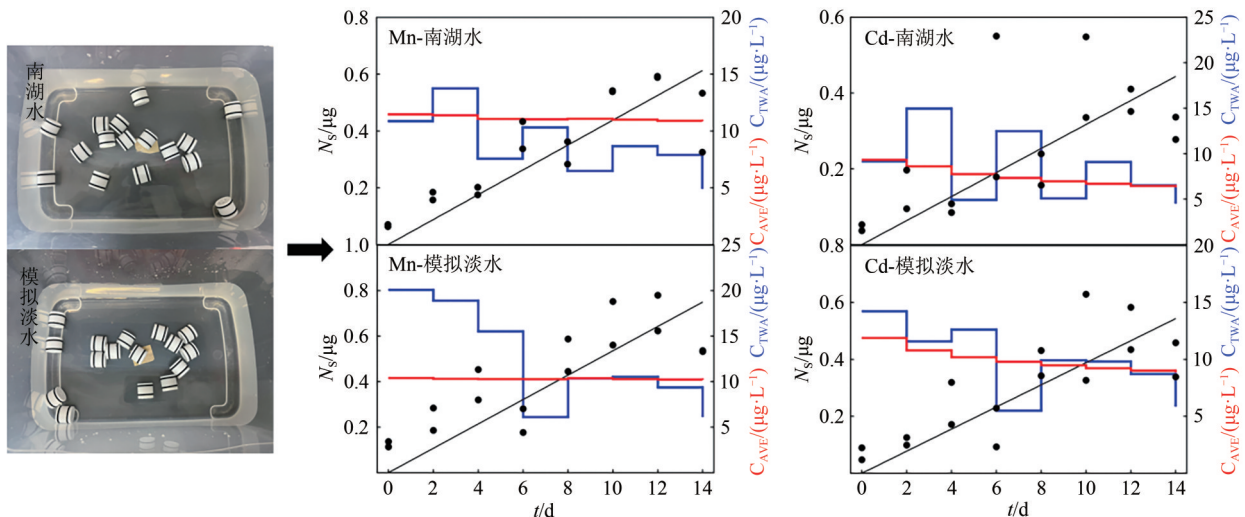
• 代表每次取样的两个平行采样器;黑色直线代表对吸附量进行线性拟合;红色虚线代表Blank.  
 (a)14 d 1 L密封蓝盖玻璃瓶吸附采样部署,每隔2 d取出采样器进行洗脱记录;(b)Mn与Cd的14 d吸附动力学  
 图5 采样器校准实验

Fig. 5 Sampler calibration experiments

表1 采样速率的计算与加标回收率

Tab. 1 Calculation of sampling rate and spiked recoveries

不同元素	相关指标				
	$K_{Mass}/(\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1})$	$C_{bulk}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_s/(\text{mL}\cdot\text{d}^{-1})$	加标回收率/%	RSD/%
Mn	0.06229	10	6.23	88.17	12.77
Cd	0.04866	10	4.87	78.55	3.28



$C_{AVE}$ —原位采样水体的平均浓度; $C_{TWA}$ —采样器测得的时间加权平均浓度.

图6 被动定量实验的布置及采样器部署吸附质量随时间的变化

Fig. 6 Arrangement of dynamic quantification experiments and sampler deployment of adsorbed mass over time

$C_{AVE}$ 与 $C_{TWA}$ 相接近;在模拟淡水的环境背景下,Mn在初期的 $C_{TWA}$ 略高于 $C_{AVE}$ ,实验室操作影响条件复杂,这可能是由于采样器引入了其他杂质污染,Cd的 $C_{AVE}$ 与 $C_{TWA}$ 相接近.总体而言,两种元素的 $C_{AVE}$ 与 $C_{TWA}$ 有一定的相关性,验证了 $R_s$ 定量实验方法的可行性.

### 3.3 其他吸附行为影响

膜的材质也会影响被动采样器的采样效果.玻璃纤维滤膜作为一种无机滤膜,因其具有高透气性与高过滤性,在环境监测中得到广泛应用<sup>[15]</sup>.因此,本文选用玻璃纤维滤膜作为被动采样器的过滤层,以保护填料免受水体其他杂质的污染.

在该探究实验中,将超声后的滤膜滤液中污染

物的质量与洗脱液中污染物的质量进行了比较.由图 7 可知:无论是南湖水背景还是模拟淡水背景,玻璃纤维滤膜上 Mn 的检出量都很少;而 Cd 在两个背景下的检出量占比相对较大.考虑到这可能是因为滤膜在生产过程中引入了污染.另外,南湖水背景下 Cd 的含量略高于模拟淡水背景含量的原因,可能与南湖水体中 Cd 的背景值偏高有关.

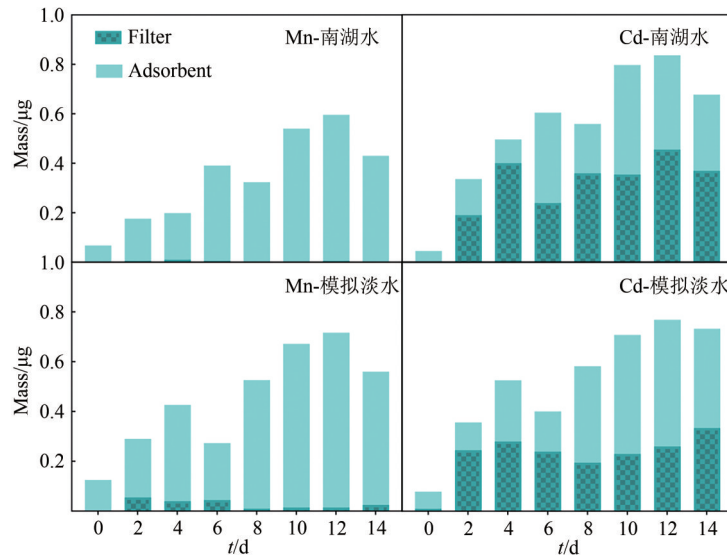


图 7 玻璃纤维膜上污染物质量与洗脱液污染物质量的比较

Fig. 7 Comparison of contaminant mass on glass fiber membranes with contaminant mass in eluates

### 3.4 质量控制和质量保证

#### 3.4.1 线性关系、检出限及定量限

在仪器稳定的工作状态下,对 2.2.2 节所配置的系列标准溶液进行测定.以待测元素的质量浓度为横坐标,响应值为纵坐标绘制标准曲线,并计算回归线性方程.按照实验分析步骤,连续测定 11 次空白试剂,以

3 倍的标准偏差作为仪器的检出限(LOD,  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),以 10 倍的标准偏差作为仪器的定量限(LOQ,  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )<sup>[16]</sup>.实验所测两种元素的线性关系详见表 2.结果显示:Mn 与 Cd 在标曲范围内线性关系良好,相关系数达到 0.9992~0.9998,定量限在 0.1~0.3  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间,能够满足采样器的水体痕量重金属的监测.

表 2 线性关系及检出限、定量限

Tab. 2 Linearity and limit of detection、limit of quantification

不同元素	相关指标				
	线性方程	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	相关系数 $R^2$	LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	LOQ/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
Mn	$Y=1.005X-0.062$	1~50	0.9998	0.092	0.307
Cd	$Y=0.990X+0.137$	1~50	0.9992	0.027	0.090

#### 3.4.2 方法空白

使用 1L 密封蓝盖玻璃瓶设置一组空白(Blank),溶液为纯水,横向放入两个平行采样器,与被动采样定量实验一同部署 14 d.在第 14 天,与取样的采样器一同取出,按照 2.2.2 节的吸附洗脱流程操作,收集洗脱液后待测.依据公式(4),以 6 倍时间加权平均浓度为该方法的空白(若部署时间为 7 d,则为 3 倍时间加权平均浓度),计算过程如下:

$$C_{TWA} = 6 \times \text{Mass}_{\text{blank}} / (R_s \times t), \quad (5)$$

由式(5)可得,纯水 Blank 组 Mn 的空白检出限为 8.9

$\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,Cd 的空白检出限为 5.8  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;这基本符合地表水环境质量标准(Environmental Quality Standards, EQS)的最低检出限(Mn 10  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , Cd 5  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),证明该方法能够满足各类天然水体的最低限度监测的要求.

#### 3.4.3 加标回收率与精密度

本文通过在南湖水体中进行加标实验来确定方法的准确性.通过对过滤后的南湖水体加入 100  $\mu\text{L}$  浓度为 1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准溶液(两种金属混标储备液),统一加标为浓度为 20  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的加标样品,随后使

用ICP-MS进行检测分析.详细数据见表1,Mn与Cd的加标回收率均较好,可达70%~80%,相对标准偏差均小于15%,满足检测要求.

## 4 结语

ChemTRAP采样器在水环境监测方面具有绿色环保的优势,可以用于水体时间加权平均浓度( $C_{TWA}$ )的定量监测,并且由于其低检测限,以及还可以对痕量污染物进行定性分析.在主动上样实验中,ChemTRAP采样器能够达到80~110%的污染物回收率;在被动采样实验中,对于采样速率的定量和动态平衡吸附均展现出良好的线性效果,采样速率可达 $4\sim 7\text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$ .同时,其方法加标回收率在78.55%~88.17%之间,相对标准偏差小于15%,符合实验监测条件,适用于开展水体污染物的吸附动态研究.另一方面,利用被动采样技术可以在一定程度上减少由于预浓缩引起的污染,并减少运输途中的损耗.此外,将采样器与其他生物检测技术相结合,可以很好地表征水体生态风险.与传统取样方法相比,ChemTRAP采样器具有良好的稳定性和更高的灵敏度.

然而,在本文中,ChemTRAP采样器的主动上样的条件仍处于探索阶段,需要进一步优化以提高回收率.目前,对ChemTRAP采样器的研究主要集中在重金属上,后续可以考虑扩展到多种不同类型污染物共同吸附的研究.同时,采样器在野外的应用也需进行更深入的探讨和研究.

### 参 考 文 献

- [1] 肖焱. 环境水质分析中重金属水质检测的重要性[J]. 环境与发展, 2020, 32(4): 148-149.
- [2] 付涛, 党浩铭, 梁海含, 等. 珠江口氮磷、重金属的分布及水环境安全评价[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2023, 42(2): 157-165.
- [3] NOVIC A J, O'BRIEN D S, KASERZON S L, et al. Monitoring herbicide concentrations and loads during a flood event: A comparison of grab sampling with passive sampling[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(7): 3880-3891.
- [4] BOOIJ K, ROBINSON C D, BURGESS R M, et al. Passive sampling in regulatory chemical monitoring of nonpolar organic compounds in the aquatic environment[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(1): 3-17.
- [5] HUCKINS J N, TUBERGEN M W, MANUWEERA G K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential [J]. Chemosphere, 1990, 20(5): 533-552.
- [6] PETTY J D, HUCKINS J N, ALVAREZ D A. Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water: US6478961[P]. 2002-11-12.
- [7] BENEŠ P, STEINNES E. *In situ* dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters[J]. Water Research, 1974, 8(11): 947-953.
- [8] DAVISON W, ZHANG H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels [J]. Nature, 1994, 367(6463): 546-548.
- [9] GREENWOOD R, MILLS G, VRANA B. Passive sampling techniques in environmental monitoring[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [10] VALENZUELA E F, MENEZES H C, CARDEAL Z L. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1054: 26-37.
- [11] VERHAGEN R, TSCHARKE B J, CLOKEY J, et al. Multisite calibration of a microporous polyethylene tube passive sampler for quantifying drugs in wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(19): 12922-12929.
- [12] MAYER P, TOLLS J, HERMENS J L, et al. Equilibrium sampling devices[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(9): 184A-191A.
- [13] KIPTOO J K, NGILA J C, SILAVWE N D. Evaluation of copper speciation in model solutions of humic acid by mini-columns packed with chelex-100 and new chelating agents: Application to speciation of selected heavy metals in environmental water samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1163-1167.
- [14] 周锦帆, 郁林美. Chelex 100树脂的性能及其应用[J]. 化学试剂, 1988, 10(4): 241-242, 245.
- [15] WITTMACK K, KECK L. Thermodesorption of aerosol matter on multiple filters of different materials for a more detailed evaluation of sampling artifacts [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(31): 5205-5215.
- [16] 孙明山. 检出限的分类与计算方法[J]. 现代化农业, 2012(3): 33-34.

(责编&校对 刘钊)