

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2025. 10. 021

# ICP-MS与AFS检测饮用水中汞元素的方法比对

同致庆, 强光辉, 李晶, 李鑫  
(西安市自来水有限公司, 陕西 西安 710000)

**摘要:** 饮用水中的汞污染对人体健康构成严重威胁,亟须建立准确可靠的检测方法。针对原子荧光光谱法(AFS)前处理流程复杂、易引入污染,以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定汞时存在记忆效应和不稳定性的弊端,通过优化实验条件并引入金溶液作为稳定剂,有效解决了汞的吸附和挥发问题。对两种方法检测饮用水中汞元素的性能进行了系统评估,结果表明:ICP-MS和AFS均展现出良好的线性相关性( $r \geq 0.999\ 5$ ),二者对汞的检出限分别为0.02和0.05  $\mu\text{g/L}$ ,加标回收率均在90%~100%,相对标准偏差(RSD)均在1.25%~4.55%,对标准质控样的测定值均在规定的标准值范围内。综合考虑,如果只测定汞元素,推荐采用AFS,因为其仪器操作简便、成本较低;而ICP-MS由于具有多元素同时检测的能力,更适用于需同时测定多种重金属元素的复杂样品。

**关键词:** 汞; 饮用水; 原子荧光光谱法; 电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2025)10-0132-05

## Comparison of Methods for Detecting Mercury in Drinking Water Using ICP-MS and AFS

TONG Zhi-qing, QIANG Guang-hui, LI Jing, LI Xin  
(Xi'an Water Supply Corporation Limited, Xi'an 710000, China)

**Abstract:** Mercury contamination in drinking water poses a significant threat to human health, necessitating the urgent development of accurate and reliable detection methods. For mercury determination, atomic fluorescence spectrometry (AFS) involves complex pretreatment procedures and is susceptible to contamination, while inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) exhibits limitations such as memory effects and instability. In this study, the issues of mercury adsorption and volatilization were effectively addressed by optimizing experimental conditions and introducing gold solution as a stabilizing agent. The performance of the two methods for detecting mercury in drinking water was systematically assessed and compared. Both ICP-MS and AFS demonstrated excellent linear correlations ( $r \geq 0.999\ 5$ ). The detection limits for mercury using these two methods were 0.02  $\mu\text{g/L}$  and 0.05  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The recovery ranged from 90% to 100%, with relative standard deviations (RSD) between 1.25% and 4.55%. The measured values of the standard quality control samples were all within the limits specified in the standard. After comprehensive consideration, if the determination is solely focused on mercury, AFS is recommended due to its ease of instrument operation and relatively low cost. On the other hand, ICP-MS is more appropriate for complex samples requiring the simultaneous detection of multiple heavy metal elements, as it possesses the capability to analyze multiple elements concurrently.

**Key words:** mercury; drinking water; atomic fluorescence spectrometry (AFS); inductively

## coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

汞是常温常压下唯一以液态形式存在的金属,常见于土壤、大气和水体中,对人体的消化系统、神经系统、皮肤组织和肾脏等均会造成不可逆的损害,如果长期食用被汞污染的食物,会出现头痛、头晕、记忆力明显减退、全身乏力等慢性汞中毒症状<sup>[1]</sup>。因此,开展饮用水中汞元素的准确检测对于环境监测和污染治理具有重要意义。

目前,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子荧光光谱法(AFS)是两种常用的饮用水中汞元素检测技术。其中,AFS发展时间较长,技术相对成熟,其以高灵敏度、低检出限和仪器操作简便等优点,在水体汞元素的测定中得到了广泛应用,但是该方法需使用多种试剂,前处理流程复杂,且易引入污染<sup>[2-3]</sup>;ICP-MS是将ICP的高温电离特性与四极杆质谱仪的灵敏快速扫描优点相结合而形成的一种测定液体试样中微量元素和同位素的新型分析方法,其凭借多元素同时检测、线性范围宽、准确度高、分析速度快等优点,在环境监测领域显示出较大潜力,但该方法运行成本相对较高。

鉴于ICP-MS和AFS在重金属检测方面各有优势,因此在饮用水汞元素的检测中二者常被进行比较。但汞的自身不稳定性及因吸附而产生的记忆效应问题,使得在采用ICP-MS测定汞元素的过程中遇到了挑战。按照现代检测技术高通量、全流程、自动化的要求,克服采用ICP-MS在实际检测汞元素时的劣势;通过实验室条件下的对比实验,评估AFS和ICP-MS两种方法检测饮用水中汞元素时的灵敏度、准确度、精密度和稳定性等性能指标;通过分析两种方法的检测结果,探讨二者在实际水样分析中的适用性和可行性,以期为饮用水中汞元素的检测提供科学、合理的技术选择。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

AFS-9230双通道原子荧光光度计;iCAP RQ ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪;Milli-Q超纯水处理系统。

汞元素标准溶液浓度为100 μg/mL;水中金标准物质浓度为1 000 mg/L;汞有证标准物质浓度分别为(8.21±0.75) μg/L和(1.64±0.19) μg/L;质谱

调谐液(Ba、Bi、Ce、Co、In、Li);混合内标溶液(Li、Sc、Ge、Y、Rh、In、Tb、Re、Bi),标准值为10.0 μg/mL;盐酸、硝酸、氢氧化钠、硼氢化钾均为优级纯;实验用水为电阻率18.2 MΩ·cm的超纯水。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 仪器条件

AFS:以5% HCl为载流、硼氢化钾-氢氧化钠混合液为还原剂,通过原子荧光光度计对溶液进行测定。仪器优化条件为负高压270 V,灯电流30 mA,载气流量400 mL/min,屏蔽器流量800 mL/min,原子化器高度8 mm,读数时间7 s,延迟时间0.5 s,采用峰面积进行测量。

ICP-MS:采用1 μg/L的质谱调谐液对仪器各项参数进行选择优化,通过ICP-MS对溶液进行测定。优化后的仪器参数见表1。

表1 优化后的ICP-MS仪器参数

Tab.1 Parameters of ICP-MS after optimized

项目	设定值	项目	设定值
射频功率/W	1 548.6	冷却气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	13.98
检测器电压/V	1 021	雾化气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	1.06
采样深度/mm	5	辅助气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.80
样品提升时间/s	90	重复测量次数/次	3
采样锥、截取锥	Ni锥	泵速/(r·min <sup>-1</sup> )	40
氧化物(CeO/Ce)/%	≤1.0	双电荷(Ce <sup>2+</sup> /Ce)/%	≤3.0
雾化室温度/℃	2.6	冷却循环水温度/℃	20

### 1.2.2 标准曲线绘制

AFS:准确量取10 μg/L的汞标准使用液0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL,分别置于100 mL容量瓶中,加入5 mL盐酸后使用纯水定容至刻度,可得到浓度分别为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/L的汞标准系列溶液。仪器开机预热1 h后,将上述配制好的溶液按照浓度由低到高顺序依次测定汞标准系列的原子荧光强度,以原子荧光强度为纵坐标、汞元素质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

ICP-MS:准确量取10 μg/L的汞标准使用液0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL,分别置于100 mL容量瓶中,加入1 mL硝酸和2 mL浓度为50 μg/L的金标准使用液,使用纯水定容至刻度,可得到浓度分别为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/L的汞标准系列溶液。仪器开机,点火运行后,采用质谱调谐

液调整仪器各项参数,当灵敏度、质量轴、双电荷、氧化物性能等指标达到测定要求时,对上述配制好的标准系列溶液进行测定,得出对应的强度值,绘制标准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验过程中的干扰及消除

在检测饮用水中汞元素时,采用ICP-MS和AFS都可能遇到一些干扰,可以通过不同的方法予以消除。AFS中的干扰主要包括物理干扰和化学干扰,前者可以通过优化仪器参数和使用适当的参比溶液来减少;后者可以通过改变溶液的化学条件(如pH)或使用适当的掩蔽剂来消除。ICP-MS中的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰,前者可以通过干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术等方法解决,后者可以通过内标法、仪器条件优化或标准加入法等措施消除。

#### 2.1.1 ICP-MS中硝酸的选择

硝酸作为ICP-MS中处理样品的溶剂,其选择尤为重要,纯度不足的硝酸会严重影响最终的测定结果。对国产和进口的3种优级纯硝酸进行了空白扫描实验,结果见图1。

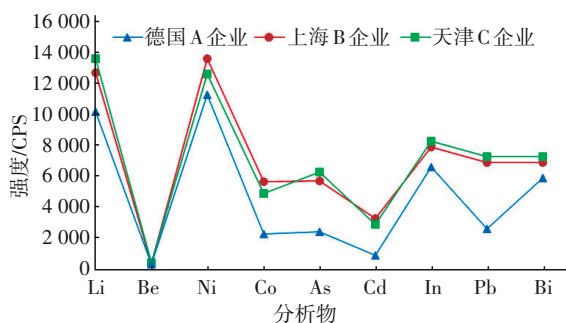


图1 不同生产企业的硝酸空白扫描结果

Fig.1 Blank scanning results of nitric acid from different manufacturers

由图1可知,硝酸的纯度严重影响空白样品中Co、As、Cd、Pb的强度,测定的德国A企业的硝酸中以上4种元素的强度较低,上海B企业和天津C企业的强度相差不大,所以在后续实验中选择德国A企业优级纯硝酸。

#### 2.1.2 ICP-MS中内标元素的选择

内标法是一种常用的校正技术,用于补偿在分析过程中可能出现的仪器漂移、基体效应和样品制备过程中的不均匀性等问题。在采用ICP-MS测定汞元素时,选择合适的内标元素对于提高分析的准

确性和精密度至关重要。经过多次实验,选取Bi作为测定汞元素的内标元素。

#### 2.1.3 ICP-MS记忆效应的消除

针对泵自身性质不稳定且记忆效应强的问题,研究<sup>[4]</sup>表明,在对汞元素进行分析检测时,可以使用金溶液作为清洗剂,这是因为金和汞可以形成稳定的金汞齐,这种络合物不仅能够提高汞在酸性介质中的溶解度,而且有助于减少汞的挥发,从而维持溶液的稳定性。因此当采用ICP-MS测汞时,使用50  $\mu\text{g/L}$ 的金溶液对仪器进行清洗,同时引入金汞比为2:1的金溶液作为稳定剂,能够明显提高结果的准确性和可靠性。

由于ICP-MS可以同时多种元素进行分析,该实验配制了汞元素与砷、铅、镉、硒等23种金属的混合标准溶液,对0.2、0.4、0.6、0.8、1.0  $\mu\text{g/L}$ 五个浓度点的单标和混标溶液分别进行测定(平行测定3次取平均值),结果见图2。通过对比测得的强度可知,不同配制方法对汞元素的测定并无影响。

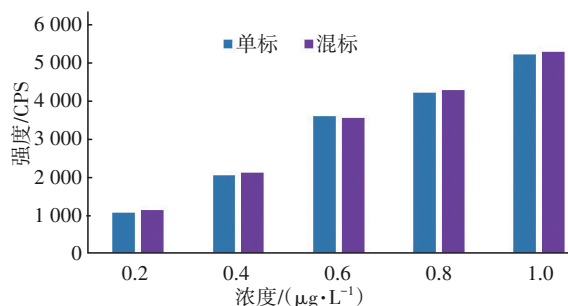


图2 不同汞标准溶液配制方法的影响

Fig.2 Influence of different preparation methods of mercury standard solution

### 2.2 ICP-MS和AFS的标准曲线和方法检出限

在各参数优化后的检测条件下,对ICP-MS和AFS测定的标准曲线、线性相关系数进行分析,结果见表2。可以看出,两种方法的相关系数 $r$ 均在0.9995以上,线性良好。

表2 ICP-MS和AFS测定的标准曲线

Tab.2 Standard curves determined by ICP-MS and AFS

方法	标准曲线	相关系数 $r$	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
ICP-MS	$Y=5\,353.865\,5X+28.000\,2$	0.999 6	0~1.0
AFS	$Y=1\,768.658\,1X-20.693\,3$	0.999 7	0~1.0

方法检出限(MDL)是指在特定实验方法下,目标分析物产生的信号值能以一定的置信度区别于

空白样品而被检测出来的最低浓度。光学分析法可以通过测量最小分析信号 $X_L$ 计算MDL,计算式如下:

$$X_L = \overline{X_b} + K \times S_b \tag{1}$$

$$MDL = \frac{X_L - \overline{X_b}}{S'} = \frac{3S_b}{S'} \tag{2}$$

式中: $X_L$ 为样品中可测量的最小分析信号; $\overline{X_b}$ 为空白多次测量平均值; $K$ 为根据一定置信水平确定的系数,当置信水平约90%时, $K=3$ ; $S_b$ 为空白多次测量的标准偏差; $S'$ 为方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。

为评估 $\overline{X_b}$ 和 $S_b$ ,空白测定次数应足够多,宜不少于20次。分别采用ICP-MS和AFS对21份空白样品进行测定,结果见表3。

表3 ICP-MS和AFS的空白样品测定值

Tab.3 Blank sample measured values of ICP-MS and AFS

序号	ICP-MS 强度/ CPS	AFS荧光 强度/a.u.	序号	ICP-MS 强度/ CPS	AFS荧光 强度/a.u.	序号	ICP-MS 强度/ CPS	AFS荧光 强度/a.u.
1	120.00	56.89	8	110.00	69.55	15	140.00	72.14
2	100.00	59.02	9	140.00	71.73	16	150.00	59.49
3	110.00	54.84	10	150.00	68.45	17	100.00	67.18
4	120.00	63.01	11	120.00	67.12	18	120.00	75.80
5	110.00	53.39	12	130.00	67.59	19	130.00	53.54
6	110.00	66.28	13	110.00	54.51	20	140.00	60.89
7	100.00	64.30	14	140.00	61.33	21	130.00	82.96

经计算,ICP-MS与AFS对汞元素的检出限分别为0.02和0.05 μg/L。

2.3 ICP-MS和AFS的精密度和准确度

2.3.1 精密度

测定结果的精密度常用标准偏差( $S$ )或相对标准偏差(RSD)表示,二者的计算如下:

$$S = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \tag{3}$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \tag{4}$$

式中: $n$ 为测定次数,该实验 $n=7$ ; $x_i$ 为某一测定结果, $i=1, \cdots, n$ ; $\bar{x}$ 为一组测定结果的平均值。

采用ICP-MS和AFS对汞元素高、中、低3种浓度的标准样品进行测定,分别计算两种方法的精密度,结果如表4所示。可知,两种方法的RSD均在1.25%~4.55%,精密度均能满足《生活饮用水卫生

标准》(GB 5749—2022),但相较而言,ICP-MS的精密度更优。

表4 ICP-MS和AFS的精密度

Tab.4 Precisions of ICP-MS and AFS

项目	AFS			ICP-MS		
测定值/ (μg·L <sup>-1</sup> )	1	0.10	0.40	0.83	0.10	0.40
	2	0.10	0.39	0.82	0.10	0.39
	3	0.10	0.39	0.83	0.10	0.41
	4	0.11	0.37	0.80	0.10	0.41
	5	0.10	0.39	0.80	0.10	0.40
	6	0.10	0.41	0.83	0.09	0.41
	7	0.11	0.37	0.84	0.10	0.40
标液浓度/(μg·L <sup>-1</sup> )	0.10	0.40	0.80	0.10	0.40	0.80
平均值/(μg·L <sup>-1</sup> )	0.11	0.39	0.82	0.10	0.40	0.80
S/(μg·L <sup>-1</sup> )	0.005	0.015	0.016	0.004	0.005	0.010
RSD/%	4.55	3.84	1.95	4.00	1.25	1.25

2.3.2 加标回收率

当以加标回收率评价准确度时,需向空白水样中加入一定量的标准溶液,然后进行实验,回收率的计算见下式:

$$P = \frac{\mu_a - \mu_b}{m} \times 100\% \tag{5}$$

式中: $P$ 为回收率; $\mu_a$ 为加标水样测定结果; $\mu_b$ 为原水样测定结果; $m$ 为加标浓度。

经计算,两种方法的空白样品加标回收率均在90%~100%(见表5),符合GB 5749—2022要求。

表5 ICP-MS和AFS测定的空白样品加标回收率

Tab.5 Recovery rates of black samples determined by ICP-MS and AFS

方法	空白测定 值/(μg·L <sup>-1</sup> )	加标量/ (μg·L <sup>-1</sup> )	测定均值/ (μg·L <sup>-1</sup> )	加标回收 率/%
ICP-MS	<0.02	0.10	0.10	90.0
		0.40	0.40	98.1
		0.80	0.80	99.3
AFS	<0.05	0.10	0.11	95.0
		0.40	0.39	91.2
		0.80	0.82	97.0

在检测过程中,因实际样品自身的基体干扰及前处理过程的影响,故需对实际样品的加标回收率进行测定。取地表水、出厂水、管网水3份样品,经前处理后分别进行3次平行测定,依据式(5)计算两种方法的加标回收率,结果见表6。可知,两种方法的加标回收率均在90%~100%,符合GB 5749—2022要求。



表 6 ICP-MS 和 AFS 测定的实际样品加标回收率  
Tab.6 Recovery rates of actual samples determined  
by ICP-MS and AFS

水样	AFS				ICP-MS			
	测定均值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		加标 量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标 回收 率/%	测定均值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		加标 量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标 回收 率/%
	加标 前	加标 后			加标 前	加标 后		
地表水	<0.05	0.11	0.10	95.0	0.03	0.12	0.10	90.0
出厂水	<0.05	0.39	0.40	91.2	0.02	0.41	0.40	97.5
管网水	<0.05	0.79	0.80	95.6	0.02	0.80	0.80	97.5

### 2.4 ICP-MS 和 AFS 测定标准质控样的结果对比

为进一步验证实验结果的准确性和可靠性,分别采用 ICP-MS 和 AFS 对稀释后的汞有证标准物质平行测定 3 次,结果见表 7。可知,两种方法的测定值均在规定的标准值范围内。

表 7 标准质控样的测定值  
Tab.7 Measured values of standard quality control  
samples  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

元素	标准样品 编号	标准值	测定均值	
			ICP-MS	AFS
Hg	202255	8.21±0.75	8.20	8.03
	202256	1.64±0.19	1.59	1.53

### 3 结语

① 通过在实验过程中加入金溶液解决采用 ICP-MS 测定汞元素时的记忆效应及不稳定性问题,且单标与混标配制对检测结果并无影响,实际操作中并没有增加较多工作量。

② 采用 ICP-MS 和 AFS 在测定饮用水中汞浓度时均展现出良好的线性相关性,方法检出限、精密度和准确度均能满足检测方法的要求。

③ ICP-MS 具有多元素同时检测的能力,且检测步骤更为简单、受到的干扰因素更少,虽然其维护、运行成本较高,但检测效率明显提高,契合了未来检测技术高通量、全流程和自动化的发展趋

势,为饮用水中汞元素的测定提供了科学合理的技术选择依据,对于优化检测流程、提高检测效率具有重要的实际意义。

④ 未来研究可以进一步探索两种方法在不同水体、不同浓度水平下的适用性,以及如何进一步提高检测的准确性、精密度和稳定性等。

### 参考文献:

- [1] 樊祥,庞昉,张继东,等.海产品中汞的快速检测研究[J].检验检疫学刊,2011,21(1):24-32.  
FAN Xiang, PANG Fang, ZHANG Jidong, *et al.* The study of rapid method for determination of mercury in seafoods [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2011,21(1):24-32(in Chinese).
- [2] 陈晓妹.氢化物发生原子荧光法测定水中痕量砷和汞[J].理化检验(化学分册),2003,39(2):83-84.  
CHEN Xiaomei. HG-AFS determination of trace amounts of arsenic and mercury in water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2003, 39(2): 83-84(in Chinese).
- [3] 封雷,蒲朝文,李恒,等.直接测汞仪测定食品中总汞含量及结果分析[J].食品与营养科学,2017,6(3):181-187.  
FENG Lei, PU Chaowen, LI Heng, *et al.* Determination of total mercury in food by direct mercury analyzer [J]. Food and Nutrition Science, 2017, 6(3): 181-187(in Chinese).
- [4] TAWFIK A S, GANJAR F, ENDANG C, *et al.* Analytical methods for mercury speciation, detection, and measurement in water, oil, and gas [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2020, 132(1):116016.

作者简介:同致庆(1989-),女,陕西韩城人,硕士,工程师,主要研究方向为分析化学。

E-mail:461636579@qq.com

收稿日期:2024-06-25

修回日期:2024-08-02

(编辑:沈靖怡)