

蛋白核小球藻富集结合 XRF 光谱测量的水体 重金属铬快速检测方法

汪颖^{1,2,3}, 甘婷婷^{2,3*}, 赵南京^{1,2,3**}, 殷高方^{2,3}, 谭小璇^{1,2,3}, 叶紫琪^{2,3,4}

¹中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;

²中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

³安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

⁴合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009

摘要 将蛋白核小球藻对重金属 Cr 的快速高效吸附特性与重金属现场快速检测的 X 射线荧光(XRF)光谱技术相结合, 通过蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 的富集, 实现了 XRF 光谱技术对水体重金属 Cr 的快速检测。研究表明:蛋白核小球藻对重金属 Cr 在 5 min 即可达到高效稳定的吸附, 吸附反应的最佳 pH 值范围为 6~8, 最佳蛋白核小球藻的质量浓度为 100 mg·L⁻¹; 在最佳吸附反应条件下, 采用抽滤-滤膜富集方式实现蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 的快速富集, 再进行 XRF 光谱测量, 当反应液富集量为 10 mL, XRF 信号累积时间为 2 min 时, 重金属 Cr 的 K α 特征谱峰净积分荧光强度与待测水体中 Cr 质量浓度间具有很好的线性关系, 相关系数 R^2 为 0.9967, 水体重金属 Cr 的方法检测限为 0.0299 mg·L⁻¹, 显著低于《地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》中规定的 II 类水中 Cr 的标准限值 0.05 mg·L⁻¹。采用该方法对安徽省合肥市匡河水样进行加标回收测试, 重金属 Cr 的回收率均在 90.00%~101.24% 范围内, 10 次重复测量的精密度为 1.59%~2.66%, 因此蛋白核小球藻富集与 XRF 光谱测量相结合的方法能够很好地实现实际水体重金属 Cr 的精准检测。

关键词 光谱学; 重金属; X 射线荧光; 铬; 快速检测; 藻富集

中图分类号 O657.34

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2430004

Rapid Detection Method of Heavy Metal Chromium in Water by Enrichment of *Chlorella Pyrenoidosa* and XRF Spectrometry

Wang Ying^{1,2,3}, Gan Tingting^{2,3*}, Zhao Nanjing^{1,2,3**}, Yin Gaofang^{2,3}, Tan Xiaoxuan^{1,2,3}, Ye Ziqi^{2,3,4}

¹School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

²Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;

³Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment of Anhui Province, Hefei 230031, Anhui, China;

⁴School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China

Abstract The rapid and efficient adsorption of heavy metal Cr by *Chlorella pyrenoidosa* is combined with X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy technology for rapid detection of heavy metals in the field. Rapid detection of heavy metal Cr in water is realized by XRF spectroscopy technology. The research shows that *Chlorella pyrenoidosa* can achieve high-efficient and stable adsorption for heavy metal Cr within 5 min, and the optimal pH value range of adsorption reaction is 6~8. The optimal mass concentration of *Chlorella pyrenoidosa* is 100 mg·L⁻¹. Under the optimal adsorption reaction condition, the rapid enrichment of heavy metal Cr in water by *Chlorella pyrenoidosa* is achieved by suction filtration-membrane enrichment, and then XRF spectrometry measurement is performed. When the enrichment volume of the reaction solution is 10 mL, and the XRF signal accumulation time is 2 min, there is a positive linear relationship between the net integral fluorescence intensity of the K α characteristic spectral peak of heavy metal Cr and the concentration of Cr in

收稿日期: 2022-09-16; 修回日期: 2022-10-12; 录用日期: 2022-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(61805254, 61875207)、安徽省科技重大专项项目(202003a07020007)

通信作者: *ttgan@aiofm.ac.cn; **njzhao@aiofm.ac.cn

water to be tested, and the correlation coefficient R^2 is 0.9967. The detection limit of the method for heavy metal Cr in water is $0.0299 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which is significantly lower than the standard limit of $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of Cr in Class II water stipulated in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838—2002). This method is used to test the recovery of water samples from the Kuanghe River in Hefei City, Anhui Province. The recovery rate of heavy metal Cr ranges from 90.00% to 101.24%, and the precision of 10 repeated measurements ranges from 1.59% to 2.66%. Therefore, the accurate detection of heavy metal Cr in actual water can be realized by the enrichment of *Chlorella pyrenoidosa* and XRF spectrometry.

Key words spectroscopy; heavy metal; X-ray fluorescence; chromium; rapid detection; algal enrichment

1 引言

近年来,随着我国工业及经济的快速发展,来自矿山开采、金属冶炼、电镀、化工、印染、制革、农药等涉重行业大量重金属污染物进入环境,带来了严重的重金属污染问题^[1-3]。水作为生命之源及环境污染物的最终受纳终端,水体重金属污染问题引起了人们的广泛关注^[4]。重金属铬(Cr)作为电镀、金属加工、制革等行业排放的主要重金属^[5],具有“致癌、致畸、致突变”等特点,因此进入水体的重金属Cr会对水生生物产生严重的毒性效应,进入人体内更会对人类健康构成严重威胁^[6],因此实现水体重金属Cr的快速检测对保障水生态环境及人类健康具有十分重要的现实意义。

重金属检测是重金属污染防治的关键环节,目前我国重金属检测仍以现场采样-实验室分析的方式为主,如电感耦合等离子体原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[7-9],这些方法虽然具有灵敏度高、准确性好等优点,但是所用仪器设备复杂昂贵,并需要专业人员操作,样品前处理过程也较为复杂费时,无法实现水体重金属的现场、快速、实时在线检测。相比之下,X射线荧光(XRF)光谱法具有检测速度快、无损测量、多种元素可同时测定、操作简便等优点,是环境重金属现场快速检测的有效技术手段^[10]。近年来,XRF光谱技术在土壤、大气、生物、食品等方面的重金属检测及合金检测中已得到广泛应用^[11-18],但该技术直接对水体的重金属进行检测时,水体会对X射线产生较强的吸收作用,导致光谱散射背景值较高、峰背比较低,方法灵敏性及检出限无法满足环境水体重金属的检测要求^[19]。

为了实现基于XRF光谱法的水体重金属检测,近年来发展了多种水体重金属的预富集方法用于辅助XRF光谱测量,如电化学沉积法、沉淀与共沉淀法、固相萃取法等^[20-24]。电化学沉积法通常需要精密的电化学设备,实际应用时有一定的限制,并且重复性较差;沉淀与共沉淀法往往需要多种沉淀剂才能实现水体多种重金属的同时富集,但多种重金属同时沉淀富集的实验条件又难以统一控制;固相萃取法中所用的活性炭、碳纳米管、石墨烯、树脂等固体吸附剂在使用前往往需要经过复杂的预处理过程,操作较为复杂费时。

近年来,以微藻为吸附剂的生物吸附法在含有重

金属的废水治理与修复方面得到广泛应用^[25-26],微藻由于具有细胞体积小、比表面积大的特点,在重金属吸附方面具有吸附速度快、吸附容量大、吸附效率高等优势,同时微藻种类繁多、容易获取、易于培养、环境友好,是一类比较理想的富集水体重金属的生物材料^[27]。因此,微藻对重金属的吸附为水体重金属XRF光谱法检测提供了新的富集手段。有鉴于此,本文以水体重金属Cr为分析对象,以淡水微藻中的蛋白核小球藻为吸附材料,研究了蛋白核小球藻富集水体重金属Cr的最佳吸附反应条件,在此基础上建立了基于蛋白核小球藻富集的水体重金属Cr的XRF光谱测量方法,并将该方法应用于实际水体样品重金属Cr的检测,检验所建立方法对实际水体重金属Cr检测的可行性,以期发展为水体重金属污染物现场快速监测技术提供参考。

2 实验部分

2.1 实验材料

本研究所用的蛋白核小球藻(FACHB-11)采购于中国科学院水生生物研究所淡水藻种库,藻种在无菌条件下接种于灭菌的BG11培养基中,并在温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 、光照强度为6600 lx、光暗比为12 h:12 h的培养箱中进行扩大培养,将培养3 d后的蛋白核小球藻用于重金属Cr的吸附实验研究。

重金属Cr标准溶液:重金属Cr来源于分析纯的硝酸铬 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (天津市津北精细化工有限公司),用AL104型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)准确称取一定量的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并用去离子水配制成体积为100 mL、质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{3+} 标准储备液;再取不同体积的质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{3+} 标准储备液用去离子水稀释,分别配制成不同质量浓度的 Cr^{3+} 标准工作液。

2.2 蛋白核小球藻对水体重金属Cr的吸附与富集

首先将蛋白核小球藻培养液进行抽滤以去除培养基,并将藻细胞快速转移至去离子水中,配制一定藻细胞质量浓度的悬浮液,以避免培养基影响藻细胞对重金属Cr的吸附过程。

将一定量的蛋白核小球藻悬浮液及一定体积的不同质量浓度的重金属Cr标准工作液分别加入到50 mL锥形瓶中,并用0.1 mg/L的HCl和NaOH溶液

将反应液 pH 值调至 7 后,将反应液转移至培养箱中,在转速为 100 r/min、温度为 25 °C 条件下反应 5 min 后,取 10 mL 反应液采用抽滤方式对重金属 Cr 进行富集,所用的对藻细胞及重金属 Cr 的承载富集滤膜为上海兴亚净化材料厂生产的混合纤维素脂膜(孔径为 0.22 μm),样品富集区域的直径为 1.56 cm。将富集后的薄试样转移到培养皿中自然风干,将抽滤后的滤液转移至 50 mL 离心管中。以等体积的去离子水代替蛋白核小球藻悬浮液与一定体积的不同质量浓度的重金属 Cr 标准工作液混合,配制相应的空白对照样。重复三次蛋白核小球藻对每个质量浓度重金属 Cr 的吸附反应及富集过程,相应的空白对照样也配制 3 个重复样。

采用 iCAP RQ 型电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS, Thermo Fisher Scientific, 美国)分别对每个质量浓度的重金属 Cr 水溶液吸附富集后滤液中剩余的 Cr 质量浓度及未经藻细胞吸附的空白对照样中 Cr 质量浓度进行测量,并根据式(1)计算蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率。

$$P = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: C_0 为未经蛋白核小球藻吸附的空白对照样品中重金属 Cr 的质量浓度,单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为蛋白核小球藻对重金属 Cr 富集后滤液中剩余的重金属 Cr 质量浓度,单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; P 为蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率,单位为 %。

2.3 富集样品的 XRF 光谱测量

采用能量色散 XRF 光谱仪对蛋白核小球藻富集后的重金属 Cr 薄试样进行 XRF 光谱测量,能量色散 XRF 光谱仪的激发源为 Amptek 公司生产的 Mini-X 射线管(靶材为 Ag 靶),探测器为 Amptek 公司生产的硅漂移探测器(SDD)。XRF 光谱测量过程中 X 射线管及探测器的相关参数设置如下:X 射线管的工作电压为 40 kV,工作电流为 20 μA;探测器的信号累积时间为 2 min,脉冲成型时间为 6.4 μs,增益为 47.47。采用 316 不锈钢板中的 Fe 元素 $K\alpha$ 特征谱峰和 Mo 元素 $K\alpha$ 特征谱峰对光谱的通道数与能量值进行校准,所测得的 XRF 光谱的通道数为 4096,对应的能量范围为 1~27.20 keV。

3 结果与讨论

3.1 蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 高效富集的吸附反应条件优选

3.1.1 吸附反应时间的选择

吸附反应时间通常是吸附剂对被吸附物吸附效率的重要影响因素,为了探究蛋白核小球藻是否对重金属 Cr 具有快速吸附特性,分析了在 5~60 min 范围内质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蛋白核小球藻对 $0.238 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水体重金属 Cr 的吸附效率随吸附反应

时间的变化规律,结果如图 1 所示。

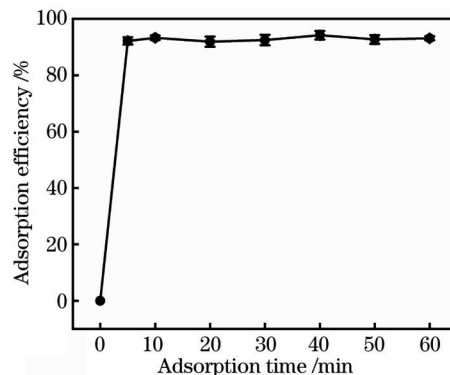


图 1 不同反应时间下蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率
Fig. 1 Adsorption efficiency of heavy metal Cr by *Chlorella pyrenoidosa* at different reaction time

研究表明,当吸附反应时间在 5 min 以内时,蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率快速增大,5 min 时吸附效率已高达 92.2%。当吸附反应时间从 5 min 增加到 60 min 时,蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率在 91.9%~94.2% 高值范围内轻微波动,说明当吸收时间达到 5 min 时,蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附已达到饱和状态。因此,5 min 为蛋白核小球藻对重金属 Cr 的最佳吸附反应时间。

3.1.2 反应液 pH 值的选择

反应液 pH 值的变化会影响藻细胞表面的官能团性质及藻活性,因此可能会对蛋白核小球藻吸附重金属 Cr 的性能有重要影响。本研究分析了分别以缓冲溶液(根据常用缓冲溶液配制表,不同缓冲溶液只能调节相应的 pH 值范围,本实验选用乙酸-乙酸钠缓冲溶液调节 3.5~5 的 pH 值范围,选用磷酸盐缓冲溶液调节 6~8 的 pH 值范围)及 0.1 mg/L 的 NaOH 和 HCl 两种方式调节 pH 情况下,质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蛋白核小球藻对 $0.238 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水体重金属 Cr 的吸附效率随反应液 pH 值的变化情况,结果如图 2 所示。

研究表明,在以乙酸-乙酸钠缓冲液、磷酸盐缓冲

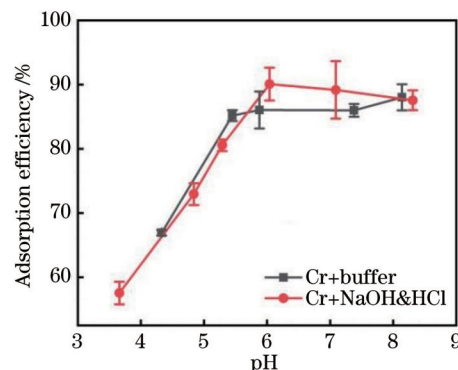


图 2 不同 pH 下蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率
Fig. 2 Adsorption efficiency of heavy metal Cr by *Chlorella pyrenoidosa* at different pH

溶液或 0.1 mg/L NaOH 和 HCl 两种方式调节反应液 pH 值的情况下,蛋白核小球藻对 Cr 的吸附效率随 pH 具有相同的变化规律:当 pH 值小于 6 时,吸附效率均随 pH 值的增加而快速增大;当 pH 值在 6~8 范围内时,吸附效率达到较高值并趋于稳定。综合来看,与用乙酸-乙酸钠缓冲液、磷酸盐缓冲溶液控制反应液 pH 值情况下的重金属 Cr 吸附效率相比,以 NaOH 和 HCl 控制反应液的 pH 值时相应的重金属 Cr 的吸附效率更高。因此,蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 富集的最佳反应液 pH 值为 NaOH 和 HCl 调节方式下的 6~8。

3.1.3 藻活性的影响研究

藻类作为一种生物吸附材料,其藻细胞具有一定的活性,为了验证不同活性下蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附性能是否发生变化,本研究采用温度影响藻细胞活性的方式,分析了不同温度处理下的蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 的吸附性能,不同温度处理下蛋

白核小球藻的活性及不同活性下蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率如图 3 所示。其中,叶绿素荧光参数中的 F_v/F_m 表示 PS II 反应中心内的最大光能转换效率,该指标在植物生理变化和逆境胁迫研究中具有重要意义,因此 F_v/F_m 可以用来表征藻细胞在受温度影响下的活性^[28]。

研究表明,温度对蛋白核小球藻的活性具有重要影响:当温度大于 20 °C 时,藻活性(F_v/F_m)随温度的升高而降低;当温度达到 80 °C 时,藻细胞已完全失活。从图 3(b)可以看出,即使蛋白核小球藻的活性发生明显变化,其对水体重金属 Cr 的吸附效率却较为稳定,而且即使藻细胞完全失活,其对重金属 Cr 的吸附效率依然保持在 90% 左右。由此可见,藻活性对蛋白核小球藻吸附水体重金属 Cr 的性能影响并不大,后续研究以正常培养状态下的藻细胞开展其对水体重金属 Cr 的吸附与富集研究。

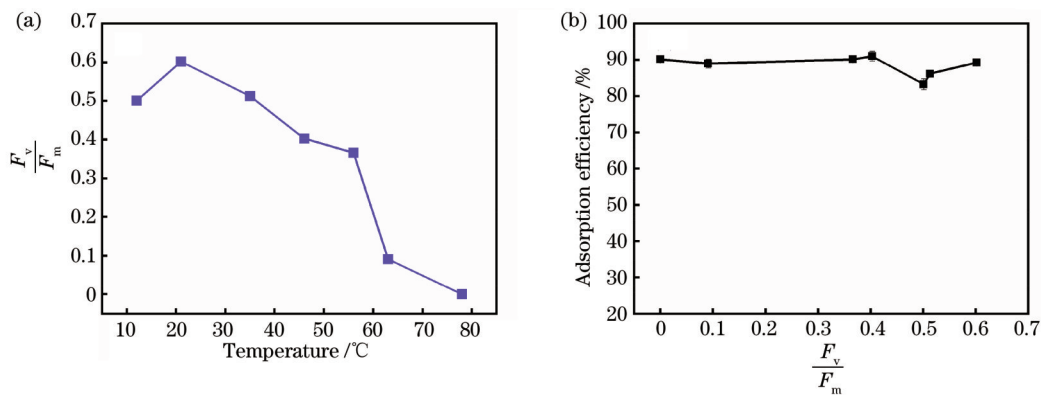


图 3 蛋白核小球藻的活性。(a)温度与蛋白核小球藻活性的关系;(b)蛋白核小球藻活性对重金属 Cr 吸附的影响

Fig. 3 Activity of *Chlorella pyrenoidosa*. (a) Relationship between temperature and activity of *Chlorella pyrenoidosa*; (b) effect of activity of *Chlorella pyrenoidosa* on adsorption of heavy metal Cr

3.1.4 藻细胞用量的选择研究

蛋白核小球藻作为一种生物吸附剂,其藻细胞的用量在一定程度上决定了吸附剂与重金属的结合方式^[16],因此选择合适的蛋白核小球藻藻细胞用量十分重要。

为了确定蛋白核小球藻富集水体重金属 Cr 过程中最佳的藻细胞用量,本研究在上述最佳吸附条件下,研究了当反应液中蛋白核小球藻的质量浓度分别为 10、50、100、300、500 mg·L⁻¹ 时,其对 0.1 mg·L⁻¹ 和 0.0125 mg·L⁻¹ 重金属 Cr 的吸附效率随藻细胞生物量的变化规律,结果如图 4 所示。

研究表明,蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 的吸附效率随小球藻质量浓度的增加呈先快速递增再趋于平稳的变化趋势。当反应液中蛋白核小球藻的质量浓度从 10 mg·L⁻¹ 增加到 50 mg·L⁻¹ 时:其对 0.0125 mg·L⁻¹ 重金属 Cr 的吸附效率从 55.5% (±4.67%) 增加到 80.55% (±4.97%),吸附效率增加了 45.14%;其对 0.1 mg·L⁻¹ 重金属 Cr 的吸附效率

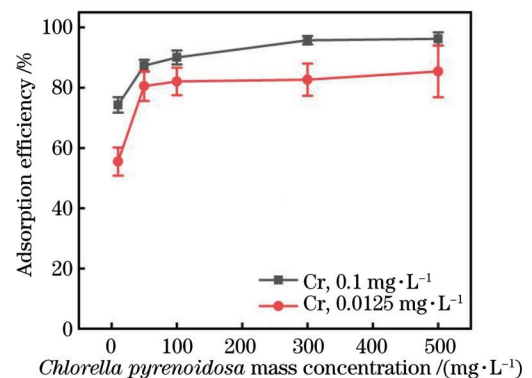


图 4 不同蛋白核小球藻质量浓度下重金属 Cr 的吸附效率
Fig. 4 Adsorption efficiencies of heavy metal Cr under different mass concentrations of *Chlorella pyrenoidosa*

从 74.28% (±2.57%) 增加到 87.3% (±1.95%), 吸附效率增加了 17.53%。当蛋白核小球藻的质量浓度从 50 mg·L⁻¹ 增加到 500 mg·L⁻¹ 时:其对 0.0125 mg·L⁻¹ 重金属 Cr 的吸附效率从 80.55% (±4.97%) 增加到 85.41% (±8.54%), 吸附效率仅

增加了 6.03%；其对 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 重金属 Cr 的吸附效率从 87.3% ($\pm 1.95\%$) 增加到 96.2% ($\pm 2.16\%$)，吸附效率也仅增加了 10.19%。综上，当藻细胞的质量浓度大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，质量浓度的继续增大并不会显著提高蛋白核小球藻对重金属 Cr 的吸附效率，因此考虑蛋白核小球藻既能够实现水体重金属 Cr 的高效吸附与富集，又能够减少藻细胞这一生物吸附剂的用量，确定 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为吸附反应液中最佳的藻细胞质量浓度。

以上研究表明，吸附反应时间为 5 min、吸附反应液 pH 值为 6~8、反应液中藻细胞质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 是蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 高效富集的最佳吸附反应条件。

3.2 蛋白核小球藻富集结合 XRF 光谱测量的水体重金属 Cr 定量检测

在上述最佳吸附反应条件下，采用 100 mg/L 蛋白核小球藻分别对质量浓度为 0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的重金属 Cr 溶液进行吸附，在反应 5 min 后取 10 mL 反应液进行抽滤富集，此时蛋白核小球藻对不同质量浓度重金属 Cr 的吸附效率如图 5 所示。研究表明， 100 mg/L 蛋白核小球藻对 $0.05 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重金属 Cr 的吸附效率都在 90% 以上且极为接近，蛋白核小球藻对同一质量浓度重金属 Cr 的吸附过程具有很高的稳定性，相对标准偏差 (RSD) 为 0.05%~0.93%。

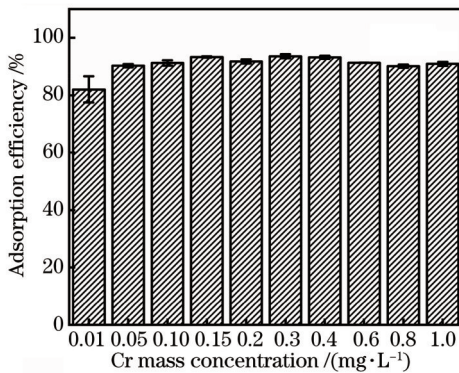


图 5 蛋白核小球藻对不同质量浓度重金属 Cr 的吸附情况
Fig. 5 Adsorption of *Chlorella pyrenoidosa* to different concentrations of heavy metal Cr

100 mg/L 蛋白核小球藻对初始质量浓度分别为 0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的重金属 Cr 进行富集，并对富集后重金属 Cr 薄试样进行 XRF 光谱测量，当样品富集量为 10 mL、富集样品区域直径为 1.56 cm、荧光信号累积时间为 2 min 时，相应富集样品中重金属 Cr 的 $K\alpha$ (5.41 keV) 特征光谱如图 6 所示。可以看出，重金属 Cr 的 $K\alpha$ 特征谱峰呈高斯分布，且重金属 Cr 标准溶液中 Cr 的初始质量浓度越高，相应富集样品的 Cr $K\alpha$ 特征谱峰强度越大。

以 5.28~5.55 keV 能量范围内重金属 Cr $K\alpha$ 特征

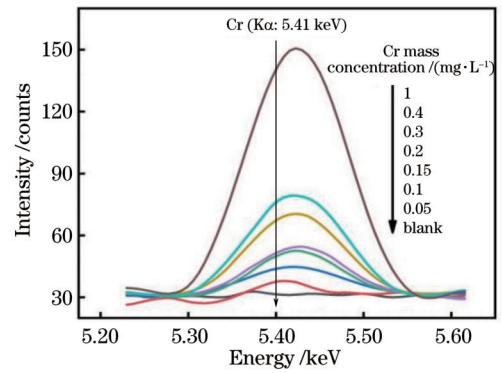


图 6 不同质量浓度重金属 Cr 被蛋白核小球藻富集后的特征 XRF 光谱

Fig. 6 Characteristic XRF spectra of different mass concentrations of heavy metal Cr enriched by *Chlorella pyrenoidosa*

谱峰的净积分荧光强度与反应液中重金属 Cr 的初始质量浓度进行线性拟合，结果如图 7 所示。可以看到，当水体重金属 Cr 的初始质量浓度在 0.05~1.0 mg/L 范围内，重金属 Cr $K\alpha$ 特征谱峰的净积分荧光强度 (F) 与反应液中重金属 Cr 的初始质量浓度 (C) 具有非常好的线性关系，线性方程为 $F=2355.2C-25.319$ ，线性相关系数 R^2 为 0.9967。对不存在重金属 Cr 的空白藻悬浮液进行抽滤形成的空白薄试样，并在相同条件下对该空白薄试样进行 10 次 XRF 光谱测量，重金属 Cr $K\alpha$ 特征谱峰所在的 5.28~5.55 keV 能量范围总积分荧光强度的标准偏差为 23.46，根据检测限 (η_{LOD}) 的计算公式 $\eta_{\text{LOD}}=3 \cdot S_0/a$ (S_0 为空白样品多次测量的标准偏差， a 为校准曲线的斜率)，该方法对水体重金属 Cr 的检测限为 $0.0299 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，低于我国《地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)》中规定的 II 类水中 Cr 的标准限值 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此该方法能够满足于地表水中 II 类及以上类型水体中重金属 Cr 的定量检测要求。

3.3 实际水样 Cr 的定量检测

为了进一步验证所建立的蛋白核小球藻富集与

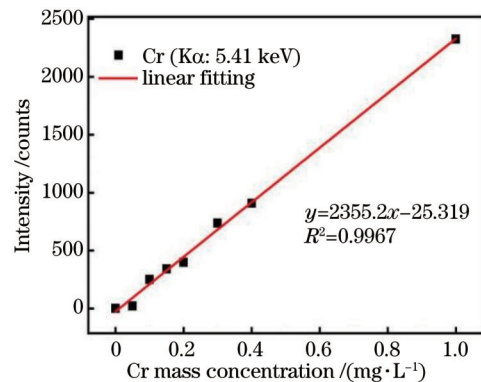


图 7 Cr 的 $K\alpha$ 特征谱线积分荧光强度随 Cr 质量浓度变化的校正曲线

Fig. 7 Calibration curve of $K\alpha$ characteristic line integral fluorescence intensity of Cr versus Cr mass concentration

XRF 光谱测量相结合的方法是否适用于实际水样重金属 Cr 的定量检测,采集安徽省合肥市匡河路与怀宁路交汇处的匡河水体,经实验室过滤去除杂质及难溶物后,采用标准加入法向实际水样(实际水样重金属 Cr 质量浓度为 0.0007 mg/L)中分别加入一定量的重金属 Cr 标准溶液,使得水样中重金属 Cr 的质量浓度分别为 0.03 、 0.04 、 0.05 、 0.1 、 0.15 、 0.25 mg/L ,采用同样吸附实验条件及富集过程完成实际水样中重金属 Cr 的富

集,并对富集后的薄试样进行 XRF 光谱测量,不同初始质量浓度的重金属 Cr 水样所对应的 XRF 光谱如图 8(a) 所示。可以看出,在蛋白核小球藻富集后,只有重金属 Cr 的 $K\alpha$ 谱峰位置处的特征峰强度会随实际水样中 Cr 初始质量浓度的变化而变化,而其他位置处的谱峰强度并没有发生明显的改变。提取图 8(a) 中重金属 Cr 的 $K\alpha$ 特征谱峰,如图 8(b) 所示,可看出实际水样中重金属 Cr 的初始质量浓度越高,Cr 的特征峰强度越大。

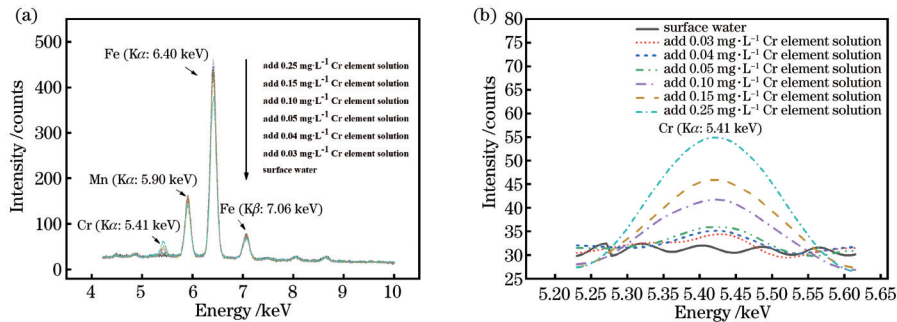


图 8 地表水水样加标回收实验中 XRF 光谱的变化情况。(a) 主要谱线; (b) Cr 的 $K\alpha$ 特征谱线

Fig. 8 Variation of XRF spectra in surface water sample addition and recovery experiment. (a) Main spectral lines; (b) $K\alpha$ characteristic lines of Cr

采用所建立的定量分析方法根据 Cr 特征谱峰强度计算重金属 Cr 的初始质量浓度,与实际水样重金属 Cr 的真实质量浓度相比,加标回收率分别为 100.67% 、 97.75% 、 90.00% 、 97.00% 、 99.20% 、 101.24% ,每个水样重复富集及 XRF 光谱重复测量

10 次,结果的相对标准偏差均在 $1.59\% \sim 2.66\%$ 范围内(表 1)。因此,所建立的蛋白核小球藻富集与 XRF 光谱测量相结合的方法适用于实际水样重金属 Cr 的定量分析与检测,且该方法具有较高的精密度和很好的准确性。

表 1 地表水实际水样加标回收测试结果

Table 1 Test results of standard addition and recovery of actual surface water samples

Sample	Initial mass concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mass concentration of surface water / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mass concentration detected by XRF / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	XRF recovery / %	XRF RSD / %
1	0.03	0.0007	0.0302	100.67	2.28
2	0.04		0.0391	97.75	1.86
3	0.05		0.045	90.00	1.91
4	0.10		0.097	97.00	1.59
5	0.15		0.1488	99.20	2.66
6	0.25		0.2531	101.24	2.24

4 结 论

淡水微藻中的蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 具有快速高效吸附的特性,在 5 min 即可达到最大的吸附效率,相应反应溶液的最佳 pH 值为 $6 \sim 8$,且蛋白核小球藻的最佳初始质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在最佳吸附条件下,对于初始质量浓度为 $0.05 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重金属 Cr 水溶液,采用抽滤-滤膜富集的方式实现了蛋白核小球藻对水体重金属 Cr 的富集,当反应液富集量为 10 mL 、样品富集区域直径为 1.56 cm 时,富集后薄膜样品 XRF 光谱中 Cr 的 $K\alpha$ 特征谱峰强度与水

体中 Cr 的初始质量浓度间具有非常好的线性关系,基于此建立了蛋白核小球藻富集与 XRF 光谱测量相结合的水体重金属 Cr 的测量方法,该方法的检出限为 $0.0299 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,明显低于我国《地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)》中规定的 II 类水中 Cr 的标准限值 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法成功应用于合肥市匡河实际水样中重金属 Cr 的定量检测,通过加标回收实验,重金属 Cr 的回收率均在 $90\% \sim 101.24\%$ 范围内,进一步验证了所建立的方法能够准确用于实际水体中重金属 Cr 的检测。该方法为发展水体重金属现场快速检测技术提供了重要的参考。

参 考 文 献

- [1] Kumar V, Parihar R D, Sharma A, et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: a meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124364.
- [2] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 690-700.
- [3] 张恒, 周自强, 赵海燕, 等. 青奥会前后南京 PM_{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2016, 37(1): 28-34.
- Zhang H, Zhou Z Q, Zhao H Y, et al. Pollution level and health risk assessment of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} in Nanjing before and after the youth Olympic games[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(1): 28-34.
- [4] Prasad S, Saluja R, Joshi V, et al. Heavy metal pollution in surface water of the Upper Ganga River, India: human health risk assessment[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(11): 742.
- [5] Li H X, Li Y R, Lee M K, et al. Spatiotemporal analysis of heavy metal water pollution in transitional China[J]. *Sustainability*, 2015, 7(7): 9067-9087.
- [6] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [7] Kurup P, Sullivan C, Hannagan R, et al. A review of technologies for characterization of heavy metal contaminants[J]. *Indian Geotechnical Journal*, 2017, 47(4): 421-436.
- [8] Aragay G, Pons J, Merkoçi A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3433-3458.
- [9] 孙博思, 赵丽娇, 任婷, 等. 水环境中重金属检测方法研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(7): 157-162, 174.
- Sun B S, Zhao L J, Ren T, et al. Progress on detection methods of heavy metals in water environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(7): 157-162, 174.
- [10] Weindorf D C, Bakr N, Zhu Y D. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications[M]//*Advances in agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 1-45.
- [11] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 等. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 826-829.
- Han P, Wang J H, Lu A X, et al. Analysis of heavy metal in soil with portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 826-829.
- [12] Osán J, Meirer F, Groma V, et al. Speciation of copper and zinc in size-fractionated atmospheric particulate matter using total reflection mode X-ray absorption near-edge structure spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65(12): 1008-1013.
- [13] 牛洁, 张文翔, 张虎才, 等. 基于 XRF 连续扫描的云南抚仙湖沉积物元素特征及环境意义[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(7): 2223-2227.
- Niu J, Zhang W X, Zhang H C, et al. The characteristics of geochemical elements in Fuxian Lake sediments and its environmental significance based on XRF core scanning[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(7): 2223-2227.
- [14] Borba W F, Silvério da Silva J L, Cunha Kemerich P D, et al. Analysis of chemical features of a soil used as landfill: using the X-ray fluorescence (XRF) technique[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(6): 1-12.
- [15] 郭琦, 姜红, 杨金硕, 等. X 射线荧光光谱结合深度学习算法可视化检验食品包装纸[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(4): 0434001.
- Guo Q, Jiang H, Yang J J, et al. Visual inspection of food packaging paper by X-ray fluorescence spectroscopy combined with deep learning algorithm[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(4): 0434001.
- [16] 陈颖, 张灿, 肖春艳, 等. 基于 GWO-SVR 的土壤镉元素含量含水率校正预测模型研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(10): 1030002.
- Chen Y, Zhang C, Xiao C Y, et al. Study on prediction model of soil cadmium content moisture content correction based on GWO-SVR[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(10): 1030002.
- [17] 付钧泽, 姜红, 李意, 等. XRF 结合化学计量学检验香烟烟灰物证[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(6): 0630003.
- Fu J Z, Jiang H, Li Y, et al. Examination of cigarette ash evidence by XRF combined with chemometrics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(6): 0630003.
- [18] 陈壮, 姜红, 郝丁成, 等. 基于 K-means 和簇内误差平方和的塑料快递包装袋 X 射线荧光光谱检验[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(11): 1130001.
- Chen Z, Jiang H, Hao D C, et al. X-ray fluorescence spectral inspection of plastic express packaging bags based on K-means and within-cluster sum of squared errors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(11): 1130001.
- [19] 甘婷婷, 张玉钧, 赵南京, 等. 薄膜法 X 射线荧光光谱对重金属铬元素检测研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(7): 0730001.
- Gan T T, Zhang Y J, Zhao N J, et al. Study of thin-film method X-ray fluorescence spectroscopy for detecting heavy metal chromium element[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(7): 0730001.
- [20] Kocot K, Leardi R, Walczak B, et al. Determination and speciation of trace and ultratrace selenium ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid adsorbent in dispersive micro-solid phase extraction[J]. *Talanta*, 2015, 134: 360-365.
- [21] Sanyal K, Chappa S, Pathak N, et al. Trace element determinations in uranium by Total reflection X-Ray

- Fluorescence spectrometry using a newly developed polymer resin for major matrix separation[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2018, 150: 18-25.
- [22] 甘婷婷, 赵南京, 殷高方, 等. 水体中铬、镉和铅的 X 射线荧光光谱同时快速分析方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(6): 1912-1918.
- Gan T T, Zhao N J, Yin G F, et al. Study on simultaneous and rapid analysis method of X-ray fluorescence spectrum for determination of chromium, cadmium and lead in water[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1912-1918.
- [23] Safwat S M, Matta M E. Adsorption of urea onto granular activated alumina: a comparative study with granular activated carbon[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(12): 1699-1709.
- [24] Chen S H, Li Y X, Li P H, et al. Electrochemical spectral methods for trace detection of heavy metals: a review[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 106: 139-150.
- [25] Lin Z Y, Li J, Luan Y N, et al. Application of algae for heavy metal adsorption: a 20-year meta-analysis[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 190: 110089.
- [26] Kumar K S, Dahms H U, Won E J, et al. Microalgae: a promising tool for heavy metal remediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 113: 329-352.
- [27] Ubando A T, Africa A D M, Maniquiz-Redillas M C, et al. Microalgal biosorption of heavy metals: a comprehensive bibliometric review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123431.
- [28] 陈敏, 殷高方, 赵南京, 等. 水质生物毒性测量中藻类光合荧光参数与初始生物量的关系[J]. *光子学报*, 2022, 51(5): 0517001.
- Chen M, Yin G F, Zhao N J, et al. Relationship between photosynthetic fluorescence parameters of algae and the initial biomass in the measurement of water quality biological toxicity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(5): 0517001.