

# 内部萃取电喷雾电离质谱技术 快速检测饮用水中的铅

李 慧, 余振东, 厉 婷, 宋丽丽, 徐加泉

(东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013)

**摘要:**重金属铅排放造成的水资源污染长期受到高度关注, 监测水中铅含量对于保障饮水安全具有重要意义。本文基于内部萃取电喷雾电离质谱(iEESI-MS)技术, 发展了一种快速检测饮用水中铅含量的方法。首先, 将水样滴加在聚四氟乙烯滤膜上烘干, 然后用邻菲罗啉(Phen)溶液对滤膜上的铅进行在线络合萃取, 质谱仪实时检测。结果表明, 在 $Pb^{2+}$ 浓度低至 $1 \mu g/L$ 时, 仍可获得明显的质谱信号; 在 $1\sim 500 \mu g/L$ 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数( $R^2$ )为 $99.4\%$ , 加标回收率为 $117\%$ 。该方法具有检测速度快、灵敏度高、准确性好等优点。此外, 在获得 Phen-Pb 络合物信号的同时, 还能观察到阴离子(如 $NO_2^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )以及有机组分的质谱信号, 表现出高通量的优势, 有望用于水中多指标的同时检测。

**关键词:**饮用水; 内部萃取电喷雾电离质谱(iEESI-MS); 铅; 快速检测; 高通量

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2023)02-0277-09

doi: 10.7538/zpxb.2022.0195

## Rapid Detection of Lead in Drinking Water by Internal Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry

LI Hui, YU Zhen-dong, LI Ting, SONG Li-li, XU Jia-quan

(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,

East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Lead is a toxic heavy metal with widespread industrial using. The pollution of water resources caused by lead emissions has been highly concerned for a long time. Monitoring the concentration of lead in drinking water is of great significance for preventing its deleterious effects on human health. The main methods for determination of lead in water include graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), flame atomic absorption spectrometry (FAAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), anodic stripping voltammetry (ASV), dithizone spectrophotometry and so on. These methods generally need cumbersome pre-treatments of samples and have the disadvantages of time consuming, large amount of reagents, high energy consumption, and high risk of environmental pollu-

tion, which are hard to satisfy the increasing requirements of rapid detection. Although the emerging biosensor technology has the advantages of fast reaction speed and low detection limit, it cannot cope with the presence of multiple ions, and its application of practical samples still needs a further exploration. At present, the rapid analysis of metal ions can also be achieved by using organic mass spectrometry. Based on some previous researches, a method of internal extractive electrospray ionization mass spectrometry (iEESI-MS) was developed for rapid determination of lead in drinking water in this study. Firstly, a drop of 50  $\mu\text{L}$  water sample was dropped onto the polytetrafluoroethylene filter membrane and then sent into an oven at 100  $^{\circ}\text{C}$  for 15 min until the water completely evaporated. *o*-Phenanthroline (Phen) solution was selected as a complexing agent to extract lead on the dry filter membrane, and the Phen-Pb complexes were analyzed in real time by mass spectrometer. The results indicated that the concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  can be detected as low as 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Meanwhile, the calibration curve had a good linear relationship between the intensity of mass spectrum peaks and the concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  in the range of 1-500  $\mu\text{g}/\text{L}$  with the correlation coefficient ( $R^2$ ) of 99.4%, and the recovery was 117%. This fully demonstrates that the method has the advantages of fast detection, high sensitivity and good accuracy. Following this example, other metal ions in water can be further analyzed. In addition, when signals of Phen-Pb complexes were obtained, the signals of anions (such as  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and organic components in the mass spectrum could also be observed synchronously, showing the outstanding advantage of high throughput. In a word, this method has great potential to be used for implementing the simultaneous detection of multiple indicators in water.

**Key words:** drinking water; internal extractive electrospray ionization mass spectrometry (iEESI-MS); lead; rapid analysis; high throughput

铅(Pb)是地球上最丰富的天然物质之一,具有熔点低、延展性高、导电性差、耐腐蚀性强等特性<sup>[1-2]</sup>,广泛用于工业生产、农业活动和日常生活中,涉及采矿、冶炼、焊接、蓄电池制造、子弹和弹药制造、建筑施工、农田施肥、汽油燃烧等诸多应用场景<sup>[3-4]</sup>,已成为国民经济中最重要的基本金属之一。但铅是一种有毒的重金属,化学性质稳定,不可降解。由于工业化规模的扩大,位于河流附近的工厂废水排放量增加,导致铅在水体中的含量增加<sup>[5]</sup>。同时,使用受污染的水进行农业灌溉、大量施用农药化肥、植物吸收受污染的大气等直接或间接原因造成的土壤污染也会导致地下水资源的污染<sup>[6-7]</sup>。受污染水源中的铅经由食物链进入人体后,会在血液中流通,大部分以稳定形态沉积于骨骼、牙齿等部位<sup>[8]</sup>,即使浓度很低也可能会损害人的脑部及神经系统<sup>[9-10]</sup>、肾脏<sup>[11-12]</sup>、骨骼<sup>[13]</sup>、生殖系统<sup>[14-15]</sup>等,情况严重时

导致死亡。虽然世界各国对铅的限量要求逐渐严格<sup>[16-19]</sup>,其污染已得到相对控制,但防治是长期性的。有效预防铅毒害,保障饮水安全,对水体中的铅进行监测是最重要的步骤之一,因此亟需开发准确、快速的微量铅检测方法。

目前,水体中铅的常用检测方法有石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法<sup>[20-21]</sup>、火焰原子吸收光谱(FAAS)法<sup>[22-23]</sup>、原子荧光(AFS)法<sup>[24-25]</sup>、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法<sup>[26-27]</sup>、阳极溶出伏安(ASV)法<sup>[28]</sup>、双硫脲分光光度法<sup>[29]</sup>等。其中,有些方法由于自身特性存在一些固有的缺点,如AAS法基体干扰较严重;AFS法易受散射光干扰;ICP-MS法的仪器和测试成本较高;双硫脲分光光度法难以准确控制最佳的pH值范围<sup>[30]</sup>。更重要的是,这些方法普遍需要对样品进行前处理,耗时长、试剂用量大、能耗高、环境污染风险较大、操作过程繁琐,不利

于快速检测。近年来出现了构建功能材料(如荧光探针、DNA 酶、纳米凝胶等)对水中铅离子进行检测的生物传感技术<sup>[31]</sup>,具有反应速度快、检测限低等优点,但无法应对多种离子同时存在的情况<sup>[32]</sup>,并且发展时间短,在实际检测中的应用还有待考量。

随着电离技术的发展,采用有机质谱也可实现金属离子的快速分析。本课题组已在合金样品、机油、矿样、土壤中的金属元素分析方面开展了一系列工作<sup>[33-36]</sup>,将以前期研究为基础,采用铅作为水样中的代表性重金属离子进行分析。将水样滴加在聚四氟乙烯滤膜上制成整体样品,采用内部萃取电喷雾电离质谱(iEESI-MS)技术,通过络合反应,将滤膜上的金属离子在线转化为金属有机络合物进行检测,以达到对水样中金属组分高灵敏、快速分析的目的。同时,基于有机质谱的高通量和定性能力,实现水样中阴离子及有机组分的检测,希望为相关研究提供丰富的信息,以满足多样化的分析需求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

LTQ-XL 线性离子阱质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品,配有 Xcalibur 数据处理系统;DHG-9078A 电热恒温干燥箱:上海精宏实验设备有限公司产品;LSP01-2A 实验室微量注射泵:保定兰格恒流泵有限公司产品;一次性针式过滤器、聚四氟乙烯(Teflon)滤膜:镇江赛谱仪器科技有限公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

醋酸铅、邻菲罗啉(Phen):分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;甲醇:色谱纯,德国 Merck 公司产品;超纯水:由美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Nanopure 超纯水系统制得,电阻率 18.2 MΩ·cm。

### 1.3 实验条件

**1.3.1 溶液配制** 称取适量的醋酸铅粉末,用超纯水配制成  $Pb^{2+}$  浓度分别为 1、50、100、300、500  $\mu\text{g/L}$  的系列溶液,备用。

称取适量的邻菲罗啉粉末,分别用超纯水、超纯水-甲醇(1:1,V/V)和甲醇配制成 5 mg/L 的溶液,备用。

**1.3.2 质谱条件** 正离子模式,质量扫描范围  $m/z$  50~500,离子源电压 3 kV,离子传输管温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,毛细管电压 20 V,透镜电压 90 V,喷雾气(氮气)压力 0.6 MPa,串联质谱碰撞诱导解离(CID)能量 35%,其他参数由系统自动优化产生。

### 1.4 实验过程

**1.4.1 试样制备** 取 1 片 Teflon 滤膜(直径 8 mm),滴加 50  $\mu\text{L}$  待测溶液,于 100  $^{\circ}\text{C}$  干燥 15 min 至水分完全散失,溶液中的待测物将残留在滤膜上,示于图 1a。可同时平行制备多个滤膜,平均单个试样的制备时间不超过 3 min。

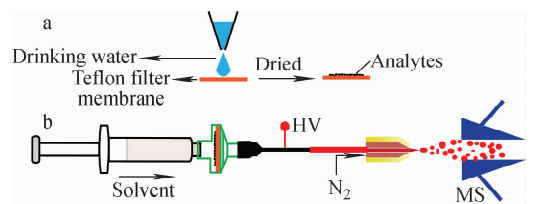


图 1 样品制备(a)及质谱分析过程(b)示意图

Fig. 1 Schematic illustrations of sample preparation (a) and analysis process by mass spectrometry (b)

**1.4.2 内部萃取电喷雾电离质谱分析** 内部萃取电喷雾电离质谱装置示于图 1b。首先,将吸附有待测物的 Teflon 滤膜装入过滤器中,然后用注射器吸取配制好的邻菲罗啉溶液,插入过滤器进液端,将注射器针头插入过滤器出口,并用毛细管连接气动雾化装置,注射泵进样,流速设置为 5  $\mu\text{L}/\text{min}$ 。在泵推作用下,邻菲罗啉溶液缓慢浸润滤膜,与待测物充分络合,朝着质谱进样口方向移动。在氮气辅助下,气动雾化装置尖端形成电喷雾,经过溶剂挥发和库仑爆炸形成待测物离子,供质谱检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 邻菲罗啉-铅络合物溶液的定性分析

与传统分析技术(如 ICP-MS、AAS)仅能获得水样中金属元素的含量信息不同,本工作所发展的 iEESI-MS 方法采用有机质谱进行金属离子检测,不仅可以检测金属离子,还可以基于有机质谱的软电离性能和结构解析性能检测水样中的阴离子和有机物,实现 1 次分析便可

获取水样中多个指标信息。而且,通过将溶液滴在滤膜上可实现样品中待测物的富集,有利于提高检测灵敏度。

为考察 iEESI-MS 法对水中  $\text{Pb}^{2+}$  的定性检测性能,配制了  $500 \mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  与  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的络合物,采用图 1b 装置进行检测,滤头中放置空白滤膜,结果示于图 2。金属有机络合物的一级质谱图示于图 2a,通过分子质量和同位素丰度比,可以初步确定  $m/z$  181、284、374、464 分别为  $[\text{Phen}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{Pb}^{208}+2\text{Phen}]^{2+}$ 、 $[\text{Pb}^{208}+3\text{Phen}]^{2+}$ 、 $[\text{Pb}^{208}+4\text{Phen}]^{2+}$ 。由于络合物离子中  $m/z$  284 的信号强度最高,对其进行碰撞诱导解离(CID),结果示于图 2b。母离子  $m/z$  284 的特征碎片离子主要有  $m/z$  180、181、194、203、387、388,相应的离子分别为  $[\text{Phen}]^+$ 、 $[\text{Phen}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{Phen}+\text{Pb}^{208}]^{2+}$ 、 $[\text{Phen}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{Phen}+\text{Pb}^{208}-\text{H}]^+$  和  $[\text{Pb}^{208}+\text{Phen}]^+$ ,进一步确定  $m/z$  284 为  $[\text{Pb}^{208}+2\text{Phen}]^+$ 。由于特征碎片离子  $m/z$  180  $[\text{Phen}]^+$  的信号最强,选其作为 Pb-Phen 络合物的定量离子,在分析过程中进行实时监测。基于 Phen 与金属离子络合的策略,同样可实现水中其他金属离子的分析,如 Fe、Cu、Zn 等<sup>[33]</sup>。

从  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶解度、 $\text{Pb}^{2+}$  与 Phen 络合稳定性、电喷雾效果等方面综合考虑,本实验分别采用含  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$  ( $1:1, \text{V/V}$ )、 $\text{CH}_3\text{OH}$  等 3 种试剂作为萃取剂。取  $50 \mu\text{L}$   $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  滴加在 Teflon 滤膜上,制备待测样品,考察不同萃取剂的分析效果,结果示于图 3。以含  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的  $\text{H}_2\text{O}$  溶液作为萃取剂,得到的  $m/z$  180  $[\text{Phen}]^+$  选择离子流图(EIC)示于图 3a。可以看出,  $0\sim 5$

min 为装置的死体积,  $5\sim 17 \text{ min}$  为  $m/z$  180  $[\text{Phen}]^+$  信号,  $17 \text{ min}$  后信号趋于平稳。图 3a 中  $5\sim 17 \text{ min}$  的平均信号(由 Xcalibur 软件直接给出)示于图 3b,这一区间( $12 \text{ min}$ )内,  $m/z$  180 平均强度( $I_{\text{平}}$ )为 993。在此基础上,将平均强度乘以时间( $12 \text{ min}$ )定义为这一区间  $m/z$  180 的总信号强度( $I_{\text{总}}$ ),即 11 916,并将该强度作为定量依据。图 3c、3d 和图 3e、3f 分别为以含  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$  ( $1:1, \text{V/V}$ ) 溶液和含  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液作为萃取剂的  $m/z$  180  $[\text{Phen}]^+$  EIC 图和质谱图,相应的  $I_{\text{总}}$  分别为 927 和 6 846。综上,含  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的水溶液是 3 种萃取剂中效果最好的,这可能是因为水对  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  的溶解度最好,而且 Phen 与  $\text{Pb}^{2+}$  在水中能形成更稳定的络合物,而络合物的稳定性与其质谱信号强度正相关<sup>[33]</sup>。因此,本实验选取含  $5 \text{ mg/L}$  Phen 的水溶液作为萃取剂。

为进一步证明该方法在阴离子分析方面的性能,选取国家标准<sup>[19]</sup>中规定的几种重要阴离子,如  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  进行分析,实验中阴离子浓度均为  $20 \mu\text{g/L}$  (低于国家规定值),结果示于图 4。可以观察到明显的阴离子信号,包括  $^{35}\text{Cl}^-$  ( $m/z$  35)、 $^{37}\text{Cl}^-$  ( $m/z$  37)、 $\text{NO}_2^-$  ( $m/z$  46)、 $\text{SO}_4^{2-}$  ( $m/z$  48)、 $\text{NO}_3^-$  ( $m/z$  62),表明该方法可用于高灵敏地检测饮用水中常见的阴离子。此外,水体中的有机物含量也是评估水质的重要指标,如双酚 A、硝基苯、丙烯酸、乐果等。本课题组前期研究表明,该方法可实现溶液中有机组分的检测,如血液中的蛋白质、尿液中的羟基多环芳烃、牛奶中的抗生素等<sup>[37]</sup>。

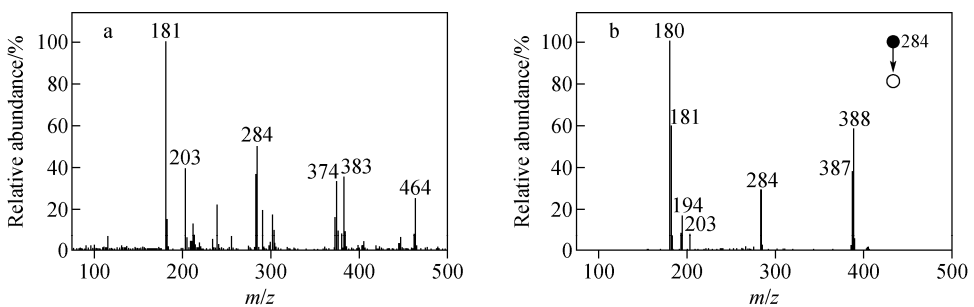
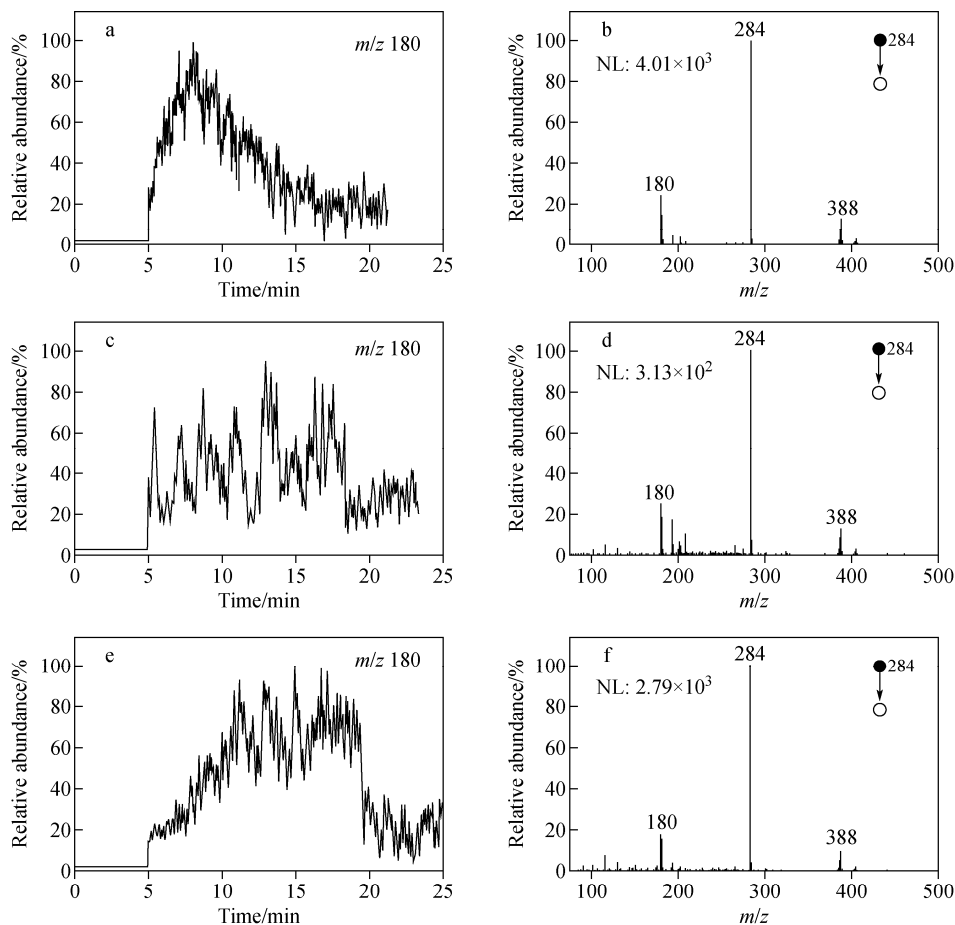


图 2 Pb-Phen 络合物的一级质谱图(a)以及  $m/z$  284 的二级质谱图(b)  
Fig. 2 Mass spectrum of Pb-Phen complexes (a) and  $\text{MS}^2$  spectrum of  $m/z$  284 (b)



注:a. 以含 5 mg/L Phen 的  $H_2O$  溶液为萃取剂获得的  $m/z$  180 EIC 图;b. 图 a 中 5~17 min 内的平均质谱信号;c. 以含 5 mg/L Phen 的  $H_2O-CH_3OH$  溶液 (1:1, V/V) 为萃取剂获得的  $m/z$  180 EIC 图;d. 图 c 中 5~18 min 内的平均质谱信号;e. 以含 5 mg/L Phen 的  $CH_3OH$  溶液为萃取剂获得的  $m/z$  180 EIC 图;f. 图 e 中 5~19 min 内的平均质谱信号

图 3 不同萃取剂分析结果对比

Fig. 3 Comparison of analytical results of different eluents

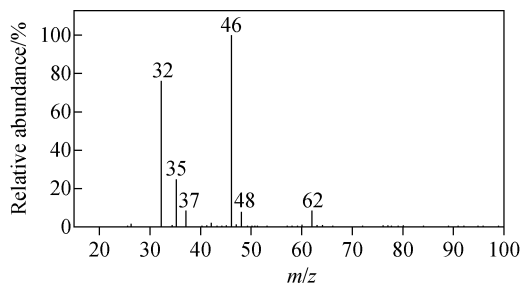


图 4 几种典型阴离子的一级质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of several anions

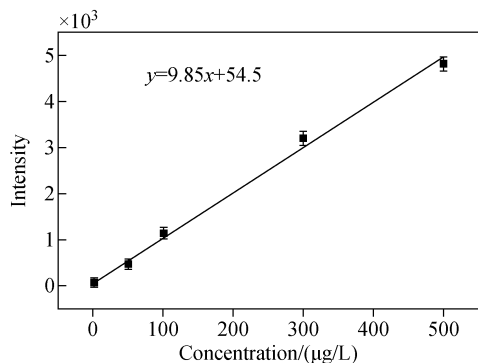
## 2.2 邻菲罗啉-铅络合物溶液的定量分析

为进一步考察 iEESI-MS 在  $Pb^{2+}$  分析中的定量性能,制备了一系列不同浓度的  $Pb^{2+}$  溶液 (1、50、100、300、500  $\mu g/L$ ),按照 1.4 节方法分析。采用含 5 mg/L Phen 的水溶液作为萃

取剂,以 5  $\mu L/min$  进行在线提取,以  $m/z$  284 的特征碎片离子  $m/z$  180 作为定量离子,基于定量离子的质谱信号强度 ( $I_{总}$ ) 与离子浓度绘制标准曲线,结果示于图 5。可以看出,在 1~500  $\mu g/L$  浓度范围内,该方法具有良好的线性关系,相关系数 ( $R^2$ ) 为 99.4%,检出限可低至 0.5  $\mu g/L$ ,远低于国家标准<sup>[19]</sup>中规定的  $Pb \leq 10 \mu g/L$  限量要求。

## 2.3 实际样品分析

本实验采集 10 mL 生活用水 (即水龙头流出的自来水),采用 0.22  $\mu m$  水性滤头过滤水中微小颗粒,将其平均分成 2 份,向其中 1 份样品中加入  $Pb(CH_3COO)_2$ ,使  $Pb^{2+}$  浓度为 5  $\mu g/L$ ,按照 1.4 节方法进行分析,结果示于图 6。对于未加标样品,从  $m/z$  180 的 EIC 图

图5  $Pb^{2+}$  的标准曲线Fig. 5 Calibration curve of  $Pb^{2+}$ 

(图 6a)可以看出,在 5 min 后出现了  $m/z$  180 信号,并快速增至最高,然后缓慢降低,7 min 后信号基本降为基线,表明滤纸上沉积的铅组分在 2 min 内萃取完全。5~7 min 内的平均质谱信号示于图 6b,  $m/z$  180 的平均信号为 37.4,其在 2 min 内的总信号强度为 74.9,根据图 5 标准曲线可计算出样品中铅含量,结果列于表 1。在自来水样品中检出  $2.1 \mu\text{g/L } Pb^{2+}$ ,表明该水质符合国家标准( $Pb \leq 10 \mu\text{g/L}$ );在另 1 份加标样品中检出  $7.9 \mu\text{g/L } Pb^{2+}$ ,通过计算可得回收率为 117%,表明该方法对低浓

度  $Pb^{2+}$  样品具有较好的检测结果。

此外,在负离子模式下,采用 iEESI-MS 法在  $m/z$  15~100 范围内全扫描,分析自来水样品中的阴离子,结果示于图 7。5~8 min 内的平均质谱信号示于图 7a,从图中可以推测该自来水样品中可能含有  $Cl^-$  ( $m/z$  35)、 $NO_2^-$  ( $m/z$  46)、 $HCO_3^-$  ( $m/z$  61)、 $NO_3^-$  ( $m/z$  62) 等。图 7b~7i 为图 7a 中典型质谱信号的 EIC 图,各离子均在 5 min 后开始出现质谱信号,并快速增至最高,然后缓慢降低,但是不同离子的 EIC 图具有明显差异。采用与  $Pb^{2+}$  分析相似的策略,可以根据不同阴离子的 EIC 图和相应的平均质谱信号计算不同阴离子的总离子强度,然后通过标准曲线计算水中阴离子含量。需要注意的是,分析阴离子时采用的是一级全扫描模式,所以在信号归属方面需要结合同位素峰和 EIC 图进行综合分析。例如,对于  $m/z$  35,如果同时存在  $m/z$  37,且两者比值约为 3:1,则可确定该信号为  $Cl^-$ 。同时,通过 EIC 图可以发现,6 min 后信号基本稳定,但并未降至基线,表明 6 min 后的信号主要来源于环境。因此,该方法在分析水中阴离子方面具有一定的可行性,但仍需要综合分析多方面因素。

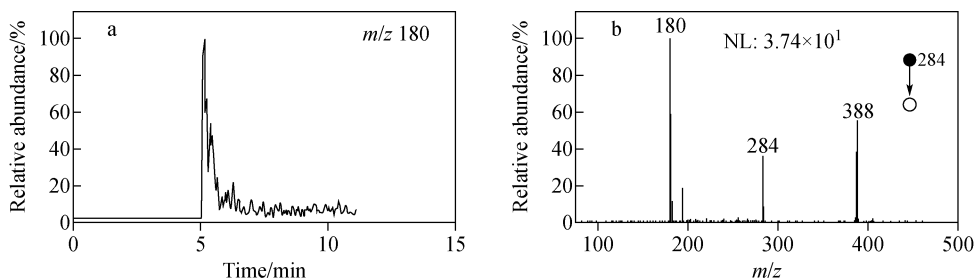
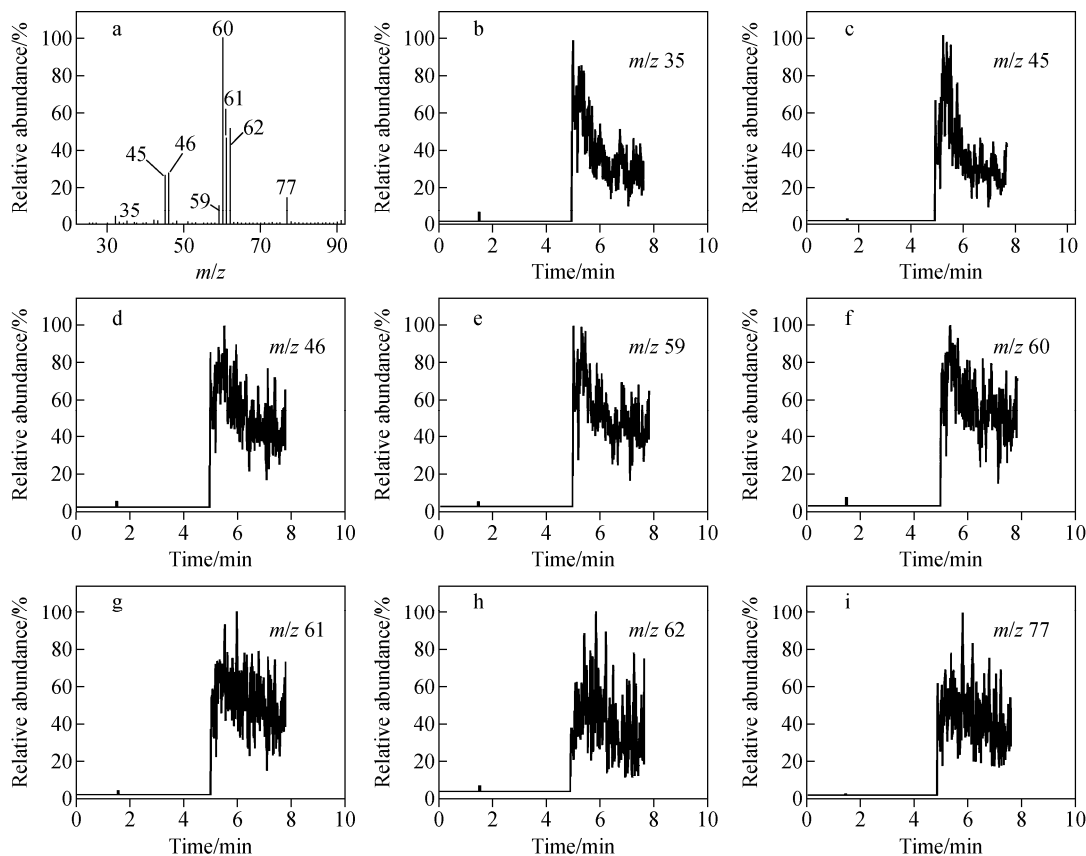
注:a.  $m/z$  180 的 EIC 图;b. 图 a 中 5~7 min 内的平均质谱信号图 6 自来水样品中  $Pb^{2+}$  的分析结果Fig. 6 Concentration of  $Pb^{2+}$  in tap water sample

表 1 自来水样品的 iEESI-MS 检测结果

Table 1 iEESI-MS results of tap water sample

样品 Sample	加标浓度 Concentration of spiked $Pb^{2+}/(\mu\text{g/L})$	质谱强度 MS intensity	检测浓度 Concentration obtained by iEESI-MS/ $(\mu\text{g/L})$	回收率 Recovery/%
自来水-1	0	74.9	2.1	—
自来水-2	5.0	132	7.9	117



注: a. 5~8 min 内的平均质谱信号; b~i. 相应阴离子的 EIC 图

图 7 自来水样品中阴离子分析结果

Fig. 7 Analytical results of anions in tap water sample

### 3 结论

本研究使用 iEESI-MS 方法, 采用有机配体 Phen 将水中的  $Pb^{2+}$  转化为 Phen-Pb 络合物后进行质谱检测。该方法无需复杂的样品前处理, 具有分析速度快 ( $\leq 5$  min/样)、检测灵敏度高 ( $LOD=0.5 \mu g/L$ )、检测结果准确 (回收率为 117%) 等优点。与传统的 ICP-MS 和 AAS 方法相比, 可实现水中阴离子和有机物的同时检测, 单次分析便可获得水中多个指标信息。

#### 参考文献:

- [1] JAN A T, AZAM M, SIDDIQUI K, ALI A, CHOI I, HAQ Q M R. Heavy metals and human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16 (12): 29 592-29 630.
- [2] WANI A L, ARA A, USMANI J A. Lead toxicity: a review[J]. Interdisciplinary Toxicology,

2015, 8(2): 55-64.

- [3] JAISHANKAR M, TSETEN T, ANBALAGAN N, MATHEW B B, BEEREGOWDA K N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals[J]. Interdisciplinary Toxicology, 2014, 7(2): 60-72.
- [4] FAHR M, LAPLAZE L, BENDAOU N, HOCHER V, EI MZIBRI M, BOGUSZ D, SMOUNI A. Effect of lead on root growth[J]. Frontiers in Plant Science, 2013, 4(175): 1-7.
- [5] KARRARI P, MEHRPOUR O, ABDOLLAHI M. A systemic review on status of lead pollution and toxicity in Iran; guidance for preventive measures[J]. DARU Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012, 20(1): 2.
- [6] JALALI M, KHANLARI Z V. Environmental contamination of Zn, Cd, Ni, Cu and Pb from industrial areas in Hamadan Province, western Iran[J]. Environmental Geology, 2008, 55: 1 537-1 543.

- [7] GOYER R A. Lead toxicity: from overt to sub-clinical to subtle health effects[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1990, 86: 177-181.
- [8] PAPANIKOLAOU N C, HATZIDAKI E G, BELIVANIS S, TZANAKAKIS G N, TSATSAKIS A M. Lead toxicity update. A brief review[J]. *Medical Science Monitor*, 2005, 11(10): 329-336.
- [9] MARIA M P S, HILL B D, KLINE J. Lead (Pb) neurotoxicology and cognition[J]. *Applied Neuropsychology: Child*, 2019, 8(3): 272-293.
- [10] 申媛, 吴学文, 孙虹. 铅神经毒性相关基因多态性的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2017, 34(2): 178-181.
- SHEN Yuan, WU Xuewen, SUN Hong. Gene polymorphism related with neurotoxic effects of lead: a review of recent studies[J]. *Journal of Environment and Health*, 2017, 34(2): 178-181 (in Chinese).
- [11] HUANG J L, MO Z Y, LI Z Y, LIANG G Y, LIU H L, ASCHNER M, OU S Y, ZHOU B, CHEN Z M, JIANG Y M. Association of lead and cadmium exposure with kidney stone incidence: a study on the non-occupational population in Nandan of China[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2021, 68(7): 126-135.
- [12] RANA M N, TANGPONG J, RAHMAN M M. Toxicodynamics of lead, cadmium, mercury and arsenic-induced kidney toxicity and treatment strategy: a mini review[J]. *Toxicology Reports*, 2018, 5: 704-713.
- [13] KLEIN R F, WIREN K M. Regulation of osteoblastic gene expression by lead[J]. *Endocrinology*, 1993, 132(6): 2 531-2 537.
- [14] JIANG X Z, LIANG Y X, WANG Y L. Studies of lead exposure on reproductive system: a review of work in China[J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 1992, 5(3): 266-275.
- [15] MUKHERJEE A G, WANJARI U R, RENU K, VELLINGIRI B, GOPALAKRISHNAN A V. Heavy metal and metalloid-induced reproductive toxicity[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2022, 92: 103-110.
- [16] BETTS S K. CDC updates guidelines for children's lead exposure[J]. *Environmental Health Perspectives*, 120(7): A268.
- [17] Parliament and Council Directive 2011/65/EU. OJ L174/88-2011. Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment[S]. 2011.
- [18] GB 2762—2022 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [19] GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [20] 明佳佳, 吴拥军. 石墨炉原子吸收法测定生活饮用水中铅含量的不确定度评定[J]. *中国卫生标准管理*, 2018, 9(18): 18-20.
- MING Jiajia, WU Yongjun. Analysis on uncertainty of lead in drinking water by GFAAS[J]. *China Health Standard Management*, 2018, 9(18): 18-20 (in Chinese).
- [21] 虞冯. 生活饮用水中重金属铅的检测方法研究[J]. *化工设计通讯*, 2021, 47(8): 179-180.
- YU Feng. Study on the detection method of heavy metal lead in drinking water[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2021, 47(8): 179-180 (in Chinese).
- [22] 张元, 谢旭, 赵文志, 周传芳. 电感耦合等离子体发射光谱法与蒸发浓缩-火焰原子吸收法测定饮用水中 6 种元素的方法比较[J]. *当代化工*, 2020, 49(12): 2 876-2 879.
- ZHANG Yuan, XIE Xu, ZHAO Zhiwen, ZHOU Chuanfang. Comparison of inductively coupled plasma emission spectrometry method and evaporative concentration-flame atomic absorption method for determination of six elements in drinking water[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49(12): 2 876-2 879 (in Chinese).
- [23] 苏孝华. 生活饮用水中铅镉的共沉淀-火焰原子吸收光谱法的改进[J]. *现代预防医学*, 2017, 44(15): 2 823-2 824, 2 833.
- SU Xiaohua. Improvement for determination of lead, cadmium in drinking water by flame atomic absorption spectrometry with co-precipitate enrichment[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2017, 44(15): 2 823-2 824, 2 833 (in Chinese).
- [24] 赵育红, 曲丽娜, 于辉. 氢化物原子荧光法同时测定水中铅和硒的研究[J]. *中国城乡企业卫生*, 2018, 33(10): 45-46.
- ZHAO Yuhong, QU Lina, YU Hui. Study on simultaneous determination of lead and selenium in water by hydride generation atomic fluores-

- cence spectrometry[J]. Chinese Journal of Urban and Rural Industrial Hygiene, 2018, 33(10): 45-46(in Chinese).
- [25] 孙仓. 地表水中铅的不同测定方法对比分析研究[J]. 环境科学与管理, 2020, 45(5): 90-93.  
SUN Cang. Comparative analysis of different methods for determining lead in surface water [J]. Environmental Science and Management, 2020, 45(5): 90-93(in Chinese).
- [26] 郑坚强, 刘彬, 司俊玲, 许可明, 宋佳旭, 彭新榜. ICP-MS与GF-AAS测定饮用水中镍、铬、镉、铅含量的对比分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(6): 140-145.  
ZHENG Jianqiang, LIU Bin, SI Junling, XU Keming, SONG Jiayu, PENG Xinbang. Determination of Ni, Cr, Cd, Pb in drinking water by ICP-MS and GF-AAS [J]. Food Research and Development, 2020, 41(6): 140-145 (in Chinese).
- [27] 念娟妮, 刘建利, 张宇, 张沛, 张会强. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中铅、镉[J]. 广东化工, 2014, 41(1): 159-160.  
NIAN Juanni, LIU Jianli, ZHANG Yu, ZHANG Pei, ZHANG Huiqiang. Inductively coupled plasma mass spectrometry lead, cadmium in drinking water [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(1): 159-160(in Chinese).
- [28] 段玉林, 张少梅, 温韬, 刘珈伶. 阳极溶出伏安法测定饮用水中镉、铅、铜、砷[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 4 110-4 114.  
DUAN Yulin, ZHANG Shaomei, WEN Tao, LIU Jialing. Determination of cadmium, lead, copper and arsenic in drinking water by anodic stripping voltammetry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(12): 4 110-4 114 (in Chinese).
- [29] GB/T 5750.6—2006 生活饮用水标准检验方法金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [30] 苏红. 饮用水中痕量铅的测定方法研究进展[J]. 水利科技与经济, 2011, 17(12): 31-34.  
SU Hong. Review of measure methods of trace lead in drinking water [J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy, 2011, 17(12): 31-34(in Chinese).
- [31] PENG Z, YU H R, WEN J Y, WANG Y L, LIANG T, CHENG C J. A novel ion-responsive photonic hydrogel sensor for portable visual detection and timely removal of lead ions in water [J]. Materials Advances, 2022(3): 5 393-5 405.
- [32] 孔晓龙, 张芳. 食品中铅含量检测方法的进展研究[J]. 食品科技, 2022, 28(14): 103-106.  
KONG Xiaolong, ZHANG Fang. Research progress on methods for detecting lead content in food [J]. Food Science and Technology, 2022, 28(14): 103-106(in Chinese).
- [33] XU J Q, ZHU T G, CHINGIN K, LIU Y H, ZHANG H, CHEN H W. Sequential formation of analyte ions originated from bulk alloys for ambient mass spectrometry analysis [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(23): 13 832-13 836.
- [34] XU J Q, ZHONG D C, CHINGIN K, SONG L L, CHEN H W. Chemical profiling of bulk alloys using micro-electrochemical probe mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(13): 8 304-8 309.
- [35] SONG L L, LI H, LI T, XU J Q, CHEN H W. Sequential speciation analysis of heavy metals in drinking water pipe scales by mass spectrometry [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2022, 38: 774-781.
- [36] XU J Q, LI F L, ZHU T G, WU D B, CHINGIN K, CHEN H W. High throughput online sequential extraction of natural rare earth elements and determination by mass spectrometry [J]. Science China Chemistry, 2021, 64(4): 642-649.
- [37] XU J Q, CHEN H W. Internal extractive electrospray ionization-mass spectrometry: a powerful platform for bioanalysis [J]. Bioanalysis, 2018, 10(8): 523-525.

(收稿日期: 2022-12-01; 修回日期: 2023-01-11)