

# HPLC-ICP-MS 法测定污染土壤中蚯蚓的形态汞含量

ICPMS-144

**摘要：**本文利用岛津电感耦合等离子体质谱仪（ICPMS-2030）与岛津惰性液相系统 LC-20Ai 联用系统，建立了测定污染土壤中蚯蚓的形态汞含量的测试方法。样品经过处理后，采用高效液相色谱 LC-20Ai 对不同形态汞进行分离，电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 进行定量分析。实验结果表明：该方法线性范围在 1~20 ng/mL 范围内回归系数大于 0.99992，加标回收率在 95.5% - 102.8 % 之间，该方法可适用于土壤中生物样本体内不同形态汞含量的测定。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 污染土壤 形态汞 蚯蚓

国内粗放的经济增长模式导致了环境的大范围污染，土壤污染具有隐蔽性强、累积现象明显、流动性差和可逆性差等特点。其中汞污染是我国土壤重金属污染的主要种类之一，土壤中存在高浓度的汞污染不仅对土壤生物产生不利影响，而且会通过食物链在生物体内富集从而对人体健康造成危害，重金属一旦进入土壤环境，很难通过化学方法或生物降解反应从土壤中去掉。

汞是自然界中常见的有毒致癌性元素之一，汞的生物毒性不仅与其含量有关，更大程度上取决于其存在形态。不同形态的汞化合物性质不同，毒性差异很大。

常见的汞化合物有无机汞（iHg）、甲基汞（MeHg）、乙基汞（EtHg）等。其中，有机汞的毒性大于无机汞，尤其是甲基汞毒性最大，同时甲基汞和乙基汞均是脂溶性的，容易被生物体所吸收，所造成的生物体危害尤为突出。

本文使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 与高效液相色谱仪 LC-20Ai 联用，选取了污染土壤中培养的蚯蚓样本作为分析对象，建立了分析生物样品中三种形态汞含量的方法。这既可以反应土壤中不同形态汞含量的多少，又可以反应汞对生物的影响，有利于土壤污染长期监控。

## ■ 实验部分

### 1.1 对照品

无机汞采用常规元素标液，甲基汞和乙基汞均购于国家标准物质中心。

### 1.2 实验样品

赤子爱胜蚓

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai×2 输液泵，DGU-20A<sub>3</sub> 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，LabSolutions ICPMS TRM 工作站；AP135W 电子天平（岛津），USK-4R 超声清洗器。

### 1.4 试剂

盐酸、氨水和 L-半胱氨酸均为优级纯；甲醇为质谱纯；乙酸铵为色谱纯。

## ■ 方法和结果

### 2.1 标准溶液配制

分别取无机汞标液、甲基汞、乙基汞对照品适量，精密称定，加 8% 甲醇制成每 1 mL 各含 100 ng (均以汞计) 的混合溶液。

精密吸取对照品贮备液适量，加 8% 甲醇分别制成每 1 mL 各含 1 ng、2.5 ng、5 ng、10 ng、20 ng (均以汞计) 系列浓度的溶液。

### 2.2 样品前处理

将污染土壤中培养的蚯蚓样品洗净后冷冻干燥，取出后研磨为细粉。准确称取 0.1 g 蚯蚓样品于塑料量瓶中，添加 10 mL 10% 盐酸溶液，50°C 超声处理 90 min，自然冷却后，将样品溶液 10000 r/min 离心 10 min 后取上清液，0.45 μm 水系滤膜过滤后测定。

### 2.3 色谱条件

色谱柱: Shim-pack GIST (C18) 5 μm, 4.6 mm × 250 mm

流动相: 甲醇-0.01 mol/L 乙酸铵溶液 (含 0.12% L-半胱氨酸, pH=7.5) (8:92)

流速: 1.0 mL/min

柱温: 40°C

进样量: 50 μL

洗针液: 水

洗脱程序: 等度洗脱

### 2.4 质谱参数

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5 °C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气体: He

碰撞气流速: 6 mL/min

池电压: -21 V

能量过滤器电压: 7 V

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

对空白和形态汞标准溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg) 和乙基汞 (EtHg) 的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图 1。

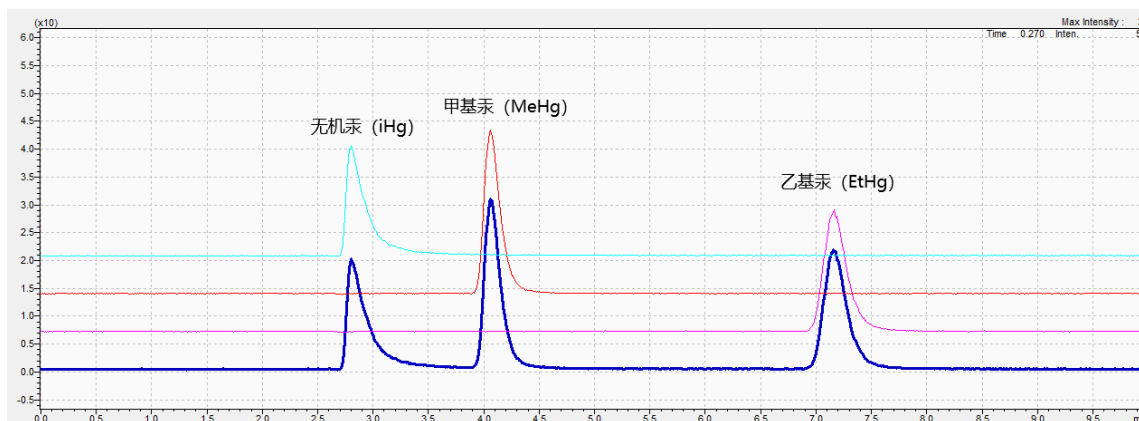


图 1 汞元素形态及价态测定图谱

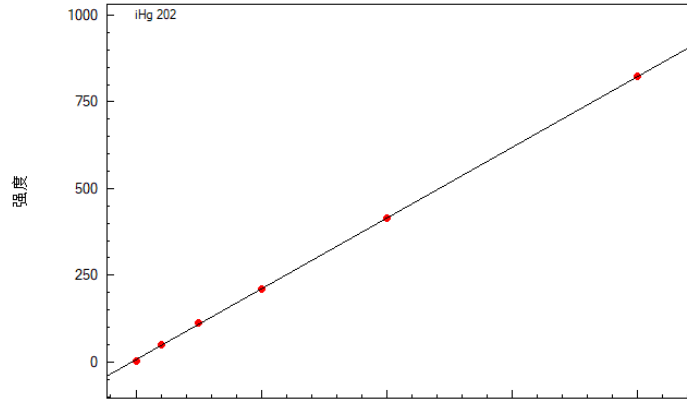


图 2 无机汞 (iHg) 标准曲线  $r=0.99995$

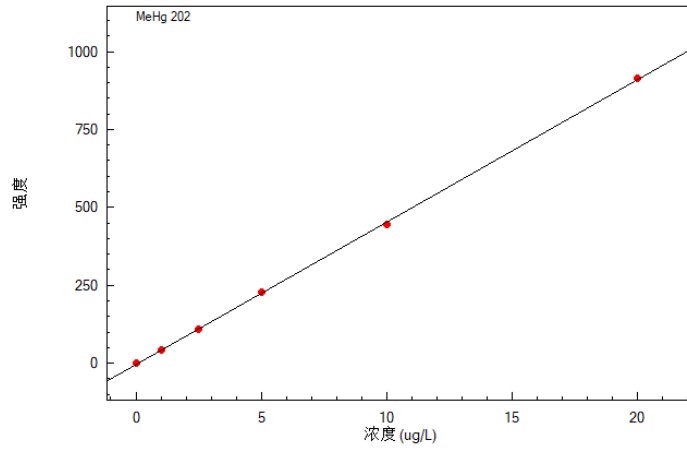


图 3 甲基汞 (MeHg) 标准曲线  $r=0.99992$

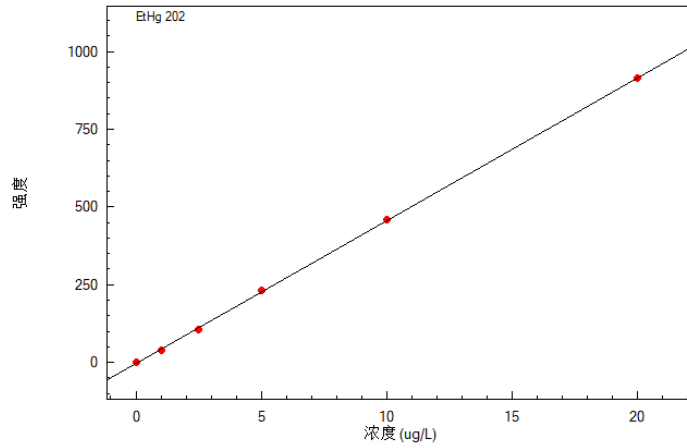


图 4 乙基汞 (EtHg) 标准曲线  $r=0.99992$

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时, 对浓度为 1.0  $\text{ng/mL}$  标准溶液考察无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg) 和 乙基汞 (EtHg) 的信噪比, 以三倍信噪比 (3S/N) 峰高对应浓度作为检出限, 无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg) 和 乙基汞 (EtHg) 1.0  $\text{ng/mL}$  色谱图、基线及检出限结果分别见图 5、图 6 和表 1。

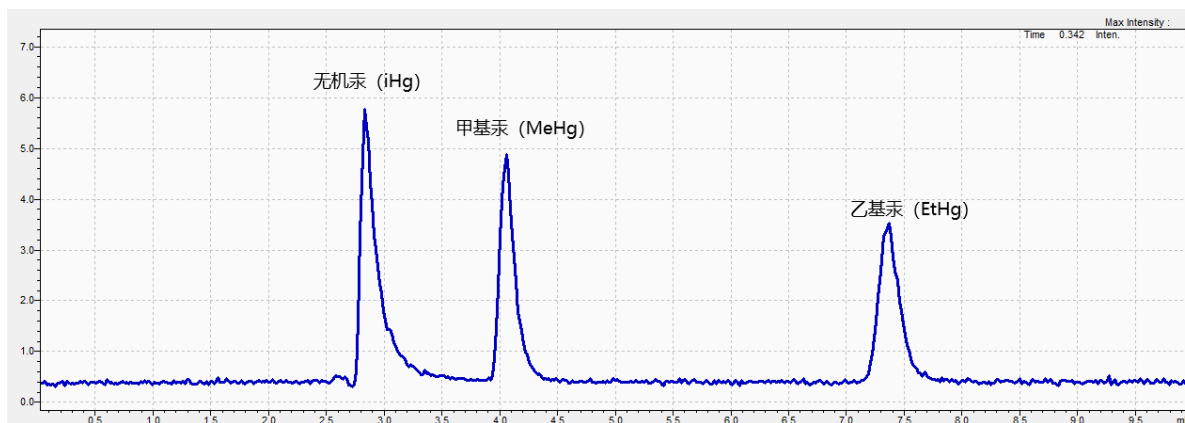


图 5 1.0  $\text{ng/mL}$  形态汞标准溶液的色谱图

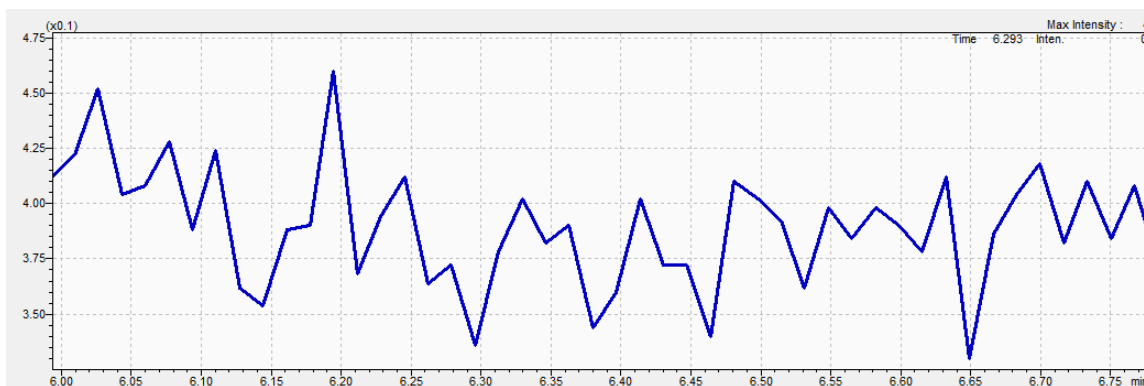


图 6 色谱分离基线

表 1 检出限考察结果

| 名称         | 仪器检出限<br>( $\text{ng/mL}$ ) | 方法检出限<br>( $\text{ng/g}$ ) |
|------------|-----------------------------|----------------------------|
| 无机汞 (iHg)  | 0.08                        | 8.0                        |
| 甲基汞 (MeHg) | 0.10                        | 10.0                       |
| 乙基汞 (EtHg) | 0.13                        | 13.0                       |

### 3.4 样品测试结果及回收率考察

将赤子爱胜蚓样品按“2.2 样品前处理”进行处理后进 HPLC-ICP-MS 分析, 并对赤子爱胜蚓样品进行加标回收试验, 测定结果见表 2。

表 2 赤子爱胜蚓样品测试结果及回收率

| 名称         | 加标回收           |      |                             |                |                |                |            |
|------------|----------------|------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|------------|
|            | 测定值<br>(ng/mL) | 稀释倍数 | 样品结果<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 加标量<br>(ng/mL) | 测定值<br>(ng/mL) | RSD/%<br>(n=3) | 回收率<br>(%) |
| 无机汞 (iHg)  | 4.98           | 5    | 2.46                        | 4.0            | 9.09           | 0.39           | 102.8      |
| 甲基汞 (MeHg) | N.D            | --   | N.D                         | 4.0            | 3.88           | 0.54           | 97.0       |
| 乙基汞 (EtHg) | N.D            | --   | N.D                         | 4.0            | 3.82           | 0.94           | 95.5       |

N.D.: 未检出。

## ■ 结论

利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 (ICPMS-2030) 与岛津惰性液相系统 LC-20Ai 联用系统, 建立了测定污染土壤中蚯蚓的形态汞含量的测试方法。该方法分析结果线性相关系数良好,  $r > 0.99992$ , 灵敏度高, 仪器检出限为 0.08-0.13 ng/mL, 方法检出限为 8.0 - 13.0 ng/g, 加标回收率在 95.5% - 102.8% 之间, 该方法可适用于土壤中生物样本体内不同形态汞含量的测定。

岛津应用云

