

# HPLC-ICP-MS 法测定生活饮用水中的氯化乙基汞

## ICPMS-216

**摘要：**参考 GB/T 5750.6-2023《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》，建立了高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定生活饮用水中氯化乙基汞含量的测试方法。样品经过处理后，采用高效液相色谱 LC-20Ai 对甲基汞和乙基汞进行分离，电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列进行定量分析。实验结果表明：该方法线性范围在 1  $\mu\text{g/L}$  ~50  $\mu\text{g/L}$  范围内回归系数大于 0.9993，对生活饮用水中甲基汞和乙基汞在 0.05  $\mu\text{g/L}$ ~0.20  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内进行低、中、高浓度加标，加标回收率在 82.0 %~90.6 % 之间，相对标准偏差小于 5.0 %。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 生活饮用水 氯化乙基汞

### 技术特点：

- ❖ 建立 HPLC-ICP-MS 测定生活饮用水中氯化乙基汞的方法。
- ❖ 满足最新国家标准 GB 5750.6-2023 氯化乙基汞检验要求。

汞俗称水银，是常温下唯一以液态形式存在的金属元素，并且在自然环境中汞会以各种形势而存在，并且非常异变，是备受全球关注的环境污染物之一。水是人类赖以生存的重要资源，安全的饮用水是人类健康的基本保障。在上世纪 50 年代，日本曾爆发震惊世界的“水俣病”，其元凶就是排入海洋中的有机汞。在自然界中汞主要以金属汞、无机汞和有机汞的形态存在，有机汞是毒性最高的，有机汞主要包含甲基汞、乙基汞和苯基汞等，其中前两者是最主要的。据报道，全世界每年有近 5000 吨的汞被排放到环境中。因此关于生活饮用水的汞排放的安全问题，是关系到国计民生，重要公共卫生

问题之一。

2023 年 10 月 1 日起，GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》正式实施，其中 GB/T 5750.6-2023《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》中新增氯化乙基汞的检测方法。高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS) 是元素形态分析的重要手段结合色谱的分离能力和 ICP-MS 高灵敏度的特点，本文参考 GB/T 5750.6-2023《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》，采用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用对生活饮用水中的氯化乙基汞。

## ■ 实验部分

### 1.1 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 系列联用系统。

系统控制器：CBM-20A  
输液泵：LC-20Ai  
柱温箱：CTO-20AC  
在线脱气机：DGU-20A3

自动进样器：SIL-20AC  
质谱仪：ICPMS-2030 系列  
色谱工作站：LabSolutions ICPMS TRM

### 1.2 分析条件

色谱条件如下：

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ (150 mm×4.6 mm I.D, 5  $\mu\text{m}$ ) 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-30742-07

流 动 相 : 甲醇溶液 (3+97) + 乙酸铵 (60 mmol/L) + L- 半胱氨酸 (1+999)  
流 速 : 1.8 mL/min 进 样 量 : 50  $\mu$ L  
柱 温 : 30 $^{\circ}$ C 洗 脱 程 序 : 等度洗脱  
质 谱 条 件 : ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICPMS-2030 系列测试条件

参数	设定值	参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气	9.0 L/min
辅助气	1.10 L/min	载气	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	雾化室温度	5 $^{\circ}$ C
采样深度	5.0 mm	采样锥 / 截取锥	铜锥 / 镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速	6 mL/min
碰撞池电压	-21 V	能量过滤器	7.0 V

### 1.3 试剂

氯化甲基汞和氯化乙基汞标准物质；实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得；甲醇、L- 半胱氨酸、乙酸铵、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠。

### 1.4 样品处理

取均匀水样 500 mL，置于 1 L 分液漏斗中，加 5 g 氯化钠，分别依次使用 40 mL、30 mL、20 mL 二氯甲烷萃取，每次振荡 5min，静置分层 10 min，收集下层萃取液至 250 mL 锥形瓶中，向萃取液中加入无水硫酸钠至澄清透明，将萃取液直接转移至 250 mL 分液漏斗中，用二氯甲烷洗涤锥形瓶两次，将洗涤液转移至分液漏斗中，准确加入 4 mL 半胱氨酸 / 乙酸铵溶液 (L- 半胱氨酸 (1+99) + 乙酸铵 (8+92)) 反萃取，振荡 5 min，静置分层 10 min，取上层反萃取溶液，待测。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 专属性考察

对形态汞标准溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察甲基汞和乙基汞的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图 1。

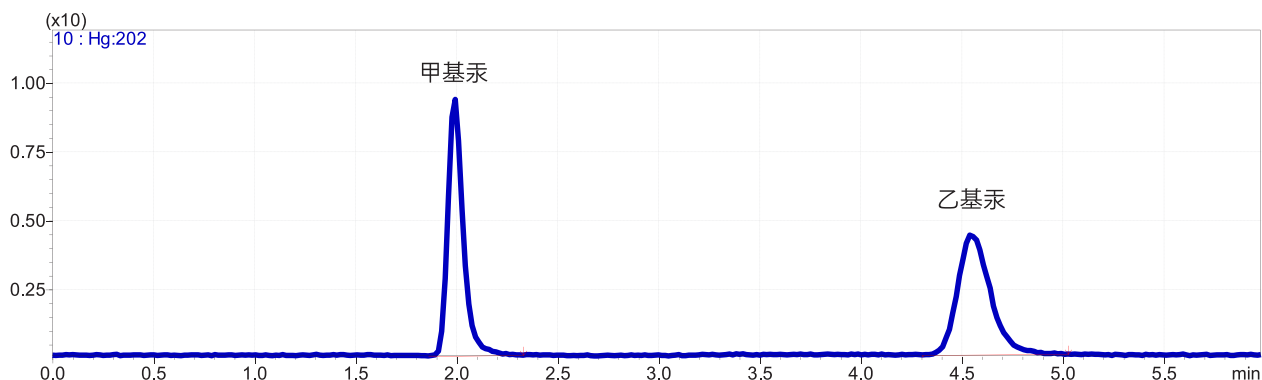


图 1 甲基汞及乙基汞色谱图

## 2.2 标准曲线和检出限

使用甲基汞（100 μg/mL）和乙基汞（100 μg/mL）的标准溶液用流动相稀释为成甲基汞和乙基汞混合标准使用液（1.0 μg/mL），用流动相将甲基汞和乙基汞混合标准使用液稀释为浓度 0.0 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L 系列标准溶液。

测试各浓度甲基汞和乙基汞色谱峰的面积，以标液浓度和峰面积绘制标准曲线，结果如下：

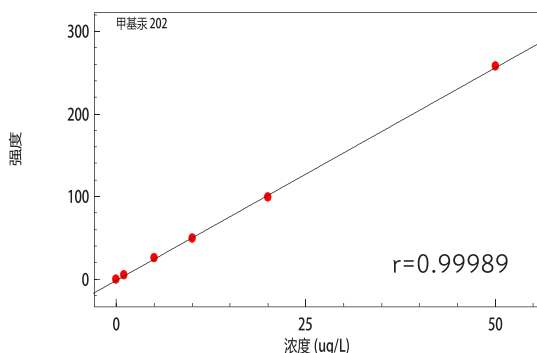


图 2 甲基汞标准曲线

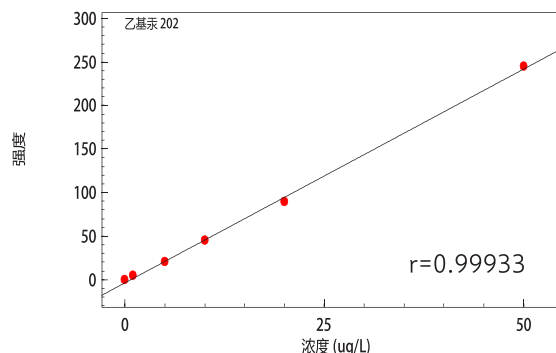


图 3 乙基汞标准曲线

## 2.3 检出限及分离度考察

在进样体积为 50 μL 时，对浓度为 5.0 μg/L 混标溶液考察甲基汞和乙基汞的信噪比，折算信噪比 S/N=3 时为仪器检出限及 S/N=10 时为仪器定量限，并依据样品前处理过程计算方法检出限，结果见表 2。

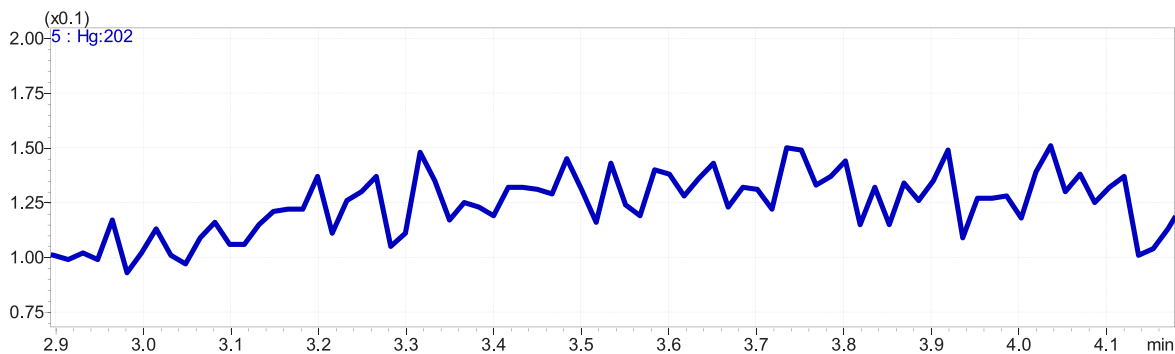


图 4 基线考察

表 2 检出限考察结果

名称	仪器检出限 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	方法定量限 (μg/L)
甲基汞	0.20	0.0015	0.0052
乙基汞	0.41	0.0032	0.011

## 2.4 样品测试结果及回收率考察

将生活饮用水按“1.4 样品处理”进行处理后进 HPLC-ICP-MS 分析，并对其进行加标回收试验，测定结果见表 3。

水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2}$$

式中：

$\rho_i$ ——水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$\rho_1$ ——由标准曲线得到的甲基汞或乙基汞的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$V_1$ ——反萃取液的定容体积，单位为毫升（mL）；

$V_2$ ——水样体积，单位为毫升（mL）。

水样中氯化乙基汞的质量浓度：

$$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}) = \rho_i \times 1.154$$

式中： $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg})$ ——水样中氯化乙基汞的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$\rho_i$ ——水样中乙基汞的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

1.154——换算系数。

表 3 生活饮用水中测试结果

	甲基汞	乙基汞	氯化乙基汞
测试浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	N.D.	N.D.	N.D.
样品结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	N.D.	N.D.	N.D.

注： $C_{\text{氯化乙基汞}} = C_{\text{乙基汞}} \times 1.154$

N.D. 表示未检出

表 4 生活饮用水中加标回收率

化合物	测定浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标后测定浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	RSD (% , n=6)
甲基汞	N.D.	5.00	4.36	87.2	2.10
		10.0	8.28	82.8	0.68
		20.0	16.4	82.0	4.64
乙基汞	N.D.	5.00	4.53	90.6	1.56
		10.0	8.58	85.8	0.75
		20.0	16.5	82.5	4.22

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

参考 GB/T 5750.6-2023《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》，使高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）测定生活饮用水中氯化乙基汞含量。实验结果表明，该方法甲基汞定量限为  $0.0052 \mu\text{g/L}$ ；乙基汞检出限为  $0.011 \mu\text{g/L}$ ，满足标准要求，对生活饮用水中甲基汞及乙基汞在  $0.05 \mu\text{g/L}$  ~  $0.20 \mu\text{g/L}$  质量浓度范围内进行低、中、高浓度加标，加标回收率在 82.0 % - 90.6% 之间，6 次测定相对标准偏差小于 5.0%。该方法适用于生活饮用水样品中氯化乙基汞含量的测定。

岛津应用云

