

HPLC-ICP-MS 法测定环境水样中的无机汞、甲基汞和乙基汞

ICPMS-014

摘要：参考《DB41/T 1169-2015 水质甲基汞和乙基汞的测定 HPLC-ICP-MS 法》，建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用测定环境水样中无机汞、甲基汞 (MeHg) 和乙基汞 (EtHg) 的方法。该方法测定无机汞、甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.29 $\mu\text{g/L}$ 、0.27 $\mu\text{g/L}$ 和 0.35 $\mu\text{g/L}$ ，可满足环境水中不同形态汞含量的同时分析。

关键词：环境水样 无机汞 甲基汞 乙基汞 HPLC-ICP-MS

水环境中的汞及其化合物是全球性污染物，是欧美、日本、俄罗斯和中国等多个国家优先控制的污染物之一。Hg 在自然界中主要以金属汞、无机汞和有机化合物汞的形态存在，其毒性大小和在水环境中的迁移与其形态有关，其中有机化合物汞的毒性最大。不同形态的汞均可以被动植物吸收，并通过食物链富集而放大，最终危及人类健康。世界卫生组织 (WHO)、联合国粮食与农业组织 (FAO)、日本水产品食品卫生要求、以及我国现

行多项环境质量和排放标准对汞的含量都有严格的限制。

本文参考《DB41/T 1169-2015 水质甲基汞和乙基汞的测定 HPLC-ICP-MS 法》，建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用测定环境水样地表水和地下水中无机汞、甲基汞和乙基汞含量的方法。

实验部分

1.1 仪器

岛津 LC-20Ai 高效液相色谱仪，岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用乙酸铵、L-半胱氨酸为优级纯试剂，甲醇为 HPLC 级别，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

环境水样采集后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶并收集所需体积的滤液于采样瓶中。准确量取 100 mL 混合均匀的水样于烧杯中，置于电热板上亚沸状态下加热浓缩至体积减少约 10 mL，取下冷却后加入 8 mL 甲醇，超纯水定容至 100 mL 容量瓶中，摇匀待测。

1.4 实验条件

HPLC-ICP-MS 实验条件

HPLC

色谱柱：PEEK column InertSustain C18, 4.6*250 mm, 5 μm

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

流动相流速：1.0 mL/min

进样体积：50 μL

ICP-MS

高频功率：1.2 kW

等离子体气流速：8.0 L/min

辅助气流速：1.1 L/min

载气流速：0.7 L/min

矩管类型：Mini

雾化器类型：同心

采样深度：5.0 mm

雾室温度：0 $^{\circ}\text{C}$

■ 结果讨论

2.1 标准曲线溶液配制

以汞单元素溶液标准物质、甲基汞溶液标准物质和乙基汞溶液标准物质为对照品，配制介质为 8% 甲醇的无机汞、甲基汞和乙基汞不同浓度（浓度均以 Hg 计）混合标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 2 所示。

表2 形态Hg标准溶液浓度

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
无机汞	202	0.00	0.80	2.00	4.00	8.00
甲基汞	202	0.00	0.70	1.75	3.50	7.00
乙基汞	202	0.00	0.70	1.75	3.50	7.00

2.2 部分形态汞标准曲线如下：

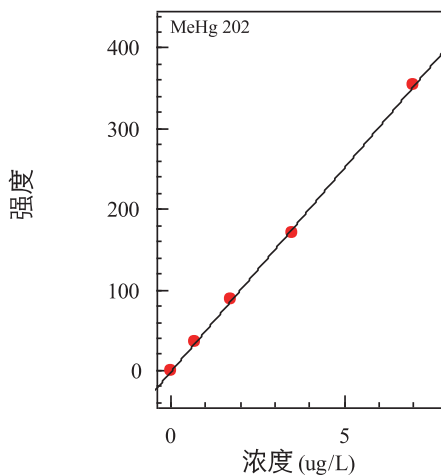


图1 MeHg的标准曲线 $r=0.99981$

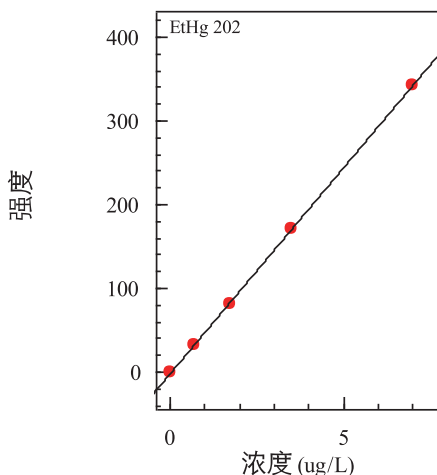


图2 EtHg的标准曲线 $r=0.99994$

2.3 形态汞色谱图

选用 PEEK column InertSustain C18 色谱柱，在乙酸铵 /L- 半胱氨酸体系下，采用等度洗脱的方式进行 3 种汞形态的分离，10 min 以内，无机汞、甲基汞和乙基汞即可达到完全分离，其保留时间分别为无机汞 2.9 min，MeHg4.6 min 和 EtHg8.9 min。图 3 为所选色谱体系下，以 ICPMS-2030 作为检测器、进样量 50 μL 时部分样品的 3 种汞形态色谱分离图。

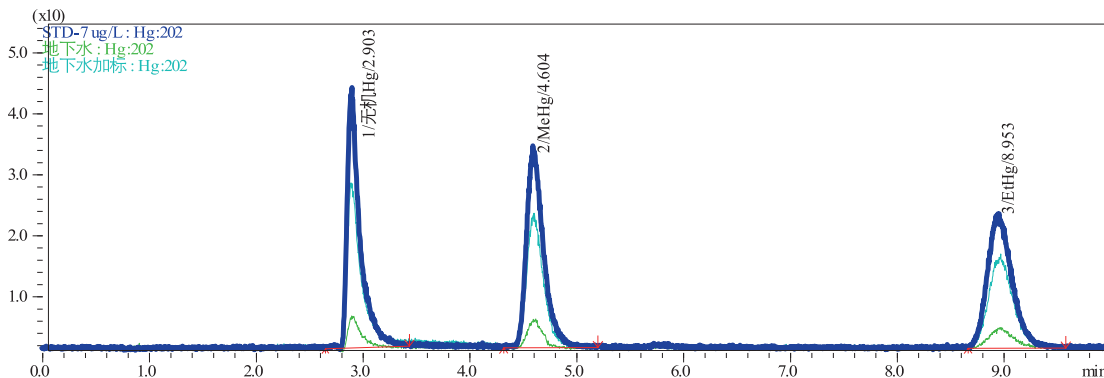


图3 无机汞、甲基汞和乙基汞的色谱图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 HPLC 分离无机汞、甲基汞和乙基汞，ICPMS-2030 测定环境地表水和地下水中各形态汞的含量，并进行加标回收率实验。以色谱图 3 倍信噪比对应的浓度计算各形态汞的检出限。实验结果见表 3 和表 4。

表3 地表水样品分析结果

汞形态	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
无机汞	0.29	ND	4.00	3.61	90.2
		ND	4.00		97.2
甲基汞	0.27	ND	3.50	2.91	83.1
		ND	3.50	3.66	102.6
乙基汞	0.35	ND	3.50	3.58	104.6
		ND	3.50	3.03	86.6

注：ND 表示 未检出

表4 地下水样品分析结果

汞形态	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
无机汞	0.29	1.12	4.00	5.35	105.8
		1.21	4.00	4.96	93.8
甲基汞	0.27	0.94	3.50	4.53	102.6
		0.98	3.50	4.16	90.9
乙基汞	0.35	1.04	3.50	4.77	106.6
		0.42	3.50	3.90	99.4

结论

本文将高灵敏度的 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，建立了快速测定环境水样地表水和地下水中的无机汞、甲基汞和乙基汞含量的分析方法。将所建立方法应用于环境水样中的汞形态分析，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9998$ ，加标回收率在 83.1%~106.6% 之间，方法准确、可靠。该方法不仅可以同时分析不同形态的汞，并且具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，为环境水样品中的汞形态分析测定提供了有用的参考。