

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.06.027

## 液液萃取/液相色谱/原子荧光光谱法测定水中有机汞

马飞攀<sup>1</sup>, 文胜<sup>2</sup>, 张济龙<sup>1</sup>, 刘真<sup>1</sup>, 周玉洁<sup>1</sup>, 穆乃花<sup>2</sup>, 李方明<sup>1</sup>,  
张卫威<sup>1</sup>

(1. 四川省地质工程勘察院集团有限公司, 四川 成都 610072; 2. 四川省天晟源环保股份有限公司, 四川 成都 610037)

**摘要:** 建立了水中有机汞(甲基汞、乙基汞、苯基汞)的液液萃取/反萃取/液相色谱/原子荧光光谱测定方法。水样经二氯甲烷萃取后,经半胱氨酸-乙酸铵溶液反萃取,采用高效液相色谱-原子荧光光谱联用法检测水中甲基汞、乙基汞和苯基汞。甲基汞和乙基汞标准曲线线性范围为1~100 μg/L,苯基汞线性范围为5~100 μg/L,3种有机汞校准曲线相关系数均不小于0.999 7。甲基汞、乙基汞和苯基汞的方法检出限分别为0.20、0.40和1.00 ng/L,实际样品加标回收率范围为69.5%~91.0%,相对标准偏差(RSD)范围为6.2%~13.5%。该方法操作简便、成本低、准确可靠、检出限低,适用于水样中甲基汞、乙基汞和苯基汞的测定。

**关键词:** 液液萃取; 高效液相色谱; 原子荧光; 甲基汞; 乙基汞; 苯基汞

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)06-0149-04

### Determination of Organomercury in Water by LLE-HPLC-AFS

MA Fei-pan<sup>1</sup>, WEN Sheng<sup>2</sup>, ZHANG Ji-long<sup>1</sup>, LIU Zhen<sup>1</sup>, ZHOU Yu-jie<sup>1</sup>,  
MU Nai-hua<sup>2</sup>, LI Fang-ming<sup>1</sup>, ZHANG Wei-wei<sup>1</sup>

(1. Sichuan Institute of Geological Engineering Investigation Group Co. Ltd., Chengdu 610072, China; 2. Sichuan Tianshengyuan Environmental Services Co. Ltd., Chengdu 610037, China)

**Abstract:** A method based on liquid-liquid extraction (LLE)/back extraction/high performance liquid chromatography (HPLC)/atomic fluorescence spectroscopy (AFS) was developed for the determination of organomercury (methyl mercury/ethyl mercury/phenyl mercury) in water. The extraction of the water sample was performed on LLE using dichloromethane. The dichloromethane was then extracted by cysteine-ammonium acetate solution. Methyl mercury, ethyl mercury and phenyl mercury in water were determined by HPLC-AFS. The results showed that good linearities were observed in the ranges of 1–100 μg/L (methyl mercury and ethyl mercury) and 5–100 μg/L (phenyl mercury) with the correlation coefficient  $\geq 0.999\ 7$ . The method detection limit (MDL) of methyl mercury/ethyl mercury/phenyl mercury was 0.20 ng/L, 0.40 ng/L and 1.00 ng/L respectively. The recoveries were between 69.5%–91.0%. The relative standard deviation (RSD,  $n=6$ ) was 6.2%–13.5%. The method is simple, low-cost, accurate and reliable with low detection limit and suitable for the determination of

methyl mercury/ethyl mercury/phenyl mercury in water.

**Key words:** liquid-liquid extraction; high performance liquid chromatography; atomic fluorescence spectroscopy; methyl mercury; ethyl mercury; phenyl mercury

汞在水体中主要以二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞等无机或有机的形态存在,是常见的污染物之一<sup>[1]</sup>。无机汞在水体中通过微生物的甲基化、乙基化等反应生成有机汞,有机汞可被动植物吸收,通过食物链富集而危害人类健康<sup>[2]</sup>。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定集中式生活饮用水地表水源地中甲基汞限值为  $1.0 \times 10^{-6}$  mg/L,《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中第一类污染物最高允许排放浓度要求烷基汞不得检出。苯基汞对皮肤、眼睛和呼吸道有中毒刺激作用<sup>[3]</sup>,目前国内关于苯基汞检测方法的研究较少。因此,总汞的测定已不能有效揭示汞的生物毒性,其形态分析已成为全球环境科学研究的热点之一<sup>[4]</sup>。

目前,汞形态分析大多基于不同的分离和检测联用系统<sup>[5]</sup>。如气相色谱法(GC)<sup>[6]</sup>、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICPMS)<sup>[3]</sup>、吹扫捕集-气相色谱-冷原子荧光光谱法(P&T-GC-CVAFS)<sup>[7-9]</sup>和液相色谱-原子荧光光谱法(HPLC-AFS)<sup>[10]</sup>等。其中P&T-GC-CVAFS法具有操作简便、重现性好等优点,但仪器成本较高,适用于甲基汞和乙基汞的测定,而苯基汞的测定未见报道。HPLC-AFS法具有较高的分辨率和灵敏度,可使用价格低廉且成熟的国产仪器,测定成本低、线性范围宽、基体干扰小、适用性广、前处理简单,在汞形态分析中的应用日益广泛。

水中有机汞含量极低,故一般需要富集浓缩后才能满足分析要求。笔者创新性地采用二氯甲烷萃取、半胱氨酸-乙酸铵溶液反萃取同时对水样中甲基汞、乙基汞和苯基汞进行前处理,然后采用高效液相色谱-原子荧光光谱联用法同时测定甲基汞、乙基汞和苯基汞。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

氯化甲基汞、氯化乙基汞标准溶液(1 000 mg/L,溶于甲苯),氯化苯基汞固体标准品(0.25 g),百灵威科技有限公司;乙酸铵(色谱纯),德国CNW公司;L-半胱氨酸(纯度99%),北京百灵威科技有限公司;二氯甲烷(色谱纯),美国FISHER公司;乙腈

(色谱纯),德国CNW公司;硼氢化钾、氢氧化钠(优级纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸(优级纯),成都金山化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

SAP-20形态分析预处理装置,北京吉天仪器有限公司;AFS-933原子荧光光度计,北京吉天仪器有限公司;Athena C18液相色谱柱,德国CNW公司。

### 1.3 水样预处理

取均匀水样1 L至分液漏斗中,加入30 g氯化钠,用50 mL二氯甲烷分两次振荡萃取,每次振荡10 min,静置10 min。合并萃取液收集至50 mL比色管中,用刻度吸管精确加入2 mL反萃取溶液(1%半胱氨酸-0.8%乙酸铵溶液)进行萃取,振荡5 min后静置10 min,吸取上层水溶液上机分析。

### 1.4 仪器分析

流速:1 mL/min;还原剂:硼氢化钾(0.5%)+氢氧化钾(0.5%)溶于水中;灯电流:40 mA;载气流量:400 mL/min;进样量:100  $\mu$ L;甲基汞和乙基汞流动相:乙酸铵(0.46%)+L-半胱氨酸(0.12%)溶于水中;苯基汞流动相:乙酸铵(0.46%)+L-半胱氨酸(0.12%)+乙腈(5%)溶于水中;柱温:30  $^{\circ}$ C;载流:5%盐酸。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动相的影响

乙腈比例过高会导致三种形态有机汞无法完全分离,影响相应化合物准确定量。比例过低会导致色谱峰变形拖尾,分别研究了不同比例(3%、5%和8%)的乙腈对有机汞色谱峰的影响。实验结果表明,在测定苯基汞时,添加5%乙腈的流动相色谱峰分离度和峰形较好,能够完全分离且可以准确定量。而在测定二价汞、甲基汞和乙基汞时,不需要添加乙腈即可以得到较好的峰形和分离度。二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞出峰时间分别为3.25、4.66、7.88和6.45 min。

### 2.2 校准曲线

将甲基汞、乙基汞和苯基汞标准品用乙腈作溶剂进行稀释,取适当体积稀释液逐级稀释配制标准

系列。甲基汞及乙基汞标准系列浓度为 1、5、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$ ,苯基汞标准系列浓度为 5、10、20、40、80、100  $\mu\text{g/L}$ 。测定结果见表 1。结果表明,给定浓度范围内,各目标物校准曲线线性良好,线性方程相关系数均不小于 0.999 7。

表 1 甲基汞、乙基汞和苯基汞测定线性范围及线性方程  
Tab. 1 Linear range and linear equation of methyl mercury, ethyl mercury and phenyl mercury

项目	线性范围/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	线性方程	相关系数 ( $R^2$ )
甲基汞	1 ~ 100	$Y = 21\ 796X + 16\ 209$	0.999 8
乙基汞	1 ~ 100	$Y = 20\ 864X + 14\ 857$	0.999 9
苯基汞	5 ~ 100	$Y = 3\ 125.3X - 4\ 007.1$	0.999 7

2.3 方法精密度及准确度

量取 8 份超纯水作为空白样品,每份 1 000 mL,其中 2 份作为空白按照实际样品进行全程序测定,另外 6 份加入适量有机汞标准品后进行样品前处理和测定。计算加标回收率及相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 加标回收率和精密度 ( $n = 6$ )  
Tab. 2 Standard addition recoveries and precision ( $n = 6$ )

项目	水样/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标量/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测定值/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率 均值/%	RSD/ %
甲基汞	ND.	2.00	1.83	91.5	8.7
乙基汞	ND.	4.00	3.57	89.3	8.1
苯基汞	ND.	10.00	7.86	78.6	9.6

注: ND. 表示测定值小于方法检出限。

表 4 实际样品测定结果

Tab. 4 Determination results of actual water samples

项目	地表水				地下水				生活污水			
	水样/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标测定值/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/%	RSD/%	水样/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标测定值/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/%	RSD/%	水样/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标测定值/ ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/%	RSD/%
甲基汞	ND.	1.65	82.5	6.2	ND.	1.78	89.0	7.5	0.85	2.38	76.5	8.7
乙基汞	ND.	3.38	84.5	8.5	ND.	3.64	91.0	6.7	0.43	3.57	78.5	12.2
苯基汞	ND.	7.54	75.4	7.3	ND.	7.31	73.1	11.3	ND.	6.95	69.5	13.5

3 结论

通过对前处理和仪器条件优化,建立了液液萃取/反萃取/HPLC/AFS 法测定水样中甲基汞、乙基汞和苯基汞。

该测定方法一次前处理即可测定三种有机汞,操作简便,检出限低,抗干扰能力强,仪器价格低廉,重现性好,适用于同时分析水样中的甲基汞、乙基汞和苯基汞。

2.4 方法检出限

采用保留时间定性,外标法定量。方法检出限的测定参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010),取 1 000 mL 超纯水 7 份进行空白样品加标,甲基汞、乙基汞和苯基汞加标后浓度分别为 0.80、1.50 和 4.00  $\text{ng/L}$ 。加标后按照实际样品前处理过程同时测定,测定结果的标准偏差为  $S$ ,根据公式  $\text{MDL} = t(n - 1, 0.99) \times S$  计算检出限并确定测定下限,7 次测定  $t(n - 1, 0.99) = 3.143$ ,得出的方法检出限见表 3。可见,该方法完全能满足够相关标准限值要求。

表 3 有机汞检出限和相关标准限值  
Tab. 3 MDL of organomercury and related standard limit  
 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	甲基汞	乙基汞	苯基汞
方法检出限	0.20	0.40	1.00
测定下限	0.80	1.60	4.00
GB 3838—2002 限值	1.0	—	—
GB 8978—1996 限值	不得检出 (MDL:10)	不得检出 (MDL:20)	—
GB 18918—2002 限值	不得检出 (MDL:10)	不得检出 (MDL:20)	—

2.5 实际样品分析

采集成都周边地表水、地下水和生活污水平行样品各 8 份。分别进行 2 份样品测定和 6 份实际样品加标实验,加标浓度分别为甲基汞 2.00  $\text{ng/L}$ 、乙基汞 4.00  $\text{ng/L}$  和苯基汞 10.0  $\text{ng/L}$ ,样品测定结果见表 4。

参考文献:

[ 1 ] 曹程明,冷桃花,解楠,等. 贝类水产品中汞的形态分析[J]. 食品科学,2013,34(22):193 - 197.  
CAO Chengming, LENG Taohua, XIE Nan, et al. Speciation analysis of mercury in shellfish muscle[J]. Food Science,2013,34(22):193 - 197 (in Chinese).  
[ 2 ] 王炜,刘景泰,王晓雯. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定水中有机汞[J]. 中国环境监测,2014,30(6):148 - 152.

- WANG Wei, LIU Jingtai, WANG Xiaowen. Simultaneous determination of organic mercury in water by HPLC - ICP - MS [J]. *Environmental Monitoring of China*, 2014, 30(6): 148 - 152 (in Chinese).
- [3] 张兰, 陈玉红, 施燕支, 等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用技术测定二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. *环境化学*, 2009, 28(5): 772 - 775.  
ZHANG Lan, CHEN Yuhong, SHI Yanzhi, *et al.* Determination of inorganic mercury, methyl-mercury, ethyl-mercury and phenyl-mercury by HPLC-ICP-MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(5): 772 - 775 (in Chinese).
- [4] 赵云芝, 钱蜀, 王俊伟, 等. 高效液相色谱 - 原子荧光联用测定天然水中烷基汞[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(3): 17 - 19, 23.  
ZHAO Yunzhi, QIAN Shu, WANG Junwei, *et al.* Determination of alkylmercury in natural water by high performance liquid chromatography coupled with atomic fluorescence detection [J]. *Environmental Monitoring of China*, 2011, 27(3): 17 - 19, 23 (in Chinese).
- [5] 辛晓东, 孙韶华, 李桂芳, 等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用测定水中烷基汞[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(16): 111 - 114, 122.  
XIN Xiaodong, SUN Shaohua, LI Guifang, *et al.* Determination of alkyl mercury in water by HPLC - ICP - MS with solid phase extraction [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(16): 111 - 114, 122 (in Chinese).
- [6] 国家环境保护局. 环境 甲基汞的测定 气相色谱法: GB/T 17132—1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.  
National Environmental Protection Agency. Environment—Determination of Methylmercury—Gas Chromatography: GB/T 17132 - 1997 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997 (in Chinese).
- [7] 生态环境部. 水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱 - 冷原子荧光光谱法: HJ 977—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.  
Ministry of Ecology and Environment. Water Quality—Determination of Alkylmercury—Purge and Trap/Gas Chromatography Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry: HJ 977 - 2018 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018 (in Chinese).
- [8] 陈来国, 田文娟, 莫测辉, 等. 全自动甲基汞分析系统分析甲基汞的仪器条件优化[J]. *环境化学*, 2011, 30(7): 1332 - 1336.  
CHEN Laiguo, TIAN Wenjuan, MO Cehui, *et al.* Optimizing instrumental conditions for methylmercury analyse by using automated methylmercury analytical system [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(7): 1332 - 1336 (in Chinese).
- [9] Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAAS: Method 1631 [S]. Washington, DC: US EPA, 2001.
- [10] 秦英, 王建跃, 王恒, 等. 高效液相色谱 - 原子荧光联用法快速测定海产品中汞形态[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(6): 789 - 791.  
QIN Ying, WANG Jianyue, WANG Heng, *et al.* Rapid determination of mercury in seafood with liquid chromatography/atomic fluorescence [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2016, 26(6): 789 - 791 (in Chinese).

作者简介: 马飞攀 (1988 - ), 男, 河南安阳人, 硕士, 工程师, 主要从事环境中有机污染物分析方法研究与应用工作。

E-mail: hkmfp28@163.com

收稿日期: 2019 - 07 - 25

修回日期: 2020 - 04 - 07

(编辑: 孔红春)

全面推行河长制湖长制, 维护河湖健康生命