

酸浸提-HPLC-ICP-MS 法测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞

摘要: 本文建立了岛津高效液相色谱LC-20Ai和电感耦合等离子体质谱ICPMS-2030联用,反相C18柱分离, ICP-MS检测分析农田土壤样品中甲基汞(MeHg)和乙基汞(EtHg)的方法。方法以0.5 mol/L的硝酸溶液为浸提剂,前处理简单快速,检出限低,甲基汞和乙基汞的检出限分别为0.16 $\mu\text{g/L}$ 和0.21 $\mu\text{g/L}$,定量准确,可满足农田土壤中甲基汞和乙基汞含量的同时分析。

关键词: 土壤 甲基汞 乙基汞 HPLC-ICP-MS

汞及其化合物是一种具有慢性剧毒的环境污染物,其存在的形态不同毒性有所区别,有机汞的毒性比无机汞强,尤其甲基汞毒性更是无机汞的几百倍。环境中,特别是土壤中的无机汞容易在微生物和化学作用下甲基化转化成有机汞。转化成的有机汞难以降解分离,容易迁移至土壤种植的农作物中,并通过食物链富集进入到人体而对人类健康构成威胁。因此,土壤污染状况详查除

了需要测定总汞的含量之外,不同形态汞的准确定量分析也有极其重要的意义,更能正确评估土壤的重金属污染程度和潜在风险。

HPLC-ICP-MS 联用技术具有较高的分离能力和灵敏度,是形态汞分析的主要技术,本文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 联用测定农田土壤中甲基汞和乙基汞含量的方法。

1 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

准确称取土壤样品 5.0 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中,缓慢加入 0.5 mol/L 硝酸溶液 20 mL,边加边搅拌至不产生气泡为止,将样品超声提取 1.0 h,然后将离心管置于离心机中以 4000 r/min 的转速离心 5 min,吸取上层澄清溶液 5.0 mL 于 25 mL 烧杯中,用氨水溶液(10:90)调节 pH 值至 7.5 后转移溶液至 25 mL 的容量瓶中,用 8% 甲醇定容至刻度线,摇匀并用 0.45 μm 滤膜过滤,待测。

1.4 实验条件

表 1. HPLC-ICP-MS 实验条件

| HPLC | |
|------------------|--|
| 色谱柱 | InertSustain C18, 4.6*250mm, 5 μ m |
| 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 μ L |
| 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 |
| 炬管类型: Mini | 雾化器类型: 同心 |
| 采样深度: 5.0 mm | 雾室温度: 5 $^{\circ}$ C |

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

以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(μ g/L) | | | | | |
|-----|--------------|--------------------|------|------|------|------|------|
| | | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| 甲基汞 | 202 | 0.00 | 0.70 | 1.75 | 3.5 | 7.0 | 14.0 |
| 乙基汞 | 202 | 0.00 | 0.70 | 1.75 | 3.5 | 7.0 | 14.0 |

2.2 部分形态汞标准曲线如下:

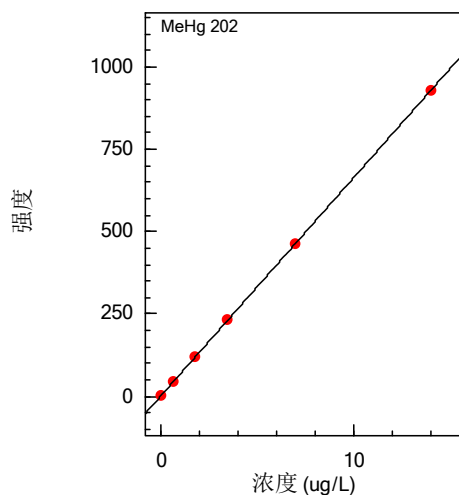


图 1 MeHg 的标准曲线 $r=0.99999$

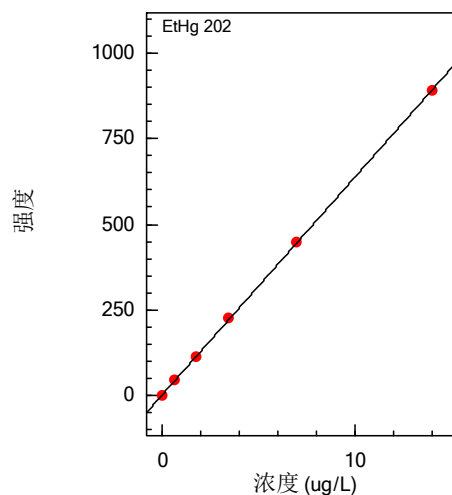


图 2 EtHg 的标准曲线 $r=0.99999$

2.3 形态汞色谱图

本方法虽未对无机汞进行定量，但为避免其和有机汞的色谱峰叠加而产生干扰，实验过程依然考察了无机汞、甲基汞和乙基汞的分离情况。选用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形态汞的分离，9 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2.742 min，MeHg4.232 min和EtHg8.028 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。

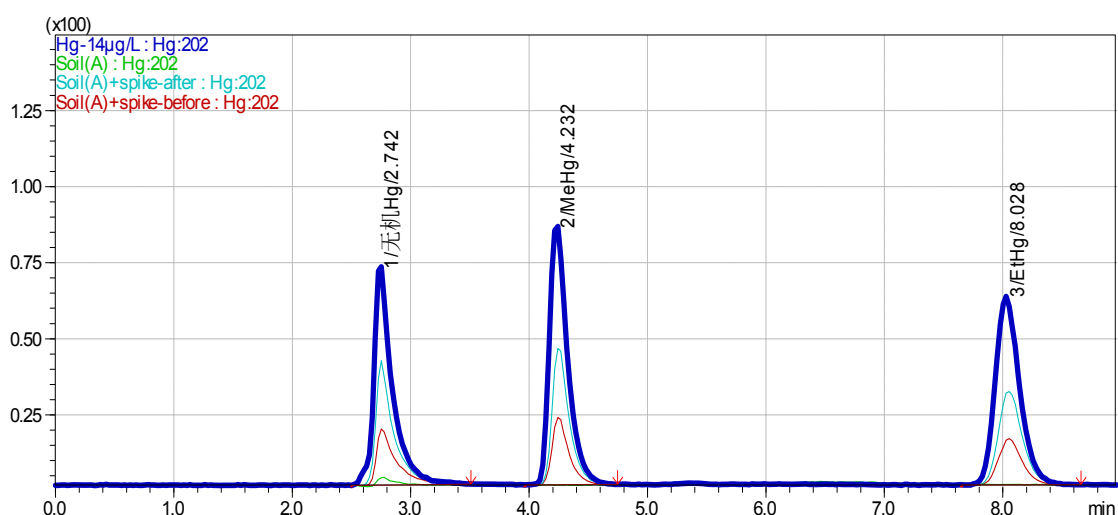


图3 无机汞、甲基汞和乙基汞的色谱图

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 测定农田土壤样品中甲基汞和乙基汞的含量。在流动相中加入内标元素 Bi，最终浓度为 10 μg/L，实验过程中，内标元素 ²⁰⁹Bi 的强度波动小于 5%，因而不使用内标对结果进行校正。同时进行了样品前加标和后加标回收率实验。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. 土壤样品前加标分析结果

| 汞形态 | 方法检出限 (μg/L) | 样品 | 测定结果 (μg/L) | 前加标量 (μg/L) | 加标后测定值 (μg/L) | 加标回收率 (%) |
|-----|-----------------|-------|----------------|----------------|------------------|--------------|
| 甲基汞 | 0.16 | 水稻田土壤 | ND | 3.50 | 3.70 | 105.7 |
| | | 菜地土壤 | ND | 3.50 | 3.50 | 100 |
| | | 竹林土壤 | ND | 3.50 | 3.83 | 109.4 |
| 乙基汞 | 0.21 | 水稻田土壤 | ND | 3.50 | 3.42 | 97.7 |
| | | 菜地土壤 | ND | 3.50 | 3.45 | 98.6 |
| | | 竹林土壤 | ND | 3.50 | 3.39 | 96.9 |

注：ND 表示未检出

表 4. 土壤样品后加标分析结果

| 汞形态 | 方法检出限 ($\mu\text{g/L}$) | 样品 | 测定结果 ($\mu\text{g/L}$) | 后加标量 ($\mu\text{g/L}$) | 加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率 (%) |
|-----|------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------|
| 甲基汞 | 0.16 | 水稻田土壤 | ND | 7.00 | 7.20 | 102.9 |
| | | 菜地土壤 | ND | 7.00 | 7.18 | 102.6 |
| | | 竹林土壤 | ND | 7.00 | 7.00 | 100 |
| 乙基汞 | 0.21 | 水稻田土壤 | ND | 7.00 | 6.97 | 99.6 |
| | | 菜地土壤 | ND | 7.00 | 7.06 | 100.9 |
| | | 竹林土壤 | ND | 7.00 | 6.80 | 97.1 |

注：ND 表示未检出

3. 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，建立了快速测定农田土壤样品中甲基汞和乙基汞含量的分析方法。将所建立方法应用于土壤中的汞形态分析，样品处理简单快速，易于操作，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.99995$ ，方法准确可靠，加标回收率在 96.9%~109.4% 之间，符合定量的要求，并且具有灵敏度高，检出限低。该方法可适用于农田土壤中甲基汞和乙基汞的测定。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；

* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。如有变动，恕不另行通知。