

# 水中烷基汞的检测

徐宏云 边志瑞

云南省地矿局中心实验室

DOI:10.32629/etd.v6i5.16864

**[摘要]** 本研究提出了一种利用吹扫捕集-气相色谱/冷原子荧光光谱法检测水中烷基汞的分析方法。具体步骤为: 首先对水样进行蒸馏处理, 蒸馏后的水样中所含的烷基汞通过四丙基硼化钠衍生化反应, 生成挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞。随后, 利用吹扫捕集技术将其富集, 并通过热脱附和气相色谱对样品进行分离。在高温条件下, 分离后的烷基汞化合物被裂解为汞蒸气, 最终使用冷原子荧光光谱仪进行测定。通过保留时间实现定性分析, 依据峰高进行定量计算。研究结果显示: 该方法在0.1~2.5ng/L范围内线性良好, 检出限低, 准确度和精密度高。

**[关键词]** 吹扫捕集; 气相色谱-冷原子荧光光谱法; 四丙基硼化钠; 烷基汞

**中图分类号:** P618.68 **文献标识码:** A

## Detection of Alkyl Mercury in Water

Hongyun Xu Zhiyu Bian

Central Laboratory of Yunnan Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources

**[Abstract]** Objective: This study presents an analytical method for detecting alkyl mercury in water using purge-and-trap gas chromatography-cold atomic fluorescence spectrometry (GC-CAF). The procedure begins with distilling the water sample, followed by the derivatization of alkyl mercury in the distilled water using sodium tetra-*n*-propylborate, resulting in volatile methylmercury and ethylmercury compounds. The purge-and-trap technique is then applied to concentrate these compounds, which are separated through thermal desorption and gas chromatography. Under high-temperature conditions, the separated alkyl mercury compounds are decomposed into mercury vapor, which is ultimately measured using a cold atomic fluorescence spectrometer. Qualitative analysis is achieved based on retention time, while quantitative analysis is performed based on peak height. Results: The method demonstrates excellent linearity within the range of 0.1–2.5 ng/L, with low detection limits and high accuracy and precision.

**[Key words]** Purge-and-trap; Gas chromatography-cold atomic fluorescence spectrometry; Sodium tetra-*n*-propylborate; Alkyl mercury

汞(Hg)是一种具有高度毒性的重金属元素,广泛存在于自然环境中,并且能够通过多种途径进入生态系统。尽管汞的毒性早已为人所知,但其有机化合物,特别是有机汞的危害,往往被忽视<sup>[1]</sup>。有机汞是汞与有机分子形成的化合物,其毒性远远超过无机汞。最常见的有机汞化合物之一就是烷基汞,尤其是甲基汞和乙基汞,这些化合物在环境中通过生物放大效应迅速积累,并且对人体和生态系统造成了极大的威胁。烷基汞因其对神经系统的严重毒性、对胎儿的发育危害以及对环境的持久污染而被广泛关注。其在水生生物体内积累的特性使得食物链中的每一个环节都可能遭受影响,最终危及人类健康。长时间暴露于烷基汞的环境中,可能导致认知障碍、神经退行性疾病,甚至癌症等严重后果<sup>[2]</sup>。因此,检测烷基汞的浓度成为环境监测和公共卫生

领域的重要任务。在我国污水、废水等排放标准均限定烷基汞不得检出<sup>[3]</sup>。当前,水中烷基汞的检测方法主要有气相色谱-冷原子荧光光谱法、气相色谱法<sup>[4]</sup>。本文采用方法检测快速、检出限低、准确度和精密度较高。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器: 美国BE00KS公司全自动烷基汞分析仪(型号: RAND111)。

1.1.2 试剂和材料: 盐酸(西陇科学):  $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ , 优级纯; 硝酸(西陇科学):  $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ , 优级纯; 冰醋酸(西陇科学):  $\rho(\text{CH}_3\text{COOH})=1.05\text{g/ml}$ , 优级纯; 氢氧化钾(西陇科学); 三水合醋酸钠(西陇科学); 四丙基硼化钠 $[\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ :

纯度≥98%, 常温密闭避光保存; 甲基汞、乙基汞标准溶液(上海安谱, 1000mg/l, 甲醇介质); 高纯氩气(纯度≥99.999%); 高纯氮气(纯度≥99.999%); 40ml 进样瓶; 移液枪; 实验用水为屈臣氏饮用水。

1.2 溶液的配制

1.2.1 氢氧化钾溶液 (20g/l): 称取20g氢氧化钾溶于1000ml水中, 定容混匀, 储存于塑料瓶中。

1.2.2 四丙基硼化钠溶液 (10g/l): 取0.5g四丙基硼化钠, 溶解于50ml预先冷却至0℃-4℃的氢氧化钾溶液中, 充分摇匀后, 将溶液迅速分装至多个1.5ml带密封垫的螺口玻璃瓶中, 置于-20℃冷冻保存。

1.2.3 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (c=4mol/l, pH=6): 称取54.4g醋酸钠溶解于80ml水中, 加入2ml冰醋酸后, 使用水将溶液稀释至100 ml, 制成缓冲溶液。

1.2.4 甲基汞、乙基汞混合标准使用液 (1000mg/l): 取500 μl 甲基汞和500 μl 乙基汞的标准溶液(浓度1000mg/l), 依次加入到50ml容量瓶中, 加入250 μl 冰醋酸和100 μl 盐酸, 最后用水稀释至刻度。通过逐级稀释, 得到所需浓度的混合标准溶液(1 μg/l和0.10 μg/l)。

1.3 仪器分析条件

1.3.1 吹扫捕集和热脱附工作参数: 吹扫气体使用氮气, 流速设定为30ml/min, 吹扫时间为10分钟; 载气为氩气, 热脱附温度为130℃, 热脱附时间为10秒。

1.3.2 色谱和裂解参数: 填充柱的温度41℃, 载气流速设置为40ml/min。

1.3.3 冷原子荧光测汞仪参数: 光电倍增管(PMT)的负高压725V, 载气流速50ml/min。

2 结果和讨论

2.1 甲基汞和乙基汞色谱图

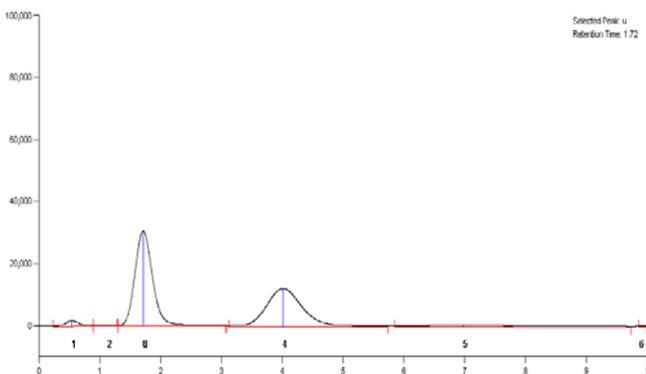


图1 甲基汞和乙基汞色谱图

2.2 曲线

2.2.1 配制方法: 首先, 在进样瓶中加入40ml水和0.5ml醋酸-醋酸钠缓冲液 (c=4mol/l, pH=6), 然后根据需要加入适量的混合标准溶液, 使得目标化合物的含量分别为0pg、5pg、10pg、20pg、50pg、100pg。接着, 每个进样瓶中加入50 μl 四丙基硼化钠溶液 (10g/l), 封闭瓶口, 并进行20分钟反应。

2.2.2 建立标准曲线: 按照1.3节中的仪器分析条件, 从低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液。以标准溶液中目标化合物的含量(单位: pg)为横坐标, 对应的峰高为纵坐标, 绘制标准曲线, 如图2和图3所示。

2.2.3 根据HJ 977-2018方法要求, 校准曲线的相关系数≥0.996<sup>[5]</sup>。

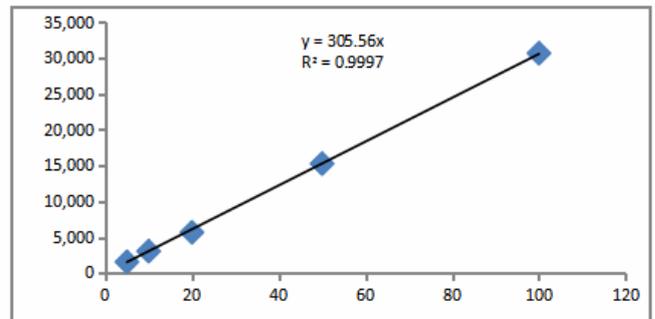


图2 甲基汞标准曲线

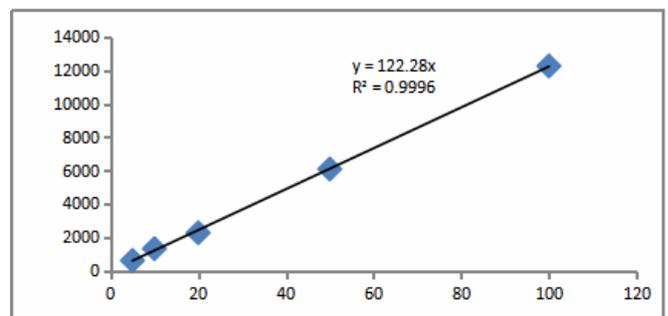


图3 乙基汞标准曲线

表1 检出限测定

甲基汞含量(pg)	甲基汞浓度(ng/l)	乙基汞含量(pg)	乙基汞浓度(ng/l)
4.873	0.122	5.282	0.132
4.582	0.115	4.981	0.125
4.82	0.121	5.225	0.131
4.727	0.118	5.25	0.131
4.111	0.103	5.413	0.135
4.883	0.122	5.274	0.132
4.734	0.118	5.055	0.126
标准偏差	0.007	标准偏差	0.004
检出限(ng/l)	0.021	检出限(ng/l)	0.011
测定下限(ng/l)	0.085	测定下限(ng/l)	0.046

表2 准确度测定

序号	甲基汞 (pg)	甲基汞回 收率(%)	乙基汞 (pg)	乙基汞回 收率(%)	甲基汞 (pg)	甲基汞回 收率(%)	乙基汞 (pg)	乙基汞回 收率(%)	甲基汞 (pg)	甲基汞回 收率(%)	乙基汞 (pg)	乙基汞回收率 (%)
1	4.873	97.5	5.282	105.6	54.8	109.5	55.9	111.7	90.4	90.4	97.2	97.2
2	4.582	91.6	4.981	99.6	53.0	106.0	54.8	109.5	96.6	96.6	101.8	101.8
3	4.820	96.4	5.225	104.5	49.3	98.6	52.4	104.8	94.6	94.6	100.6	100.6
4	4.727	94.5	5.250	105.0	54.1	108.2	55.9	111.8	91.7	91.7	98.8	98.8
5	4.111	82.2	5.413	108.3	53.5	107.0	56.6	113.2	98.2	98.2	100.8	100.8
6	4.883	97.7	5.274	105.5	51.5	103.0	55.3	110.7	97.9	97.9	103.1	103.1
7	4.734	94.7	5.055	101.1	53.2	106.3	55.8	111.6	95.3	95.3	101.3	101.3

### 2.3 检出限和测定下限

配制目标化合物浓度为0.125ng/L、含量为5 pg的样品,并连续测定7次。依据公式 $MDL=t(n-1, 0.99) \times S$ 计算检出限(见表1)。其中,MDL为该方法的检出限,n为样品的平行测定次数,t为自由度等于n-1在这等于6、置信度设定为99%时的单侧t分布值,在此情况下t值取3.14,S为平行测定7次样品的标准偏差。测定下限则通过4倍检出限进行计算。

### 2.4 准确度(回收率)和精密度

配制目标化合物为5pg浓度为0.125ng/L、50pg浓度为1.25ng/L、100pg浓度为2.5ng/L的样品各7个,组成标准曲线低、中、高三个点,依次测量,计算加标回收率得表2,计算相对标准偏差(RSD)得表3。

表3 精密度测定

序号	甲基汞(pg)	乙基汞(pg)	甲基汞(pg)	乙基汞(pg)	甲基汞(pg)	乙基汞(pg)
1	4.873	5.282	54.8	55.9	90.4	97.2
2	4.582	4.981	53	54.8	96.6	101.8
3	4.82	5.225	49.3	52.4	94.6	100.6
4	4.727	5.25	54.1	55.9	91.7	98.8
5	4.111	5.413	53.5	56.6	98.2	100.8
6	4.883	5.274	51.5	55.3	97.9	103.1
7	4.734	5.055	53.2	55.8	95.3	101.3
平均值(pg)	4.676	5.211	52.8	55.2	94.9	100.5
标准偏差	0.27	0.15	1.83	1.37	3.01	1.95
相对标准偏差(%)	5.77	2.81	3.47	2.49	3.17	1.94

### 3 结论

方法利用全自动烷基汞测定仪测定水中烷基汞,通过四丙基硼化钠衍生化,结合吹扫捕集、热脱附和气相色谱分离,再使用冷原子荧光测汞仪进行检测。该方法在0.1~2.5ng/L的浓度范围内,甲基汞和乙基汞的线性相关系数均为 $R^2=0.999$ 。对于40ml的取样体积,甲基汞的检出限为0.02ng/L,测定下限为0.08ng/L;乙基汞的检出限为0.01ng/L,测定下限为0.04ng/L。在加标5pg时,浓度为0.125ng/L,甲基汞的回收率为82.2%~97.7%,乙基汞的回收率为99.6%~108.3%;在加标50pg时,浓度为1.25ng/L,甲基汞的回收率为98.6%~109.5%,乙基汞的回收率为104.8%~113.2%;在加标100pg时,浓度为2.5ng/L,甲基汞的回收率为90.4%~98.2%,乙基汞的回收率为97.2%~103.1%。相对标准偏差(RSD)方面,加标5pg时甲基汞的RSD为5.7%,乙基汞的RSD为2.8%;加标50 pg时,甲基汞的RSD为3.5%,乙基汞的RSD为2.5%;加标100pg时,甲基汞的RSD为3.2%,乙基汞的RSD为1.9%。由于该方法具备低检出限、良好的检测范围与线性关系,且准确度与精密度较高,因此,适用于水中烷基汞的测定。

### [参考文献]

- [1]匡必玲.食品中汞的危害和检测[N].大众健康报,2022-08-30(013).
- [2]张涛,王成尘,李立新,等.食品中汞的人体生物有效性与健康危害[J].科学通报,2024,69(32):4716-4729.
- [3]《污水综合排放标准》GB 8978-1996、《城镇污水处理厂污染物排放标准》GB 18918-2002.
- [4]《水质烷基汞的测定气相色谱法》GB/T 10204-93.
- [5]《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.

### 作者简介:

徐宏云(1992--),男,汉族,云南宣威人,本科,云南省地矿局中心实验室,工程师,研究方向:有机物检测。