

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014102902

许秀艳, 朱红霞, 于建钊, 等. 环境中汞化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1086-1094
XU Xiuyan, ZHU Hongxia, YU Jianzhao, et al. Research progress on chemical speciation analysis of mercury in the environment[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1086-1094

环境中汞化学形态分析研究进展*

许秀艳 朱红霞 于建钊 梁 宵** 刀 谡 吕怡兵

(中国环境监测总站, 北京, 100012)

摘 要 作为一种剧毒元素, 汞的毒性与其化学形态密切相关. 环境介质中汞的化学形态监测分析主要涉及样品的采集、保存、前处理、分离和测定等步骤. 本文综合国内外相关文献, 系统介绍了开展环境介质中汞化学形态监测分析的相关测试技术和方法, 并阐述了我国开展汞化学形态监测存在的问题及其意义.
关键词 汞, 形态分析, 研究进展.

Research progress on chemical speciation analysis
of mercury in the environment

XU Xiuyan ZHU Hongxia YU Jianzhao LIANG Xiao** DAO Xu LYU Yibing

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China)

Abstract: As an extremely toxic element, the toxicity of mercury is closely related to its chemical speciation. Chemical speciation monitoring of mercury in environmental media mainly includes sample collection, storage, pretreatment, separation and determination. This brief review focuses on the related technologies and methods for chemical speciation analysis of mercury in environmental samples. The problems and significances of mercury speciation monitoring in china is also put forward.
Keywords: mercury, speciation analysis, research progress.

汞作为一种剧毒元素, 被我国《重金属污染综合防治规划(2010—2015)》列入 5 种第一类重点防控重金属中. 因其毒性与其在环境中的化学形态密切相关, 汞的化学形态分析日益受到关注. 汞在环境中主要以元素汞、无机汞和有机汞的方式存在, 无机汞有一价和二价两种形态, 一价汞几乎不溶于水, 在环境中不稳定, 容易转化为元素汞和二价汞, 有机汞主要有甲基汞、乙基汞和苯基汞等. 有机汞的毒性远大于元素汞和无机汞, 甲基汞是毒性最大的有机汞, 易于穿透生物膜且通过食物链聚集^[1-7]. 人体血液中甲基汞的含量超过 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时就会出现中毒症状. 甲基汞曾给人类环境健康带来重大危害, 著名的“八大公害事件”中, 发生在水俣病事件就是由于人们食用了被甲基汞污染的海产品而引起的. 上世纪 70 年代, 全球就已经禁止有机汞应用于农业生产^[8]. 美国环境保护署(US EPA)规定普通居民每日甲基汞的摄入量应不超过 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[9]. 我国也对水产动物及其制品(肉食性鱼类及其制品除外)的甲基汞含量进行了限定($\leq$ 甲基 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, GB 2762—2012)^[10].

目前, 就有机汞形态的分析方法而言, 我国仅有两个相关国家标准方法, 一个是《环境甲基汞的测定气相色谱法》(GB/T 17132—1997)^[11], 其只涉及甲基汞的测定, 是基于带有电子捕获检测器的气相

2014 年 10 月 29 日收稿.
* 2013 年度环保公益性行业科研专项(201309050)资助.
** 通讯联系人, Tel: 86-10-84943181; E-mail: goodnightlx@sina.com

色谱法,另一个是《水质烷基汞的测定气相色谱法》(GB/T 17204—93),适于测定水中的甲基汞和乙基汞,这两个方法都缺乏选择性且灵敏度低,因此实用性比较差。随着环境监测技术的发展,基于一些新型原理的方法也逐步得到了应用,如 2009 年福建省出台了地方标准方法《环境样品中甲基汞、乙基汞及无机汞高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定》(DB35/T 895—2009)^[12],但应用并不广泛。国际上,美国 EPA 关于水样中甲基汞的分析方法 Method 1630 是目前受到广泛认可和应用的汞形态分析方法^[13],其原理为含有甲基汞的水样经蒸馏、乙基衍生化和吹扫捕集等处理后,转化为元素汞后通过冷原子荧光光谱测定。

在汞化学形态的标准物质方面,目前关于环境中介质汞形态的标准参考物质已基本完善,如 IAEA-433 海洋沉积物(国际原子能机构),ERM-CC580 河口沉积物(欧盟标准参考物质),NRC DORM-4 鱼蛋白、DOLT-3 鱼肝、TORT-2 龙虾肝脏(加拿大国家研究中心),NIST SRM 2976 肌肉组织、2977 肌肉组织(美国国家标准和技术研究所),为汞化学形态分析方法的深入研究奠定了坚实基础。

1 用于汞形态分析的环境样品的采集和保存

在汞化学形态的研究中,稳定性是值得考虑的关键问题。在样品的保存过程中,某些化学形态的汞可能发生转化或降解,因此,测定结果很容易偏离实际^[14-17]。只有采用合理的保存方法,并在有效的保存时间内对汞形态样品进行及时分析,才能获得准确可靠的分析数据。

1.1 水样的采集和保存

我国国标方法《环境甲基汞的测定气相色谱法》(GB/T 17132—1997)规定,地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水样品均使用聚乙烯塑料桶采集,加硫酸铜稳定,并用盐酸或氢氧化钠调节水样 pH 值为 3。

美国国家环保局 EPA-245.7 草案法^[18]规定了测定总汞的天然水样品的保存方法,采集好的样品经 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤后按每升水样加入 5 mL 浓 HCl 的比例对水样进行酸化处理,样品保存之前,需用洁净的去离子水冲洗样品瓶的外壁,并用洁净的棉布擦干,然后放入洁净的聚乙烯塑料袋中,0—4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下可稳定保存 30 d。

值得注意的是,加酸保存的水样,Hg 仍可能附着在水中有有机物中以及容器壁上而损失,适宜的办法是在测定样品 24 h 前,于样品中加入少量的 KBrO_3/KBr 溶液,或在测定样品前多次摇动样品容器瓶以使附着的 Hg 重新溶解于水样中^[19]。

蒋红梅^[20]等给出了用于分析甲基汞的水样的采集和保存方式:采样瓶为聚四氟乙烯或硼硅玻璃材料,采样瓶在 65—75 $^{\circ}\text{C}$ 的浓 HNO_3 中浸泡 48 h 以上,冷却后用超纯水清洗 3 遍,然后装满 1% 的 HCl 溶液。盖紧瓶盖置于干净的烘箱中,于 70 $^{\circ}\text{C}$ 过夜。冷却后再用超纯水清洗 3 遍,然后装满 0.4% 的 HCl 溶液,置于超净工作台中使其外壁干燥,包上双层塑料袋置于木箱中备用,采样后 48 h 内,淡水样品按照 1 L 水样中加入 4 mL 的 11.6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液比例进行保存,海水样品($\text{Cl}^{-}>500\times 10^{-6}$)以 1 L 水样中加入 2 mL 的 9 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液比例进行保存,且需将处理好的样品瓶放在密封塑料袋里,阴凉黑暗处保存。

1.2 土壤样品的采集和保存

有机汞土壤样品的采集和一般土壤样品采集手段类似,使用采样铲采集土壤,装入塑料袋中密封,冷冻干燥保存。

1.3 沉积物样品的采集和保存

采集湖水、水库等深水中沉积物,一般采用冲击式采样器采集,采样管选用有机玻璃或聚四氟乙烯,样品在惰性氛围进行分割,同时置于离心管或塑料袋内密封。较浅水体河床沉积物,可采用抓斗式采泥器采集,塑料采样瓶收集。样品在实验室内离心脱水后,置于 -20—-40 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存。样品干燥采用阴凉通风处风干或冷冻干燥^[15]。

2 分析汞形态的环境样品的前处理技术

在环境样品中,汞含量很低,分离检测前的样品预富集十分必要,采用的富集手段主要有液-液萃

取、固相萃取、固相微萃取、蒸馏法、酸浸提^[16]、超临界流体萃取、微波辅助萃取等^[21]。

2.1 水样的前处理技术

2.1.1 蒸馏法

蒸馏法用于水样中有机汞的分离富集,与溶剂萃取相比它的回收率较高。蒋红梅^[20]等采用蒸馏-乙基化法测定了天然水体中的甲基汞。对水样进行蒸馏的目的是消除基体干扰,通过对蒸馏瓶加热(控制温度为 145 ℃)使气相中的甲基汞随氮气进入接收瓶(冰浴冷却)。乙基化的目的是将水样中不同形态的汞在有 NaBEt_4 存在且 pH 值为 4.9 的条件下,转化为挥发性更强的烷基汞衍生物,从而更容易从水样中分离,最终将烷基汞富集到 Tenax 管上,富集完成后进行脱附分解,脱附分解后的烷基汞随后进入加热分解石英管,石英管内温度为 700—900 ℃,在此温度下,烷基汞分解为汞蒸气,随后使用测汞仪测定 Hg^0 间接得到甲基汞浓度,但这种方法水样中原本存在的无机汞容易引起正干扰。

2.1.2 固相萃取法

固相萃取(SPE)是一种可同时对样品中的有机化合物进行萃取、浓缩及纯化的前处理技术,具有有机溶剂用量少、对环境污染小、自动化程度高、节省人工、萃取效率高等优点。固相萃取汞化合物过去较为常用的方法是巯基棉富集技术。巯基棉具有极大的表面积,可与汞化合物充分结合。巯基棉通常被固定在小柱中,水样通过巯基棉后,汞化合物富集在巯基棉上, Lee 等^[22]用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 淋洗,苯萃取后采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测。Cai 等^[23]用酸性 KBr/CuSO_4 淋洗,二氯甲烷反萃取后通过 GC-AFS 测定。研究还发现,样品酸度、离子强度、溶解有机碳等均对萃取效率有影响。用溴离子比氯离子性能更佳,因为生成的溴化烷基汞比氯化烷基汞在有机相和水相中有更高的分配系数。刘保献^[24]等利用多通道并联方式的固相萃取,以及巯基棉在一定酸性(pH 值为 3—5)条件下能定量吸附甲基汞的原理,经两步浓缩,采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)方法测定饮用水中痕量甲基汞。方法精密度较高,重现性较好,当水样采样体积为 1.0 L 时,方法检出限达 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 能很好地满足饮用水中甲基汞监测的要求。随着分析技术的发展,其他的富集材料和方法也不断得到开发。Cheng 等^[25]采用强极性阴离子交换柱对 Hg^+ 、甲基汞、乙基汞和 Hg^{2+} 吸附富集,获得较好的富集效果。阴离子交换柱经 3-巯基-1-丙磺酸钠预处理后,6 mL 样品中的 Hg^+ 、甲基汞、乙基汞和 Hg^{2+} 被吸附于柱上,然后快速被 5 μL 3%(V/V)的巯基乙醇洗脱。 Hg^+ 、甲基汞、乙基汞和 Hg^{2+} 的富集系数分别高达 1025、1084、1108 和 1046。

2.1.3 固相微萃取法

固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)是在固相萃取基础上发展起来的新型萃取分离技术,分为直接萃取、顶空萃取和衍生化萃取几种操作模式,适用于气、液及固态样品的预处理。由于该法既不使用溶剂,也不需要复杂的仪器设备,并且具有简便快速、无污染等特点,一经出现,就得到迅速发展。近几年,SPME 在金属及有机金属的形态分析领域应用广泛,SPME 的使用,降低了形态分析的检测限,扩大了样品的检测范围,表现出很强的发展潜力。Cai^[26]等建立了乙基衍生化-固相微萃取法结合气相色谱/质谱法测定水中甲基汞的方法。该研究采用四乙基硼酸将水相中的甲基汞和 Hg^{2+} 衍生为甲基乙基汞和二乙基汞后,使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取纤维头,在顶空固相微萃取和直接固相微萃取两种方式下对甲基乙基汞和二乙基汞取 20 mL 样品测定时,检测限为 $7.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,采用直接固相微萃取法取 1.5 mL 样品测定时,检测限为 $6.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 土壤和沉积物样品的前处理技术

2.2.1 酸浸提

土壤和沉积物中富含矿物质、硫化物、氨基酸和蛋白质等,这些物质中所含的巯基与汞化合物的结合非常牢固,必须加入氢卤酸(盐酸和氢溴酸)或有机酸(柠檬酸、抗坏血酸、草酸和半胱氨酸)和络合剂将汞化合物从土壤和底泥中释放出来,形成烷基汞卤化物,从而能溶解在甲苯或氯仿等有机溶剂中。史建波^[27]等处理沉积物的方法是向 2 g 沉积物内加入 5 mL 水和 4 mL KBr/CuSO_4 (3:1)振荡过夜后用二氯甲烷萃取后进 GC-AFS 进行测定。顾昱晓等^[28]将土壤样品经过 KBr/CuSO_4 溶液提取后,使用二氯甲烷/水萃取与反萃取前处理方法,克服了土壤复杂基质的影响。刘现明等^[29]将沉积物置于稀盐酸溶液中离心获得甲基汞浸出液,利用苯萃取和半胱氨酸反萃取,使甲基汞得以浓缩和净化。取 10 g 沉积物样品利用气相色谱-电子捕获器检测,最小检出量为 $0.81 \times 10^{-6} \text{ g}$ 。

Hempel^[30]等人比较了各种酸从土壤中萃取不同汞化合物的效率,具体数据详见表 1 所示.由表 1 可以看出,只有盐酸和乙酸可以同时将甲基汞和乙基汞从土壤中定量地萃取出来,碘化钾-抗坏血酸虽可有效浸提土壤中的甲基汞,但萃取乙基汞的效率相对较低,只有 32%.

表 1 各种酸对土壤中不同有机汞化合物的浸提效率(%)^[30]

Table 1 Leaching efficiency of various acid for different organic mercury compounds in soil(%) ^[30]					
有机汞化合物	甲基汞	甲氧基乙基汞	苯基汞	乙基汞	乙氧基乙基汞
盐酸	80	7	0	86	0
碘化钾-抗坏血酸	78	0	33	32	0
草酸	0	0	4	0	0
乙酸	83	0	50	60	0
半胱氨酸	36	0	0	0	0

2.2.2 微波辅助萃取

微波辅助萃取可以借助有机溶剂将甲基汞从总汞中分离出来,和传统萃取技术相比,微波辅助萃取具有速度快,使用溶剂少的优点.孙瑾^[31]等选择 6 mol·L⁻¹HCl 作为溶剂,超声 2 h,以二氯甲烷萃取,再以水反萃,稀释后直接测量甲基汞的含量.此方法可以同时测定总汞和甲基汞,检出限为 0.01 ng·ml⁻¹,所得回收率为 80%—97%.

2.2.3 超临界流体萃取

超临界流体萃取是利用兼有气体渗透能力和液体分配作用的超临界流体作为萃取剂,将目标组分从液体或固体等复杂的样品中萃取出来,流出液中的溶剂在常压下挥发,待测物通过溶剂溶解后进行分析.目前萃取有机汞常用的超临界流体为二氧化碳.Lorenzo^[32]等应用超临界二氧化碳流体对沉积物中的甲基汞进行了有效萃取和净化,该方法的优点是高度自动化,化学试剂使用少,萃取时间短,但对于高含量碳酸盐的沉积物样品,该方法不能适用.同时,该研究对酸浸提,微波辅助萃取和超临界流体萃取这 3 种前处理方法进行了比较分析,详见表 2.

表 2 几种样品前处理方法的比较^[32]

Table 2 Comparison of several sample pretreatment methods ^[32]					
前处理方式	萃取效果	耗时	有机溶剂用量	受基质影响	GC-ECD 分析难易程度
酸浸提	一般	2—3 h	多	明显	易
微波辅助萃取	较好	10 min	少	不明显	易
超临界流体萃取	一般	50 min	极少	明显	难(有杂质峰)

2.2.4 固相微萃取法

何滨等^[33]用氢化物发生顶空固相微萃取法富集了农田土壤中的甲基汞和乙基汞,并以毛细管气相色谱-原子吸收法进行了测定.使用 SPB-1 毛细管柱在 4min 内实现了氢化甲基汞和氢化乙基汞的分离.分离后的组分经原子吸收测定,甲基汞和乙基汞的检测限分别为 23 ng 和 17 ng,线性范围分别为 0—20 μg和 0—16 μg,RSD(n=6) 为 2.9%和 3.8%,回收率分别为 93.8%和 94.7%.方法操作简便,无有机溶剂污染,可用于复杂基体中有机汞的分离测定.

3 汞形态的分离测定技术

分离方法与元素选择性检测器在线联用是目前汞化学形态分析的发展趋势,气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法和毛细管电泳法联用原子光谱法或是电感耦合等离子体质谱法日益受到重视^[34-36].

3.1 气相色谱法

气相色谱法是汞的形态分析使用较为广泛的一种分离方法.气相色谱法具有明显的优点,如高灵敏度、高选择性、高效能、速度快、应用范围广、所需试样量少,但在分离前必须首先把液态汞形态转化成气态汞形态.汞的各种形态中元素汞和甲基汞易于挥发,而其他的几种形态包括二价汞、乙基汞和苯基汞等均不易挥发,因此必需将汞的这些形态转化为挥发性强的组分,常用的方法是柱前衍生.Fernadez 等

人^[37]采用 GC-ICP-MS 检测分析了生物样品中的甲基汞和无机汞,同时还对格林试剂丁基化衍生、NaBEt₄水相中乙基化衍生和 NaBPr₄丙基化衍生 3 种衍生方法进行了比较.3 种衍生方法处理后,甲基汞和无机汞的 GC-ICP-MS 绝对检出限分别在 220—600 fg 和 90—190 fg 范围,其中乙基化衍生效果最好.

在我国,应用气相色谱法对汞形态进行分析,其中 GC-ECD 应用较多.在环境监测领域,主要依据国家标准《环境甲基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 17132—1997)对该项目进行测定.但国标方法中需要自制巯基棉且使用填充气相色谱柱,操作步骤复杂,效率较低,费时费力,且易带来误差.朱霞萍^[38]等应用毛细管气相色谱法测定了生物样品中的痕量甲基汞,用 5 g·L⁻¹的 L-半胱氨酸为萃取溶剂,微波辅助萃取后将萃取液用盐酸酸化,再用苯反萃取后用毛细管气相色谱(电子捕获器)进行测定,所得线性范围为 0.1—1.0 ng,检出限为 0.064 ng,实际样品的加标回收率在 95.5%—102%之间.

电子捕获器的灵敏度较高、操作简便,但是其选择性较差,并受多种因素的干扰,任何带电负性的组分都有可能对测定结果产生干扰,因此对所用化学试剂和进入电子捕获器的被测组分纯净度的要求相当高,检测时需要较复杂的提纯和萃取过程.

作为常规实验室广泛使用的质谱(MS)检测器,通过选择离子模式(SIM)具有定性准确,灵敏度高,选择性好等优点,在汞形态的分析研究工作中也逐渐引起人们的重视^[39].Maria^[40]等采用同位素稀释 GC-MS 法(电子碰撞电离方式)检测甲基汞的同时,还一并分析了丁基锡、二丁基锡和三丁基锡,而且,该方法与外标法和标准加入法相比具有更好的准确度和精密度.

3.2 液相色谱法

液相色谱适用于不易挥发物质的分离分析,对于有机金属形态分析,液相色谱比气相色谱更具有优势.高沸点化合物不需要经过衍生就可以直接分离,分离可以在较低的温度下进行,更适用于分离热稳定性差的组分^[41].

高效液相色谱的特点在于样品的预处理比较简单,无需进行衍生化反应便可直接进行汞形态分离,避免了在预处理衍生化过程中可能产生的甲基汞形态转化问题.到目前为止,用液相分离汞化合物主要采用 RP-HPLC 模式,以硅胶键合做固定相,流动相通常需要优化 pH 条件,并且加入有机修饰剂或者螯合剂或者离子对试剂(如 2-巯基乙醇、吡咯二硫代氨基甲酸盐和 L-半胱氨酸)^[42].但是高效液相色谱方法的灵敏度不高,且由于液体的扩散性比气体小 10⁵倍,溶质的传质速率慢,通常要考虑其柱外区域的扩张,因此在痕量汞形态分离检测中具有一定的局限性.

颜雪^[43]等应用碱消解结合 HPLC 同时测定了土壤中的无机汞和甲基汞,由于该方法选用的是紫外检测器,需经衍生才能达到测定目的,在优化的检测条件下,土壤样品中无机汞和甲基汞的检出限分别为 1 ng·g⁻¹和 10 ng·g⁻¹.其实,目前关于液相色谱分析汞化学形态的报道更多的是其和一些高灵敏检测技术联用的方法,如原子荧光光谱、原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱以及电感耦合等离子体原子发射光谱等.

3.3 毛细管电泳法

毛细管电泳是一种新型分离技术,与色谱分离相比,毛细管电泳的样品与固定相之间没有干扰,可用于分离不同化学形态的金属离子和各种无机阴离子^[44-46],而且样品需样量少,试剂耗费少,分离模式多,运行成本低廉.因为水相中有机汞化合物的离子化程度低,几乎不带电荷,为了达到不同形态汞化合物的毛细管电泳分离,一般在进样前需选择合适的衍生试剂对汞化合物进行衍生处理.对于用紫外-可见检测器的毛细管电泳分离来说,衍生处理不仅可以提高汞化合物的紫外光吸收能力,还可以使带电荷少或者不带电荷的汞化合物转化为带负电的衍生物,增强其水溶性.常用的衍生试剂主要有两种,含巯基的化合物和金属离子络合剂.

Medina^[47]等人以半胱氨酸作为衍生试剂,以碱性硼砂为缓冲溶液,采用毛细管电泳技术成功分离了甲基汞、乙基汞和苯基汞.Liu^[48-50]等人分别用金属离子络合剂氨三乙酸(NTA)、三乙烯四胺六乙酸(TTHA)、乙二胺四乙酸(EDTA)作为衍生试剂,对 Hg(I) 和 Hg(II) 进行络合,成功实现了二者的毛细管电泳分离.卢瑞宏^[51]应用毛细管电泳法对汞化学形态进行了分离,使用 50 cm 长,75 μm 内径的毛细管,选择 60 mmol·L⁻¹硼酸-10% 甲醇缓冲溶液(pH 8.8),20 kV 电压下实现了无机汞和甲基汞 L-半胱氨酸络合物的基线分离.

毛细管电泳典型的检测器是紫外-可见检测器,其灵敏度低,抗干扰能力差.毛细管电泳与其他检测器如原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪和电感耦合等离子体质谱仪的联用,可以有效地提高汞形态分析的灵敏度和选择性.

3.4 联用分析测定技术

3.4.1 原子光谱法

原子光谱法被广泛应用于汞的总量分析和汞的化学形态分析,原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)和原子荧光光谱法(AFS)是目前比较常用的与气相色谱或液相色谱联用的终端检测器,具有元素针对性强的优势.原子发射光谱仪,具有消耗试样量少、灵敏度高、受谱线和基体的干扰小且易消除、选择性好等诸多优点.原子荧光光谱仪具有很低的检测限,因此灵敏度很高,且原子荧光分析校准曲线线性范围广,通常可达 3—5 个数量级.由于原子荧光的辐射强度与激发光源呈正比例关系,所以采用新的高强度光源可进一步降低其检测限.梁立娜等^[52]用 KBH_4 做还原剂,冷蒸气发生-原子荧光光谱法测定化工废水中的无机汞和总有机汞,汞的检测限为 $8.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,此法具有简便、准确、灵敏、快速的特点.

史建波等^[27]设计了在线气相色谱和原子荧光联用的测定设备,且优化了进样口温度、载气流速、尾吹气流量及氩气流量等实验条件.研究得出甲基汞(MMC)和乙基汞(EMC)的绝对检出限可达 0.005 ng .对于 $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ MMC 和 EMC 标准溶液,连续 5 次进样测得精密度(RSD)分别为 2.5% 和 1.3%.对标准参考物(DORM-2)的分析结果与标准值一致.对两沉积物样品进行甲基汞的加标回收实验,回收率分别为 70% 和 77%.

Ariane 等^[53]以 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 作为提取剂,应用液相色谱与冷原子荧光联用技术测定海产品中的无机汞和甲基汞,检出限分别为 $0.0004 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.0003 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

殷学锋等^[54]应用液相色谱与冷原子吸收联机技术对不同形态的汞进行测定,同时应用了在线固相萃取预富集,结合硼氢化钠在线还原和加热热解,最终得到 4 种形态汞(甲基汞、乙基汞、苯基汞和二价汞)的检出限分别为 0.86 、 1.94 、 1.06 、 $1.92 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,此外,还对尿样进行了加标回收实验,回收率在 92%—106% 之间.

3.4.2 电感耦合等离子体质谱法

目前形态分析检出限最佳的是色谱与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用方法.电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是 20 世纪 80 年代发展起来的分析测试技术,它以独特的接口技术,将 ICP 的高温电离特性与质谱计灵敏、快速扫描的优点结合起来,形成一种新型的元素和同位素分析技术.色谱柱通过灵活的传输管线延伸到 ICP 炬管,被分离的样品直接由热的气流带入等离子体中,完成 ICP-MS 与气相色谱的联用.GC-ICP-MS 联用技术应用于分析检测甲基汞时,具有较低的检测限,较高的灵敏度、准确性以及多元素、多同位素同时测定的优点,如果采用同位素稀释法,还可以同时追踪检测过程中甲基汞的形态转化.虽然该仪器的价格比较昂贵,但是在汞化学形态检测领域仍具有广阔的发展和应用前景^[55].

Sommer^[56]采用同位素稀释-SPME-GC-ICP-MS(动态反应池)对血液中的无机汞、甲基汞和乙基汞进行了测定,检出限分别为 0.27 、 0.12 和 $0.16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

张兰等^[57]将高效液相色谱法与电感耦合等离子体质谱法串联,对 4 种不同形态的有机汞(二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞)进行分离,检出限分别是 0.022 、 0.022 、 0.028 、 $0.041 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.Cheng 等^[25]应用 LC-ICP-MS(50 mm C18 柱,流动相 0.5% 2-巯基乙醇)对 Hg^+ 、甲基汞、乙基汞和 Hg^{2+} 进行了有效的分离和测定,检出限分别为 0.015 、 0.010 、 0.009 、 $0.016 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.相对其他方法,高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用法具有更低的检出限、更宽的线性范围、相对少的干扰,并且,HPLC-ICP-MS 接口简单、应用范围广泛、前处理过程简便利于待测样品原始形态保持不变.

近年来,随着技术的发展产生了毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱(CE-ICP-MS)联用技术,这种方法因其高分离效率、低样品消耗和低检出限等优点在汞的化学形态分析中备受关注.李保会等^[58]基于低流速雾化器(MicroMist)和随意拆卸接口的毛细管电泳(CE)-电感耦合等离子体质谱联用技术,成功分析了不同形态汞.其中,CE 分离毛细管为 $45 \text{ cm} \times 75 \text{ } \mu\text{m}$ 石英熔融毛细管,电解质溶液为 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ -10% CH_3OH (pH 8.7),分离电压为 22.5 kV.甲基汞和无机汞的检出限(3σ)分别

是47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.5 各联用分析技术测定不同形态汞的对比

综合相关文献和报道,对各联用分析技术测定汞形态的优缺点进行了总结和比较,详见表 3.

表 3 联用分析技术测定汞形态的优缺点比较
Table 3 Comparison of combined analysis for mercury speciation

联用技术	优势	不足
GC-ICP-MS	气体黏度小,渗透性强,传质快,柱效高	需要衍生,繁琐费时,接口复杂
HPLC-AFS HPLC-ICP-MS	不受挥发性和稳定性影响,接口相对简单	元素需转化为氢化物,不能做多元素同时分析 流动相中盐和有机溶剂的引入易造成 ICP-MS 盐沉积和记忆效应
CE- ICP-MS	使用水相,对环境污染小,样品需求量少,分析时间短,适用范围广,可在线富集.	稳定性和重现性差

4 展望

目前,基于相关环境质量控制标准的需求,我国对于环境中汞形态的监测仅限于甲基汞和无机汞,对于其他汞形态化合物的检测和分析几乎是空白,全国环境监测站中仅个别监测站能进行汞化学形态的检测和分析,而且也只是起步阶段.

总体而言,关于有机汞分析的环境样品采集与保存的标准和方法还很缺乏;关于有机汞分析的环境样品前处理和分离检测手段虽然较多,但对各种体系和方法进行全面系统的适用性研究还相对不足;并且,针对有机汞形态分析各环节的质量保证和质量控制措施与技术研究也还比较匮乏.

今后,在汞形态分离方面,研究分离机理、发展色谱柱技术并探索不同的分离方式十分必要.在汞形态测定方面,各种联用技术对于提高测定的灵敏度和选择性具有重要意义.随着环境监测技术水平的不断发展和环境监测需求的不断提高,高灵敏度和高选择性的方法,如高效液相色谱或是毛细管电泳与电感耦合等离子体质谱仪的联用技术,只要解决好仪器的接口设计,在我国环境监测领域将会具有广阔的应用前景.

参 考 文 献

[1] Li Y, Yan X P, Dong L M, et al. Development of an ambient temperature post-column oxidation system for high-performance liquid chromatography on-line coupled with cold vapor atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation in seafood[J]. J Anal At Spectrom, 2005;467-472

[2] Capelo J L, Maduro C, Mota A M. Advanced oxidation processes for degradation of organomercurials; Determination of inorganic and total mercury in urine by FI-CV-AAS[J]. J Anal At Spectrom, 2004,19;414-416

[3] Tu Q, Johnson W, Buckley B. Mercury speciation analysis in soil samples by ion chromatography, post-column cold vapor generation and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 2003,18,;696-701

[4] 吴宏,黄德乾,金焰,等. 环境样品中铅、镉、汞、硒形态分析研究进展[J].环境监测管理与技术,2008,20(4):9-17

[5] Clarkson T W. The three modern faces of mercury[J]. Environmental Health Perspectives,2002,110(Suppl 1):11-23

[6] Mergler D, Anderson H A, Chan L H M, et al.Methylmercury exposure and health effects in humans; A worldwide concern[J]. A Journal of the human Environment,2007, 36(1):3-11

[7] Clarkson T W. The toxicology of mercury[J].Critical Reviews in Clinical Laboratory Science,1997,34(4):369-403

[8] Jitaru P, Adams F. Toxicity, sources and biogeochemical cycle of mercury[J]. J Phys IV France,2004,121:185-193

[9] 童银栋,郭明,胡丹,等.北京市场常见水产品中总汞、甲基汞分布特征及食用风险[J].生态环境学报, 2010, 19(9): 2187-2191

[10] GB 2762—2012.食品安全国家标准食品中污染物限量[S]

[11] GB/T 17132—1997. 环境甲基汞的测定气相色谱法[S]

[12] DB35/T 895—2009. 环境样品中甲基汞、乙基汞及无机汞高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定[S]

[13] EPA 1630. Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS, EPA-821-R-01-020, January 2001[S]

[14] Havezov I.Atomic absorption spectrometry(AAS)-a versatile and selective detector for trace element speciation[J]. Fresenius J Anal Chem, 1996,355;452-456

[15] Yu L P, Yan X P. Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage[J].Trends in Analytical Chemistry,

- 2003, 22(4):245-253
- [16] 商立海,冯新斌,阎海鱼,等.环境样品中甲基汞的分析方法综述[J].地球与环境,2004,32(1):17-22
- [17] Ahmed R, Stoepler M. Storage and stability of mercury and methylmercury in sea water[J].Analytica Chimica Acta, 1987,192: 109-113
- [18] Method 245.7, Mercury in water by cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency of ice of Water, Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division (4303), Arid Rios Building, 1200 Pennsylvania Avenue, N. W. Washington, DC 20460, January 2001[S]
- [19] 余海洋,廖梦霞,邓天龙.水环境中痕量、超痕量元素汞的形态分析技术进展[J].世界科技研究与发展,2006,28(2):52-56
- [20] 蒋红梅,冯新斌,梁琰,等.蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞[J].中国环境科学,2004,24(5):568-571
- [21] Brito E M S, Guimaraes J R D. Comparative tests on the efficiency of three methods of methylmercury extraction in environmental samples [J].Appl Organometal Chem,1999,13: 487-493
- [22] Lee Y H, Mowrer J. Determination of methylmercury in natural waters at the sub-nanograms per litre level by capillary gas chromatography after adsorbent preconcentration[J].Analytica Chimica Acta, 1989,221:259-268
- [23] Cai Y, Jaffe R, Alli A, et al. Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction[J].Analytica Chimica Acta, 1996,334:251-259
- [24] 刘保献,李新中,常森,等.固相萃取-气相色谱法测定饮用水中甲基汞[J].环境监测管理与技术,2011,23(1):54-60
- [25] Cheng H Y, Wu C L, Shen L H, et al. Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis[J].Analytica Chimica Acta, 2014, 828(9):9-16
- [26] Cai Y, Bayona J M. Determination of methylmercury in fish and river water samples using *in situ* sodium tetraethyl borate derivatization following by solid phase microwave extraction and gas chromatography- mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1995, 696: 113-122
- [27] 史建波,廖春阳,王亚伟,等.气相色谱和原子荧光联用测定生物和沉积物样品中甲基汞[J].光谱学与光谱分析, 2006,26(2): 336-339
- [28] 顾昱晓,孟梅,邵俊娟,等.在线吹扫捕集-气相色谱-原子荧光光谱法测定土壤中甲基汞[J].分析化学,2013,41(11): 1754-1757
- [29] 刘现明,谢立国.苯萃取-气相色谱法测定沉积物中的甲基汞[J].海洋环境科学, 1996, 15(2): 32-34
- [30] Hempel M, Hintelmann H, Wilken R D. Determination of organic mercury species in soils by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection[J].Analyst,1992,117(3): 669-672
- [31] 孙瑾,陈春英,李玉锋,等.超声波辅助溶剂萃取-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中的总汞和甲基汞[J].光谱学与光谱分析,2007.27(1):173-176
- [32] Lorenzo R A, Vazquez M J, Carro A M, et al. Methylmercury extraction from aquatic sediments[J].Trends in Analytical Chemistry, 1999,18 (6):410-416
- [33] 何滨,江桂斌.固相微萃取毛细管气相色谱-原子吸收联用测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞[J].岩矿测试, 1999,18(4): 259-262
- [34] Armstrong H E L, Corns W T, Stockwell P B, et al. Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methylmercury in marine samples[J]. Analytica Chimica Acta,1999,390:245-253
- [35] Harrington C F. The speciation of mercury and organomercury compounds by using high-performance liquid chromatography[J].Trends in Analytical Chemistry,2000,19(2/3):167-179
- [36] Jitaru P, Adama F C. Speciation analysis of mercury by solid-phase microextraction and multicapillary gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma-time-of-flight-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A,2004,1055:197-207
- [37] Fernandez R G, Bayon M M, Garcia J I, et al. Comparison of different derivatization approaches for mercury speciation in biological tissues by gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry,2000,35:639-646
- [38] 朱霞萍,张勇,汪模辉,等.毛细管气相色谱测定生物样品中痕量甲基汞[J].理化检验-化学分册,2006,42(5):344-346
- [39] Giuseppe C, Elisa B G, Ignacio G A, et al. Isotope dilution SPME GC/MS for the determination of methylmercury in tuna fish samples[J]. Journal of Mass Spectrometry,2006,41:77-83
- [40] Maria JM, Jaime P A, Pablo RG, et al. Simultaneous determination of monomethylmercury, monobutyltin, dibutyltin and tributyltin in environmental samples by multi-elemental-species-specific isotope dilution analysis using electron ionisation [J]. Journal of Mass Spectrometry,2006,41:1491-1497
- [41] 梁丽娜,江桂斌.高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用[J].分析科学学报,2002,18(4):338-343
- [42] Popp M, Hann S, Koellensperger G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review[J]. Analytica Chimica Acta,2010,668:114-129
- [43] 颜雪,司友斌,邹嫣,等.碱消解-HPLC 同时测定土壤中的无机汞和甲基汞[J].环境科学与技术,2012,35(9):89-94
- [44] Timerbaev A R. Element speciation analysis by capillary electrophoresis[J].Talanta,2000,52:573-606
- [45] Peng Z L, Qu F, Song G, et al. Simultaneous separation of organomercury species by nonaqueous capillary electrophoresis using methanol containing acetic acid and imidazole[J].Electrophoresis,2005,26(17):3333-3340

- [46] Lai E P C, Zhang W G, Trier X, et al. Speciation of mercury at ng/ml concentration levels by capillary electrophoresis with amperometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 364: 63-74
- [47] Medina I, Rubi E, Mejuto M C, et al. Speciation of organomercurials in marine samples using capillary electrophoresis[J]. *Talanta*, 1993, 40(11): 1631-1636
- [48] Liu W, Lee H K. Simultaneous analysis of inorganic and organic lead, mercury and selenium by capillary electrophoresis with nitrilotriacetic acid as derivation agent[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 796: 385-395
- [49] Liu W, Lee H K. Use of triethylenetetraminehexaacetic acid combined with field-amplified sample injection in speciation analysis by capillary electrophoresis[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70: 2666-2675
- [50] Liu W, Lee H K. Simultaneous analysis of lead, mercury and selenium species by electrophoresis with combined ethylenediaminetetraacetic acid complexation and field-amplified stacking injection[J]. *Electrophoresis*, 1999, 20: 2475-2483
- [51] 卢瑞宏. 毛细管电泳汞形态分析[J]. *广东化工*, 2006, 33(4): 43-45
- [52] 梁立娜, 江桂斌, 胡敬田. 冷蒸气发生-原子荧光光谱法测定化工废水中的无机汞和总有机汞[J]. *分析化学*, 2001, 29(4): 403-405
- [53] Ariane V Z, Sergio C, Carmen IP, et al. Method development for the simultaneous determination of methylmercury and inorganic mercury in seafood[J]. *Food Control*, 2014, 46: 351-359
- [54] 殷学锋, 刘梅. 在线固相萃取预富集-液相色谱分离冷原子吸收联机测定不同形态汞[J]. *分析化学*, 1996, 24(11): 1248-1252
- [55] 孙维萍, 潘建明, 翁焕新, 等. 环境样品中甲基汞的检测方法综述[J]. *海洋学研究*, 2010, 28(2): 45-51
- [56] Sommer Y L, Verdon C P, Fresquez M R, et al. Measurement of mercury species in human blood using triple spike isotope dilution with SPME-GC-ICP-DRC-MS[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406: 5039-5047
- [57] 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
- [58] 李保会, 余莉萍. 基于低流速雾化器和可拆卸接口的毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用技术应用于汞的形态分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(8): 1336-1338