

水体中汞及其形态检测方法的研究进展

赵 健, 张林楠*, 宋青岳, 姜 杰

沈阳工业大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳
Email: *1114213472@qq.com

收稿日期: 2021年3月8日; 录用日期: 2021年4月9日; 发布日期: 2021年4月16日

摘 要

汞是一种对人类、动物、植物和自然环境均存在危害的金属, 对动物和人类的心血管系统、血液系统、肺系统、肾脏系统、免疫系统、神经系统、内分泌系统、生殖系统和胚胎系统均存在毒性影响, 因此对水体中的汞及其形态及时地测定是非常必要的。本文综述了几种测定汞的前处理方法, 列举了其原理和应用, 并介绍了汞测定中的检测方法, 总结了其检测原理及优缺点等, 为测定水体中的汞及其形态的科研人员提供了理论参考。

关键词

汞, 前处理方法, 检测方法

Research Progress on the Detection Method of Mercury and Its Species in Water

Jian Zhao, Linnan Zhang*, Qingyue Song, Jie Jiang

School of Environmental Chemistry and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning
Email: *1114213472@qq.com

Received: Mar. 8th, 2021; accepted: Apr. 9th, 2021; published: Apr. 16th, 2021

Abstract

Mercury is a kind of metal which is harmful to human beings, animals, plants and natural environment, and it has toxic effects on cardiovascular system, blood system, lung, kidney system, immune system, nervous system, endocrine system, reproductive system and embryos system of animal and human; therefore, it is very necessary to determine the mercury and species in water timely. In this paper, several pretreatment methods for the determination of mercury are re-

*通讯作者。

viewed, their principles and applications are listed, and the detection methods in the determination of mercury are introduced, their detection principles, advantages and disadvantages are summarized, which provides theoretical reference for the researchers in the determination of mercury and its species in water.

Keywords

Mercury, Pre-Treatment Methods, Detection Methods

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,人们对汞毒性的认识日益增强,因此许多地区已经开始寻找替代汞的其他物质。然而,一些自然活动和人为活动仍然在向环境中释放汞,使部分生物与地区遭受汞的毒害与污染。汞的毒性大小取决于汞的形态,甲基汞由于它的致毒机理和多种致毒方式,已经被列为2B类致癌物。甲基汞具有很强的神经致毒性,人类会通过食用受污染的农作物、海鲜食品等影响健康。因此对水体中的汞及其化合物及时地测定是非常有意义的。本文介绍了几种汞测定的前处理方式,如盐酸提取、微波萃取、液相微萃取以及固相微萃取等,总结了汞测定的几种方法如冷原子吸收光谱法(CAAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电化学分析法和比色法等。CAAS、AFS和ICP-MS法具有高的灵敏度和准确度,但仪器体积大、检测时间长、成本高、对汞元素有严重的记忆效应。电化学分析法和比色法虽然可以用于现场检测,但分别存在重现性差、灵敏度低、需要额外比色试剂等缺点。

2. 汞的基本性质及危害

2.1. 汞的物理性质与存在形态

汞,也称水银,熔点为 38.8°C ,沸点为 356.7°C ,密度为 13.534 g/cm^3 [1] [2]。汞相对稳定,致密,并具有较高的表面张力,在其熔点以下是白色固体,在气态时是一种无色的蒸汽。已知的汞矿物超过90种,其中最丰富的汞化合物是硫化汞,一般以朱砂、偏朱砂和极为罕见的高朱砂存在于自然界中[2]。

自然界中的汞存在多种形态,如单质汞、无机汞(Hg^+ , Hg^{2+})和各种有机汞,如甲基汞、乙基汞和苯基汞。 Hg^{2+} 是水体、土壤和沉积物中汞的主要形态,甲基汞和 Hg^0 分别是生物区系和大气中汞的主要形态[3]。由于汞污染具有持久性、易迁移性、生物富集性、高度神经毒性,可在食物链中可长期存在,也可参与生物地球化学循环传输至不同地区等特点,使其成为一种重要的有毒环境污染物,所以其污染问题一直受到世界各国的广泛关注[4]。

2.2. 汞的毒性及危害

人体吸收汞及其化合物主要有三种途径:一是食用了受汞等重金属污染的食物,食物经肠道壁吸收后导致汞中毒;二是皮肤接触汞或者含有汞的化学物质,经皮肤渗透或者通过人体伤口浸入,通过血液进入人体,造成汞中毒;第三是含有汞的蒸气或者粉尘经呼吸道进入人体造成的污染[5]。汞对人体的危害主要累及中枢神经系统、消化系统及肾脏,此外对呼吸系统、皮肤及眼睛也有一定影响,即使是低水平暴露也会损害神经系统,能引起感觉异常、智力发育迟缓、语言障碍等临床症状[6] [7]。

汞的化学形态决定着其毒性、生物利用性、迁移性及持久性。无机汞虽然对人类身体健康的危害有限，但其会在微生物的作用下甲基化为有机汞[8]。汞的有机化合物具有很强的毒性，特别是甲基汞。脂溶性的甲基汞最容易被生物体吸收，并可以通过食物链传递和富集，产生生物放大效应，最终进入人体。由于其生物积累能力强、与大分子的亲和力强和代谢速度慢等特点，很容易从细胞膜上扩散并沉积在血液中[3]，当达到一定浓度时，会引起全身中毒作用。

汞不仅对动物和人类存在毒性危害，还对植物种子的萌芽、生长和发育存在毒性影响。植物通过使用抗真菌药物暴露于汞及其化合物中，汞通过影响植物的叶绿素和镁分子导致光合作用的破坏[9]。亦可以在植物中以不同形式的汞积累，损害植物许多代谢的过程，例如营养吸收、水分传输和光合作用等[10]。

2.3. 汞的来源及用途

汞可以从自然来源和人为来源进入环境。汞的自然来源包括火山爆发、森林大火、朱砂(矿石)和化石燃料开采等。人为来源包括垃圾填埋、牙科制剂和燃烧过程，如燃煤发电、医疗废物焚化和城市垃圾燃烧等。金属、碱和水泥的制造也会向环境中释放汞[11]。

由于汞具有多种特殊性能，所以在实际生产中，汞及其化合物经常作为重要的工业原料被大量的应用于电子、仪器、化工、塑料、含汞农药以及油漆等产品中，涉及的行业和领域主要包括：有色金属冶炼业，化工生产业，电气制造业等。例如，利用汞的液态性质、低扩散性、附着性以及在整个液态范围内体积膨胀的均匀性，制造温度计；利用其大密度、低气压性能，制造气压计和压力计；利用其能溶解多种金属的性质，在冶金中提炼某些金属或用作医学中牙医补牙的填料[12]。

2.4. 我国汞的使用情况

我国汞的主要供应源是汞矿开采[13]，其中贵州的汞矿最多，贵州万山地区号称中国汞都，是中国最大的汞矿区。我国是目前汞生产、使用和排放量最大的国家，每年通过人为活动向大气排放汞 500~600吨，约占全球人为排放量的 30%左右[14]。由此得知，汞污染问题十分严峻，且存在着涉及行业广，源头控制困难，区域差异大，环境修复成本高等特点[15]。因此对环境中的汞及时测定是非常有意义的。

3. 国内外水体中汞测定的前处理方法

由于环境样品中汞的含量很低，且基体成分复杂，直接分析比较困难。为提高方法灵敏度和准确度，在测定前往往需要对样品进行预处理，以达到富集汞化合物和分离基体的目的。在样品预处理过程中有可能会发生汞在不同形态之间发生相互转化，从而使结果出现很大的偏差。然而在不同形态汞的痕量分析中，必须保持汞元素在样品中的原始形态不变，所以将样品中原始形态的汞高效率地提取出来是分析的关键。目前，不同形态汞分析的前处理方法主要有盐酸提取、微波萃取、液相微萃取、蒸馏法和固相微萃取等方法。盐酸提取和微波萃取主要适用于固体样品中汞的提取，也可以通过吸附剂间接地提取液体样品中的汞。液相微萃取多用于液体样品中汞及其化合物的提取，具有快速、简便、萃取剂用量少的优点。目前用将蒸馏法作为含汞样品的前处理方法的报道逐渐减少，该方法可以有效地提取溶液中的汞，但操作步骤相对繁琐。固相微萃取法是目前主流的测定汞的前处理方法，可以分为直接固相微萃取和顶空固相微萃取等，多用于液体样品中汞的富集，浓缩和提取并具有很好的效果。

3.1. 盐酸提取

樊祥等[16]采用高效液相色谱-原子荧光光谱法测定水产品中不同形态汞的含量。研究以 5 mol/L HCl 溶液提取样品中的汞元素，用 6 mol/L NaOH 溶液中和样品，L-半胱氨酸作为流动相中的汞配位剂，用于样品中不同形态汞的分离。结果显示，在超声波辅助下采用盐酸进行提取，可以水解蛋白，使结合

的甲基汞释放出来,有效提取不同形态的汞。但酸解溶剂萃取过程需要分几次进行才能得到纯净的甲基汞溶液,步骤较为繁琐、时间长,试剂消耗多,故现在更倾向于将其与其它方法相结合。

3.2. 微波萃取

利用敞口聚焦微波装置或密闭低功率微波装置,加入稀酸、有机溶剂或碱溶液对样品进行萃取,通常在稍高于溶剂沸点的温度下,几分钟之内即可把待测分析物萃取出来。王贤波等[17]采用盐酸微波提取水产品中的汞,以半胱氨酸取代剧毒管制试剂巯基乙醇为络合剂,采用微波萃取液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术对样品中的甲基汞、乙基汞和无机汞的含量进行了研究。结果显示,微波萃取法能够很好的富集样品中的汞,使其与基体分离。

3.3. 液相微萃取

3.3.1. 分散液-液微萃取

液-液微萃取法是以一种以水溶性二元混合物溶剂作为分散剂,以一种高密度、低水溶性的溶剂组成萃取剂,从水相中提取目标化合物。该方法具有快速、廉价、浓缩能力强、有机试剂消耗低等特点,最重要的是适用于批量分析。此外,它是温和的方法,能与随后的色谱分离兼容。到目前为止,液-液微萃取已经成功应用于水样品中各种有机化合物和无机金属的富集。Jia 等[18]采用液-液微萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术研究水样中汞的形态,该研究选择甲基汞和无机汞作为目标物,结果发现,液-液微萃取法可以有效地提取出水中的汞及其化合物。

3.3.2. 涡流辅助液-液微萃取

Amde 等[19]研究了基于氧化锌纳米流体的涡流辅助液液微萃取(ZnO-NF VA-LLME)技术,并将其用于环境水样中 Hg^{2+} 的萃取,然后采用冷蒸汽原子荧光光谱法(CV-AFS)进行分析。不同于其他分散液-液微萃取技术,ZnO-NF VA-LLME 不需要挥发性有机溶剂和分散溶剂的消耗。在 CV-AFS 测定前,无需从氧化锌纳米流体相中反萃取即可获得分析信号。在最佳条件下,用 50 μL 的氧化锌纳米流体可在 10 mL 样品溶液中有效提取 1 ng/mL 的 Hg^{2+} 。该方法稀释前富集因子约为 190,检出限约为 0.019 ng/mL。在 1 ng/mL 的度下,日内和日间的相对标准偏差($n = 8$)分别为 4.6% 和 7.8%。结果表明,ZnO-NF VA-LLME 快速、简单、经济、环保,可用于多种水样中分析物的高效富集。

3.3.3. 超声辅助液-液微萃取

Stanisz 等[20]建立了目标特异性离子液体超声辅助分散液-液微萃取(TSIL USA DLLME)结合 CV-AAS 测定水和生物样品中汞的方法。与标准的分散液-液微萃取方法相比,该方法不含挥发性有机溶剂,不需要使用任何分散溶剂和络合剂。在 CV-AAS 测定前,无需将 TSIL 相中的汞反萃取到水相中,即可获得分析信号。还原剂 Sn^{2+} 可以还原 Hg^{2+} 和甲基汞,因此可用于总汞的测定。该方法对 Hg^{2+} 和甲基汞的富集系数分别为 310 和 200,检出限分别为 0.03 ng/mL 和 0.4 ng/mL,标准物质和加标样品的回收率在 95%~103% 之间。该方法已应用于自来水、河流、湖泊和海水样品的分析。

3.3.4. 单滴微萃取

单滴微萃取(SDME)是将小体积的悬浮萃取溶剂(微滴)暴露于样品溶液中进行有效的萃取过程,具有溶剂消耗低、自动化、高富集率等特点[21]。不同形式的 SDME 如顶空[22]和直接浸泡[23]已用于环境样品中汞的形态分析。Sarica 等[22]建立了顶空单滴微萃取(HS-SDME)结合电热原子吸收光谱法测定无机汞和甲基汞的形态。在 NaBH_4 存在下,甲基汞和无机汞分别被还原为挥发性甲基汞氢化物和单质汞,并被捕获在微型注射器顶端以硫脲和吡咯二硫代氨基甲酸铵为受体相的微滴上,将此微滴用电热原子吸收光

谱法测定。该方法可用于水和鱼类样品中汞的形态分析和测定,相对误差小于 10%。Pena-Pereira 等[23]报道了分别以 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和双硫脲为萃取溶剂和络合剂,利用离子液体单滴微萃取对 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞、和苯基汞进行完全分离和形态分析的方法,该方法依赖于形成相应的双硫脲酸盐,并将这些中性螯合物微萃取到离子液体的微滴上,然后进行高效液相色谱分析。

3.4. 蒸馏法

蒸馏法通常用于水样中有机汞的分离富集[24]。蒋红梅等[25]采用蒸馏-乙基化法测定了天然水体中的甲基汞。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)。通过乙基化的方式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,但这种方法会被水样中原本存在的无机汞引起正干扰[24]。

3.5. 固相(微)萃取

自 20 世纪 90 年代中期以来,固相微萃取在微量元素检测和形态分析中的应用已成为快速发展的领域之一[26]。它集萃取、浓缩、吸附、解吸于一体,与气相色谱联用可快速、有效地分析环境样品中痕量挥发和半挥发性有机化合物[27]。固相萃取一般有两种萃取方式,分别为将萃取纤维直接插入样品中的直接萃取法和将纤维暴露于样品上部空间的顶空萃取法。待测物经固相微萃取后,可直接用气相色谱或经洗脱后用高效液相色谱进行分离和检测。固相微萃取解吸过程由后续分离手段决定,如与气相色谱联用时用热解吸法,与高效液相色谱和其他检测仪器联用时则用溶剂洗脱。

3.5.1. 分散固相萃取-反萃取

Li 等[28]建立了分散固相萃取-反萃取-毛细管电泳-紫外检测器检测水样中汞的前处理方法。制备了巯基功能化 SiO_2 微球($\text{SiO}_2\text{-SH}$),并将其作为分散固相萃取的吸附剂,以含盐酸的 L-半胱氨酸为反萃取溶剂,选择性地萃取和富集甲基汞、乙基汞和苯基汞。结果显示,甲基汞、乙基汞和苯基汞的检出限分别为 0.34、1.07 和 0.24 $\mu\text{g/L}$,检出限相对较低。

3.5.2. 直接固相微萃取

Topuz 用[29] 2,6-二甲基吗啉二硫代氨基甲酸盐与 Hg^{2+} 形成配合物,将该配合物吸附在微晶萘上,然后用 5% 乙酸在乙醇溶液中将 Hg^{2+} 洗脱,然后用分光光度法测定 Hg^{2+} 的浓度。在优化条件下,该方法的检出限为 1.7 $\mu\text{g/L}$ 。

3.5.3. 顶空固相微萃取

Tsoi 等[30]用顶空固相微萃取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱提取并检测尿液中的甲基汞和乙基汞。在整个萃取过程中,将装有样品的小瓶浸入 75℃ 的恒温温控水浴中,样品溶液被一个由搅拌板控制的特富龙磁性搅拌棒强烈搅拌。当溶液在规定的恒温下均质后,将纤维暴露在瓶子的顶空中 45 min,开始提取。取样后,将纤维取出并插入充满流动相的解吸室 5 min。随后将解吸后的气态单质汞引入液相色谱柱中,用电感耦合等离子体质谱仪测定。该方法的检测限为 0.06 $\mu\text{g/L}$ 。

Li 等[31]用溶胶-凝胶法制备了聚二甲基硅氧烷纤维。将 10 mL 水样或加标水溶液放入装有 3.9 g 氯化钠的玻璃小瓶中(在 550℃ 下烘烤 4 小时),然后加入 100 μL 缓冲溶液,加入 20 μL NaBPh_4 溶液(0.3% w/v)后,立即关闭小瓶。将装有样品的玻璃小瓶以 750 r/min 的转速搅拌。然后将自制的 SPME 纤维插入小瓶

(10 mm 深), 暴露于顶空提取。随后, 固相微萃取纤维被回收并引入气相色谱入口进行热解吸。作者提出了一种将顶空固相微萃取与气相色谱 - 三重四极质谱相结合的灵敏、可重复和廉价的方法, 用于在痕量和超痕量水平上同时对水样中的汞进行形态分析。

4. 国内外水体中汞的检测方法及其发展现状

目前生物和环境样品中的汞测定最常用的分析技术有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法、电化学分析法和比色法等。液相色谱适用于不易挥发物质的分离分析, 且不需要经过衍生过程就可以直接分离高沸点化合物, 由于可在较低的温度下进行分离, 因此更适用于分离热稳定性差的组分。原子吸收光谱和原子荧光光谱多数用于液体样品中汞及其形态的测定与分析, 原子吸收光谱具有元素针对性强的优点, 原子荧光光谱仪具有检测限低, 灵敏度高, 线性范围广等优点。电化学法主要用于液体样品中汞的浓度分析。比色法目前多应用在汞的现场可视化的测定。

4.1. 原子吸收光谱

原子吸收光谱分析是基于从光源辐射出待测元素的特征光波, 通过样品的蒸汽时, 被蒸汽中待测元素的基态原子所吸收, 由辐射光波强度减弱的程度, 可以求出样品中待测元素的含量。

Thongsaw 等[32]用中空纤维液相微萃取(HF-LPME)结合电热原子吸收光谱法对微量 Hg^{2+} 和甲基汞进行了形态分析。首先用 HF(3)-LPME 将甲基汞萃取到含有甲苯的聚丙烯中空纤维中, 然后将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为受体相注入纤维腔内捕获分析物, 同时 Hg^{2+} 仍然在水溶液中。 Hg^{2+} 用二乙基二硫代氨基甲酸盐(DDTC)螯合后, 采用 HF(2)-LPME 法测定, 然后用 1-辛醇萃取 Hg^{2+} -DDTC。 Hg^{2+} 和甲基汞的富集因子分别为 103 和 95, 检出限分别为 0.14 和 0.06 $\mu\text{g/L}$, RSD 分别为 2.3 和 3.7 % ($n = 6$)。

4.2. 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法

该方法是根据被测元素通过一定形式进入高频等离子体中, 在高温下电离成离子, 产生的离子经过离子光学透镜聚焦后进入四级杆质谱分析器按照荷质比分离, 既可以按照荷质比进行半定量分析, 也可以按照特定荷质比的离子数目进行定量分析。

杭婧等[33]将高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱法联用, 用 L-半胱氨酸· $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为提取剂, 检测动物源性中药材中的无机汞和甲基汞。结果显示, 无机汞和甲基汞在中药材中的定量下限分别为 0.005 mg/kg 和 0.007 mg/kg 。该方法具有灵敏度高、准确度高和可靠性好等特点。

Sogame 等[34]用液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定人体血液样本中的甲基汞和无机汞, 用铊为内标物质, 用 1.5% 的 L-半胱氨酸和 7% (v/v) HCl 的混合溶液提取血样。用 10% (w/v) 三氯乙酸溶液沉淀提取液中的蛋白质。该方法采用了简单快速的样品制备过程, 且具有长期的稳健性, 有助于在未来大规模评估人类接触汞化合物的情况。

4.3. 原子荧光光谱法

样品经过微波消解后的溶液进入原子荧光光谱仪, 在硼氢化钾溶液还原作用下, 汞被还原成原子态。在氩氢火焰中形成基态原子, 在汞灯的激发下产生原子荧光, 原子荧光强度与溶液中汞的含量成正比[35]。

Sotolongo 等[36]建立了一种基于新型纳米杂化吸附材料的离子液体(IL)修饰石墨烯 - 镍泡沫材料的预富集方法与原子荧光光谱法联用检测水中的无机汞和有机汞。无机汞物种被选择性地保留并形成氯化物, 然后在一个充满 IL-3D 石墨烯 - 镍泡沫材料的柱中保留, 该材料的制备采用了在线微固相萃取系统。用 SnCl_2 洗脱柱中的汞, SnCl_2 还作为还原剂用于随后的冷蒸汽发生原子荧光光谱法检测。有机汞不保留在柱的吸附材料上, 以此区分无机汞和有机汞的测定。该方法成功的用于矿物、自来水和河水中

汞的形态分析。

4.4. 电化学分析法

电化学分析法的原理是利用伏安曲线(电流 - 电压曲线)进行金属离子的定性、定量的测定与分析。在一定的电位下,将被测离子电解富集于工作电极上,然后向电极施加反向电压,使其氧化溶出并产生氧化电流,根据氧化过程的伏安曲线(电流 - 电压曲线)进行测定与分析,峰电位、电流可作为定性和定量分析的基础[37]。

Rather 等[38]用纳米金修饰玻璃碳(GC)电极和铟锡电极(ITO),发现被纳米金修饰过的 GC 电极与未被修饰的 GC 电极相比,具有更高的灵敏度以及更锋利的溶出峰。该方法的检出限为 $1 \mu\text{mol/L}$ 。

Xu 等[39]制备了一种用微分脉冲吸附溶出伏安法测定汞的低聚核苷酸微孔金修饰电极。他们在动态氢泡模板上用电化学还原法制备出了微孔金,将低聚核苷酸吸附在微孔金上。因微孔金具有较大的表面积和优良的电子转移能力以及 Hg^{2+} 和胸腺嘧啶在低聚核苷酸中存在特异性配位,因此两者的组合对 Hg^{2+} 具有较好的电化学反应。该方法对水中 Hg^{2+} 的检测限为 0.021 mg/L ,具有良好的选择性、重现性和稳定性,可应用于自来水中 Hg^{2+} 的检测。

4.5. 比色法

Kokilavani 等[40]开发了一种利用 3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯功能化(TMPM) Ag-Ce 的基于棉签的比色探针用于选择性和低成本的检测 Hg^{2+} 。该方法简便、灵敏、可实时以及现场检测。

Balasurya 等[41]开发了一种用 3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯功能化(TMPM)的银 NPs-色氨酸纳米偶联物,结合比色法有效检测环境样品中的汞离子。制备的 NPs 粒径为 91.10 nm ,表面电荷为 37.414 mV 。当银 NPs-色氨酸纳米偶联物与 Hg^{2+} 相互作用时,偶联物的颜色消失。该探针表明,用 TMPM 功能化的银 NPs-色氨酸纳米偶联物是一种有效的检测各种环境水样中汞的工具。

5. 结论

在汞测定的几种前处理方法中,盐酸提取的过程需要分几次进行才能得到纯净的目标物溶液,步骤较为繁琐、时间长,试剂消耗多,故现在更倾向于将其与其它方法相结合;虽然与盐酸提取法相比,微波萃取法耗时较短,但仍需加入稀酸、有机溶剂或碱溶液对样品进行萃取,步骤较繁琐;液相微萃取法包括几种方式,其中单滴微萃取具有较好的应用前景;固相微萃取法是近几年诸多学者比较青睐的方法,该方法不需要对样品进行过多的预处理,减少了样品中痕量汞的损失与污染,具有广阔的应用前景。

目前生物和环境样品中的汞测定方法中,原子吸收光谱、原子荧光光谱和电感耦合等离子体质谱法具有高的灵敏度和准确度,但仪器体积大、检测时间长、成本高、对汞元素有严重的记忆效应,因此不适用于汞的现场快速检测。电化学分析法和比色法虽然可以用于现场检测,但分别存在重现性差、灵敏度低、需要额外比色试剂等缺点。

基金项目

辽宁省教育厅科学技术研究项目(201764136)资助。

参考文献

- [1] Meija, J., Yang, L., Sturgeon, R.E. and Mester, Z. (2010) Certification of Natural Isotopic Abundance Inorganic Mercury Reference Material NIMS-1 for Absolute Isotopic Composition and Atomic Weight. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**, 384-389. <https://doi.org/10.1039/b926288a>
- [2] Zheng, Y.J., Jensen, A.D., Windelin, C. and Jensen, F. (2012) Review of Technologies for Mercury Removal from

- Flue Gas from Cement Production Processes. *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**, 599-629. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.05.001>
- [3] Amde, M., Yin, Y.G., Zhang, D. and Liu, J.F. (2016) Methods and Recent Advances in Speciation Analysis of Mercury Chemical Species in Environmental Samples: A Review. *Chemical Speciation & Bioavailability*, **28**, 51-56. <https://doi.org/10.1080/09542299.2016.1164019>
- [4] Feng, W.Y., Meng, W., Ming, G.A., Yuan, H., Shi, J.W., Bing, W., Zhu, M.T., Hong, O.Y., Zhao, Y.L. and Chai, Z.F. (2011) Mercury Speciation and Mercury-Binding Protein Study by HPLC-ICP-MS on the Estimation of Mercury Toxicity between Maternal and Infant Rats. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**, 156-164. <https://doi.org/10.1039/C0JA00111B>
- [5] 李轶然, 孔令菡, 冉德钦, 党广彬, 卢林果, 尚勇. 公路路域中汞污染研究进展小结[J]. 可持续发展, 2019, 9(1): 93-96. <https://doi.org/10.12677/SD.2019.91012>
- [6] 周佳玲. 基于小尺寸金纳米棒的汞离子检测系统设计与实现[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [7] 张嘉兴, 陈莎. 我国荧光灯的废弃处置研究分析[J]. 可持续发展, 2016, 6(2): 103-109.
- [8] Perez, P.A., Hintelmann, H., Lobos, G. and Bravo, M.A. (2019) Mercury and Methylmercury Levels in Soils Associated with Coal-Fired Power Plants in Central-Northern Chile. *Chemosphere*, **237**, 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124535>
- [9] Cargnelutti, D., Tabaldi, L.A., Spanevello, R.M., et al. (2006) Mercury Toxicity Induces Oxidative Stress in Growing Cucumber Seedlings. *Chemosphere*, **65**, 999-1006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.037>
- [10] Chen, J. and Yang, Z.M. (2012) Mercury Toxicity, Molecular Response and Tolerance in Higher Plants. *Biometals*, **25**, 847-857. <https://doi.org/10.1007/s10534-012-9560-8>
- [11] Rice, K.M., Walker Jr, E.M., Wu, M.Z., Gillette, C. and Blough, E.R. (2014) Environmental Mercury and Its Toxic Effects. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, **40**, 74-83. <https://doi.org/10.3961/jpmph.2014.47.2.74>
- [12] 毛雪莲, 李冬, 朱晓华. 环境污染对人体健康的影响及对策研究进展[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(6): 127-129.
- [13] 菅小东, 沈英娃, 姚薇, 王玉晶, 张鑫. 我国汞供需现状分析及削减对策[J]. 环境科学研究, 2009, 22(7): 787-792.
- [14] 冯新斌, 史建波, 李平, 阴永光, 江桂斌. 我国汞污染研究与履约进展[J]. 中国科学院院刊, 2020, 35(11): 1344-1350.
- [15] Jiang, G.B., Shi, J.B. and Feng, X.B. (2006) Mercury Pollution in China. An Overview of the Past and Current Sources of the Toxic Metal. *Environmental Science & Technology*, **40**, 3673-3678. <https://doi.org/10.1021/es062707c>
- [16] 樊祥, 张润何, 刘博. 高效液相色谱-原子荧光光谱法测定水产品中不同形态汞含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(1): 76-81.
- [17] 王贤波, 刘军波, 余霞奎, 钱丽华. 微波萃取液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定水产品中甲基汞、乙基汞和无机汞[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(8): 2438-2440.
- [18] Jia, X.Y., Yi, H., Liu, X.L., Duan, T.C. and Chen, H.T. (2010) Speciation of Mercury in Water Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **66**, 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.003>
- [19] Made, M., Liu, J.F., Tan, Z.Q. and Bekana, D. (2016) Ionic Liquid-Based Zinc Oxide Nanofluid for Vortex Assisted Liquid-Liquid Microextraction of Inorganic Mercury in Environmental Waters Prior to Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopic Detection. *Talanta*, **149**, 341-346. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.004>
- [20] Stanisz, E., Werner, J. and Matusiewicz, H. (2013) Mercury Species Determination by Task Specific Ionic Liquid-Based Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with Cold Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal*, **110**, 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.006>
- [21] Jeannot, M.A., Przyjazny, A. and Kokosa, J.M. (2010) Single Drop Microextraction-Development, Applications and Future Trends. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 2326-2336. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.089>
- [22] Sarica, D.Y. and Turker, A.R. (2012) Speciation and Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury by Headspace Single Drop Microextraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry in Water and Fish. *Clean-Soil Air Water*, **40**, 523-530. <https://doi.org/10.1002/clen.201100535>
- [23] Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., Vidal, L. and Canals, A. (2009) Speciation of Mercury by Ionic Liquid-Based Single-Drop Microextraction Combined with High-Performance Liquid Chromatography-Photodiode Array Detection. *Talanta*, **78**, 537-541. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.003>
- [24] 许秀艳, 朱红霞, 于建钊, 梁宵, 刀谔, 吕怡兵. 环境中汞化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(6):

- 1086-1094.
- [25] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琰, 商立海, 阎海鱼, 仇广乐. 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.
- [26] Diez, S. and Bayona, J.M. (2008) Determination of Hg and Organomercury Species Following SPME: A Review. *Talanta*, **77**, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.027>
- [27] Kim, U.J. and Karthikraj, R. (2020) Solid-Phase Microextraction for the Human Biomonitoring of Environmental Chemicals: Current Applications and Future Perspectives. *Journal of Separation Science*, **44**, 247-273. <https://doi.org/10.1002/jssc.202000830>
- [28] Li, J.H., Liu, J.Y., Lu, W.H., et al. (2018) Speciation Analysis of Mercury by Dispersive Solid-Phase Extraction Coupled with Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis*, **39**, 1763-1770. <https://doi.org/10.1002/elps.201800024>
- [29] Topuz, B. (2019) Selective Solid Phase Extraction and Preconcentration of Ultra-Trace Inorganic Mercury in Water Samples Using 2,6-Dimethyl-morpholine Dithiocarbamate. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **99**, 61-73. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1560434>
- [30] Tsoi, Y.K., Tam, S. and Leung, K.S.Y. (2010) Rapid Speciation of Methylated and Ethylated Mercury in Urine Using Headspace Solid Phase Microextraction Coupled to LC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**, 1758-1762. <https://doi.org/10.1039/c0ja00024h>
- [31] Li, J.X., He, Q.Q., Wu, L.J., et al. (2020) Ultrasensitive Speciation Analysis of Mercury in Waters by Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Microchemical Journal*, **153**, Article ID: 104459. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104459>
- [32] Thongsaw, A., Sananmuang, R., Udnan, Y., Ross, G.M. and Chaiyasith, W.C. (2019) Speciation of Mercury in Water and Freshwater Fish Samples Using Two-Step Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **152**, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.12.012>
- [33] 杭婧, 冯晓青, 胡晓抒. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定动物源性中药材中无机汞和甲基汞[J]. 分析仪器, 2016(6): 89-94.
- [34] Sogame, Y. and Tsukagoshi, A. (2020) Development of a Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Method for the Simultaneous Determination of Methylmercury and Inorganic Mercury in Human Blood. *Journal of Chromatography B*, **1136**, Article ID: 121855. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.121855>
- [35] 王燕, 杨晓红. 热解塞曼原子吸收光谱法与原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. 环境科学导刊, 2018, 37(S1): 155-157.
- [36] Sotolongo, A.C., Messina, M.M., Ibanez, F.J. and Wuilloud, R.G. (2020) Hybrid Ionic Liquid-3D Graphene-Ni Foam for On-Line Preconcentration and Separation of Hg Species in Water with Atomic Fluorescence Spectrometry Detection. *Talanta*, **210**, Article ID: 120614. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120614>
- [37] 郭计忠. 阳极溶出伏安法快速测定水中镉污染的研究[J]. 山西化工, 2019, 39(2): 39-41.
- [38] Ratner, N. and Mandler, D. (2015) Electrochemical Detection of Low Concentrations of Mercury in Water Using Gold Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, **87**, 7492-7492. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02313>
- [39] Xu, Y.W., Li, Z.H., Zhang, W., et al. (2019) Oligonucleotide Functionalized Microporous Gold Electrode for the Selective and Sensitive Determination of Mercury by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry (DPAdSV). *Analytical Letters*, **52**, 2938-2950. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1631839>
- [40] Kokilavani, S., Syed, A., Raju, L.L., et al. (2020) Highly Selective and Sensitive Tool for the Detection of Hg(II) Using 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate Functionalized Ag-Ce Nanocomposite from Real Water Sample. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **242**, Article ID: 118738. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118738>
- [41] Balasurya, S., Syed, A., Thomas, A.M., et al. (2020) Colorimetric Detection of Mercury Ions from Environmental Water Sample by Using 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate Functionalized Ag NPs-Tryptophan Nanoconjugate. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, **207**, Article ID: 111888. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111888>