

蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞

蒋红梅^{1,2},冯新斌^{1*},梁 琰³,商立海^{1,2},阎海鱼^{1,2},仇广乐^{1,2} (1.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院研究生院,北京 100039; 3.Cebam Analytical, Incorporated, 3927 Aurora Avenue N. Seattle, WA 98103, U.S.A.)

摘要: 建立了一种基于蒸馏-乙基化结合气相色谱(GC)-冷原子荧光(CVAFS)测定天然水体中甲基汞的分析方法.水样中甲基汞经蒸馏后与四乙基硼化钠反应生成挥发性的甲基乙基汞,由氮气吹扫捕集于 Tenax 管,然后由 GC-CVAFS 测定.该方法的回收率为 88.2%~108.4%,平均相对标准偏差为 5.4%.45mL 水样测定的最低检出限为 0.009ng/L.

关键词: 甲基汞; 蒸馏; 乙基化; 气相色谱; 冷原子荧光

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2004)05-0568-04

Determination of methyl mercury in waters by distillation-GC-CVAFS technique. JIANG Hong-mei^{1,2}, FENG Xin-bin¹, LIANG Lian³, SHANG Li-hai^{1,2}, YAN Hai-yu^{1,2}, QIU Guang-le^{1,2} (1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2.Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3.Cebam Analytical, Incorporated, 3927 Aurora Avenue N. Seattle, WA 98103, U.S.A.). *China Environmental Science*, 2004,24(5): 568-571

Abstract: An analysis technique is established for determination of methyl mercury in natural water based on the distillation-ethylation combined with gas chromatography (GC)-cold vapor atomic fluorescence spectrometer (CVAFS). Methyl mercury in water sample reacted with sodium tetraethyl borate after distillation, forming volatile methylethyl mercury, caught and concentrated in by nitro gas blowing; then determined with GC-CVAFS. The recovery rate of the technique is 88.2%~108.4%, and the average relative standard deviation is 5.4%. The methyl mercury detection limit is 0.009ng/L for 45mL sample determined.

Key words: methyl mercury; distillation; ethylation; gas chromatography; cold vapour atomic fluorescence spectrometer

天然水体中甲基汞含量甚微,但甲基汞特殊的生物毒性使其在水体汞的生物地球化学循环研究中很受重视.目前国内测定天然水体中甲基汞普遍采用萃取-GC-AAS 法^[1]、萃取-液相色谱法^[2]、巯基棉富集气相色谱电子捕获法^[3-7]以及巯基棉富集冷原子荧光法^[8].然而,这些分析方法存在着取样量大、灵敏度低、选择性差或色谱柱反应等问题.因此建立一个准确、灵敏、操作简便的天然水体中甲基汞的分析方法是非常必要的.本研究介绍蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 分析法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器 Tekran2500CVAFS 测汞仪;硼

硅玻璃反应瓶(200mL);聚四氟乙烯蒸馏瓶;聚四氟乙烯接收瓶;蒸馏加热装置;高纯氩气;纯氮气;镍铬丝电热圈(直径 0.5mm);气相色谱柱:色谱柱为硅烷化过的硅胶玻璃制作,色谱柱填料为 15% OV-3 Chrom W-AW(DMCS)80/100,内径 0.5cm,长 75cm);分解管:由石英管制作,中间填充粒径为 1mm 石英碎屑,两端用石英棉堵住;Tenax 管:在内径为 6mm、长度为 12cm 的石英管中填入 100mg Tenax-TA(粒径 20/35 目),Tenax 的两端以石英棉填充.

1.1.2 主要试剂 18.2MΩ超纯水;HCl、H₂SO₄:

收稿日期: 2004-02-24

基金项目: 中国科学院“海外杰出人才引进计划”;国家自然科学基金资助项目(40173037,40203009,40273041)

* 责任作者, 研究员, xinbin.feng@mail.gyig.ac.cn

优级纯(含汞 $<5\text{pg/mL}$, CH_3Hg 在浓酸中不稳定, 不必测 CH_3Hg); 2mol/L HAc-NaAc 缓冲液: 272g 优级纯醋酸钠和 118mL 优级纯冰醋酸溶于超纯水中, 定容至 1.0L ; 1% NaBEt_4 : 将 1.0g/瓶 蜡封装 NaBEt_4 (Sodium tetraethyl borate) 溶于 100mL 预先冷却至 0°C 的 2% KOH 溶液, 摇匀, 分装至 20 个 5mL 聚四氟乙烯瓶中, 盖紧, 避光冷冻保存. 临用前取一小瓶解冻; 甲基汞标准溶液: $1.0\mu\text{g/mL}$ 甲基汞标准溶液 (Brooks Rand Ltd., 美国).

1.2 样品的采集与保存

用于分析甲基汞的采样瓶为聚四氟乙烯瓶或硼硅玻璃瓶. 采样瓶在浓 HNO_3 ($65\sim 75^\circ\text{C}$) 中浸泡 48h 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°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. 然后包上双层塑料袋置于木箱中备用.

采样后 48h 内, 淡水样品以 4mL/L 的比例加入 11.6mol/L HCl 溶液保存. 海水样品 ($\text{Cl}^- > 500 \times 10^{-6}$) 以 2mL/L 的比例加入 9mol/L H_2SO_4 溶液保存.

1.3 水样中甲基汞的蒸馏

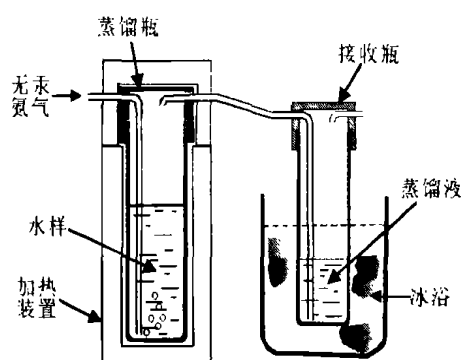


图1 水样蒸馏装置

Fig.1 Schematic diagram of the distillation of methyl mercury in water

对水样进行蒸馏的目的是消除基体干扰. 蒸馏装置为二连通的 Teflon 蒸馏瓶 (图 1). 通过对蒸馏瓶加热 (控制温度为 145°C) 使气相中的甲基汞随氮气进入接收瓶 (冰浴冷却). 具体操作如下:

取 45.0mL 混合均匀的酸化水样至 60mL 的聚四氟乙烯蒸馏瓶, 盖紧瓶盖. 接收瓶中加入 5.0mL 超纯水, 通气流速为 $60 \pm 20\text{mL/min}$. 当水样被蒸出 $80\% \sim 85\%$ 时立即将接收瓶取出, 将蒸馏液于黑暗、室温下放置, 在 48h 内测定.

1.4 甲基汞乙基化及预富集

乙基化的目的是将水样中不同形态的汞在 NaBEt_4 存在下、 pH 值 4.9 时, 转化为挥发性更强的烷基汞衍生物, 从而更易从水样中分离.

在乙基化过程中 Hg^{2+} 变成二乙基汞 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}]$, 甲基汞变成甲基乙基汞 $(\text{CH}_3\text{HgCH}_2\text{CH}_3)$, 它们都是挥发性很强的汞化合物, 在通气条件下很容易进入气相中.

将全部蒸馏液转移到 200mL 气泡瓶中, 补充超纯水使气泡瓶中溶液体积约为 80mL . 先加 $200\mu\text{L}$ HAc-NaAc 缓冲溶液将 pH 值调节至 4.9 ± 0.1 . 再加入 $100\mu\text{L}$ NaBEt_4 , 密闭条件下反应 15min . 反应完全后, 以 $200 \sim 300\text{mL/min}$ 的速率通入氮气 15min , 使烷基汞富集到 Tenax 管上. 然后再让氮气直接通过 Tenax 管 5min , 除去 Tenax 管中的水分 (图 2).

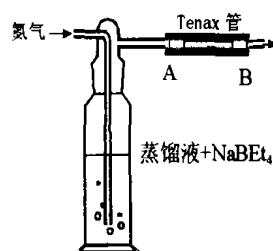


图2 水样中甲基汞的预富集装置

Fig.2 Schematic diagram of the pre-concentration of methyl mercury in water

1.5 甲基汞测定

测定装置如图 3 所示. 测定部分主要由氩气、Tenax 管、色谱柱 (色谱柱加热炉)、分解管、汞检测仪、及积分记录仪组成. 以 50mL/min 的氩气 (用金管除汞) 为载气, 将 Tenax 管在 20s 内迅速升温到 $80 \sim 120^\circ\text{C}$, 使得富集在 Tenax 管上的甲基乙基汞 (代表甲基汞)、二乙基汞 (代表 Hg^{2+})

随氩气流进入气相色谱柱,色谱柱温度控制在 80°C 。由于分离系数的不同,分离后的甲基乙基汞、二乙基汞分别先后进入加热分解石英管,该管内温度为 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$,甲基乙基汞、二乙基汞在此温度下均分解为汞蒸气,以 Hg^0 形式进入汞检测仪,测得结果由积分仪记录,出峰形状见图4。

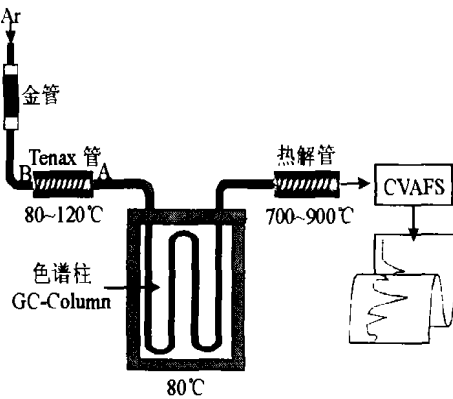


图3 甲基汞的分析测定装置

Fig.3 Thermal desorption, isothermal GC separation, pyrolytic decomposition and CVAFS

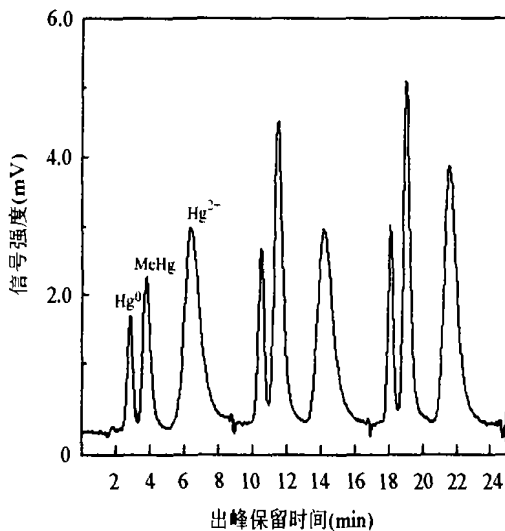


图4 基本色谱图

Fig.4 Typical chromatogram of different mercury species

2 结果与讨论

2.1 蒸馏干扰

水样蒸馏时注意不能蒸馏过度,否则会导致回收率不好。如蒸馏过度会导致过多的盐酸蒸馏

至蒸馏液中,而 Cl^- 和较低的pH值会干扰乙基化过程。如果怀疑样品被过度蒸馏,可以用精密pH试纸检查蒸馏液的酸度,如果pH值低于3.5则将样品作废。

如果水样中无机汞含量过高,则在蒸馏的过程中容易产生正偏差,即无机汞可能向甲基汞转化^[9]。

2.2 乙基化及预富集条件的选择

2.2.1 乙基化反应的pH值、温度和时间 乙基化反应在pH4~7范围内都可以得到良好的效果,本实验选取pH=4.9的缓冲溶液。当反应温度在 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 时,反应时间到15min时,乙基化反应已经完全,但如果温度太低,则应当适当延长反应时间^[10]。

2.2.2 吹气时间和吹气流量 当氮气以 $200\sim 300\text{mL/min}$ 流速通入气泡瓶约15min,甲基汞已完全富集在Tenax管上。流速过大可能出现甲基汞穿透Tenax管;流速过低则需要延长吹气时间。故一般流速选在 $200\sim 300\text{mL/min}$ 。

2.3 甲基汞分析测定的干扰因素

2.3.1 Tenax管加热温度 Tenax管加热温度越高,解析时间就会越快,峰会分得越好,但温度过高,Tenax材料会热流失,污染OV-3色谱柱,截留分析物,并且有可能使部分有机汞分解。因此,Tenax管的加热温度宜选择为 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.2 色谱柱温度与载气流速的选择 色谱柱温度越高,流速越快,出峰越快,但峰分离不好;反之,则出峰慢,分离好。本实验选择柱温 80°C ,流速为 50mL/min 。

2.4 标准曲线及检出限

用含 $0.5\%(V/V)$ 冰醋酸和 $0.2\%(V/V)$ HCl的溶液将 $1\mu\text{g/mL}$ 甲基汞贮备液稀释到 1ng/mL 标准溶液,分别吸取0,5,50,100,150,200pg作标准曲线(图5)。

标准工作曲线所得峰面积与甲基汞含量的回归方程为 $y=24003x(R^2=0.998)$ 。

对于45mL水样而言,连续7次测定方法空白为 $0.045\pm 0.003\text{ng/L}$ 。因此,该方法对45mL水样的检出限为 0.009ng/L 。

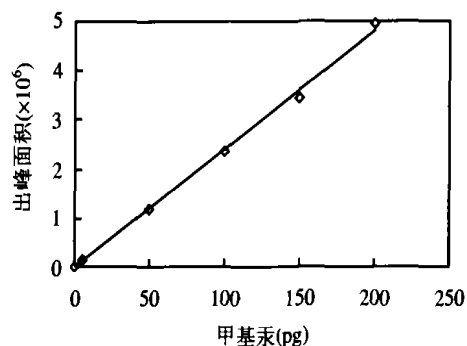


图 5 甲基汞的标准曲线

Fig.5 The standard curve of methyl mercury

2.5 回收率与精密度

2.5.1 回收率 对不同来源天然水样进行加标回收实验(表 1).回收率为 88.2%~108.4%,由此可见,该方法对于测定天然水体中甲基汞具有良好的准确性。

表 1 水样加标回收实验结果

Table 1 The recovery of methyl mercury in spiked water sample

水样	未加标(pg)	加标(pg)	回收率(%)
空白	2.2	53.7	102.9
湖水 1	30.4	78.2	95.7
湖水 1	30.4	74.5	88.2
湖水 2	42.4	89.8	94.8
河水 1	11.8	65.3	106.8
河水 2	10.7	61.8	102.2
河水 3	8.0	62.1	108.4

注: 水样体积为 45.0mL,加标量为 50pg

2.5.2 精密度 对不同来源天然水样进行多次重复测定(表 2),平均相对标准偏差为 5.4%,可见该方法重现性好。

表 2 水样平行测定结果

Table 2 The results of the duplicate sample analyses

水样	测定值				平均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4		
湖水 1	0.90	0.88	0.85	0.89	0.88±0.02	2.3
湖水 2	0.93	0.95	-	-	0.94±0.01	1.1
湖水 3	0.17	0.18	0.16	0.17	0.17±0.01	5.9
河水	0.07	0.08	0.09	-	0.08±0.01	12.5

注: -为未测定

3 结语

蒸馏-乙基化与 GC-CVAFS 法联用能准确测定天然水体中甲基汞的含量,步骤简洁、快速,明显优于国内目前使用的其余测定甲基汞的方法,能满足环境水样分析的需要。

参考文献:

- [1] 刘毅刚.应用 GC-AAS 联用系统测定甲基汞 [J]. 中国公共卫生,1997,13(5):309-310.
- [2] 殷学丰,徐青,徐秀珠.汞的形态分析研究(I)萃取-液相色谱分离测定不同形态汞 [J]. 分析化学,1995,23(10):1158-1171.
- [3] 于常荣,王炜,梁冬梅,等.松花江水体总汞与甲基汞污染特征的研究 [J]. 长春地质学院学报,1994,24(1):107-109.
- [4] 韩润平,龚书椿.气相色谱法测定废水中的烷基汞 [J]. 分析测试学报,1996,15(2):28-33.
- [5] 王喜梅,连宁.巯基棉富集气相色谱法测定水中微量甲基汞 [J]. 青海环境,1999,9(4):151-153.
- [6] 陈建华,林玉环,彭安.毛细柱与填充柱气相色谱法分析环境中甲基汞 [J]. 环境科学,1999,20(4):93-95.
- [7] 李新纪.气相色谱法测定环境水质中的烷基汞 [J]. 上海环境科学,1992,11(12):21-24.
- [8] 郭玉华,石威,汪炳武.粉状巯基棉富集一水中痕量 CH_3Hg^+ 及 Hg^{2+} 的冷原子荧光测定 [J]. 中国环境监测,1993,9(5):6-9.
- [9] Horvat Milena, Liang Lian, Bloom S Nicolas. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples, Part II. Water [J]. Analytica Chimica Acta, 1993,(282):153-168.
- [10] Liang L, Horvat M, Bloom N S. An improved speciation method for mercury by GC/CVAFG after aqueous phase ethylation and room temperature precollection [J]. Talanta, 1994,41(3):317-379.

作者简介: 蒋红梅(1976-),女,重庆人,中国科学院地球化学研究所在读博士生,主要从事环境地球化学研究.发表论文 4 篇.