

HPLC – ICP/MS 联用测定废水中甲基汞和无机汞

王琳, 耿勇超, 董铮, 黄晶
(镇江市环境监测中心站, 江苏 镇江 212004)

摘要: 采用高效液相色谱 (HPLC) – 电感耦合等离子体质谱 (ICP/MS) 联用测定废水中可滤态的甲基汞和无机汞, 优化了仪器工作条件, 讨论了方法干扰及校正办法。甲基汞和无机汞在 $0.500 \mu\text{g/L} \sim 25.0 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限分别为 $0.03 \mu\text{g/L}$ 和 $0.07 \mu\text{g/L}$, 废水样品平行测定的 RSD 分别为 $6.5\% \sim 7.6\%$ 和 $6.2\% \sim 6.8\%$, 加标回收率分别为 $84.0\% \sim 87.0\%$ 和 $88.0\% \sim 92.4\%$ 。

关键词: 甲基汞; 无机汞; 高效液相色谱; 电感耦合等离子体质谱; 废水

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)04-0044-03

Simultaneous Determination of Methylmercury and Inorganic Mercury in Waste Water by HPLC-ICP/MS

WANG Lin, GENG Yong-chao, DONG Zheng, HUANG Jing
(Zhenjiang Environmental Monitoring Station, Zhenjiang, Jiangsu 212004, China)

Abstract The method was applied for determination of methylmercury and inorganic mercury in wastewater samples by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC-ICP/MS). The instrument parameters were optimized and correction method for interferences was discussed. A good linearity ranged from $0.500 \mu\text{g/L}$ to $25.0 \mu\text{g/L}$ for methylmercury and inorganic mercury. The detection limits for methylmercury and inorganic mercury were $0.03 \mu\text{g/L}$ and $0.07 \mu\text{g/L}$. The RSD of parallel test of wastewater samples were between 6.5% and 7.6% for methylmercury, between 6.2% and 6.8% for inorganic mercury. The spiked recoveries of methylmercury and inorganic mercury were between 84.0% and 87.0% , and between 88.0% and 92.4% .

Key words Methylmercury; Inorganic mercury; High performance liquid chromatography; Inductively coupled plasma-mass spectrometry; Wastewater

汞是广泛存在于环境中的生物非必需有害元素, 其形态不同, 毒性迥异。汞作为典型的有害元素, 是全球性的重要污染物之一, 至今全世界每年仍有近 5 000 t 各种形式的汞被排放到环境中^[1]。一般而言, 有机汞的毒性比无机汞强, 而在微生物作用下, 环境中的无机汞 (Hg^{2+}) 可以转化为毒性更强的有机汞。甲基汞是有机汞中毒性最强的汞的化合物之一, 具有亲脂性、生物累积效应和生物放大效应, 毒性是无机汞的几百倍。甲基汞在背景区含量非常低, 在天然水体中为 $0.02 \text{ ng/L} \sim 0.10 \text{ ng/L}$, 在受污染水体中可达数 ng/L 水平^[2-4]。

目前测定汞形态的方法^[5]很多, 有巯基棉吸附-气相色谱法^[6-7]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (HPLC-ICP/MS) 和气相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (GC-ICP/MS), 前者为标准方法, 前处理较繁琐。HPLC 具有广泛的适用性和良好的分离能力, ICP/MS 具有更低的检出限、更宽的线性范围和多元素测定能力, 今将二者联用测定废水中的甲基汞和无机汞, 获得了满意结果。

收稿日期: 2009-11-23 修订日期: 2010-04-23

作者简介: 王琳 (1975-), 女, 江苏南通人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Thermo X⁵型电感耦合等离子体质谱仪, 带半导体制冷和水循环冷却器, 美国 Thermo 公司; HPLC Pump K-501, 德国 KNAUER 公司; 色谱柱: Thermo Hypersil GOLD (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 色谱联用接口: Thermo Fisher 通用型色谱联用接口板; 瞬间信号采集处理软件 (Transient TRA), 用于与仪器系统软件集成。

1 000 mg/L 汞标准溶液, 国家标准物质研究中心; 氯化甲基汞 (纯度 ≥ 98.5%), 德国 Dr Ehrenstorfer 实验室; 醋酸铵 (优级纯), 天津市光复精细化工研究所; 2-巯基乙醇 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇 (HPLC/Specflow), 美国 Tedia 公司; 硝酸 (优级纯); 载气: 高纯氦气 (纯度 ≥ 99.99%); 试验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

以含 1.00 μg/L LiCqU 的调谐液对 ICPMS 仪作最优化条件校正。

HPLC 分离参数: 流动相为 0.06 mol/L 醋酸氨溶液 + 5% 甲醇溶液 + 0.1% 2-巯基乙醇溶液; 流量 0.8 mL/min; 进样体积 20 μL; 柱温 30 °C。

ICPMS 仪工作条件: RF 功率 1 200 W; 检测元素 ²⁰²Hg 和 ²⁰⁹Bi; 采样深度 129 steps; 雾化室温度 3 °C; 雾化气流量 0.86 L/min; 辅助气流量 0.70 L/min; 冷却气流量 13.0 L/min; 运行时间 900 s; X_t 锥口; 高质量数 ²³⁸U 灵敏度为 197M cps/ppm; 仪器背景噪声 < 0.1 cps。

1.3 样品采集与前处理

采样器皿为聚四氟乙烯或硼硅玻璃材料, 采样瓶需经严格清洗^[8]。样品采集后, 在 48 h 内用 0.45 μm 微孔纤维滤膜过滤, 若不能及时分析, 需密封冷冻, 保存在阴暗处。

1.4 试验方法

连接 HPLC 和 ICPMS 仪, 以色谱手动进样为

质谱的触发信号, 用峰面积定量。ICPMS 仪工作时, 使用含 1.00 μg/L LiCqU 的调谐液对质谱调谐, 将 LiCqU 的灵敏度均调至最高。50.0 μg/L Bi 内标溶液在柱后使用三通在线加入, 采用内标法对质谱校正。

2 结果与讨论

2.1 ICPMS 仪条件优化

为了消除锥口的碳沉积, 该试验选择直径较大的 X_t 型截取锥, 同时利用半导体制冷附件, 使雾化室的温度降为 3 °C。RF 功率选用 1 200 W, 以确保基体完全分解。

2.2 色谱条件优化

提高柱温可以缩短保留时间, 同时柱温还会影响选择性, 最后温度的不平衡会导致峰扭曲变形。柱温不稳定, 会影响分离的重现性, 从而导致保留时间不一致, 该试验选择柱温为接近室温的 30 °C。加快流动相流量, 可以缩短分析时间, 但流量过快又会加大柱压, 导致雾化不充分, 仪器灵敏度降低, 该试验选择流动相流量为 0.8 mL/min。

2.3 方法干扰与校正

流动相为复杂的混合体系, 进入 ICPMS 仪后, 可能会导致仪器漂移, 并干扰元素测定。该试验选择 ²⁰⁹Bi 为内标元素, 校正仪器漂移和基体干扰。试验数据表明 ²⁰⁹Bi 的回收率为 90.0% ~ 100%, 因而仪器漂移和基体干扰均在合理范围之内。

2.4 标准曲线与方法检出限

配制 0 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、25.0 μg/L 甲基汞和无机汞混合标准溶液系列, 在上述条件下测定, 以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 回归方程与相关系数见表 1。

在上述条件下对空白溶液平行测定 7 次, 以 3.143σ 计算方法检出限, 结果见表 1。

表 1 标准曲线与方法检出限

Table 1 Standard curve and detection limits of method

| 化合物 | 线性范围 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 回归方程 | 相关系数 r | 检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|-----|---|---------------------------------|----------|--|
| 甲基汞 | 0.500~25.0 | $Y = 3.66 \times 10^4 X + 22.0$ | 0.999 2 | 0.03 |
| 无机汞 | 0.500~25.0 | $Y = 1.76 \times 10^4 X + 998$ | 0.999 9 | 0.07 |

5.00 μg/L 混合标准溶液中 ²⁰²Hg 的选择离子 色谱峰见图 1。两种形态的汞按照其与流动相中 2

- 巯基乙醇结合生成分子的极性不同, 出峰顺序依次为甲基汞 (7.50 min) 和无机汞 (12.7 min)。对图 1 中汞的两种形态峰进行手工积分, 可以看出等质量浓度甲基汞和无机汞的积分面积不同, 前者的峰面积约为后者的两倍。在整个试验过程中, 从高质量浓度点 (25.0 $\mu\text{g/L}$) 到低质量浓度点 (0.500 $\mu\text{g/L}$), 这一比例保持不变, 说明无机汞标准中的汞发生了形态转化。

2.5 水样测定及精密度与加标回收试验

在上述条件下测定废水样品, 并分别添加 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 5.00 $\mu\text{g/L}$ 两个水平的混合标准溶

液, 平行测定 10 次, 做加标回收试验, 结果见表 2。

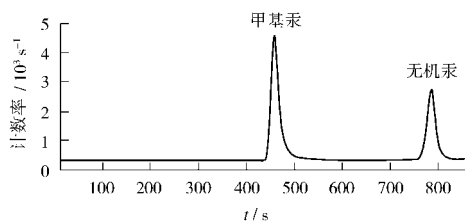


图 1 ^{202}Hg 的选择离子色谱峰

Fig 1 Selected ion chromatogram of ^{202}Hg

表 2 水样测定及精密度与加标回收试验结果 ($n=10$)

Table 2 Test results of water samples precision and spiked recoveries ($n=10$)

| 样品 | 测定值 | 加标量 | 加标后测定值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | | 回收率 % | | RSD % | |
|----|--|--|---|-------|-------|------|-------|-----|
| | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 甲基汞 | 无机汞 | 甲基汞 | 无机汞 | 甲基汞 | 无机汞 |
| 1 | — | 0.500 | 0.420 | 0.440 | 84.0 | 88.0 | 7.6 | 6.8 |
| 2 | — | 5.00 | 4.35 | 4.62 | 87.0 | 92.4 | 6.5 | 6.2 |

3 结语

采用 HPLC- ICP/MS 联用法测定废水中可滤态的甲基汞和无机汞, 方法线性良好, 灵敏度高, 两个添加水平的回收率和精密度均能满足日常分析需要。

[参考文献]

- [1] BOENING D W. Ecological effects, transport and fate of mercury: A general review [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 1335-1351.
- [2] BLOOM N. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous ethylation followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection [J]. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1989, 46: 1131-1140.
- [3] 刘永懋, 瞿平阳. 地面甲基汞环境质量标准概述 [J]. *水资源*

保护, 1996(2): 1-8.

- [4] 欧阳睿. 美国甲基汞、总汞、主要离子和沉积物厚度的关系 [J]. *环境监测管理与技术*, 2001, 13(1): 45-47.
- [5] 齐文启, 孙宗光, 汪志国, 等. 水中汞监测存在的问题与解决办法 [J]. *环境监测管理与技术*, 2001, 13(4): 25-30.
- [6] 国家环境保护局. GB/T 14204-93 水质 烷基汞的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [7] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [8] VAZQUEZ M J, ABU N M, CARRO A M, et al. Experimental design approach to the extraction of methylmercury from certified reference materials using microwave energy [J]. *Chemosphere*, 1999, 39: 1211-1222.

• 简讯 •

美国宣布帮助湄公河流域国家应对气候变化计划

环球网消息 美国宣布一项旨在帮助东南亚湄公河流域国家摆脱气候变化影响的 3 年计划, 包括在水资源、食品安全和生计方面的影响。这个计划是美国国务卿希拉里在越南河内会见东盟国家高级官员时做出的承诺。湄公河下游河道也受到经济高速发展和人口不断膨胀的威胁。

希拉里在会上对泰国、柬埔寨、老挝和越南的外长们说, “管理这一流域的资源并保护它免受气候变化和传染病的威胁是个跨国挑战。”她还说, “要应对这种挑战, 保护湄公河流域的生态多样性和肥沃的土壤, 地区合作很关键。”

这次这 5 个国家的外长的会谈是这 5 个国家去年在泰国发起“湄公河下游行动计划” (Lower Mekong Initiative) 以来的首次会议。该计划旨在加强在湄公河流域的环境、卫生、教育及基础设施等议题上的合作。

报道还指出, 这一计划被看作是美国企图提高其在这一地区的声望, 并平衡中国在这一地区的影响力。湄公河上游在中国境内。美国曾说它今年将在这个计划的框架下花费逾 1.87 亿美元, 多数资金将被用在卫生问题上。

摘自 www.jsh.gov.cn 2010-07-26