

吹扫捕集/GC-冷原子荧光法测定包装饮用水中烷基汞

王媛¹, 张雯¹, 刘华良¹, 吉文亮^{1*}, 盛训超²

(1. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009; 2. 北京普立泰科仪器有限公司, 北京 100095)

摘要:采用吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光法测定包装饮用水中烷基汞(甲基汞和乙基汞)。通过优化试剂和仪器条件,使方法在0.100 ng/L~10.0 ng/L范围内线性良好。当取样体积为25 mL时,甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为0.005 5 ng/L和0.004 2 ng/L,市售某品牌包装饮用天然泉水3个质量浓度水平的加标回收率为90.5%~106%,6次测定结果的RSD为0.4%~1.9%。将该方法用于各品牌包装饮用水样品的测定,甲基汞和乙基汞均为未检出。

关键词: 甲基汞;乙基汞;吹扫捕集;气相色谱-冷原子荧光法;包装饮用水

中图分类号:O657.7⁺1;O657.31 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)03-0052-03

Determination of Alkyl Mercury in Drinking Water by Purge and Trap/Gas Chromatography-Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Yuan¹, ZHANG Wen¹, LIU Hua-liang¹, JI Wen-liang^{1*}, SHENG Xun-chao²

(1. Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China;

2. Beijing Polytech Instrument Ltd., Beijing 100095, China)

Abstract: A method for the determination of alkyl mercury (methyl mercury and ethyl mercury) in packaged drinking water by purge and trap/gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry was established. With the optimized reagents and instrument parameters, the method had a good linear relationship in the range of 0.100 ng/L~10.0 ng/L. When the sample volume was 25 mL, the detection limits of methyl mercury and ethyl mercury were 0.005 5 ng/L and 0.004 2 ng/L, respectively. The recoveries of the samples from a brand of packaged springwater at 3 mass concentration levels were 90.5%~106%, the relative standard deviations were 0.4%~1.9% ($n=6$). The method was applied in determining different kinds of packaged drinking water samples, both methyl mercury and ethyl mercury were undetected.

Key words: Methyl mercury; Ethyl mercury; Purge and trap; Gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry; Packaged drinking water

汞在水体中以无机汞和有机汞的形式存在,有机汞的毒性远大于无机汞^[1]。有机汞包括烷基汞和苯基汞,苯基汞分解较快,毒性较低,而烷基汞(甲基汞、乙基汞)中的甲基汞是具有神经毒性的环境污染物,具有亲脂性、生物累积和生物放大效应,进入人体可在体内蓄积,对人体的心血管系统和神经系统均造成严重损害^[2-3]。故水体中烷基汞的监测备受关注。

汞的形态测定方法以联用技术为主^[4-6],烷基汞目前测定方法主要有气相色谱法(GC)^[7-8]、气相色谱质谱法(GC-MS)^[9-10]、液相色谱-原子荧

光光谱联用法^[11]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[12-13]等。由于水中烷基汞含量低,上述方法检测时预处理需富集水样中的目标物,操作烦琐耗时,检测灵敏度较低且检出限较高。今采用吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光联用法测定包装

收稿日期:2019-09-25;修订日期:2020-04-22

基金项目:江苏省青年医学重点人才基金资助项目(QNRC2016540)

作者简介:王媛(1973—),女,江苏南京人,副主任技师,本科,主要从事理化检验工作。

*通信作者:吉文亮 E-mail: jw320911@163.com

饮用水中烷基汞,无须前处理,操作简单,灵敏度高、定性定量准确,以期包装饮用水^[14]中烷基汞的监测提供技术支持,为《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)^[15]下一步修订提供依据,该研究对保护人体健康具有一定的现实意义。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

MMA I型全自动烷基汞分析仪,北京普立泰科仪器有限公司;40 mL棕色进样瓶,含内衬聚四氟乙烯隔垫、螺盖,北京普立泰科仪器有限公司。

1 000 mg/L的甲基汞和乙基汞标准物质,美国o2si标准品公司;盐酸(优级纯),南京化学试剂股份有限公司;氢氧化钾(优级纯)、乙酸(优级纯)、无水乙酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;四丙基硼化钠(纯度 $\geq 99\%$),美国BOC Sciences公司;氮气、氩气(纯度 $\geq 99.99\%$),南京燕子矶氧气厂;试验用水均为娃哈哈纯净水。

甲基汞和乙基汞混合标准储备液:分别移取0.1 mL甲基汞和乙基汞标准物质置于100 mL容量瓶中,用稀释液(每100 mL溶液中含500 μL 冰醋酸和200 μL 盐酸)稀释定容至刻度,配成1.0 mg/L混合标准储备液,存放于带有内衬聚四氟乙烯垫螺旋盖的棕色试剂瓶中,1 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液:将32.8 g无水乙酸钠溶于80 mL纯水中,加入2 mL乙酸,用纯水定容至100 mL,临用现配。

10 g/L的四丙基硼化钠溶液:将1.0 g四丙基硼化钠溶于100 mL预先冷却至0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 的氢氧化钾溶液中,摇匀,快速分装于多个4 mL带密封垫的螺口玻璃瓶中,于(-18 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻,可保存6个月。临用时,取一小瓶试剂,待瓶内冰块融化约一半时使用。

1.2 仪器条件

吹扫捕集:使用原位吹扫捕集,捕集管填装有聚2,6-二苯基-对苯醚(Tenax)吸附剂,粒径为180 μm ~250 μm ;吹扫捕集气为氮气,0.15 MPa;吹扫捕集时间10 min,流量为180 mL/min;捕集管干燥时间2 min,流量为150 mL/min;热脱附温度为170 $^{\circ}\text{C}$;热脱附时间10 s;

色谱:色谱柱填料固定液为OV-3,柱长340 mm,内径1.59 mm;气相模块氮气流量60 mL/min;柱温

46 $^{\circ}\text{C}$;裂解管温度680 $^{\circ}\text{C}$;冷原子荧光检测器波长253.7 nm,光电倍增管(PMT)负高压680 V,载气为氩气,0.15 MPa。

1.3 样品处理

在40 mL进样瓶中加入水样25 mL,依次加入500 μL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及50 μL 四丙基硼化钠溶液(该操作需在通风橱中进行),迅速盖紧盖子摇匀放入样品架,静置30 min(衍生化反应),按预设程序分析样品。

2 结果与讨论

2.1 衍生化试剂的选择

样品的前处理需加衍生化试剂进行衍生化反应,使得待测组分生成更具挥发性的衍生物,便于吹扫捕集系统将待测组分衍生物吹扫出来。分别考察四乙基硼化钠和四丙基硼化钠两种衍生化试剂的效果。这两种衍生化试剂均不与元素汞发生反应,而元素汞具有挥发性,可被吹扫出来。加入四乙基硼化钠后,不同形态的汞,汞原子、甲基汞、乙基汞、二价汞分别生成汞原子、甲基乙基汞、乙基乙基汞、乙基乙基汞。由此可见,四乙基硼化钠与乙基汞、二价汞发生衍生化后均生成乙基乙基汞,导致乙基汞和二价汞两种形态不能有效分离。而加入四丙基硼化钠后,不同形态的汞分别生成汞原子、甲基丙基汞、乙基丙基汞、丙基丙基汞,4种形态汞均可得到有效分离。故选用四丙基硼化钠作为衍生化试剂。

2.2 色谱条件的优化

吹扫气氮气流量、干燥气氮气流量、载气氩气流量、色谱柱温度是烷基汞分析仪的设置参数。试验设定氮气吹扫时间为10 min,能够保证烷基汞衍生物被完全吹扫出来。吹扫气流量过低,会影响甲基汞与乙基汞的吹出效率,流量过高,会导致水汽进入捕集管影响捕集管寿命。氮气干燥时间设定为2 min,过低的干燥流量会影响干燥效率,过高的干燥流量会吹散捕集管的填料。载气氩气流量过大,会导致甲基汞与乙基汞分离度不好;载气流量过小,会影响下一个样品出峰,且较低流量会极大地延长分析时间,峰型也会出现拖尾。色谱柱的温度也会影响甲基汞与乙基汞的分离效果,温度过高,甲基汞与乙基汞的分离度不好;温度过低,10 min内4种形态的汞无法完全出峰,也会影响下一个样品出峰。故最终确定吹扫气流量为

180 mL/min, 干燥气流量为 150 mL/min, 载气流量为 60 mL/min, 色谱柱的温度设为 46 °C, 可以取得良好的分离效果。0.5 ng/L 甲基汞和乙基汞混合标准溶液衍生化后的色谱峰见图 1。

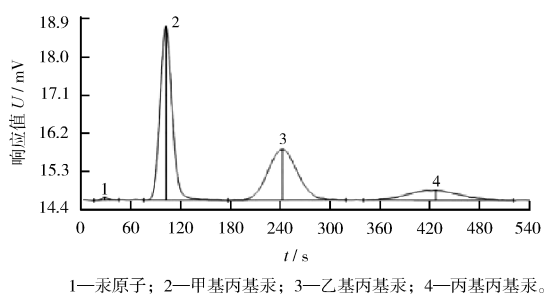


图 1 混合标准溶液色谱峰

Fig. 1 Chromatographic peak of mixed standard solution

2.3 标准曲线与方法检出限

用烷基汞混合标准使用液配制成质量浓度为 0.100 ng/L、0.500 ng/L、1.00 ng/L、5.00 ng/L、10.0 ng/L 的混合标准系列, 在 1.2 条件下, 按 1.3

步骤, 由低质量浓度到高质量浓度依次测定。以目标物的质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标, 绘制甲基汞和乙基汞的标准曲线, 得到回归方程分别为 $y = 1.39 \times 10^5 x - 744$ 和 $y = 1.02 \times 10^5 x - 2.43 \times 10^3$, 相关系数分别为 0.999 9 和 0.999 8。

在纯水样品中添加低于方法线性质量浓度最低点的混合标准溶液(加标量为 0.02 ng/L), 按照样品测定步骤连续分析 7 个纯水加标样品, 计算 7 次测定结果的标准偏差 s , 得到甲基汞和乙基汞的标准偏差 s 分别为 0.001 74 ng/L 和 0.001 35 ng/L。依据公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s^{[16]}$ 计算方法检出限, $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$, 得到甲基汞的方法检出限为 0.005 5 ng/L, 乙基汞的检出限为 0.004 2 ng/L。

2.4 加标回收试验

向市售某品牌包装饮用天然泉水样品中分别加入低、中、高 3 种质量浓度的混合标准溶液, 每个添加水平平行测定 6 次, 结果见表 1。由表 1 可知, 6 次测定结果的加标回收率为 90.5% ~ 106%, RSD 为 0.4% ~ 1.9%。

表 1 加标回收试验结果 ($n = 6$)

Table 1 Test results of spiked recovery ($n = 6$)

| 组分 | 本底值 $\rho/$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | 加标量 $\rho/$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | 测定值 $\rho/$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | 测定值范围 $\rho/$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) | 回收率/% | RSD/% |
|-----|--|--|--|--|-------------|-------|
| 甲基汞 | — | 0.1 | $0.092 \pm 0.001 7$ | $0.090 5 \sim 0.095 0$ | 90.5 ~ 95.0 | 1.9 |
| | | 1.0 | 1.05 ± 0.012 | $1.03 \sim 1.06$ | 103 ~ 106 | 1.2 |
| | | 10.0 | 10.3 ± 0.038 | $10.3 \sim 10.4$ | 103 ~ 104 | 0.4 |
| 乙基汞 | — | 0.1 | $0.104 \pm 0.001 8$ | $0.102 \sim 0.106$ | 102 ~ 106 | 1.7 |
| | | 1.0 | 1.05 ± 0.012 | $1.03 \sim 1.06$ | 102 ~ 106 | 1.1 |
| | | 10.0 | 10.2 ± 0.054 | $10.1 \sim 10.2$ | 101 ~ 102 | 0.5 |

2.5 实际样品测定

用上述方法测定市售的不同种类(纯净水、山泉水、矿物质水等)、不同品牌包装饮用水, 均未检出甲基汞和乙基汞。

3 结语

建立了吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光联用测定包装饮用水中烷基汞(甲基汞和乙基汞)的方法, 该方法操作简便、快速, 灵敏度高、重现性好, 无基质干扰, 具有较好的准确度和精密度, 可用于市售包装饮用水中烷基汞的日常检测。

[参考文献]

[1] KOT A, NAMIENSKI J. The role of speciation in analytical chemis-

try[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(2/3): 69-79.

[2] JOHANSSON C, SCHÜTZ A, SÄLSLITEN G. Impact of consumption of freshwater fish on mercury levels in hair, blood, urine, and alveolar air[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health Part A, 2005, 68(2): 129-140.

[3] 谢文平, 朱新平, 郑光明, 等. 广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4663-4670.

[4] 刘娜, 张兰英, 杜连柱, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定汞的 3 种形态[J]. 分析化学, 2005, 33(8): 1116-1118.

[5] 梁立娜, 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.

(下转第 62 页)