

固相萃取 - 气相色谱法测定饮用水中甲基汞

刘保献, 李新中, 常淼, 邹本东, 华蕾

(北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘要: 根据巯基棉在一定酸性条件下能定量吸附甲基汞的原理, 利用多通道并联的固相萃取装置, 采用气相色谱 (ECD) 方法测定饮用水中痕量甲基汞, 考察了水样 pH 值对回收率的影响。方法在 0.050 mg/L ~ 1.00 mg/L 范围内线性良好, 当采样体积为 1.0 L 时, 检出限为 0.03 ng/L, 标准样品与实际水样平行测定的相对标准偏差均 < 5.0%, 加标回收率均 > 80%。建议采用全程序空白、溶剂空白、平行样品、加标回收率和实验室质控样等质量控制手段来保证分析数据的准确性。

关键词: 甲基汞; 巯基棉; 固相萃取; 气相色谱法; 饮用水

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011)01-0054-03

Detem ination of M ethylm ercury in Drinking W ater by Gas Chrom atography with Solid Phase Extraction

LU Bao-xian, LI Xin-zhong, CHANG M iao, ZOU Ben-dong, HUA Lei

(Beijing Environm ental M onitoring Center, Beijing 100048 China)

Abstract Adsorbed by sulphydryl cotton in acidic solution, methylmercury in drinking water was determined by gas chromatograph with ECD. The solid phase extraction was performed by using a multi-channel parallel device and influence of pH value in water samples on recovery was observed. It was found that good linearity of method obtained in range from 0.050 mg/L to 1.00 mg/L, detection limits 0.03 ng/L at sample volume 1.0 L, RSD of standard and parallel samples < 5.0%, spiked recoveries > 80%. Some suggestions were made for accurate data by using QA/QC of laboratory including blank through entire procedure along with samples, solution blank, parallel samples and spiked recoveries.

Key words Methylmercury, Sulphydryl cotton, Solid phase extraction, Gas chromatography, Drinking water

甲基汞系亲脂性毒物, 属有机汞, 为有机汞中毒性最强的汞化合物之一^[1]。甲基汞的暴露对人体有生物致畸、免疫毒性和神经毒性作用^[2-3]。微量甲基汞进入人体后, 可通过血脑屏障引起中枢神经系统的永久性损伤, 对孕妇可通过胎盘引起胎儿先天性水俣病。自 20 世纪 50 年代日本水俣病发生以来, 甲基汞的污染研究受到世界各国的重视^[4], 我国于 2002 年明确规定地表水中甲基汞标准值不得高于 1.0×10^{-6} mg/L^[5]。近年来国家大力开展的饮用水源地调查项目中就包括甲基汞监测, 所以开展饮用水中甲基汞监测项目研究很有必要。

目前国内外的研究重点主要集中于水产品^[6-9]和底泥^[10]中甲基汞的监测, 我国国标规定

的方法^[11]在饮用水中甲基汞的监测应用方面存在很大的局限性。国标中为提高方法检出限, 规定甲基汞样品采集需要的水量为 10 L, 采集量较大, 同时在采样现场需对样品富集, 步骤复杂, 易带来误差。此外, 国标中规定的萃取和富集方法不适合大批样品的同时处理, 效率较低, 控制步骤较多, 费时费力。

今结合国标方法, 选用更加方便和精密的仪器对饮用水中甲基汞的监测开展初步研究, 使水样采集量降至 1.0 L, 并避免了样品现场富集步骤, 改

收稿日期: 2010-02-01; 修订日期: 2010-10-09

作者简介: 刘保献 (1983-), 男, 山东鱼台人, 工程师, 硕士, 研究方向为环境监测。

为在实验室内富集和浓缩。同时, 萃取过程使用多通道手动固相萃取仪, 既节省了人力和时间, 又可准确、方便地控制萃取步骤。此外, 为了保证实际测定数据的准确性, 还对甲基汞测试的质量控制做了初步研究。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪, 带电子捕获器 (ECD, Ni^{63}) 和自动进样器; DB-5 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); SUPELCO 手动固相萃取仪; 巯基棉吸附管 (内径 0.5 cm, 长 6 cm, 内填 0.05 g 巯基棉); 烘箱。

氯化甲基汞标准苯溶液储备液: 准确称取 0.1164 g 氯化甲基汞固体溶于苯, 于 100 mL 容量瓶, 用苯定容至刻度, 此溶液含 1000 mg/L 甲基汞, 于冰箱中 2 °C ~ 5 °C 可保存 1 a; 中间使用液: 用移液管准确量取 1.0 mL 标准储备液, 移入 100 mL 容量瓶中, 用苯定容至刻度, 此溶液含 10.0 mg/L 甲基汞, 于冰箱中 2 °C ~ 5 °C 可保存半年。

氯化甲基汞标准水溶液储备液: 准确称取 0.1164 g 氯化甲基汞固体溶于甲醇, 于 100 mL 容量瓶中用超纯水定容至刻度, 此溶液含 1000 mg/L 甲基汞, 于冰箱中 2 °C ~ 5 °C 可保存 1 个月; 中间使用液: 用超纯水将标准储备液逐级稀释至 1.00 mg/L, 临用时现配。

2 mol/L 盐酸溶液: 量取盐酸 167 mL, 用超纯水稀释至 1 L, 并用 30 mL 苯萃取两次。

6 mol/L 氢氧化钠溶液: 称取 24 g 氢氧化钠溶于适量超纯水, 搅拌, 待冷却至室温后, 用超纯水稀释定容至 100 mL。

巯基棉制备^[11]: 按照 Nishi 方法制备, 空白测定合格后装入棕色玻璃瓶, 避光密闭保存。

氯化甲基汞标准品 (Dr Ehrenstorfer, 98.0%); 氢氧化钠 (分析纯); 浓盐酸 (分析纯); 苯 (农残级); 甲醇 (农残级); 试验用水为超纯水。

1.2 色谱条件

汽化室温度 280 °C; 色谱柱温度 50 °C, 保留 1 min, 以 20 °C /min 升至 220 °C, 保留 1 min, 检测器温度 300 °C (Ni^{63} 放射源); 柱流量 1.2 mL/min。

1.3 标准曲线绘制

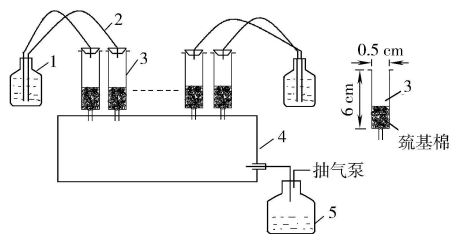
准确移取 10.0 mg/L 氯化甲基汞标准苯溶液

0.05 mL, 0.1 mL, 0.2 mL, 0.5 mL, 1.0 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用苯定容至刻度, 得 0.050 mg/L, 0.100 mg/L, 0.200 mg/L, 0.500 mg/L, 1.00 mg/L 甲基汞标准溶液系列, 在上述色谱条件下测定, 绘制标准曲线。

1.4 样品前处理

1.4.1 富集

取 1.0 L 水样, 用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节 pH 值为 3~5, 用虹吸管将水样导入固相萃取装置 (见图 1), 多通道分流吸附, 每支吸附管流量为 10 mL/min。吸附完毕, 加少量超纯水清洗, 抽干水分, 用镊子将巯基棉扯松, 向各巯基棉吸附管加 5.0 mL 2 mol/L 盐酸溶液, 浸泡 20 min, 以 1 滴/s 的速度洗脱吸附管内的巯基棉, 合并洗脱液 (当样品含量较高时, 洗脱液可直接用苯萃取测定), 移入 125 mL 分液漏斗中, 用超纯水稀释至约 80 mL。



1—样品瓶; 2—虹吸管; 3—巯基棉吸附管; 4—SUPELCO 萃取容器 (带流量控制阀); 5—废液瓶。

图 1 固相萃取装置

Fig 1 Device of solid phase extraction

1.4.2 浓缩

将接收的洗脱液用氢氧化钠溶液调节 pH 值为 3~5, 更换巯基棉吸附管, 用虹吸管将分液漏斗中的洗脱液导入固相萃取装置, 然后以 2 mL/min 的流量浓缩吸附 (单通道吸附)。吸附完毕, 用少量纯水淋洗巯基棉吸附管, 抽干水分, 用 1.0 mL 2 mol/L 盐酸溶液浸泡 10 min, 以 1 滴/s 的速度洗脱吸附管内的巯基棉, 洗脱液接收于 2.0 mL 具塞玻璃管中, 加 0.5 mL 苯震荡萃取 10 min, 静置分层, 取苯相测定。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与方法检出限

以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 回归方程为 $y = 2.71 \times 10^3 x - 20.4$ 相关

系数 $r = 0.9998$

用上述方法同时测定 7 次标准样品 (质量浓度约为方法检出限的 4 倍), 参照文献 [12] 中的方法计算检出限, 当水样采样体积为 1.0 L 时, 甲基汞的最低检出限为 0.03 ng/L。

2.2 精密度试验

在饮用水中加入一定体积的氯化甲基汞标准水溶液, 分成 6 份, 用该方法平行测定, 测定值分别为 0.23 $\mu\text{g/L}$ 、0.32 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.28 $\mu\text{g/L}$ 、0.30 $\mu\text{g/L}$ 、0.27 $\mu\text{g/L}$, 均值为 0.28 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 4.9%。

2.3 加标回收试验

在 1.0 L 超纯水和饮用水中分别加入 1.0 mL 不同质量浓度的标准样品, 用上述方法平行测定 3 次, 结果见表 1。由表 1 可见, 该方法的平均回收率可达到 80% 以上, 且对于高、低质量浓度的甲基汞均有较好的回收率。此外, 饮用水测定的回收率与超纯水无明显差异, 且重现性较好, 可见方法对于实际样品测定也具有较好的准确度。

表 1 加标回收试验结果

Table 1 Test result of recovery

加标量 $m/\mu\text{g}$	超纯水			饮用水		
	回收率 %	平均回 收率 %	RSD %	回收率 %	平均回 收率 %	RSD %
0.05	85.2	82.9	2.1	82.9	82.0	2.9
	81.1			78.8		
	82.5			84.4		
0.20	81.9	83.6	2.4	85.6	84.2	3.2
	86.4			80.6		
	82.5			86.5		
1.00	84.2	84.8	2.7	83.5	84.5	1.2
	82.5			84.1		
	87.7			85.9		

2.4 pH 值对回收率的影响

在不同的酸性条件下, 巯基棉对甲基汞的吸附能力有所不同, 因而 pH 值对方法回收率有较大影响。配置 7.0 L 0.050 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 饮用水加标样品, 平均分成 7 份, 用 2 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6、7, 用上述方法作回收率测定, 结果表明, 当 pH 值在 2~5 之间时, 高、低质量浓度样品的回收率基本达到 80% 以上; 当 pH 值在 3~5 之间时, 回收率最高。pH 值对回收率的影响见图 2。

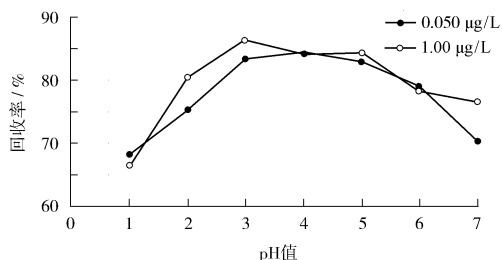


图 2 pH 值对回收率的影响

Fig 2 Effect of pH on the recoveries

2.5 质量控制

甲基汞在饮用水中的控制指标非常严格, 为了准确地反应水样中甲基汞的含量和现状, 需要采取严格的质量控制手段。

(1) 全程序空白试验: 用来考察样品在采集、运输、分析等过程中因外界因素所引起的测试数据异常。由不同的采样人员完成各采样点位样品的采集, 每一次或每一个采样小组均应采集全程序空白, 且全程序空白中甲基汞不得检出。

(2) 溶剂空白试验: 有助于发现因使用试剂等因素引起的异常值, 如因使用受污染的盐酸、苯等试剂所引起的异常值。每批溶剂至少应有一个空白试验, 且溶剂经 20 倍浓缩或萃取后经 20 倍浓缩, 甲基汞均不得检出。

(3) 平行样品: 反映批内测试结果的精密度。建议每 10 个样品至少应有一个平行样品, 少于 10 个样品应有一个平行样品, 若平行样品相对误差 > 20%, 则应寻找原因。

(4) 加标回收率: 查看巯基棉的吸附效率和样品基体效应的影响, 反映每批样品测定结果的准确度。参照文献 [11] 中的巯基棉回收率测试方法, 回收率 > 80% 方可使用。基体加标和方法加标回收率应在 70% ~ 130% 之间, 若不符合则应寻找原因, 每类样品均需做基体加标试验。

(5) 实验室质控样: 确保所绘制标准曲线的准确度。建议每批样品绘制新的标准曲线, 若使用之前的曲线, 则应进行单点校正, 校正结果的偏差应 < 20%。

3 结语

利用多通道并联方式的固相萃取, 以及巯基棉在一定酸性条件下能定量吸附甲基汞的原理, 经两

(下转第 60 页)

3 结语

采用小体积液液萃取法处理地表水样品, 富集效果好, 与传统的液液萃取法相比, 有机溶剂用量少, 方法更环保, 萃取仅需一次, 操作简单、快速; 与微萃取法相比, 收集的萃取液多, 便于实现仪器自动连续分析。采用气相色谱/质谱联用法测定水中 8 种有机磷农药, 可同时实现样品的定性与定量, 方法精密度和准确度良好, 具有一定的移植性和推广性, 可提高环境监测有机样品的前处理效率。

[参考文献]

- [1] 王炎, 张永梅. 液相微萃取研究与应用 [J]. 化学进展, 2009, 21(4): 696-704
- [2] 沈昊宇, 赵永纲, 怀明敏, 等. 分散液-液微萃取-气相色谱/质谱联用法测定机械加工水基切削液及其废水中的三氯苯 [J]. 色谱, 2009, 28(1): 63-68
- [3] HU J, FU L Y, ZHAO X N, et al. Dispersive liquid-liquid micro-extraction combined with gas chromatography-electron capture de-

tection for the determination of polychlorinated biphenyls in soils [J]. Analytica Chimica Acta 2009(640): 100-105.

- [4] CORTADA C, VIDAL L, TEJADA S et al. Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single drop micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta 2009(638): 29-35
- [5] 刘芃岩, 陈晓景, 李睿. 分散液液微萃取-气相色谱法测定白洋淀水中 PAEs [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 26-28.
- [6] 沈彬, 罗三嫻, 张占恩. 液相微萃取-气相色谱/质谱测定水中硝基苯类化合物 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(6): 705-708.
- [7] 母应锋, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 一滴溶剂微萃取-毛细管气相色谱法分析水中的七种硝基苯类化合物 [J]. 色谱, 2007, 25(6): 876-880.
- [8] 汤亚飞, 王焰新, 蔡鹤生, 等. 有机磷农药的使用与污染 [J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(1): 20-23.
- [9] 吴建伟, 李江. 水中有机磷农药分析前处理方法探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 65-67.

(上接第 56 页)

步浓缩, 采用气相色谱 (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, 标准曲线相关系数达 0.9998, 实际水样平行测定的相对标准偏差 < 5%, 当水样采样体积为 1.0 L 时, 方法检出限达 0.03 ng/L, 能很好地满足饮用水中甲基汞测试的要求。回收率试验表明, 方法能很好地满足测试回收率的要求, 高、低质量浓度样品的加标回收率均可达到 80%, 且当水样 pH 值在 3~5 之间时, 回收率最高。此外, 结合饮用水监测要求, 对甲基汞测试的质量控制做了初步研究, 建议采用全程序空白、溶剂空白 (苯和盐酸)、平行样品、加标回收率和实验室质控样等质量控制手段来保证分析数据的准确性。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 王夔. 生命科学中的微量元素 [M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 1996: 894-921.
- [3] 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): 151-159

- [4] 冯素萍, 温超, 沈永. 东平湖不同粒径底泥沉积物中汞的形态分布 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(6): 22-25
- [5] 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] 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
- [7] 肖业乘, 罗学华. GC 法测定水产品中的甲基汞残留 [J]. 热带农业科学, 2008, 28(3): 44-46.
- [8] HOLSBECK L, DASH K, JOIRIS C R. Mercury in human hair and relation to fish consumption in Bangladesh [J]. Science of the Total Environment 1996, 186(3): 181-188
- [9] NAKAGAWA R, YUMIYA Y, HIROMOTO M. Total mercury intake from fish and shellfish by Japanese people [J]. Chemosphere, 1997, 35(12): 2909-2913
- [10] 张丽华, 胥学鹏, 史宝成, 等. 河流底泥中甲基汞、乙基汞的测定 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 14-16
- [11] 国家环境保护总局, 国家技术监督局. GB/T 17132-1997 环境 甲基汞的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.