

HPLC – ICP/MS 联用技术在环境有机汞分析中的应用

刘景泰, 王炜

(大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要: 简述了近年来高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC – ICP/MS) 在环境有机汞分析中的应用进展, 介绍了水、土壤和沉积物及生物样品的前处理方法, 对仪器设备的要求和分析条件, 以及线性范围、检出限、精密度与准确度等方法性能参数, 并对现有文献方法的适用性进行了总结。

关键词: 有机汞; 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用; 环境分析

中图分类号: 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1006 – 2009(2013)03 – 0058 – 04

The Application of HPLC-ICP/MS Technique in Environmental Analysis of Organic Mercury

LIU Jing-tai, WANG Wei

(Dalian Environmental Monitoring Centre, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract: This article reviews HPLC-ICP/MS technical progress in environmental analysis of organic mercury in recent years, describes water, soil and sediment and biological sample pretreatment methods, and summarizes requirements of equipment and analysis condition, and performance parameters such as linear range, limit of detection, precision and accuracy, and the applicability of existing literature.

Key words: Organic mercury; HPLC-ICP/MS; Environmental analysis

环境中的汞主要来源于燃料燃烧与汞的生产和使用, 汞在环境中的形态包括元素汞、二价汞和有机汞。在大气中, 二价汞和元素汞之间存在着多种途径的氧化还原过程, 目前尚没有确切数据表明二价汞的存在。有机汞由于挥发性强, 即使排入大气, 也因光化学反应很快分解。因此, 大气中汞的主要形态是元素汞^[1]。大气和其他途径排放的无机汞进入水体、沉积物和土壤时, 在微生物的作用下生成甲基汞、乙基汞和苯基汞等有机态汞^[2]。近年来对有机汞的测定报道多基于水、土壤、沉积物和生物体, 大多采用联用技术, 分离主要采用气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC), 测定主要采用原子吸收(AAS)、原子荧光(AFS)、电感耦合等离子体质谱(ICP/MS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP – AES)等。高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC – ICP/MS)因前处理简单、灵敏度高、线性范围宽、检出限低等优点, 在有机汞的分析中得到了广泛应用, 今重点介绍该技

术近年来在国内外环境有机汞分析中的研究进展。

1 样品前处理

1.1 地表水、地下水与废水

水样前处理较为简单, 只需用醋酸纤维滤膜过滤后即可上机分析, 二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞的检出限在 0.03 μg/L ~ 0.1 μg/L 之间^[3-5]。对于环境水样, 上述检出限还不能满足测定要求。近年来, 浊点萃取法(Cloud Point Extraction, CPE)因富集倍数高、操作简单等特点, 逐步得到应用。陈海婷等^[6]将样品经 0.45 μm 滤膜过滤后, 用稀盐酸或氨水调节 pH 值至 5 左右, 加入二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)和 Triton X – 114 溶液, 加

收稿日期: 2012 – 12 – 17; 修订日期: 2013 – 03 – 18

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项课题基金资助项目(2011YQ060100)

作者简介: 刘景泰(1969—), 男, 辽宁大连人, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

热、离心后,取表面活性剂浓缩相经甲醇稀释后上机分析,无机汞和甲基汞的检出限分别为0.5 ng/L和1.8 ng/L。刘娜等^[7]用增加进样体积的方法降低检出限,最大进样体积达1 mL。

1.2 海水

Cairns等^[8]首次设计并研制出用于海水中汞形态分析的在线富集-HPLC-ICP/MS技术,降低了方法检出限,无机汞和甲基汞的检出限分别为0.07 ng/L和0.02 ng/L。

1.3 土壤和沉积物

高尔乐等^[9]采用酸浸提的方法提取有机汞。取2 g土壤样品,经-45℃冷冻干燥后,称取适量,加入酸性溴化钾溶液和硫酸铜溶液,振荡过夜。加入二氯甲烷,振荡,使有机汞进入二氯甲烷相。离心后取有机相,加入硫代硫酸钠溶液,离心,使有机汞从二氯甲烷相进入水相,直接进样检测,甲基汞和乙基汞的检出限分别为0.9 μg/L和3.5 μg/L。

Han等^[10]采用盐酸+乙醇和固相萃取(SPE)柱萃取土壤和沉积物中的有机汞。取1 g~2 g样品,加入2%盐酸溶液+10%乙醇溶液2.5 mL,在60℃下超声7 min,提取液过疏基棉提取柱,然后用1 mol/L盐酸溶液+1 mol/L氯化钠溶液洗脱,洗脱液直接进样。

Hintelmann等^[11]采用蒸馏法和酸浸提方法提取甲基汞。蒸馏法操作步骤为:取0.05 g~0.5 g样品,放入蒸馏瓶,加入水、20%氯化钾溶液、消泡剂和8 mol/L硫酸溶液,在145℃下通氮气(流量100 mL/min)蒸馏,用在冰水浴中的收集瓶收集馏出液后直接进样分析。酸浸提法操作步骤为:取2 g样品,经20 mL 5 mol/L盐酸溶液浸泡2 h后,用甲苯萃取,再用1 mmol/L硫代硫酸钠溶液反萃取,萃取液直接进样分析。

1.4 生物样品

有报道采用碱消解方法提取生物样品中的有机汞。称取适量生物样品,加入KOH或KOH/CH₃OH溶液,振荡过夜。逐滴加入浓盐酸以中和过量的碱,加入二氯甲烷,振荡,使有机汞进入有机相。离心后取适量二氯甲烷相,加入硫代硫酸钠溶液,离心,使有机汞反萃取进入水相,直接进样检测,甲基汞和乙基汞的检出限范围为0.03 μg/L~3 μg/L^[12-13]。为了加快碱消解过程,余晶晶等^[14]采用水浴加热的方式,缩短了消解时间。

王萌等^[15]建立了3种酸提取方法。方法一:

称取200 mg~300 mg样品,加入2 mL浓硝酸和1 mL过氧化氢,密闭过夜,用氨水调节pH值至2~8,定容过滤后直接进样;方法二:称取200 mg~300 mg样品,加入1.2 mol/L硝酸溶液,超声提取,离心收集上清液,用氨水调节pH值至2~8,定容过滤后直接进样;方法三:以5 mol/L盐酸溶液代替硝酸溶液,其他操作同方法二,无机汞和甲基汞的检出限分别为0.3 μg/L和0.2 μg/L。刘丽萍等^[2]采用方法三,无机汞、甲基汞和乙基汞的检出限在0.5 μg/L~0.8 μg/L之间。

何艺青等^[16]采取脱脂酸浸提方法,取5 g样品,加入丙酮,振荡,弃去丙酮溶液,再加入50%盐酸溶液超声提取,离心后取上清液进样,无机汞、甲基汞、有机汞和苯基汞的检出限在0.5 μg/L~0.8 μg/L之间。

2 分析条件

2.1 仪器设备

无机汞和甲基汞分析对仪器设备的要求不高,但若同时分析无机汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞,则HPLC应具有梯度淋洗功能^[17]。当流动相为高有机相时,ICP/MS系统应配备有机进样系统和加氧通道^[18]。HPLC与ICP/MS连接的聚四氟乙烯管或不锈钢管应尽可能短,以减少传输线的死体积,防止色谱峰变宽^[19]。

2.2 液相色谱柱

无机汞、甲基汞和乙基汞分析通常采用长度50 mm、内径2.1 mm、粒径5 μm的C₁₈柱^[3-4,7,9,12-14,20],部分研究采用长度150 mm、内径4.6 mm(或3.9 mm)、粒径5 μm的C₁₈柱^[2,5-6,15]。无机汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞同时分析多采用长度150 mm、内径4.6 mm(或3.9 mm)、粒径5 μm的C₁₈柱^[16-18]。

2.3 液相色谱流动相

测定无机汞、甲基汞和乙基汞时,流动相配比有较大差别,大部分采用5%甲醇-0.06 mol/L乙酸铵-0.1% 2-巯基乙醇体系^[3-5,7,9,12-16,20]。刘丽萍等^[2]认为采用上述体系时,化合物保留时间过长,乙基汞拖尾严重,且2-巯基乙醇毒性大,因而采用5%甲醇-0.06 mol/L乙酸铵-0.1%半胱氨酸体系。同位素稀释质谱法采用0.06 mol/L乙酸铵-0.1% 2-巯基乙醇体系^[21-22]。Han等^[10]以30%甲醇溶液为流动相。陈海婷等^[6]采用浊点

萃取法,将流动相中甲醇的比例调至90%。有报道对无机汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞同时测定,为加快出峰时间,采用两个流动相,分别为10 mol/L 乙酸铵-0.12% 半胱氨酸和甲醇,梯度洗脱^[17-18]。

2.4 进样体积

进样体积通常在5 μL ~100 μL 之间,一般为20 μL 或50 μL 。刘娜等^[7]为降低检出限,进样体积达1 mL。

2.5 ICP/MS 工作参数

入射功率通常为1 550 W,采样深度8.0 mm (4.5 mm),玻璃同心雾化器,石英雾化室,Pt 采样锥和截取锥,采样模式 Time program,同位素²⁰²Hg,积分时间0.5 s^[2-3,7,13,15,17-20]。为了消除有机物影响和锥口积碳,张兰等^[18]采用有机进样专用炬管,高有机相时O₂/Ar(体积比为20:80)加入比例约80%。也有报道采用的入射功率为1 200 W^[5,15-16]、1 210 W^[9,12]、1 360 W^[13-14]、1 450 W^[10],只要能保证基体完全分解即可。大部分研究设定载气流量在0.6 L/min~1.1 L/min之间,陈海婷等^[6]对载气流量进行优化实验,认为0.5 L/min时质谱信号最大。有报道选择²⁰⁹Bi作为内标元素,以消除复杂流动相的干扰,校正仪器漂移^[5,15]。

3 方法性能

3.1 线性范围

HPLC-ICP/MS法的线性范围较宽,刘丽萍等^[2]建立的方法线性范围2.5 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$,刘娜等^[7]建立的方法线性范围为0.1 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$,其他方法的线性范围基本在此范围内^[3,15]。部分方法的线性范围较窄,如陈玉红等^[17]建立的方法线性范围为0.5 $\mu\text{g/L}$ ~5 $\mu\text{g/L}$,可能是方法自身设计的原因。方法的线性范围不仅取决于仪器的线性范围,还取决于定量下限和定量上限。定量下限由方法检出限确定,定量上限由仪器的线性范围和记忆效应确定。在曲线最高浓度点进样后分析一个空白样品,如果检出浓度高于方法检出限,则说明有记忆效应,该曲线最高点的浓度不合适,通常线性范围在20~50倍之间较适宜。

3.2 检出限

在直接进样的情况下,无机汞的检出限在0.011 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 之间^[2-3,7,13,15,17],甲基汞

的检出限在0.003 5 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 之间^[2-3,7,13,15,17],乙基汞的检出限在0.008 7 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 之间^[2-3,7,13,17],苯基汞的检出限在0.009 4 $\mu\text{g/L}$ ~0.041 $\mu\text{g/L}$ 之间^[17-18]。采用浊点萃取预富集,方法检出限得以降低,无机汞和甲基汞的富集因子分别为21和42,检出限分别为0.5 ng/L和1.8 ng/L^[6]。刘娜等^[7]增加了进样体积后,甲基汞、乙基汞和无机汞的检出限分别降至0.008 7 ng/L、0.017 ng/L和0.011 ng/L。

对于直接进样无需前处理的方法而言,仪器检出限即为方法检出限,刘丽萍等^[2]采用3倍基线噪声确定方法检出限。对于需要富集、净化等前处理的方法而言,检出限测定需采用与样品处理相同的步骤,而且对于有机物而言,用信噪比确定方法检出限不易操作,宜采用《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中检出限的计算方法。

3.3 精密度与准确度

HPLC-ICP/MS法测定无机汞和有机汞的方法精密度较好,通常RSD<10%^[3,16],大多数文献报道的方法RSD均<5%^[2-3,6,12-14]。

刘丽萍等^[2]建立的方法加标回收率甲基汞为99%~118%,乙基汞为93%~115%,无机汞稳定性较差,易挥发,回收率为72%~90%。其他文献报道的加标回收率为81%~120%^[6-7,9,12-14]。

4 现有文献方法的适用性

甲基汞在背景区含量非常低,在天然水体中的质量浓度为0.02 ng/L~0.10 ng/L,在受污染水体中可达数 ng/L的水平^[5]。鱼体中甲基汞的质量比在0.1 mg/kg以下,沉积物中甲基汞的质量比在0.042 $\mu\text{g/kg}$ ~0.102 $\mu\text{g/kg}$ 之间^[23]。

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定甲基汞的限值为1 ng/L,现有文献中直接进样方法的检出限大多难以满足测定要求。刘娜等^[7]增加进样体积,降低了检出限,Cairns等^[8]建立的在线富集-HPLC-ICP/MS方法检出限也能满足要求,而浊点萃取法对甲基汞的检出限未达到检测要求^[6]。

对于土壤和沉积物中的甲基汞,联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)规定的限值为1.6 $\mu\text{g/kg}$ 。高尔乐等^[9]采用酸浸提方法,甲基汞和乙基汞的检出限为0.45 $\mu\text{g/kg}$ 和1.75 $\mu\text{g/kg}$,

基本满足测定要求。

对于生物样品,国际食品法典委员会(CAC)规定甲基汞的鱼类限值为0.5 mg/kg,食肉鱼类限值为1.0 mg/kg,日本水产品食品卫生要求规定不超过0.3 mg/L。高尔乐等^[12]、王萌等^[15]建立方法的甲基汞检出限为4 μg/kg,能够满足标准要求。

5 结语

近年来,HPLC-ICP/MS 联用技术日趋成熟,在分析领域得到了广泛应用。各实验室可根据配备的仪器设备和自身条件,选择不同的前处理手段和分析方法,将该技术应用于环境中有机汞的分析。

【参考文献】

- [1] 陈乐恬,张晓山,林玉环,等. 大气环境中汞的形态和分析方法[J]. 环境化学, 1999, 18(6): 584-588.
- [2] 刘丽萍,吕超,王颖. 液相色谱-电感耦合等离子体联用技术测定水产品中汞化合物形态分析方法探讨[J]. 分析测试学报, 2010, 29(8): 767-771, 776.
- [3] 王征,游飞明,邱秀玉,等. HPLC-ICP-MS 法测定水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞[J]. 福建分析测试, 2009, 18(1): 28-31.
- [4] 福建省质量技术监督局. DB35/T 895-2009 环境样品中甲基汞、乙基汞及无机汞高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定[S]. 2009.
- [5] 王琳,耿勇超,董铮,等. HPLC-ICP/MS 联用测定废水中的甲基汞和无机汞[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 44-46.
- [6] 陈海婷,陈建国,金献忠,等. 浊点萃取预富集高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定无机汞和甲基汞[C]//中国科学技术协会学会学术部. 自主创新与持续增长第十一届中国科协年会论文集(2). 北京:中国科学技术协会, 2009.
- [7] 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.
- [8] CAIRNS W R L, RANALDO M, HENNEBELLE R, et al. Speciation analysis of mercury in seawater from the lagoon of Venice by on-line pre-concentration HPLC-ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 622(1): 62-69.
- [9] 高尔乐,何滨,江桂斌,等. 酸浸提-HPLC-ICP-MS 系统测定土壤与底泥样品中的甲基汞、乙基汞[J]. 环境化学, 2008, 27(5): 698-700.
- [10] HAN Y, KINGSTON H M, BOYLAN H M, et al. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction[J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 375: 428-436.
- [11] HINTELMANN H, FALTER R, JILGEN G, et al. Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH_3Hg^+) in environmental samples using stable Hg^{2+} isotopes with ICP-MS detection: Calculation of contents applying species specific isotope addition[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 358: 363-370.
- [12] 高尔乐,何滨,江桂斌,等. 利用碱消解-HPLC-ICP-MS 系统测定生物样品中的甲基汞与乙基汞[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 310-312.
- [13] 杨红霞,刘崴,李冰. 碱消解-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中的甲基汞和乙基汞[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 405-408.
- [14] 余晶晶,杨红霞,刘崴,等. 水浴浸提-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法快速测定水产品中的甲基汞[J]. 分析化学, 2010, 38(2): 299.
- [15] 王萌,丰伟悦,张芳,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定生物样品中的无机汞和甲基汞[J]. 分析化学, 2005, 33(12): 1671-1675.
- [16] 何艺青,梁文文. 高效液相色谱和质谱法测定海产品四种形态汞含量调查[J]. 大众科技, 2011, 145(9): 98-102.
- [17] 陈玉红,米健秋,张兰. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定环境水样中的二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 887-890.
- [18] 张兰,陈玉红,施燕芝,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 772-775.
- [19] 黄志勇,吴熙鸿,胡广林,等. 高效液相色谱/电感耦合等离子体质谱联用技术用于元素形态分析的研究进展[J]. 分析化学评述与进展, 2002, 30(11): 1387-1393.
- [20] 陈登云,刘娜,张兰英. 应用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行 Hg 的形态分析研究[J]. 环境化学, 2005, 24(1): 110-113.
- [21] 韦超,王军,透海,等. HPLC-ICP-MS 联机技术与同位素稀释质谱法应用于鱼中甲基汞的分析[J]. 质谱学报, 2006, 27(增刊): 11-12.
- [22] HARRINGTON C F, VIDLER D S, WATTS M J, et al. Potential for using isotopically altered metalloproteins in species-specific isotope dilution analysis of proteins by HPLC coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77: 4034-4041.
- [23] 马健. 天然水体中甲基汞背景值研究[J]. 北方环境, 1998, 68(4): 26-28.