

HPLC- ICP- MS 法测定水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞

王 征¹, 游飞明, 邱秀玉, 黄红霞

(福建省中心检验所, 福建 福州 350002)

摘 要:建立了高效液相色谱(HPLC)和电感耦合等离子体质谱(ICP- MS)联用测定环境水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞的方法。实验使用的高效液相色谱流动相为含有0.06 mol/L乙酸铵, 20 μ g/L Bi, 0.1%(V/V) 2- 巯基乙醇的5%(V/V)甲醇- 水溶液, 色谱柱为C₁₈反相柱(5 μ m, 2.1mm $\times$ 50 mm), 经前处理的水样在液相色谱中分离后, 进入电感耦合等离子体质谱检测其甲基汞、乙基汞和无机汞的浓度。甲基汞、乙基汞和无机汞检出限分别为0.05 μ g/L、10 μ g/L和0.10 μ g/L。

关键词: 高效液相色谱, 电感耦合等离子体质谱, 联用技术, 汞, 形态分析

中图分类号: O657.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009- 8143(2009)01- 0028- 04

Simultaneous determination of the content of Methyl mercury, Ethyl mercury and Inorganic mercury in water samples by HPLC-ICP-MS

Wang Zheng¹, You Feiming, Qiu Xiuyu, Huang Hongxia

(Fujian Provincial Central Inspection Institute, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: A confirmatory method is presented for the determination of Methyl mercury, Ethyl mercury and inorganic mercury in environmental water samples by high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC- ICP- MS). A 5%(V/V) methanol- water mobile phase containing 0.06 mol/L ammonium acetate, 10 μ g/L Bi and 0.1%(V/V) 2- mercaptoethanol and a C₁₈ reversed phase column (5 μ m, 2.1 mm $\times$ 150 mm) was used for separation of Methyl mercury, Ethyl mercury and inorganic mercury by HPLC. The concentrations of three Hg species in eluent were detected by ICP- MS. The limits of the method were about 0.05 μ g/L, 0.10 μ g/L and 0.10 μ g/L for Methyl mercury, Ethyl mercury and inorganic mercury respectively.

Keywords: High performance liquid chromatography; inductively coupled plasma-mass spectrometry; hyphenated technique; mercury; speciation analysis

汞是典型的有毒元素, 是全球性的重要污染物之一, 至今全世界每年仍有将近 5000 吨的各种形态的汞被排放到环境中^[1]。在微生物的作用下, 环境中的无机汞(Hg²⁺)可以转化为毒性更强的有机汞。在所有的汞形态中, 甲基汞(CH₃Hg⁺)最具毒性。人体血液中甲基汞的含量若超过 0.2 μ g/g 时就会出现中毒症状, 乙基汞(CH₃CH₂Hg⁺)的毒性次于甲基汞而高于无机汞, 且甲基汞和乙基汞均为脂溶性的, 容易被生物体吸收, 并通过食物链富集最终进入人体。

目前测定汞形态的方法很多。最早的方法标准为气相色谱法^[2-3], 但是, 该方法存在前处理繁琐, 需对样品进行多步萃取和净化以减少基体干扰, 巯基棉回收率不稳定, 进样过程中需要定期往色谱柱内注入二氯化汞苯饱和溶液对色谱柱进行“钝化”, 以保证峰的重现性等问题。上世纪 80 年代以后, 原子发射光谱(AES)、原子荧光光谱(AFS)、ICP- MS 等元素分析仪器与高效液相色谱(HPLC)联用技术发展的日趋完善, 已广泛应用于材料和生命科学样品中元素的形态分析。其中 ICP- MS 具有更低的检出

收稿日期: 2008- 10- 10

基金项目: 福建省地方标准 "HPLC- ICP- MS 法测定环境样品中的甲基汞、乙基汞和无机汞" 资助(闽检[2007]47 号)

作者简介: 王征(1980~), 男, 工程师, 从事食品分析检测工作。E- mail: wangsyym@tom.com

限、更宽的线性范围、多元素分析能力、相对少的干扰,成为形态分析中首选的检测方法。与其它联用方法相比, HPLC- ICP- MS 还具有接口简单,应用范围广泛,可以多检测器串联,前处理过程简便且有利于保持待测样品原始形态不变等优点,在元素的形态分析中已有不少应用^[4-5]。

本文在仅用 0.22mm 醋酸纤维膜对水样过滤的方法,使用 HPLC- ICP- MS 法对滤液进行检测。此方法具有前处理简单,较高的灵敏度、较低的检出限,并且能够快速、准确,同时给出三种形态汞浓度的定量结果,适用于日常检验,提高了检测工作效率。

1 实验部分

1.1 仪器

HP1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); 7500a 型 ICP- MS (美国 Agilent 公司); 色谱柱: C₁₈ (150 mm × 3.9 mm, 5μm, 美国 Agilent 公司)。HPLC 与 ICP- MS 的连接口系统用的是 Agilent 公司专用的接口系统,该接口系统将 HPLC 柱的流出液通过一个接地的 PEEK 管(内径 0.1mm)引到 ICP- MS 的同心雾化器,该接口系统还带有 HPLC 与 ICP- MS 同步启动的功能。以 10μg/L 的 Bi 标准溶液对仪器条件进行了最优化校正。HPLC- ICP- MS 分离及检测条件见表 1。

表1 HPLC- ICP - MS 分离及检测条件表

HPLC 分离参数	
流动相	5%(V/V) methanol- water mobile phase containing 0.06 mol/L ammonium acetate, 10μg/L Bi and 0.1%(V/V) 2- mercaptoethanol pH = 6.8
流速	0.4ml/min
进样体积	50μl
ICP- MS 仪器条件及检测元素	ICP- MS 仪器条件及检测元素
RF 功率	1550W
载气流速	0.6L/min
辅助气流速	0.35L/min
检测元素	²⁰² Hg, ²⁰⁹ Bi

1.2 试剂和标准溶液

氯化甲基汞(纯度≥ 98.5%,德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室);氯化乙基汞(纯度≥ 98%,德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室);汞标准溶液(1000μg/mL,国家标准物质中心);甲醇(色谱纯,山东禹王试剂有限公司);2- 巯基乙醇(分析纯, Merck);硝酸、盐酸(优级纯);H₂O(18.2MΩ·cm);醋酸氨(分析纯);氨水(分析纯)。

标准溶液:甲基汞和乙基汞用 2%(V/V)硝酸配成浓度为 1000 mg/L 储备液,用聚乙烯瓶避光保存于 4℃冰箱中备用。在实验当天用超纯水逐级稀释使用。

1.3 样品的采集和前处理

水样分为表层水、地下水 and 工业废水三种,样品采集后,用 0.22μm 微孔纤维滤膜对水样进行过滤,滤液分装在洁净的聚乙烯瓶中,为避免样品在保存过程中产生感光分解和微生物降解等反应,样

品避光冷冻保存到进样。

1.4 汞的形态分析

连接高效液相色谱和等离子体质谱,以色谱手动进样器为质谱工作的触发信号,用峰面积定量。另外,为了减少 Hg 吸附,实验中的管路均采用 HPLC 系统的 PEEK 管。ICP- MS 工作时用含 10ppb Bi 的液相色谱流动相进行调谐,将 Bi 的灵敏度调到最高,在分析过程中也对 Bi 的信号进行检测,在 8 小时的分析过程中,发现 Bi 的信号稳定性优于 4.5%,因而本试验未采用内标校正。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

使用 ZORBAX SB- C₁₈ (5μm, 2.1mm × 50 mm)和 ZORBAX SB- C₁₈ 反相柱(5μm, 4.6mm × 150mm)两根色谱柱在其它条件不变的情况下分离标样,前一根

柱甲基汞的出峰时间为 2.48min ,而后一根柱出峰时间为 24.5min ,且后一根柱出峰明显展宽 ,因此 ,选用 ZORBAX SB- C₁₈(5μ m, 2.1mm× 50mm)为分析柱。

2.2 流动相的选择

由于使用 C₁₈ 反相柱时 ,色谱流动相中需加入有机溶剂 ,但是高有机负载可能导致 ICP- MS 分析信号的不稳定 ,尤其是甲醇分解所产生的碳粉可能导致 ICP- MS 锥口的堵塞 ,所以选用含碳量较少甲醇 ,而不使用乙腈。且使用浓度仅为 5%(V/V)。另外 ,在流动相中加入少量乙酸氨 ,以改善峰形 ,加入 0.1%的 2- 巯基乙醇 ,以确保 Hg 的洗脱效率 ,同时可以较好地消除离子型 Hg 的记忆效应。为消除仪器漂移的干扰 ,在流动相中加入 10ppb Bi ,监测 Bi 的信号稳定性 ,以保证仪器漂移在合理范围内。

2.3 ICP- MS 条件的优化

为了消除锥口的碳沉积 ,需要降低雾室的温度 ,同时流动相中含大量的水 ,为防止雾化室结冰又不易使用过低的温度 ,所以本试验中选用 0℃ ,该温度既可以减少进入 ICP- MS 的有机试剂总量 ,又不会导致雾化室结冰。由于流动相为复杂的混合体系 ,所以 RF 功率使用 1550W ,以确保基体的完全分解。

2.4 方法评价

2.4.1 线性范围与检测限

配制同时含有甲基汞、乙基汞和无机汞的浓度分别为 0.5、1.0、5.0、10、50μ g/L 的系列标准溶液。1.0μ g/L 混标溶液中 Hg(202)的选择离子色谱图见图 1。三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 ,在反相色谱中 ,出峰顺序为 :甲基汞、无机汞、乙基汞。应用 Agilent 7500a 仪器安装的色谱软件得出自动积分结果 ,以峰面积 (Y)为纵坐标 ,浓度(X)为横坐标 绘制标准曲线(见表 2) ,由表 2 可以看出三种形态的汞在 1- 50μ g/L 范围内呈现出良好的线性关系。

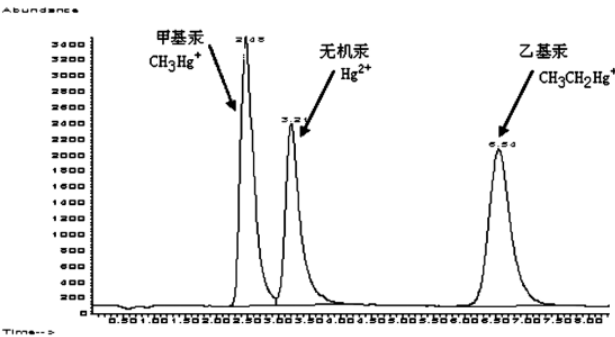


图1 1.0μ g/L混标溶液中Hg(202)的选择离子色谱图

表2 标准曲线和检出限

	出峰时间(min)	标准曲线	相关系数	检出限(μ g/L)	线性范围 (μ g/L)
Methyl mercury	2.48	Y = 44039X - 24131	0.9992	0.05	0.5- 50
Inorganic mercury	3.21	Y = 40421X - 31094	0.9994	0.10	1- 50
Ethyl mercury	6.54	Y = 42498X - 20842	0.9993	0.10	1- 50

Y: peak area; X: (concentration), μ g/L

表3 不同水样的加标回收率和相对标准偏差

样品	添加量 (μg/L)	实测量(μg/L)			回收率(%)			RSD (%)		
		CH ₃ Hg ⁺	CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	Hg ²⁺	CH ₃ Hg ⁺	CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	Hg ²⁺	CH ₃ Hg ⁺	CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	Hg ²⁺
表层水	0.5	0.45	0.41	0.41	90.1	81.5	82.4	8.1	8.9	8.6
	1.0	0.92	0.86	0.84	92.3	86.4	84.3	6.2	7.4	7.0
	5.0	4.78	4.46	4.28	95.6	89.2	85.6	3.5	4.1	3.9
地下水	0.5	0.45	0.42	0.42	89.0	83.7	83.1	8.4	8.5	8.8
	1.0	0.91	0.84	0.84	91.4	83.9	84.2	5.7	6.3	6.1
	5.0	4.72	4.33	4.41	94.3	86.5	88.2	3.1	3.8	4.0
工业废水	0.5	0.43	0.40	0.41	86.2	80.5	81.6	8.9	9.1	9.4
	1.0	0.90	0.83	0.85	91.9	87.6	84.7	6.7	7.7	6.9
	5.0	4.61	4.18	4.27	102.1	94.5	85.4	4.0	4.4	4.5

2.4.2 方法的准确度和精密度

在三种形态汞均未检出的空白水样中分别添加 0.5、1.0 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个水平的混合标准溶液进行实验,每个添加水平作 7 个平行实验,重复做两次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD),以考察方法的准确度和精密度,具体数据见表 3。

由表 3 中数据我们发现,在 3 个添加水平下的回收率都处在 82.0%~107.0%之间,且相对标准偏差不大于 9.8%,这说明运用本方法得到的数据是准确可靠的。

3 结 论

本方法在仅用 0.22 μm 醋酸纤维膜对水样过滤处理,使用 HPLC- ICP- MS 法检测滤液中的三种形态的汞。方法在 1.0 μg ~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,而且灵敏度高,检测限低。3 个添加

水平下不同水样中甲基汞、乙基汞和无机汞的回收率都处在 81.50%~102.1%之间。方法的稳定性高,RSD 不大于 9.4%。因此,本方法适用于水样中汞形态分析的常规检测。

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] GB/T 14204- 93. 水质烷基汞的测定气相色谱法[S].
- [3] GB/T 5009.17- 2003. 食品中总汞及有机汞的测定[S].
- [4] 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无机汞和甲基汞 [J]. 分析化学, 2005, 33(12): 1671- 1675.
- [5] 王征, 荆淼, 王小如, 等. HPSEC- ICP- MS 法测定天然水体中元素在不同分子量段 DOM 的分步[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(6): 1045- 1047.