

问题探讨

提高气相色谱法测定水中烷基汞的回收率方法讨论

柳展飞¹, 陈罡², 杨中威², 柳坚峰²

(1. 杭州市萧山区环境保护局, 浙江 杭州 311200;

2. 绍兴市水环境科学研究院有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要:为提高烷基汞回收率, 采用巯基棉吸附烷基汞, 以盐酸溶液洗脱, 再用甲苯溶液多次萃取浓缩后经 ULBON HR-Thermon-HG 色谱柱分离, 最后采用气相色谱仪 ECD 检测器进行定量测定。结果表明: 色谱峰形尖锐对称, 分离效果好、重现性好且回收率高, 甲基汞和乙基汞最低检查浓度分别为 20 ng/L 和 10 ng/L, 测定结果符合实验室要求。

关键词: 烷基汞; 巯基棉; 气相色谱仪器; 回收率。

中图分类号: X83

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2019)01-0048-04

DISCUSSION ON IMPROVING THE ALKYL MERCURY RECOVERY WHEN APPLYING GAS CHROMATOGRAPHY

LIU Zhan-fei¹, CHEN Gang², YANG Zhong-wei², LIU Jianfeng²

(1. Hangzhou Xiaoshan Environmental Protection Agency, Hangzhou 311200, China;

2. Shaoxing Water Environmental Science Research Institute Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: In order to improve the recovery rate of alkyl mercury, alkyl mercury in the the solution was first absorbed by sulfhydryl cotton and washed by HCl solution, then concentrated by toluene solution extraction several times and separated in ULBON HR-Thermon-HG chromatographic column in the end. The results showed sharp and symmetric chromatographic peaks, perfect separation effects, as well as a high reproducibility and recovery rate. The lower limits of examination concentration of methyl mercury and ethyl mercury were 20 ng/L and 10 ng/L, respectively, which satisfied the laboratory requirements.

Key words: Alkyl mercury; Sulfhydryl cotton; Gas chromatography instrument; Recovery ratel.

烷基汞(主要是甲基汞和乙基汞)的毒性远远大于无机汞, 具有极强的生理毒性和遗传毒性^[1], 可以在人体内累积, 烷基汞还具有生物致畸作用、免疫毒性和神经毒性反应, 严重危害人类的健康^[2], 因此在水环境监测方面分析烷基汞具有重要意义。

迄今为止, 国内外已建立了许多分析烷基汞的方法^[3], 例如使用苯萃取浓缩是最常用的富集方

法, 但由于分配系数较小^[4], 因此含汞量较低的体系不能进行有效的浓缩。离子交换螯合树脂可从天然水中富集汞^[5], 但由于这类树脂容量低, 每次测定需要耗用大量的树脂, 还需要很多强洗脱剂萃取浓缩, 同时树脂必须预处理, 因此分析方法冗长、费时, 并可能产生较大误差。

本文根据在一定的酸度条件下, 用巯基棉吸附烷基汞的原理。采用巯基棉吸附烷基汞, 盐酸溶液洗脱, 在用甲苯溶液多次萃取浓缩后, 经 UL-

BON HR-Thermon-HG 色谱柱分离,用气相色谱仪 ECD 检测器进行定量测定,甲基汞、乙基汞峰形尖锐对称,分离效果好,大大提高烷基汞的回收率,重现性好。该方法操作方便,富集效率高,最低检查浓度甲基汞为 20 ng/L,乙基汞为 10 ng/L。回收率甲基汞为 70.0 %~82.5 %,乙基汞为 64.3 %~79.8 %。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

Agilent6890 气相色谱仪 (带电子捕获检测器);

Caliper 氮吹浓缩仪;

色谱柱:ULBON HR-Thermon-HG 15m×0.53 mm;

烷基汞标准:进口标准,浓度分别为 1 000 mg/L,溶剂甲苯;

盐酸洗脱液:2 mol/L;

甲苯:色谱纯;

试剂用水经巯基棉处理不干扰烷基汞的测定,所用玻璃器皿均在 5 %盐酸中浸泡 24 h 后洗净。

1.2 巯基棉的制备

在广口试剂瓶中依次加入 100 mL 硫代乙醇酸、70 mL 乙醚、32 mL 36 %乙酸和 0.2 mL 硫酸混均,冷却至室温后,加入 30 g 脱脂棉,浸泡完全,加盖密封。在 37~39 °C 烘箱中恒温 48~72 h。用蒸馏水洗至中性,挤尽水分,置 36~38 °C 烘箱中烘干,避光保存。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

进样口温度 250 °C;分流比 3:1;载气(氮气)柱流量 5.5 mL/min;柱箱温度 150 °C;ECD 检测器温度 250 °C/min;尾吹氮气流量 40 mL/min;进样量 2.0 μL。

1.3.2 前处理步骤

水样的萃取:取 2.5 L 水样于 5 L 玻璃烧杯中,加 2 mol/L 盐酸或 6 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH=3,加入 2.5 mL 1 mol/L 硫酸铜溶液混匀。在巯基棉管中放入 0.5 g 巯基棉,水样接巯基棉管控制流速为 3~5 mL/min,待吸附完毕,用洗耳球压出吸附管内残存的水滴,加入 2 mL 2 mol/L 盐酸洗脱液洗脱吸附在巯基棉上的烷基汞,收集洗脱液

到 25 mL 具塞比色管中,洗脱 2 次,将巯基棉上的水分挤干同样收集到具塞比色管中。在具塞比色管中加入 2 mL 甲苯溶液,加盖萃取 3 min 静止分层后,提取萃取相,再加入 2 mL 甲苯溶液,加盖萃取 3 min 静置分层后,提取萃取相,用无水硫酸钠干燥,合并 2 次萃取液于浓缩管中,氮吹浓缩至 0.5 mL 供测定用。

1.3.3 标准溶液的配制

配制浓度为 0.005,0.010,0.050,0.100,0.300,0.500 mg/L 六个点做校准曲线,曲线线性相关系数在 0.999 以上。按标准组分的保留时间对各组分进行定性。各组分依次出峰顺序为:甲基汞(6.720 min),乙基汞(11.361 min),见图 1。



1 甲基汞(6.720 min),2 乙基汞(11.361 min)

图 1 烷基汞标准色谱分离

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

按实验方法进标准曲线浓度为 0.200 mg/L 的单个,将 HP-5 (30m×0.32mm×1.80um) 色谱柱与 ULBON HR-Thermon-HG (15m×0.53mm) 色谱柱分离烷基汞的情况进行对比(图 2),由图 2 可以看出,ULBON HR-Thermon-HG (15m×0.53mm) 色谱柱对于烷基汞的选择性明显优于 HP (30m×0.32mm×1.80um) 色谱柱。



1 甲基汞,2 乙基汞

图 2 烷基汞标准分离对照

2.2 水样 pH 值对巯基棉富集的影响

取 6 份烷基汞浓度为 0.080 ug/L 的水样各 2.5 L, 用 2 mol/L 盐酸调节 pH 分别为 1、2、3、4、5、6, 以 5 mL/min 流速通过巯基棉管 (管内放入 0.5g 巯基棉), 按 1.3.2 前处理步骤处理, 进行测定, 结果列于表 1。

表 1 水样 pH 值对巯基棉富集的影响

pH 值	1	2	3	4	5	6
水样浓度 甲基汞 (ug/L)	0.040	0.060	0.068	0.065	0.062	0.042
乙基汞 (ug/L)	0.033	0.052	0.059	0.053	0.055	0.036
回收率 甲基汞 (%)	50.0	75.0	85.0	81.3	77.5	52.5
乙基汞 (%)	41.3	65.0	73.8	66.3	68.8	45.0

表 1 所列结果表明, 水样 pH 值在 2~5 范围内巯基棉对烷基汞吸附率均能达 60% 以上, pH 值超出这个范围, 吸附能力明显下降, 在处理水样时, 为了减少含硫有机物的干扰而加入硫酸铜溶液, pH 值 >4 时 Cu^{2+} 易转化为氢氧化物, 故控制富集时的 pH 值为 3。

2.3 巯基棉的富集能力

取 5 份浓度为 0.100 ug/L 的水样各 2.5 L, 按 1.3.2 前处理步骤处理, 进行测定, 结果列于表 2。

表 2 巯基棉的富集、回收率

水样	巯基棉量 (g)	水样浓度 (ug/L)	回收率 (%)
1	甲基汞 0.1	0.056	56.0
	乙基汞 0.1	0.047	47.0
2	甲基汞 0.2	0.069	69.0
	乙基汞 0.2	0.053	53.0
3	甲基汞 0.3	0.083	83.0
	乙基汞 0.3	0.071	71.0
4	甲基汞 0.4	0.080	80.0
	乙基汞 0.4	0.069	69.0
5	甲基汞 0.5	0.082	82.0
	乙基汞 0.5	0.072	72.0
6	甲基汞 0.6	0.081	81.0
	乙基汞 0.6	0.071	71.0

由表 2 可知, 在设定的条件下, 巯基棉对烷基汞的富集能力在 0.3 g~0.6 g 时基本差别不大, 为防止水样中烷基汞含量太高, 巯基棉量用 0.5 g 较为合适, 并且 0.5 g 巯基棉正好填满这个巯基棉管, 更能充分富集水样中的烷基汞, 达到较好效果。此外, 文献中报道^[6], pH 值在 3~4 范围内, 0.1 g 巯基棉的最大吸附容量为 2.45 ug 甲基汞。

2.4 洗脱液的用量

巯基棉洗脱液用 2 mol/L 的盐酸可得到满意

的洗脱效果。图 3 为烷基汞回收率与洗脱液浓度关系实验图, 该实验表明, 甲苯萃取烷基汞的效率与洗脱液中盐酸浓度有关。当盐酸的浓度超过 3 mol/L 时, 甲苯萃取率下降。在测定某些复杂水样时, 用 2 mol/L 的盐酸做洗脱液可能会出现乳化现象, 这时可在洗脱液中加入适量的 NaCl, NaCl 的盐效应可避免乳化现象, 使甲苯萃取效率增加。

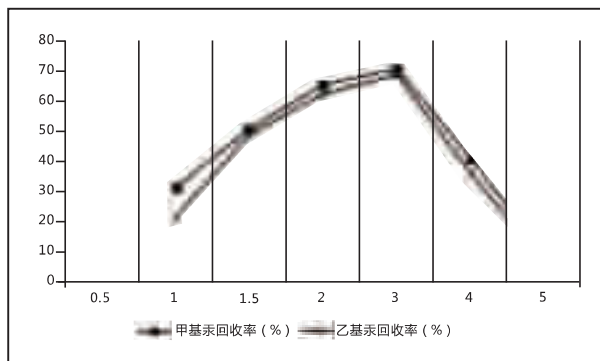


图 3 洗脱液浓度与回收率

2.5 萃取剂和萃取次数的选择

取 6 份烷基汞浓度为 0.080 ug/L 的水样各 2.5 L, 加 2 mol/L 盐酸溶液调节 pH=3, 加入水样接巯基棉管控制流速为 3~5 ml/min, 待吸附完毕, 加入 2 mL 2 mol/L 盐酸洗脱液洗脱吸附在巯基棉上的烷基汞, 分别收集洗脱液到 6 支 25 mL 具塞比色管中, 在其中 3 支具塞比色管中加入 2 mL 甲苯溶液, 加盖萃取 3 min 静止分层后, 提取萃取相, 再加入 2 mL 甲苯溶液, 加盖萃取 3 min 静止分层后, 提取萃取相, 用无水硫酸钠干燥, 合并 2 次萃取液于浓缩管中, 浓缩至 0.5 mL 供测定用。在另外 3 支具塞比色管中加入 2 mL 苯溶液, 加盖萃取 3 min 静止分层后, 提取萃取相, 再加入 2 mL 苯溶液, 加盖萃取 3 min 静止分层后, 提取萃取相, 用无水硫酸钠干燥, 合并 2 次萃取液于浓缩管中, 浓缩至 0.5 mL 供测定用。结果见表 3。

表 3 萃取剂及使用次数的选择

萃取剂	萃取次数	式样 1		式样 2		式样 3		式样 4		式样 5		式样 6	
		回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)
甲苯	1	62.5	61.3	68.8	56.3	63.8	63.8	-	-	-	-	-	-
	2	72.5	72.5	81.3	67.5	76.3	77.5	-	-	-	-	-	-
苯	1	-	-	-	-	-	-	56.3	58.8	63.8	53.8	61.3	63.8
	2	-	-	-	-	-	-	68.8	68.8	78.8	66.3	76.3	75.0

由表3可知,在设定条件下,萃取2次比萃取一次回收率有显著提高,但采用甲苯溶液和苯溶液萃取时无显著差异。考虑苯对操作人员危害较大,建议采用甲苯萃取2次,以达到较好效果。

2.6 方法的精密度

取6份烷基汞浓度为0.080 ug/L的水样各2.5 L,按1.3.2前处理步骤处理,进行测定,烷基汞水样的回收率和RSD见表4。

表4 烷基汞水样回收率、RSD

物质	水样浓度 ug/L	实测浓度 ug/L	回收率 %	RSD %
甲基汞	0.080	0.058	72.5	6.5
		0.063	78.3	
		0.056	70.0	
		0.066	82.5	
		0.060	75.0	
		0.053	66.0	
乙基汞	0.080	0.051	64.3	9.6
		0.064	79.8	
		0.054	67.0	
		0.051	64.3	

实验室配制浓度为0.080 ug/L水样各5个,按1.3.2前处理步骤处理进行回收率试验。浓度为

0.080 ug/L 烷基汞水样平均回收率甲基汞为70.0~82.5%,RSD为6.5%,乙基汞为64.3%~79.8%,RSD为9.6%。

3 结语

综上所述,该方法操作方便,色谱峰形尖锐对称,分离效果好,回收率高,重现性好,最低检查浓度甲基汞为20 ng/L,乙基汞为10 ng/L。

参考文献

- [1]李新纪.气相色谱法测定环境水中的烷基汞[J].上海环境科学.1992.11(12):21.
- [2]佟柏龄等.巯基棉富集-大口径毛细管气相色谱法测定水样中痕量烷基汞[J].岩矿测试.1993.12(2):131.
- [3]石文中等.巯基棉富集浓缩气相色谱法测定水样中超痕量甲基汞[J].分析测试通报.1987.6(5):48.
- [4]韩润平等.气相色谱法测定废水中的烷基汞[J].分析测试学报.1996.15(2):28.
- [5]Patrick Lansens.Anal.Chim.Acta,1990,234(4):417.
- [6]王喜梅等.巯基棉富集气相色谱法测定水样中汞[J].青海环境.1999.9(4):151.