

# 毛细柱与填充柱气相色谱法分析环境中甲基汞

陈建华 林玉环 彭安

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要** 介绍巯基棉富集-毛细管气相色谱法测定环境水、沉积物和土壤样品中痕量甲基汞的分析方法。对毛细管柱与填充柱分析样品中甲基汞的精密度、检测限进行了对比。研究表明, 填充柱分析甲基汞的检测限为 2pg, 而毛细管柱色谱对甲基汞的检测限为 0.5pg, 且毛细管柱色谱分析甲基汞的精密度明显优于填充柱色谱, 证明了毛细管柱分析甲基汞的优越性。本文也对巯基棉富集甲基汞的操作条件进行了优化选择, 得到的最佳条件为样品 pH 值 3~5, 过柱速率 2ml/min~3ml/min。

**关键词** 甲基汞, 毛细管气相色谱法, 填充柱气相色谱法, 巯基棉富集, 监测分析。

## Determination of Methylmercury in Environmental Samples by Gas Chromatography

Chen Jianhua Liu Yuhuan Peng An

(SKIEAC, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract** Methylmercury in water, sediment and soil samples is preconcentrated onto a sulphhydryl cotton adsorbent and analyzed by capillary column GC-ECD. A comparison is made about analysis of methylmercury between capillary column and packed column. The results show that the detection limit of capillary column analysis is 0.5pg, but packed column is 2pg. The precision of capillary column analysis is also superior to packed column. The operation condition of preconcentration is researched. The best condition obtained is 3~5 for pH of sample solution and 2ml/min~3ml/min for flow rate.

**Keywords** methylmercury, capillary column, packed column, sulphhydryl cotton adsorbent, analysis.

近 20 年来, 国内外就天然环境中甲基汞的分析进行了大量的研究<sup>[1~7]</sup>。目前, 国外分析环境样品一般使用乙基化衍生法<sup>[5,6]</sup>, 该法灵敏度高, 干扰小, 但仪器价格昂贵。国内使用较多的是气相色谱分离, 电子捕获检测器测定法, 填充柱一般用于甲基汞的气相色谱分离<sup>[1]</sup>。然而, 填充柱在使用过程中存在重现性差、柱效差等问题。对于分析甲基汞, 填充柱和毛细管柱孰优孰劣也尚有争议<sup>[2,3]</sup>。本文对巯基棉富集环境样品中痕量甲基汞的操作条件进行了优化选择, 并对毛细管柱色谱与填充柱色谱分离甲基汞的效果进行了对比。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和主要试剂

HP5890A 气相色谱仪, 电子捕获检测器。

HP3396A 积分仪。

巯基棉的制备方法见文献[4]。

巯基棉吸附柱:  $\varnothing 5\text{mm} \times 80\text{mm}$ , 一端拉细的玻璃管, 内装 0.06g 巯基棉。

甲基汞标准溶液:

(1) 贮备液: ① 1000mg/L 氯化甲基汞苯溶液(4 可贮存 1a)。② 1000mg/L 氯化甲基汞水溶液(4 可贮存 1 个月)。

(2) 工作溶液: ① 将甲基汞苯贮备液用苯根据需要逐级稀释到  $1\mu\text{g/L}$  标准溶液(当日配制)。② 将水贮备液用水根据需要进行稀释(作回收实验用)。

苯(A. R) 经浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、水萃取, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  吸水, 重新蒸馏至色谱分析无干扰峰。

洗脱液: ① 2mol/L HCl 溶液用苯萃取至苯

相经色谱分析无干扰峰。② 2mol/L NaCl + 1mol/L HCl 混合液, 用苯萃取至苯相经色谱分析无干扰峰。

所有玻璃器皿均在 25% HNO<sub>3</sub> 中浸泡 24h 以上, 去离子水洗净。

## 1.2 样品预处理

(1) 河水: 每 L 样品加 1g 硫酸铜保护。

(2) 土壤和沉积物: 样品采集后在阴凉处自然风干。

## 1.3 测定步骤

(1) 样品中甲基汞的提取 用 2mol/L HCl 调水样 pH 值为 3~4, 在水样中加入 1ml 1mol/L CuSO<sub>4</sub> 溶液, 将水样流经巯基棉吸附柱, 流完后用吸耳球吹尽残留水样, 用 2ml 洗脱液洗脱吸附的甲基汞, 离心管承接。在洗脱出的溶液中加入 0.5ml 苯, 振荡萃取 2min, 收集有机相, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 吸水后, 用 GC-ECD 分析。

土壤和沉积物: 称取风干样品 10~50g 于 500ml 烧杯中(称样量视含量高低而定), 慢慢加入 2mol/L HCl, 边加边搅动, 加酸至不产生泡沫为止, 放置片刻, 用滤纸过滤, 收集滤液。然后按上述步骤再提取 1 次, 合并滤液。在滤液中

加入 1ml 1mol/L CuSO<sub>4</sub>, 用 3mol/L NaOH 和 1mol/L HCl 调节滤液 pH 值为 3~4, 静置 5min, 用滤纸过滤, 收集滤液。以下按水样提取步骤进行。

(2) 气相色谱测定 色谱柱  $\Phi 0.53\text{mm} \times 15\text{m}$  SPB-1701 交联弹性石英毛细管柱(Supelco, Inc.); 柱温 120。汽化室温度 200。检测器温度 300。载气为高纯氮, 流速 5ml/min。尾吹气为高纯氮, 流速 25ml/min。

用微量进样器取 1~5 $\mu\text{l}$  苯层注入色谱仪进行测定, 采用外标定量法计算结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 毛细管柱分离甲基汞的优势

(1) 高灵敏度 笔者以前的工作表明, 填充柱色谱分析甲基汞的检测限为 2pg。而应用本法, 毛细管柱色谱对甲基汞的检测限为 0.5pg。

(2) 高精密度 按巯基棉富集法处理同一样品后, 分别用毛细管柱气相色谱和填充柱气相色谱分析样品中甲基汞的含量, 将得到的精密密度结果进行对比(表 1)。

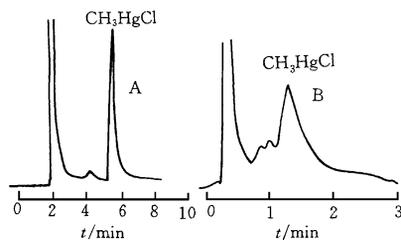
由表 1 结果可见, 毛细管柱色谱分析甲基汞的精密密度明显优于填充柱色谱。

表 1 毛细管柱与填充柱分离甲基汞的精密密度比较<sup>1)</sup>

样品	河 水		沉积物		土 壤	
	填充柱	毛细管柱	填充柱	毛细管柱	填充柱	毛细管柱
1	13.7	255	60.6	1436	51.1	1224
2	15.1	263	66.3	1310	57.9	1216
3	12.5	258	67.4	1528	49.8	1344
4	15.3	241	71.0	1387	52.0	1159
5	14.4	233	59.5	1451	55.5	1258
6	17.5	272	68.8	1539	52.6	1318
均值	14.80	254	65.6	1442	53.2	1253
RSD/ %	10.5	5.17	6.39	5.47	5.16	5.00

1) 填充柱: Alltech Associates, Inc.;  $\Phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ , 5%DEGS/Chromosorb W AW DMCS; 柱温: 180

(3) 防止色谱柱污染 环境样品中常含有各种各样的杂质, 当用填充柱分析甲基汞时, 这些杂质易富集在固定相颗粒表面, 造成柱污染, 引起柱效下降。笔者经验表明, 每分析 10~20 个样品, 就会出现色谱峰拖尾及甲基汞的保留时间发生较大变化的现象(见图 1), 需要经常注入 HgCl<sub>2</sub> 饱和的苯溶液来改善柱效, 浪费了大量的时间和精力。而毛细管柱是空心柱, 杂质



A: 毛细管柱; B: 填充柱, 改善柱效前

图 1 毛细管柱与填充柱的色谱图比较

不易积存,防止了色谱柱污染的问题。

## 2.2 巯基棉富集甲基汞的操作条件

(1) 水样 pH 值对巯基棉富集甲基汞的影响 结果见图 2。

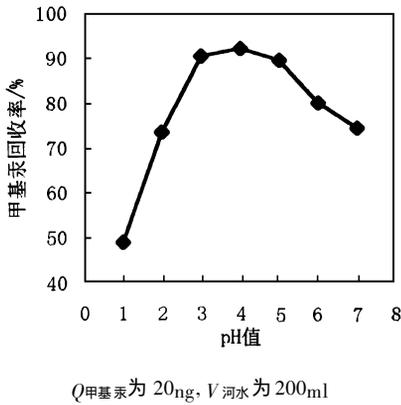


图2 pH 值对巯基棉吸附甲基汞的影响

从图 2 可以看出,河水样品 pH 值在 3~5 之间,巯基棉对甲基汞的吸附效果变化不大;当 pH > 5 时,有所下降;当 pH < 3 时,吸附效果迅速下降。

(2) 水样过柱速率对巯基棉吸附甲基汞的影响 结果见图 3。

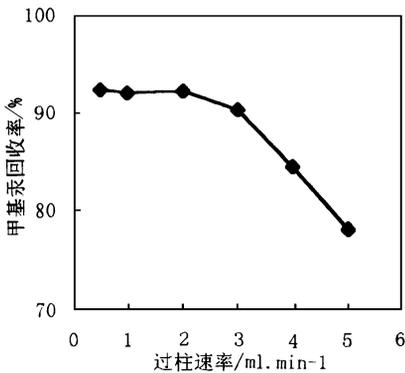


图3 过柱速率对巯基棉吸附甲基汞的影响

从图 3 可以看出,水样过柱速率在 0.5ml/min ~ 2ml/min 之间时,巯基棉对甲基汞的吸附效果变化不大;当过柱速率大于 3ml/min 时,吸附效果下降显著。为节约过柱时间,一般过柱速率选择在 2ml/min ~ 3ml/min。

(3) 洗脱液的选择 以前的工作中,所用洗脱液为 2mol/L HCl,得到的回收率为 90.5%。

据文献[7]报道,巯基棉富集甲基汞,洗脱液用 2mol/L NaCl + 1mol/L HCl 洗脱效果更好。本文采用 2mol/L NaCl + 1mol/L HCl 混合液做洗脱液,得到的甲基汞回收率为 92%,且可避免苯萃取过程中易出现的乳化现象。

## 2.3 标准曲线

图 4 是甲基汞的标准曲线。

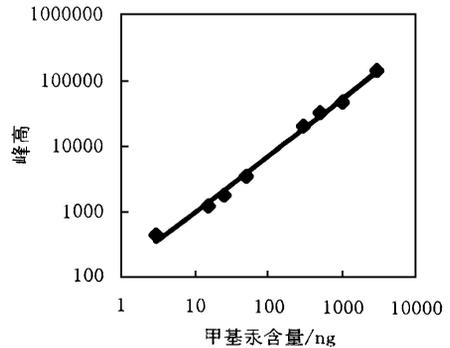


图4 甲基汞标准曲线

实验表明,电子捕获检测器测定甲基汞有较宽的线形范围。

## 2.4 环境样品分析

应用毛细管柱测定各种环境样品的结果见表 2。

表 2 环境样品中甲基汞的浓度测定结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

样品	某运河水	某运河水	沉积物	沉积物	土壤	土壤
c <sub>甲基汞</sub>	0.022	0.018	1.25	0.34	0.37	0.25

## 参 考 文 献

- 1 Wang Zhongzhu and Cui Xianzhou. Study on the Determination of Trace Methyl Mercury in Sea Water by Gas Chromatography. Chin. J. OCEANOL. LIMNOL., 1990, 8 (1): 37 ~ 45
- 2 Lee Y H and Mowrer J. Determination of Methyl Mercury in Natural Waters at the Sub-nanograms Per Litre Level by Capillary Gas Chromatography after Adsorbent Pre-concentration. Analytica Chimica Acta, 1989, 221(2): 259 ~ 268
- 3 Bulska E, Baxter D C and Frech W. Capillary column gas chromatography for mercury speciation. Analytica Chimica Acta, 1991, 249(2): 545 ~ 554
- 4 刘桂琴等. 巯基棉纤维制备方法的研究. 环境科学丛刊, 1984, 5(6): 47 ~ 55
- 5 Horvat M and Bloom N S. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples. Analytica Chimica Acta, 1993, 281(1): 135 ~ 152
- 6 黄卓尔. 水相乙基化 GC-AFS 测定环境及生物样品中甲基汞. 分析测试学报, 1998, 17(1): 22 ~ 25
- 7 佟柏龄, 李新纪. 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. 岩矿测试, 1993, 12(2): 131 ~ 134