

PT-GC-AFD 检测土壤的中烷基汞

(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 北京 100084)

摘要: 烷基汞由于生物富集的作用, 其毒性远远高于无机汞。土壤、沉积物、沼泽湿地等缺氧环境是汞甲基化的主要场所。土壤在经历不同的水分条件变化时, 如季节性水淹、干湿交替、污灌, 可以使土壤中的汞发生甲基化作用, 从而造成土壤中甲基汞的含量增加, 同时并释放到水体或大气中, 进而形成生物体的甲基汞暴露。

采用碱消解可减少前处理步骤和时间、萃取率高, 且碱液可破坏甲基汞与巯基的结合。提取后的烷基汞经过四丙基硼化钠进行衍生, 使用吹扫捕集-气相色谱-小型冷原子荧光检测器 (PT-GC-AFD) 分析土壤中的烷基汞。甲基汞、乙基汞与衍生试剂四丙基硼化钠反应, 并生成具有一定挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞, 经氩气吹扫、Tenax 管捕集后, 使用气相色谱-冷原子荧光检测器测定。与传统的巯基棉富集方式相比, 本方法减少了前处理的时间和步骤, 减少了有机试剂的使用。

在本文规定的使用条件下测定样品中甲基汞、乙基汞的含量, 使用其峰面积进行计算。方法在 0.1-4ng/L 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 在 0.999 以上, 方法回收率和重复性较好。甲基汞的检出限为 0.11pg, 乙基汞检出限为 0.16pg。

关键词: 烷基汞;气相色谱

汞是我国重点管控的五种重金属之一, 而有机汞毒性远远超过无机汞。烷基汞是主要的有机汞形态, 其在自然界中含量水平较其他有机汞高, 且在人类历史上造成过严重的污染事件 (甲基汞, 日本水俣病) 而受到全世界的广泛关注。

自然环境中的烷基汞主要来源于汞的烷基化, 汞可以在生物体内进行富集, 并且通过生物/非生物进行汞的甲基化作用产生, 其中天然水体中的甲基汞、乙基汞主要来自自然环境本身, 如生物的甲基汞化过程, 通过环境与生物之间互相传递, 另外由于人类在工业生产以及日常生活中的废水废物也都将排放在自然水体当中, 废水和废物携带的烷基汞也会进入到自然水体中。

烷基汞是一种亲脂性毒物, 具有神经毒性。在自然界中, 含汞的化合物都能被转化为甲基汞, 并通过自然界的物质交互形成生物富集。环境中的甲基汞可以通过水生生物从食物链

进入人体。甲基汞主要侵犯人体的中枢神经系统，严重时可对人体造成语言和记忆能力衰退等多种伤害。甲基汞损害的主要部位是人体的大脑和小脑，另外甲基汞可以与含巯基的物质结合生成汞的硫醇盐复合物，从而导致与巯基有关的代谢发生紊乱，至使人体细胞损伤。

烷基汞是目前最受关注的汞形态，其生理毒性、生物富集性、环境中的浓度水平相比较其他形态的汞更为突出。因此烷基汞的分析对于人身健康具有重要的意义，监测环境水体中烷基汞的含量迫在眉睫。

目前烷基汞的检测方法主要包括气相色谱法及其联用技术、液相色谱法及其联用技术，原子荧光光谱法及其联用技术。

其中气相色谱法是我国在分析烷基汞中比较早也比较成熟的方法之一，气相色谱主要采用电子捕获检测器（ECD）进行测定。然而，使用 ECD 测定存在灵敏度低、选择性差和色谱柱反应等问题，而且 ECD 只对含电负性的化合物敏感，并非直接测定汞元素，样品中如有电负性物质容易产生干扰。

与气相色谱法相比，高效液相色谱法具有精密度较高的优点、其样品回收相对比较简单、高沸点的化合物和热不稳定化合物的分离不需经过衍生化过程等优点。但是液相色谱法的缺点也比较明显，其灵敏度低于气相色谱法，因此在针对环境水体中烷基汞的检测就收到很大限制。目前，在检测烷基汞的方法中液相色谱联用技术中 HPLC-ICP-MS 法较为常见，该技术具有前处理过程简单、仪器操作方便、灵敏度高、检出限低等优点，但采购和维护成本较高，无法匹配中小型实验室。

原子荧光光谱法因为其原理上的优势，相较于气相色谱法和液相色谱法，其对于汞的灵敏度更高、受到基质干扰程度更小、检出限更低等有点，也使原子荧光光谱法在烷基汞测定中运用最为广泛。但原子荧光检测的汞为无机汞和有机汞的总和，借助气相色谱或液相色谱的分离能力，使原子荧光与其联用就可以实现烷基汞的分离和分析。

利用氢氧化钾/甲醇可对土壤和沉积物样品的甲基汞进行萃取，萃取后的样品中的烷基汞经四丙基硼化钠衍生，生成挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞，吹扫后被 Tenax 管捕集，热脱附出来的组分经气相色谱分离，再高温裂解为汞蒸气，用冷原子荧光检测器检测。。

1 仪器设备

1.1 仪器配置

气相色谱仪（MAS-100，配毛细注样器和 AFD（小型冷原子荧光检测器））吹扫捕集

(MAS-100F)。

1.2 试剂耗材

标准溶液：氯化甲基汞、氯化乙基汞浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇（AccuStandard Inc 公司）；氢氧化钾：（沪试，500 g，优级纯）甲醇：（沪试，500 mL，优级纯）醋酸（北京化工厂，500 mL，分析纯）；醋酸钠（国药集团化学试剂有限公司，分析纯）配制为醋酸—醋酸钠缓冲溶液使其浓度为 4mol/L；衍生化试剂：四丙基硼化钠（LGC Standard, 98.0%）溶解至 20g/L 的氢氧化钾水溶液中使其浓度为 10g/L。

2 测试方法

1.2 测试条件

1.2.1 气相色谱仪测试条件

载气：氦气（99.999%），流量 15mL/min，恒流模式；柱温箱升温程序：起始温度 80°C，保持 0.5min，以 5°C/min 升至 100°C，保持 2min；VI 进样口温度 80°C；进样方式：不分流模式；AFD 设置：灯电流 25mA，负高压 600V，裂解温度 950°C，补充气流量 60mL/min。

1.2.2 吹扫捕集测试条件

吹扫温度：常温；吹扫气体：氦气（99.999%）；吹扫时间：15min、吹扫流量：120mL/min；干吹时间：1min；捕集管解析温度：250°C；解析时间：3min；解析流量：15mL/min；烘烤温度：280°C；烘烤时间：10min；烘烤流量：20mL/min。

1.3 测试过程

1.3.1 试剂配制

四丙基硼化钠溶液： $\rho[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]=10 \text{ g/L}$ 。

溶解 1.0 g 四丙基硼化钠于 100 ml 预先冷却至 4 °C 左右的 20 g/L 的氢氧化钾溶液中，摇匀，快速分装于多个 1.5 ml 带密封垫的螺口玻璃瓶中，于 -18 °C \pm 2 °C 冷冻，该溶液可以保存 6 个月。临用时，取一小瓶上述试剂，待瓶内冰块融化约一半时使用。融化后的四丙基硼化钠溶液不稳定，需一次性使用。

醋酸-醋酸钠缓冲溶液 $c(\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa})=4 \text{ mol/L}$ ， $\text{pH}\approx 6.0$ 。

称取 25.7 g 醋酸钠溶解于 80 ml 水中，加入 1.06 ml 冰醋酸用水稀释至 100 ml。该溶液存放于塑料试剂瓶中，临用时，现配。

25% (m/V) 氢氧化钾-甲醇消解液

称量 50.00g 氢氧化钾至 200mL 甲醇中，盖紧盖子超声溶解 20min 至溶液为乳白色。

1.3.2 标准曲线的制备

取 40mL 棕色进样瓶 6 个，加入 25mL 水和 300 μ L 醋酸—醋酸钠缓冲溶液，配置 6 个浓度点的标准样品，使其甲基汞的含量分别为 0pg、5pg、10pg、20pg、50pg、100pg，分别在进样瓶中加入 50 μ L 的四丙基硼化钠溶液，盖上瓶盖，放置反应 30min，待测。

1.4 样品制备

称取 0.5g 土壤样品，加入 15mL 的 25%氢氧化钾-甲醇溶液于 50mL 离心管中，将样品置于恒温振荡器中，在 60 $^{\circ}$ C 的温度下振荡提取 3h，将样品冷却至室温，加入 15mL 水，于 4000r/min 离心 2min，取 150 μ L 上清液于 40mL 棕色进样瓶中，加入 25mL 水，300 μ L 醋酸—醋酸钠缓冲溶液，再加 50 μ L 四丙基硼化钠溶液，迅速密封，振荡混匀，待测。

2 测试结果

2.1 测试谱图

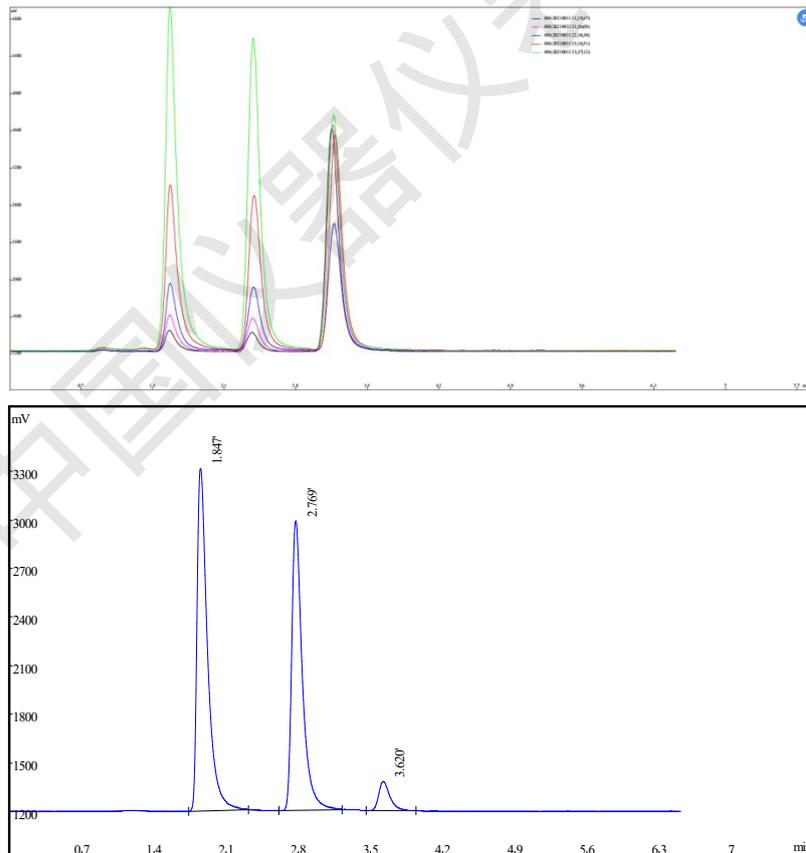


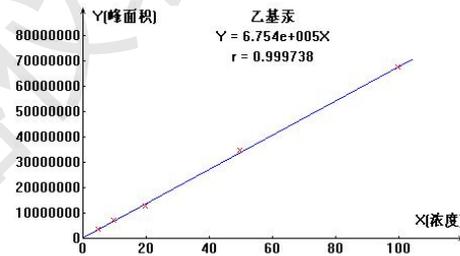
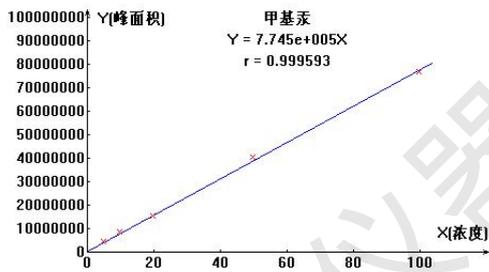
图 1 烷基汞测试谱图

表 1 组分名称及保留时间

序号	中文名称	保留时间 (min)	检出限/pg
1	甲基丙基汞	1.847	0.07
2	乙基丙基汞	2.769	0.10
3	丙基丙基汞	3.620	—

表 2 曲线数据

序号	组分	浓度 (µg/mL)					相关系数
		峰面积	5	10	20	50	
1	甲基汞	4355640	8619510	15149146	40318147	76549082	0.999593
2	乙基汞	3397236	7069766	12482914	34515901	67310029	0.999738



2.2 定量及定性重复性

对 10pg 浓度的样品进行重复进样 6 次，测试甲基汞与乙基汞的定性和定量重复性，测试结果见表 3 和表 4，定性重复性均在 1%以内，定量重复性在 5%以内，基本满足要求。

表 3 定性重复性测试数据

序号	组分	保留时间 (min)						平均值	标准偏差	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	甲基	1.81		1.81	1.81	1.81	1.81	1.818	0.001	0.06
	汞	7	1.82	7	8	9	9			
2	乙基	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.763	0.002	0.08
	汞	2	5	1	2	8	2			

表 4 定量重复性测试数据

序号	组分	峰面积 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)						平均值	标准	RSD
		1	2	3	4	5	6		偏差	(%)
1	甲基汞	79110	77784	78605	77473	79870	78909	78448	93213	1.18
	汞	25	90	76	01	41	29	81		
2	乙基汞	63638	61065	62314	62818	65004	63422	63014	12162	1.93
	汞	85	36	53	21	40	00	18		

2.3 方法回收率

取空白样品, 分别添加一定量的甲基汞和乙基汞混合标准溶液, 形成高、中、低不同水平的加标样品, 每个水平平行测定 6 份, 按照上述步骤进行前处理, 计算回收率和重复性, 其他加标含量 (5pg、100pg) 重复性及回收率详见汇总表 5。

表 5 甲基汞和乙基汞的回收率和重复性

名称	加标含量 5pg		加标含量 20pg		加标含量 100pg	
	回收率/%	重复性/%	回收率/%	重复性/%	回收率/%	重复性/%
甲基汞	78.2	4.35	85.43	4.16	102.2	4.25
乙基汞	71.9	3.75	85.42	3.87	106.4	3.21

3 结论

本文建立了吹扫捕集-气相色谱-小型冷原子荧光检测器 (PT-GC-AFD) 测定土壤中烷基汞的分析方法。该方法前处理通过利用吹扫捕集仪对于目标化合物的富集功能, 利用碱性消解的方法进行土壤中烷基汞的检测, 其中甲基汞和乙基汞的检出限分别达 0.07pg 和 0.10pg (S/N=3) 达到国际先进水平。

与标准方法相比, 使用北分瑞利公司开发的配置小型原子荧光检测器的气相色谱仪检测无样品预处理, 不会造成分析组分损失, 方法简便、节时省力, 准确度与精密度令人满意, 样品分析结果稳定。