

文章编号:1672-9250(2004)02-0083-04

萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞

何天容^{1,2}, 冯新斌¹, 戴前进^{1,2}, 仇广乐^{1,2}, 商立海^{1,2}, 蒋红梅^{1,2}, Liang lian³

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. Cebam Analytical, Inc. 3927 Aurora Ave. N Seattle, WA 98103, U. S. A.)

摘要:采用硝酸和硫酸铜溶液浸提, CH₂Cl₂ 萃取并结合水相乙基化 GC-CVAFS 的方法测定沉积物及土壤中的甲基汞。该方法平均回收率 97.8%, 相对标准偏差 ≤ 10.2%, 方法检出限为 0.6 pg/g, 具有所需试剂少, 不用连续萃取, 简捷易行, 回收率高以及精密度好等特点。

关键词:沉积物; 土壤; 甲基汞; 二氯甲烷萃取; 水相乙基化; 气相色谱; 冷原子荧光

中图分类号:X142 **文献标识码:**A

甲基汞是一种脂溶性强、高毒性的有机汞化合物, 具有很强的生物积累和生物放大效应, 故其在生态系统中的环境地球化学循环已引起人们的高度重视^[1,2]。一般环境样品中甲基汞含量很低, 难于测定, 发展高效、灵敏的甲基汞分析方法具有重要意义。目前, 国内对土壤和沉积物中的甲基汞的分析多采用苯萃取-气相色谱电子捕获法^[3,4], 巯基绵富集气相色谱法^[5,6], 萃取-液相色谱法^[7], 固相微萃取毛细管气相色谱-原子吸收法^[8], 溶剂萃取 GC-AAS 法^[9]。然而, 这些方法存在着灵敏度和精密度相对偏低, 选择性差, 前处理过程繁琐或操作困难等问题, 很难准确快速地测定出环境样品中的痕量甲基汞。本文采用硝酸和硫酸铜溶液浸提, CH₂Cl₂ 萃取并结合水相乙基化等温气相色谱冷原子荧光(GC-CVAFS)的方法测定沉积物和土壤中的微量甲基汞。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

主要仪器有: 积分仪; 200 mL 硼硅玻璃气泡瓶; 变压器(0~220 V, 1 kW); 镍丝线圈($\phi = 0.5$ mm); 离心机(3 000 r/min); 振荡器; 冷原子荧光仪(Tekran 2500, 加拿大 Tekran 公司产); 配有超级恒温仪的恒温气相色谱柱(15% OV-3, Chromosorb W-AW80/100, 内径 0.5 cm, 长 75 cm, 美国 Brooks Rand); Tenax-TA(Alltech, 20/35 目)富集管(内径 6 mm, 长 12 cm, Tenax 100 mg)。

主要试剂有: 2 mol/L 的 CuSO₄ 溶液; HNO₃ (分析纯); CH₂Cl₂ (分析纯); 超纯水(18.2 M Ω ·cm); 2 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲溶液(272 g 优级纯醋酸钠和 118 mL 优级纯冰醋酸溶于超纯水中, 定容至 1.0 L)。1% (m/V) 四乙基硼化钠(NaBEt₄): 用 2% (m/V) 的 KOH 溶液配制, 放在冰箱中冰冻备用;

氯化甲基汞标准溶液: 1 μ g/mL, Brooks Rand Ltd, USA。

标准样品: 沉积物标样, IAEA-405。

1.2 样品的预处理

(1) 浸提: 准确称取 1.0 g 湿样(0.2~0.3 g 干样)沉积物或土壤样, 置入 30 mL 的离心管中, 加 1.5 mL 2 mol/L 的硫酸铜溶液和 7.5 mL 25% (体积分数)的硝酸。

(2) 萃取: 取 10 mL CH₂Cl₂ 加入到离心管中, 盖

收稿日期: 2004-01-13; 修回日期: 2004-05-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(40273009); 中国科学院海外杰出人才计划项目

第一作者简介: 何天容(1979-), 女, 硕士研究生, 从事汞的环境地球化学研究。

紧盖后振荡 30 min, 然后以 3 000 r/min 离心半小时, 分层后去掉上层溶液, 转移剩余 CH_2Cl_2 层到 50 mL 的离心管中, 并准确称重, 加入约 45 mL 超纯水。

(3) 反萃取: 将离心管放在水浴锅中在 45 ~ 50 °C 下水浴直到可见的 CH_2Cl_2 挥发完, 然后将水浴温度升到 80 °C 并以 200 ~ 300 mL/min 的速度吹氮气 8 min 以赶尽残余的 CH_2Cl_2 , 用超纯水定容到 50 mL 待测。

1.3 样品的测定

乙基化反应连接系统和甲基汞的测定连接系统如图 1、2(参照文献[10])所示。

1.3.1 乙基化反应 在反应瓶中加入 15 mL 样品, 并加超纯水到 80 mL, 然后加入 200 μL 缓冲溶液将 pH 值调节到 4.3 ~ 5, 最后加入 100 μL 乙基化反应试剂, 密闭反应 15 min。在此期间, Hg^{2+} 和 NaBEt_3 反应生成气态的二乙基汞, MMHg 则变成气态的甲基乙基汞。

1.3.2 Tenax 富集 以 200 ~ 300 mL/min 的速度通氮气 15 min, 等各种气态的汞富集在 Tenax 后, 再让氮气直接通过 Tenax 5 min, 以除掉其中的水气。

1.3.3 富集汞的检测 以 50 mL/min 的氩气为载气, 将 Tenax 在 20 s 内迅速升温到 80 ~ 120 °C, 各种形态的汞被解析出来, 随着载气进入到色谱柱中, 由于分离系数的不同, 各种形态的汞先后通过 700 ~ 900 °C 的石英沙管^[10], 分解成 Hg^0 进入到冷原子荧光检测仪中。出峰形状如图 3 所示, 各出峰保留时间因载气流速, 色谱柱条件而定。A、B 分别为不同土壤样品色谱图, 均包含 3 个峰, 依次代表: Hg^0 、 MMHg 和 Hg^{2+} ; 图中罗马数字为各出峰时间^[11]。

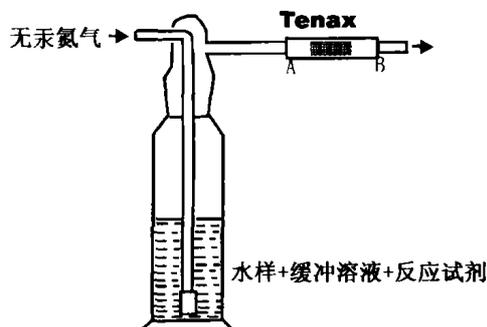


图 1 乙基化反应连接图

Fig. 1. Chart of ethylation reaction.

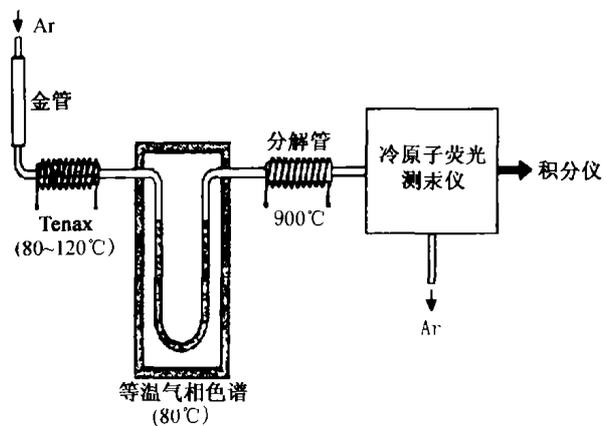


图 2 甲基汞测定系统连接图

Fig. 2. Chart of methyl mercury measuring system.

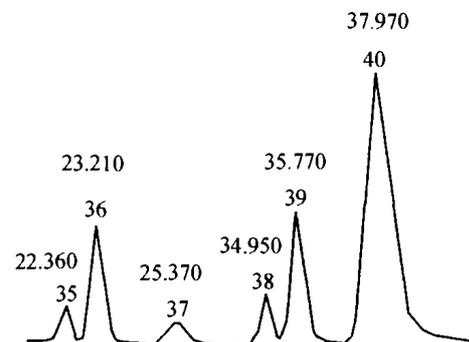


图 3 甲基汞色谱图

Fig. 3. Chromatogram of methyl mercury.

2 结果与讨论

2.1 主要实验条件及注意事项

(1) 在加酸浸提时, 如样品含碳酸盐高, 应缓慢加入硝酸, 并不断搅拌。

(2) 在振荡时强度要大, 并使振荡方向沿着离心管的长度方向, 保证样品和试剂的充分混合。

(3) 在转移剩余的 CH_2Cl_2 时, 不要把固体残渣转移进去。

(4) 定容后加样体积因沉积物或土壤样品污染程度而定, 一般无污染地区的土壤或沉积物加 15 mL 足够检出。如在污染地区, 则加样量应减到 5 mL 以下。

(5) 吹气时间和吹气流量的选择 实验表明, 当吹气时间到 15 min, 流速达 200 mL/min 时, 甲基汞已完全富集在 Tenax 上。流速过大, 会降低富集率, 流速过低需要较长的吹气时间。故一般流速选在 200 ~ 300 mL/min。

(6) 解析温度的选择 Tenax 加热温度越高, 解析时间就会越快, 峰会分得越好, 但温度过高, Tenax 材料会热流失, 污染 OV-3 色谱柱, 截留分析物, 并且有可能使部分有机汞分解。故本实验选用加热温度范围为 80~120 °C。

(7) 谱柱温和载气流速的选择 实验表明, 柱温越高, 流速越快, 出峰就越快, 但峰分离不好, 反之, 则分离好, 出峰慢。本实验选择柱温 80 °C, 流速 50 mL/min。

2.2 标准曲线及检出限

取标准溶液, 用 0.2% HCl 和 0.5% HAc 配制成 1 ng/L 的工作溶液, 分别吸取 0、50、100、150、200 μ L, 作标准曲线如图 4。

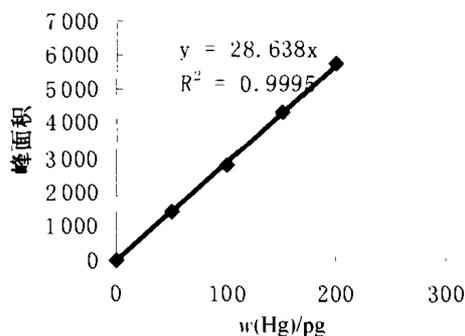


图 4 甲基汞的标准工作曲线

Fig. 4. The standard working line of methyl mercury.

该测定系统的绝对最低检测限为 0.6 pg, 如称 1 g 湿样, 在萃取时加入的 CH_2Cl_2 全被转移, 最后定容到 50 mL 并全加入到反应瓶中测定, 则该方法的最低检测限为 0.6 pg/g。

2.3 方法的精密度和准确度检验

对沉积物标样 IAEA-405 平行测定 6 次, 测定结果见表 1。平均回收率为 97.8%, 精密度为 10.2%, 以上测定结果表明, 本方法是准确可行的。

表 1 沉积物标准样品测定值

Table 1. The determined values of standard sediment samples

测定次数	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
已知甲基汞含量 (ng/g)				5.57		
测得甲基汞含量 (ng/g)	5.39	4.57	5.92	5.06	6.03	5.72
平均甲基汞含量 (ng/g)				5.45		
平均回收率 (%)				97.8		
RSD (%)				10.2		

2.4 土壤和沉积物样品的测定

对小秦岭采金地区和万山汞矿区的 37 个土壤和 15 个沉积物样进行了测定, 小秦岭采金地区土壤甲基汞含量范围为 0.11~12.24 ng/g, 平均值为 3.03 ng/g; 沉积物甲基汞含量范围为 0.12~30.12 ng/g, 平均值为 6.29 ng/g。万山地区沉积物甲基汞含量范围为 2.95~20.18 ng/g, 平均值为 9.13 ng/g; 土壤甲基汞含量范围为 0.10~15.44 ng/g, 平均值为 1.98 ng/g。其中部分沉积物和土壤样品平行测定结果见表 2。

表 2 部分沉积物和土壤样品平行测定值

Table 2. Parallel measured values of some sediment and soil samples

样品	沉积物样品 1		沉积物样品 2		土壤样品	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
测定次数						
测得甲基汞含量 (ng/g)	18.37	20.53	15.48	16.98	0.47	0.53
RSD (%)		7.6		6.5		8.5

3 结语

对环境中汞的形态分析是各个领域科学家普遍关注的热点。随着人们对痕量、超痕量分析要求的不断提高, 发展高效、灵敏的汞形态分析方法具有重要意义。本文采用硝酸和硫酸铜溶液浸提, CH_2Cl_2 萃取并结合水相乙基化等温气相色谱冷原子荧光 (GC-CVAFS) 的方法测定沉积物和土壤中的微量甲基汞。该方法具有取样量小、选择性好、绝对检测限低、精密度和灵敏度高等优点, 而且前处理过程所需试剂少, 不用连续萃取, 简捷易行。

参 考 文 献

- [1] Porvari U P. Development of fish mercury concentrations in Finnish reservoirs from 1979 to 1994[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 213: 279~290.
- [2] Tremblay A, Lucotte M. Accumulation of total mercury and methylmercury in insect larvae of hydroelectric reservoirs [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1997, 54: 832~841.

- [3] 刘现明,谢立国. 苯萃取-气相色谱法测定沉积物中的甲基汞[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(2): 32~37.
- [4] 李新纪,柴之芳,等. 中国环境与生物标准参考物质中甲基汞的测定[J]. 上海环境科学, 1994, 13(9): 15~18.
- [5] 陈建华,林玉环,等. 毛细管与填充柱气相色谱法分析环境中甲基汞[J]. 环境科学, 1999, 20(4): 93~95.
- [6] 于常荣,王炜,等. 松花江水体总汞与甲基汞污染特征的研究[J]. 长春地质学院学报, 1994, 24(1): 102~109.
- [7] 殷学丰,徐青,等. 汞的形态分析研究(1)萃取-液相色谱分离测定不同形态汞[J]. 分析化学, 1995, 23(10): 1158~1171.
- [8] 何滨,江桂斌. 固相微萃取毛细管气相色谱-原子吸收联用测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 259~262.
- [9] 刘毅刚. 应用 GC-AAS 联用系统测定甲基汞[J]. 中国公共卫生, 1997, 13(5): 309~310.
- [10] Liang L, Horvat M, Bloom N S. An improved speciation method for by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection[J]. *Talanta*, 1994, 41(3): 173~179.
- [11] EPA, Method 1630. Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS[R]. U. S. Environmental protection agency office of water, 2001, 1~41.

DETERMINATION OF METHYL MERCURY IN SEDIMENTS AND SOILS BY GC-CVAFS AFTER AQUEOUS PHASE ETHYLATION

HE Tian-rong^{1,2}, FENG Xin-bin¹, DAI Qian-jin^{1,2}, QIU Guang-le^{1,2}, SHANG Li-hai^{1,2},
JIANG Hong-mei^{1,2}, LIANG Lian³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. Cebam Analytical, Inc. 3927 Aurora Ave. N Seattle, WA 98103, U. S. A.)

Abstract

In the present study the isolation of methyl mercury from sediments and soils by extraction with CH_2Cl_2 after HNO_3 leaching, followed by aqueous phase ethylation, precollection on a Tenax, isothermal gas chromatography and cold vapour atomic fluorescence detection, was investigated. The absolute detection limit is 0.6 pg, the relative standard deviation is less than 10.2%, and the average recovery is 97.8%. This technique is not only extremely sensitive and relatively efficient, but also relatively simple, as compared to earlier efforts, because only one solvent is used in the procedure of extraction.

Key words: sediments; methyl mercury; CH_2Cl_2 extraction; aqueous phase ethylation; isothermal gas chromatography; cold vapour atomic fluorescence