

全自动甲基汞分析仪测定水和废水中甲基汞

陆亮, 吴鹏

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226001)

摘要:建立了全自动甲基汞分析仪测定水和废水中甲基汞的方法,对较清洁的地表水和一般废水样品可直接衍生化测定,对基体复杂水样则需蒸馏后再衍生化测定。该法在水样中甲基汞含量为0~1 000 pg范围内线性良好,相关系数 r 为0.999 7,检出限为0.002 ng/L,标准参考物质测定结果均在参考值范围内,相对标准偏差为1.1%,加标回收率为83.2%~96.6%。该法适用于水及废水中甲基汞的检测。

关键词:甲基汞;水和废水;全自动甲基汞分析仪

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)06-0040-03

Determination of Methyl Mercury in Surface Water and Waste Water Using Fully-Automatic Analyzer

LU Liang, WU Peng

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226001, China)

Abstract: This paper sets up a method to determine methyl mercury in surface water and waste water by fully-automatic analyzer. Clean surface water and general waste water can be directly measured after derivatization, while water samples containing complex matrices should be distilled before derivatization and measurement. Standard working curve linearity of methyl mercury was good when the content ranged from 0 to 1 000 pg, with correlation coefficients 0.999 7. The instrument detection limit of methyl mercury could achieve 0.002 ng/L. The determined results of standard references were all in the range of reference values. The relative standard deviation was 1.1%. The recoveries of methyl mercury were 83.2%~96.6%. This method was suitable for the determination of methyl mercury in surface water and waste water.

Key words: Methyl mercury; Surface water and waste water; Fully-automatic analyzer of methyl mercury

汞基本上有3种形态:元素汞、无机汞和有机汞(以甲基汞为主),不同形态汞的毒性差别很大。研究证明,甲基汞的毒性是无机汞的100倍以上,这是因为甲基汞具有亲脂性,更易和生物体结合,穿过细胞膜和血脑屏而造成毒害。十分有名的日本水俣病,就是工业污染引起的甲基汞中毒事件。

目前测定水中的甲基汞主要采用气相色谱法^[1-4]、原子荧光法^[5-7]和电感耦合等离子体质谱法^[8-10]等。这些方法预处理烦琐、耗时长、检出限高、且重现性差。全自动甲基汞分析仪的开发,使得准确快速分析甲基汞成为可能。目前,有关全自动甲基汞分析仪测定水源水中甲基汞的研究已经比较成熟^[11],但废水基体复杂,应用全自动甲基汞分析仪分析废水中的甲基汞对水体处理的要求更为严苛。现采用全自动甲基汞分析仪对水及废水

中甲基汞进行分析,并对方法性能进行探讨,为水和废水中甲基汞的测定提供借鉴作用。

1 实验部分

1.1 原理

水样预处理后,加入醋酸盐缓冲液调节pH值,然后加入四乙基硼化钠对甲基汞进行衍生,生成挥发性较强的衍生物,吹扫捕集至Tenax管中,经快速加热解析后进入气相色谱分离,随后高温裂解为元素态的汞蒸气,最后通过冷原子荧光检测器检测。

1.2 仪器设备与试剂

Merx-M全自动烷基汞分析仪(美国Brooks

收稿日期:2016-08-17;修订日期:2016-09-29

作者简介:陆亮(1983—),女,工程师,硕士,从事环境监测分析工作。

Rand Labs 公司),带自动进样器;蒸馏装置:包括加热装置(可控温,温度范围 100 ~ 200 °C)及冷凝装置(美国 Brooks Rand Labs 公司);气相填充柱:特氟龙材质,管长 30 cm,填料为 15% 的 OV-3;石墨炭富集管:玻璃材质,管长 10 cm,填料为活性炭。

1% 四乙基硼化钠溶液、醋酸缓冲液、甲基汞标准溶液(1 mg/L)均购自美国 Brooks Rand Labs 公司,甲基汞标准参考物质(GBW08675,中国计量科学研究院),浓盐酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),超纯水(18 MΩ · cm)。

1.3 试样的制备

1.3.1 较清洁地表水和一般废水的制备

取 30 mL 较为清洁地表水样品或适量一般废水样品于 40 mL 棕色样品瓶中,加入超纯水至瓶颈处,加入 0.3 mL 醋酸缓冲液,如需加标,加入所需量的标准溶液,再加入 50 μL 四乙基硼化钠溶液,最后加入蒸馏水至瓶满,盖紧盖子,摇匀,静置 10 ~ 15 min,待测。一般废水具体取样量视样品溶液特性而定。

1.3.2 基体较复杂废水的制备

取 50 mL 废水样品于 60 mL 蒸馏管中,加入 0.4% (V/V) 的浓盐酸,如需加标,加入所需量的标准溶液,摇匀。在另一同规格接收瓶中加入 15 mL 纯水和 0.3 mL 醋酸缓冲液,连接蒸馏瓶和接收瓶,保证蒸馏瓶密封,125 °C 加热蒸馏,当接收瓶中溶液体积达 55 mL(即蒸馏出 80% 的样品量)时,停止蒸馏。然后取适量馏出液按照 1.3.1 步骤进行衍生,待测。

1.4 仪器工作条件

裂解温度为 700 ~ 900 °C, Tenax 管加热温度为 450 ~ 500 °C, GC 柱温度为 39 °C;载气(Ar)流速为 30.0 mL/min,吹扫气(N₂)流速为 350 mL/min;甲基汞保留时间为 1.48 min,总分析时间为 5.0 min。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

将甲基汞标准溶液逐级稀释至质量浓度分别为 10, 1.0, 0.1 及 0.01 ng/L, 取甲基汞含量为 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0, 250 和 1 000 pg 的标准样品,分别加入 30 mL 超纯水中,按照 1.3.1 的步骤进行处理后,用全自动甲基汞分析仪分析,将所得结果进行线性拟合。结果显示,甲基汞含量在 0 ~ 1 000 pg 范围内,甲基汞含量与对应的峰面积具有

良好的线性,回归方程为 $y = 507.24x - 1149.8$, 相关系数 $r = 0.9997$ 。

2.2 方法检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,连续分析 7 个接近检出限浓度的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 S 为 0.021 pg,根据 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限,得当取样体积为 30 mL 时,方法检出限为 0.002 ng/L。

2.3 方法精密度和准确度

将甲基汞标准参考物质稀释 1 000 倍,取 1 μL 添加至 30 mL 超纯水中,取 6 份平行样,按 1.3.1 制备后,上机测试,结果见表 1。

由表 1 可见,测定的标准样品质量比均在保证值范围内,相对标准偏差为 1.1%,说明该法具有较好的准确度和精密性。

表 1 精密度和准确度测定

测定值/(μg · g ⁻¹)						平均值	保证值	RSD
1	2	3	4	5	6	/(μg · g ⁻¹)/(μg · g ⁻¹)/%		
75.9	77.1	76.3	74.8	76.9	75.6	76.1	76.6 ± 2.9	1.1

2.4 实际样品的测定和回收率

2.4.1 较清洁地表水

对南通市 5 家水源地水体中的甲基汞进行分析,得到甲基汞含量与加标回收率结果见表 2。由表 2 可知,南通市饮用水源水中甲基汞含量很少,甲基汞加标回收率为 85.6% ~ 89.8%,满足方法要求。

表 2 实际样品甲基汞测定的加标回收

实际样品	测定值/(ng · L ⁻¹)		加标量 /(ng · L ⁻¹)	加标回 收率/%
	加标前	加标后		
芦泾港水厂	0.014	0.159	0.167	86.8
狼山水厂	0.017	0.166	0.167	89.2
洪港水厂	0.009	0.157	0.167	88.6
星湖水域	0.011	0.154	0.167	85.6
云湖水域	0.014	0.164	0.167	89.8

2.4.2 一般废水

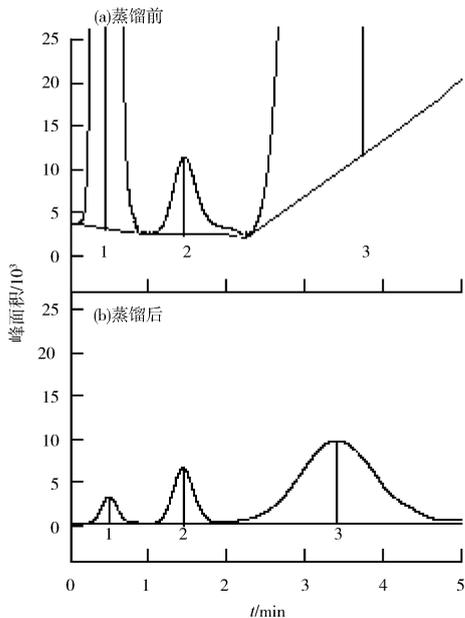
在南通市某污水处理厂排口处取不同体积的水样测定其中的甲基汞,结果见表 3。由 3 可见,取样量对测定结果无明显影响,测定的相对标准偏差为 4.5%。因此,对于一般色度较浅、没有异味、悬浮物较少的废水,由于仪器灵敏度较高,可以通过减少取样量来防止基体干扰对结果的影响。

表 3 取样量对结果的影响

样品	1	2	3	4	5
样品取样量/mL	1.0	2.0	5.0	10.0	30.0
甲基汞浓度/(ng · L ⁻¹)	1.09	1.05	0.990	0.982	1.00
相对标准偏差/%	4.5				

2.4.3 基体较复杂废水

取南通市某化工厂排口处的废水样品,分别进行未经蒸馏直接衍生化处理和蒸馏后衍生化处理,对二者的扫描结果进行比较,结果见图 1(a)(b)。由图 1 可见,废水样品经蒸馏后进行衍生化测定出峰效果更好,未经蒸馏直接衍生后测定,系统严重污染,经多次清洗才能继续检测。因此,对于基体较复杂(气味刺鼻,悬浮物较多,色度较深)的废水,需蒸馏处理后衍生,再进行测定。



1—无机汞;2—甲基汞;3—乙基汞及二价汞

图 1 废水蒸馏前后谱图对比

取南通市 5 家化工厂排口处的废水样品,分别采用蒸馏后衍生化的方法进行加标回收率测试,结果见表 4。由表 4 可见,甲基汞加标回收率为 83.2% ~ 96.6%,满足方法要求。

表 4 实际样品测试和加标回收

水样	测定值/(ng · L ⁻¹)		加标量 /(ng · L ⁻¹)	加标回 收率/%
	加标前	加标后		
1#	0.755	2.42	2.0	83.2
2#	0.091	1.89	2.0	90.0
3#	0.581	2.42	2.0	92.0

续表

水样	测定值/(ng · L ⁻¹)		加标量 /(ng · L ⁻¹)	加标回 收率/%
	加标前	加标后		
4#	0.651	2.53	2.0	94.0
5#	0.258	2.19	2.0	96.6

3 结语

全自动甲基汞分析仪法测定水和废水中的甲基汞,对较清洁的地表水和一般废水样品可直接衍生化测定,对基体复杂水样则需蒸馏后再衍生化测定。该法测定甲基汞的检出限为 0.002 ng/L,对甲基汞标准参考物质的测定结果均在保证值范围内,对水源水及废水中甲基汞测定的加标回收率分别为 85.6% ~ 89.8% 和 83.2% ~ 96.6%。因此,该方法具有检出限低、准确度高和回收率稳定的优点,适用于水及废水中甲基汞的检测。

[参考文献]

[1] 国家环境保护局,国家技术监督局. 环境甲基汞的测定气相色谱法: GB/T 17132—1997 [S]. 北京: 中国标准出版社,1997.

[2] 祁辉,刘爱民,黄业茹,等. 巯基棉富集-毛细柱气相色谱法测定环境水中的甲基汞[J]. 中国环境监测,2010,26(4):33-36.

[3] 刘保献,李新中,常森,等. 固相萃取气相色谱法测定饮用水中甲基汞[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(1):54-56,60.

[4] 肖洋,王新娟,韩伟,等. 地表水环境质量标准有机物指标检测分析方法整合[J]. 环境监控与预警,2016,8(2):28-32,35.

[5] 蒋红梅,冯新斌,梁琰,等. 蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞[J]. 中国环境科学,2004,24(5):568-571.

[6] 尚晓虹,赵云峰,张磊,等. 水产品中甲基汞测定的液相色谱-原子荧光光谱联用方法的改进[J]. 色谱,2011,29(7):667-672.

[7] 陈邵鹏,顾海东,秦宏兵. 高效液相色谱原氢化物发生原原子荧光光谱联用技术测定水中烷基汞[J]. 中国环境监测,2012,28(5):79-82.

[8] 张兰,陈玉红,施燕支,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. 安徽环境科学专栏,2009,28(5):772-775.

[9] 王征,游飞明,邱秀玉,等. HPLC-ICP-MS 法测定水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞[J]. 福建分析测试,2009,18(1):28-31.

[10] 陈贺,周慧兰. 液液萃取-HPLC-ICPMS 联用技术测定水体中甲基汞[J]. 中国环境监测,2015,31(1):109-112.

[11] 耿勇超,杨蕾. 全自动甲基汞分析仪测定水源水中甲基汞实验研究[J]. 环境科学与管理,2016,41(3):106-108.