吹扫捕集 –GC–MS/MS 法测定环境水中的痕量甲基汞

GCMSMS-033

摘要：建立了吹扫捕集进样，三重四极杆气相色谱质谱联用法检测环境水中的甲基汞的方法。该方法检测灵敏度高，可直接检测低至 0.5 ng/L 添加浓度的甲基汞，回收率和重复性良好。

关键词：环境水 甲基汞 吹扫捕集 三重四极杆气相色谱质谱联用法

汞在工业生产中有着非常广泛的应用。当工业污水排放到自然界中，其中的无机汞可在微生物作用下转化为甲基汞。甲基汞其分子量小，碳链短，脂溶性大，极易透过血脑屏障，进入生物体内而富集，对人体造成以神经系统为主的全身性损害，因此，甲基汞的危害远远大于无机汞。

甲基汞的毒性较大，在自然界中的浓度较低，因此，检测环境介质中的痕量甲基汞有一定难度。气相色谱与电子捕获检测器（GC–ECD）、原子吸收光谱仪（GC–AAS）、电感耦合等离子发射光谱仪（GC–ICP）等联用为甲基汞最常用的分析方法。目前，甲基汞的研究主要集中在简化前处理方法，并降低检出限，提高灵敏度。

本文采用四乙基硼化钠将甲基汞衍生化为沸点较低的甲基乙基汞，吹扫捕集方式进样，三重四极杆串级气质联用仪 GCMS–TQ8030 进行检测。相对于以往的检测方法，该方法提供了更简单的前处理方法，更低的方法检出限。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS–TQ8030 三重四极气质联用仪，配 O.I. Eclipse 4660 吹扫捕集进样器

1.2 GCMS 分析条件

色谱柱：Stabilwax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
进样口温度：220℃
进样方式：分流，分流比 5:1
柱温程序：40℃（4min）_20℃ /min_230℃（6min）
载气控制方式：恒线速度，35.0cm/s
离子化方式：EI
离子源温度：200℃
接口温度：220℃
溶剂延迟时间：4.5 min
采集方式：MRM，特征离子见表 1

1.3 吹扫捕集条件

捕集阱：Trap#10 (Tenax, Silica gel, CMS)
样品温度：45℃
吹扫流量：40 mL/min
吹扫时间：12 min
解析预热温度：190℃
解析温度：200℃
解析时间：2 min
烘焙温度：220℃
烘焙时间：15 min

1.4 样品制备

取 40 mL 水样，加入一定量的四乙基硼化钠进行衍生化，摇匀后直接上机分析。

结果与讨论

2.1 色谱图

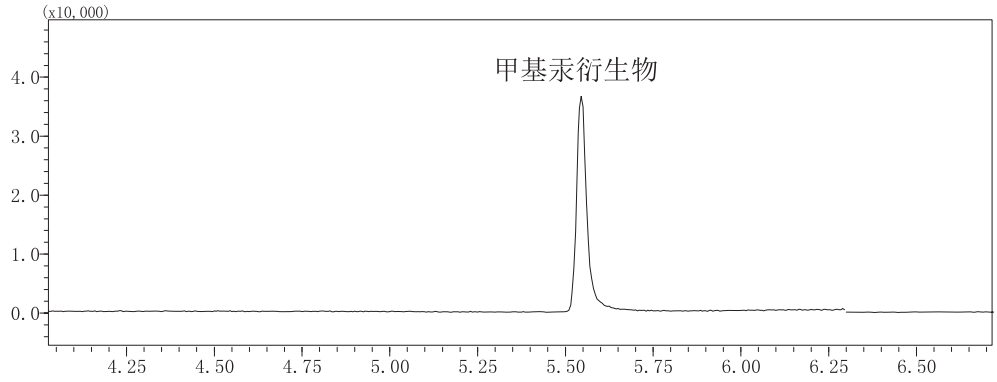

图1　标准溶液的MRM图(浓度200 ng/L)

表1　各组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称*	CAS号	保留时间(min)	定量离子对		参考离子对	
				Precursor>Product	CE(V)	Precursor>Product	CE(V)
1	甲基汞	22967-92-6	5.533	246>231	6	246>217	17

* 前处理过程中，甲基汞被衍生化为甲基乙基汞

2.2 线性范围及检出限

配制浓度分别为 1、10、20、50、100 ng/L 的标准溶液，按照 1.4 的方法进行分析，得到甲基汞的标准曲线如图 2 所示。

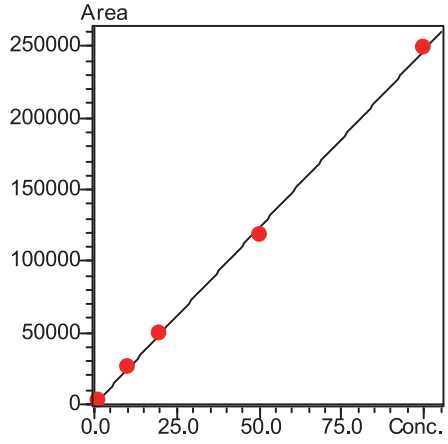

图2　标准曲线(R=0.9995)

2.3 回收率及重复性

取空白水样，添加一定量的甲基汞标准溶液，加标浓度 1 ng/L，平行测定 7 份，按照上述步骤进行前处理，平行测定重复性和方法检出限（3 倍信噪比），结果见下表 2。

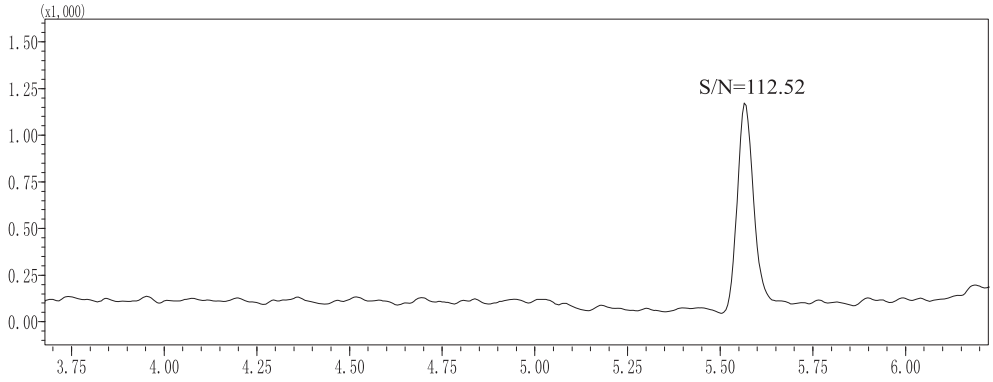

图3　水样加标出峰谱图(1 ng/L)

表2　方法的回收率、重复性及检出限

添加浓度	平行次数	峰面积
1 ng/L	1	3536
	2	3381
	3	3826
	4	3323
	5	3353
	6	3598
	7	3110
	平均值	3447
	相对标准偏差(%)	6.66
	方法检出限(ng/L)	0.027

结论

使用吹扫捕集进样，岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 检测环境水中的甲基汞，分析结果的重复性好，灵敏度高。该方法的前处理简单，适合于大批量水样中甲基汞的分析。