

# Application News

## No. M281

GC/MS

### 用 GC-MS (气相色谱 - 质谱法) 定量测定工业废水中的烷基汞 (II) 化合物

由于剧毒的烷基汞化合物具有脂溶性, 因此易于生物富集, 被人体以高浓度摄入时会导致中枢神经系统疾病。甲基汞是一种烷基汞化合物, 从工厂排放到海水中, 然后通过食物链积聚在鱼类和贝类中, 被人体以高浓度摄入, 从而导致水俣病。众所周知, 乙基汞也具有相同的毒性, 因此将甲基汞和乙基汞的总和作为烷基汞化合物, 设定为废水排放标准。

于2019年3月20日修订了《JIS K0102 工业废水测试方法》, 并在 66.2 烷基汞 (II) 化合物的试验方法中增加了“气相色谱质谱法”。常规的气相色谱法的定量范围为 0.5 $\mu$ g (Hg) /L 以上, GC-MS 法为 0.2 - 10 $\mu$ g (Hg) /L。

利用此方法, 用四苯基硼酸钠将这些烷基汞 (II) 化合物衍生化 (苯基化), 然后用甲苯进行萃取, 从而对工业废水中的烷基汞 (II) 化合物进行定量。该方法具有选择性, 且灵敏度高。

在本报告中, 我们根据增加的 GC-MS 方法, 对工业废水中的甲基汞和乙基汞进行了探讨和分析。

T. Kondo

#### ■ 试验标准溶液的制备

取 0.0125g 氯化甲基汞 (II) 标准品 (Cat.No.26803-97, 关东化学), 放入 10mL 容量瓶中, 并用甲醇溶解, 用于制备氯化甲基汞标准溶液 (Hg 1000mg/L)。取 0.0132g 氯化乙基汞 (II) 标准品 (Cat.No.14627-97, 关东化学), 放入 10mL 容量瓶中, 并用甲醇溶解, 用于制备氯化乙基汞标准溶液 (Hg 1000 mg/L)。用甲醇将氯化甲基汞标准溶液 (Hg 1000mg/L) 和氯化乙基汞标准溶液 (Hg 1000mg/L) 稀释 100 倍, 用于制备氯化甲基汞和氯化乙基汞的混合标准溶液 (Hg 10mg/L)。同样, 用甲醇将氯化甲基汞和氯化乙基汞的混合标准溶液 (Hg 10mg/L) 稀释 10 倍, 用于制备氯化甲基汞和氯化乙基汞的混合标准溶液 (Hg 1mg/L)。再用甲醇将 2,4,6-三氯茴香醚-d3 标准溶液 (1mg/ml 甲醇溶液, Cat.No.206-19011, 富士胶卷和光纯药) 稀释 25 倍, 制备 2,4,6-三氯茴香醚-d3 内标溶液 (40mg/L)。

#### ■ 分析条件

图 1 显示了测量用 GCMS-QP™ 2020 NX。表 1 显示了仪器型号及 GC-MS 的分析条件。



表 1 GCMS-QP™ 2020 NX

表 1 仪器型号及 GC-MS 的分析条件

GC-MS	: GCMS-QP2020 NX	
色谱柱	: SH Rxi™-1MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 $\mu$ m) 编号 No.221-75923-30	
玻璃衬管	: Topaz 衬管, 编号 No.23336 不分流衬管	
<b>GC</b>		
气化室温度	: 280 °C	
进样模式	: 不分流	
进样时间	: 1 min	
载气	: 氦气	
控制模式	: 线速度恒定 (40cm/s)	
高压进样	: 250 kPa (1.5 min)	
柱温箱温度	: 90 °C (1 min) → (8 °C/min) → 220 °C → (30 °C/min) → 280 °C (3 min)	
进样量	: 1 $\mu$ L	
<b>MS</b>		
离子源温度	: 230 °C	
接口温度	: 280 °C	
测定模式	: scan	
事件时间	: 0.3 秒	
质荷比范围 (m/z)	: 35 - 400	
测定模式	: SIM	
事件时间	: 0.3 秒	
监测离子 (m/z)	苯甲基汞 /	294, 292
	苯基乙基汞 /	308, 306
	2,4,6-三氯茴香醚-d3/	215, 213

## ■ 分析操作

制备校正曲线的标准溶液时，在空白水中加入氯化甲基汞和氯化乙基汞的混合标准溶液 (Hg 10mg/L) 或氯化甲基汞和氯化乙基汞的混合标准溶液 (Hg 1mg/L)，甲基汞和乙基汞的使用浓度分别为 0.2、0.5、1、2、5 和 10 $\mu$ g (Hg) /L。向 100mL 的上述溶液中加入 5mL 的醋酸缓冲液和 5 $\mu$ L 的 2,4,6-三氯茴香醚-d3 内标溶液 (40mg/L)，用 3 mol/L NaOH 水溶液或盐酸 (1+1) 将 pH 调节至 5.0 $\pm$ 0.1 后，加入 1mL 四苯基硼酸钠溶液 (20g/L)，进行苯基化的同时，用 5mL 甲苯萃取。甲苯层脱水后，加入 PEG300 溶液 (100g/L)，用于制备分析样品。对工业废水也进行了相同的处理 (图 2)。

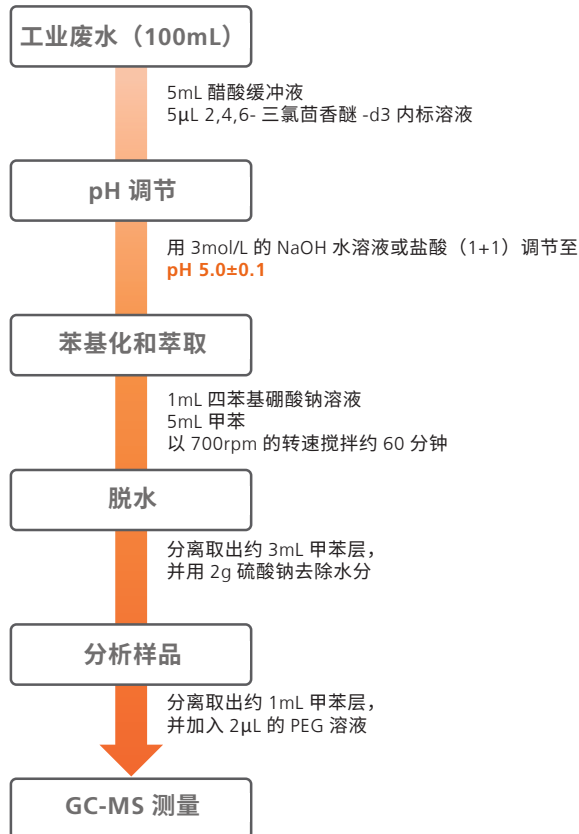


图 2 工业废水的分析操作流程

## ■ 标准样品的分析

通过扫描模式测量得出的 10 $\mu$ g (Hg) /L 标准样品的总离子流色谱图 (TIC 色谱图) 如图 4 所示。检测到苯基甲基汞，苯基乙基汞和 2,4,6-三氯茴香醚-d3 的色谱峰。另外，检测到许多衍生化试剂和聚乙二醇的峰，证实通过色谱法分离了目标化合物和内标物质的峰。苯基甲基汞、苯基乙基汞和 2,4,6-三氯茴香醚-d3 的质谱图如图 5 所示。

为避免测量 pH 过程中造成的污染，不得将 pH 电极浸入溶液中。在此分析过程中，为了确定将 pH 调节至 5.0 $\pm$ 0.1 所添加的 3 mol/L NaOH 水溶液或盐酸 (1+1) 的量，分别收集了 100mL 的各种工业废水样品，并添加了 5mL 醋酸缓冲液。计算出上述溶液的添加量，将相同的量添加到相同种类的工业废水样品中。使用可设定转速的六联磁力搅拌器对苯基化和甲苯进行萃取。由于新增的试验方法未说明萃取时的转速，因此这次将速度设置为 700rpm，以确保搅拌充分 (图 3)。萃取后，缓慢加水使甲苯层升至窄口部分，此操作可使甲苯层更容易分离。通过执行该操作，萃取的甲基汞和乙基汞不会再次反萃取到水层中，从而避免回收率降低。



图 3 萃取操作

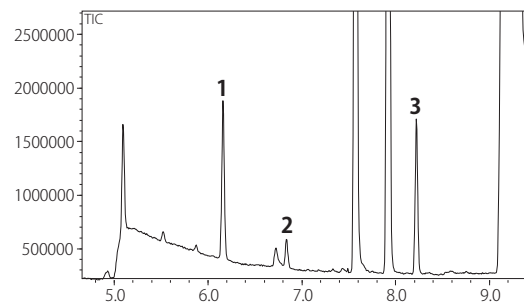


图 4 标准样品 (10 $\mu$ g (Hg) /L) 的 TIC 色谱图

- 1: 苯甲基汞、
- 2: 2,4,6-三氯茴香醚-d3 (2 $\mu$ g/L)、
- 3: 苯基乙基汞

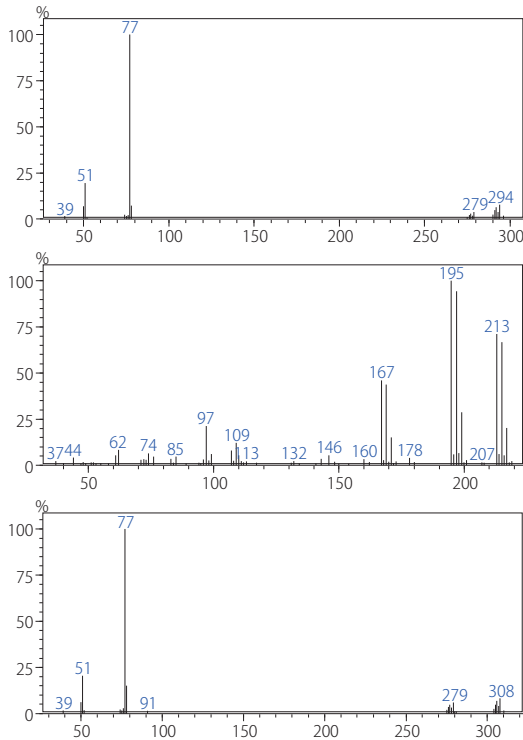


图5 苯基甲基汞(上)、2,4,6-三氯茴香醚-d3(中)和苯基乙基汞(下)的质谱图

请参阅试验方法中的“烷基汞(II)化合物和内标物质的定量,以及定性离子的示例”,优先考虑选择性(不要干扰实际样品),将表1中所示的离子(m/z)设置为定量离子和定性离子。

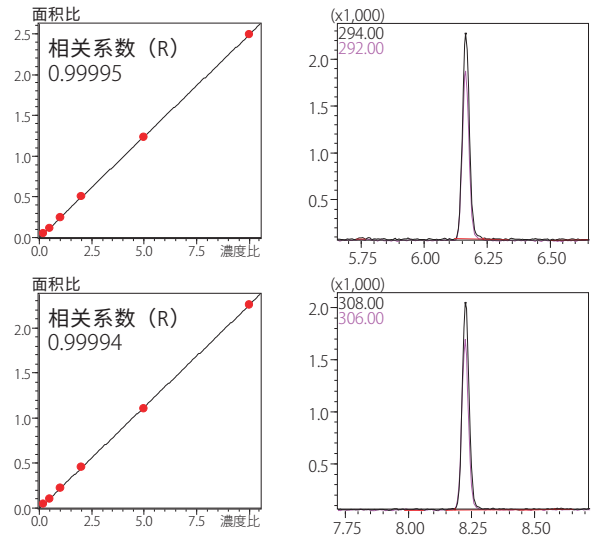


图6 校正曲线和0.2μg(Hg)/L标准样品的SIM色谱图  
上:甲基汞,下:乙基汞

根据SIM模式测量得到的甲基汞、乙基汞以及0.2μg(Hg)/L标准溶液的SIM色谱图如图6所示,在JIS K0102的GC-MS方法所述的浓度范围内,甲基汞和乙基汞各自的校正曲线的线性相关系数(R)在0.9999以上,取得了良好的线性。

对于0.2μg(Hg)/L标准样品,从同一样品瓶中测量5次的重复分析结果如表2所示。相对标准偏差(%RSD)约为1%,取得了良好的重复性结果。

表2 0.2μg(Hg)/L标准样品的重复分析结果

化合物名称	面积比 1	面积比 2	面积比 3	面积比 4	面积比 5	平均面积比	标准偏差	% RSD
甲基汞	0.201	0.204	0.204	0.204	0.206	0.204	0.002	0.88
乙基汞	0.204	0.208	0.209	0.207	0.206	0.207	0.002	0.93

## 工业废水分析

对2种有机工业废水(原水和处理后的水)进行测量后,未检测到甲基汞和乙基汞。图7显示了各自的SIM色谱图。

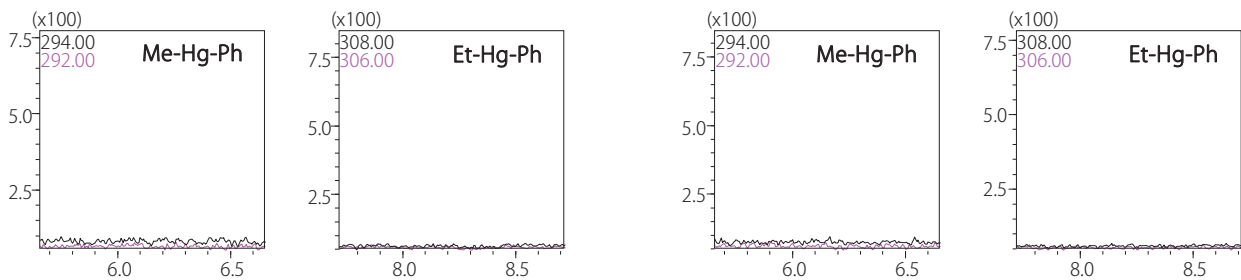


图7 2种有机工业废水的SIM色谱图  
左:原水,右:处理水

然后在工业废水添加氯化甲基汞和氯化乙基汞混合标准溶液，分别配制成 4 个样品，以使 2 种工业废水浓度为 0.2 $\mu\text{g}$  (Hg) /L 或 2 $\mu\text{g}$  (Hg) /L，并进行分析操作。对于萃取后甲苯层变成乳液的样品，以 3000rpm 的转速对每份乳液离心 10 分钟，分离甲苯层，然后进行后续操作。

它们的 SIM 色谱图如图 8 所示，定量结果如表 3 所示。工业废水添加标准溶液的回收率范围为 92.2-104.3%。重现性的 % RSD 范围为 1.5 - 3.2%。

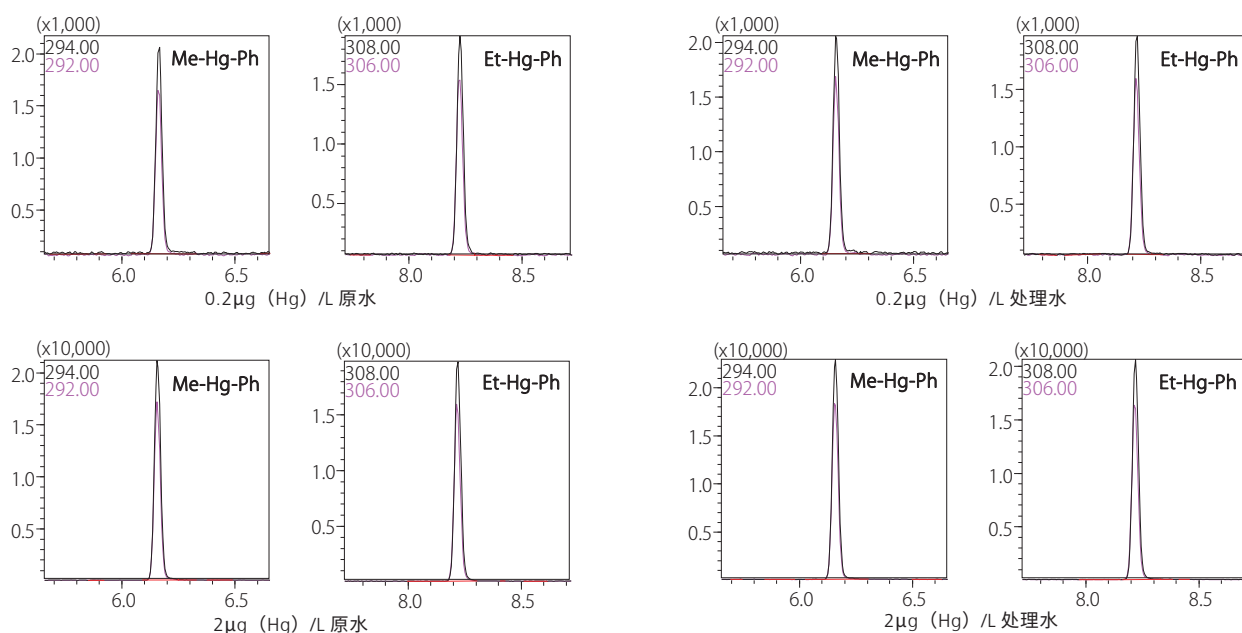


图 8 标准添加工业废水的 SIM 色谱图  
上: 0.2 $\mu\text{g}$  (Hg) /L, 下: 2 $\mu\text{g}$  (Hg) /L

表 3 标准添加工业废水的定量结果

样品名	化合物名称	样品 1	样品 2	样品 3	平均	%RSD	回收率 (%)
0.2 $\mu\text{g}$ (Hg) /L 原水	甲基汞	0.186	0.188	0.179	0.184	2.6	92.2
	乙基汞	0.191	0.196	0.188	0.192	2.1	95.8
0.2 $\mu\text{g}$ (Hg) /L 处理水	甲基汞	0.194	0.207	0.201	0.201	3.2	100.3
	乙基汞	0.206	0.212	0.208	0.209	1.5	104.3
2 $\mu\text{g}$ (Hg) /L 原水	甲基汞	1.87	1.96	1.89	1.91	2.6	95.3
	乙基汞	1.92	2.01	1.95	1.96	2.5	97.9
2 $\mu\text{g}$ (Hg) /L 处理水	甲基汞	2.09	1.97	2.08	2.05	3.2	102.4
	乙基汞	2.09	1.99	2.12	2.07	3.2	103.4

## 结论

根据 JIS K0102 中增加的 GC-MS 法，对工业废水样品中的甲基汞和乙基汞进行了定量测定。校正曲线的线性以及工业废水加标的回收率和重现性均获得了良好的结果。这表明该方法可用于有效定量工业废水中的烷基汞 (II) 化合物。

鸣谢

本试验中使用的工业废水由株式会社环境管理中心的杉江昌先生提供。

岛津应用云



GCMS-QP 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。  
Rxi 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2019 年 8 月