



顶空-固相微萃取-气相色谱-电感耦合等离子体质谱法联用测定大气颗粒物中的无机汞和甲基汞

杨坤红¹, 谭清²

(1. 成都市环境保护科学研究院, 四川 成都 610072; 2. 成都市环境监测中心站, 四川 成都 610066)

摘要: 大气中的汞有不同的存在形态, 对环境的影响程度不同, 目前对大气颗粒中汞的测定研究及其形态分析尚非常薄弱。该文尝试将顶空-固相微萃取与气相色谱-电感耦合等离子体质谱法联用测定大气颗粒物中的无机汞和甲基汞。该方法对甲基汞和无机汞的检出限分别为 2 ng/L (0.02 ng) 和 0.5 ng/L (0.005 ng), 测定下限分别为 8 ng/L (0.08 ng) 和 2 ng/L (0.02 ng)。可实现大气颗粒物中无机汞的准确测定, 也可以用于甲基汞污染情况下污染源废气或污染区大气颗粒物中甲基汞的监测。

关键词: 汞; 大气颗粒物; 固相萃取; 电感耦合等离子体质谱; 无机汞; 甲基汞

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2019)08-0075-05

Determination of inorganic mercury and methylmercury in atmospheric particulates by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

YANG Kunhong¹, TAN Qing²

(1. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China;

2. Chengdu Environment Monitoring Centre, Chengdu 610066, China)

Abstract: There are different forms of mercury in the atmosphere, which have different impacts on the environment. At present, the research of mercury determination in atmospheric particulates and its speciation analysis were very limited. In this paper, headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (GC-ICP-MS) were used to detect inorganic mercury and methylmercury in atmospheric particulates. The detection limits of methylmercury and inorganic mercury were 2 ng/L (0.02 ng) and 0.5 ng/L (0.005 ng), respectively, and the lower limits of determination was 8 ng/L (0.08 ng) and 2 ng/L (0.02 ng), respectively, which can be used for the accurate determination of inorganic mercury in atmospheric particulates, as well as for the monitoring of methylmercury in polluted gas or atmospheric particulates in methylmercury polluted area.

收稿日期: 2019-04-09; 收到修改稿日期: 2019-05-21

作者简介: 杨坤红 (1975-), 男, 重庆市人, 高级工程师, 主要从事生态环境保护监测及科研工作。

共同一作: 谭清 (1981-), 女, 重庆市人, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境分析与检测。

Keywords: mercury; atmospheric particulates; solid phase microextraction; inductively coupled plasma mass spectrometry; inorganic mercury; methylmercury

0 引言

汞是一种具有很强生理毒性的环境污染物^[1-2],近年来,全球空气环境中汞含量不断增高^[3-4],对汞污染的研究也成为各国环境工作者研究的热点^[5-6]。煤炭燃烧释放到空气中的汞可达30%以上^[7],我国冶金、电子、轻工业、化工等用汞和制汞的各生产行业的人为源排放的汞也是我国大气中重要的汞污染源^[8]。

环境空气中汞污染物主要有气态汞(主要为 Hg^0 ,占环境空气中汞总含量的90%以上^[9])和颗粒态汞两种形式。大气汞的生态效应与其存在形态密切相关。例如 Hg^0 在大气中的反应性很低,很难通过干湿沉降去除;而颗粒态汞则可以很快通过雨水和干沉降方式从大气进入其他环境介质,可影响释放源局部的数百公里范围^[10]。但由于大气中颗粒态汞的浓度非常低,一般情况下小于 100 pg/m^3 ^[11],目前对颗粒态汞的测定尤其对其形态分析非常薄弱,一直是科学研究工作者的难题^[12]。

大气颗粒物中汞的测定方法(包括标准方法)均为用滤膜采完样后,用湿法消解进行样品处理,然后将 Hg^{2+} 用 $SnCl_2$ 或 $NaBH_4$ 还原,再用CVAFS或CVAAS法分析^[13-16]。这一分析过程耗时、费力,容易造成样品损失和污染,因此灵敏度低,无法对大气颗粒物中的汞进行准确测定。顶空-固相微萃取是一种高效的进样方式,可以最大程度避免样品稀释,提高测定灵敏度^[17-18]。杨媛等使用顶空-固相微萃取(HS-SPME)与气相色谱(GC)-尖端放电原子发射光谱法(PD-OES)联用对人发样品进行了形态分析^[19]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是目前最灵敏的元素分析方法之一^[20]。本文将滤膜上采集的颗粒态汞进行衍生后,通过顶空-固相萃取富集的方式,使样品直接以气态形式进入气相色谱,再以电感耦合等离子体质谱法进行测定,建立了大气颗粒态汞的HS-SPME-GC-ICP-MS测定方法。本方法极大地提高了大气颗粒态汞的分析灵敏度,且可以很好地对无机汞和甲基汞进行分离,实现大气颗粒物中无机汞的准确测定,以及甲基汞污染情况下污染源废气或污染区大气颗粒物中甲基汞的监测。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂及材料

无机汞标准溶液(GBW08617,国家标准物质中心):浓度为 $1\ 000\text{ mg/L}$;

甲基汞标准溶液(GBW08675,甲醇介质,国家标准物质中心, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存):浓度为 $76.6\text{ }\mu\text{g/g}$;

L-半胱氨酸,四乙基硼化钠(优级纯,上海阿拉丁公司);

醋酸,醋酸钠,甲醇(优级纯,成都科龙试剂厂);实验用水均为超纯水,由Milli-Q纯水系统获得(Millipore,美国);

pH=4.5缓冲溶液(0.2 mol/L 醋酸-醋酸钠溶液):由 0.2 mol 醋酸与 0.2 mol 醋酸钠混合配制而成;

四乙基硼酸钠溶液(质量分数为1%):将2%的氢氧化钾溶液放置在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中,直至出现冰晶;将 1 g 四乙基硼酸钠粉末溶解在 100 mL $0\text{ }^\circ\text{C}$ 2%的氢氧化钾溶液中,混匀,立即分装在70个小玻璃瓶中。分装过程中溶液温度控制在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,分装完成后密封避光冷冻保存于冰箱中。使用时,取其中1小瓶解冻待用,解冻后的溶液必须时刻避光保存在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中;

颗粒物(PM10)样品及细颗粒物(PM2.5)样品(大气子站自动采集滤膜样品,玻璃纤维材质,美国赛默飞世尔科技有限公司);

高纯氩气(99.999%,成都侨源气体公司)。

1.1.2 仪器

安捷伦7890B气相色谱仪(美国安捷伦公司):配有全惰性挥发性物质进样口,FPD检测器与ECD检测器;

安捷伦7700电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);

HP-5毛细色谱柱($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$,美国安捷伦公司);

DF-101S恒温加热磁力搅拌器(邦西仪器科技上海有限公司);

恒温水浴锅(力辰科技公司,浙江);

商品化固相微萃取纤维头($65\text{ }\mu\text{m}$ PDMS/DVB,

美国 Supelco 公司, Bellefonte, PA, USA);

顶空瓶 (25 mL, 美国赛默飞世尔公司);

电子天平 (万分之一, 瑞士梅特勒公司);

超纯水机 (美国密理博公司)。

1.2 实验方法

将大气子站采集的滤膜样品剪碎, 放入顶空瓶中, 加入 8.8 mL 超纯水将剪碎的滤膜样品完全浸透, 加入 1 mL 0.2 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 再加 0.2 mL 1% 四乙基硼钠衍生剂后马上盖紧盖子。使样品中的无机汞和甲基汞分别得到其乙基化的衍生物 (HgEt_2 和 CH_3HEt , 其衍生物都很容易挥发)。将顶空瓶置于恒温磁力搅拌水浴锅中, 水浴温度 25 °C, 搅拌速度开到最大。将固相微萃取纤维头插入顶空瓶中, 推出具有涂层的萃取头, 萃取 10 min 后, 将涂层部分抽回保护层, 然后拔出萃取头。将富集了汞和甲基汞样品的萃取头置于气相色谱进样口进行热解吸, 然后进入毛细管色谱柱内分离, 最后进入 ICP-MS 进行检测。

为减轻记忆效应, 固相微萃取纤维头在每次使用前都应置于气相色谱进样口中, 在 260 °C 的氦气中调节 3 min。

实验装置及步骤如图 1 所示。

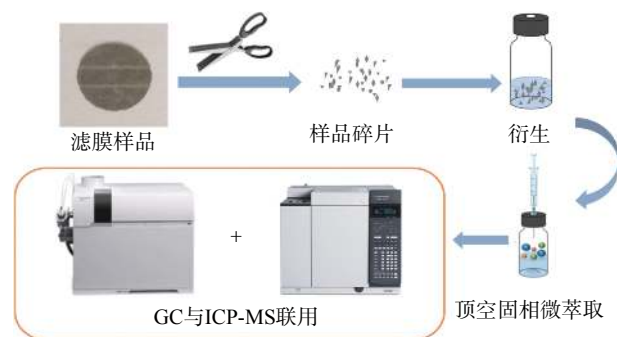


图 1 HS-SPME-GC-ICP-MS 实验装置及步骤示意图

2 结果与讨论

2.1 可行性研究

为验证本方法是否能用于样品中汞的形态分析, 用 5 $\mu\text{g/L}$ 的无机汞和 5 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞混合标样进行了初步尝试, 结果如图 2 所示。可以看出, 无机汞和甲基汞可以很好地被分离, 且有很强的响应信号。

2.2 实验条件优化

参考之前的研究^[9], 本实验选择了 65 μm PDMS/DVB 固相微萃取纤维头用于固相微萃取操

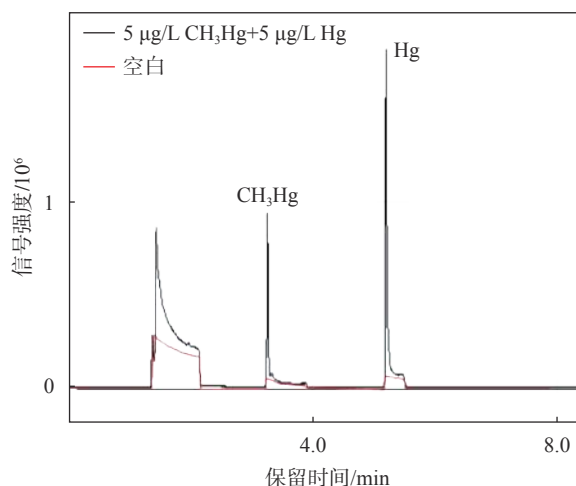


图 2 无机汞和甲基汞混合标准溶液谱图

作。为了进一步提高该系统的分析性能, 使用含有 5 $\mu\text{g/L}$ IHG 和 5 $\mu\text{g/L}$ MeHg 的标准溶液对 HS-SPME (萃取时间、萃取温度、样品溶液的 pH 值和衍生试剂的体积) 的操作条件及 GC-ICPMS 的分析条件进行了详细的研究。优化后的实验条件见表 1。

2.3 方法性能

分别配制浓度为 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞标准序列溶液和无机汞标准序列溶液。在建立的实验条件下分别对两组标准序列溶液进行测定, 得到的校正曲线见图 3。

甲基汞校正曲线线性方程为 $y=31\ 752x+3\ 262$, 线性相关系数 $r^2=0.996\ 7$; 无机汞校正曲线线性方程为 $y=63\ 620x+3\ 858$, 线性相关系数 $r^2=0.998\ 4$ 。此方法对甲基汞和无机汞的检出限 (检出限定义为 3 倍 11 次空白滤膜溶液的测定值的标准偏差除以校正曲线的斜率) 分别为 2 ng/L (0.02 ng) 和 0.5 ng/L (0.005 ng), 测定下限分别为 8 ng/L (0.08 ng) 和 2 ng/L (0.02 ng)。

在大气质量较好的情况下, 大气自动站采集颗粒物样品时以 1 m^3/h 的流量采集 12 h 后更换一次滤膜, 即每个样品采集体积为 12 m^3 ; 在污染天气下, 则以 1 m^3/h 的流量采集 8 h 后更换一次滤膜, 即每个样品采集体积为 8 m^3 。

在采样体积 12 m^3 的情况下, 本方法对大气颗粒物中甲基汞和无机汞的检出限分别为 1.7 pg/m^3 和 0.4 pg/m^3 。在采样体积 8 m^3 的情况下, 本方法对大气颗粒物中甲基汞和无机汞的检出限分别为 2.5 pg/m^3 和 0.6 pg/m^3 。

表1 HS-SPME-GC-ICP-MS 实验条件

类别	参数	条件
HS-SPME	缓冲溶液	醋酸-醋酸钠
	缓冲溶液pH	4.5
	衍生剂四乙基硼化钠浓/(W·V ⁻¹)	1%
	衍生剂体积/μL	200
	衍生时间/min	10
	衍生温度/℃	25
	固相微萃取纤维头	65 μm PDMS/DVB
GC	进样口温度/℃	150
	载气种类	高纯氦气
	载气流量/(mL·min ⁻¹)	2.0
	升温曲线	起始60℃, 保持3 min, 以15℃/min升温至120℃, 保留2 min
	传输线温度/℃	150
ICP-MS	样品锥和截取锥	铂锥
	入射功率/W	1550
	采样深度/mm	8.0
	载气流量/(L·min ⁻¹)	0.6
	采样模式	Time program
	同位素	Hg ²⁰²
积分时间/s	0.5	
调谐模式	no gas	

2.4 大气颗粒物样品中无机汞和甲基汞测试结果

用优化后的方法分别测定了10组不同时间段

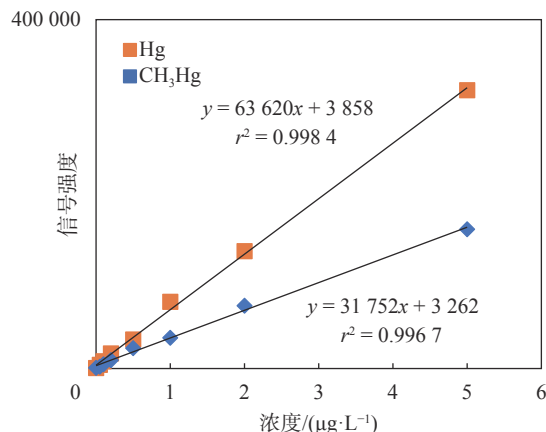


图3 汞和甲基汞校正曲线

采集的PM_{2.5}和PM₁₀样品中的无机汞和甲基汞含量,其中3#和4#样品采样体积为8 m³,其余样品采样体积均为12 m³。细颗粒物(PM_{2.5})和颗粒物(PM₁₀)样品中无机汞和甲基汞的测定结果分别见表2和表3。

PM_{2.5}中无机汞的含量范围在5.6~325 pg/m³之间,PM₁₀中无机汞浓度在19.5~371 pg/m³之间,同时段同点位采集的PM₁₀中无机汞的浓度均高于PM_{2.5}中无机汞的浓度。高浓度测定值(3#样品)为重度污染天气下采集到的样品测定结果。PM_{2.5}中无机汞的加标回收率在84.3%~94.5%之间,PM₁₀中无机汞的加标回收率在82.6%~104%之间。

由于大气颗粒物中甲基汞浓度太低,均低于检出限(当采样体积为12 m³时,甲基汞检出限为1.7 pg/m³),PM_{2.5}和PM₁₀样品中甲基汞浓度均为未检出。因无法获取甲基汞污染区域的大气颗粒物或

表2 细颗粒物(PM_{2.5})中无机汞及甲基汞分析结果

样品编号	无机汞				甲基汞			
	含量/(pg·m ⁻³)	加标量/ng	加标测定值/ng	回收率/%	含量/(pg·m ⁻³)	加标量/ng	加标测定值/ng	回收率/%
1	18.9±2.1	0.2	0.407	90.0	未检出	0.1	0.093	93.4
2	15.5±1.5	0.2	0.363	88.7	未检出	0.1	0.094	94.0
3	73.2±13.4	0.2	0.768	91.4	未检出	0.1	0.096	95.8
4	325±33.7	0.2	2.79	94.5	未检出	0.1	0.089	89.2
5	30.4±2.9	0.2	0.540	87.6	未检出	0.1	0.086	85.9
6	46.2±4.1	0.2	0.735	90.5	未检出	0.1	0.091	91.2
7	22.6±3.8	0.2	0.445	86.7	未检出	0.1	0.084	84.0
8	5.6±1.1	0.2	0.239	85.8	未检出	0.1	0.084	83.9
9	11.6±2.5	0.2	0.315	87.7	未检出	0.1	0.087	86.5
10	18.0±2.1	0.2	0.385	84.3	未检出	0.1	0.089	89.4

表 3 颗粒物 (PM₁₀) 中无机汞及甲基汞分析结果

样品编号	无机汞				甲基汞			
	含量/(pg·m ⁻³)	加标量/ng	加标测量值/ng	回收率/%	含量/(pg·m ⁻³)	加标量/ng	加标测量值/ng	回收率/%
1	28.2±3.3	0.2	0.517	89.5	未检出	0.1	0.094	93.5
2	24.6±4.1	0.2	0.482	93.2	未检出	0.1	0.092	92.0
3	102±25.4	0.2	0.990	84.9	未检出	0.1	0.086	85.8
4	371±41.7	0.2	3.18	104	未检出	0.1	0.085	85.2
5	51.4±6.6	0.2	0.782	82.6	未检出	0.1	0.091	90.9
6	56.6±6.1	0.2	0.856	88.5	未检出	0.1	0.086	86.2
7	47.1±3.9	0.2	0.754	94.2	未检出	0.1	0.083	82.5
8	19.5±2.4	0.2	0.417	91.3	未检出	0.1	0.089	88.9
9	31.8±4.5	0.2	0.555	86.7	未检出	0.1	0.087	86.6
10	40.3±5.2	20.0	57.9	87.8	未检出	5.0	4.07	81.4

甲基汞废气等高浓度样本,我们对大气颗粒物和细颗粒物样品进行了甲基汞加标回收实验。PM_{2.5} 中甲基汞的加标回收率在 83.9%~95.8% 之间,PM₁₀ 中甲基汞的加标回收率在 81.4%~93.5% 之间,其加标回收率均让人满意。

从分析结果可以看出,本方法可以用于大气颗粒态汞的形态分析,且能方便灵敏地对大气颗粒物中的无机汞含量进行准确测定,可用本方法对大气颗粒物和细颗粒物中的无机汞进行源解析。由于大气颗粒物中甲基汞的浓度太低,本方法未能检出大气颗粒物中的甲基汞;当污染源废气或甲基汞污染区大气颗粒物中甲基汞的浓度高于 1.7 pg/m³(采样体积 12 m³)时,可以采用本方法检测其甲基汞含量。

3 结束语

本方法可以准确测定大气颗粒物中无机汞的含量,极好地弥补了 HJ 542-2009 方法测定大气颗粒态汞检出限的不足。此外,本方法前处理过程简单、试剂用量少,对环境友好,是一种操作简便、绿色经济、高灵敏度的环境空气中颗粒态无机汞测定方法。由于大气颗粒物中甲基汞浓度太低,本方法未能检出大气颗粒物中的甲基汞,但可以用于甲基汞污染情况下污染源废气或污染区大气颗粒物中甲基汞的监测。本方法经深入研究后还有望用作水质和土壤中烷基汞的监测方法。

参考文献

- [1] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Geneva, 2003.
- [2] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. Geneva, 1990.
- [3] SLEMR F, LANGER E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean[J]. *Nature*, 1992, 355: 434-436.
- [4] SWAINER. Increase rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental north America[J]. *Science*, 1992, 257: 784-787.
- [5] FITZGERALD W F, ENGSTROM D R, MANSON R P, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(1): 1-7.
- [6] OLMEZL I, AMESM R. Atmospheric mercury: how much do we really know?[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1997, 69(1): 35-40.
- [7] SELGNEUR C, WREOL J, CONSTANTINOU E. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994(28): 1589-1597.
- [8] LIN C J, PEHKONEN S O. The chemistry of atmospheric mercury: a review[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2067-2079.
- [9] LU J Y, SCHROEDER W H. Comparison of conventional filtration and a denuder based methodology for sampling of particulate phase mercury in ambient air[J]. *Talanta*, 1999, 49: 15-24.
- [10] SCHROEDER W H, MUNTHE J. Atmospheric mercury - an overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809-822.
- [11] EBINGHAUS R, JENNINGS S G, Schroeder W H, et al. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 3063-3073.

位, 每个台位都有各自的开关阀和流量调节阀。相互独立、互不影响, 在检测一台流量计的同时可以更换另一台位的被检表。

5 结束语

本文设计了一种可移动、拆卸方便、可快速组合的浮子流量计检定装置, 为保证测量精度采用电动换向器减少换入/换出行程差和重复性误差, 为避免浮子流量计被夹碎设计了夹紧力报警功能。实验结果表明, 组合装置的不确定度($U=0.25\%$, $k=2.23$)可有效满足 DN15~DN50, 流量范围 0.006~16 m³/h 浮子流量计的实验室和现场检定需求。

参考文献

- [1] 葛利俊. 提高浮子流量计测量精度的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [2] 黄邵峰, 陈洁, 曹毅杰, 等. 基于现场浮子流量计组的监控系统设计 [J]. *工业控制计算机*, 2016, 29(1): 14-15.
- [3] 岳秋琴, 董因涛. 金属管浮子流量计智能检测控制系统研制 [J]. *重庆电子工程职业学院学报*, 2012, 21(1): 159-161.
- [4] 陈李. 浮子流量计检定介质与刻度介质不同时的刻度换算和粘度修正方法 [J]. *计量与测试技术*, 2013, 40(6): 60-62.
- [5] 郝松, 刘娜, 刘尚玉. 流体粘度对浮子流量计测量影响的试验研究 [J]. *轻工标准与质量*, 2017, 3: 72-73.
- [6] 蔡洁, 海宁, 林峰. 静态质量法水流量标准装置校准流量计不确定度分析的讨论 [J]. *工业计量*, 2013, 23(4): 60-63.
- [7] 王杰, 李旭. 静态质量法油流量标准装置不确定度分析 [J]. *计量与测试技术*, 2016, 43(2): 83-87.
- [8] 孙仁伟. 浮子流量计的发展介绍 [J]. *自动化与仪表*, 2005, 20(5): 29-31.
- [9] 浮子流量计检定规程: JJG257-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [10] 马龙博, 郑建英, 赵建亮. 液体流量标准装置中开式换向器测量误差实验研究 [J]. *自动化仪表*, 2015, 36(4): 60-67.
- [11] 液体流量标准装置检定规程: JJG164-2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [12] 李峥. 水流量标准装置不确定度和流量稳定性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [12] 李仲根, 冯新斌, 郑伟, 等. 大气中不同形态汞的采集和分析方法 [J]. *中国环境监测*, 2007, 23(2): 19-25.
- [13] MUNTHER J, WNGBERG I, PIRRONE N, et al. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3007-3017.
- [14] 环境空气汞的测定巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法 (暂行): HJ 542-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [15] SCHROEDER W H, KEELER G, KOCK H, et al. International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 611-620.
- [16] LYNAM M M, KEELER G J. Comparison of method for particulate phase mercury analysis: sampling and analysis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 374: 1009-1014.
- [17] TAYLOR V F, CARTER A, DAVIES C, et al. Trace-level automated mercury speciation analysis [J]. *Anal Methods*, 2011, 3(5): 1143-1148.
- [18] LIN Y, YANG Y, LI Y X, et al. Ultrasensitive speciation analysis of mercury in rice by headspace solid phase microextraction using porous carbons and gas chromatography-dielectric barrier discharge optical emission spectrometry [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(5): 2468-2476.
- [19] VLADIMIR N E, PABLO R G, JEROEN E S, et al. Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(10): 3530-3538.
- [20] YANG Y, TAN Q, LIN Y, et al. Determination of ultratrace tellurium in water by hydride generation atomic absorption spectrometry using online separation and pre-concentration with nano-TiO₂ microcolumn [J]. *Anal Chem*, 2018, 90(20): 11996-12003.

(编辑: 刘杨)

(上接第 79 页)

(编辑: 徐柳)