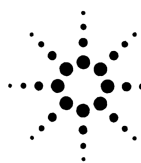


郝伟, 李丽, 王蕴平, 等. 电感耦合等离子体质谱检测水中的汞[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1726-1728.

HAO Wei, LI Li, WANG Yunping, et al. Determination of mercury in water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6): 1726-1728.



安捷伦科技 (Agilent)

电感耦合等离子体质谱检测水中的汞

郝 伟 李 丽 王蕴平 王桂芳*

(北京市水文地质工程地质大队, 北京, 100195)

摘 要 本文针对汞易挥发、不稳定、记忆效应强、不易洗脱等一系列的问题, 研究了电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 检测水中汞元素的可行性方法. 结果表明, 用 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 配置汞溶液, 5% HCl 作为冲洗溶液, 选用 ^{185}Re 作为内标溶液, 分析水中汞 ^{202}Hg , 准确度和精密度较好, 仪器检出限满足要求, 是检测水中汞的一种可行性方法.

关键词 ICP-MS, 汞, 记忆效应.

Determination of mercury in water by inductively coupled plasma mass spectrometry

HAO Wei LI Li WANG Yunping WANG Guifang*

(Beijing Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Beijing, 100195, China)

Abstract: This paper was aimed at a series of problems, such as volatile and unstable mercury, strong memory effect and difficult elution, the feasibility of detecting mercury in water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was studied. The results show that the mercury solution was prepared with 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au, 5% HCl is used as the washing solution, ^{185}Re was used as the internal standard solution, and ^{202}Hg was used to analyze mercury in water. The accuracy and precision were good, and the detection limit of ICP-MS can also meet the requirements, it was a feasible method to detect mercury in water.

Keywords: ICP-MS, mercury, memory effect.

汞及其化合物都是剧毒的重金属污染物, 即使微量的汞也可以污染环境, 经食物链进入人体, 蓄积在体内引起全身中毒, 影响人类健康. 天然水中汞含量非常少, 一般不会超过 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 贵金属冶炼、温度计、军工、食盐电解以及仪表厂等工业废水中可能有汞存在, 汞是我国实施排放总量控制的指标之一. 《生活饮用水卫生标准》和《地下水质量标准》(Ⅲ类地下水) 中水质常规指标 Hg 的限值是 0.001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 《地表水环境质量标准》中基本检测项目 Hg 的限值是 0.0001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ⅲ类地表水).

汞分析方法主要有双硫脲分光光度法、冷原子吸收法、冷原子荧光法和原子荧光法等. 双硫脲分光光度法因干扰大, 反应条件需严格掌握, 而且检出限高、重复性差, 现在已很少使用此方法, 后几种分析方法是目前实验室检测水中微量、痕量汞最常用的, 灵敏度较高, 干扰因素少^[1]. ICP-MS 法因其操作方便、线性范围宽、可以多元素同时检测以及检出限低等优点, 现在已被越来越多的实验室所采用^[2-4], 但是该方法在分析汞元素时, 具有非常显著的记忆效应, 容易在仪器进样系统吸附, 不太好洗脱, 导致冲洗时间过长, 汞标准曲线线性不好以及检测结果不准确等问题. 本文采用不同的样品基体, 研究 ICP-MS 检测水中汞的可行性方法.

1 实验部分 (Environmental section)

1.1 试剂

汞 Hg 标准溶液 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (8500-6940, 美国安捷伦科技有限公司); 硝酸 HNO_3 (BV Ⅲ级, 北京化学试剂研究所); 盐酸 HCl (优级纯, 北京化工厂); 金 Au 标准溶液 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (8500-7000, 美国安捷伦科技有限公司); 内标元素: 铼 Re 标准溶液 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (GSB 04-1745-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 汞 Hg 标准物质 (11.9±

1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (GSBZ 50016-90 202037, 环境保护部标准样品研究所).

1.2 仪器参数

ICP-MS 7700 Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司), 仪器参数条件:射频功率 1550 W, 采样深度 8.0 mm, 载气流量 $1.03\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 蠕动泵泵速 $0.10\text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$.进样时间、冲洗时间设为 50 s, 稳定时间为 30 s, 内标元素 Re 的积分时间为 0.3 s, 汞积分时间设为 2.0 s.

1.3 汞标准系列浓度和不同介质的选择

关于 Hg 的检测线性范围, EPA 200.8^[5]中指出低于 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度都有比较好的线性关系.另一方面考虑到 Hg 比较强的吸附效应, 本方法采用国标 GB 5750.6—2006 提出的浓度, 配制 Hg 为 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准曲线系列.考虑到 Au 浓度过高, 试剂用量大且易污染仪器, 所以本实验选用 5% HNO_3 、5% HCl 和 5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 分别为介质进行对比试验.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 分析质量与内标的选择

GB 5750.6—2006 中推荐汞的分析质量为 202, 因此本实验采用²⁰²Hg 进行检测分析.内标选用¹⁸⁵Re, 内标液浓度为 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 采用蠕动泵管在线加入.

2.2 记忆效应消除研究

汞元素有非常强的记忆效应, 即便是非常低的汞浓度, 也可以在进样管路中吸附, 难以洗脱, 影响后续的测定.本实验测定 $2.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的汞后, 分别用 5% HNO_3 和 5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 冲洗管路, 经过 2.5 min 左右可以清洗汞到 $0.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 低于 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中对Ⅲ类水 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的限值要求.谢云欣等^[6]研究表明, 汞浓度超过 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 会产生较强记忆效应, 需要在线内标溶液含 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Au 进行消除, 为消除前一个样品的记忆效应清洗时间不能少于 3 min.用 5% HCl 溶液清洗, 大概需要 1 min 左右, 汞的信号值就可以达到空白水平.

2.3 稳定性试验

因为汞极易挥发, 非常不稳定, 平时其标准曲线都要求现用现配.本实验分别以 5% HNO_3 、5% HCl 和 5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 为基质配置标准系列.从表 1 中可以看出, 以 5% HNO_3 为基质的汞标准曲线, 除第 1 天外的相关系数都小于 0.999, 而以 5% HCl 和 5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 为基质的汞标准溶液, 相关系数都比较好, 至少在 1 个月内稳定在 0.9992—0.9999 之间.杨桂朋等^[7]也指出, 在酸化水样品中加入重铬酸钾或者金溶液可保持汞浓度至少 5 个月不变.可见, 用金固定汞形成金汞齐, 以及用盐酸和汞生成络合物后, 可以使汞标准溶液稳定保存至少 1 个月, 这样既省力又省时间, 避免了每天现配汞溶液的麻烦.仪器的检出限, 远低于《生活饮用水标准检验方法 金属指标》中要求的 ICP-MS 的最低检测质量浓度 $0.07\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此能满足水质中痕量汞的监测分析要求.

表 1 不同时期汞的线性回归方程

Table 1 The linear regression equation of mercury in different periods			
时间 Time	回归方程 Regression equation	相关系数 (<i>r</i>)	仪器检出限 Instrument detection limit/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
第 1 天(5% HNO_3)	$y = 0.0040x + 1.3573 \times 10^{-4}$	0.9997	0.006918
第 2 天(5% HNO_3)	$y = 0.0032x + 1.0859 \times 10^{-4}$	0.9987	0.002363
第 5 天(5% HNO_3)	$y = 0.0032x + 8.5024 \times 10^{-5}$	0.9935	0.002828
第 1 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0040x + 1.4094 \times 10^{-4}$	0.9997	0.009932
第 2 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0035x + 1.1575 \times 10^{-4}$	0.9999	0.001211
第 5 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0033x + 1.3898 \times 10^{-4}$	0.9998	0.005317
第 10 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0033x + 9.3932 \times 10^{-5}$	0.9995	0.00111
第 15 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0033x + 1.6594 \times 10^{-4}$	0.9999	0.005796
第 25 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0028x + 2.0469 \times 10^{-4}$	0.9999	0.008668
第 30 天(5% HNO_3 + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	$y = 0.0030x + 2.4959 \times 10^{-4}$	0.9997	0.002105
第 1 天(5% HCl)	$y = 0.0045x + 1.1083 \times 10^{-4}$	0.9997	0.002464
第 2 天(5% HCl)	$y = 0.0039x + 7.4234 \times 10^{-5}$	0.9999	0.001421
第 5 天(5% HCl)	$y = 0.0038x + 8.2128 \times 10^{-5}$	0.9997	0.001654
第 10 天(5% HCl)	$y = 0.0039x + 8.1758 \times 10^{-5}$	0.9997	0.008449
第 15 天(5% HCl)	$y = 0.0037x + 8.9456 \times 10^{-5}$	0.9999	0.002436
第 25 天(5% HCl)	$y = 0.0032x + 9.1035 \times 10^{-5}$	0.9992	0.001674
第 30 天(5% HCl)	$y = 0.0035x + 1.0261 \times 10^{-4}$	0.9998	0.005397

2.4 质控样品分析数据

以汞质控样 202037 为分析对象, 分别使用不同基质的汞标准溶液检测, 结果乘以稀释倍数见表 2.由表 2 可知, 以 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 为基质的汞标样分析, 测得结果均在标准值规定范围内, 而以 5% HCl 为基质的标样, 结果不全在标准值范围之内.而陈虹等^[8]研究表明, 低浓度汞标准溶液, 在 5%盐酸溶液(没有加任何其他稳定剂)条件下, 可稳定测试 3 周, 这些以后还需要更多的试验来研究论证.但总体来说, 以 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 为基质的汞标样分析检测水中汞元素, 精密度和准确度更好.

表 2 不同基质的汞标样测试结果
Table 2 Results of mercury samples of different substrates

时间 Time	检测浓度 Concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	稀释倍数 Diluted multiples	最终结果 Results/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
第 1 天(5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	1.073	10	10.73
第 5 天(5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	1.102	10	11.02
第 15 天(5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	1.074	10	10.74
第 25 天(5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	1.091	10	10.91
第 30 天(5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au)	1.077	10	10.77
第 1 天(5% HCl)	1.114	10	11.14
第 5 天(5% HCl)	0.980	10	9.80
第 15 天(5% HCl)	0.947	10	9.47
第 25 天(5% HCl)	0.983	10	9.83
第 30 天(5% HCl)	0.938	10	9.38

备注:GSBZ 50016-90 202037 汞 Hg 标准物质值为:11.9±1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

3 结论(Conclusion)

对汞的冲洗效果都比较不错, 其中 5% HCl 洗脱效果最好.以 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 为基质的汞标准溶液, 具有非常好的稳定性, 标准曲线相关系数也比较好, 均大于 0.999, 解决了平时汞标液现用现配的麻烦.所以综合比较, 用 5% HNO_3 +100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Au 配置汞溶液, 5% HCl 作为冲洗溶液, 选用¹⁸⁵Re 作为内标溶液, 质量数²⁰²Hg 分析水中汞, 准确度和精密密度都较好, 而且仪器检出限也能满足要求, 是检测水中汞的一种可行性方法.

参考文献(Reference)

[1] 于莉, 陈纯, 李贝, 等.总汞环境样品的前处理技术及分析方法研究进展[J].中国环境监测, 2014, 30(1):129-137.
YU L, CHEN C, LI B, et al. Research Progress on sample pretreatment and methods of total mercury determination[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(1):129-137(in Chinese).

[2] 舒凤, 张远志, 王宏磊, 等.ICP-MS 测定汞的记忆效应的研究[J].中国卫生检验杂志, 2016, 26(2):189-191.
SHU F, ZHANG Y Z, WANG H L, et al.Research on the memory effect of determining mercury by ICP-MS[J].Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(2):189-191(in Chinese).

[3] 甘志永, 沈宇宁, 李艳荣, 等.ICP-MS 法测定水中总汞的方法探究[J].环境科技, 2017, 30(3):56-58.
GAN Z Y, SHEN N N, LI Y R, et al. Research on determination of total mercury in water by ICP-MS[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 30(3):56-58(in Chinese).

[4] 战锡林, 葛璇, 孟鑫.ICP-MS 法测水中汞的记忆效应消除方法研究[J].环境科学与技术, 2019, 42(7):167-171.
ZHAN X L, GE X, MENG X. Study on eliminating mercury memory effect method for the mercury detection of ICP-MS in water[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(7):167-171(in Chinese).

[5] EPA Method 200.8.Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively coupled plasma-mass spectrometry[S]. Revision 5. 4, EMMC Version, 1994.

[6] 谢云欣, 李东雷, 左宇昕.ICP-MS 检测饮用水中汞的方法研究[J].生命科学仪器, 2009, 7(12):19-21.
XIE Y X, LI D L, ZUO Y X. Determination of mercury in drinking water by ICP-MS[J]. Life Science Instruments, 2009, 7(12):19-21(in Chinese).

[7] 杨桂朋, 张启华.水环境及水产品中汞的测定与形态分析进展[J].中国海洋大学学报, 2011, 41(11):67-80.
YANG G P, ZHANG Q H. Developments in the determination and speciation of mercury in aquatic environment an fishery products[J]. Periodical of Ocean University of China, 2011, 41(11):67-80(in Chinese).

[8] 陈虹, 韩勇, 孙玉芳, 等.原子荧光光谱法考察低浓度汞标准溶液有效保存期[J].化学试剂, 2008, 30(2):105-108.
CHEN H, HAN Y, SUN Y F, et al. Study on the useful life of low concentration mercury standard solution by atomic fluorescence spectrometry[J]. Chemical Reagent, 2008, 30(2):105-108(in Chinese).