



同位素稀释-GC-MS 法测定金枪鱼中的甲基汞

应用文摘

环境

作者

Giuseppe Centineo 和
J. Ignacio García Alonso

西班牙 Oviedo 大学物理与分析化学系

摘要

采用 GC-MS 电子轰击离子化开发了测定鱼样品中甲基汞的形态分析方法。该方法是基于添加 201Hg 的甲基汞的同位素稀释法。应用添加的甲基汞测定金枪鱼中的甲基汞，获得了很好的结果。



Agilent Technologies

前言

在各种汞的形态中，甲基汞是毒性最强的，原因是它在环境中的累积和持久特性。研究环境中的汞形态分析需要灵敏、专属和精确的分析方法。分析的第一步，即从样品基质分离甲基汞可能很麻烦。由于一些基质中分析物的回收是不固定的，故必须测定分离过程的回收率。这一般是采用标准加入技术，或最近采用的同位素稀释质谱（IDMS）技术完成的。

同位素稀释（ID）方法与更常见的校准策略相比，准确度和精密程度均很优异。ICP-MS 进行痕量元素形态分析已经广泛采用 ID，而且，最近在测试实验室用于常规技术 GC-MS。

实验部分

试剂

氯化甲基汞（96%）购自 Aldrich（Steinheim, Germany）。储备液是将该盐溶于由乙酸（Merck, Darmstadt, Germany）和甲醇（Merck）以 3:1 组成的混合液中制得。所有标准溶液均在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存，稀释的工作溶液每天分析前称重配置。乙酸和甲醇用于从土壤基质中萃取有机锡化合物。

2% (w/v) 的四乙基硼酸钠 (Galab, Geesthacht, Germany) 溶液用 0.1 M 氢氧化钠 (Merck) 当日配置。

将适当体积的 0.2 M 乙酸 (Merck) 和 0.2 M 乙酸钠 (Merck) 溶液混合得到 pH 5.3 的缓冲溶液。

标准加入溶液（富含 ^{201}Hg 的甲基汞）购自 ISC-Science 公司 (Oviedo, Spain)，用甲醇和乙酸的混合物 (3:1) 逐级稀释，并在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。表 1 是标准加入溶液中丁基锡形态的同位素组成和浓度。

表 1. 富含 ^{201}Hg 的单甲基汞的同位素组成（浓度%）和浓度（相应于 95% 置信区间的 uncertainty）

Hg-196	Hg-198	Hg-199	Hg-200
<0.01	0.043 (2)	0.109 (5)	0.890 (10)
Hg-201	Hg-202	Hg-204	
96.495 (29)	2.372 (22)	0.091 (5)	

浓度： $5.49 \pm 0.02\ \mu\text{g g}^{-1}$ （以 Hg 计）

更多的信息请访问 www.isc-science.com

仪器

GC/MS：采用安捷伦 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) 6890N 气相色谱仪进行色谱分析，配以分流/不分流进样口和 HP-5MS 毛细管色谱柱（交联的 5% 苯基甲基聚硅氧烷， $30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm id} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ）。该气相色谱仪配置了安捷伦 (Agilent Technologies) 5973 network MSD 质谱检测器（四极杆）。

氦气作为载气， $1.2\ \text{mL min}^{-1}$ 恒定流速。色谱柱初始温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min。以 $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的速率升温至最终温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用分流/不分流进样口的不分流模式进样。传送管和离子源温度分别为 280 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电子轰击离子化的电子能量为 $70\ \text{eV}$ 。甲基汞的同位素比测量基于分子离子，每个质量采用 10-ms 的滞留时间。

手动萃取采用固相微萃取（SPME）装置，支架组件和几支可更换的二乙烯基苯 / carboxen / 聚二甲基硅氧烷 (DVB/CAR/PDMS, $50\ \mu\text{m}/30\ \mu\text{m}$) 纤维购自 Supelco (Madrid, Spain)。

金枪鱼样品中甲基汞的萃取和衍生化

对于萃取，约 0.4 g 样品加入富含 ^{201}Hg 的甲基汞并与 15 mL 饱和氯化钠溶液和 100 μL 浓盐酸混合。该混合物在室温下机械震荡 5 小时。

3 mL 萃取物置于 SPME 玻璃样品瓶用 3 mL 乙酸/乙酸钠缓冲液调节为 pH 5.3; 加入 1 mL 四乙基硼酸钠, 立即用 PTFE 涂层的硅橡胶隔垫密封样品瓶。在室温下, SPME 针头穿过隔垫, 让纤维在溶液上方顶空位置暴露 15 min。用有 PTFE 涂层的搅拌磁子在恒定速度下强烈搅拌。最后, 将纤维抽回到针头中, 转移到 GC 进样口于 260 °C 进行热脱附 1 min。在顶空固相微萃取 (HS-SPME) 过程中, 通过将样品瓶浸入水浴中来控制温度。

结果与讨论

GC-MS 测定同位素比

虽然采用 ICP-MS 很容易测得元素的同位素比, 但在 GC/MS 中, 分子离子的同位素组成不同于天然的元素, 原因是结合到金属上的有机基团由于存在 ^{13}C 而有不同的贡献。 ^{13}C 对观察到的 $m+1$ 离子的贡献可以通过公式 1 以简单直观的方法计算:

$$I_{m+1} = I_m \cdot n x_{13\text{C}} \quad (1)$$

式中 $x_{13\text{C}}$ 是 ^{13}C 相对于 ^{12}C 的丰度, n 是分子离子中的 C 原子数, I 是 m 和 $m+1$ 的离子强度。测得的信号强度通过监测 5 个分子簇来进行校正, 这 5 个分子簇相应于 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 和 ^{202}Hg 同位素, 以考虑 ^{13}C 对 $m+1$ 的贡献。所用的强度(I)校正公式是:

$$^{198}\text{Hg} = 198I \quad (2)$$

$$^{199}\text{Hg} = 199I - x(^{198}\text{Hg}) \quad (3)$$

$$^{200}\text{Hg} = 200I - x(^{199}\text{Hg}) \quad (4)$$

$$^{201}\text{Hg} = 201I - x(^{200}\text{Hg}) \quad (5)$$

$$^{202}\text{Hg} = 202I - x(^{201}\text{Hg}) \quad (6)$$

式中 x 是贡献因子 $m+1$ 。表 2 给出了 GC-MS 测定甲基汞所选的分子簇和贡献因子 x 。

表 2. 甲基汞的监测质量和贡献因子

相应的汞同位素	为 SIMmode (MeEtHg ⁺) 选定的 m/z
198	242
199	243
200	244
201	245
202	246

$$X(m+1) = 0.034$$

参考样品的分析

采用建议的 ID 方法测定了参考物质 BCR 464 (金枪鱼) 中的甲基汞。对每个标准参考物质进行三次独立的添加实验, 每个样品进样三次用 GC-MS 分析。表 3 列出了 GC-MS 测定参考物质得到的总结果。

表 3. 使用 202/201 同位素比定量测定的参考物质 BCR 464 中的甲基汞

重复测定	甲基汞
1	5.09 ± 0.06
2	5.02 ± 0.09
3	5.04 ± 0.05
平均	5.05 ± 0.04
RSD (%)	0.71
真实值	5.12 ± 0.16

认证的标准参考物质 BCR 464 中的测得的甲基汞浓度值显示, 测得值和认证值完全吻合。

结论

发展了测定鱼样品中甲基汞的精确又准确的方法。一次进样可以快速计算样品中的甲基汞浓度。无需耗时的校准、标准加入或回收率校正过程。该方法校正了甲基汞形态分析中所有可能的误差, 提供了低的检测限, 而且未经培训的人就可以快速简单地使用。

更多信息

要了解有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料所包含的错误，或与设备、性能或使用该材料相关的事故或所造成的损害概不负责。

本出版物所含信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2008
2008年9月18日中国印刷
5989-9725CHCN



Agilent Technologies