

PTV大体积进样-气相色谱(GC-ECD)测定水中的烷基汞

颜伟贤

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词:

气相色谱; PTV; ULBON HTHG-PW15; 环境水; ECD

引言

含汞的物质一般都有较强的毒性,但毒性差别很大,烷基汞会给人带来很大的伤害,烷基汞比无机汞的毒性更大。水体汞污染来源多为汞的开采冶炼、氯碱、化工、仪表、颜料等工业企业排出的废水及含汞农药的使用。水中胶体颗粒、悬浮物、泥土颗粒、浮游生物等能吸附汞,而后通过重力作用沉降进入底泥,底泥中的汞在微生物的作用下可转变为甲基汞或二甲基汞,甲基汞能溶于水,又可从底泥返回水中。因此,无论汞或甲基汞污染的水体均可造成危害。^[1]

由于有机汞在水体中的存在量很低,通常小于ng/L。测定水体中有机汞最大的困难在于必须进行有效的浓缩以满足测定要求。文献报道已有预富集方法有采用甲苯萃取,但因汞含量极低,浓缩无法达到测定需求。本方法采用巯基棉进行预浓缩,有效提取水中有机汞。在方法方面,采用赛默飞PTV进样口大体积进样模式进样,最终达到有机汞的痕量检测,同时采用烷基汞专用色谱柱,能有效改善峰形。

GB/T14204-93,《水质烷基汞的测定》中1L水样浓缩至1ml的检出限10ug/L,依据本法进样量为20ul时可提高检出限至1.0ug/L,进一步加大进样量可进一步提升灵敏度,本法最大允许250ul进样量。

方法摘要

于100mL水样调节pH,采用巯基棉管过滤,通过HCl-NaCl水溶液解析,经过分离出有机相进气相色谱分析。

试剂及耗材

Trace 1310 GC-ECD气相色谱仪

气相色谱柱: HTHG-PW15, 15m×0.53mm (SHINWA Chemical) PTV烧结衬管 (PN:45352060)

试剂: 甲基汞, 乙基汞, 甲苯(色谱纯), 盐酸(优级纯), 硫酸铜(分析纯), 氯化钠(分析纯), 水(超纯)

解析液 (2 mol/L NaCl + 1 mol/L HCl): 称量11.69 g NaCl用100 mL 1 mol/L HCl 溶解)

25%硫酸铜溶液: 称取50.0 g CuSO₄·5H₂O 溶于200 mL

无水硫酸钠: 分析纯, 使用前在300 °C马弗炉中处理4 h。

二氯化汞柱处理液: 称量0.1g二氯化汞, 在100 mL容量瓶用甲苯溶解, 稀释至标线, 此溶液为二氯化汞饱和溶液。

样品的前处理

样品的制备

取水样1.0 L置于塑料桶中, 用2mol/L 盐酸溶液酸化至pH<1, 加入10g硫酸铜充分混匀后, 调pH=3~4, 静置, 用快速滤纸过滤, 收集滤液。分别量取两份经预处理的样品滤液1L转移到2L分液漏斗中, 接巯基棉管。让水样流速保持在20~25 mL/min, 待吸附完毕, 用洗耳球压出吸附管内残存的水滴, 然后加入3mL解析液, 将巯基棉管上吸附的烷基汞解析到

10mL 具塞离心管中(用洗耳球压出最后一滴解析液), 向试管中加入1.0mL甲苯, 加塞, 震荡萃取1min, 静置分层, 离心分离。用离心机2500r/min, 离心3~5min, 离心分离有机相与盐酸解析液, 取有机相进行色谱测定。分析过程中同时做双空白试验和基体加标试验。

气相色谱条件

载气: 氮气 (99.999%), 恒流模式, 8 mL/min。

柱温: 95℃ (1 min), 20 °C/min升到160℃ (10 min)

进样量: 20 μL, 不分流进样, 不分流时间1min.。

检测器温度: 230 °C

尾吹气流量: 15 mL/min

PTV进样口条件

初温: 90℃

进样模式: 大体积进样

不分流时间: 1min, 1min后开启分流, 分流流量48ml/min

恒定隔垫吹扫: 5ml/min

PTV程序温度条件如下:

进样阶段: 时间: 0.05min, 流量: 10ml/min

气化阶段: 升温速率: 14.5℃/s升至105℃, 时间0.05min, 流量50ml/min

转移阶段: 升温速率: 2.5℃/s升至210℃, 时间1min

清洗阶段: 升温速率: 14.5℃/s升至230℃, 时间1min, 流量70ml/min

结果与讨论

PTV进样口原理介绍

程序升温汽化 (PTV) 进样就是将液体或气体样品注射入处于低温的进样口衬管内, 然后按设定程序升高进样口温度。实际上, PTV进样是把分流-不分流进样和冷柱上进样结合为一体, 充分发挥了各种进样口的长处, 克服了一些缺点。其适应性更强, 灵活性更好, 所以被认为是最为通用的进样系统。其特点是:

- ①消除了注射器针头的样品歧视。这与冷柱上进样类似
- ②不需要特殊注射器。这比冷柱上进样优越
- ③可以实现大体积进样 (LVI)
- ④抑制了进样口歧视 (即分流歧视)
- ⑤可除去溶剂和低沸点组分, 实现样品浓缩
- ⑥不挥发物可滞留在衬管中, 保护了色谱柱

⑦可低温捕集气体样品, 便于同阀进样或顶空进样技术结合

⑧有多种操作模式, 即分流模式、不分流模式和溶剂消除模式

⑨分析重现性接近于冷柱上进样

PTV 不分流模式

在此模式下, 可通过将初始温度保持在低于溶剂沸点的水平, 使样品在低温条件下进样到衬管中。样品将会加热至程序的气化温度然后转移到毛细管色谱柱中。终止温度应该适合最高沸点的气化组份。

不分流进样允许整个样品进入色谱柱。分流管路将会在进样和样品转移到色谱柱期间关闭。一旦完成转移, 分流管路将会重新打开, 以冲洗汽化室内任何遗留的样品蒸气。气化样品从进样器转移到色谱柱所需的时间即不分流时间。在不分流时期结束时, 分流阀将会重新打开, 分流流量将会冲洗进样器中任何遗留的样品蒸气。

隔垫吹扫恒流可在整个分析中持续冲洗隔垫, 从而减少来自样品分析物的污染。

图 118. PTV 不分流模式框图

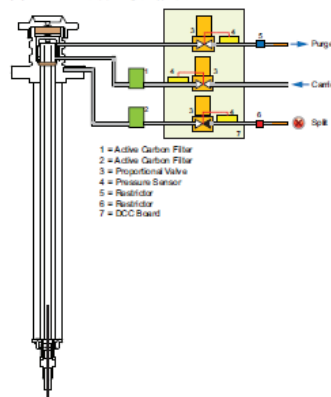


图1 PTV不分流模式原理图解

PTV大体积进样技术特点

PTV进样体积可高达250μL, 溶剂放空过程能大量减少大体积进样时溶剂对化合物分离度及灵敏度的影响。具备以下两个特点。同时赛默飞PTV进样口不需要任何冷媒辅助, 通过大功率风扇即可进行快速的降温, 操作更简单和安全, 同时可实现最大870℃/min的升温速率, 分析效率更高。

1) 显著提高检测灵敏度

PTV最大进样体积为250μL, 能显著提高检测灵敏度。如图2, 3和4所示, 同等浓度在不同进样口和不同进样量之间灵敏度的对比。进样量为1ul时, 在分流/不分流进样口和PTV进样口目标物几乎无响应, 当在PTV进样口把进样量提升至20ul时, 响应显著提高。充分表明增加进样量可以显著提高检测灵敏度。

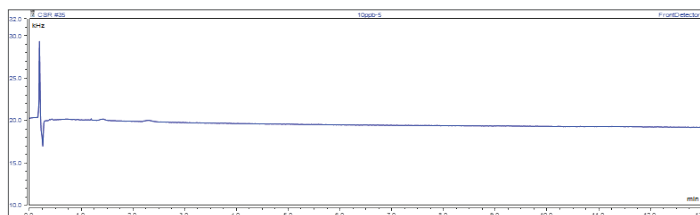


图2 10ug/L标样SSL进样口1ul进样体积结果

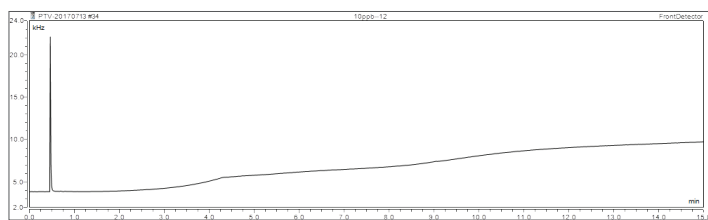


图3 10ug/L标样PTV进样口1ul进样体积结果

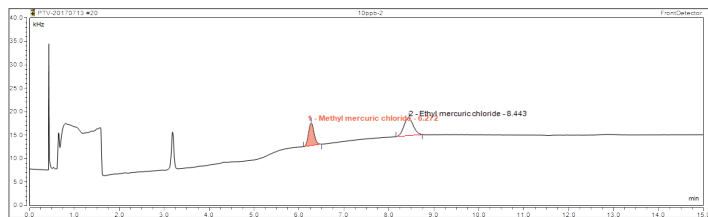


图4 10ug/L标样PTV进样口20ul进样体积结果

2) 降低大体积进样时溶剂效应

如图4, 图5所示, 大体积进样时带入大量溶剂, PTV进样口的溶剂放空过程能显著降低进入分析柱的溶剂量, 避免分析柱中大量溶剂引起峰形变差及降低灵敏度。

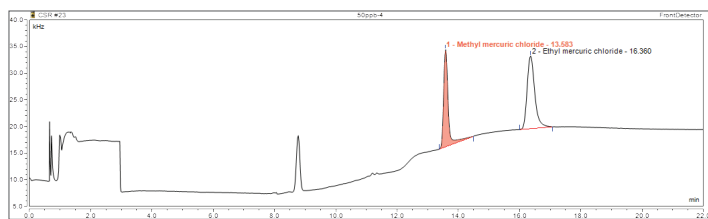


图4 50ug/L标样分流/不分流进样口, 进样量20ul

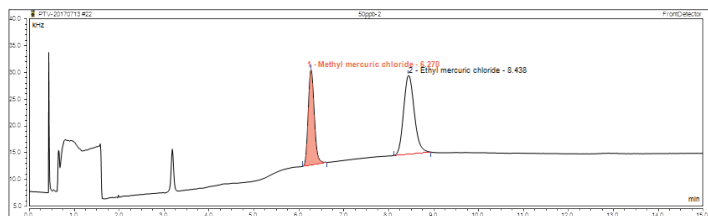


图5 50ug/L标样PTV进样口, 进样量20ul

色谱条件及PTV进样口条件的优化

1.柱温条件优化

当使用恒温160℃条件时, 可见结果存在明显的溢出现象, 降低柱箱初温可有效避免此现象。

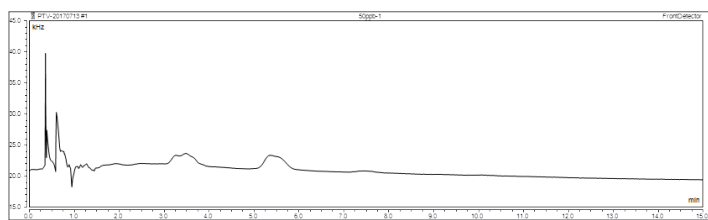


图4 50ug/L标样, 恒温160℃

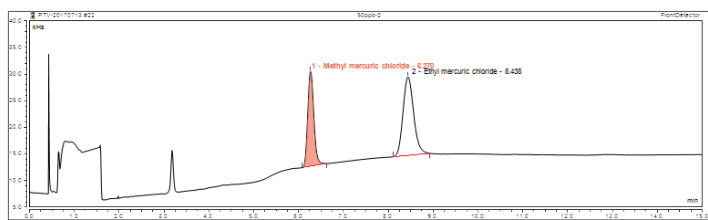


图5 50ug/L标样, 初温95℃, 保持1min, 20℃/min升至160℃, 保持10min

2. PTV进样口条件优化

黑色部分结果在气化阶段的保持时间是0.2min, 蓝色部分结果在气化阶段的保持时间是0.05min, 从对比结果可见, 气化阶段的保持时间从0.2min缩短至0.05min可显著减少目标化合物的损失量, 显著提高灵敏度。

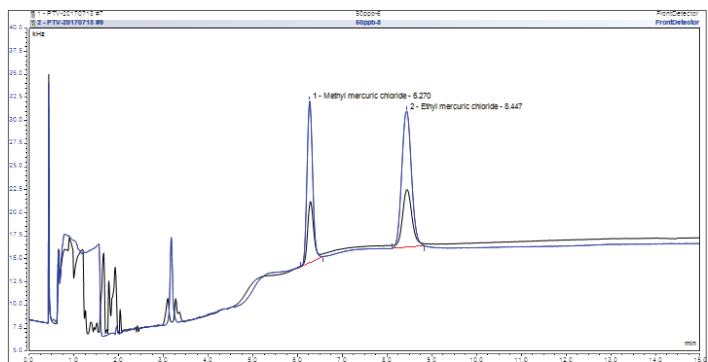


图6 不同气化阶段的保持时间结果对比



图7 PTV进样口条件设定界面

线性、重复性及检出限

配制浓度分别为: 2.0、5.0、10.0、20.0、40.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的校准溶液, 采用上述方法分别进样分析, 考察各组分在 5.0-50.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的线性。实验结果表明两种有机汞在 2.0-50.0 $\mu\text{g/L}$ 线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.996 (见表3)。对 10 $\mu\text{g/L}$ 浓度水平的平行测定 6 次, RSD 值在 2.5-3.1%, 符合稳定性要求。同时以三倍信噪比计算检出限, 计算仪器检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$ (见表1)。

表1 线性、检出限及重复性 (RSD, n=6)

序号	化合物	线性方程	R ²	仪器检出限 μg/L	RSD /%
1	氯化甲基汞	$Y=0.0089+0.0333*X$	0.99650	1.0	2.45
2	氯化乙基汞	$Y=-0.1068+0.0544*X$	0.99752	1.0	3.02

实际样品测试结果

采用上述方法条件测定了不同区域的水质样品，未检出有机汞，如下图为某地样品检测色谱图。

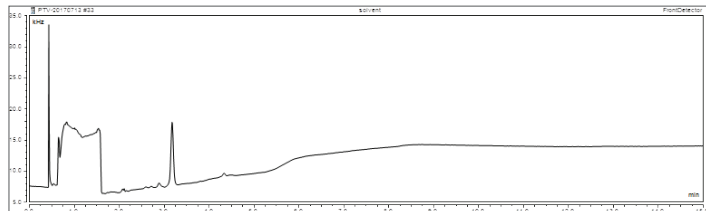


图3 某地水样色谱图

总结

本方法采用赛默飞世尔科技PTV进样口大体积进样技术测定水中有机汞，采用气相色谱(GC-ECD)，选择有效色谱柱，获得更优峰形及灵敏度。检测结果表明，本方法对有机汞的测定具有灵敏度高、重复性好、线性良好和结果可靠等优点，完全满足饮用水中有机汞的检测需要。

参考文献

- [1] 张继蓉, 印成, 周金元. 毛细管柱气相色谱法测定城市污水中烷基汞^[J]. 广州化工, 2015, 12: 132-134.
- [2] 厉昌海, 徐美芬, 林隆海, 色谱柱选择和参数设定对于烷基汞分析影响的研究
- [3] GB/T14204-93, <<水质 烷基汞的测定>>^[S].



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC