

电感耦合等离子体质谱测定法中汞元素记忆效应与稳定性研究

李耀磊^{1,2}, 金红宇², 韩笑^{1*}, 马双成² (1. 北华大学药学院, 吉林 吉林 132013; 2. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要:目的 探究电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定汞元素时加金与不加金对记忆效应和稳定性的影响,以及考察加金量。方法 采用ICP-MS测定溶液中汞元素的量。射频功率为1 550 W,载气(高纯氦气)流速为1.05 L·min⁻¹,等离子气体流速为15.0 L·min⁻¹,蠕动泵转速0.2 r·s⁻¹,采样深度8 mm,积分时间为0.1 s。结果 汞溶液质量浓度在0.4 ng·mL⁻¹时开始形成较明显的记忆效应;汞溶液在不加任何稳定剂的情况下常温放置超过2 h后逐渐不稳定,相对标准偏差(RSD)逐渐变大,而加入金元素后在48 h内较为稳定,RSD在5%以内;金汞比为2:1时就能够降低记忆效应,同时很好的保证其稳定性;汞元素标准溶液单独制备与其他元素混合制备并无区别。结论 本实验对汞元素检测分析具有参考作用,为相关检测标准方法的修订和提高提供了技术支持。

关键词:汞;稳定性;金;记忆效应;电感耦合等离子体质谱

doi:10.11669/cpj.2019.01.011 中图分类号:R917 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2019)01-0053-05

Determination of the Memory Effect and Stability of Mercury by ICP-MS

LI Yao-lei^{1,2}, JIN Hong-yu², HAN Xiao^{1*}, MA Shuang-cheng² (1. College of Pharmacy, Beihua University, Jilin 132013, China; 2. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

ABSTRACT; OBJECTIVE To investigate the effect of adding gold when determining the memory effect and stability of mercury by ICP-MS, and determine the appropriate amount of gold. **METHODS** ICP-MS method was used to determine the amount of mercury in the solution. The RF power was 1 550 W, flow rate of carrier gas was 1.05 L·min⁻¹, plasma gas flow rate was 15.0 L·min⁻¹, peristaltic pump speed was 0.2 r·s⁻¹, and sampling depth was 8 mm. The integration time was 0.1 s. **RESULTS** Mercury solution began to demonstrate obvious memory effect at the concentration of 0.4 ng·mL⁻¹. It gradually became unstable and the coefficient of variation gradually increased after being placed at room temperature for more than 2 h in the absence of stabilizer. After adding gold, the mercury solution was stable within 48 h, and the coefficient of variation was within 5%. When the ratio of gold to mercury was 2:1, the memory effect of mercury was decreased, and its stability was well guaranteed. There was no difference when the mercury standard solution was prepared with or without other elements. **CONCLUSION** This study plays a reference role in the detection and analysis of mercury and provides technical support for the revision and improvement of relevant detection methods.

KEY WORDS: mercury; stability; gold; memory effect; ICP-MS

汞是自然生成的对人体有害元素,常见于空气、水和土壤中,其位于元素周期表第80位,是常温常压下唯一以液态存在的金属,熔点-38.87℃,沸点356.6℃,密度13.59 g·cm⁻³[1]。随着环境的不断改变,汞残留污染越来越严重,需要结合检测方法在多个领域进行控制[2-4]。目前,汞元素检测方法多种多样,其单元素总量测定时,通常进行常压或者微波消解,主要应用到的检测方法有分光光度法、冷原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱、电感耦合等离子体质谱法等[5-9];随着研究需求的不同,汞形态的测定技术也在发展,常用的方

法有液相色谱-电感耦合等离子体质谱(LC-ICP-MS)法[10]、液相色谱-原子荧光光谱(LC-AFS)法[11]、气相色谱-质谱(GC-MS)法[12]等。另外,随着检测技术的发展,固体测汞仪应用越来越广泛,其固体进样技术弥补了液体进样技术的缺陷,拥有快速、操作简便、无损等特点[1]。众多检测方法中,电感耦合等离子体质谱法以其检出限低、线性范围宽、多元素同时分析等优势成为主要的检测方法,弥补了部分标准方法在灵敏度、精密度、准确度等方面不能满足痕量分析要求的缺陷。

汞蒸汽压较低,在常温下即可蒸发,故在敞口测

基金项目:国家十二五“重大新药创制”课题“中药质量安全检测和风险控制技术平台”资助(2014ZX09304307-002)

作者简介:李耀磊,男,硕士,实习研究员 研究方向:中药及天然药物外源性有害残留物质分析 *通讯作者:韩笑,女,博士,副教授
研究方向:药物分析 Tel:(0432)64608281 E-mail:hanxiaorumeng@126.com

定汞溶液时,其挥发性会造成测定结果有一定的误差^[13];同时,汞元素具有较强吸附性,采用 ICP-MS 时,泵管、进样管、雾化室、炬管和采样锥等会造成汞元素的吸附,称之为记忆效应,随着测定浓度升高,其记忆效应越来越明显^[14]。汞可以与众多金属形成汞齐,不同的汞齐表现出不同的物理和化学性质,如金元素能与汞元素形成金汞齐,增加汞元素的溶解性,所以,较多的分析工作者使用金元素作为汞的稳定剂来减小汞记忆效应^[15-17];除了加金之外,还有加入磷酸氢二钠、KBr、Na₂S、DTT、EDTA、ME、L-半胱氨酸等^[18-20],与汞形成非极性化合物。在采用 ICP-MS 实际进行检测时,也有研究者不加稳定剂直接测定^[13,21];《中国药典》2015 年版通则 2321 法项下规定汞标准溶液与铅、镉、砷、铜标准溶液分别制备,并且只在供试品溶液中加入金元素^[22]。由此可见,在针对汞元素具体检测过程中,涉及的操作方法并不一致。

本实验采用 ICP-MS,系统的研究了汞溶液自身稳定性及加入稳定剂后的稳定性,同时考察了加入金元素的量及对照品配制方法的问题,对汞元素相关检验具有参考意义,并为提高 ICP-MS 成为汞元素分析标准方法提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:电感耦合等离子质谱仪(安捷伦 7700X);Milli-Q 超纯水处理系统;实验所用器皿均用 30% 硝酸浸泡 24 h 以上,用去离子水淋洗干净,晾干备用。

试剂:色谱级硝酸(Fisher Scientific 公司),去离子水;Pb、Cd、As、Hg、Cu、Au 单元素标准溶液(中国计量科学研究院);Pb、Cd、As、Hg、Cu 标准溶液质量浓度均为 1 000 μg · mL⁻¹,Au 标准溶液质量浓度为 100 μg · mL⁻¹;调谐溶液为 Li、Y、Ce、Ti、Co 的混合标准溶液(Agilent 公司,质量浓度为 10 μg · mL⁻¹);内标溶液为 100 μg · mL⁻¹的 Li、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi 混合内标溶液(Agilent 公司,批号 5188-6525),稀释 100 倍使用。高纯氩气(北京诚维信科技发展公司)。

1.2 方法

1.2.1 质谱条件 射频功率为 1 550 W,载气(高纯氩气)流速为 1.05 L · min⁻¹,等离子气体流速为 15.0 L · min⁻¹,蠕动泵转速 0.2 r · s⁻¹,雾化室温度为 2 °C,辅助气流量为 0.8 L · min⁻¹;He 气流量为

5 mL · min⁻¹;数据采样模式:跳峰采集模式;采样深度为 10 mm;重复次数为 3 次;描次数为 100 次。选取同位素为⁶³Cu、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰²Hg 和²⁰⁸Pb,其中⁶³Cu、⁷⁵As 以⁷²Ge 作为内标,¹¹⁴Cd 以¹¹⁵In 作为内标,²⁰²Hg、²⁰⁸Pb 以²⁰⁹Bi 作为内标。

1.2.2 样品测定 按设定好的仪器条件进行分析。

2 结果与分析

2.1 硝酸浓度的选择

采用 ICP-MS 进行元素分析时,通常使用较多的溶解介质为具有强氧化性的硝酸,其不易形成多原子,而且溶解性较好。在使用过程中,一般采用 2% (V/V) 至 10% (V/V) 硝酸浓度。为了考察不同浓度硝酸的背景干扰,分别配制 0%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、8%、10%、15% 硝酸浓度,分别依次进样,同时采集铅、镉、砷、汞、铜元素的 CPS 计数。实验结果发现,不同浓度的硝酸中 5 种元素 CPS 计数差别并不大,考虑到高浓度硝酸会腐蚀采样锥及截取锥,同时为保证金属元素能够很好地溶解和被冲洗,本实验采用 5% 硝酸作为溶液介质。

2.2 汞记忆效应浓度考察

用 5% 硝酸分别配制 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1 ng · mL⁻¹ 的汞溶液,按从低到高进样,每次完成汞溶液及下一针空白溶液进样后,先将仪器冲洗至空白稳定状态,采集空白溶液残留的汞元素 CPS 计数。随着汞溶液浓度的升高,其残留的汞 CPS 计数在质量浓度为 0.4 ng · mL⁻¹ 时开始有明显的增加,故采用 ICP-MS 汞质量浓度达到 0.4 ng · mL⁻¹ 时,出现明显记忆效应。见图 1。

2.3 汞溶液稳定性考察

本实验采用低、中、高 3 个水平浓度点来考察汞溶液自身稳定性。精密量取汞标准溶液,用 5%

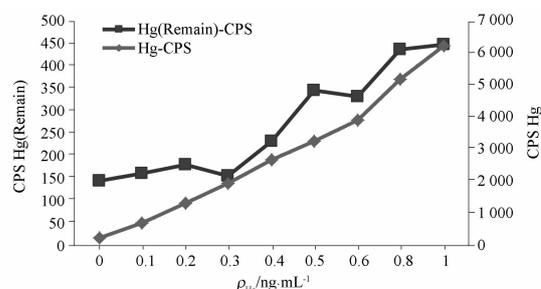


图 1 汞最低残留浓度考察

Fig. 1 Investigation of minimum residual concentration of mercury

硝酸溶液分别配制成 2、4、10 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 3 个浓度点, 每个浓度点配制 2 份溶液, 其中一份加入金溶液, 加入质量浓度为 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。将配制好的系列溶液分别于 0、2、5、10、24、36、48 h 进行测定(溶液在常温下放置), 采集 CPS 计数, 结果见图 2, 并计算每个时间点采集的计数与此时间之前采集的计数之间的 RSD(图 3)。由图 3 看出, 在 48 h 内 3 个浓度点 RSD 变化趋势呈现分化, 其中加金元素的溶液变化较小, RSD 基本在 5% 以内; 而不加金元素的溶液 RSD 随着时间增加而逐渐变大, 汞 CPS 计数逐渐减小, 而且低浓度时变化更大。由此可知, 汞溶液在不加任何稳定剂的情况下常温放置超过 2 h 后逐渐不稳定, 而加入稳定剂后明显稳定性增加。

2.4 金加入量考察

由稳定性实验可知, 维持汞溶液稳定需加入金元素, 而且金汞齐有助于增加汞溶解性, 减少进样管路吸附, 降低记忆效应。为了考察金加入量, 本实验设计了 4 个水平浓度的汞溶液, 分别为 1、5、10、20 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 每个水平浓度溶液按不同金汞比加入金元素, 金汞比分别为 0.25:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1。将配制好的系列溶液进行测定, 采集 CPS

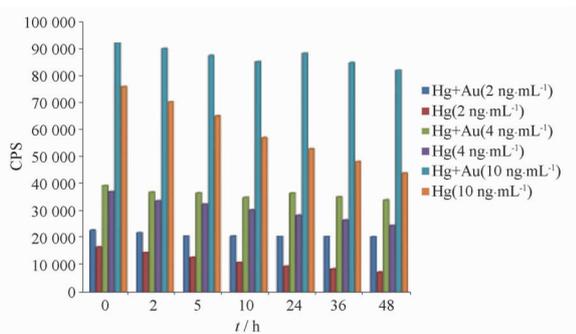


图 2 汞溶液 CPS 计数结果

Fig. 2 CPS of mercury solution

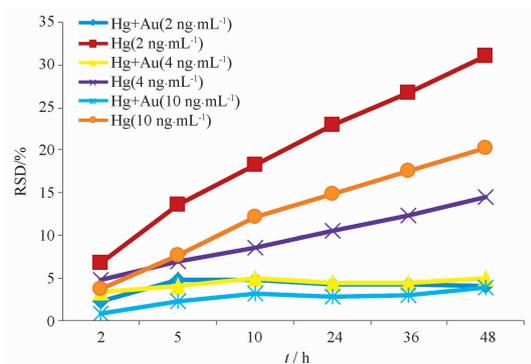


图 3 汞溶液 48 h 内相对标准偏差

Fig. 3 RSD of mercury solution within 48 h

计数。实验结果见图 4, 由结果可以看出, 4 个浓度水平的汞溶液金汞比在 2:1 时, CPS 计数最高, 记忆效应相对较小; 金汞比在达到 2:1 到 5:1 之间时, 其 CPS 变化较小, 减小记忆效应的结果基本稳定。汞与金形成汞齐, 原则上是金浓度越大, 形成汞齐越稳定, 但是 Shu 等^[15]发现, 金溶液浓度过大时, 形成的金汞齐进样时难以在等离子体中离子化, 造成汞回收率偏低, 所以汞加入浓度应保持适度。ICP-MS 测汞时, 最高浓度一般在 5 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右, 参考文献 [16-18] 中测汞加金的相关研究, 结合经济成本等因素, 本实验确定加金比例为金汞比 2:1, 在此加入量下, 能够很好地降低记忆效应。

2.5 单标与混标配制区别考察

由于 ICP-MS 可同时进行多元素分析, 其对对照品的配制方法也不尽一致, 多数分析工作者一般都将汞元素和其他元素一起配制成混合标准品^[7,22], 也有标准规定将汞元素与其他元素分开配制^[23]。针对此种现象, 本实验分别配制了相同浓度的汞标准溶液和铅、镉、砷、汞、铜混合标准溶液, 考察两种配制方法的区别。实验结果发现, 两种配制方法对汞元素测定结果并无影响(图 5)。为了简化实验操作步骤, 节省人力物力和时间, 针对多元素分析时, 汞可与其他元素配制成混合标准溶液。

3 讨论

3.1 汞检测标准探讨

目前, 重金属的污染水平和变化趋势在逐渐上升, 为得到较为准确的污染评价结果, 痕量分析及超痕量分析的具体方法及评价体系需更加合理, 且有针对性。由于电感耦合等离子体质谱法在元素分析方面具有较强的优势, 特别是具有碰撞反应池的仪器, 能够很好地消除其他元素干扰, 所以现阶段各检验标准收载此法的较多, 但是其具体检测方法不尽一致。《中国药典》自 2005 年版开始收载电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 2010 年版规定了详细的操作标准, 此标准已执行多年, 2015 年版通则 2321 法项下规定汞标准溶液与铅、镉、砷、铜标准溶液分别制备, 使用的硝酸介质浓度为 10%, 并且只在供试品溶液中加入金元素; 《香港中药材标准》中规定采用 ICP-MS 时, 汞标准溶液与铅、镉、砷制备成混合标准溶液, 使用的硝酸介质浓度为 5%, 金溶液分别在对照品与样品中加入; 其他检测方法中存在汞标准溶液浓度过高问题, 超过了 ICP-MS 的一般

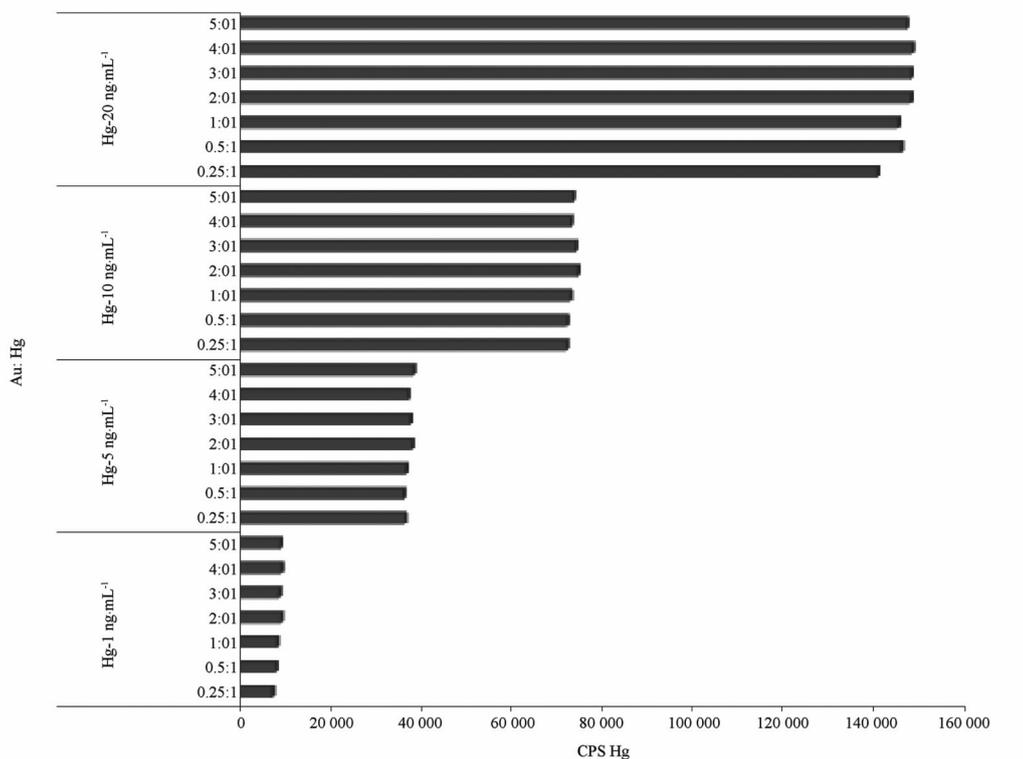


图4 金加入量考察

Fig. 4 Effect of the amount of gold on the CPS of mercury

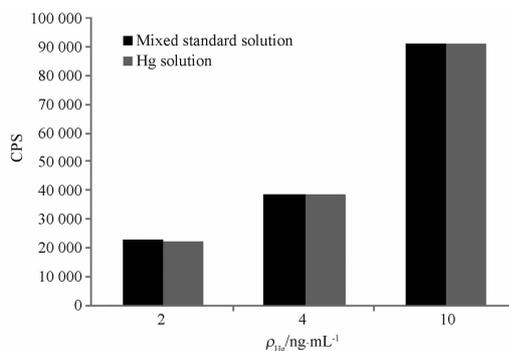


图5 汞标准溶液制备方法考察

Fig. 5 Effect of preparation method of mercury standard solution

检测浓度。针对上述检测方法不一致而存在的诸多问题,结合本文研究结果,建议《中国药典》对 ICP-MS 进行必要的修订,以保证检测方法的合理性和适用性。

3.2 汞元素检测过程中相关建议

样品的前处理是汞元素分析工作中的一个重要部分,在采用 ICP-MS 对汞和其他痕量有害元素进行残留分析时,首先应将样品中的有机物消解破坏,完全转溶于水或者稀酸的过程,这样将样品转为溶液的形式,满足了上机分析的进样要求,而且待测汞

元素可能在样品中以甲基汞、乙基汞、苯基汞等不同的形态、价态方式存在,测定总汞时,需将不同的有机态、络合态、不同价态的形式转化为同一种无机态,同时减小复杂基质干扰,以保证测定结果的准确。消解破坏后,如需进行赶酸操作,其温度应在 130 °C 以下,赶至红棕色酸雾气体消失即可,避免因温度过高或者加热时间过长造成汞挥发,影响测定结果。

采用 ICP-MS 测汞时,为了减小记忆效应,汞浓度一般不超过 5 ng · mL⁻¹。日常检测过程中,如在较短时间内(不超过 2 h)测定汞或者浓度小于 1 ng · mL⁻¹时,可选择加入金溶液,因为此种情况下汞的记忆效应较小,产生的影响在可接受范围内;如果需长时间进样,可根据所检测汞的浓度,选择加入金汞比为 2:1 的金溶液浓度,以保证在测定过程中汞溶液是稳定的,而且在测定完毕应进行充分冲洗,尽量减少汞在仪器系统中的残留污染。另外,样品测定过程中,每隔一定数量的样品测定后,应重复测定标准品溶液,以便确认系统的稳定性。

4 结论

本实验采用 ICP-MS 对汞溶液的自身稳定性进

行了考察,汞元素在不加稳定剂长时间放置时自身稳定性较差;同时考察了金元素的加入量,结果表明,加入金汞比为2:1的金溶液后就能够很好的保证其稳定性,并且能够降低记忆效应;在日常检验中,为方便检验,汞元素可与其他元素配制成混合标准溶液。本实验对汞元素检测分析具有参考意义,为相关检测标准方法的修订和提高提供了技术支持。

REFERENCES

- [1] ZHOU Y, JIA H X, ZHENG F E, *et al.* Direct determination of total mercury in food by mercury analyzer[J]. *Chin J Inorg Anal Chem*(中国无机分析化学), 2015, 5(3):5-7.
- [2] MA S C, JIN H Y, LIU L N, *et al.* Control of exogenous harmful residues in traditional Chinese medicines[J]. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2015, 50(2):99-103.
- [3] FAN X, PANG F, ZHANG J D, *et al.* The study on rapid method for determination of mercury seafoods[J]. *J Inspec Quarant*(检验检疫学刊), 2011, 21(1):24-32.
- [4] ZHAO P, WU J, SHI L G, *et al.* Application of measurement standard of mercury in food testing[J]. *Grain Pro*(粮食加工), 2011, 36(4):85-88.
- [5] TANG X P, SUN X G, LIU Y, *et al.* Research advances in analysis of mercury in textiles[J]. *China Textile Leader*(纺织导报), 2013, 840(11):80-82.
- [6] ZHANG W N, LI C L, LI Y H, *et al.* Determination of mercury and arsenic in traditional Chinese medicine by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry with bomb digestion[J]. *Chem Anal Met*(化学分析计量), 2017, 26(5):28-31.
- [7] ZUO T T, LI Y L, CHEN P, *et al.* Determination and preliminary risk assessment of heavy metals and harmful elements in American ginseng, the fruit of Chinese wolfberry and hawthorn[J]. *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2016, 36(11):2016-2021.
- [8] CHEN J, QIAO F, JIN H Y, *et al.* Evaluation of the uncertainty for the determination of heavy metals in Strychni Semen by ICP-MS[J]. *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2013, 33(12):2176-2179.
- [9] ZHANG S X, WEI S Q, YU Y H. Determination of arsenic and mercury in vegetables by double channel atomic fluorescence spectrometer [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*(中国无机分析化学), 2015, 5(1):4-6.
- [10] LIU L P, LV C, WANG Y. Investigation of mercury speciation analysis in aquatic products by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Instr Anal* (分析测试学报), 2010, 29(8):767-771.
- [11] MAO H, QIN D Y, GONG L T. Determination of methylmercury, ethylmercury and inorganic mercury in fish by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chin J Heal Lab Technol* (中国卫生检验杂志), 2010, 20(10):2439-2442.
- [12] ZONG W L. Determination of methylmercury in grilled fish fillets by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Life Sci Instrum* (生命科学仪器), 2014, 12(4):45-48.
- [13] PENG L, ZHANG M. Mercury detection in plant sample by low-temperature exposure dissolution-ICP-MS [J]. *J Anhui Ag Ti Sci* (安徽农业科学), 2016, 44(12):96-138.
- [14] SHU F, ZHANG Y Z, WANG H L, *et al.* Research on the memory effect of determination mercury by ICP-MS [J]. *Chin J Heal Lab Technol* (中国卫生检验杂志), 2016, 26(2):189-191.
- [15] YANG J, WANG Z T, YANG D J. Progress in method of determination of total mercury in foods [J]. *Chin J Food Hygiene* (中国食品卫生杂志), 2008, 20(4):346-351.
- [16] XU P, CHEN M X, MOU R X, *et al.* Determination of nine trace elements in plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry in mixed mode [J]. *J Instr Anal* (分析测试学报), 2011, 30(10):1138-1142.
- [17] TANG J, ZHANG Z Y, CHEN S J, *et al.* Accuracy in detecting trace mercury, cadmium, lead and arsenic in various kinds of food using ICP-MS assisted by microwave digestion [J]. *Chin J Public Health Eng* (中国卫生工程学), 2014, 13(5):407-413.
- [18] LI Y F, CHEN H Y, BAI L, *et al.* Elimination efficiency of different reagents for the memory effect of mercury using ICP-MS [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2006, 21(1):94-96.
- [19] YUAN Y, ZHOU Y, WANG T. Determination of mercury by ICP-MS with L-cysteine and gold [J]. *Chin J Heal Lab Technol* (中国卫生检验杂志), 2016, 26(14):2025-2029.
- [20] DUAN J K, FANG H W, ZHAO Y Y. Study on ascorbic acid signal enhancement for Hg determined by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Heal Lab Technol* (分析测试学报), 2017, 36(2):284-287.
- [21] ZUO T T, LI Y L, JIN H Y, *et al.* Determination of residues of heavy metals and harmful elements in 18 types of animal medicines by ICP-MS and preliminary risk analysis [J]. *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2017, 37(2):237-242.
- [22] *Ch. P*(2015) Vol IV (中国药典2015年版·四部) [S]. 2015:206-207.

(收稿日期:2018-05-15)