

ICP-MS测定含钨化妆品中的汞含量

石瑞瑞*, 金梦芸, 汪淼峰, 杨 铭, 胡 丹, 廖上富

浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年10月16日; 录用日期: 2022年11月19日; 发布日期: 2022年11月28日

摘 要

探究了电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定化妆品中的汞含量时, 钨对汞同位素的多原子离子型质谱干扰规律, 通过改变微波消解酸体系, 选择合适的同位素以及优化仪器参数, 建立了可以有效减少干扰的ICP-MS法测定含钨化妆品的汞含量的方法。对该方法的检出限、精密度、回收率做了实验分析, 结果表明: 汞同位素 ^{201}Hg 和 ^{204}Hg 的检出限分别为0.002 mg/kg和0.001 mg/kg, 低中高浓度汞的精密度在3.0%~4.1%之间, 低中高浓度汞的加标回收率在90%~95%之间, 满足化妆品中汞的测试要求。

关键词

电感耦合等离子体质谱仪, 汞, 钨, 质谱干扰

Determination of Mercury Content in Cosmetics Containing Tungsten by ICP-MS

Ruirui Shi*, Mengyun Jin, Miaofeng Wang, Ming Yang, Dan Hu, Shangfu Liao

Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Received: Oct. 16th, 2022; accepted: Nov. 19th, 2022; published: Nov. 28th, 2022

Abstract

The interference of tungsten on the polyatomic ion type mass spectrometry of mercury isotopes in cosmetics was investigated when the mercury content in cosmetics was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). By changing the microwave digestion acid system, selecting appropriate isotopes and optimizing instrument parameters, an ICP-MS method that can effectively reduce interference was established to determine the mercury content in cosmetics containing tungsten. The detection limit, precision and recovery rate of the method were tested and analyzed. The results showed that the detection limits of ^{201}Hg and ^{204}Hg mercury isotopes

*通讯作者。

were 0.002 mg/kg and 0.001 mg/kg, respectively. The precision of low, medium and high concentration mercury was 3.0%~4.1%, and the spiked recovery rate of low, medium and high concentration mercury was 90%~95%, which meet the test requirements of mercury in cosmetics.

Keywords

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Mercury, Tungsten, Mass Spectrum Interference

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于社会发展需要, 钨矿已经被大量的开采和使用, 同时也带来了环境排放问题, 钨元素广泛分布于地表环境中, 一些生产化妆品的原料也含有钨及其化合物, 从而被带入到化妆品中[1]。按照《化妆品安全技术规范》(2015年版) 1.6 钨等 37 种元素的方法, 使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测化妆品的汞时, 会受到钨氧化物或氢氧化物的多原子离子型质谱干扰。因此, 当样品中钨含量高于汞几个数量级时(如样品中钨含量为汞的 38~2000 倍), 会严重干扰汞元素的测定, 出现很大的偏差[2] [3] [4]。

虽然仪器高分辨模式、在线流动注射、电热蒸发和动态离子分子反应等方法可以消除钨氧化物对汞的干扰[3] [4] [5] [6] [7], 但是这些方法需要特定装置或者特定功能, 无法满足广泛的需求。最近张璇[8]等使用乙酸铅沉淀法分离溶液中的钨来消除质谱干扰, 但对于化妆品检测来说又引入了新的污染元素, 导致不适用。实验中通过改变微波消解酸体系, 选择合适的同位素以及优化仪器参数, 探究了 ICP-MS 测定化妆品中的汞时, 钨对汞同位素的多原子离子型质谱干扰规律, 建立了可以有效减少干扰的 ICP-MS 法测定含钨化妆品的汞含量的方法, 为不同的检测需求提供了技术支持。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

- 1) 仪器: 电感耦合等离子体质谱仪 Agilent 7900, 微波消解仪 Anton Paar Microwave Pro。
- 2) 标准物质: 水中钨分析标准物质 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 汞元素溶液标准物质 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 铷 ICP-MS 标准溶液 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。
- 3) 试剂: 硝酸(优级纯), 氢氟酸(优级纯), 过氧化氢(优级纯)。
- 4) 其他: 高纯氩气(>99.99%), 实验用超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

2.2. 实验步骤

2.2.1. 样品前处理过程

称取三份质量为 0.5 g (精确到 0.01 g)的样品于聚四氟乙烯微波消解管中, 1 号管加入 5 mL 硝酸, 2 号管加入 5 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢, 3 号管加入 5 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸, 充分浸没样品。将消解管放入电加热设备上 100°C 加热约 30 min 取下, 冷却。然后盖上管盖, 放入微波消解仪中按照表 1 中的微波消解程序进行消解。完毕后取出冷却, 打开管盖, 放入电加热设备上 100°C 加热数分钟, 赶除多余的氮氧化物。最后将样品转移至 25 mL 比色管中, 定容至刻度, 待测。若消解后存在沉淀或悬浊液, 定容后再过滤。

Table 1. Microwave digestion procedure**表 1.** 微波消解程序

| 温度(°C) | 升温时间(min) | 保持时间(min) |
|--------|-----------|-----------|
| 130 | 10 | 5 |
| 180 | 10 | 25 |
| 60 | / | / |

2.2.2. 建立标准曲线

用 1% (V/V)的硝酸将 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 汞元素标准溶液配制成浓度为 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液。选择合适的同位素，按照优化的仪器参数，将配制的系列标准溶液上机测试，以元素的浓度为横坐标，以质谱信号强度为纵坐标，制得标准工作曲线，其相关系数 $r > 0.999$ (表 2)。

Table 2. Linear equation and correlation coefficient**表 2.** 线性方程及相关系数

| 元素 | 曲线方程 | 相关系数 |
|----------|----------------------------|--------|
| Hg (201) | $y = 3951.7182x + 24.6667$ | 0.9990 |
| Hg (204) | $y = 2169.6928x + 30.6667$ | 0.9990 |

3. 结果与讨论

3.1. 微波消解酸体系

使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测定消解液中钨的浓度,分别得到 1 号管 1.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2 号管 2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 号管 9.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过对硝酸, 硝酸-过氧化氢和硝酸-氢氟酸消解体系的结果比对分析, 发现加入的氢氟酸将钨及其化合物完全溶解, 这与 X 射线衍射光谱仪(XRF)测定的结果一致; 相比之下, 加入过氧化氢溶解了更多的钨及其化合物, 只加硝酸的消解液中钨的浓度最低。这是因为钨及其化合物在酸性条件下形成了钨酸沉淀, 而钨酸沉淀的形成相当于实现了基体分离, 能够很大程度上减少钨元素的干扰程度[9] [10]。故实验中测定含钨化妆品的汞含量时, 选择了硝酸微波消解体系。

3.2. 优化仪器参数

付燕利等[11]详细研究了提高灵敏度和减少氧化物、双电荷型质谱干扰的仪器优化参数, 通过增大射频功率, 增大载气流量, 增加采样深度等措施降低氧化物产率。另外实验使用的 ICP-MS 具有的屏蔽据技术、雾化室半导体制冷技术等都可以降低氧化物产率, 从而减少钨对汞的质谱干扰问题。

通过调节射频功率、等离子气流量、载气流量、采样深度和蠕动泵泵速等参数, 在满足高灵敏度和稳定性的条件下, 同时综合仪器的炬管寿命、气体消耗量等情况, 确定仪器最佳分析条件, 见表 3, 可以使氧化物产率降低到 0.32%。

3.3. 汞同位素的选择

尽管钨酸沉淀的形成已经大量降低了消解液中钨的浓度, 但是对于测定痕量汞依然受到 WO^+ 或 WOH^+ 的多原子离子型质谱干扰, 见表 4。

Table 3. Operating parameters for ICP-MS
表 3. ICP-MS 工作参数

| 项目 | 参数 | 项目 | 参数 |
|-------|--------------------------|---------|---------------------------|
| 射频功率 | 1550 W | 等离子体气流量 | 15.00 L·min ⁻¹ |
| 载气流量 | 1.09 L·min ⁻¹ | 辅助气流量 | 0.90 L·min ⁻¹ |
| 采样深度 | 8.0 mm | 积分时间 | 0.5 s |
| 雾化室温度 | 2℃ | 蠕动泵速 | 0.1 rpm |

Table 4. The interference of tungsten to mercury by polyatomic ions
表 4. 钨对汞的多原子离子干扰

| 同位素 | 丰度 | MO ⁺ | MOH ⁺ |
|-------------------|-------|---|--|
| ¹⁹⁶ Hg | 0.15 | ¹⁸⁰ W ¹⁶ O ⁺ | / |
| ¹⁹⁸ Hg | 9.97 | ¹⁸² W ¹⁶ O ⁺ | ¹⁸² W ¹⁶ OH ⁺ |
| ¹⁹⁹ Hg | 16.87 | ¹⁸³ W ¹⁶ O ⁺ | ¹⁸³ W ¹⁶ OH ⁺ |
| ²⁰⁰ Hg | 23.1 | ¹⁸⁴ W ¹⁶ O ⁺ | ¹⁸⁴ W ¹⁶ OH ⁺ |
| ²⁰¹ Hg | 13.18 | / | ¹⁸⁵ W ¹⁶ OH ⁺ |
| ²⁰² Hg | 29.86 | ¹⁸⁶ W ¹⁶ O ⁺ | / |
| ²⁰⁴ Hg | 6.87 | / | / |

由于 ¹⁸⁰W 和 ¹⁹⁶Hg 的丰度非常小, 通常不使用作为定量分析, 实验中分别使用 1% 硝酸、100~1000 μg·L⁻¹ 的钨溶液和 0.04 μg·L⁻¹ 的汞溶液对汞同位素 ¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg、²⁰⁴Hg 进行了质谱扫描, 如图 1、图 2 所示, 图 2 为图 1 中 ²⁰¹Hg 和 ²⁰⁴Hg 同位素的放大图。

从图中可以看出, 随着钨浓度的增大, 汞的各同位素 ¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg、²⁰⁴Hg 受到了严重的正相关干扰。这种现象使汞呈现假阳性结果, 若在测量方法中不对钨加以监测, 就会做出错误的判定, 造成严重的后果。

实验中发现汞同位素 ²⁰¹Hg 检出限 0.04 μg·L⁻¹ 浓度的信号强度与钨 100 μg·L⁻¹ 浓度相当, 也就是说样品消解液中钨浓度控制在 100 μg·L⁻¹ 以内, 对 ²⁰¹Hg 影响非常小; 虽然钨氧化物或氢氧化物对 ²⁰⁴Hg 没有干扰, 但当钨浓度大于 500 μg·L⁻¹ 时也存在正相关干扰, 这可能是 ¹⁸⁰W¹²C¹²C⁺ 对 ²⁰⁴Hg 的干扰造成的, 而当钨浓度小于 500 μg·L⁻¹ 时, 不对 ²⁰⁴Hg 产生干扰, 所以选择 ²⁰¹Hg 和 ²⁰⁴Hg 同位素进行含钨化妆品中汞含量的测定[12]。

3.4. 方法检出限

在制得的标准工作曲线下, 连续测试空白溶液 11 次, 得到测量结果的标准偏差, 根据计算公式 MDL = k × SD (MDL 为方法检出限, k 为置信因子, 取 3; SD 为标准偏差) 得到本方法中汞的检出限和检出浓度, 见表 5。

3.5. 精密度

以 100 μg·L⁻¹ 的钨溶液作为基体, 分别配置浓度为 0.5 μg·L⁻¹、1.0 μg·L⁻¹、4.0 μg·L⁻¹ 的汞溶液, 将汞溶液进行 6 次测量, 计算测量结果的相对标准偏差, 得到汞的精密度(%), 见表 6。汞元素低、中、高浓度水平上的精密度均在 5% 以内, 重复性良好。

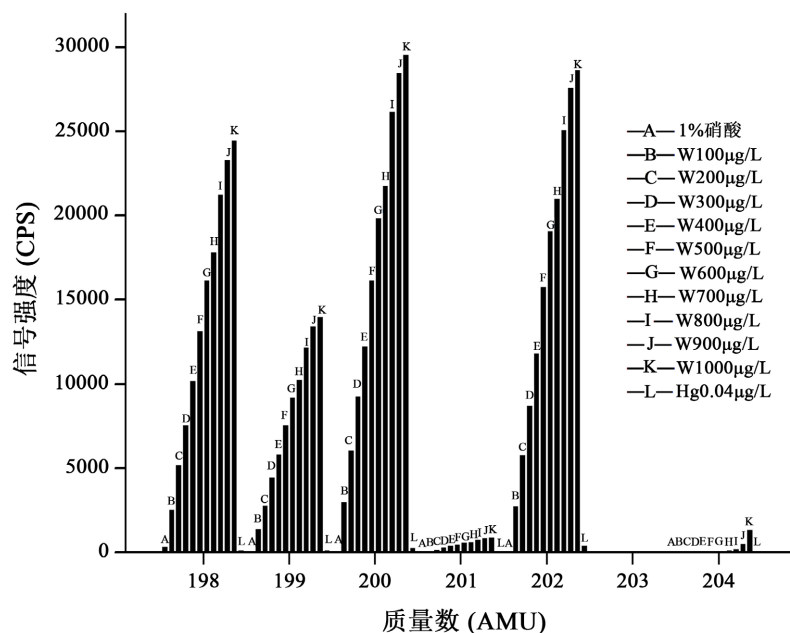


Figure 1. Interference of tungsten with different concentrations on mercury isotopes
图 1. 不同浓度的钨对汞同位素的干扰

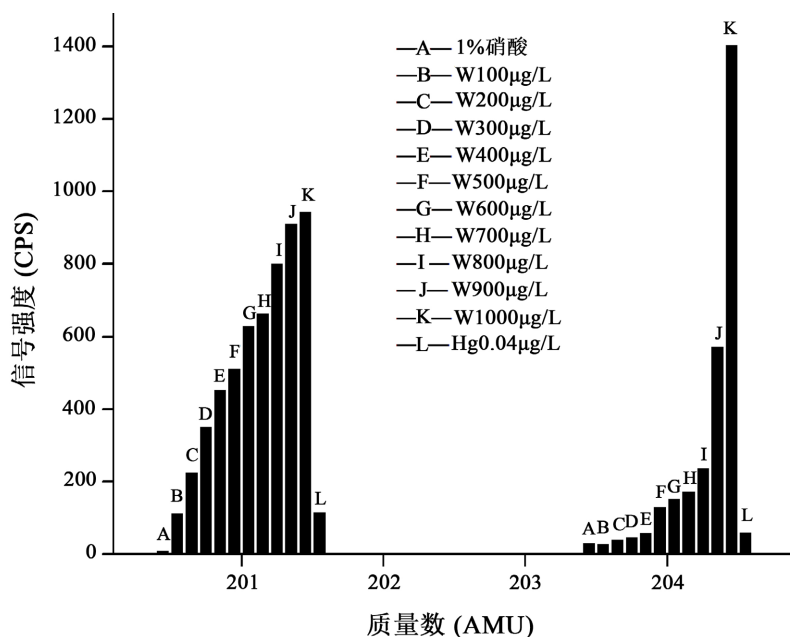


Figure 2. Interference of tungsten with different concentrations on ^{201}Hg , ^{204}Hg isotopes
图 2. 不同浓度的钨对 ^{201}Hg 、 ^{204}Hg 同位素的干扰

Table 5. Method detection limit and concentration of mercury
表 5. 汞的方法检出限和检出浓度

| 元素 | 检出限 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 检出浓度 mg/kg |
|----------|-------------------------------------|----------------------------|
| Hg (201) | 0.04 | 0.002 |
| Hg (204) | 0.02 | 0.001 |

Table 6. Precision of mercury at different concentration levels
表 6. 汞元素不同浓度水平的精密度

| 元素 | 不同浓度水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | | |
|----------|---|-----|-----|
| | 0.5 | 2.0 | 5.0 |
| Hg (201) | 4.1 | 3.8 | 3.3 |
| Hg (204) | 3.8 | 3.0 | 3.3 |

3.6. 加标回收率

根据样品中的钨含量,称取相应质量的样品放入微波消解管中,向样品中加入汞标准溶液,用硝酸进行微波消解,然后稀释 10 倍(待测溶液中的钨浓度在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内),使其加标后的待测溶液汞浓度分别为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,然后线性范围内分别对低、中、高浓度进行加标回收实验,得到各元素的加标回收率(%),见表 7。汞元素在低、中、高浓度水平上的加标回收率均在 88%~95%之间。

Table 7. Recoveries of mercury element at different concentration levels
表 7. 汞元素不同浓度水平的加标回收率

| 元素 | 不同浓度水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | | |
|----------|---|-----|-----|
| | 0.5 | 2.0 | 5.0 |
| Hg (201) | 93% | 93% | 95% |
| Hg (204) | 90% | 91% | 93% |

4. 结论

在实验过程中,使用硝酸进行微波消解,当消解液中钨浓度控制在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内,对 ^{201}Hg 和 ^{204}Hg 影响非常小,选择 ^{201}Hg 和 ^{204}Hg 同位素进行含钨化妆品中汞含量的测定。同时提高射频功率,适当增大雾化气流量和采样深度,可以降低氧化物产率,减少质谱干扰。该方法中汞同位素 ^{201}Hg 和 ^{204}Hg 的检出限分别为 0.002 mg/kg 和 0.001 mg/kg ,低中高浓度汞的精密度在 3.0%~4.1%之间,低中高浓度汞的加标回收率在 90%~95%之间,满足化妆品中汞的测试要求,也为不同的检测需求提供了技术支持。

基金项目

浙江省市场监督管理局科研项目(ZC2021A032)。

参考文献

- [1] 祝红丽,张丽鹏,杜龙,等. 钨的地球化学性质与华南地区钨矿成因[J]. 岩石学报, 2020, 36(1): 13-22.
- [2] 国家食品药品监督管理总局化妆品标准专家委员会. 《化妆品安全技术规范》(2015年版) [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2015.
- [3] 王海鹰,白建军,师熙撼,等. 动态反应池电感耦合等离子体质谱法消除钨的氧化物对汞的质谱干扰[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(5): 659-663.
- [4] Guo, W., Hu, S.H., Wang, X.J., et al. (2011) Application of Ion Molecule Reaction to Eliminate WO Interference on Mercury Determination in Soil and Sediment Samples by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**, 1198-1203. <https://doi.org/10.1039/c1ja00005e>
- [5] Mann, J.L., Long, S.E. and Kelly, W.R. (2003) Direct Determination of Mercury at Picomole L^{-1} Levels in Bottled Water by Isotope Dilution Cold-Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, 1293-1296. <https://doi.org/10.1039/B306640A>
- [6] Allibone, J., Fatemian, E. and Walker, P.J. (1999) Determination of Mercury in Potable Water by ICFLMS Using Gold as a Stabilising Agent. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, 235-239. <https://doi.org/10.1039/a806193i>

-
- [7] Liu, H.-W., Jiang, S.-J. and Liu, S.-H. (1999) Determination of Cadmium, Mercury and Lead in Seawater by Electrothermal Vaporization Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **54**, 1367-1375. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00081-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00081-6)
- [8] 张璇, 王长华, 胡芳菲, 等. 沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯钨中铌铪含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(7): 2169-2174.
- [9] 范健, 黄进宇, 邹玫玫, 等. ICP-AES 测定高纯钨中杂质元素[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(1): 71-73.
- [10] 高小飞, 倪文山, 姚明星, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定黑钨精矿中痕量硫磷[J]. 冶金分析, 2012, 32(6): 30-33.
- [11] 付燕利, 邱坤艳, 陈纯, 等. 等离子体对 ICP-MS 调谐结果的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(21): 10767-10768, 10825.
- [12] 洪光辉, 王晴晴, 崔喜平, 等. ICP-MS 分析中的干扰及其消除研究进展[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(3): 14-21.