

# 应对ICP-MS测定化妆品的汞污染清洗技术研究

金梦芸, 石瑞瑞\*, 汪淼峰, 李长于, 叶涛, 杨铭, 鹿燕

浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年8月2日; 录用日期: 2022年8月12日; 发布日期: 2022年8月23日

## 摘要

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)在测定汞元素时普遍存在记忆效应, 尤其是测定汞含量可能较高的美白祛斑类化妆品时, 超标数万甚至百万倍的汞含量直接污染整个试验过程, 包括前处理系统, 仪器的进样系统、透镜系统, 甚至是四级杆系统等。本文以Agilent 7900 ICP-MS的日常检测所碰到汞污染情况为例, 在使用5%盐酸和200  $\mu\text{g/L}$ 金溶液分别清洗60 min后, 将仪器的进样系统、透镜系统、八级杆系统等进行拆洗, 从而达到快速将被高浓度汞污染的仪器清洗干净, 使后面的实验结果不受到影响。

## 关键词

电感耦合等离子体质谱仪, 化妆品, 汞, 记忆效应, 清洗

# Cleaning Technology for Mercury Pollution in Cosmetics by ICP-MS

Mengyun Jin, Ruirui Shi\*, Miaofeng Wang, Changyu Li, Tao Ye, Ming Yang, Yan Lu

Zhejiang Fang Yuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Received: Aug. 2<sup>nd</sup>, 2022; accepted: Aug. 12<sup>th</sup>, 2022; published: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2022

## Abstract

The mercury memory effect was existed in the determination by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), especially in the determination of whitening cosmetics with possibly high mercury content, thousands and millions of mercury will pollute the whole test process, including pretreatment system, instrument injection system, lens system, and even four-stage rod system.

\*通讯作者。

文章引用: 金梦芸, 石瑞瑞, 汪淼峰, 李长于, 叶涛, 杨铭, 鹿燕. 应对 ICP-MS 测定化妆品的汞污染清洗技术研究[J]. 分析化学进展, 2022, 12(3): 266-271. DOI: 10.12677/aac.2022.123032

Taking the mercury pollution encountered in the daily detection for Agilent 7900 ICP-MS as an example, the instrument is cleaned by using 5% hydrochloric acid and 200  $\mu\text{g/L}$  gold solution for 60 min, and then the sample injection system, lens system, eight stage rod system, etc. of the instrument are disassembled and cleaned, so as to quickly clean the instrument polluted by high concentration mercury and make subsequent experiments unaffected.

## Keywords

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Cosmetics, Mercury, Memory Effect, Cleaning Technology

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

汞在常温常压下是唯一液态金属，游离存在于自然界中的朱砂、甘汞、灰硒汞、碲汞等矿物中[1]，广泛被用于冶金、仪表、化工、医疗等领域。但是，它具有较强的毒性和持久性，由于其污染的生物积累性和生物扩大性，使其能在一个微小剂量下对人体健康造成损害。2017年10月27日，汞与无机汞化合物被世界卫生组织列入3类致癌物清单中，并且汞已经以各种各样的形式出现在人们的日常生活中，各类汞污染事故层出不穷，污染了食品、化妆品、水质等，而造成不同程度的人员损伤和经济损失，由此可见对于汞的准确检测非常重要。

目前检测汞的主要方法有原子荧光光度法、冷原子吸收法，电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等。电感耦合等离子体质谱仪与其他仪器相比，具有如下优点：线性范围宽、检出限低、质谱干扰少、能同时测定多种元素、可进行同位素和同位素比值测定等[2]。在使用电感耦合等离子体质谱法进行化妆品检测时，美白祛斑类型的膏霜最容易出现汞超标的情况，且超标数万甚至百万倍，这是因为汞能够杀死黑色素细胞，实现美白皮肤的作用，所以不法商家选择加入大量的汞使其美白产品效果明显。

然而，在使用电感耦合等离子体质谱仪测定化妆品时，一旦出现这样的产品，由于汞具有较强的吸附性，从而导致其在仪器管路中残留，我们称之为记忆效应。而它的这种记忆效应在如此高浓度的样品检测后尤为明显，并且对后续其余样品的准确检测有很大影响，所以如何消除这种高浓度汞污染后留下的记忆效应尤为重要。本文研究了如何在高浓度的汞污染电感耦合等离子体质谱仪的情况下，通过引入不同的溶液清洗进样系统、拆解清洗仪器部件等方法消除汞的记忆效应。

## 2. 实验材料与方法

### 2.1. 实验仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7900); 微波消解仪(Anton Paar Multiwave 5000); 铍标准溶液: 购于中国计量科学研究院, 浓度 100  $\mu\text{g/mL}$ ; 汞标准溶液: 购于中国计量科学研究院, 浓度 1000  $\mu\text{g/mL}$ ; 金标准溶液: 购于国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, 浓度 1000  $\mu\text{g/mL}$ ; 硝酸: 优级纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 盐酸: 优级纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 过氧化氢: 购于永华化学股份有限公司; 已知汞超标 10 万倍的美白祛斑霜留存样品。

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 配制汞系列标准溶液及内标

准确量取 1 mL 的 1000  $\mu\text{g/mL}$  汞标准使用液, 用 5 mol/L 的硝酸溶液定容至 100 mL, 得到 10  $\mu\text{g/mL}$  的中间液, 再吸取 1 mL 的 10  $\mu\text{g/mL}$  中间液, 用 5 mol/L 的硝酸溶液定容至 100 mL, 得到 100  $\mu\text{g/L}$  汞标准溶液, 之后分别准确量取 0, 0.5, 1, 2, 4, 5 mL 的 100  $\mu\text{g/L}$  汞标准溶液, 用 5 mol/L 的硝酸溶液定容至 100 mL, 得到浓度为 0, 0.5, 1, 2, 4, 5  $\mu\text{g/L}$  的汞系列标准溶液; 同时, 准确吸取 1 mL 的 100  $\mu\text{g/mL}$  铊标准溶液, 5 mol/L 的硝酸溶液定容至 200 mL, 得到浓度为 200  $\mu\text{g/L}$  的铊溶液作为内标。

### 2.2.2. 供试高浓度汞样品的制备

按照《化妆品技术规范》(2015 版)中 1.6 锂等 37 种元素中的前处理方法, 称取已知汞超标 10 万倍的美白祛斑霜留存样品 0.3~0.5 g, 加入 5 mL 硝酸静止过夜, 第二天, 加入过氧化氢 1 mL, 在 100 $^{\circ}\text{C}$  的电热板上预消解 30 min, 冷却后, 将其放入微波消解仪中进行消解, 消解程序如表 1 所示。消解完毕后, 取出消解罐, 将其放入 100 $^{\circ}\text{C}$  的电热板上数分钟以赶除氮氧化物, 冷却后, 用去离子水转移消解液至 50 mL 容量瓶中, 并定容至刻度线, 待测。以上步骤同时做试剂空白。

Table 1. Digestion procedure of microwave

表 1. 微波消解程序

设定温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
120	10	10
160	5	10
200	5	30

### 2.2.3. 仪器条件

电感耦合等离子体质谱仪参数条件: RF 功率 1550 W; 采样深度 8 mm; 雾化气 1.03 L/min; 等离子气体 15 L/min; 辅助气体 0.9 L/min; 检测模式 He 模式。

### 2.2.4. 实验步骤

在 2.2.3 的仪器条件下, 依次测定汞标准系列溶液, 得到汞标准曲线, 见图 1。依次测定试剂空白溶液与高浓度汞样品的消解液, 此时试剂空白的计数点为 306.52, 高浓度汞样品的计数点为 98824866.67。

然后用体积浓度为 5% 的盐酸溶液进行清洗 30 min, 每隔 5 min 观察记录汞元素的计数点, 第 10 分钟时为 40188.79, 第 30 分钟时为 10481.86。然后再用 200  $\mu\text{g/L}$  的金溶液进行清洗 60 min, 每隔 5 min 观察记录汞元素的计数点, 第 30 分钟为 4759.63, 第 50 分钟为 2137.54, 第 60 分钟为 1714.32。

此时需要将仪器进行拆解并清洗, 拆解的仪器部件和清洗步骤如下:

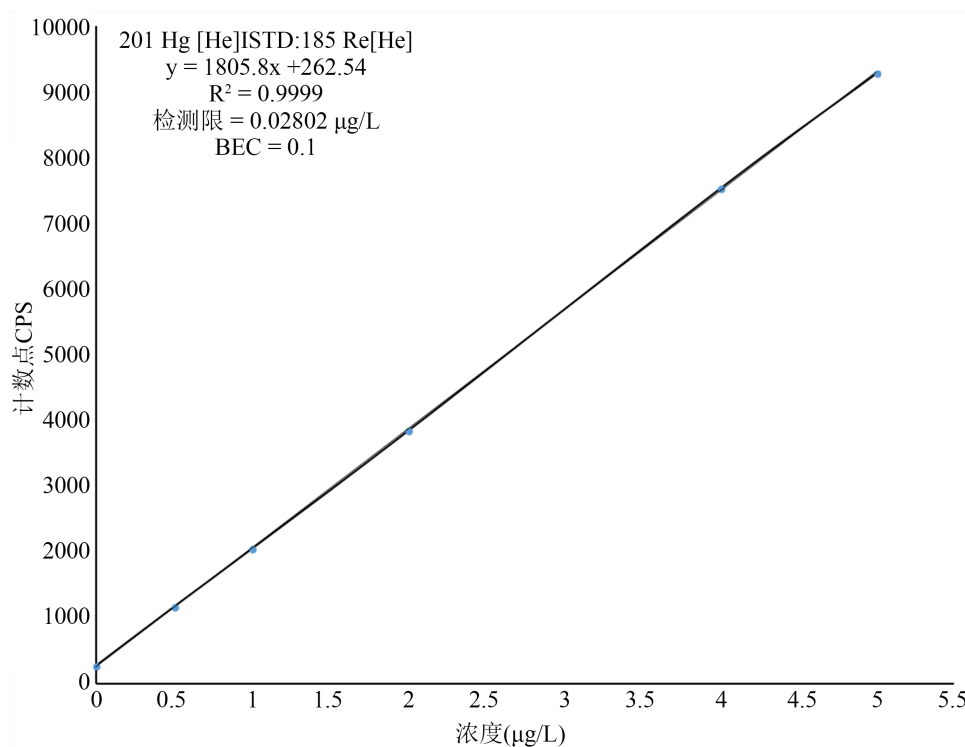
1) 更换蠕动泵样品管以及前后连接的 PFA 引入管线, 内标三通、雾化器的进样口接头和雾化室端盖等部分可以通过浸入 10% 盐酸中超声, 再用超纯水冲洗晾干。

2) 石英部件包括雾化器、雾化室、连接管、炬管, 用 50% 王水将浸泡 4 h, 取出后用超纯水冲洗, 晾干备用。

3) 接口锥部分包括采样锥和截取锥, 用 2% 稀硝酸的棉签擦拭锥表面, 用去离子水超声 5 min, 晾干或吹干。

4) 离子透镜部分先用 400 目砂纸打磨处理表面, 再用 1200 目砂纸进行抛光。至表面, 孔口处都干净有金属光泽后, 用超纯水进行超声 5 min, 晾干或吹干备用。

拆洗完毕后,在相同的仪器条件下,再次吸入试剂空白,观察此时的汞元素的计数点为 601.25,再次吸入 200  $\mu\text{g/L}$  的金标准溶液进行清洗,每隔 5 min 观察记录汞元素的计数点,10 分钟后汞元素的计数点已降至 253.41。



样品		201 Hg [He]	
类型	样品名称	CPS	CPS RSD
CalBlk	0	276.01	5.9
CalStd	0.5	1172.73	6.0
CalStd	1	2055.52	1.4
CalStd	2	3843.96	1.6
CalStd	4	7527.00	2.3
CalStd	5	9272.21	0.8

Figure 1. Mercury standard curve, concentration and counting point

图 1. 汞标准曲线及浓度、计数点

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 清洗剂清洗步骤

由于盐酸的酸性较硝酸强,可以提供更好的酸性环境,能够有效减弱汞元素在进样系统的吸附作用,故首先使用 5% 盐酸进行清洗。当清洗速率减慢后,再使用 200  $\mu\text{g/L}$  的金溶液进行清洗。这是因为金能够与汞在常温下形成金汞齐,并且溶解在溶剂中,达到满意的清洗效果。但是清洗剂不能在短时间内甚至无法使汞元素的计数点降到背景水平,而且如此高浓度的汞含量已经将进样系统、透镜甚至四级杆污染,需要将仪器部件进行拆洗。

### 3.2. 数据处理及结果讨论

在 2.2.4 的实验步骤下,记录的汞元素的计数点进行绘图,得到不同清洗步骤的清洗效果图,见图 2。

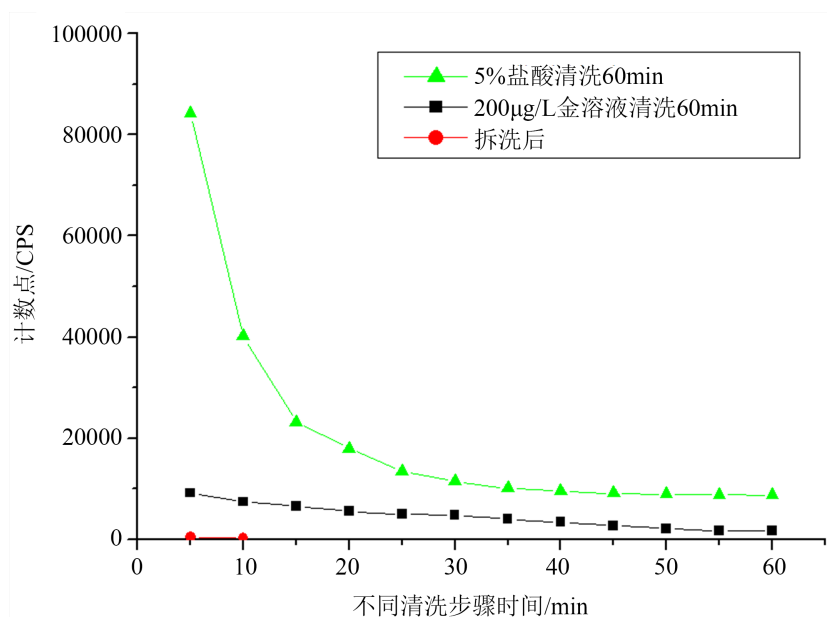


Figure 2. Cleaning effect diagram of different cleaning steps  
图 2. 不同清洗步骤的清洗效果图

由上图可以看出,5% 盐酸溶液和 200  $\mu\text{g/L}$  的金溶液对清洗汞残留均有比较好的效果,在高浓度汞样品污染仪器时,先用 5% 盐酸溶液清洗,汞元素的计数点下降的很快,仅 5 分钟就从 98824866.67 降为 84256.15。从以往清洗经验来看,刚进完高浓度汞样品,酸性溶液能够很快将大部分汞清洗下来,到了 20 分钟以后,下降速度明显变慢,这是由于汞的强吸附作用,导致 5% 盐酸的物理清洗效果并不明显,计数点无法继续下降。

随后更换 200  $\mu\text{g/L}$  的金溶液进行清洗,用 200  $\mu\text{g/L}$  的金溶液清洗 60 min 的过程中可以看到,汞元素的计数点下降速度比较缓慢,虽然利用金和汞形成金汞齐的化学反应,能够使汞元素的计数点下降到一定水平,但是到了 55 min 后,用 200  $\mu\text{g/L}$  的金溶液也难以使汞元素的计数点继续下降,并不能达到空白背景的水平。

此时考虑到如此高浓度的汞已经污染了透镜系统、八级杆甚至四极杆系统,且汞较为牢固的吸附在上面,此时再进更多的清洗液效果也甚微。所以选择将仪器进行拆洗,清洗完毕后,重新启动仪器,发现汞元素的计数点大幅下降,再使用冲洗液进行冲洗后,发现计数点降到了空白背景的水平,此时即可认为仪器已清洗干净,已经消除了高浓度汞样品的污染,消除了汞的记忆效应,对后续样品测定不会造成影响。

### 4. 结论

许萍等用金(Au)作为 Hg 的稳定剂,并用 Au-HNO<sub>3</sub> 的溶液清洗 30~40 s 以消除低浓度汞的记忆效应[3][4],舒凤等研究了金溶液对消除汞记忆效应的效果,发现不同浓度的金溶液可以很好的消除不同浓度的汞记忆效应[5]。本文在检测过程中遇到高浓度的样品污染了仪器,在使用 5% 盐酸和 200  $\mu\text{g/L}$  金溶液分别清洗 60 min 后,将仪器的进样系统、透镜系统、八级杆系统等进行拆洗,以便将附着在这些管路及仪

器内部的汞清洗下来,从而达到快速将被高浓度汞污染的仪器清洗干净,使后续的实验不受到影响。本研究对如何快速清洗被高浓度汞污染的电感耦合等离子体质谱仪有一定指导作用。

## 基金项目

浙江省市场监督管理局科研项目(ZC2021A032)。

## 参考文献

- [1] 李铮. 世界汞控制公约制定进程分析[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集: 2011 年卷. 2011: 1976-1980.
- [2] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 赵小学, 赵宗生, 等. 水中汞的电感耦合等离子体质谱法测定[J]. 中国测试, 2013, 39(6): 50-52.
- [4] 许萍, 陈铭学, 等. ICP-MS 混合模式测定植物性农产品中的 9 种痕量元素[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1138-1142.
- [5] 舒凤, 张志远, 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.