

张灵火, 马娜, 陈海杰, 等. 生物样品中汞的电感耦合等离子体质谱分析与干扰校正方法[J]. 岩矿测试, 2025, 44(1): 140–148. DOI: 10.15898/j.ykcs.202407020145.

ZHANG Linghuo, MA Na, CHEN Haijie, et al. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Analysis of Mercury in Biological Samples and Interference Correction Methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(1): 140–148. DOI: 10.15898/j.ykcs.202407020145.

生物样品中汞的电感耦合等离子体质谱分析与干扰校正方法

张灵火^{1,2}, 马娜^{1,2*}, 陈海杰^{1,2}, 张鹏鹏^{1,2}, 胡梦颖^{1,2}, 徐进力^{1,2}, 白金峰^{1,2}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

2. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 河北 廊坊 065000)

摘要: 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 在测定生物样品中的 Hg 时, 由于 Hg 元素的电离能高、电离效率低, 且存在 W 的氧化物等多原子离子干扰, 很难进行直接准确测定, 加之生物样品中有机质含量高, 基体复杂, 也会导致分析结果产生偏差。本文通过比较标准模式 (STD) 和动能歧视模式 (KED) 下测定 Hg 的质谱干扰情况, 表明在 STD 模式下²⁰⁰Hg、²⁰²Hg 均受到 W、Re、Os、Er、Dy 等元素多原子离子的干扰, 而 KED 模式有效地降低了干扰; 在 KED 模式下选择²⁰²Hg 作为分析同位素, Er、Dy、Re、Os 等对 Hg 的干扰可以忽略不计, 而 W 的氧化物干扰仍难以完全消除。进而详细研究了 KED 模式下 W 对 Hg 测定的质谱干扰, Hg 所受干扰程度与 W 含量呈线性相关 ($R^2=0.9997$), 可利用 KED 模式结合数学校正法消除 W 的质谱干扰; 优选了样品稀释倍数和内标元素, 选择稀释倍数为 100 倍, 50 μ g/L 的 Rh 作为内标补偿基体效应。在此基础上建立生物样品中 Hg 的 ICP-MS 分析与干扰校正方法, 检出限为 1.2ng/g。采用该方法对 9 个标准物质中 Hg 含量进行测定, 测定值与标准值 (或参考值) 一致, 尤其是国家标准物质 GBW10028(黄芪)、GBW10025(螺旋藻)、GBW10015a(菠菜) 的准确度显著提高, 相对标准偏差 ($n=10$) 为 0.7%~7.0%。该方法操作简便, 适用于 W 含量范围在 0~1000ng/g, Hg 含量范围在 3.2~670ng/g 的生物样品的测试。

关键词: 生物样品; 汞; 电感耦合等离子体质谱法; 干扰校正

要点:

- (1) 由于 Hg 元素的电离能高、电离效率低, 且存在 W 的氧化物或氢氧化物等多原子离子干扰, ICP-MS 很难直接准确测定生物样品中的 Hg。
- (2) 生物样品中 Hg 的受干扰程度与 W 含量呈现良好线性关系, 据此提出利用动能歧视模式结合数学校正法使质谱干扰降至最低。
- (3) 选择稀释倍数为 100 倍, 50 μ g/L 的 Rh 作为内标补偿基体效应, 方法检出限为 1.2ng/g。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

Hg 是毒性最强的重金属元素之一, 被联合国环境规划署列为全球性污染物, 具有持久性、高生物富集性和高生物毒性等特点。Hg 在适宜条件下能够通过生物累积和食物链放大效应对人体健康造成不可逆的影响^[1], 因此对生物样品中 Hg 含量的准确

测定具有重要意义。生物样品中 Hg 含量一般较低 (低于 100ng/g), 且生物样品种类繁多, 使得生物样品中 Hg 的准确测定难度较大, 需要高灵敏度的分析方法。

目前, 生物样品中 Hg 含量的检测方法有多种,

收稿日期: 2024-07-02; 修回日期: 2024-08-23; 接受日期: 2024-08-26; 网络出版日期: 2024-09-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC2903001); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221770)

第一作者: 张灵火, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学样品分析方法研究。E-mail: zhanglinghuo@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 马娜, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学样品分析方法研究。E-mail: mna@mail.cgs.gov.cn。

与原子荧光光谱法和冷原子吸收光谱法相比,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的检出限低,线性范围宽,可以实现多元素同时分析,已广泛应用于生物样品 Hg 的测定^[2-10]。颜巧丽等^[6]采用交互模式 ICP-MS 测定生态地球化学植物样品中 Hg 等 7 种金属元素,比较了标准模式(STD)和动能歧视模式(KED)下 Hg 测定结果,STD 模式下 Hg 结果总体偏低,KED 模式下与标准值较为符合;生书晶等^[7]采用在线加入内标溶液减少基体效应,ICP-MS 测定市售鲑鱼中 Hg 等 5 种重金属;张浩然等^[8]通过优化碰撞池气体流速及在线添加内标的方式消除干扰,建立快速消解 ICP-MS 测定水产配合饲料中 Hg 等元素的检测方法。黄子敬等^[9]采用微波消解 ICP-MS 混合模式测定动植物源食品中 Hg 等 11 种金属元素,比较了 GBW10044(大米)和 GBW10018(鸡肉)中 Hg 在 KED 模式与 STD 模式下的测定结果基本一致,因此采用 STD 模式测定 Hg 以获得更高的灵敏度。李霞雪等^[10]采用微波消解 ICP-MS 测定蔬菜中 Cr、Cd、As、Pb、Hg 含量,认为 Hg 的测定不存在多原子干扰而采用 STD 模式测定生物样品中 Hg。可见,现有研究对 W 含量较低的生物样品中 Hg 的测定取得了较好效果,但一些生物样品中可能存在较高含量的 W,对 Hg 的测定造成质谱干扰,虽然采用 KED 模式测定,干扰仍不能忽略,测定过程需要监控 W 对 Hg 的干扰。

ICP-MS 测定 Hg 的过程中存在 W 的氧化物(WO^+)等多原子离子干扰的相关工作已有报道^[11-14]。Guo 等^[12]、王海鹰等^[15]、刘跃等^[16]对土壤和沉积物中 W 对 Hg 的干扰问题进行了研究,而对于生物样品中 Hg 的干扰问题鲜有报道。尽管 W 不是生命体系的必需元素,但微量的 W 可能进入生物体内,已在生物样品中检出^[14,17]。实际工作中发现,采用 STD 模式测定生物样品中 Hg 时,部分样品的测定结果与原子荧光光谱法相比严重偏高。基于此,本课题组对大量国家一级标准物质进行了分析,发现部分标准物质中 W 含量较高且溶出率不稳定,W 的氧化物或氢氧化物会干扰 Hg 的测定,样品中 Hg 含量较低,因此导致低含量的 Hg 测量结果偏高。另外,生物样品的有机质含量高,基体复杂,致使样品溶液和标准溶液在黏度、电离平衡、传输效率等方面存在一定程度的差异,也会导致分析结果产生偏差。

KED 模式能有效地降低多原子离子干扰^[18-23],可消除部分氧化物干扰,但不能全部消除,尤其是当

样品中干扰元素含量很高而被测元素含量又非常低时,过高的碰撞气体流速会导致灵敏度降低,无法满足测定需求。数学校正法可用于校正 ICP-MS 分析中的质谱干扰^[24-28],但同样难以完全消除高含量干扰元素对低含量被测元素的干扰,可以将 KED 模式与数学校正方程相结合,使干扰降到最低。本文以不同类型生物样品(植物、动物、人发)为研究对象,通过研究潜在的干扰因素,比较了 STD 和 KED 模式下干扰元素的干扰程度,选择合适的测定模式,同时结合数学校正法使质谱干扰降至最低。通过优选样品稀释倍数及内标元素,采用内标校正法补偿基体效应,进一步提高方法的准确度和可靠性,探寻生物样品中 Hg 的 ICP-MS 分析与干扰校正方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

MARS-Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

iCAP Qc 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),用含有质量浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$ 的 Li、Co、In、U、Ba、Bi、Ce 的调谐液进行仪器条件最佳化选择,使仪器灵敏度、氧化物离子产率、双电荷离子产率等各项指标达到测定要求。仪器工作条件为:射频功率 1500W,雾化器气体流速 1.0L/min ,冷却气流速 15L/min ,辅助气流速 0.8L/min ,采样深度 5mm,He 气流速 4.9mL/min (KED 模式),蠕动泵转速 40.0r/min ,驻留时间 0.1s,积分时间 0.1s,扫描次数 30,读数通道 3。

1.2 标准溶液和主要试剂

汞、铊、镓、铟、铋、铀、钡、铋、铯、铷标准溶液(浓度均为 $1000\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

质谱仪分析参数调谐溶液(Li、Co、In、U、Ba、Bi、Ce 浓度均为 $1.0\mu\text{g/L}$,介质为 2% 硝酸+0.5% 盐酸,美国 ThermoFisher 公司)。

硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

实验用水为去离子水,电阻率在 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

1.3 实验样品

为考察方法的适用性,本文选择不同类型(植物、动物、人发),不同含量($3.2\sim 670\text{ng/g}$)的生物成分分析标准物质:SRM1573a(西红柿叶,美国国家标准与技术研究院研制),GBW07601a(人发)、GBW10015(菠菜)、GBW10015a(菠菜)、GBW10018(鸡肉)、

GBW10020(柑橘叶)、GBW10023(紫菜)、GBW10025(螺旋藻)、GBW10028(黄芪)、GBW10047(胡萝卜)、GBW10048(芹菜)、GBW10049(大葱)、GBW10052(绿茶),均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

1.4 样品前处理

称取 0.5000g 生物样品于微波消解罐中,依次加入 5mL 硝酸和 1mL 过氧化氢,室温放置 1h 进行预消解,然后按微波消解程序进行消解。消解完毕后,冷却至室温,在通风橱内旋开密封盖,将消解液转移至 50mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀,备用。

微波消解仪工作条件为:步骤 1,升温时间 5min,保持时间 5min,温度 100℃;步骤 2,升温时间 5min,保持时间 5min,温度 150℃;步骤 3,升温时间 5min,保持时间 20min,温度 180℃;冷却时间 30min。微波消解仪功率 1600W。

1.5 ICP-MS 分析

将 ICP-MS 仪器调谐至最佳条件后,采用在线内标法,分别对 Hg 标准溶液、W 标准溶液、空白溶液和样品溶液进行测定,根据标准溶液中 Hg 的相对信号强度所对应的浓度进行线性回归,建立校准曲线,根据校准曲线计算样品溶液中 Hg 含量。通过测定所配制不同含量的 W 标准溶液,计算出 W 对 Hg 测定的干扰系数,通过数学干扰校正方程校正 W 对 Hg 的干扰。由于每次测定时,仪器状态不一样,氧化物干扰系数也不一样,所以在实际应用中,必须在相同测定条件下进行氧化物干扰校正。测试过程中,用 200ng/mL Au-5% 硝酸溶液清洗管路 30~40s,以消除 Hg 的记忆效应。

2 结果与讨论

2.1 测定模式和同位素的选择

Hg 元素有 ¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg、²⁰⁴Hg 七种同位素,ICP-MS 测定过程中选择同位素时遵循丰度大、灵敏度高、无干扰或干扰小、检出限低的原则。从各同位素的丰度和相关标准分析方法的要求考虑,选择丰度较高的²⁰⁰Hg、²⁰²Hg 两个同位素进行研究,这两种同位素均受到样品溶液共存元素的多原子离子干扰(表 1)。

与 STD 模式相比,KED 模式适用于消除由 2 个以上原子组成的多原子离子干扰。分别对两个同位素进行了不同测定模式下的干扰实验(干扰元素浓度均为 1mg/L),比较 STD 和 KED 两种模式下干扰

表 1 汞同位素丰度和潜在的多原子离子干扰

Table 1 Hg isotope abundance and potential polyatomic interferences.

汞同位素	丰度 (%)	潜在的多原子离子干扰
²⁰⁰ Hg	23.10	¹⁶ O+ ¹⁸⁴ W, ¹⁴ N+ ¹⁸⁶ W, ⁴⁰ Ar+ ¹⁶⁰ Gd, ¹⁶ O+ ¹ H+ ¹⁸³ W, ¹² C+ ¹⁸⁸ Os, ⁴⁰ Ar+ ¹⁶⁰ Dy, ¹⁴ N+ ¹⁸⁶ Os, ¹³ C+ ¹⁸⁷ Re, ¹⁶ O+ ³ H+ ¹⁸¹ Ta
²⁰² Hg	29.86	¹⁶ O+ ¹ H+ ¹⁸⁵ Re, ¹⁶ O+ ¹⁸⁶ W, ¹² C+ ¹⁹⁰ Os, ⁴⁰ Ar+ ¹⁶² Dy, ¹⁴ N+ ¹⁸⁸ Os, ¹⁶ O+ ¹⁸⁶ Os, ¹⁵ N+ ¹⁸⁷ Re, ¹³ C+ ¹⁸⁹ Os, ⁴⁰ Ar+ ¹⁶² Er, ³⁶ Ar+ ¹⁶⁶ Er

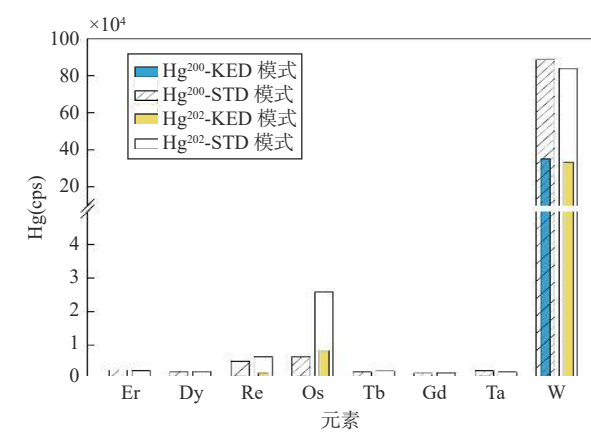


图1 不同测定模式下干扰元素对²⁰⁰Hg、²⁰²Hg 测定的干扰
Fig. 1 Effect of interference elements on the determination of ²⁰⁰Hg and ²⁰²Hg under different measurement modes.

元素的干扰程度。图 1 结果表明,在 STD 模式下,²⁰⁰Hg、²⁰²Hg 均受到 W、Re、Os 氧化物和碳化物等多原子离子的干扰,而 KED 模式有效地降低了干扰。因此,实验选择 KED 模式进行测定。²⁰⁰Hg 和²⁰²Hg 在 KED 模式下受干扰影响基本一致,由于生物样品中 Hg 含量较低,因此选择丰度更高的²⁰²Hg 作为被测同位素[6,16]。KED 模式下 Er、Dy、Tb、Gd、Ta 对 Hg 的干扰可以忽略不计,Re、Os 在生物样品中的含量很低,对 Hg 的干扰同样可以忽略不计,而 W 对 Hg 的干扰程度较大,在 KED 模式下难以完全消除干扰,必须通过数学校正法加以校正[24]。

2.2 质谱干扰及校正

通过对仪器的雾化气流量、等离子体采样位置、氦气流量等条件进行最佳化调谐,能够降低氧化物的产率,消除部分氧化物干扰,但不能完全消除所有的干扰[29]。为进一步了解 ICP-MS 测定 Hg 时受到 WO⁺干扰的程度,实验分别在不同浓度的 Hg 标准系列溶液中加入相同浓度的 W(100μg/L),验证不同浓度 Hg 受 100μg/L W 的干扰情况;同时在相同浓

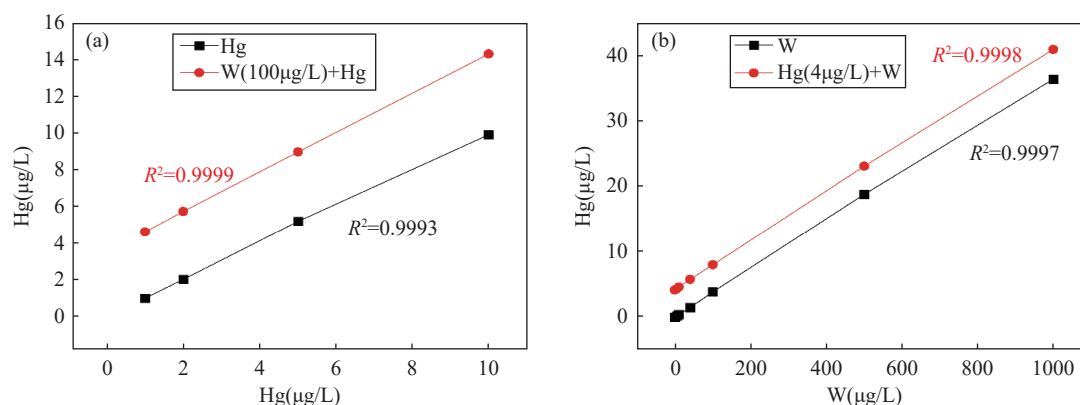


图2 (a) 不同浓度 Hg 受 100 μg/L W 的干扰情况; (b) 不同浓度 W 对 Hg 的干扰情况

Fig. 2 (a) Interference of different concentrations of Hg by 100 μg/L W; (b) Interference of Hg by different concentrations of W.

度 (4 μg/L) 的 Hg 标准溶液中加入不同浓度的 W, 验证不同浓度 W 对 Hg 的干扰情况。如图 2 结果表明, 加入 W 基体的 Hg 标准系列溶液测定值明显比单元素 Hg 的标准系列溶液测定值高, 表明 Hg 受到了 W 的严重干扰, 且不同浓度的 Hg 标准溶液受 100 μg/L W 的干扰情况较一致, W 对 Hg 测定的干扰不随着 Hg 浓度的改变而改变 (图 2a); Hg 所受干扰程度与 W 含量呈现很好的线性关系^[15] ($R^2=0.9997$) (图 2b)。

通过测定所配制不同含量的 W 标准溶液, 计算出 W 对 Hg 测定的干扰系数, 通过数学干扰校正方程校正 W 对 Hg 的干扰, 校对方程如下:

$$C_{\text{Hg}(t)} = C_{\text{Hg}(m)} - K \times C_{\text{W}(m)}$$

式中: $C_{\text{Hg}(t)}$ 为校正后 Hg 的浓度; $C_{\text{Hg}(m)}$ 为 Hg 的测量浓度; $C_{\text{W}(m)}$ 为测定待测溶液中 W 的浓度; K 为元素 W 的干扰校正因子, $K = C_1/C_2$ (C_1 为 W 标准溶液干扰产生的 Hg 的浓度, C_2 为测定 W 标准溶液中 W 的浓度)。

2.3 非质谱干扰及消除

目前, 用于消除和减小基体效应的方法有基体分离、基体匹配、基体稀释、内标校正和标准加入法等。本文主要通过基体稀释和内标校正法讨论对基体效应的改进。

2.3.1 基体稀释的影响

实验选择不同类型生物国家一级标准物质按照前处理方法进行消解, 定容至 25 mL (稀释倍数为 50 倍), 然后通过再次稀释的方法制备成稀释倍数为 100、200 和 300 倍的待测液, 分别测定, 考察稀释倍数对 Hg 信号强度的影响。为了便于对比各不同稀释倍数时 Hg 离子计数的变化, 将稀释 100 倍、200 倍和 300 倍所测定的离子计数分别计算为稀释 50

倍时所对应的离子计数值, 将稀释倍数为 50 倍时测得的相对信号强度记为 1.0, 将各稀释倍数对应的离子计数与稀释 50 倍的离子计数相比较进行归一, 得到 Hg 在不同稀释倍数下的相对灵敏度。如图 3 结果表明, 随着稀释倍数的降低, 不同类型生物样品中 Hg 的相对灵敏度均呈减小趋势, 说明稀释倍数较小时, 基体成分抑制了 Hg 的离子计数。考虑到生物样品较低的 Hg 含量, 本实验选择的稀释倍数为 100 倍。

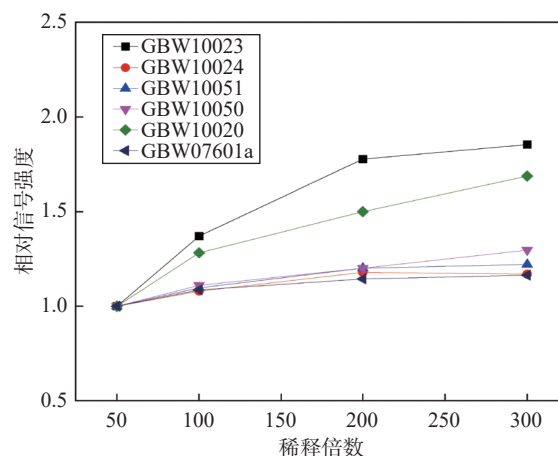


图3 不同稀释倍数下样品溶液中 Hg 的相对强度

Fig. 3 The relative intensity of Hg in sample solution with different dilution ratios.

2.3.2 内标的选择与基体补偿作用

ICP-MS 分析中克服基体效应有效的方法是内标校正。内标法不仅对基体效应具有明显的补偿作用, 而且能有效地监控、校正仪器的短期和长期漂移。元素 Rh^[5, 30]、Re^[31-32]、Bi^[33-34] 一般在生物样品中含量极低, 常被选作内标元素。本研究发现, Re 作为 ICP-MS 测定 Hg 时最主要的干扰元素之一, 不宜

作为内标元素。选择 Rh、Bi 作为内标,内标浓度为 50μg/L,分别考察 Rh、Bi 校正对不同类型生物样品测试结果的影响(表 2)。可以看出,无内标校正时测定结果偏低且偏低程度不一致,可能主要是因为不同类型生物样品基体差别较大,基体成分抑制了 Hg 的离子计数,稀释倍数 100 倍虽能减少基体效应,但效果仍然不理想。而两种内标元素校正的相对误差明显低于无内标,准确度较好,其中 Rh 的测定结果最好,接近标准值,所以本文方法选择 Rh 作为内标。

2.4 分析方法的评价

2.4.1 方法检出限

仪器最佳化后,采用本文方法平行进行 12 份样品空白溶液的测定(稀释倍数为 100 倍),扣除干扰后计算标准偏差,以 3 倍标准偏差计算得到方法检出限为 1.2ng/g。

2.4.2 方法准确度和精密度

为了验证方法的准确度和精密度,应用本文方法对多个不同类型生物国家一级标准物质及美国 NIST 西红柿叶标准物质(SRM 1573a)进行 10 次测

定并进行干扰扣除,计算相对误差和相对标准偏差(RSD),结果见表 3。由于每次测试时仪器状态会存在一定的差异,因此需根据同一次测定的干扰物质拟合方程进行样品干扰扣除校正。结果表明,仅采用 KED 模式进行测定时,国家一级标准物质 GBW10028(黄芪)、GBW10025(螺旋藻)、GBW10015a(菠菜)回收率严重偏高,主要是因为这三个标准物质 W 含量高,Hg 含量相对较低,加之 Hg 元素电离能高、电离效率低,导致 W 对 Hg 的干扰难以通过 KED 模式完全消除,这也可能是 GBW10028 和 GBW10025 定值结果给出参考值的原因之一。将测定值通过数学校正法扣除干扰后的结果与标准值一致,RSD($n=10$)在 0.7%~7.0%之间。与未扣除干扰前的结果相比,准确度显著提高,RSD 略微变大,表明本文方法具备良好的准确度和精密度。

3 结论

建立了生物样品中 Hg 的 ICP-MS 分析与干扰校正方法,针对不同类型生物样品(植物、动物、人

表 2 不同内标测定数据对比

Table 2 Comparison of analytical results with different internal standards.

标准物质编号	名称	Hg 标准值 (ng/g)	W 测定值 (ng/g)	Hg 测定值 (ng/g)			Hg 测定值与标准值的相对误差 (%)		
				无内标	Rh 校正	Bi 校正	无内标	Rh 校正	Bi 校正
GBW10052	绿茶	8.1±1.5	33.8	6.4	8.2	8.2	-21.0	1.2	1.2
GBW10048	芹菜	14.6±2.4	20.5	8.6	15.4	17.0	-41.1	5.5	16.4
GBW10015	菠菜	20±3	23.9	14.2	22.9	24.1	-29.0	14.5	20.5
GBW10023	紫菜	16±4	37.6	9.9	17.2	17.6	-38.1	7.5	10.0
GBW10020	柑橘叶	150±20	60.8	97.8	140	141	-34.8	-6.9	-5.9

表 3 方法准确度和精密度

Table 3 Analytical accuracy and precision tests of the method.

标准物质 编号	名称	Hg 标准值 (ng/g)	W 测定值 (ng/g)	干扰扣除前 Hg 测定结果			干扰扣除后 Hg 测定结果		
				测定值 (ng/g)	相对误差 (%)	RSD (%)	测定值 (ng/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
SRM 1573a	西红柿叶	34.1±1.5	3.9	33.2	-2.7	1.9	33	-3.2	1.9
GBW10047	胡萝卜	3.2±0.8	14.0	3.9	21.0	5.8	3.2	1.3	6.6
GBW10018	鸡肉	3.6±1.5	8.4	3.9	9.4	6.0	3.6	-1.1	6.7
GBW10028	黄芪	(12)	297	25.1	109.0	3.2	11.7	-2.3	5.9
GBW10049	大葱	12.0±2.3	19.9	14.2	18.3	3.5	13.3	10.9	2.6
GBW10025	螺旋藻	(15)	332	30.9	105.8	2.4	15.9	6.1	3.8
GBW10015a	菠菜	21±5	317	34.4	63.8	5.0	21.7	3.4	7.0
GBW10020	柑橘叶	150±20	96.8	154.3	2.9	0.7	149.9	0.0	0.7
GBW07601a	人发	670±100	32.2	700.1	4.5	2.1	698.7	4.3	2.1

注:括号内的数据为参考值,Hg 标准值主要为原子荧光光谱法定值数据。

发), 通过实验获得最优测定模式、分析同位素、稀释倍数、内标元素。以往对生物样品 Hg 的测试都没注意到部分生物样品中可能存在较高含量的 W, 对 Hg 的测定造成质谱干扰, 本文方法使用 KED 模式结合数学校正法消除干扰, 内标法补偿基体效应, 有效地提高了方法准确度, 更适用于测定 W 含量相对

较高的生物样品中 Hg 的干扰消除。

该方法的实用性强, 值得推广, 尤其对 W 含量相对较高的生物样品, 测定结果准确可靠, 弥补了相关研究的不足, 为生物样品的研究提供必要的方法技术支撑。实验中发现, 生物样品中 W 溶出率不稳定, 对于 W 的准确测定仍需深入开展研究。

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Analysis of Mercury in Biological Samples and Interference Correction Methods

ZHANG Linghuo^{1,2}, MA Na^{1,2*}, CHEN Haijie^{1,2}, ZHANG Pengpeng^{1,2}, HU Mengying^{1,2}, XU Jinli^{1,2}, BAI Jinfeng^{1,2}

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

2. Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources, Langfang 065000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Hg is difficult to determine by ICP-MS in biological samples directly and accurately due to high ionization energy, low ionization efficiency and interference from polyatomic ions, such as tungsten oxides or hydroxides.
- (2) The interference amount of W with Hg was linearly related to the concentration of W. It was proposed to minimize the mass spectral interferences of W by using the KED mode combined with mathematical correction.
- (3) The matrix interference was eliminated with internal standard (Rh concentration of 50 μ g/L) and sample dilution (dilution of 100 times), and the detection limit was 1.2ng/g.

ABSTRACT: It is difficult to directly and accurately determine Hg in biological samples using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) due to polyatomic interferences, such as tungsten oxide, and matrix effects. We established an ICP-MS method for the determination of Hg in biological samples based on the kinetic energy discrimination (KED) mode combined with mathematical correction and internal standard correction. In this experiment, spectral interferences of Hg in standard (STD) mode and KED mode were investigated. ²⁰²Hg was selected as the analyzed isotope in the KED mode, effectively reducing but not completely eliminating the interference. It was found that the interference amount of W with Hg was linearly related to the concentration of W ($R^2=0.9997$). The matrix interference was eliminated with internal standard (Rh concentration of 50 μ g/L) and sample dilution (dilution of 100 times). The reliability of the method was tested with 9 reference materials, and the results were in agreement with certified values (or reference values). In particular, the accuracy of GBW10028 (*Astragalus membranaceus*), GBW10025 (*spirulina*) and GBW10015a (*spinach*) was significantly improved. The relative standard deviation ($n=10$) was 0.7% to 7.0%. The method is suitable for the analysis of Hg in biological samples.

KEY WORDS: biological sample; mercury; inductively coupled plasma-mass spectrometry; interference correction

参考文献

- [1] Wang B, Chen M, Ding L, et al. Fish, rice, and human hair mercury concentrations and health risks in typical Hg-contaminated areas and fish-rich areas, China[J]. *Environment International*, 2021, 154: 106561.
- [2] Bulska E, Krata A, Kalabun M, et al. On the use of certified reference materials for assuring the quality of results for the determination of mercury in environmental samples[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(9): 7889–7897.
- [3] 于宏洋, 王萌, 汪冰, 等. 碰撞/反应池电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定血液中 16 种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(1): 131–138.
- Yu H Y, Wang M, Wang B, et al. Determination of 16 elements in blood samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with collision/reaction cell[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(1): 131–138.
- [4] Kwaansa-Ansah E E, Adimado A A, Nriagu J O, et al. Comparison of three analytical methods for the quantitation of mercury in environmental samples from the Volta Lake, Ghana[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 97(5): 677–683.
- [5] Zhang S Y, Zhou M X. Comparison of DMA-80 and ICP-MS combined with closed-vessel microwave digestion for the determination of mercury in coal[J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020(1): 8867653.
- [6] 颜巧丽, 聂小力, 杨远, 等. 交互模式-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定生态地球化学植物样品中 7 种金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5): 455–462.
- Yan Q L, Nie X L, Yang Y, et al. Determination of 7 metal elements in biogeochemical plant samples by ICP-MS with interactive mode[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(5): 455–462.
- [7] 生书晶, 曾庆彤, 谢婕, 等. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定市售鱿鱼中 5 种重金属[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1299–1303.
- Sheng S J, Zeng Q T, Xie J, et al. Determination of five heavy metals in commercially available squid by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1299–1303.
- [8] 张浩然, 徐汀, 田恺, 等. 快速消解-电感耦合等离子体质谱法测定水产配合饲料中的铬、铜、锌、砷、镉、汞和铅[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(11): 4365–4372.
- Zhang H R, Xu T, Tian K, et al. Determination of chromium, copper, zinc, arsenic, cadmium, mercury and lead in aquatic formula feeds by rapid digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(11): 4365–4372.
- [9] 黄子敬, 陈孟君, 邓华阳, 等. 微波消解-ICP-MS 混合模式测定动植物源食品中 11 种金属元素[J]. *分析实验室*, 2017, 36(1): 24–28.
- Huang Z J, Chen M J, Deng H Y, et al. Determination of 11 trace elements in animal and plant origin food by microwave digestion with ICP-MS in mixed mode[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(1): 24–28.
- [10] 李霞雪, 刘爱平, 陈亚, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中铬、镉、砷、铅、汞的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2019, 55(1): 39–45.
- Li X X, Liu A P, Chen Y, et al. ICP-MS determination of chromium, cadmium, arsenic, lead and mercury in vegetables with microwave digestion of samples[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(1): 39–45.
- [11] Planchon F A M, Gabrielli P, Gauchard P A, et al. Direct determination of mercury at the sub-picogram per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(7): 823–830.
- [12] Guo W, Hu S H, Wang X J, et al. Application of ion molecule reaction to eliminate WO interference on mercury determination in soil and sediment samples by ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(6): 1198–1203.
- [13] Kulomki S, Permki S, Visnen A. Addition of thiourea and hydrochloric acid: Accurate nanogram level analysis of mercury in humic-rich natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2020, 218: 121125.
- [14] Jones D R, Jarrett J M, Tevis D S, et al. Analysis of whole human blood for Pb, Cd, Hg, Se, and Mn by ICP-DRC-MS for biomonitoring and acute exposures[J].

- Talanta, 2017, 162: 114–122.
- [15] 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.
- Wang H Y, Bai J J, Shi X H, et al. Elimination of mass interferences for WO to mercury by DRC-ICP-MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(5): 659–663.
- [16] 刘跃, 王记鲁, 李静, 等. 氧气动态反应-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤和沉积物中汞及其他6种元素的含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2022, 58(11): 1241–1248.
- Liu Y, Wang J L, Li J, et al. Determination of mercury and other 6 elements in soil and sediment by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry with oxygen dynamic reaction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(11): 1241–1248.
- [17] 刘雷, 杨帆, 刘足根, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定土壤及植物中的重金属[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 511–514.
- Liu L, Yang F, Liu Z G, et al. Determination of heavy metals in soils and plants with microwave digestion and ICP-AES[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(4): 511–514.
- [18] 张浩宇, 付彪, 王娇, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定煤灰中痕量稀土元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(7): 2074–2081.
- Zhang H Y, Fu B, Wang J, et al. Determination of trace rare earth elements in coal ash by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(7): 2074–2081.
- [19] 徐进力, 邢夏, 唐瑞玲, 等. 动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394–402.
- Xu J L, Xing X, Tang R L, et al. Determination of 14 trace elements in geochemical samples by ICP-MS using kinetic energy discrimination mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394–402.
- [20] 刘静波, 张更宇. 全自动消解电感耦合等离子体质谱仪测定环境土壤中铍钡铊银[J]. 分析实验室, 2018, 37(2): 207–211.
- Liu J B, Zhang G Y. Determination of Be, Ba, Tl and Ag in environmental soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with automatic digestion instrument[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(2): 207–211.
- [21] 刘柳, 刘喆, 杨一兵, 等. KED-ICP-MS 法测定尿样中 21 种无机元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(4): 1262–1266.
- Liu L, Liu Z, Yang Y B, et al. Determination of 21 inorganic elements in urine samples by ICP-MS using KED system[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(4): 1262–1266.
- [22] 刘向磊, 孙文军, 任彧仲, 等. 微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法测定土壤或沉积物中银、锡、硼[J]. 质谱学报, 2022, 43(4): 522–531.
- Liu X L, Sun W J, Ren Y Z, et al. Determination of silver, tin and boron in soil or sediment samples with microwave digestion by mixed mode inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2022, 43(4): 522–531.
- [23] 曹俊飞, 王婷, 李剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中多种微量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 863–875.
- Cao J F, Wang T, Li J, et al. Determination of trace rare earth elements in tungsten-molybdenum ore by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion system[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 863–875.
- [24] 禹莲玲, 王干珍, 徐小华, 等. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定地质样品中 Cu 和 Zn 的干扰研究[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(11): 1197–1203.
- Yu L L, Wang G Z, Xu X H, et al. Interference study on determination of Cu and Zn in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1197–1203.
- [25] 李建亭, 张翼明, 杜梅, 等. ICP-MS 法测钪的干扰研究及选冶尾矿中钪的直接测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(4): 1259–1263.
- Li J T, Zhang Y M, Du M, et al. Study on the interferences and direct determination of Sc in metallurgical tails with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(4): 1259–1263.
- [26] 于亚辉, 王琳, 王明军, 等. 电感耦合等离子体质谱法

- 测定地球化学样品中痕量铊的干扰消除方法探讨[J]. *冶金分析*, 2017, 37(9): 25–32.
- Yu Y H, Wang L, Wang M J, et al. Discussion on elimination of interference in determination of trace rhodium in geochemical sample by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(9): 25–32.
- [27] 杨艳明. 电感耦合等离子体质谱法测定水系沉积物中银铜砷铋铟[J]. *冶金分析*, 2019, 39(7): 58–64.
- Yang Y M. Determination of silver, copper, arsenic, antimony, bismuth and cadmium in stream sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(7): 58–64.
- [28] 徐进力, 邢夏, 刘彬, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的痕量钼元素[J]. *质谱学报*, 2018, 39(2): 240–249.
- Xu J L, Xing X, Liu B, et al. Determination of trace element molybdenum in iron ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(2): 240–249.
- [29] 刘彤彤, 钱银弟, 黄登丽. 磷酸沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的痕量银[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 650–658.
- Liu T T, Qian Y D, Huang D L. Determination of trace silver in geochemical samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with phosphoric acid precipitation separation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 650–658.
- [30] 邱丽, 唐碧玉, 施意华, 等. 联合消解-电感耦合等离子体质谱法测定大米中的铜、铅、锌、镉、铬[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(9): 1078–1082.
- Qiu L, Tang B Y, Shi Y H, et al. Determination of copper, lead, zinc, cadmium and chromium in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry after joint digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(9): 1078–1082.
- [31] 陈秋玲, 祝芷琦, 李咏华, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定蛋黄卵磷脂中 15 种金属元素[J]. *中国油脂*, 2022, 47(2): 129–135.
- Chen Q L, Zhu Z Q, Li Y H, et al. Determination of 15 kinds of metal elements in egg yolk lecithin by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *China Oils and Fats*, 2022, 47(2): 129–135.
- [32] 李琼, 林毅韵, 李樑, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法与测汞仪法测定茶叶中总汞含量的比较[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(13): 4261–4265.
- Li Q, Lin Y Y, Li L, et al. Comparison of determination of total mercury content in tea by ultra microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry and mercury vapourmeter method[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(13): 4261–4265.
- [33] 罗琼, 胡建民, 李芳, 等. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定灌溉水中 20 种元素[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(2): 259–263.
- Luo Q, Hu J M, Li F, et al. Determination of 20 elements in irrigation water by automatic graphite digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2021, 37(2): 259–263.
- [34] 陈小红. 电感耦合等离子体质谱法测定皂角刺中 26 种元素[J]. *化学分析计量*, 2022, 31(5): 1–7.
- Chen X H. Determination of 26 elements in Gleditsiae Spina by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2022, 31(5): 1–7.