doi: 10.11720/wtyht.2026.1170
张灵火, 马娜, 陈润莎, 等. 电感耦合等离子体质谱仪工作参数对测定生物样品中汞的影响研究[J]. 物探与化探, 2026, 50(1): 105-110. https://doi.org/10.11720/wtyht.2026.1170
Zhang L H, Ma N, Chen R S, et al. Impacts of inductively coupled plasma mass spectrometry operating parameters on mercury determination in biological samples[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2026, 50(1): 105-110. https://doi.org/10.11720/wtyht.2026.1170

电感耦合等离子体质谱仪工作参数对测定生物样品中汞的影响研究

张灵火[1,2], 马娜[1,2], 陈润莎[1,2], 杜雪苗[1,2], 郭心玮[1,2], 唐瑞玲[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, 天津 300300; 2. 自然资源部 地球化学探测重点实验室, 天津 300300)

摘 要: 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为生物样品中微量元素测定使用最广泛的技术之一, 已广泛应用于测定生物样品中汞的研究中。生物样品中汞含量一般较低且 ICP-MS 测定过程中会受到钨的氧化物的干扰, 因此仪器工作参数的选择直接影响测定的灵敏度和氧化物干扰程度, 一定程度上还影响分析结果的质量。本文对 ICP-MS 射频功率、雾化气流量、辅助气流量、采样深度、氦气流量等仪器工作参数进行优化实验, 以汞的灵敏度、钨的氧化物产率为主要参考指标, 优选出仪器最佳的工作参数: 射频功率 1 500 W、雾化气流量 1.00 L/min、辅助气流量 0.7 L/min、采样深度 5 mm、氦气流量 5 mL/min, 对比发现雾化气流量和氦气流量对分析结果影响较大。基于此工作参数, 汞的方法检出限为 0.50×10^{-9}, 经多个生物成分分析标准物质验证, 测定结果与标准值一致, 相对标准偏差(*RSD*, *n*=10)为 1.03%~3.14%, 说明本次优化结果测试数据质量可靠, 该方法可用于实验室分析测试中。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 工作参数; 汞; 生物样品
中图分类号: P632; O657.63; P31 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8918(2026)01-0105-06

0 引言

汞是毒性较强的、全球性的重金属污染物之一, 根据美国毒物和疾病登记署(ATSDR)数据, 汞是对人类有害的第三大毒性物质, 仅次于砷和铅。汞具有高生物毒性、强富集性和易迁移性等特点, 自然和人为排放到环境中的汞会不断迁移到海洋和土壤中, 随食物链进入海洋生物(鱼类等海产品)和植物(包括农作物、蔬菜等)中, 进而进入人体影响人类健康。全世界约 2 000 万人面临汞暴露的健康风险[1-3]。21 世纪以来, 在我国全面铺开的生态地球化学调查是新一轮国土资源大调查的重要内容之一, 其中生物(包括动物、植物)样品分析是全国生态地球化学评价的重要组成部分[4], 对生物样品中汞的测定可直接反映环境中汞的污染水平, 预警食品卫生安全, 为环境科学及绿色农业提供科学依据, 对掌握汞的地球化学过程、保护人类与动物的健康等具有重要的意义[5-6]。

目前, 生物样品中汞元素的检测方法主要有原子荧光光谱法、直接进样测汞法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和冷原子吸收光谱法[7-8]。相比于原子荧光光谱法、冷原子吸收光谱法和直接进样测汞法, ICP-MS 具有检出限低、线性范围宽、精密度高、分析速度快、可进行多元素同时测定等优点, 已广泛应用于生物样品汞的测定中[9-10]。然而, 生物样品中汞含量一般较低(低于 100×10^{-9}), 采用 ICP-MS 测定时, 由于汞元素具有较高的电离能、较低的电离效率且易受到钨的氧化物或氢氧化物等多原子离子干扰[11-14], 使得生物样品中汞的准确测定难度较大,

收稿日期: 2025-05-13; **修回日期**: 2025-10-30
基金项目: 国家重点研发计划课题 (2021YFC2903001)
第一作者: 张灵火(1992-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法的研究工作。Email: zhanglinghuo@mail.cgs.gov.cn
通讯作者: 马娜(1986-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法的研究工作。Email: mna@mail.cgs.gov.cn

必须选用科学、合理的前处理技术和灵敏度高、检出限低、干扰小的测定方法。刘跃等[13]采用电感耦合等离子体串联质谱法(ICP-MS/MS),在反应模式下向动态反应池中通入氧气,使钨的氧化物或氢氧化物发生电子转移、去氢加氧反应,降低这些多原子离子对汞的干扰。该方法具有良好的干扰消除效果,但对仪器设备的要求较高。在实际应用中更为普及的是传统单四极杆 ICP-MS,其仪器工作参数直接影响测定的灵敏度和氧化物干扰程度,因而生物样品汞的分析质量在一定程度上取决于仪器工作参数的选择。本文通过对 ICP-MS 的射频功率、雾化气流量、氦气流量等仪器工作参数进行优化,从汞的信号强度、钨的氧化物产率评价各参数的影响,尽可能提高汞测定的灵敏度、降低氧化物的产率,找到一套适合实验室日常生产测定的最佳工作参数。

1　实验部分

1.1　仪器及工作条件

iCAP Qc 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作条件为:射频功率 1 500 W,雾化气流量 1.00 L/min,辅助气流量 0.7 L/min,采样深度 5 mm,氦气流量 5 mL/min,冷却气流量 15 L/min,蠕动泵转速 40.0 r/min,驻留时间 0.1 s,积分时间 0.1 s,扫描次数 30,读数通道 3,测定同位素^{202}Hg,内标元素 Rh。

MARS-Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

1.2　实验溶液

汞、钨、铑标准溶液(浓度均为 1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);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 MΩ·cm 以上。

1.3　样品前处理

称取 0.500 0 g 生物样品于微波消解罐中,依次加入 5 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢,室温放置 1 h 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 50 mL 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 5 min,保持时间 5 min,温度 100 ℃;步骤 2,升温时间 5 min,保持时间 5 min,温度 150 ℃;步骤 3,升温时间 5 min,保持时间 20 min,温度 180 ℃;冷却时间 30 min。微波消解仪功率 1 600 W。

2　结果与讨论

2.1　射频功率的选择

仪器射频功率发生变化时,等离子体温度、元素的电子密度等均会发生变化。固定 ICP-MS 的其他工作参数,分别测定 2 ng/mL 的汞标准溶液和 100 ng/mL 的钨标准溶液,研究等离子体功率的变化对汞元素信号强度和钨的氧化物产率的影响,结果如图 1 所示。汞元素的电离能高、电离效率低,当射频功率小于 1 500 W 时,汞的信号强度随功率的增大而增大,在 1 500 W 达到最大值,此时钨的氧化物产率较低。射频功率在 1 500~1 550 W,汞的信号强度差异较小,故优化射频功率选择为 1 500 W。

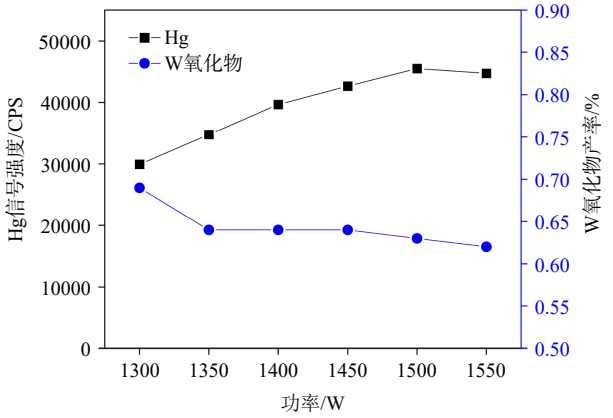


图 1　射频功率对信号强度及氧化物产率的影响

Fig. 1　Effect of RF power on signal intensity and oxide yield

2.2　雾化气流量的优化

雾化气又称载气,作用是产生气溶胶并引入矩管,其流量直接影响雾化器提升量、雾化效率、雾滴粒径、气溶胶的停留时间,对元素的信号强度及氧化物产率有较明显的影响。固定 ICP-MS 的其他工作参数,分别测定 2 ng/mL 的汞标准溶液和 100 ng/mL 的钨标准溶液,研究雾化气流量的变化对汞元素信号强度和钨的氧化物产率的影响,结果如图 2 所示。雾化气流量对汞元素信号强度和钨的氧化物产率影响较大,雾化气流量在 0.80~1.00 L/min 之间,汞的信号强度随流量的增大而增大,在 1.00 L/min 时取得最大值;雾化气流量大于 1.00 L/min 之后,信号强度开始降低。这主要是由于雾化气流量决定着样品溶液的提升量和在等离子炬中的停留时间,最初雾化气流量增大时,进入等离子焰中的样品量增加,汞的信号强度升高。当雾化气流量达到一定值以后,继续加大雾化气流量,则会造成进样过快,样品在等离子炬中的停留时间变短,导致信号强度下

降。钨的氧化物产率随雾化气流量增加而增大, 考虑到生物样品中较低的汞含量需要较高的信号强度, 又要保证氧化物产率较低, 最终选择雾化气流量为 1.00 L/min。

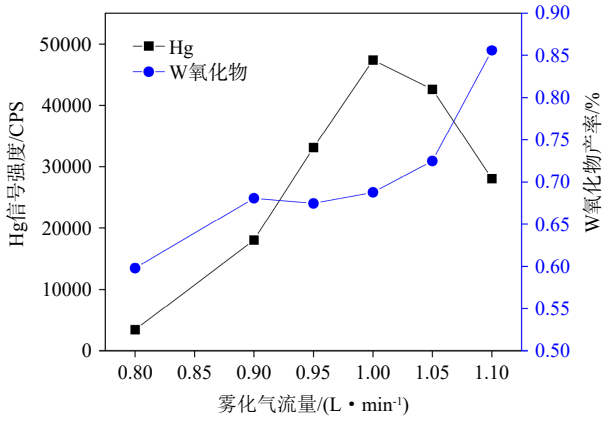


图 2　雾化气流量对信号强度及氧化物产率的影响

Fig. 2　Effect of nebulizer flow on signal intensity and oxide yield

2.3　辅助气流量的优化

辅助气作用是点燃等离子体, 使高温等离子体底部与中心管、中层管保持一定的距离, 减少气溶胶所带的盐分积在中心管口[15]。固定 ICP-MS 的其他工作参数, 分别测定 2 ng/mL 的汞标准溶液和 100 ng/mL 的钨标准溶液, 研究辅助气流量的变化对汞元素信号强度和钨的氧化物产率的影响, 结果如图 3 所示。辅助气流量对汞元素信号强度影响不大, 随辅助气流量增加信号强度略有增大, 在辅助气流量为 0.70 L/min 时, 氧化物产率处在较低水平。故优化辅助气流量为 0.7 L/min。

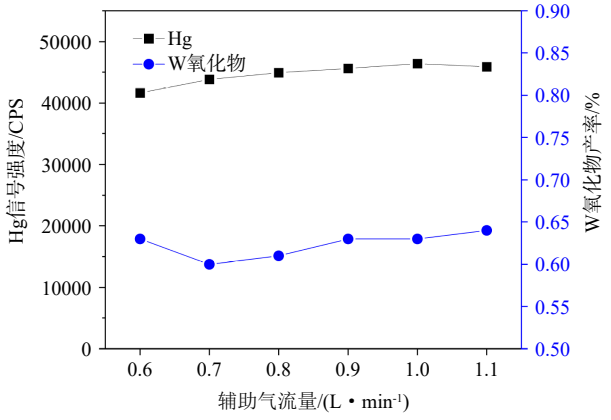


图 3　辅助气流量对信号强度及氧化物产率的影响

Fig. 3　Effect of auxiliary flow on signal intensity and oxide yield

2.4　采样深度的优化

采样深度表示质谱设备中采样锥孔与焰炬的距离, 是影响质谱测定灵敏度的一个重要参数[16]。固定 ICP-MS 的其他工作参数, 分别测定 2 ng/mL 的汞标准溶液和 100 ng/mL 的钨标准溶液, 研究采样深度的变化对汞元素信号强度和钨的氧化物产率的影响, 结果如图 4 所示。

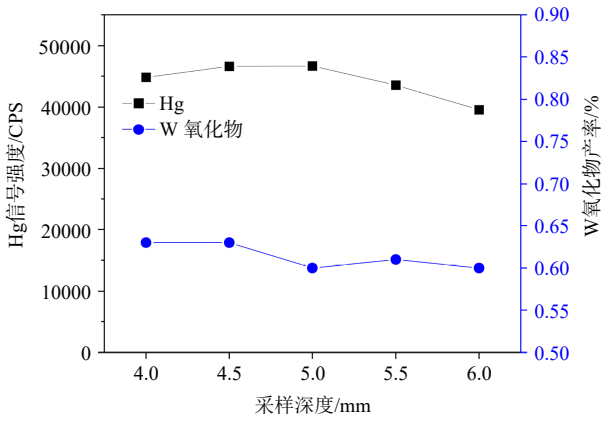


图 4　采样深度对信号强度及氧化物产率的影响

Fig. 4　Effect of sampling depth on signal intensity and oxide yield

结果显示, 当采样深度从 4 mm 变化到 5 mm 时, 汞元素信号强度略有增加, 在 5 mm 时信号强度最大, 继续增加采样深度, 其信号强度降低。这主要因为增大采样深度, 加长了样品在等离子体中的传输路径, 虽然提高了离子化效率, 但同时也导致离子扩散, 降低了离子传输效率, 使进入接口的离子数量减少[17]。采样深度在 5 mm 时, 汞元素的信号强度最高, 采样深度在 4~6 mm 变化时对钨的氧化物的产率影响较小。故优化采样深度为 5 mm。

2.5　氦气流量的优化

使用 KED 模式进行分析时, 碰撞气体流速直接决定了该模式消除干扰的能力以及待测元素的信号强度。若气体流速过低, 则干扰消除不彻底; 若流速过高, 待测元素粒子受碰撞概率也随之加大, 在消除干扰的同时灵敏度也大幅度降低。固定 ICP-MS 的其他工作参数, 分别测定 2 ng/mL 的汞标准溶液和 100 ng/mL 的钨标准溶液, 研究氦气流量的变化对汞元素信号强度和钨的氧化物产率的影响, 结果如图 5 所示。

氦气流量对汞元素信号强度和钨的氧化物产率影响较大。氦气流量在 4.2~5.0 mL/min 之间, 汞的信号强度最高, 大于 5.00 mL/min, 信号强度降低。氧化物产率在 3 mL/min 后开始下降, 为了使汞有较高的信号强度, 同时有较低的氧化物产率, 实验选定氦气流量为 5 mL/min。

2.6　校准曲线与检出限

按照优化后的仪器工作参数, 对 6 个浓度点的

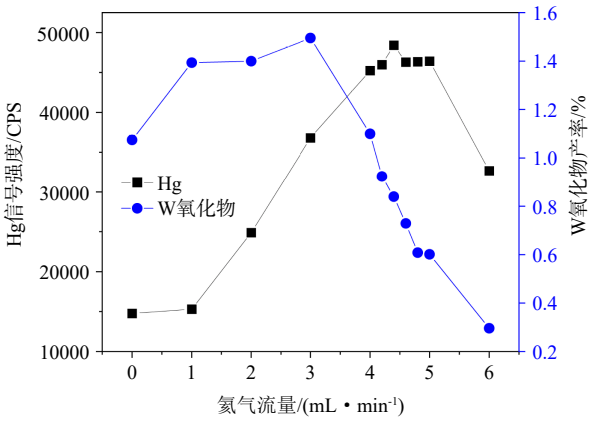


图 5　氦气流量对信号强度及氧化物产率的影响

Fig. 5　Effect of helium flow on signal intensity and oxide yield

汞标准溶液进行测定，通过三通在线加入 10 ng/mL 铑内标溶液，以汞的质量浓度为横坐标，其对应的离子强度值为纵坐标绘制标准曲线。按实验方法平行测定空白试液 12 次，以 3 倍标准偏差所对应的质量浓度为方法检出限。结果表明，汞元素质量浓度在 0~10 ng/mL 范围内与其质谱强度呈线性相关（R^2= 0.999 4），线性方程为 y=8517.3x−150.75，检出限为 0.50×10^{-9}。

2.7　准确度和精密度试验

在优化后的仪器工作参数下对多个不同类型生物成分分析标准物质进行 10 次测定，计算测定结果的相对误差（*RE*）和相对标准偏差（*RSD*），结果见表 1。结果表明，除 GBW10020（柑橘叶）钨的含量（114.2×10^{-9}）相对较高外，其余标准物质钨含量均较低，在优化后的仪器工作参数下测定结果与标准值一致，*RSD* 为 1.03%~3.14%，准确度、精密度较好，能够满足生物样品分析要求。

表 1　方法准确度和精密度（*n*=10）

Table 1　Analytical accuracy and precision of the method（*n*=10）

标准物质编号	名称	汞测定值/10^{-9}	钨测定值/10^{-9}	汞标准值/10^{-9}	*RE*/%	*RSD*/%
GBW10045a	大米	2.8	9.8	3.5±0.8	−19.3	3.14
GBW10016a	茶叶	8.9	26.8	8±1	11.1	1.64
GBW10024	扇贝	43.6	9.5	40±7	9.1	1.34
GBW10020	柑橘叶	159	114.2	150±20	5.90	1.03
GBW07601a	人发	710	34.0	670±100	6.04	1.54

3　结论

对 ICP-MS 工作参数进行了优化，考察了射频功率、雾化气流量等工作参数对生物样品中汞测定的灵敏度和氧化物产率的影响，雾化气流量和氦气流量对灵敏度和氧化物产率影响较大，需重点关注。实验优选的 ICP-MS 最佳工作参数在样品测定时有效抑制了氧化物干扰，获得了更高的灵敏度。通过对多个不同类型生物成分分析标准物质进行验证，方法的精密度和准确度均取得较满意的结果。通过对 ICP-MS 工作参数进行优化，能够降低氧化物的产率，消除部分氧化物干扰，但对于钨含量相对较高而汞含量低的样品，仅靠参数优化不足以完全克服干扰，仍需采用数学校正法或其他方法（如使用反应池的不同模式、化学分离等）校正。

参考文献（References）：

[1]　张涛，王成尘，李立新，等. 食品中汞的人体生物有效性与健康危害 [J]. 科学通报，2024，69(32)：4716−4729.
Zhang T, Wang C C, Li L X, et al. Bioavailability and adverse health effects of Hg from foods on humans: A critical review[J]. Chinese Science Bulletin, 2024, 69(32): 4716−4729.

[2]　何晟，蔡虹明，袁玮，等. 河流汞同位素研究进展 [J]. 地学前缘，2025，32(3)：375−391.
He S, Cai H M, Yuan W, et al. Recent progress in mercury isotopes of the river system[J]. Earth Science Frontiers, 2025, 32(3): 375−391.

[3]　冯新斌，史建波，李平，等. 我国汞污染研究与履约进展 [J]. 中国科学院院刊，2020，35(11)：1344−1350.
Feng X B, Shi J B, Li P, et al. Progress of mercury pollution research and implementation ofminamata convention in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2020, 35(11): 1344−1350.

[4]　《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析：第四版第四分册 [M]. 北京：地质出版社，2011：878-879，942-943.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and mineral analysis: The fourth edition: Vol. Ⅳ[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 878-879, 942-943.

[5]　肖细炼，刘杰，魏立，等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定生物样品中 12 种元素的方法 [J]. 物探与化探，2023，47(3)：739−746. http://doi.org/10.11720/wtyht. 2023.1315.
Xiao X L, Liu J, Wei L, et al. Simultaneous determination of 12 elements in biological samples using microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(3): 739−746. http://doi.org/10.11720/ wtyht.2023.1315.

[6]　胡利喆，李鹏，朱宏，等. 黄芪中重金属含量分析及风险评估 [J].

食品安全质量检测学报, 2025, 16(09): 120−128.
Hu L Z, Li P, Zhu H, et al. Analysis and risk assessment of heavy metal content in Astragalus membranaceus[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(09): 120−128.

[7] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. GB 5009.17—2021 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定 [S].
National Health Commission of the People's Republic of China. GB 5009.17—2021 National food safety standard-determination of total mercury and organic mercury in foods[S].

[8] 杜兴, 郭舒岗, 王文军. 直接进样测汞法检测食品中总汞含量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 154−159.
Du X, Guo S G, Wang W J. Determination of total mercury in food by direct mercury analysis[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 154−159.

[9] 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.

[10] 陈亮. 快速消解—电感耦合等离子体质谱法测定西洋参中 15 种金属元素的含量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2025, 61(1): 22−27.
Chen L. Determination of 15 metal elements in American Ginseng by inductively coupled plasma mass spectrometry with rapid digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Chemical Analysis, 2025, 61(1): 22−27.

[11] 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.
Zhang L H, Ma N, Chen H J, 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.

[12] 李文兴, 陈久耿, 王国庆. 快速消解-动态反应池电感耦合等离子体质谱(DRC-ICP-MS)法测定土壤中的汞 [J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(03): 315−322.
Li W X, Chen J G, Wang G Q. Determination of mercury in soil by DRC-ICP-MS with rapid digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(03): 315−322.

[13] 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: Chemical Analysis, 2022, 58(11): 1241-1248.

[14] 王昭颖, 陈雄飞, 徐彦, 等. ICP-MS/MS 测定镍基高温合金中痕量金、汞和硒的质谱干扰消除 [J]. 分析试验室, 2024, 43(8): 1183−1189.
Wang Z Y, Chen X F, Xu Y, et al. Interference removal in mass spectrometry for the determination of trace gold, mercury and selenium in nickel-based superalloys by ICP-MS/MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(8): 1183−1189.

[15] 金星, 段发鑫, 张晶晶, 等. 气体流量与射频功率对电感耦合等离子体温度分布的影响 [J]. 质谱学报, 2018, 39(2): 192−200.
Jin X, Duan F X, Zhang J J, et al. Effect of gas volume flow rate and RF power on the temperature distribution of inductively coupled plasma[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(2): 192−200.

[16] 张宏丽, 倪文山, 刘磊, 等. 冷焰模式—电感耦合等离子体质谱法测定高纯石英中痕量铁 [J]. 冶金分析, 2021, 41(7): 28−34.
Zhang H L, Ni W S, Liu L, et al. Determination of trace iron in high-purity quartz by cool flame mode-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(7): 28−34.

[17] 张鹏鹏, 胡梦颖, 徐进力, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法工作参数对灵敏度和氧化物干扰的实验研究 [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(4): 396−406.
Zhang P P, Hu M Y, Xu J L, et al. Study on the interference of ICP-MS operating parameters on sensitivity and oxide[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 396−406.

Impacts of inductively coupled plasma mass spectrometry operating parameters on mercury determination in biological samples

ZHANG Ling-Huo [1, 2], MA Na [1, 2], CHEN Run-Sha [1, 2], DU Xue-Miao [1, 2], GUO Xin-Wei [1, 2], TANG Rui-Ling [1, 2], BAI Jin-Feng [1, 2]

(1. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Tianjin* 300300, *China*; 2. *Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources, Tianjin* 300300, *China*)

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), representing one of the most widely used techniques for measuring trace elements in biological samples, has been extensively applied in research on mercury determination. The mercury content in biological samples is generally low, and its determination by ICP-MS is susceptible to tungsten oxides. Consequently, selecting ICP-MS operating parameters directly affects the determination sensitivity, the degree of oxide interference, and, by extension, the quality of analysis results. This study conducted optimization experiments on key ICP-MS operating parameters, including RF power, nebulizer flow, auxiliary flow, sampling depth, and helium flow. Taking the mercury sensitivity and the productivity of tungsten oxides as the main reference

indicators, the optimized parameters were determined as follows: RF power of 1 500 W, nebulizer flow of 1.00 L/min, auxiliary flow of 0.7 L/min, sampling depth of 5 mm, and helium flow of 5 mL/min. Comparative analysis revealed that the nebulizer and helium flow had the most significant influence on the analysis results. Based on the determined optimal operating parameters, the method detection limit for mercury was determined to be 0.50×10^{-9}. The results were consistent with the results verified by several certified reference materials for the biological composition, with the relative standard deviation (*RSD*, n=10) ranging from 1.03% to 3.14%. This confirms the robustness of the optimized parameters and the applicability of the proposed method in laboratory analysis.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; working parameters; mercury; biological samples

（本文编辑：蒋实）