

电感耦合等离子体质谱法与直接测汞仪法测定 食品级润滑油中汞含量的比较

张丽媛*, 韦存茜, 李文慧

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: **目的** 比较电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和直接测汞仪法测定食品级润滑油中汞(Hg)含量的结果。**方法** 采用微波消解仪对样品进行消解, ICP-MS 检测, 内标法定量。另采用直接测汞仪法测定待测样无需消解前处理, 直接进样, 外标法定量。**结果** 在最优仪器条件下, ICP-MS 法测定的 Hg 在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9998, 方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。重复性相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 4.15% ($n=10$), 样品加标回收率为 95.21%~104.57% ($n=7$); 直接测汞仪法测定 Hg 在 5.00~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9997, 方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。重复性相对标准偏差为 3.42% ($n=10$), 样品加标回收率为 94.87%~98.40% ($n=7$)。**结论** 2 种测定方法准确、灵敏度高, 均能测定食品级润滑油中总汞元素。大量检测可选择微波消解-ICP-MS 检测法; 如果少量检测可选择直接测汞仪法。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 直接测汞仪; 汞; 食品级润滑油

Comparison of determination of total mercury content in food-grade lubricant by inductively coupled plasma mass spectrometry and direct mercury vapourmeter method

ZHANG Li-Yuan*, WEI Cun-Qian, LI Wen-Hui

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To compare the results of determination of total mercury in food-grade lubricant by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury vapourmeter method. **Methods** The samples were digested by microwave digestion apparatus, detected by ICP-MS and quantified by internal standard method. In addition, the samples were determined by direct mercury meter method without digestion pretreatment. The samples were directly injected and quantified by external standard method. **Results** Under optimal instrument conditions, Hg had good linear relationships in the range of 0.5–20 $\mu\text{g/L}$ by ICP-MS. The correlation coefficient was 0.9998, and the limit of detection was 0.5 $\mu\text{g/kg}$. The relative standard deviation (RSD) of repeatability was 4.15% ($n=10$) and the recovery rates were 95.21%–104.57% ($n=7$). Hg elements showed good linear relationships in the range of 5.00–200 $\mu\text{g/L}$ determined by direct mercury analyzer method. The correlation coefficients were 0.9997, and

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)

Fund: Support by Shanghai Science and Technology Commission R&D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000)

*通信作者: 张丽媛, 工程师, 主要研究方向为食品相关产品检测。E-mail: zhangly@sqi.org.cn

*Corresponding author: ZHANG Li-Yuan, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China. E-mail: zhangly@sqi.org.cn

the limit of detection was 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The RSD of repeatability of this method was 3.42% ($n=10$), and the recovery rates were 94.87%–98.40% ($n=7$). **Conclusion** Both of 2 methods are accurate and sensitive, both of which can determine the total mercury in food grade lubricating oil. The microwave digestion-ICP-MS detection method can be selected for a large number of detections, and the direct mercury measurement method can be selected for a small amount of detection.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; direct mercury vapourmeter; mercury; food-grade lubricant

0 引言

食品级润滑油是用于各类食品加工机械设备起润滑作用,可能直接或预期与食品接触的一类润滑油。目前国内对于润滑油的监管仅限于 GB 1886.215—2016《食品安全国家标准 食品添加剂 白油(又名液体石蜡)》、GB 15179—1994《食品机械润滑脂》等国家标准中关于运动粘度、颜色、机械杂质、水分等理化性质的监控,对重金属元素的检测仅限于铅、砷,且需要进行高温碳化等复杂前处理^[1]。食品级润滑油中重金属汞含量过高,会使食品加工机械设备产生磨损,减少设备使用寿命^[2-3];并且汞重金属一旦迁移进入食品中会对人体健康造成危害。汞是常见的具有毒性的重金属,已于 2017 年被世界卫生组织国际癌症研究机构列入致癌清单^[4]。汞金属在生物体内无法自行降解,由生物链进入人体,可在人体的某些器官中累积,从而影响人体健康^[5-7]。测定润滑油等有机物中的无机金属汞元素时,需要去除有机物的干扰,减少基质效应,常用的前处理方法有溶剂稀释法、湿法消解、干法消解、微波消解等^[8]。干法消解和湿法消解由于其非密闭性,在高温下 Hg 元素容易挥发,导致方法回收率差^[9-11];微波消解基质处于密闭空间,可避免高温挥发,达到快速准确的检测。目前汞元素常用的检测方法主要集中在全反射 X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和直接测汞仪法等^[12-15]。其中 ICP-MS 法具有样品量少、检出限低、线性范围宽等优点,是目前公认的最佳的测汞方法之一^[16];直接测汞仪法无须大量的强酸和强氧化剂消化样品,操作简单方便,准确度和精密度高,但不能批量操作^[17-21]。目前国内并无食品级润滑油中汞元素检测方法的标准或者技术规范。本研究根据食品级润滑油的特点,对比微波消解前处理-ICP-MS 法和全自动直接测汞仪法 2 种测定食品级润滑油中汞元素的检测方法,并对测定结果进行比较,旨在为实验室检测食品级润滑油中汞元素方法的选择提供技术指导。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Multiwave 3000 型微波消解仪(奥地利 Anton Paar 公司); 7700x series 型 ICP-MS(美国安捷伦公司); DMA-80 直接测汞仪(北京莱伯泰科仪器有限公司)。

Hg 标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); Hg 单元素矿物油标准溶液(50 mg/kg , 美国 O2Si smart solutions 公司); 内标 Bi 浓度(100 ng/mL)、调谐液溶液: Ce、Co、6Li、Mg、Tl、Y (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 美国 Agilent 公司); 浓硝酸(优级纯, 北京化学试剂研究所); 过氧化氢(分析纯, 国药集团化学试剂研究所); 实验用水为 Milli-Q Academic 超纯水。

实验中所用聚四氟乙烯罐、玻璃仪器等均用 10%硝酸(V/V)浸泡 24 h 以上,用去超纯水冲洗、晾干。

实际润滑油样品为市场自购。

1.2 实验方法

1.2.1 微波消解-ICP-MS 法

(1)微波消解前处理

称取 0.2 g 食品级润滑油样品于消解内罐中,加入 6 mL 浓硝酸,旋紧外盖,放入微波消解仪上消解,消解程序参见表 1。消解结束,待冷却至室温,加入 2 mL 过氧化氢赶酸至消解液清澈无色。将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容混匀,上机备用;同时做样品空白实验。消解前处理过程耗时约 1 h。

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave digestion for samples

功率/W	梯度/(W/min)	保持时间/min	最高温度/ $^{\circ}\text{C}$
300	5	5	
600	5	5	240
800	5	20	

(2)ICP-MS 工作条件

仪器点火稳定后,通过 X-Y 轴旋钮调节炬管最佳位置,并改变等离子体条件,用调谐元素优化仪器参数,仪

器最佳参数见表 2。依次测定试剂空白、系列标准溶液、样品溶液, 绘制标准曲线, 根据线性回归方程分别计算各元素的浓度。

表 2 电感耦合等离子体质谱仪工作条件
Table 2 Operating conditions of inductively coupled plasma mass spectrometer

参数名称	推荐值
射频功率/W	1500
氩气流量/(L/min)	0.7
雾化室温度/°C	2
数据采集模式	跳峰模式
采样深度/mm	8
蠕动泵稳定时间/s	30
蠕动泵提升时间/s	40

1.2.2 测汞仪法

(1) 测汞仪前处理步骤

测汞仪样品前处理步骤: 准确称取食品级润滑油样品 0.1 g 于样品舟中, 样品通过仪器自动送入热解炉中, 经加热-干燥-高温氧化分解, 分解产物进入催化管, 汞蒸气随载气通过吸收池, 在 253.7 nm 处测定其峰高, 得出汞含量。同时做样品空白实验。测定过程耗时约为 2 h。

(2) 测汞仪操作条件

测汞仪仪器条件设置如表 3 所示。

表 3 测汞仪条件表
Table 3 Operation parameters for direct mercury meter

参数名称	推荐值
氧气压力/bar	4
干燥温度/°C	300
干燥时间/s	60
分解温度/°C	850
分解时间/s	180
等待时间/s	60
齐合时间/s	12
读数时间/s	60

1.2.3 标准溶液制备

配制含 Hg 浓度为 0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 分别按照 1.2.1 中 ICP-MS 法测定方法试验条件对标准溶液测定, 以待测元素和内标元素响应值的比值为纵坐标, 待测元素的浓度为横坐标绘制标准工作曲线。

配制含 Hg 浓度为 5.00、10.0、20.0、50.0、100、

200 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 按照 1.2.2 测汞仪测定方法实验条件对标准溶液测定, 以仪器响应值为纵坐标, 待测元素的浓度为横坐标绘制标准工作曲线。

2 结果与分析

2.1 线性方程、相关系数、检出限

按照 1.2.3 中配制标准溶液, 分别由 ICP-MS 法和测汞仪法测定, ICP-MS 方法以待测元素和内标元素响应值的比值对其浓度进行线性回归, 测汞仪以仪器响应值对其浓度进行线性回归, 分别得到线性范围、线性方程、相关系数结果。

样品空白溶液重复测定 11 次, 所测结果标准偏差 3 倍所对应的浓度即为仪器检出限 (instrument limit of detection, LOD)。结合前处理称样量和稀释倍数, 计算得到方法检出限 (method limit of detection, MLOD), 结果如表 4 所示, ICP-MS 方法测定系列浓度为 0.5~20.0 $\mu\text{g/L}$ 的 Hg 标准溶液, 线性方程为 $Y=0.0059X+0.0009$, 相关系数为 r^2 为 0.9998; 采用测汞仪测定系列浓度为 5.00~200 $\mu\text{g/L}$ 的 Hg 标准液, 线性方程为 $Y=0.0280X+0.0048$, 相关系数 r^2 为 0.9997。2 种方法检出限均为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。2 种方法均表明 Hg 元素在相应质量浓度范围内具有良好的线性关系, 检出限较低, 均适用于 Hg 元素的痕量检测分析。

2.2 精密度及准确度

为了验证方法的精密度和准确度, 用相同实验方法对食品级矿物油含汞标准物质进行分析测定 10 次, 准确度和精密度均较好, 分析测试数据见表 4。ICP-MS 的 10 次测试结果相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 4.15%, 测汞仪的 10 次测试结果相对标准偏差为 3.42%, 对于标准物质的测定值与标准值之差在误差允许范围内, 符合方法对精密度和准确度的要求。

表 4 ICP-MS 和测汞仪测定食品级矿物油标准样品的精密度 ($n=10$)

Table 4 Method precision results of ICP-MS and direct mercury meter ($n=10$)

	ICP-MS	测汞仪
标准值/ $\mu\text{g/g}$	1.02	1.02
平均测定值/ $\mu\text{g/g}$	0.98	0.95
RSD/%	4.15	3.42

2.3 方法回收率

本研究采用食品级润滑油样品加标回收的方法考察验证样品测定的准确性。在食品级润滑油中添加 0.10、0.50、1.00 $\mu\text{g/g}$ 3 个水平的标准物质, 计算其回收率。较大浓度的 Hg 容易残留在仪器中, 产生记忆效应。故在添加

0.10、0.50、1.00 $\mu\text{g/g}$ 水平下对 Hg 进行测定, 以降低仪器对 Hg 的记忆效应。由表 5 可见, ICP-MS 加标回收率为 95.21%~104.57%, 测汞仪加标回收率为 94.87%~98.40%, 相对标准偏差均小于 5%, 结果符合定量测量要求。

2.4 实际样品测试

分别选取食品级润滑油样品(编号为I、II、III)和非食品级润滑油(编号为IV、V、VI)进行测定, 结果列于表 6 中。对 3 种食品级润滑油和 3 种非食品级润滑油实际样品进行测定, 结果发现 2 种润滑油中汞的含量均低于 0.05 $\mu\text{g/g}$, 污染指数较低。

3 结论

本研究对比了 ICP-MS 法和直接测汞仪法测定食品级润滑油中汞元素含量 2 种方法的线性范围、精密度、检出

限和加标回收率, 结果表明 2 种方法在相应质量浓度范围内线性范围良好, 检出限较低, 都能达到良好的精密度和回收率, 均适用于痕量 Hg 元素的检测分析。ICP-MS 检测样品前处理相较于直接测汞仪, 需经微波消解, 但可以进行批量处理和自动进样检测; 直接测汞仪无需前处理直接进样, 操作较为简单方便。但是测汞仪检测中汞含量高时, 会污染催化剂和金齐化器, 产生较高记忆干扰效应。所以当完成高浓度样品需进行空白测定, 烧掉系统中汞残留, 减少记忆干扰, 才能检测下一个样品, 故单样品检测周期较长, 且不能自动进样和批量检测。各实验室可根据自身条件选择合适的方法开展食品级润滑油中 Hg 元素含量的测定, 考虑到仪器的承载量和检测时间周期, 如为大批量检测可选择 ICP-MS 检测法; 如果少量检测可选择直接测汞仪法, 操作简单方便。

表 5 食品级润滑油样品中 Hg 元素方法回收率实验结果($n=7$)
Table 5 Experimental results of recovery rates of Hg element in food-grade lubricating oil samples ($n=7$)

测试方法	本底值/ $(\mu\text{g/g})$	加入值/ $(\mu\text{g/g})$	测定值/ $(\mu\text{g/g})$	回收率/%	相对标准偏差/%
ICP-MS	0.05	0.10	0.14	104.57	3.56
		0.50	0.48	96.21	3.32
		1.00	0.95	95.21	4.21
测汞仪	0.05	0.10	0.098	98.40	2.89
		0.50	0.49	98.09	3.65
		1.00	0.95	94.87	3.47

表 6 样品测定结果($\mu\text{g/g}$)
Table 6 Analysis results of samples ($\mu\text{g/g}$)

检测方法	样品I	样品II	样品III	样品IV	样品V	样品VI
ICP-MS	0.020	N/D	N/D	0.021	0.020	0.011
测汞仪	0.020	N/D	N/D	0.018	0.024	0.012

注: N/D 表示未检出。

参考文献

- [1] 周建华. 浅谈食品生产企业润滑油应用风险管控注意事项[J]. 中外酒业-啤酒科技, 2018, 6: 53-57.
ZHOU JH. A brief discussion of risk control considerations for lubricant application in food manufacturing enterprises [J]. Domes Foreign Wine Ind Beer Technol, 2018, 6: 53-57.
- [2] 游新侠, 张如意, 高向阳. 食品机械用润滑油对食品污染状况分析[J]. 食品工业, 2017, 8(8): 297-301.
YOU XX, ZHANG RY, GAO XY. The Study on the pollution of food by lubricant for food machinery [J]. Food Ind, 2017, 8(8): 297-301.
- [3] 王悦芳, 苏铁熊. 我国食品机械发展与食品安全问题关联性探讨[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(7): 215-218.
WANG YF, SU TX. The discussion of relatedness between development of food machinery and food safety problems in China [J]. Food Res Dev, 2017, 38(7): 215-218.
- [4] 姚奋增, 高海荣, 刘晨, 等. 茶叶中铝、铅、砷、汞、铬、镉含量的分析及危害评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 291-297.
YAO FZ, GAO HR, LIU C, *et al.* Analysis and hazard evaluation of aluminium, lead, arsenic, mercury, chromium and cadmium content in tea [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 291-297.
- [5] 郝伟, 李丽, 王蕴平, 等. 电感耦合等离子体质谱检测水中的汞[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1726-1728.
HAO W, LI L, WANG YP, *et al.* Determination of mercury in water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2020, 39(6): 1726-1728.
- [6] 盛红坤, 刘刚, 曾猛, 等. 化妆品中重金属元素的检测方法研究进展

- [J]. 山东化工, 2021, 50(4): 85-86.
- SHENG HK, LIU G, ZENG M, *et al.* Research progress on detection methods of heavy metal content in cosmetics [J]. Shandong Chem Ind, 2021, 50(4): 85-86.
- [7] 李凝, 张国权, 杨凌. 食品中重金属检测技术及其发展探讨[J]. 食品安全导刊, 2021, 3: 42-43.
- LI N, ZHANG GQ, YANG L. Exploration of heavy metal detection technology in food and its development [J]. Chin Food Saf Magaz, 2021, 3: 42-43.
- [8] 郑存江, 孙朝阳, 包成林, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定使用过的润滑油中金属元素含量[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49: 863-866.
- ZHENG CJ, SUN ZY, BAO CL, *et al.* Determination of metal element content in used lubricating oil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal B, 2013, 49: 863-866.
- [9] 陈再洁, 王智, 李鹤, 等. 国产 ICP-AES 测定润滑油中金属元素[J]. 广州化工, 2010, 38(4): 129-131.
- CHEN ZJ, WANG Z, LI H, *et al.* Determination of metal elements in domestic lubricating oil by ICP-AES [J]. Guangzhou Chem Ind, 2010, 38(4): 129-131.
- [10] 李欣, 吴跃, 周文化, 等. 湿法消解条件对大米中镉定量检测的影响[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(6): 82-84.
- LI X, WU Y, ZHOU WH, *et al.* The effect of wet digestion conditions on the quantitative determination of cadmium in rice [J]. Cere Oils, 2016, 29(6): 82-84.
- [11] 孙长霞, 张美婷, 刘海学. 预处理方法对测定芥菜中金属元素含量的影响[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(8): 62-64.
- SUN CX, ZHANG MT, LIU HX. Effect of pretreatment methods on determination of metal element content in shepherd's purse [J]. Food Res Dev, 2011, 32(8): 62-64.
- [12] 左甜甜, 李耀磊, 金红宇, 等. ICP-MS 法测定 18 种动物药中重金属及有害元素的残留量及初步风险分析[J]. 药物分析杂志, 2017, (2): 237-242.
- ZUO TT, LI YL, JIN HY, *et al.* Determination of residues of heavy metals and harmful elements in 18 animal drugs and preliminary risk analysis by ICP-MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2017, (2): 237-242.
- [13] 陈军. 冷原子吸收测汞仪与原子荧光测汞仪的比较分析[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(10): 6-7.
- CHEN J. Comparison and analysis of cold atomic absorption mercury measuring instrument and atomic fluorescence mercury measuring instrument [J]. China Resour Compre Utiliz, 2017, 35(10): 6-7.
- [14] 王许诺, 王增焕, 陈瑛娜. 固相萃取-石墨炉原子吸收法测定海水中铅、镉和铜[J]. 分析实验室, 2016, (10): 1157-1160.
- WANG XN, WANG ZH, CHEN YN. Solid phase extraction-graphite furnace atomic absorption method for determination of lead, cadmium and copper in seawater [J]. Chin J Anal Lab, 2016, (10): 1157-1160.
- [15] 姚毅荣, 王海仙, 王莹, 等. 直接测汞仪法检测橡胶中的汞含量[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (10): 1173-1176.
- YAO YR, WANG HX, WANG K, *et al.* Direct mercury measuring instrument method to detect mercury content in rubber [J]. Rubber Ind, 2018, 65(10): 1173-1176.
- [16] 张慧敏, 方亚敏, 朱圆圆, 等. 电感耦合等离子体质谱法和直接测汞仪法测定人全血和尿中汞的比较研究[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(8): 777-780.
- ZHANG MH, FANG YM, ZHU YY, *et al.* Comparative study on the determination of mercury in human whole blood and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry and direct mercury analyzer [J]. Environ Occup Med, 2019, 36(8): 777-780.
- [17] 陈子良, 吴文毅, 毕珊, 等. DMA-80 自动测汞仪测定血液中汞含量的方法[J]. 贵州医药, 2018, 42(1): 111-113.
- CHEN ZL, WU WY, BI S, *et al.* Method of DMA-80 automatic mercury measuring instrument for measuring mercury content in blood [J]. Guizhou Med, 2018, 42(1): 111-113.
- [18] 李琼, 林毅韵, 李樛, 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): 461-465.
- LI Q, LIN YY, LI L, *et al.* Comparison of super microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry and mercury analyzer in the determination of total mercury in tea [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(13): 461-465.
- [19] 李延升, 祁珍祯, 张媛媛, 等. ICP-MS 法测定食品接触纸制品中铬、镍、砷、镉、铅、汞[J]. 化学分析计量, 2018, 27(2): 56-59.
- LI YS, QI ZZ, ZHANG YY, *et al.* Determination of Cr, Ni, As, Cd, Pb, Hg in food contact paper products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2018, 27(2): 56-59.
- [20] 秦祎芳, 张红云, 高敬铭, 等. 原子荧光光谱法和快速测汞仪法测定粮食中汞的对比研究[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 282-285.
- QIN YF, ZHANG HY, GAO JM, *et al.* Comparative study on the determination of mercury in grain by atomic fluorescence spectrometry and rapid mercury test [J]. Food Sci Technol, 2020, 45(8): 282-285.
- [21] 胡浩, 冯礼, 李欣. 直接进样测汞仪测定大米中总汞含量的方法研究[J]. 湖南农业科学, 2020, (8): 82-87.
- HU H, FENG L, LI X. Study on the method of measuring total mercury content in rice by direct sampling mercury analyzer [J]. Hunan Agric Sci, 2020, (8): 82-87.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



张丽媛, 工程师, 主要研究方向为食品相关产品检测。

E-mail: zhangly@sqi.org.cn