

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.006

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法与 氢化物发生-原子吸收光谱(HG-AAS)法 测定土壤中硒含量的对比研究

韩亚¹ 郭伟^{1,2} 汪洪^{1,2*}

- (1. 中国农业科学院 农业资源与农业区划研究所, 北京 100081;
2. 中国农业科学院 农业资源与农业区划研究所, 农业农村部植物营养与肥料重点开放实验室/
农业农村部农产品质量安全肥料源性因子风险评估实验室(北京), 北京 100081)

摘 要 基于氢化物发生器与原子吸收光谱联用(HG-AAS),测定土壤样品中硒的含量,并与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定值进行了对比。在两种仪器的最佳工作条件下,测定土壤硒的含量,实验结果表明:ICP-MS法和HG-AAS法对土壤硒含量测定的线性范围分别为0.85~100.00 $\mu\text{g/L}$ 和0.08~16.00 $\mu\text{g/L}$,检出限分别为0.25 $\mu\text{g/L}$ 和0.02 $\mu\text{g/L}$,精密度分别为1.3%和2.1%;用加标回收实验和测定国家标准土壤样品(GSS-7)对这两种方法的准确性进行了验证,ICP-MS法和HG-AAS法的加标回收率分别为96.7%~99.4%和94.9%~99.5%,GSS-7标准土样的结果均在标准值范围内,说明这两种测定土壤中硒含量的方法是准确可靠的。HG-AAS法测定线性范围窄,部分样品需要稀释,而且氢化物发生系统是手动进样,导致操作复杂,分析周期长;ICP-MS法仪器测定快速,但是仪器昂贵。

关键词 电感耦合等离子体-质谱法;氢化物-原子吸收法;土壤样品;硒

中图分类号:O657.3;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)03-0028-05

Method Comparison for Determination of Selenium in Soil by ICP-MS and HG-AAS

HAN Ya¹, GUO Wei^{1,2}, WANG Hong^{1,2*}

(1. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, 100081, China;

2. Institute of Agriculture Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/The Laboratory of Agricultural Products Quality and Safety Risk Assessment from Fertilizer Sources (Beijing), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing, 100081, China)

Abstract Based on hydride generator and atomic absorption spectrometry (HG-AAS), selenium content in soil samples was determined and compared with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

收稿日期:2019-10-11 修回日期:2019-11-22

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0201203);国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019035;GJFP2019037);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y2019PT20-04和1610132019018)

作者简介:韩亚,女,博士,化学分析中级工程师,主要从事土壤学方面的研究。E-mail:huabenhanya@126.com

*通信作者:汪洪,男,研究员,主要进行植物微量元素营养、土壤农化测试技术研究。E-mail:wanghong01@caas.cn

本文引用格式:韩亚,郭伟,汪洪.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法与氢化物发生-原子吸收光谱(HG-AAS)法测定土壤中硒含量的对比研究[J].中国无机分析化学,2020,10(3):28-32.

HAN Ya, GUO Wei, WANG Hong. Method Comparison for Determination of Selenium in Soil by ICP-MS and HG-AAS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 28-32.

The selenium content of soil was determined under the best working conditions of the two instruments. The experimental results showed that the analytical calibration curves of selenium in soil were ranging from 0.85—100.00 $\mu\text{g/L}$ for ICP-MS and 0.08—16.00 $\mu\text{g/L}$ for HG-AAS, the detection limits were 0.25 $\mu\text{g/L}$ and 0.02 $\mu\text{g/L}$, the precision of the two methods were 1.34% and 2.12%, respectively. The accuracy and reliability of the two methods were verified by recovery rates test and the results of the soil environment samples of certified reference materials (GSS-7). The recovery rates were 96.7%—99.4% for ICP-MS and 94.9%—99.5% for HG-AAS and the measure results of GSS-7 were in the range of standard values range, suggesting the two methods were accurate and reliable. Some samples have to be diluted due to the narrow linear range of HG-AAS, and the hydride generation system is needed manual injection, resulting in complex operation and longer determination period, while the assay of ICP-MS is rapid and expensive.

Keywords inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS); soil samples; Se

前言

硒元素是人类必需的微量元素之一,对人类健康起着重要作用。它能增强人体的免疫力,防止糖尿病、白内障等疾病,可是摄入量过多也会引起人体机能紊乱,出现恶心、呕吐和贫血,甚至中毒,而硒缺乏则与克山病、大骨节病、肝病和各种癌症等疾病有关。人们摄入硒的主要来源是食用动物和植物,而动植物含硒量受土壤中含硒量的影响,土壤中硒含量的检测也越来越受到关注。目前,硒的测定多采用原子荧光光谱法(AFS)^[1-2]、原子吸收光谱法(AAS)^[3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4-5]和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[6-7]等。土壤样品前处理方法通常是干灰化法或湿消解法,这种方法的缺点是操作繁琐,试剂用量较大,危险性高,测定周期较长,影响因素多,测定的准确度不易控制^[8]。微波消解是一种新的样品消解方式,其优点是消解速度快,试剂用量少,操作简单安全,大大减少易挥发元素的损失和实验环境对样品的污染,降低了空白值,提高了方法的灵敏度和准确度^[9]。

本文采用微波消解对土壤样品进行消化处理,并使用本实验室中电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)和氢化物发生-原子吸收光谱仪(HG-AAS)对土壤中硒元素进行测定,从而比较这两种仪器方法在测定土壤中硒含量的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

氢化物发生-原子吸收光谱仪(HG-AAS,德国耶拿 Zeenit 700P,配置 HS55 氢化物发生器),电感

耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Agilent 7700x),微波消解仪(CEM MARS6 Xpress),电热板(莱伯泰科,EH45A Plus)。

玻璃容器:HNO₃(20%)浸泡 24 h,再用大量去离子水冲洗干净。

硒标准溶液(购于国家钢铁材料测试中心),用时稀释至所需浓度;硝酸(优级纯)、氢氟酸(优级纯)均为国药集团化学试剂有限公司;硼氢化钠(优级纯)、氢氧化钠(优级纯)均购于北京市福晨化学试剂厂;标准土样 GBW07407(GSS-7)(购于中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所),实验用水为超纯水。

土样 1[#]和土样 2[#]均采集江西丰城,土壤类型为红壤。

1.2 样品前处理

根据文献并对其进行改进^[10]:称取经风干、研磨并过 0.149 mm 孔径 0.5 g (精确到 0.000 1 g)土样于消解管中,加入 8.0 mL 硝酸、3.0 mL 氢氟酸,放入微波消解仪中消解(微波消解条件见表 1),待消解完毕温度降至 50 ℃左右,取出消解管,放气后拧开盖子,将消解液于 140 ℃电热炉上赶酸,在电热板上继续加热至近干,切不可蒸干。再加 5.0 mL 盐酸(6.0 mol/L),继续加热至溶液变为清亮无色,将六价硒还原成四价硒。冷却,用少量超纯水冲洗并移至 50 mL 容量瓶中定容,备用。同时做空白实验。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	爬升/min	保持/min	温度/℃	功率/W
1	10	10	160	1 200
2	5	15	190	1 200

1.3 实验方法

1.3.1 ICP-MS 测定方法

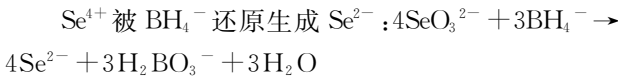
配制浓度分别为 0.00、5.00、10.00、50.00、100.00 $\mu\text{g/L}$ 的硒元素系列标准溶液及内标溶液 1.00 $\mu\text{g/L}$ 锆溶液,介质为 5% (v/v) HNO_3 ,备测,并用 ICP-MS 法测定总硒,仪器参数见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 Optimized experimental parameters of ICP-MS			
工作参数	设定值	工作参数	设定值
高频入射功率/W	1 550	样品提升时间/s	30
等离子体气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15	扫描次数/次	100
辅助气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.8	重复次数/次	3
载气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.8	采样锥孔径/mm	1.0
采样深度/mm	8	截取锥的孔径/mm	0.7
蠕动泵/($\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.1	锥的材质	Ni
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2	测量点/峰	1
积分时间/s	3	检测器模式	双模

1.3.2 HG-AAS 测定方法

氢化物发生原理:



Se^{2-} 在酸性条件下形成氢化物: $\text{Se}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SeH}_2$

标准曲线的配制:吸取 0.200 mg/L 硒的工作标准溶液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、8.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,再加 2.00 mL 盐酸,定容,则得到 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、16.00 $\mu\text{g/L}$,备用,并用 HG-AAS 法测定,仪器参数见表 3。

表 3 HG-AAS 仪器工作参数

Table 3 Optimized experimental parameters of HG-AAS			
工作参数	设定值	工作参数	设定值
Se 分析线/nm	196	模式	氢化物系统 (批量模式)
分析模式	单光束	预吹扫时间/s	20
灯电流/mA	8	泵还原剂时间/s	20
狭缝宽度/nm	1.2	归零时间(25 L/h)/s	7
背景校正	D ₂ 背景校正	清洗时间 1/s	15
积分模式	峰面积	清洗时间 2/s	5
读数时间/s	40	样品体积/mL	5

1.3.3 加标回收实验和标准样品验证

为了验证 ICP-MS 法以及 HG-AAS 法测定硒含量方法的准确性,同时还设计了加标回收实验。在称量样品后直接吸取 1.00 mL 硒元素标准溶液(200 $\mu\text{g/L}$)加入到样品中,然后经过微波消解、赶酸、定容,再进行测定。

用微波消解方法对标准土壤样品进行前处理,并用 ICP-MS 和 HG-AAS 仪器测定,将测定结果与

标准值对比,从而对上述两种方法的准确性与可靠性进行验证。

2 结果与讨论

2.1 微波消解液的确定

土壤样品重金属测定前处理常用消解液主要有 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HF 和 H_2O_2 试剂,而且土壤样品前处理一般采用酸的组合,如 HCl-HNO_3 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 等。微波消解为密闭性, HClO_4 为易爆物, H_2O_2 遇有机物易爆,均建议不在微波消解时使用; HCl 容易产生质谱干扰,考虑使用仪器 ICP-MS 检测硒含量,不建议使用,而 HNO_3 不会产生质谱干扰; H_2SO_4 具有强腐蚀性,会造成仪器的损耗;而考虑到土壤中含有大量的硅,只有 HF 能破坏矿物晶格将重金属溶出^[11]。故选用 8 mL HNO_3 和 3 mL HF 对红壤进行消解。

2.2 还原剂浓度对 HG-AAS 测定的影响

探讨硼氢化钾浓度(2.25、4.50、6.75 和 9.00 g/L)对硒含量测定的影响。从图 1 中可知,随着还原剂浓度的提高,硒元素的吸光度也随着增加。硼氢化钾是将四价硒元素还原成 Se^{2+} ,是 HG-AAS 测定硒含量的关键步骤。硼氢化钾浓度低,会影响硒元素还原成 Se^{2+} ,从而形成氢化物的效率不高,测定硒含量较低;随着硼氢化钾浓度的升高,将四价硒元素完全还原成 Se^{2+} ,形成氢化物完全,从而测定结果升高。因此选择硼氢化钾浓度为 4.50 g/L 最为合适。

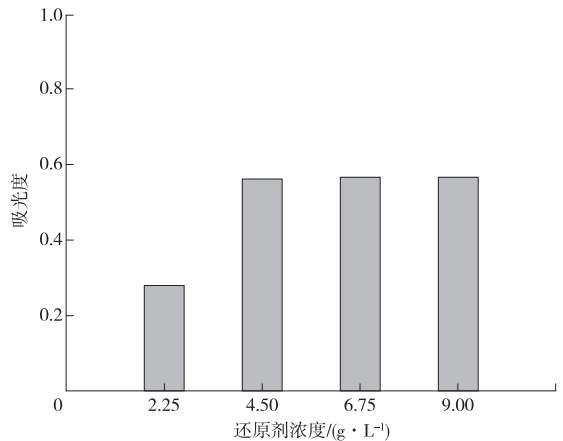


图 1 硼氢化钾浓度对 HG-AAS 测定硒含量的影响
Figure 1 Effect of potassium borohydride concentration on determination of selenium by HG-AAS.

2.3 质谱条件的影响

自然界中硒有 6 种稳定的同位素(^{74}Se 、 ^{76}Se 、 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se),天然丰度比分别为 0.89%、

9.37%、7.63%、23.77%、49.61%和 8.73%。配制一系列的硒标准溶液,对 Se 的 6 种同位素进行选择,得出⁷⁷Se、⁷⁸Se、和⁸²Se 同位素受干扰少,具有很好的相关性,见表 4。

表 4 不同 Se 的同位素的线性回归方程和相关系数

Table 4 Linear regression equations and correlation coefficient of different Se isotopes		
同位素	线性回归方程	相关系数
⁷⁴ Se	nd	nd
⁷⁶ Se	nd	nd
⁷⁷ Se	y=44.693x+7.776	0.999 5
⁷⁸ Se	y=155.582x+135.556	0.999 7
⁸⁰ Se	nd	nd
⁸² Se	y=70.276 0x+62.223 3	0.999 5

注:nd 为不成线性相关

其中⁷⁷Se、⁷⁸Se 和⁸²Se 这三种同位素也受到⁴⁰Ar³⁷Cl、⁴⁰Ca³⁷Cl、³⁹K³⁸Ar、⁴²Ca⁴⁰Ar、⁸¹BH 等多原子离子的干扰^[12],而⁷⁸Se 的灵敏度比⁷⁷Se 和⁸²Se 高,故选择⁷⁸Se 为检测质量数。

2.4 分析性能

ICP-MS 和 HG-AAS 法测定土壤中硒的检出限是通过空白溶液重复测定 11 次,根据 11 次测定得到的吸光度计算标准偏差,结合与之对应的标准工作曲线,根据式(1)和(2)计算仪器的检出限和定量限。

LOD=3σ/K

(1)

表 6 ICP-MS 和 HG-AAS 法测定土壤样品硒含量及加标回收率

Table 6 Determination of selenium content and recovery rate of soil samples by ICP-MS and HG-AAS (n=3)					
仪器	待测样品	测定值/(μg·L ⁻¹)	加标量/(μg·L ⁻¹)	加标后测得值/(μg·L ⁻¹)	回收率/%
ICP-MS	土样 1 [#]	8.74	4.00	12.67	99.4
	土样 2 [#]	4.76	4.00	8.47	96.7
HG-AAS	土样 1 [#]	8.61	4.00	12.55	99.5
	土样 2 [#]	4.68	4.00	8.24	94.9

对国家标准土壤样品 GSS-7 测定进行平行分析,结果见表 7。

由表 6 和表 7 可知,ICP-MS 和 HG-AAS 法的加标回收率为 94.9%~99.5%,测定国家标准土样

LOQ=10σ/K

(2)

式中:LOD、LOQ 分别为仪器的检出限和定量限,μg/L;

σ 为标准偏差,μg/L;

K 为对应工作曲线的斜率。

对样品中的 Se(c=4.0 μg/L)进行重复测定 6 次,计算其精密度(见表 5)。

由表 5 可知,ICP-MS 和 HG-AAS 法测定硒含量方法的线性关系均很好,精密度均小于 3%;ICP-MS 法的线性范围比 HG-AAS 法的宽,这样样品测定不需要稀释,分析周期短;HG-AAS 法检出限比 ICP-MS 法低,适用于硒含量低的样品。

表 5 ICP-MS 和 HG-AAS 法分析性能

Table 5 Analytical performance of ICP-MS and HG-AAS		
分析性能	ICP-MS 法	HG-AAS 法
线性范围/(μg·L ⁻¹)	0.85~100.00	0.08~16.00
线性方程	y=0.012 0x+0.001 5	y=0.182 3x+0.087 8
相关系数 r	0.999 8	0.999 4
检出限/(μg·L ⁻¹)	0.25	0.02
定量限/(μg·L ⁻¹)	0.85	0.08
精密度 RSD/%	1.3	2.1

2.5 加标回收实验和标准物质验证

ICP-MS 和 HG-AAS 法测定土壤样品中硒的含量;将硒标准溶液按照一定量加入到消解罐中,随着样品处理进行加标实验,两种方法加标回收率实验结果见表 6。

(GSS-7)的平均值(ICP-MS,0.32 μg/g;HG-AAS,0.29 μg/g)与标准值[(0.32±0.05) μg/g]一致。分析结果表明,这两种方法的准确度高,均适用于测定土壤中硒的含量。

表 7 ICP-MS 和 HG-AAS 测定标准土样结果

Table 7 The results of determination of standard soil samples by ICP-MS and HG-AAS (n=3)						
方法	测定值/(μg·g ⁻¹)			平均值/(μg·g ⁻¹)	RSD/%	标准值/(μg·g ⁻¹)
	1	2	3			
ICP-MS	0.33	0.32	0.30	0.32	0.88	0.32±0.05
HG-AAS	0.32	0.27	0.28	0.29	1.53	

3 结论

本实验建立了对土壤样品进行微波消解的前处理方法,并用 ICP-MS 和 HG-AAS 仪器测定土壤中硒元素的含量。这两种方法测定结果都具有较好的精密度,回收率均在 94.9%~99.5%。两种仪器测定硒元素的优势不同:ICP-MS 比 HG-AAS 法的精密度略好;ICP-MS 法可定量测定硒含量的范围广(0.85~100.00 $\mu\text{g/L}$);HG-AAS 法能定量测定土壤硒含量测定范围较窄(0.08~16 $\mu\text{g/L}$)。ICP-MS 法适用于大量土壤样品中硒含量的测定;HG-AAS 法线性范围窄,需要稀释样品,而且为手动进样系统,分析周期长,适用于少量的硒含量低的土壤样品的测定。

参考文献

- [1] 郑亮,朱妙琴.微波消解-原子荧光光谱法测定循环种植土壤中的硒[J].中国无机分析化学,2013,3(3):21-23.
ZHENG Liang, ZHU Miaoqin. Determination of Se content in the cyclically planting soil by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 21-23.
- [2] SHISHOV A, WIECZOREK M, KOSCIELNIAK P, et al. An automated continuous homogeneous microextraction for the determination of selenium and arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Talanta, 2018, 181: 359-365.
- [3] MARVAL-LEÓN J R, CÁMARA-MARTOS F, PÉREZ-RODRÍGUEZ F, et al. Optimization of selenium determination based on the HG-ET-AAS method for its application to different food matrices[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(5): 1054-1061.
- [4] 刘润婷.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钒银矿中硒[J].中国无机分析化学,2016,6(3):32-34.
LIU Runtong. Determination of selenium in silver vanadium by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3): 32-34.
- [5] MOHD-TAUFEK N, CARTWRIGHT D, DAVIES M, et al. The simultaneous analysis of eight essential trace elements in human milk by ICP-MS[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(7): 2068.
- [6] 张俊峰,栾海光,李杨.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定粗锑中的 As、Bi、Cd、Cu、Fe、Pb 和 Se[J].中国无机分析化学,2018,8(3):36-39.
ZHANG Junfeng, LUAN Haiguang, LI Yang. Determination of As, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb and Se in crude antimony by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 36-39.
- [7] SHAHEEN S M, ABDELRAZEK M A S, ELTHOTH M, et al. Potentially toxic elements in saltmarsh sediments and common reed (*Phragmites australis*) of Burullus coastal lagoon at North Nile Delta, Egypt: A survey and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 1237-1249.
- [8] SHEN K, ZHANG N, YANG X M, et al. Dry ashing preparation of (Quasi) solid samples for the determination of inorganic elements by atomic/mass spectrometry[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2015, 50(4): 304.
- [9] BAKIRCIOGLU D, KURTULUS Y B, UCAR G. Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(1): 202-207.
- [10] 刘芸,曹国松,程佩,等.微波消解-ICP-MS法测定土壤中的硒含量[J].化学与生物工程,2017,34(11):67-70.
LIU Yun, CAO Guosong, CHENG Pei, et al. Determination of selenium content in soil by microwave digestion-ICP-MS[J]. Chemistry & Bioengineering, 2017, 34(11): 67-70.
- [11] 罗艳,陈志伦,许锡娟,等.茶叶土壤中重金属定量检测前处理方法的优化研究[J].农业与技术,2019,39(1):14-18.
LUO Yan, CHEN Zhilun, XU Xijuan, et al. Optimization of pretreatment method for quantitative detection of heavy metals in tea soil[J]. Agriculture and Technology, 2019, 39(1): 14-18.
- [12] 邓陶陶,李清清.特殊医学配方乳粉中硒测定方法探讨[J].食品工业,2019,40(5):201-204.
DENG Taotao, LI Qingqing. Study on the determination method of selenium in formulated milk powder for special medical purposes[J]. The Food Industry, 2019, 40(5): 201-204.