

ICP-MS 测定食用菌中硒的方法研究

铁梅^{1,2}, 臧树良^{1,2*}, 张巍², 李晶², 孙铁彪², 李华为³

1. 华东师范大学化学系, 上海 200062
2. 辽宁大学环境科学系, 辽宁 沈阳 110036
3. 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034

摘要 采用石英高压消化罐在较低温度下缓慢消化食用菌样品, 减少了硒的损失, 以 ICP-MS 测定食用菌中微量硒, 并对分析方法进行了研究。实验表明样品浓度、积分时间与响应值呈正相关。当样品中硒的浓度大于 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 采用 0.1 s 的积分时间; 硒的浓度小于 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 采用高于 2.0 s 的积分时间。标准曲线在 $1.0 \sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 完成 ($r = 1.0000$)。回收率为 $99.96\% \sim 102.7\%$ 。该法具有简便、快速、灵敏、稳定、准确等优点, 用于食用菌中痕量硒的分析测定, 结果令人满意。

主题词 硒; 电感耦合等离子质谱 (ICP-MS); 食用菌

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)03-0551-03

引言

硒是人体必需的微量元素, 作为一种抗氧化剂, 它具有清除人体内自由基而产生抗衰老作用。医学研究表明, 人类的某些疾病如克山病与体内缺硒有关, 因此硒对人体健康及生命质量具有重要意义^[1,2]。对硒在环境与生命科学中的基础理论 and 应用研究在许多科学领域受到重视。目前人类获取微量元素的主要途径仍是食品, 近年来各种高硒食品纷纷上市, 但是一些食品内硒量是否属安全食用量范围, 硒在食品中的形态及生物可利用性如何, 是各科学研究领域学者共同关心的问题。但是由于食品中的硒属痕量组分, 传统的分析方法已难以满足测定灵敏度的要求, 且前处理较烦琐、费事。如 3,3-二氨基联苯胺比色法, 荧光分光光度法, 氢化物发生 AAS 法等^[3-5]。近年来, 一种新的探索痕量元素硒的分析技术 ICP-MS 为食用菌中硒的测定提供了可能性。由于硒的高电离潜力, 决定了此法具有很高的灵敏度, 但对于硒来说丰度较大的几个同位素又不能用质谱来检测, 因为其干扰严重, 而使用几乎无干扰的⁸²Se 检测, 其天然丰度又较低 (9.2%), 因此它不像其他元素那样容易测定^[6,7]。本研究通过对硒测定条件的选择, 探索出一种具有简便、快速、灵敏、稳定、准确的分析方法, 用于食用菌中痕量硒的测定, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

美国 Agilent 公司 7500c 型 ICP-MS; 高压消化罐; Sartorius 超纯水机; 硒标准储备液: $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (购自国家环保总局标准样品研究所); 硒工作标准溶液: 用时以 1% HNO_3 即时配制 (优级纯 HNO_3 经亚沸蒸馏处理, 稀释于超纯水中); 内标溶液 (^6Li , Sc , Ge , Y , In , Tb , Bi) 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 购自美国 Agilent 公司。

本实验所用试剂均为优级纯。全部器具在使用前都经过 5% 的硝酸浸泡 24 h 以上, 最后用超纯水充分冲洗备用, 以消除干扰^[8-10]。

1.2 仪器工作条件

实验所用的 Agilent 公司 7500c 型 ICP-MS 仪器配有 Babington 型雾化器和自动进样器, 工作参数列于表 1。

1.3 样品制备

1.3.1 富硒食用菌的培养及处理

本实验采用液体深层培养法, 将 $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Na_2SeO_3 加入培养液中, 得到含硒金针菇和冬虫夏草菌丝体。

将含硒金针菇和冬虫夏草用筛网过滤, 自来水冲洗后, 再以大量蒸馏水洗涤三次, 最后用亚沸水冲洗, 沥干, 装入塑料瓶中, 置于 -80°C 冷冻冰柜冷冻 24 h 后, 再移至真空

收稿日期: 2005-04-18, 修订日期: 2005-08-08

基金项目: 国家自然科学基金 (20271024) 资助项目

作者简介: 铁梅, 女, 1964 年生, 华东师范大学化学系博士研究生 * 通讯联系人

Table 1 ICP-MS operating parameters

载气流速/(L·min ⁻¹)	1.15
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	1.0
RF 功率/W	1 490
雾化器	Babington 型
雾化室	玻璃双通式
雾化室温度/℃	2
采样锥和截取锥	镍
采样深度/mm	7.8
测点数/质量	3

冷冻干燥系统中,在真空度 3.5 Pa,温度为-30℃条件下进行连续 72 h 冷冻干燥。干燥好的样品粉碎均匀后,得富硒金针菇和冬虫夏草干粉,装入塑料瓶,密封,冰箱保存备用。

1.3.2 样品消化

称取约 0.2 g 样品,放入高压消化罐中,加入 3 mL 浓硝酸,加盖,常温消化一夜后在 100℃烘箱中加热 4 h。取出后自然冷却 2 h,得到清亮透明溶液,转移至 50 mL 容量瓶中,定容,待用。

2 结果与讨论

2.1 样品采集积分时间的选择

在调谐状态下,改变积分时间,保证计数值的 RSD% < 5.0 时,采集不同浓度的硒溶液计数率,结果见表 2。

Table 2 Relationship between integration times and response values of different concentrations of Se

Se 浓度/(μg·L ⁻¹)	0.1/s	0.5/s	1.0/s	1.5/s	2.0/s
空白(1% HNO ₃)	10	48	79	105	171
1	29	135	286	375	598
5	90	450	886	1 285	1 786
10	306	1 518	2 955	4 427	5 193
20	620	3 032	5 612	8 405	9 711
50	1 390	6 194	12 158	18 172	21 829
100	2 793	13 545	24 258	36 573	42 484
200	5 446	27 403	48 775	71 866	84 948
500	13 637	66 998	124 574	165 886	218 733
1 000	27 158	124 980	252 872	326 317	432 364

硒有不同的同位素,离子的干扰问题使用 ICP 直接测定硒的一个限制因素。在我们的研究中,主要测定食用菌中的⁸²Se。而对于硒来说,丰度最大的同位素⁸⁰Se(天然丰度为 49.8%)不能用质谱来检测,因为氩的二聚物 Ar₂ 在 m/z = 80 处存在干扰峰。多原子的离子⁴⁰Ar³⁷Cl 通过硝酸溶液中的 Ar₂ 对硒的其他同位素⁷⁷Se(天然丰度为 7.6%)和⁷⁸Se(天然丰度为 23.7%)产生干扰。因此本实验选用⁸²Se(天然丰度为 9.2%)为检测质量数。由于其天然丰度较低,因此相对其他元素响应信号较小,由于在每个同位素上采集数据所花费的时间是可以改变的,因而对于强度较低、响应信号较小的同位素可通过延长采集时间来改善其计数值。通常情况下,响

应信号为噪声的 10 倍时,才能保证定量分析的准确性。由测定结果可知,浓度、积分时间与响应值呈正相关,欲达到灵敏度及精密度的要求,当样品中硒的浓度大于 50 μg·L⁻¹ 时,可采用 0.1 s 的积分时间;硒的浓度小于 5 μg·L⁻¹ 时,必须采用高于 2.0 s 的积分时间。本实验所测食用菌为富硒样品,经半定量分析浓度大致在 20~200 μg·L⁻¹ 之间,故设置积分时间为 1.0 s。若普通食用菌,通常含硒量较低,需采用 2.0 s 的积分时间为宜。

2.2 工作曲线的线性范围

样品的定量分析采用外标法,内标元素选用⁸⁹Y。将硒标准储备液(500 mg·L⁻¹)逐级稀释成硒标准溶液;1.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500 μg·L⁻¹ 浓度,测定时采用样品与内标同时进样,绘制标准工作曲线如图 1,由图可见在上述浓度范围内线性关系良好, r = 1.000 0。

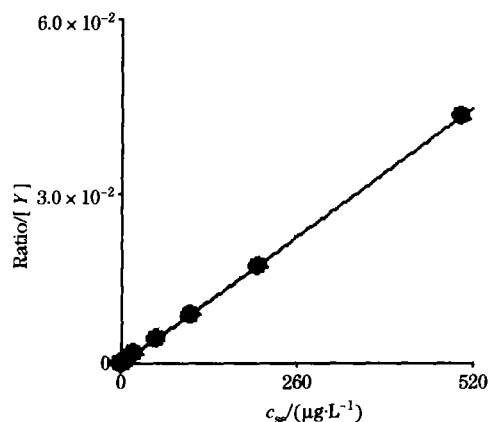


Fig. 1 Calibration curve of Se

Table 3 Recoveries of contents of selenium in samples

样品硒含量/(μg·L ⁻¹)	加标量/(μg·L ⁻¹)	测定值/(μg·L ⁻¹)	回收率/%
48.24	10	58.51	102.70
	20	68.32	100.05
	100	148.20	99.96

Table 4 Determination results of Se in samples

样品名称	测定值/(μg·L ⁻¹)	RSD/%	样品中硒含量/(mg·L ⁻¹)
普通金针菇	2.80	4.15	0.35
富硒金针菇 1	148.41	1.59	74.21
富硒金针菇 2	142.92	2.35	71.45
普通冬虫夏草	1.17	4.48	0.15
富硒冬虫夏草 1	48.24	2.11	24.12
富硒冬虫夏草 2	62.06	2.14	31.03

2.3 方法的精密度与灵敏度

采用食用菌消化样品空白溶液,重复进样测定 10 次,结果为: 0.269 8, 0.221 7, 0.282 6, 0.187 3, 0.148 2, 0.112 2, 0.193 6, 0.141 9, 0.200 5, 0.105 9 μg·L⁻¹。计算其标准偏差(σ)为 0.060 8 μg·L⁻¹,方法的检出限由标准偏差的三倍确定为 0.204 0 μg·L⁻¹。检测下限由检出限的

三倍确定为 $0.6120\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 样品加标回收率实验

取消化好的含硒冬虫夏草样品，分别加入硒标准溶液，按上述方法，测得样品及各加标溶液硒含量结果见表 3。由表 3 可知方法的回收率令人满意。

2.5 样品分析

根据定量曲线对富硒食用菌各样品进行定量分析，结果见表 4。其测定 $\text{RSD}\% < 5.0\%$ ，本法不仅快速、简便，而且灵敏度、精密度均满足要求。

参 考 文 献

[1] LI Yongkui, LI Cong, et al(李永奎, 李 丛, 等). Arid Environmental Monitoring(干旱环境监测), 2001, 15(4): 217.

[2] D'Ulivo, Alessandro, Gianfranceschi L, et al. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57B(12): 2081.

[3] Tsalov D L, Lampugnani L, et al. Microchemical Journal, 2001, 70(2): 103.

[4] Krisha S A, Kulandaivelu A R, et al. Oriental Journal of Chemistry, 2002, 18(2): 389.

[5] YAN Xirping, NI Zheming(严秀平, 倪哲明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 129.

[6] Jarvis K H, Gray A L, Houk R S(贾维斯 K H, 格雷 A L, 霍克 R S). Translated by YIN Ming, LI Bing(严明, 李 冰, 译). Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(电感耦合等离子体质谱手册). Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 1997.

[7] DONG Yirgen, SHEN Huirjun(董银根, 沈惠君). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 691.

[8] ZHOU Lirai, et al.(周林爱, 等). Chinese J. Anal. Lab.(分析实验室), 2001, 20(4): 87.

[9] LIU Xiangsheng, et al(刘湘生, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 1996, 15(4): 46.

[10] ZHENG Jianguo, et al(郑建国, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 1996, 15(1): 21.

Study on the Method of Using ICP-MS to Determine Se in the Edible Fungi

TIE Mei^{1, 2}, ZANG Shuliang^{1, 2*}, ZHANG Wei², LI Jing², SUN Tiebiao², LI Huiwei³

1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China

2. Environmental Science Department of Liaoning University, Shenyang 110036, China

3. College of Environmental and Life Sciences, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

Abstract The sample was digested by the quartzose digestion pot at high pressure under relatively low temperature, reducing the loss of Se during the digestion process. Study on the method of using ICP-MS to determine Se in the edible fungi shows that it exhibits positive correlation between the concentration of sample and integration time, and the response value. When the concentration of Se in the sample is higher than $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the integration time can be 0.1 s; or it can be 2.0 s when the concentration of Se is lower than $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The standard curve was accomplished for $1.0\text{--}500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ when determining the content of Se in the edible fungi. The recoveries are in the range of 99.96%–102.7%. This method has advantages of simplicity, speediness, delicacy, high stability, high accuracy, etc. It is suitable for the determination of trace Se in the edible fungi.

Keywords Selenium; ICP-MS; Edible fungi

(Received Apr. 18, 2005; accepted Aug. 8, 2005)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net