

普通/ORS模式-ICP-MS法测定动物血液和组织中硒的比较

王英锋¹, 刘翠梅¹, 刘少轻¹, 施燕支^{1*}, 陈玉红²

1. 首都师范大学分析测试中心, 北京 100048

2. 安捷伦科技有限公司(中国), 北京 100022

摘要 采用 ICP-MS 法测定动物血液和组织中硒, 方法简便、快速、准确、检出限低。实验比较了样品消解方法、同位素的选择以及普通模式和 ORS 模式的差异, 为同类样品的测定提供了参考。普通模式通过采用干扰方程, 有效消除了⁸²Kr⁺对⁸²Se产生的干扰, 选用⁸²Se测定, 测定结果准确可靠; ORS 模式通过 H₂-碰撞反应池有效地消除了分子离子干扰, 选用⁷⁸Se测定, 大大降低了检出限。普通模式的检出限为 0.024 ng·g⁻¹, ORS 模式的检出限为 0.0046 ng·g⁻¹。两种方法的相对标准偏差均在 1.8%~5.5%范围内, 回收率为 90.8%~107.2%。

关键词 消解方法; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 八级杆碰撞/反应池(ORS); 硒

中图分类号: O657.6 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2173-04

引言

硒是人体必需的微量元素, 在人体的新陈代谢过程中起着重要的有益作用。人体内硒含量过低会引发大骨节病、克山病, 心血管疾病、癌症等^[1, 2]。补硒在营养学、病毒学、肿瘤学、免疫学等多学科已有广泛应用^[3-5]。另外, 硒的形态分析成为近几年来硒分析研究的热点, 形态分析要求方法的检出限低, 一般在几个 pg·g⁻¹级别^[6-8]。因此建立一种简便、快速、准确、检出限低的硒测定方法具有十分重要的意义。

目前硒的测定方法有原子光谱法^[9]、分子光谱法、电化学法、催化动力学法^[10, 11]、原子荧光法^[12, 13]和 ICP-MS 法^[14-16]。ICP-MS 法具有灵敏度高、线性范围宽、干扰小、检测限低、样品前处理方法简单等优点, 已逐渐应用于生物样品中硒的测定。配置八级杆碰撞/反应池(ORS)系统的 ICP-MS 将原来用透镜加电压提取、分离离子的办法改变为将八级杆装入充满 He 或 H₂ 的环境, 通过多原子离子与 He 或 H₂ 的碰撞, 有效地减少了由于工作气体、空气、水、试剂以及复杂样品基体(有机物或无机物)产生的多原子离子干扰^[17, 18], 使得测定结果更加准确, 方法检出限更低, 可望在微量元素的联机形态分析, 海水和血液等复杂基体样品分析, 环境样品分析等领域具有广泛的应用前景。

本文详细研究了 ICP-MS 法测定动物血液和组织中硒时样品前处理方法, 测定同位素的选取, ICP-MS 的两种不同

的测定模式测硒时所产生的差异以及在实际样品测定中两种测定模式的选择, 对同类样品的测定具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7500c 电感耦合等离子体质谱仪; Babington 高盐雾化器, 雾化室为石英双通道, Piltier 半导体控温于(2 ± 0.1) °C, 矩管为石英一体化, 2.5 mm 中心通道, 样品锥为 Ni 材质。MARS5 微波消解仪(CEM, USA)。

标准贮备液: 10 μg·mL⁻¹ 的硒标准溶液; 10 ng·mL⁻¹ 锂、钴、钇、铈、铊混合标准溶液(2%硝酸介质)(Agilent, Part # 518423566); 在线内标溶液: 1 μg·mL⁻¹ Rh 与 Re, 国家钢铁研究总院; 超纯水, 电阻率 18.2 MΩ·cm, 由 Milli-Q 超纯水系统制得, 用于配置所有标准溶液与样品溶液。

猪肉国家标准物质 GBW 08552, 中国科学院上海原子核研究所; 对虾国家一级标准物质 GBW 08572, 商业部食品检测科学研究所。

1.2 样品前处理

1.2.1 微波消解法

用取样枪量取 1 mL 血样, 或准确称取 0.1~0.3 g 动物组织样品, 精确到 0.0001 g, 置于酸煮洗净的聚四氟乙烯-四氟乙烯(PTFE-TFE) 高压消解罐中, 加入 5 mL 浓硝酸和 1 mL H₂O₂, 加盖, 在室温下静置预消解 30~40 min, 按预

收稿日期: 2007-05-06, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 北京市自然科学基金项目(2063025)资助

作者简介: 王英锋, 1964年生, 首都师范大学分析测试中心副教授

*通讯联系人 e-mail: bjsifia@sohu.com

先设定好的消解程序加热消解。消解程序结束后,冷却至常温,样品消解液转移至干净的 50 mL PET 塑料瓶,以少量超纯水洗涤消解罐与盖子 3~4 次,洗液合并至 PET 瓶中,定重至 50.00 g,混匀。

1.2.2 湿法消解法

用取样枪量取 1 mL 血样,或准确称取 0.1~0.3 g 动物组织样品,精确到 0.000 1 g,置于 50 mL 酸煮洗净的聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL 浓硝酸和 1 mL H_2O_2 , 盖上盖子,置于电热板上加热至溶液清亮或成浅黄色,约剩 0.5~1.0 mL 左右,取下冷却将样品消解液转移至干净的 50 mL PET

塑料瓶,以少量超纯水洗涤烧杯与盖子 3~4 次,洗液合并至 PET 瓶中,定重至 50.00 g,混匀。

1.3 标准曲线配制

用 5% 硝酸介质将 Se 标准溶液逐级稀释为 1, 2, 5, 20 $ng \cdot mL^{-1}$, 在优化的实验条件下,测定空白及标准溶液系列,仪器自动绘制标准曲线,线性相关系数 $r = 0.9999$ 。

1.4 ICP-MS 仪器参数

ICP-MS 仪器全自动调谐给出仪器的工作参数,见表 1,满足灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性要求等各项指标。

Table 1 Operating condition of ICP-MS

普通模式		ORS 模式	
RF 功率/ W	1 350	氢气流量/ ($mL \cdot min^{-1}$)	4
冷却气流量/ ($L \cdot min^{-1}$)	15.0	四极杆电压/ V	- 11.8
辅助气流量/ ($L \cdot min^{-1}$)	1.0	八极杆电压/ V	- 12.6
载气流量/ ($L \cdot min^{-1}$)	1.12	进口电压/ V	- 21
样品提升速率/ ($mL \cdot min^{-1}$)	0.4	出口电压/ V	- 17
采样深度/ mm	7	其他参数与普通模式同	
积分时间/ s/ 同位素	0.3		
氧化物	$CeO^+ / Ce^+ < 0.5\%$		
双电荷	$Ce^{2+} / Ce^+ < 2\%$		

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的比较

动物血液和组织的前处理常采用微波消解法和湿法消解法,本实验通过血液样品的加标回收实验比较了两者的差异,结果表明两者均满足准确测定的要求,但微波消解法更快速、准确、不易污染,本实验样品处理选用微波消解法。

结果表明 5:1 的硝酸-过氧化氢体系效果最佳,优化后的微波消解参数见表 2。

Table 2 Microwave digestion procedure

Stage	爬升时间/ min	功率/ W	爬升温度/	保持时间/ min
1	5	1 200	120	5
2	5	1 200	170	20

2.2 不同模式下待测元素同位素的选择

Se 有 6 个天然同位素,分别是 ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se 和 ^{82}Se 。 ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se 的天然丰度低,检测的灵敏度差;自然丰度较高的同位素 ^{80}Se (49.6%) 和 ^{78}Se (23.8%) 分别受到来自多原子离子 $^{40}Ar_2^+$ 和 $^{38}Ar^{40}Ar^+$ 的严重干扰,检测时一般不被选择。 ^{82}Se (8.6%) 虽然丰度相对较低,但其受到多原子离子的干扰不是很大,其受到 $^{82}Kr^+$ 的同素异序干扰可以通过干扰方程 $^{82}Se = [82] \times 1 - [83] \times 1$ 消除,因此在普通模式下采用 ^{82}Se 进行测定。

ORS 模式下,有人选 ^{80}Se 进行测定,也有人选 ^{78}Se 进行测定,说法不一。本实验在 ORS 模式下同时选取了 ^{78}Se , ^{80}Se , ^{82}Se 来测定猪肉和对虾两种标准物质,测定结果见表 3。

Table 3 Standard values of the certified reference materials and the results of determination by ICP-MS (with/ without ORS mode) ($\mu g \cdot g^{-1}$) (n = 6)

同位素 测定模式	猪肉 (GBW 08552)			对虾 (GBW 08572)		
	标准值	测定值	RSD/ %	标准值	测定值	RSD/ %
^{78}Se (# H ₂)		0.523 4	2.3		1.489 6	1.8
^{78}Se (# N)		0.634 4	22.8		1.426 3	17.1
^{80}Se (# H ₂)	0.49 ± 0.05	1.154 0	11.6	1.52 ± 0.04	3.346 5	12.4
^{82}Se (# H ₂)		1.715 1	17.4		5.057 3	16.3
^{82}Se (# N)		0.567 7	4.1		1.564 2	5.5

注: # N (普通模式); # H₂ (ORS 模式)

由表 3 的数据可以看出 ORS 模式下 ^{80}Se 和 ^{82}Se 的测定值均比标准值偏高,且 RSD 偏大,测定结果不准确; ^{78}Se 的

测定值与标准值非常吻合,因此ORS模式下可采用 ^{78}Se 进行测定。普通模式的 ^{82}Se 的测定值与标准值基本吻合,满足一般的测定要求。

2.3 两种测定模式的比较

在两种模式下分别测定 1×10^{-10} 级硒标液,数据表明ORS模式下的 ^{78}Se 的响应值大约比普通模式下的 ^{82}Se 大5倍,因此ORS模式的检出限比普通模式的要低。

实验测定了一系列不同浓度的猪肉标准物质,结果表明当待测液浓度在约 $3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上时,两种模式的测定值几乎接近,且都与标准值相吻合。当待测液浓度约 $3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下时普通模式的测定值与标准值有较大差异;而ORS模式下的 ^{78}Se 即使在更低浓度时仍然与标准值非常吻合,见图1。

2.4 方法的检出限和加标回收实验

在优化的实验条件下,平行测定试剂空白溶液11次,计算方法的检出限。在普通模式下硒的检出限为 $0.024 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

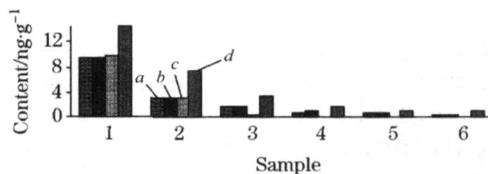


Fig 1 Standard values of the certified reference materials and the results of determination by ICP-MS (with/without ORS mode)

注: a: 标准值; b: $^{78}\text{Se}(\# \text{H}_2)$; c: $^{82}\text{Se}(\# \text{N})$; d: $^{80}\text{Se}(\# \text{H}_2)$

g^{-1} ,在ORS模式下硒的检出限为 $0.0046 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由于没有血液标准物质,对血液样品进行了加标回收实验,回收率在 $90.8\% \sim 107.2\%$ 之间,见表4。

2.5 实际样品分析

采用微波消解法处理动物血液和组织样品,分别在两种模式下进行测定,测定结果见表5。

Table 4 Results of recovery test (n = 5)

消解方法	同位素/测定模式	本底值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%
微波消解	$^{78}\text{Se}(\# \text{H}_2)$	3.21	5.00	7.78 ~ 8.46	91.4 ~ 105.0
	$^{82}\text{Se}(\# \text{N})$	3.37		7.96 ~ 8.57	91.8 ~ 105.0
湿法消解	$^{78}\text{Se}(\# \text{H}_2)$	3.16		7.70 ~ 8.86	90.8 ~ 107.2
	$^{82}\text{Se}(\# \text{N})$	3.15		7.72 ~ 8.25	91.3 ~ 102.0

Table 5 Analysis results of samples ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

同位素	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7
$^{78}\text{Se}(\# \text{H}_2)$	0.1295	0.1534	0.1439	0.4528	0.3604	0.4329	0.4666
$^{82}\text{Se}(\# \text{N})$	0.1082	0.1203	0.1200	0.4675	0.3780	0.4945	0.4516

3 结论

湿法消解和微波消解都可用于ICP-MS法测定硒,微波消解法空白低,更快速、高效。ICP-MS普通模式通过采用干扰方程,可有效消除 $^{82}\text{Kr}^+$ 对 ^{82}Se 产生的干扰,选用 ^{82}Se 测

定,测定结果准确可靠,满足食品、药品、临床、环境样品中硒的测定要求。ORS模式通过 H_2 -碰撞反应池有效地消除了分子离子干扰,选用 ^{78}Se 测定,大大降低了检出限,可望在联机测定硒形态,以及在科研和要求特殊的样品分析领域发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Yu, LIU Yu-wen, KANG Jing (赵宇, 刘玉文, 康敬). Chinese Primary Health Care (中国初级卫生保健), 2005, 19(6): 57.
- [2] WANG Xiu-hong (王秀红). Studies of Trace Elements and Health (微量元素与健康研究), 2006, 23(1): 66.
- [3] QIU Jian-hua, WANG Qiu-quan, HUANG Ben-li (邱建华, 王秋泉, 黄本立). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1692.
- [4] YU Hong-wei, CHEN Chun-ying, GAO Yu-xi, et al (喻宏伟, 陈春英, 高愈希, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2355.
- [5] XU Fang, QIU De-ren, YANG Peng-yuan, et al (徐芳, 邱德仁, 杨芃原, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 331.
- [6] CHEN Hao, LIANG Pei, HU Bin, et al (陈浩, 梁沛, 胡斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1019.
- [7] LI Fang-shi, Walter Gossler, Kurt J Irgolic (李方实, Walter Gossler, Kurt J Irgolic). Chinese Journal of Chromatography (色谱), 1999, 17(3): 240.
- [8] YU Hong-wei, CHEN Chun-ying, GAO Yu-xi, et al (喻宏伟, 陈春英, 高愈希, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化

- 学), 2006, 34(6): 749.
- [9] DONG Yin-gen, SHEN Hui-jun(董银根, 沈惠君). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 691.
- [10] CHEN Bai-ling, YAN Ke-mei, LIAO Quan-bin, et al(陈百玲, 颜克美, 廖全斌, 等). Science of Guangdong Trace Elements(广东微量元素科学), 2006, 13(11): 48.
- [11] XU Hui, HE Ping(许卉, 贺萍). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(10): 1244.
- [12] HE Xiao-qing, LI Gong-ke, LIAO Zhu-hua(何小青, 李攻科, 廖祝华). Journal of Shenzhen University(Science and Engineering)(深圳大学学报·理工版), 1999, 16(2): 89.
- [13] CHEN Shu-yu, ZHANG Zhi-feng, YU Hua-ming(陈树榆, 张志锋, 余华明). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2004, 23(5): 9.
- [14] WEN Xin-yu, SONG Jian-wu, TAN Ya-ling, et al(文新宇, 宋建武, 谭亚翎, 等). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2005, 21(3): 22.
- [15] PENG Kun, WU Heng(彭琨, 吴珩). Physical Testing and Chemical Analysis. Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2000, 36(12): 557.
- [16] ZHANG Li-min(张丽敏). Chin. J. Ind. Hyg. Occup. Dis.(中华劳动卫生职业病杂志), 2006, 24(1): 50.
- [17] SHI Yan-zhi, WANG Ying-feng, HE Rui-juan, et al(施燕支, 王英锋, 贺闰娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 955.
- [18] LI Zheng-jun, HUANG Jin-feng, LIU Jian-bin, et al(李政军, 黄金凤, 刘建斌, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2007, 26(1): 76.

Determination of Se in Blood and Tissue of Animal Samples by Normal ICP-MS and ICP-MS with Octupole Reaction System

WANG Ying-feng¹, LIU Cui-mei¹, LIU Shao-qing¹, SHI Yan-zhi^{1*}, CHEN Yu-hong²

1. The Analysis Test Center, Capital Normal University, Beijing 100048, China
2. Agilent Technologies Co.Ltd., Beijing 100022, China

Abstract The Se in the blood and tissue of animal samples was determined by ICP-MS instrument. The method was not only proved simple and rapid, but also showed satisfying precision and low detection limit. The optimum conditions of ICP-MS for the method were investigated. Results by the digestion method, the isotopes selection, and the difference between the normal ICP-MS without ORS (Octopole Reaction System) and the ICP-MS with ORS were compared, which afford reference to the determination of the same kinds of sample. The standard materials were determined to proved the reliability of the normal ICP-MS and the ORS-ICP-MS methods. The ORS-ICP-MS can effectively remove the interference based on polyatomic ions, so the the detection limits were lowed, and the accuracy was improved. The detection limits of the method for normal ICP-MS is $0.024 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and that for ORS-ICP-MS is $0.0046 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, the RSDs are between 1.8% and 5.5%, and the recoveries of the method are in the range of 90.8%-107.2%.

Keywords Digestion method; ICP-MS; Octopole reaction system(ORS); Se

(Received May 6, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

*Corresponding author