

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 对易挥发元素 Se 的定量方法

► 李巧连 宗文杰

(分析测试中心元素分析组电话：010-62554625 Email：liqiaolian@iccas.ac.cn)

电感耦合等离子体质谱法对样品的前处理常规操作是样品加酸消解，消解完全后加热赶酸至近干，用与标准溶液酸度一致的酸溶液配制样品溶液。但是 Se 元素在高温条件下容易挥发，所以赶酸温度太高时容易发生 Se 元素损失，而元素是否容易损失是由元素存在状态决定，不同样品其赶酸的温度也不完全相同，文献中对 Se 的赶酸温度没有统一的定论^[1-3]。所以建立一种不赶酸直接配样的前处理方法对 Se 等易挥发元素的定量有重要的意义。

一般样品消解需要加入 8 ml 硝酸，消解完全后赶酸至硝酸少于 0.5 ml，用 2% 的硝酸水溶液稀释配样，这样保证了样品溶液的酸度与标准溶液酸度一致。

如果消解后不赶酸需要加水约 400 g，其溶液酸度才能降至 2%，但是 400 g 重量已经远远超出天平的量程，所以直接加水稀释的方法不可行。如果采用逐步稀释的方法，硝酸消解液中先加入水稀释到约 200 g，酸度约 4%，然后再取少量 4% 的溶液用 2% 的酸溶液进行稀释，但是这时候溶液的酸度是略高于 2% 的，与标液酸度不一致，所以必须要考察逐步稀释法得到的溶液酸度与标准溶液酸度不一致是否会对测试结果产生影响（表 1）。

表1 不同稀释方法配制样品溶液

稀释方法	消解介质	水(g)	酸度	二次稀释	酸度	可行性
直接稀释	HNO ₃ 8 ml	400	2%	——	——	否-天平超重
逐步稀释	HNO ₃ 8 ml	200	4%	是	>2%	不确定

用高纯硝酸（Trace Metal Grade）及超纯水（电阻率 18.2 MΩ·cm）配制 2%、4%、6% 的硝酸水溶液。

采用 2% 硝酸水溶液逐级稀释 Se 标准溶液，浓度 2 ng/g—250 ng/g（见表 3）。

采用 2% 硝酸稀释得到 10 ng/g Ge 内标校正液，通过三通在线加入内标。

称取一定量的标准溶液（ $c = 100 \mu\text{g/ml}$ ）分别用 2%、4%、6% 的硝酸溶液进行稀释，对应得到 2%、4%、6% 的待测溶液。

仪器调谐校正后，选择 ⁷³Ge 做内标，KED 模式下测试梯度浓度的 Se 标准溶液

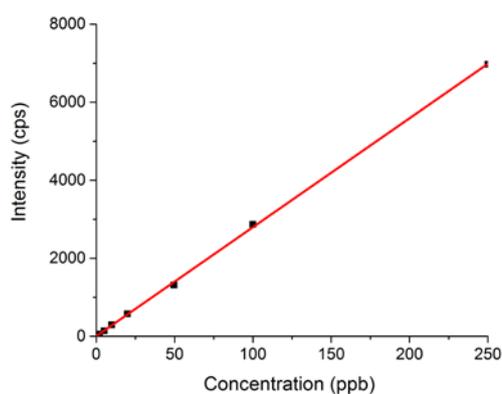
(仪器参数见表2)，根据标准溶液的浓度与对应的⁷⁷Se信号强度(表3)建立Se元素的标准曲线(图1)，标准曲线线性相关系数为1，线性良好，检出限为0.093 ng/g(表4)。

表2 ICP-MS测试参数

参数	数值	参数	数值
RF 功率	1550 W	冷却气流速	14 L/min
采样深度	5 mm	辅助气流量	0.8 L/min
雾化气流速	1 L/min	碰撞气流速	4.9 L/min

表3 KED模式下Se标准溶液的浓度及对应的离子强度

样品编号	⁷⁷ Se浓度(ppb)	⁷⁷ Se强度(cps)
blank	0	2
std1	1.879 (2.000)	57
std2	4.940 (5.000)	143
std3	9.802(9.870)	295
std4	20.113 (19.900)	576
std5	49.798 (49.640)	1316
std6	100.442 (99.930)	2873
std7	249.792 (250.040)	6969



● 图1. KED模式下Se元素标准曲线

表4 KED模式的检测方法参数

元素	线性范围(ng/g)	相关系数	检出限(ng/g)	背景等效浓度(ng/g)	在线内标
⁷⁷ Se	2-250	1.0000	0.093	0.065	⁷³ Ge

用Se标准曲线分别对2%、4%、6%的待测溶液中Se含量进行测试，并计算Se的回收率，

$$\text{Se回收率} = \frac{\text{Se 测试值}}{\text{Se 理论值}} \times 100\%$$

从表5中可以看到溶液的酸度对Se回收率有明显影响，酸度越大Se回收率越低，这主要是因为溶液酸度越大，其粘度就越大，在雾化器中的雾化效率越低，因此得到的元素回收率越低。逐步稀释法得到的样品溶液酸度只是略高于2%（不超过3%），因此其回收率所受影响并不大，可以认为对测试结果基本无影响。

表5 溶液酸度对Se元素回收率的影响

溶液酸度	标准物质浓度(μg/ml)	称重(g)	定重(g)	Se理论值(ng/g)	Se测试值(ng/g)	Se回收率(%)
2%	100	0.10511	49.51580	194.75	193.37	99.3
4%	100	0.09065	48.88393	170.13	164.76	96.8
6%	100	0.10247	49.51939	189.84	172.95	91.1

为了检测逐步稀释法测试的准确性，用标准物质进行加标回收率测试，称取已知浓度的标准物质，按照表6方法消解样品，参照表7进行逐步稀释，测试得到的Se元素的回收率99.6%-104.3%，说明这种方法测试结果非常准确。对未知样品用逐步稀释法稀释处理后进行测试，得到Se含量33.33%（表8）。

表6 样品消解参数

消解介质	消解温度(°C)	消解时间(min)
HNO ₃ 8 ml	150	10
	180	10
	220	35

表7 逐步稀释法对空白加标样品回收率的测试结果

样品 编号	称重 (mg)	定重 (g)	取重 (g)	终重 (g)	Se理论值 (ng/g)	Se测试值 (ng/g)	Se回收率 (%)
标1	0.6	55.85805	0.41130	50.39747	87.66	87.30	99.6
标2	0.6	56.97947	0.46790	50.69732	97.19	101.37	104.3

表8 逐步稀释法测试未知样品结果

样品编号	称重(mg)	定重(g)	取重(g)	终重(g)	Se测试值(ng/g)	Se含量(%)
1	4.18	190.25067	1.01270	50.96946	145.50	33.33

逐步稀释法省去低温赶酸步骤，可以节约大量的时间成本，非常适用于Se、Hg这类易挥发元素的测试，大大提高了测试效率及测试准确性。

参考文献

- 1.HG-ICP-MS 同时测定生物样品中痕量 As, Se, Hg 陈树榆*, 张志峰, 余华明 分析试验室. 2004, 23(5), 9.
- 2.ICP-MS 测定食品原料中微量硒 聂刚, 李忠宏, 杜双奎, 朱占焯 中国测试. 2015, 41(11), 40.
- 3.乙醇基体改进ICP-MS法直接测定植物中的痕量As、Se、Sb和Te 李艳香, 梁婷, 汤行, 刘先国, 胡兆初, 胡圣虹* 分析试验室. 2010, 29(5), 29.

致谢

感谢朱道本先生课题组提供样品!