

# 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中的硒

姚方阳,李春玲,姚帆\*,张静,庄荣龙  
(江苏通标环保科技发展有限公司,江苏 徐州 221000)

**摘 要:**应用电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中的硒元素。结果表明,高能碰撞模式(HEHe)较碰撞/反应池气体模式(He 模式)消除干扰效果更好;在 HEHe 模式下,<sup>78</sup>Se 在 0.5 ~ 100 μg/L 范围内线性良好,相关系数 >0.999 9,方法检出限为 0.06 μg/L,相对标准偏差为 0.4% ~ 0.8%,加标回收率为 97.1% ~ 103.2%。方法性能指标均能较好满足饮用水中 Se 的定量测试要求。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱法;硒;饮用水

**中图分类号:**X832;O657.63

**文献标志码:**B

**文章编号:**1674-6732(2016)05-0027-03

## Determination of Selenium (Se) in Potable Water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)

YAO Fang-yang, LI Chun-ling, YAO Fan\*, ZHANG Jing, ZHUANG Rong-long  
(Jiangsu Tongbiao Environmental Protection Science and Technology Development Co., Ltd. Xuzhou, Jiangsu 221000, China)

**Abstract:** Se in potable water was determined by ICP-MS. The results showed that high energy collision mode(HEHe) was advantageous over collision/reaction cell gas mode (He) for eliminating interferences. In HEHe mode, the method had a good linearity for <sup>78</sup>Se in the range of 0.5 ~ 100 μg/L, and the correlation coefficient (*r*) was over 0.999 9, and the method detection limit of <sup>78</sup>Se was 0.06 μg/L. The relative standard deviations were between 0.4% and 0.8%, and the recoveries ranged from 97.1% to 103.2%. This method was suitable for quantitative determination of Se in potable water.

**Key words:** ICP-MS; Se; Potable water

随着经济的发展,环境污染日益严重,环境监测的压力越来越大,特别是对饮用水中微量元素的监测要求不断提高。硒(Se)是生物体必需的微量元素,但过量则具有强致癌性,因此监控饮用水中的 Se 含量非常重要<sup>[1]</sup>。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)利用电感耦合等离子体技术作为离子源,以质谱技术作为检测手段,具有灵敏度高、分辨率强、检出限低、分析范围宽、分析速度快、检测结果准确的特点<sup>[2-3]</sup>,被广泛应用于饮用水中微量元素的检测<sup>[4-7]</sup>。然而,饮用水中 Se 的含量一般很低,用 ICP-MS 法检测易受检测环境和检测条件等因素影响,使方法的性能指标出现差异,如《EPA 200.8》<sup>[8]</sup>提出的<sup>82</sup>Se 检出限为 1.3 μg/L,我国标准《GB/T 5750.6—2006》<sup>[9]</sup>和《GB/T 8538—2008》<sup>[10]</sup>则选用<sup>77</sup>Se,检出限为 0.09 μg/L。

现采用 ICP-MS 法进行饮用水中 Se 的检测,并对方法的性能进行探究。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器及试剂

Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪,ASX-500 系列自动进样器,均购自美国 Agilent 公司。

Se 标准溶液(GSB 04-1751-2004,1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),Se 标准使用溶液(1.00 mg/L,用 1+99 硝酸溶液稀释标准溶液),调谐标准溶液(Li、Y、Ce、Tl、Co,ρ=10 μg/L,Agilent 公司,美国),内标标准溶液(<sup>72</sup>Ge,ρ=

收稿日期:2016-02-22;修订日期:2016-03-16

作者简介:姚方阳(1976—),男,工程师,硕士,从事环境监测仪器分析。

\* 通讯作者:姚帆 E-mail:xztbzw188@126.com

100 mg/L, Agilent 公司, 美国), 内标标准使用溶液 ( $^{72}\text{Ge}$ ,  $\rho = 400\text{ }\mu\text{g/L}$ , 介质为 1 + 99 硝酸溶液), 硝酸 (1.42 g/mL, 优级纯), 超纯水 (18.3 M $\Omega\cdot\text{cm}$ )。

1.2 仪器测定条件

使用高纯氩气 (Ar) 作为等离子气体, 点燃等离子体后, 预热 30 min。使用调谐标准溶液, 选定仪器自动调谐模式使仪器灵敏度、氧化物和双电荷各项指标达到最优状态: 元素信号强度的相对标准偏差  $\leq 5\%$ 。再进行质量校正 (校正值与真值相差  $\leq \pm 0.1\text{ u}$ ) 和分辨率校验 (10% 峰高对应峰宽  $\leq 0.6 \sim 0.8\text{ u}$ )。

仪器主要设定参数: 射频功率 1 500 W; 采样深度 8.0 mm; 载气 Ar 0.7 L/min; 补偿/稀释气体 0.5 L/min; 蠕动泵 0.1 r/s; 雾化室温度 2  $^{\circ}\text{C}$ ; 等离子体频率 27 MHz; 四极杆真空度  $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ ; 氦气 (He 模式) 5.0 mL/min; 氦气 (HEHe 模式) 9.0 mL/min。

2 结果与分析

2.1 干扰及消除

检测时, 离子源中形成的同质异位素、双电荷离子、氦基离子、多原子离子会对相同质量数的同位素测量产生干扰, 影响分析结果的准确性。为消除或降低这类干扰, 除了常用的数学校正方法外, 可在样品引入等离子体前采用流动注射、色谱、电热蒸发等技术分离干扰离子, 减少多原子形成。

本研究采用八极杆碰撞/反应池系统, 分别应用碰撞/反应池气体模式 (He 模式) 和高能碰撞模式 (HEHe 模式), 降低复杂基体的干扰。氦为惰性气体, 在反应池中不会形成新的干扰, 待测元素也不因副反应而损失, 在同一操作条件下可进行多元素和多种不同样品基体的分析<sup>[11]</sup>。

ICP-MS 法检测饮用水中的 Se, 因为使用 Ar 和 HNO<sub>3</sub>, 加之饮用水中 Cl<sup>-</sup> 含量一般较高, Se 受多原子离子基体干扰会非常强。据文献 [12] 报道, Se 同位素及其谱线主要干扰为:  $^{77}\text{Se}$  (丰度 7.63%) 受到  $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Cl}^{+}$  和  $^{63}\text{Cu}^{14}\text{N}^{+}$  的干扰;  $^{78}\text{Se}$  (丰度 23.78%) 受到  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^{+}$  的干扰;  $^{82}\text{Se}$  (丰度

8.73%) 受到  $^{82}\text{Kr}^{+}$  和  $^{40}\text{Ar}^{42}\text{Ca}^{+}$  的干扰。在检测痕量元素及应用碰撞/反应池技术消除干扰方面, BEC 是比检测限更能代表仪器和方法的检测能力的重要指标, 有时甚至可直接用 BEC 表示样品的背景污染程度。故对丰度最高的  $^{78}\text{Se}$  进行 BEC 值测试, 结果显示, 在 He 模式条件下,  $^{78}\text{Se}$  的 BEC 值为 0.544  $\mu\text{g/L}$ , 但在 HEHe 模式条件下,  $^{78}\text{Se}$  的 BEC 值为 0.009 28  $\mu\text{g/L}$ , 比 He 模式降低了 98.3%。证明 HEHe 模式消除干扰的能力更加优越。

2.2 线性范围和方法检出限

分别取一定体积 Se 标准使用液于 100 mL 容量瓶中, 用 1 + 99 硝酸溶液配制 Se 元素质量浓度分别为 0, 0.5, 1.0, 10.0, 50 和 100  $\mu\text{g/L}$  的校准系列, 对测定结果进行线性拟合。结果表明, 在不同 ORC 模式条件下,  $^{78}\text{Se}$  在 0.5 ~ 100  $\mu\text{g/L}$  范围内均线性良好, 相关系数均  $\geq 0.999\text{ 9}$  (见表 1)。

依据文献 [13], 平行测定样品空白溶液 11 次, 计算样品浓度的标准偏差 (S), 根据公式  $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  计算方法检出限, 结果见表 1。由表 1 可见,  $^{78}\text{Se}$  在 HEHe 模式条件下, 方法检出限为 0.06  $\mu\text{g/L}$ , 在 He 模式条件下, 方法检出限为 0.68  $\mu\text{g/L}$ 。HEHe 模式下获得检出限指标更好, 且优于《GB/T 5750.6—2006》和《GB/T 8538—2008》提出的 0.09  $\mu\text{g/L}$  水平, 能够提供可靠的方法检出限参数水平。

表 1 不同模式下  $^{78}\text{Se}$  线性范围和方法检出限

| ORC 模式  | 线性范围<br>/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 线性方程             | 相关系数    | 方法检出限<br>/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|---------|------------------------------------------------|------------------|---------|-------------------------------------------------|
| HEHe 模式 | 0.5 ~ 100                                      | $y = 396x - 24$  | 1.000 0 | 0.06                                            |
| He 模式   | 0.5 ~ 100                                      | $y = 253x + 419$ | 0.999 9 | 0.68                                            |

2.3 精密度和回收率

5 d 内, 在 HEHe 模式下, 测定 Se 质量浓度为 30, 55 和 80  $\mu\text{g/L}$  的模拟饮用水样品各 10 次, 结果见表 2。

表 2 HEHe 模式  $^{78}\text{Se}$  精密度测试结果

| 样品<br>编号       | 测定值/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 平均值<br>/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 相对标准<br>偏差/% |
|----------------|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------------------------------|--------------|
|                | 1                                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |                                               |              |
| 1 <sup>#</sup> | 30.1                                      | 29.6 | 29.9 | 30.0 | 30.3 | 29.8 | 30.2 | 29.9 | 30.2 | 29.8 | 30.0                                          | 0.8          |
| 2 <sup>#</sup> | 55.6                                      | 55.3 | 55.0 | 55.2 | 54.9 | 54.7 | 55.1 | 54.9 | 55.4 | 54.8 | 55.1                                          | 0.6          |
| 3 <sup>#</sup> | 80.2                                      | 79.9 | 79.6 | 80.0 | 80.3 | 80.4 | 79.8 | 79.7 | 80.1 | 80.3 | 80.0                                          | 0.4          |

向未知饮用水样品中加入 3.0 μg 的 Se,定容至 50.0 mL,平行 5 份,得加标回收率结果见表 3。

| 表 3 HEHe 模式 <sup>78</sup> Se 加标回收率测试结果 |                           |      |                               |                               |           |
|----------------------------------------|---------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 样品<br>编号                               | 测定值/(μg·L <sup>-1</sup> ) |      | 加标量<br>/(μg·L <sup>-1</sup> ) | 回收量<br>/(μg·L <sup>-1</sup> ) | 回收<br>率/% |
|                                        | 加标前                       | 加标后  |                               |                               |           |
| 4 <sup>#</sup>                         | 36.4                      | 96.3 | 60.0                          | 59.9                          | 99.8      |
| 5 <sup>#</sup>                         | 36.8                      | 97.9 | 60.0                          | 61.1                          | 101.9     |
| 6 <sup>#</sup>                         | 36.2                      | 98.1 | 60.0                          | 61.9                          | 103.2     |
| 7 <sup>#</sup>                         | 36.1                      | 96.7 | 60.0                          | 60.6                          | 101.0     |
| 8 <sup>#</sup>                         | 36.6                      | 94.9 | 60.0                          | 58.3                          | 97.1      |

由表 2 和表 3 可见,在 HEHe 模式条件下测定 <sup>78</sup>Se,饮用水样测定的 RSD 均≤0.8%,加标回收率为 97.1%~103.2%,方法的精密度和回收率均满足饮用水样品的测试要求。

3 结语

饮用水 Se 检测需满足两个基本要求,一是检出限能够满足有关标准的要求,二是元素的干扰已经明确并能够校正。研究显示,ICP-MS 法测定饮用水中的 Se 在 HEHe 模式下,Se 受多原子离子基体干扰的消除效果更好,HEHe 模式下 <sup>78</sup>Se 的方法检出限为 0.06 μg/L,RSD≤0.8%,加标回收率为 97.1%~103.2%,能满足饮用水中 Se 精确定量测试的要求。

[参考文献]

[1] 谭见安. 环境硒与健康 [M]. 北京: 人民卫生出版

社, 1989.

[2] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[3] 李冰 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005.

[4] RIONDATO J, VANHAECKE F, MOENS L, et al. Fast and reliable determination of (ultra-) trace and/or spectrally interfered elements in water by sector field ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(4): 341-345.

[5] 乐小亮,毛慧,吴晶. ICP-MS 同时快速测定环境空气中 15 种金属污染物[J]. 环境监控与预警,2015,7(4):16-19.

[6] 陈纯,汤立同,王楠,等. ICP-MS 法测定环境水样中总磷[J]. 环境监控与预警,2015,7(4):20-22.

[7] 刘丽萍,张妮娜,张岚,等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中 23 种元素[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 27-31.

[8] United States of America. EPA Method 200. 8. Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively coupled plasma-mass spectrometry[S]. Revision 5.4, EMMC Version, 1994.

[9] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法 金属指标: GB/T 5750. 6—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 饮用天然矿泉水检验方法: GB/T 8538—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[11] 李冰,胡静宇,赵墨田. 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 76-85.

[12] STÜRUP S. The use of ICPMS for stable isotope tracer studies in human: a review [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(2): 273-282.

[13] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.



欢迎订阅 2017 年《环境影响评价》

《环境影响评价》杂志由重庆市环境科学研究院、环境保护部环境工程评估中心、中国环境出版社联合主办,中国环境科学学会环境影响评价专业委员会、中国环境保护产业协会环境影响评价行业分会协办,于 2013 年 9 月正式创刊发行。国际标准刊号:ISSN 2095-6444,国内统一刊号:CN 50-1210/X。办刊目标是构建科学决策、依法决策、民主决策的环评管理体系提供理论和技术支撑,成为环评成果的展示窗口、环评技术的交流平台、环评理论的创新摇篮和公众参与的沟通桥梁。《环境影响评价》是一本涵盖环境影响评价与环境科技领域的综合性学术期刊,主要刊载环保法律法规标准研究、环评管理及政策解读、环评专业技术探讨,以及环境科技新理论、新成果、新技术、新方法。

经环境保护部行政体制与人事司同意,《环境影响评价》杂志视同环境保护部期刊杂志范畴,在环境保护部职称评审中与部期刊杂志享受同等待遇。欢迎相关机构、企业和社会各界踊跃向《环境影响评价》投放广告。《环境影响评价》杂志为大 16 开国际标准版双月刊,单月末出刊,每册定价 28 元,全年定价 168 元。

银行汇款开户名:《环境影响评价》杂志社有限公司,开户行:中国农业银行重庆江北新南路支行,账号:31051401040004762 邮局汇款 《环境影响评价》杂志社 地址:北京市朝阳区北苑路 28 号院 环境保护部环境工程评估中心内 邮编 100012 电话:010-65602331/33 投稿邮箱:hp@acee.org.cn 重庆编辑部地址:重庆市渝北区冉家坝旗山路 252 号 邮编:401147 电话:023-88921565 投稿网址:http://hjyxpj.cbpt.cnki.net 邮发代号:78—282