

电感耦合等离子体质谱测量硒的研究进展

王 军^{1, 2, 3}, 刘丛强¹, 王莹莹⁴

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 4. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要:近年来,准确测量生物、食品、环境、地质等样品中的硒元素含量、同位素组成及其各种形态受到越来越多的关注。随着质谱技术的发展,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术成为硒的各种特性量研究和测量的重要手段,使其在生命科学、环境地球化学、生物、营养等研究中有着广泛的应用前景。本文综述了 ICP-MS 法应用于硒同位素比值,元素总量以及多种形态测量技术方面的最新研究进展。

关键词:电感耦合等离子体质谱;硒;同位素

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2008)05-311-10

Advance in Determination of Selenium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Jun^{1,2,3}, LIU Cong-qiang¹, WANG Ying-ying⁴

(1. *Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China;

4. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In recent years, there is increased attention for accurate measurement of total amount, isotopic composition and speciation of selenium in various samples such as biological, environmental, geological, food samples and so on. With the development of mass spectrometry techniques, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) becomes a powerful tool for research and measurement of property values of Se, and may be enabling new insights and broad application in life sciences, environmental geochemistry, biology, food for Se studies. This review presents the latest advance of ICP-MS in determination of total amount, isotopic composition and speciation of Se.

Key words: ICP-MS; selenium; isotope

硒是人体必需的微量元素,适量的硒在强化某些酶素活性、调节体内氧化还原反应速度、维生素的吸收与消耗中发挥着重要作用。硒不仅与人类健康息息相关,在生物化学和环境地球化学等领域研究中也有着广泛的应用前景。硒有 6 种同位素,列于表 1,并且以多种不同的化学形态和氧化还原转换形式存在于生态环境、人体和动物体内,使硒成为环境地球化学和生物发展进程研究中很好的示踪剂,对来自环境和生物体的硒进行准确分析测量,为生态环境和生物发展进程、硒的生物有效性及毒性的机理研究提供了新途径和更多有价值的信息。

有多种分析方法被用于各种基体样品中硒含量的测量,如原子吸收光谱法^[1]、原子荧光光谱法^[2]、中子活化法^[3]等。1983 年电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)商业化仪器的问世,为元素分析提供了一种新的、强有力的分析方法。ICP-MS 不仅为多元素分析提供了一种快速、灵敏的技术,同时也被成功地应用于同位素测量^[4-5]。近年来,采用 ICP-MS 准确测量生物、医学、食品、环境、地质等样品中的硒元素含量、各种形态及其同位素组成受到越来越多的关注。本工作对 ICP-MS 用于硒同位素,元素总量和形态分析测量的新进展进行了综述。

表 1 硒同位素及其主要谱线干扰

Table 1 Se isotopes and spectral interferences			
质荷比丰度 %	同质异位素	氩基干扰离子	多原子离子
⁷⁴ Se ⁺ 0.89	⁷⁴ Ge ⁺	³⁶ Ar ³⁸ Ar ⁺	³⁷ Cl ₂ ⁺ ,
			⁴² Ca ¹⁶ O ₂ ⁺
⁷⁶ Se ⁺ 9.36	⁷⁶ Ge ⁺	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺ ,	⁴² Ca ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺
		³⁸ Ar ₂ ⁺	
⁷⁷ Se ⁺ 7.63		⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ ,	⁶⁰ Ni ¹⁶ OH ⁺
		³⁶ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	
⁷⁸ Se ⁺ 23.78	⁷⁸ Kr ⁺	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ ,	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺
		³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺	⁷⁹ BrH ⁺ ,
⁸⁰ Se ⁺ 49.61	⁸⁰ Kr ⁺	⁴⁰ Ar ₂ ⁺ ,	⁴⁴ Ca ¹⁸ O ₂ ⁺ ,
		⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca ⁺	³² S ¹⁶ O ₃ ⁺
⁸² Se ⁺ 8.73	⁸² Kr ⁺	⁴⁰ Ar ₂ ¹ H ₂ ⁺ ,	⁸¹ BrH ⁺ ,
		⁴⁰ Ar ⁴² Ca ⁺	³⁴ S ¹⁶ O ₃ ⁺

1 硒元素总量测量

质谱仪器质量分辨率的提高在一定程度上

解决了由质谱干扰带来的问题,大大降低了硒的检测限^[6-9],多元素同时检测缩短了分析测量的时间^[6,8-9],样品前处理方法的丰富和改进逐渐提高了复杂基体硒化学前处理的回收率^[10-13]。近年来,碰撞/反应技术与 ICP-MS 的联用,以及同位素稀释质谱(IDMS)法的应用,在克服硒测量中的各种干扰因素、提高测量结果的准确度方面发挥了重要作用。因此,下面着重介绍碰撞/反应技术和同位素稀释质谱法的应用。

1.1 碰撞/反应技术的应用

在使用 ICP-MS 测量时,离子源中形成的同质异位素、双电荷离子、氩基离子、多原子离子都会对相同质量数的同位素测量产生或多或少的影 响,对质量数小于 80 的元素干扰尤为明显。表 1 列出了 ICP-MS 测量硒时的主要谱线干扰因素^[14]。为消除或降低这类干扰,一般采用的方法是:①使用膜去溶进样器,可使引入到等离子体源的 H₂O、CO₂、O₂和 N₂ 最小化,从而减少多原子离子的比例;②使用冷等离子体条件,降低等离子体功率,使一些高电离电位的元素不能电离,从而达到减少干扰离子的目的;③提高仪器的分辨率,将干扰元素与待测元素分开;④使用碰撞/反应技术。20 世纪 90 年代后期,碰撞/反应池 ICP-MS^[15]的出现为解决上述问题提供了新的有效途径。这类仪器使用热力学和动力学原理及相关数据,适当的碰撞气或反应气被引入到四极杆、六极杆或八极杆碰撞或反应池中,通过碰撞或化学反应过程,进行同质异位素的分离、离子的消除或复合分子离子的分裂,从而降低多种干扰的影响,实现离子的能量聚焦,提高灵敏度。Tanner 等^[15]、Koppenaar 等^[16]阐述了其工作原理和发展状况。常用的碰撞、反应气有 He、Ar、H₂、NH₃、CH₄、N₂、O₂、N₂O、NO、CO₂ 等^[15-20]。应用碰撞/反应池技术的商业化仪器主要有 GV Instruments Platform, GV Instruments IsoProbe, Agilent 7500 系列, PE-Sciex DRC, ThermoElemental X-Series。目前碰撞/反应池技术已被广泛应用于硒,铁,铬,钙等元素的测量^[14,21]。

上述几种方法和技术对于消除谱线干扰都具有局限性和不同程度的缺陷,如提高分辨率可以消除部分干扰,但其代价是损失灵敏度。另外,碰撞、反应气的引入,也或多或少产生了一些副作用,如形成新的干扰影响因素。这些方法还

需要在测量过程中,根据所测量元素的特点,对仪器测量条件进行细致的摸索和优化,才能获得较为理想的测量效果。

碰撞室技术(CCT)和动态反应技术(DRC)与 ICP-MS 的联用,大大增强了 ICP-MS 测量硒的能力。Nixon 等^[22]比较了传统 ICP-MS 和 DRC-ICP-MS 测量血清和尿标准物质中的硒,反应气为 CH_4 ,稀释液为 10%乙醇、1%硝酸和 0.5% Triton X-100,镓、钪为内标。结果表明,DRC-ICP-MS 比传统 ICP-MS 的检测限降低 3 倍,而测量精度提高了 1.5 倍。Sloth 和 Larsen^[23]使用 DRC-ICP-MS 测定硒的 6 个同位素丰度比,用 CH_4 作为反应气,质量数为 74、76、78 和 80 处的 Ar 基干扰降低了 5 个数量级。另外,通过加入 3%甲醇增强了离子化效应,提高了测定 Se 的灵敏度,检测限达到 $6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Dufailly 等^[21]用 ICP-MS 测量牛肝、猪肾脏、鱼肉、奶粉等标准物质中的 ^{80}Se ,并比较了碰撞模式和普通模式的测量结果,在碰撞模式下样品均得到了可靠结果,检测限为 $0.041 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,而普通模式,只有部分样品的结果在标准值不确定度范围内。Chen 等^[24]用 DCR-ICP-MS 测量镍合金中的 Se,样品的引入采用流动注射-氢化物发生系统,氢化物发生技术可以克服 $^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{78}Se 的干扰,用 H_2 作为反应气,消除了 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 的干扰,检测限为 $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,测量结果的 $\text{RSD} < 6\%$ 。D'Ilio 等^[25]使用 DCR-ICP-MS 为血清标准物质中 Se、Cr 等元素定值,用 H_2 和 NH_3 作为反应气,Se 的检测限为 $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 为 4.2%。

人们还对碰撞反应气的作用及其条件优化进行了研究。Hattendorf 和 Gunther^[26]使用 ELAN 6100 DRC-ICP-MS,分别用 H_2 、 CH_4 、 O_2 、 N_2O 作为反应气,通过同位素比值和信噪比对几种反应气的作用及其影响进行了研究。研究发现,对于硒的测量, CH_4 是最有效的反应气; O_2 和 N_2O 对于消除 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 有效,但同时 Se^+ 、 SeO^+ 的反应或散射损失严重,而且易于形成新的干扰离子(如 $^{64}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$); H_2 对于消除 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 的作用较小,但反作用导致的损失也小,故能获得好的信噪比。Reyes 等^[27]使用八极杆碰撞室 ICP-MS, H_2 作为碰撞气,测量了牛肝等生物样品中的硒,并对测量中产生的 SeH^+ 、 BrH^+ 对测量结果的影响和校正方法进

行了研究。Niemelä 等^[28]用六极杆碰撞室 ICP-MS 测量苔藓中痕量硒,并研究了分别使用 He 和 7% H_2 混合气、 H_2 、 He 作为碰撞气,碰撞气流量变化对信噪比的影响;比较了分别使用 He 和 7% H_2 混合气、 H_2 作为碰撞气、以及无碰撞气模式下硒的检测限,分别为 29.1、62.2 和 $275 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,确定了流量为 $7.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ He 和 7% H_2 混合气为最佳测量条件。为了克服测量血清和尿中硒对溴的干扰,Ogra 等^[29]研究了用 D_2 代替 H_2 作为碰撞气,不仅消除了由 H_2 碰撞气造成的 $^{79}\text{Br}^1\text{H}^+$ 和 $^{81}\text{Br}^1\text{H}^+$ 对 $^{80}\text{Se}^+$ 和 $^{82}\text{Se}^+$ 的干扰,而且同样也能消除氙基干扰离子,从而建立一种适于含溴的样品基体中硒测量的新方法。

1.2 权威测量方法 ID-ICP-MS 的应用

IDMS 是国际公认的物质质量准确测量方法之一,尤其对于复杂基体样品中痕量成分的准确测量,其优势主要表现在:一旦浓缩同位素稀释剂和样品中的待测同位素达到平衡,在此后的取样、分离、浓缩等过程中,即使有样品损失也不会导致同位素丰度比的变化。由于在样品化学预处理中硒易损失,故 IDMS 方法具有不怕样品损失和高精度同位素丰度比测量的优点,使其在复杂基体中硒含量的准确测量方面比其他分析方法具有独特的优势,并已在生物、临床、环境、食品等方面的分析测量和研究中应用。

Turner 等^[30]采用电热蒸发(ETV)-ID-ICP-MS 测量水和牛血清标准物质中的痕量硒,用浓缩 ^{77}Se 作为稀释剂,同位素丰度比测量对是 $^{82}\text{Se}/^{77}\text{Se}$,通过优化 ETV 温度程序,消除了多原子离子对 ^{82}Se 和 ^{77}Se 的干扰。作者同时也采用了外标法 ETV-ICP-MS,并对两种方法的测量结果和不确定度评定进行了比较,ETV-ID-ICP-MS 测量结果的不确定度为 2.26%,而外标法 ETV-ICP-MS 为 7.7%。Reyes 等^[27]使用 ID-ICP-MS(八极杆碰撞室)方法,用浓缩 ^{77}Se 作为稀释剂,同位素丰度比测量对是 $^{78}\text{Se}/^{77}\text{Se}$ 和 $^{80}\text{Se}/^{77}\text{Se}$,测量了牛肝、冻干人尿、马肾等样品中的硒,测量结果的不确定度为 10%~1.6%($K=2$),检测限为 $14 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 2004 年欧盟组织的金枪鱼中硒($6.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)的国际比对中^[31],有 4 个国家计量院采用了 ID-ICP-MS 方法测量比对样品中的硒,使用的稀释剂分别有 ^{77}Se 、 ^{78}Se 和 ^{82}Se ,样品处理均采用了微波消解方法,测量结果的不确定度在 0.33%~1.17%之

间,并且都达到与标准值等效一致。相比之下,使用 AAS 和外标法 ICP-MS 的实验室,其测量结果并不理想。Vieira 等^[32]采用 ETV-ID-ICP-MS 和流动注射(FI)-ID-ICP-MS 两种进样方式测量了海底沉积物和河底泥中的 Se、Cd、Hg 等元素含量,其中 Se 的检测限分别为 $30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $60 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,不确定度好于 10% ($K=2$)。Kawano 等^[33]采用 ETV-ID-ICP-MS 测量了生物样品中的痕量硒,用浓缩⁷⁸Se 作为稀释剂,在电热蒸发前使用了原位熔融方法,使加入的稀释剂与待测样品中的硒同位素充分混合并达到平衡,用 N_2 替代 Ar 作载气,消除了氙基离子的干扰,检测限为 $90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,测量结果的不确定度为 $8\% \sim 15\%$ ($K=2$)。Inagaki 等^[12]使用 ID-ICP-MS(八极杆碰撞室)方法测量了沉积物中的硒,研究了稀土元素双电荷离子对硒同位素比对测量的影响(如¹⁵⁶Gd²⁺对⁷⁸Se⁺,¹⁶⁰Gd²⁺对⁸⁰Se⁺),并采用阳离子交换技术去除样品中 99.5% 的稀土,硒的回收率达到 99%;另外,作者还对加入乙酸提高硒的灵敏度进行了研究。郭晔等^[13]建立了一种人血清样品中痕量硒的 ID-MC-ICP-MS 方法,用微波消解和巯基棉分离技术处理样品,并对巯基棉分离血清中痕量硒的条件进行优化,有效地分离出人血清样品中的 Na、Mg、K、Ca 等碱金属和碱土金属,硒的回收率达到 92% 以上。六极杆碰撞室 MC-ICP-MS 测量硒同位素丰度比,6 次独立测量的 RSD 达到 0.6%,测量结果与标准值符合很好。王军等^[34]使用 ID-MC-ICP-MS 法,用浓缩⁷⁸Se 作为稀释剂,测量国际比对 CCQM-P39.1&CCQM-K43 鲑鱼中的 Se,样品经微波消解后,用 2% HNO_3 高倍稀释,同位素丰度比测量对是⁷⁸Se/⁸⁰Se,碰撞气为 $2.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar 和 $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ H_2 的混合气,测量结果的不确定度为 3% ($K=2$),检测限为 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,并获得了与标准值等效一致的比对结果;另外,作者还对质谱测量中样品基体的影响、SeH 的影响及其校正进行了研究。

2 硒同位素丰度的测量研究

硒的电离电位很高(9.75 eV),热电离同位素质谱仪(TIMs)由于受到所用灯丝加热温度的限制,准确测量硒同位素的难度较大,主要表现在灵敏度低、所需样品浓度较高等方面。1992

年 Walder 和 Freedman^[35]将电感耦合等离子体源与多离子接收器相结合,综合了 TIMs 的高精密度和 ICP-MS 灵敏、快速分析等优点,开辟了质谱仪器发展史的新时代。英国 GV 仪器公司的 IsoProbe 六极杆碰撞室多接收电感耦合等离子体质谱仪(CC-MC-ICP-MS),通过碰撞池技术消除氙基干扰物,为硒等元素的同位素准确测量提供了有力条件。虽然 MC-ICP-MS 解决了一些高电离电位元素的电离问题,但由于 ICP 源带来的各种干扰对硒同位素的测量影响较大,自然环境中硒的含量低,以及相关标准物质严重匮乏等因素,使其准确测量依然面临挑战。

Krouse 和 Thode^[36]首次使用气体质谱仪测量了硒同位素,测量时需要数 $10 \mu\text{g}$ 的硒样品,⁸²Se/⁷⁶Se 的测量精度为 0.5%。Wachsmann 和 Heumann^[37]首次用负离子热电离源同位素质谱仪(N-TIMS)测量了硒同位素丰度比,样品的最小用量为 $10 \mu\text{g}$,Se 离子流强度达到 10^{-13} A ,测量结果列于表 2。

Roux 等^[38]首次使用 IsoProbe 六极杆碰撞室 MC-ICP-MS 测量岩石等样品中硒同位素丰度比,用巯基棉技术分离样品中的硒,通过安装在 MC-ICP-MS 上的氢气发生器装置对分离后的样品再次进行纯化。硒用样量 10 ng ,质量偏移校正分别使用了锶标准物质和 N-TIMS 的测量结果做归一化处理,并将 MC-ICP-MS 的测量结果与 TIMs 的测量结果进行比较(见表 2)。作者在文中也指出,由于锶的化学性质、在等离子体中的反应变化和质量偏移效应与硒都不尽相同,校正效果不理想。

Elwaer 和 Hintelmann^[39]探讨了在使用 Neptune MC-ICP-MS 测量硒同位素丰度比时,几种不同进样方式对于提高灵敏度和消除干扰的影响。结果显示,氢化物发生样品引入系统获得最高的信噪比(是其他样品引入系统的 5~100 倍)和理想的同位素比值测量精度($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁷⁸Se/⁸²Se 测量内精度达到 7 ppm)。Elwaer 和 Hintelmann^[40]用硫醇纤维素去除基体和富集 Se(IV),回收率大于 98%,用氢气发生器与 MC-ICP-MS 连接,测量了湖泊沉积物中硒同位素丰度。经过双稀释剂校正,⁷⁸Se 的测量精度达到 0.15%~0.21%。

在硒同位素自然变异方面,多种方法测量研究表明,由可溶性氧化物的氧化还原反

应^[41-42]和生物裂解^[43]导致的⁸²Se/⁷⁶Se 变异可达 15‰,由表面循环造成的镁铁质岩石中⁸²Se/⁷⁶Se 的变异为±0.72‰,海底沉积物为±1.11‰^[44],

在水热环境和沉积环境下会有 8‰的硒同位素分馏^[38]。

表 2 Se 同位素丰度比测量和校正结果
Table 2 Measurement and calibration results of Se isotope ratios

同位素丰度比	MC-ICP-MS*	MC-ICP-MS* *	N-TIMS
⁸⁰ Se/ ⁷⁴ Se	57.15±0.09	55.99±0.09	55.80±0.18
⁸⁰ Se/ ⁷⁶ Se	5.368 9±0.002 4	5.297 0±—	5.297 0±0.009 7
⁸⁰ Se/ ⁷⁷ Se	6.573±0.010	6.502±0.010	6.498±0.008
⁸⁰ Se/ ⁷⁸ Se	2.102 3±0.000 6	2.087 2±0.001 7	2.086 5±0.002 0
⁸⁰ Se/ ⁸² Se	5.649 8±0.001 1	5.689 6±0.006 6	5.682 3±0.006 5

注: * ⁸⁰Se/⁸²Se 采用锍同位素标准物质 NBS987(⁸⁶Sr/⁸⁸Sr=0.119 4)做归一化;
* * 采用 1992 年 Wachsmann 和 Heumann^[27,37]用负离子源 TIMS 测量⁸⁰Se/⁷⁶Se 的结果做归一化。

3 硒形态分析

硒有+6,+4,0,-2 几种价态。无机形态的硒有:单质硒、硒金属化合物、硒氢化物、亚硒酸盐、硒酸盐等;有机形态的硒有:硒代半胱氨酸、硒代胱氨酸、甲基硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸、甲基硒代蛋氨酸、二甲基硒、二甲基二硒、三甲基硒等。近年来,除了对元素总含量的关注以外,元素形态分析也逐渐成为研究的趋势和热点。研究发现,元素的生理、毒理影响在很大程度上取决于它的化合物形态,同种元素的不同形态在生物利用、环境行为和迁移性等方面差异巨大。随着研究的深入,通过对生物、植物、环境、食品样品中硒形态的分析,各种硒形态的毒性、功能及其在生物体和环境中的迁移转化规律逐渐得到解析。

高效液相色谱(HPLC)、气相色谱(GC)和毛细管电泳(CE)与 ICP-MS 联用是分析各种硒形态的常用技术^[45-46]。由于硒化合物大部分都是不易挥发的,故硒形态化合物最主要的分离手段是 HPLC。与 GC 和 CE 分离技术相比,其优点在于样品无需衍生化,测量重复性好。目前已有多种类型的 HPLC 与 ICP-MS 联用用于硒形态分析,如反相色谱、离子对色谱、体积排阻色谱、离子交换色谱等。

Feldman 等^[47]采用反相柱,用甲醇作为淋洗液,与 HR-ICP-MS 联用,定量测定硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和硒代乙硫氨酸,得到了理想的分离效果。Yu 等^[48]用反相离子对(RP-IP)HPLC-ICP-MS 方法,分析了人血清和尿中的硒

形态,包括亚硒酸盐、硒酸盐、硒代蛋氨酸、三甲基硒、硒尿等,仅用 50 μL 样品,检测限 1~100 μg·L⁻¹,回收率 93%~117%。Cankur 等^[49]采用反相离子对离子交换色谱和 ICP-MS 联用,测量苜蓿中硒形态,仪器质量分辨率为 1 400,消除了 Se 同位素测定时谱线干扰,硒代胱氨酸的检测限达到 2 ng·L⁻¹。

Gammelgaard 和 Jons^[50]用阴离子交换柱成功地分离了人尿液中的亚硒酸盐和硒酸盐,25 mmol·L⁻¹ NaOH 2%甲醇溶液作为淋洗液,用 ICP-MS 进行测定⁸²Se 同位素,亚硒酸盐和硒酸盐两种形态的检测限分别为 0.4 μg·L⁻¹和 0.8 μg·L⁻¹。对 23 个尿液样品的两种硒形态进行测定,亚硒酸盐含量从 0.4 μg·L⁻¹到 7.1 μg·L⁻¹,而尿样中都没有检测到硒酸盐。Bravo 等^[51]建立了 LC-ICP-MS 同时分离水溶液中亚砷酸,砷酸,甲基砷酸,二甲基砷酸,亚硒酸,硒酸,六价铬的新方法。用 Hamilton PRP-X100 阴离子交换柱,流动相为 20 mmol·L⁻¹ NH₄NO₃,pH8.7 的 60 mmol·L⁻¹ NH₄NO₃,14 min 内梯度洗脱,Se(IV)和 Se(VI)检测限分别为 1.2 μg·L⁻¹和 1.4 μg·L⁻¹。Kápolna 等^[52]采用阴离子和阳离子交换色谱柱与 ICP-MS 联用,测量青蒜中硒形态,并比较了样品处理中用 NaOH 和酶萃取的效果,研究结果表明,青蒜茎和叶中硒形态主要为甲基硒代半胱氨酸。Jitmanee 等^[53]采用流动注射进样和固相萃取树脂柱分离,以提高硒灵敏度,DCR-ICP-MS 同时检测无机硒、亚硒酸盐和硒酸盐,总硒的线性范围

是 $0.01 \sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚硒酸盐和硒酸盐的线性范围是 $0.02 \sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并应用于天然水和瓶装水中的硒形态测量。Pedrero 等^[54]采用 PRP-X100 阴离子交换色谱分离,⁷⁷SeMetO 稀释, ICP-MS 测量扁豆中总 Se 和几种 Se 形态的浓度, 研究了富硒扁豆植物根和茎中 Se 的形态和扁豆植物对于不同形态 Se 的吸收情况。Pedrero 等^[55]还研究了椰菜生长过程中硒的迁移和对硒的吸收能力, 在亚硒酸盐环境中培养 40 天的椰菜, 根、茎、叶和花中的 Se 含量都增长到相似的浓度 ($20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。

Suzuki 等^[56-57]研究了 Se 化合物在生物体内的吸收和代谢, 采用凝胶过滤 HPLC-ICP-MS 测量生物组织血清、尿、肝、肾、胰腺中, Se 同位素标记的 Se 化合物(如⁷⁶Se-甲基硒酸、⁷⁷Se-甲基亚硒酸、⁷⁸Se-硒酸、⁸²Se-亚硒酸等)的浓度。Kápolna 等^[58]采用三种色谱技术: 体积排阻色谱法 (SEC-HPLC)、RP-IP-HPLC 和冠醚柱与 ICP-MS 联用, 研究了在富硒(分别为 Se(IV)、Se(VI) 和 SeMet)环境中培养的细香葱中硒的形态。铁梅等^[59]分别采用 SEC-HPLC-ICP-MS 和 RP-HPLC-ICP-MS 技术对富硒金针菇中的含硒化合物进行分析, 确定了富硒金针菇中含有硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸和由二者组成的含硒多肽等, 各形态硒的含量分别为总硒量的 12.3%、17.6% 和 36.8%。

近年来 ID-ICP-MS 方法也被用于硒形态分析。Huerta 等^[60]采用 ID-ICP-MS(CCT) 测量了 13 家欧洲实验室参加的比对样品酵母和小麦粉中的总硒、硒代蛋氨酸、Se(IV) 和 Se(VI)。其中硒形态使用了 PRP-X100 阴离子交换柱分离, 柱后在线加入浓缩⁷⁷Se 稀释剂, 测量分离后不同形态对应的⁷⁸Se/⁷⁷Se, 获得了较为理想的比对结果。2005 年英国政府化学家实验室组织了 CCQM-P86 酵母片中的硒代蛋氨酸 IDMS 测量国际比对^[61], 使用浓缩⁷⁶SeMet 作为稀释剂, 参加比对的 10 个国家计量院中有 8 家使用了 HPLC(C_{18} 柱、PRP-X100 阴离子交换柱)和 GC 分离技术, ICP-MS 均为碰撞反应池 ICP-MS, IDMS 测量结果的不确定度为 2.1%~5.5%, 并都获得了与标准值等效一致的比对结果。Rodríguez-González 等^[62]在 20 世纪 90 年代, 就 IDMS 在元素形态分析中的应用进行了评述, 对测量中所用浓缩稀释剂的形态是否与待测样品

相同的优缺点进行了分析和比较。由于目前缺乏与待测样品形态相同的稀释剂, 在待测形态被分离后再加入稀释剂也不失为一种有效的定量分析方法。

4 结论与展望

ICP-MS 是一种用于超灵敏的多元素分析和同位素测量的现代分析技术, 特别是碰撞/反应池 ICP-MS 在克服氩基离子干扰、提高灵敏度方面提供了有效途径, ICP-MS 与各种在线分离技术的联用已广泛应用在硒形态分析中, 高分辨(或碰撞室)MC-ICP-MS 能够获得与 TIMS 相媲美的同位素丰度比测定结果, 而且灵敏度高、用样量少、测量时间短。质谱技术的发展为准确测量各种样品中的硒创造了条件, 硒的测量水平得到很大的提高, 在生命科学、环境科学、地球化学、化学计量学等领域研究具有重要的使用价值。

相关研究表明, ID-ICP-MS 方法在硒总量和形态分析定量测量中有很好的表现, 近年来 IDMS 在形态分析中的应用呈明显的上升趋势。IDMS 方法中稀释剂的形态与待测样品一致, 以及柱前(形态分离前)加入稀释剂的方式会更好地发挥 IDMS 方法的优势。获得与待测形态相匹配、性能稳定的稀释剂也是研究人员面临的艰巨任务。在硒同位素测量方面, 各种类型 MC-ICP-MS 已在硒同位素变异研究中发挥了重要作用。但总的来看, 一些受各种干扰较为严重、相对原子质量小于 80 的元素同位素测量还有待方法学的进一步深入探索和研究。在形态分离技术方面, HPLC 应用最为广泛, 并有继续快速发展的趋势。另外, 激光烧蚀技术与 ICP-MS 联用测量含硒蛋白的方法也已有文献报道^[63-64], 表明环境、生物研究中, 新的形态组分正在不断被发现, 未来几年内形态分析、同位素分析及其在生物、地球化学、环境等领域的应用仍将快速增长, 各种样品中硒的深入研究仍然面临挑战。应加快硒的多种特性量标准物质(同位素、形态、浓缩稀释剂等)的研发, 建立相应的标准测量方法, 为测量量值的溯源性和可靠性提供保障。总之, 随着测量技术的深入发展和测量水平的不断提高, 硒的应用价值也将更为显著。

参考文献:

- [1] WANG W C, MAKELA A L, NANTO V. The serum selenium concentrations in children and young adults: a long-term study during the Finnish selenium fertilization programme[J]. *Eur J Clin Nutr*, 1998, 52(7): 529-535.
- [2] PROHASKA C, STEFFAN I, POMAZAL K, et al. Optimization of different atomic spectrometric methods for the determination of Se in blood and blood fractions[J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15(1): 97-102.
- [3] SAVARD D, BÉDARD L P, BARNES S J. TCF selenium preconcentration in geological materials for determination at $\text{sub-}\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ with INAA (Se/TCF-INAA)[J]. *Talanta*, 2006, 70:566-571.
- [4] WIESER M E, SCHWIETERS J B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 242: 97-115.
- [5] PONZEVEA E, QUÉTEL C R, BERGLUND M, et al. Mass discrimination during MC-ICPMS isotopic ratio measurements: investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 series) and application to the calibration of natural-like zinc materials (including IRMM-3702 and IRMM-651) [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2006, 17:1 412-1 427.
- [6] 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]. *J Anal At Spectrom*, 2000,15(4): 341-345.
- [7] MOOR C, LAM J W H, STURGEON R E. A novel introduction system for hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry: determination of selenium in biological materials [J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15(2): 143-149.
- [8] 李 冰, 史世云, 何红蓼, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究 II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. *岩矿测试*, 2001,20(4): 241-246.
- [9] PAUL M C, TOIA R F, NAGY-FELSOBUKI E I V. A novel method for the determination of mercury and selenium in shark tissue using high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58(9): 1 687-1 697.
- [10] PINHO J, CANÁRIO J, CESÁRIO R, et al. A rapid acid digestion method with ICP-MS detection for the determination of selenium in dry sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 551(1/2): 207-212.
- [11] 铁 梅, 臧树良, 张 巍, 等. ICP-MS 测定食用菌中硒的方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(3):551-553.
- [12] INAGAKI K, TAKATSU A, NAKAMA A, et al. Determination of selenium in sediment by isotope-dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with an octapole reaction cell[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385(1): 67-75.
- [13] 郭 晔, 王 军, 张丽娟. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定人血清中痕量硒[J]. *北京化工大学学报*, 2007, 34(3):293-295.
- [14] STTÜRUP S. The use of ICPMS for stable isotope tracer studies in humans: a review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(2):273-282.
- [15] TANNER S D, BARANOV V I, BANDURA D R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 1 361-1 452.
- [16] KOPPENAL D W, EIDEN G C, BARINAGA C J. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications [J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19(5): 561-570.
- [17] IGLESIAS M, GILON N, POUSSEL E. Evaluation of an ICP-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non -interfered elements using the same gas conditions[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2002, 17(10):1 240-1 247.
- [18] MAZAN S, GILON N, CRÉTIER G. Inorganic selenium speciation using HPLC-ICP-hexapole collision/reaction cell-MS [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2002,17(4): 366-370.
- [19] DARROUZÉS J, BUENO M, LESPÉS, et al. Operational optimisation of ICP-octapole collision/reaction cell-MS for applications to ultra-trace selenium total and speciation determination [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2005, 20(2): 88-94.
- [20] CHASSAIGNE H, CHÉRY C C, BORDIN G, et al. 2-Dimensional gel electrophoresis technique for yeast selenium-containing proteins-sample preparation and MS approaches for processing 2-

- D gel protein spots[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19(1):85-95.
- [21] DUFAILY V, NOËL L, GUÉRIN T. Determination of chromium, iron and selenium in food-stuffs of animal origin by collision cell technology, inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), after closed vessel microwave digestion[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 65: 214-221.
- [22] NIXON D E, NEUBAUER K R, ECKDAHL S J, et al. Evaluation of a tunable bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer for the determination of selenium in serum and urine[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 97-110.
- [23] SLOTH J J, LARSEN E H. The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotope ratios and chromatographic detection of selenoamino acids[J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15(6): 669-672.
- [24] CHEN Z C, JIANG S J. Determination of Ge, As and Se in nickel-based alloys by flow injection hydride generation dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(6): 566-573.
- [25] D'ILIO S, VIOLANTE N, CAIMI S, et al. Determination of trace elements in serum by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry: developing of a method with a desolvating system nebulizer [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 573-574: 432-438.
- [26] HATTENDORF B, GUNTHER D. Strategies for method development for an inductively coupled plasma mass spectrometer with bandpass reaction cell. Approaches with different reaction gases for the determination of selenium[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 1-13.
- [27] REYES L H, GAYÓN J M M, ALONSO J I, et al. Determination of selenium in biological materials by isotope dilution analysis with an octapole reaction system ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18(1):11-16.
- [28] NIEMELÄ M, PERÄMÄKI P, KOLA H, et al. Determination of arsenic, iron and selenium in moss samples using hexapole collision cell, inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 493: 3-12.
- [29] OGRA Y, ISHIWATA K, SUZUKI K T. Effects of deuterium in octapole reaction and collision cell ICP-MS on detection of selenium in extracellular fluids [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 554 (1/2):123-129.
- [30] TURNER J, HILL S J, EVANS E H, et al. Accurate analysis of selenium in water and serum using ETV-ICP-MS with isotope dilution[J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15(6): 743-746.
- [31] AREGBE Y, QUÉTEL C, TAYLOR P D P. CCQM-P39: As, Hg, Pb, Se and methylmercury in tuna fish [J]. *Metrologia*, 2004, 41, 08004.
- [32] VIEIRA M A, RIBEIRO A S, DIAS L F, et al. Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60 (5): 643-652.
- [33] KAWANO T, NISHIDE A, OKUTSU K, et al. Determination of selenium in biological samples by slurry sampling-electrothermal vaporization-in situ fusion-isotope dilution-microwave-induced nitrogen plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(3): 327-331.
- [34] 王 军,刘丛强,逯 海,等. 同位素稀释碰撞室多接收电感耦合等离子体质谱测定鱼中痕量硒[J]. *分析化学*, 2007, 35(6):814-818.
- [35] WALDER A J, FREEDMAN P A. Isotopic ratio measurements using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source [J]. *J Anal At Spectrom*, 1992, 7(3): 571-575.
- [36] KROUSE H R, THODE H G. Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium [J]. *Can J Chem*, 1962, 40: 367-375.
- [37] WACHSMANN M, HEUMANN K G. Negative thermal ionization mass spectrometry of main group elements Part 2. 6th group:Sulfur, selenium and tellurium [J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1992, 114: 209-220.
- [38] ROUXEL O, LUDDEN J, CARIGNAN J, et al. Natural variations of Se isotopic composition de-

- terminated by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Eochemica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (18): 3 191-3 199.
- [39] ELWAER N, HINTELMANN H. Comparative performance study of different sample introduction techniques for rapid and precise selenium isotope ratio determination using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry(MC-ICP/MS)[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389: 1 889-1 899.
- [40] ELWAER N, HINTELMANN H. Selective separation of selenium (IV) by thiol cellulose powder and subsequent selenium isotope ratio determination using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal At Spectrom*, 2008, 23:733-743.
- [41] RASHID K, KROUSE H R. Selenium isotopic fractionation during SeO_3^{2-} reduction to Se_0 and H_2Se [J]. *Can J Chem*, 1985, 63: 3 195-3 199.
- [42] JOHNSON T M, HERBEL M J, Bullen T D, et al. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 2 775-2 783.
- [43] HERBEL M J, JOHNSON T M, OREMLAND R S, et al. Fractionation of selenium isotopes during bacterial respiratory reduction of selenium oxyanions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3 701- 3 709.
- [44] CARIGNAN J, WEN H J. Scaling NIST SRM 3149 for Se isotope analysis and isotopic variations of natural samples [J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3/4):347-350.
- [45] MOLDOVAN M, KRUPP E M, HOLLIDAY A E, et al. High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19: 815-822.
- [46] B'HYMER C, CARUSO J A. Selenium speciation analysis using inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1 114: 1-20.
- [47] FELDMANN I, JAKUBOWSKI N, STUEWER D, et al. Speciation of organic selenium compounds by reversed-phase liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. Part II. Sector field instrument with high mass resolution [J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15(4): 371-376.
- [48] YU H W, CHEN C Y, GAO Y X, et al. Selenium speciation in biological samples using a hyphenated technique of high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(6):749-753.
- [49] CANKUR O, YATHAVAKILLA S K V, CARUSO J A. Selenium speciation in dill(*Anethum graveolens* L.) by ion pairing reversed phase and cation exchange HPLC with ICP-MS detection [J]. *Talanta*, 2007, 70:784-790.
- [50] GAMMELGAARD B, JESSEN K D, KRISTENSEN F H, et al. Determination of trimethylselenonium ion in urine by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry detection [J]. *Analytic Chimica Acta*, 2000, 404: 47-54.
- [51] BRAVO Y M, NAVARRO A F R, LÓPEZ F J, et al. Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 926: 265-274.
- [52] KÁPOLNA E, FODOR P. Speciation analysis of selenium enriched green onions (*Allium fistulosum*) by HPLC-ICP-MS[J]. *Microchemical Journal*, 2006, 84: 56-62.
- [53] JITMANEE K, TESHIMA N, SAKAI T, et al. DRCTMICP-MS coupled with automated flow injection system with anion exchange minicolumns for determination of selenium compounds in water samples [J]. *Talanta*, 2007, 73: 352-357.
- [54] PEDRERO Z, ENCINAR J R, MADRID Y, et al. Identification of selenium species in selenium-enriched *Lens esculenta* plants by using two-dimensional liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and ^{77}Se selenomethionine selenium oxide spikes[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1 139:247-253.
- [55] PEDRERO Z, ELVIRA D, CÁMARA C, et al. Selenium transformation studies during Broccoli (*Brassica oleracea*) growing process by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry(LC-ICP-MS)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 596: 251-256.

- [56] SUZUKI K T, OHTA Y, SUZUKI N. Availability and metabolism of ^{77}Se -methylseleninic acid compared simultaneously with those of three related selenocompounds[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2006, 217: 51-62.
- [57] SUZUKI K T, DOI C, SUZUKI N. Metabolism of ^{76}Se -methylselenocysteine compared with that of ^{77}Se -selenomethionine and ^{82}Se -selenite[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2006, 217:185-195.
- [58] KÁPOLNA E, SHAH M, CARUSO J A, et al. Selenium speciation studies in Se-enriched chives by HPLC-ICP-MS[J]. *Food Chemistry*, 2007, 101:1 398-1 406.
- [59] 铁梅, 方禹之, 孙铁彪, 等. HPLC-ICP-MS 联用技术在富硒金针菇硒的形态分析中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(4): 635-639.
- [60] HUERTA V D, REYES L H, MARCHANTE-GAY J M, et al. Total determination and quantitative speciation analysis of selenium in yeast and wheat flour by isotope dilution analysis ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18:1 243-1 247.
- [61] GOENAGA-INFANTE H. CCQM-P86: Total selenium and selenomethionine in pharmaceutical supplements[C]. Paris, 2006.
- [62] RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ P, MARCHANTE-GAY J M, ALONSO J I G, et al. Isotope dilution analysis for elemental speciation; a tutorial review [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(2):151-207.
- [63] ALEXANDER J F, KYSER T K K, DON C, et al. Fabrication of solid calibration standards by a sol-gel process and use in laser ablation ICPMS [J]. *J Anal At Spectrom*, 2008,23:244-248.
- [64] TASTET L, SCHAUMLÖFFEL D, LOBINSKI R. ICP-MS-assisted proteomics approach to the identification of selenium-containing proteins in selenium-rich yeast [J]. *J Anal At Spectrom*, 2008,23:309-317.

=====

(上接第 300 页)

参考文献:

- [1] 朱炳辉, 林生文, 梁 析. 药品、保健品和食品中枸橼酸西地那非掺杂的测定方法: 中国, ZL 2004 10026583.1[P]. 2006-09-13.
- [2] 张启明, 尹 华, 黄海伟, 等. 检查中药中非法掺入枸橼酸西地那非的方法研究[J]. *药物分析杂志*, 2002,22(4):315-317.
- [3] GRATZ S R, FLURER C L, WOLNIK K A. Analysis of undeclared synthetic phosphodiesterase-5 inhibitors dietary supplements and herbal matrices by LC-ESI-MS and LC-UV[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2004, 36: 525-533.
- [4] 中国药品生物制品检定所. 液质联用 (HPLC/MS/MS) 分析鉴定西地那非和他达拉非的补充检验方法[S]. 国家食品药品监督管理局, 2006.
- [5] 陈耀祖, 涂亚平. 有机质谱原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2002, 92-94.
- [6] WANG H Y, ZHANG X, GUO Y L, et al. Sulfonamide bond cleavage in benzenesulfonamides and rearrangement of the resulting p-aminophenyl-sulfonyl cations: application to a 2-pyrimidinyl-oxy-benzylaminobenzenesulfonamide herbicide [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19: 1 696-1 702.
- [7] Official Journal of the European Communities. Commission decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results[C]. 2002.