

电感耦合等离子体质谱法和氢化物原子荧光光谱法测定富硒大米中硒含量的对比分析

邹春苗¹, 刘静晶¹, 廖雪¹, 张宇博¹, 周金玲², 赵岚^{1*}

(1. 黑龙江省疾病预防控制中心, 哈尔滨 150030; 2. 海伦市中医医院, 海伦 152300)

摘要: 目的 运用氢化物原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法对富硒大米中的硒含量进行测定。

方法 使用微波消解仪对富硒大米样品进行前处理, 分别采用氢化物原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定富硒大米中硒的含量, 并对2种方法进行对比分析。**结果** 2种方法的线性回归方程的相关系数均大于0.999, 其方法检出限分别为0.011 μg/L和0.032 μg/L, 加标回收率为95.1%~102.7%, 相对标准偏差均小于5%, 2种方法均具有良好的准确度和灵敏度。**结论** 电感耦合等离子体质谱法简单快速、线性范围宽, 更加省时, 效率更高。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 氢化物原子荧光光谱法; 富硒大米; 硒

Comparative analysis of determination of selenium in selenium-enriched rice by inductively coupled plasma mass spectrometry and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

ZOU Chun-Miao¹, LIU Jing-Jing¹, LIAO Xue¹, ZHANG Yu-Bo¹, ZHOU Jin-Ling², ZHAO Lan^{1*}

(1. Heilongjiang Center for Disease Control and Prevention, Harbin 150030, China;
2. Hailun Hospital of Traditional Chinese Medicine, Hailun 152300, China)

ABSTRACT: Objective To determine Selenium content in Se enriched rice by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The samples were digested by microwave digestion for pretreatment. The methods of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) for determination of selenium in Se enriched rice were developed and compared. The two methods were compared. **Results** The correlation coefficients for the standard curves of the two methods were greater than 0.999, and the detection limits were 0.011 μg/L and 0.032 μg/L, respectively. The recoveries varied from 95.1% to 102.7%, and the relative standard deviations was less than 5%. The two methods have good accuracy and sensitivity. **Conclusions** The experimental results show that ICP-MS is simple, rapid, and which has a wide linear range and the precision and recovery are better than HG-AFS.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; selenium-enriched rice; selenium

*通讯作者: 赵岚, 博士, 主任医师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhaolan75@163.com

*Corresponding author: ZHAO Lan, Ph.D, Chief Physician, Heilongjiang Center for Disease Control and Prevention, No40, Youfang Road, Xiangfang District, Harbin 150030, China. E-mail: zhaolan75@163.com

1 引言

硒是保持人体生命活动的一种重要微量元素^[1], 摄入量过少或过多均会影响身体健康^[2,3], 因此各国都根据本国自身情况制定了硒的推荐摄入量。我国以大米为主食的人口约 8 亿多, 大米硒营养化也备受广大人民的关注。近年来, 富硒大米已大批量投入市场, 因此, 如何能够快速对众多品牌富硒大米中硒含量进行准确检测, 具有重要意义^[4]。

目前, 文献报到关于硒的检测方法很多, 主要有原子吸收光谱法、电感耦合等离子发射光谱法、紫外分光光度法、原子荧光光谱法等^[5-9]。其中, 原子吸收光谱法的检测灵敏度相对较低, 受背景干扰严重, 稳定性差; 紫外-可见分光光度法成本较低, 但是流程较长, 耗时耗力, 灵敏度较差; 氢化物原子荧光光谱法(hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS)因具有操作简单、干扰少、灵敏度高等特点, 已广泛应用于多类食品中硒含量检测^[10-12]; 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)因其超高的灵敏度成为元素选择性分析的有效手段, 应用于环境、生物、食品等行业^[13-15]。本研究运用灵敏度较高的氢化物原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法对富硒大米中硒含量进行检测, 并进行了比较分析, 以期能够快速准确检测富硒大米中硒含量提供参考数据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

标准物质: 硒标准溶液(GBW(E)080215: 100 $\mu\text{g/mL}$) (国家标准物质中心); Ge 标准溶液(GSB 041728): 1000 $\mu\text{g/mL}$ 、国家有证标准物质大米(GBW10010)、辽宁大米 GBW10043(GSB-21)、湖南大米 GBW10045(GSB-23)(中国地球物理地球化学勘察研究所)。

质谱调谐液(美国安捷伦科技有限公司); 硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 过氧化氢(优级纯, 天津科密欧试剂公司); 超纯水: 电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。实验用水均为超纯水。

MARS 5 微波消解仪(美国 CEM 公司); AFS-9600 型原子荧光光度计(海光仪器有限公司); iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司); Milli-Q Academic 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

(1) 氢化物原子荧光光谱法

硝酸、硝酸-高氯酸、硝酸-过氧化氢、硝酸-盐酸等 4

种消解体系对样品消化, 冷却后赶酸, 加 5 mL 盐酸溶液(6 mol/L), 继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现, 冷却, 再加入 2.5 mL 铁氰化钾溶液(100 g/L), 用纯水定容至 10 mL, 混匀待测。同时做试剂空白试验。

(2) 电感耦合等离子体质谱法

准确称取富硒大米样品 0.500 g, 加入 1 mL 过氧化氢和 6.0 mL 硝酸, 微波消解仪中进行消解, 冷却后于 140 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸, 至溶液约 1.0 mL 左右, 用纯水定容至 25 mL, 混匀待测。同时做试剂空白试验。

2.2.2 标准系列配置

(1) 氢化物原子荧光光谱法

硒标准系列: 准确吸取硒标准中间液 0、5、10、25、50、100 μL , 用 5%盐酸溶液定容至 50 mL 容量瓶中, 混匀备用, 质量浓度分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 电感耦合等离子体质谱法

硒标准中间液: 准确吸取硒标准溶液 1 mL, 用 5%硝酸溶液定容至 10 mL 容量瓶中, 混匀备用, 质量浓度为 10.0 mg/L 。

硒标准系列: 准确吸取硒标准中间液 0、5、25、50、100、250 μL , 用 5%硝酸溶液定容至 50 mL 容量瓶中, 混匀备用, 质量浓度分别为 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.3 仪器参数

原子荧光光度计: 观测高度 8 mm; 载气流速 300 mL/min; 屏蔽气流速 800 mL/min; 灯电流 65 mA; 负高压 270 V; 读数时间 10 s; 延迟时间 1.0 s; 进样体积 1.0 mL; 峰面积定量; 校准曲线法测量。

电感耦合等离子体质谱仪: KED 模式, 射频功率 1550 W; 检测电压 1065 V; 雾化器 1.05 L/min; 冷却气 14 L/min; 辅助气 0.8 L/min; 采样深度 5.0 mm; 泵速 40 r/min; 检测 Se($m/z=78$)。

3 结果与分析

3.1 消解体系

实验比较了硝酸、硝酸-高氯酸、硝酸-过氧化氢、硝酸-盐酸等 4 种消解体系对样品消化的影响, 结果发现, 硝酸-高氯酸、硝酸-盐酸 2 种体系中由于含有氯离子, 对样品的测定造成较大干扰。硝酸及硝酸-过氧化氢体系都能满足实验要求, 但是硝酸-过氧化氢体系由于过氧化氢在酸性条件下具有强氧化性, 使得该体系下样品消化更为彻底, 且消化后易于分解除去, 因此, 本实验选择硝酸-过氧化氢体系进行样品前处理。实验进一步考察了硝酸用量 6、7、8、9 mL 对样品测定的影响。结果表明, 随着硝酸酸度的增加, 测定结果没有明显变化, 从试剂消耗及仪器维护等方面考虑, 最终选定硝酸-双氧水(6:1, V:V)作为消解体系。

3.2 仪器条件优化

3.2.1 氢化物原子荧光光谱法

灯电流与负高压的选择。考察了不同灯电流(50、55、60、65、70 mA)和负高压(265、270、275、280 V)对体系的荧光强度的影响。结果发现,当灯电流为 65 mA,负高压为 270 V 时体系的荧光强度最大,灵敏度最高,校准曲线的线性最佳。

还原剂硼氢化钾及载流液盐酸浓度的选择。考察了不同硼氢化钾质量浓度(10、15、20、25 g/L)和盐酸体积浓度(3%、5%、7%、10%)产生硒化氢的荧光强度变化,结果显示,当硼氢化钾的质量浓度为 20 g/L、盐酸体积分数为 5% 时,仪器的荧光强度最大并且在一定范围内趋于稳定。

干扰的消除。考察了铁氰化钾和硫脲作为掩蔽剂对硒测定的影响,结果表明二者都具有消除干扰的效果,但是从实验结果和操作的方便性考虑,最终选用铁氰化钾溶液为掩蔽剂。

3.2.2 电感耦合等离子体质谱法

干扰的消除。为保证仪器灵敏度,开机后需通入调谐液进行调谐,保证各仪器参数符合测定要求。由于标准模式下 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 会对丰度最大的 ^{80}Se 的测定造成干扰,因此仪器选用次丰度 ^{78}Se 进行检测,并选用 KED 模式进一步消除氯、氩、钙等的干扰。此外,校正公式和内标在线监测也是消除干扰常用的 2 种方式。实验过程中发现仅用校正公式测定结果不理想,但在线加入内标液(^{74}Ge)可较好克服仪器不稳定,保证硒元素测定结果的准确性。

3.3 校准曲线及回归方程

在最佳条件下,对硒标准溶液进行测定,线性回归方程及相关系数见表 1。

表 1 回归方程、线性范围、相关系数
Table 1 The regression equation, linear range and correlation coefficient

方法	回归方程	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (r)
ICP-MS	$Y=13.993X+10$	0~50.0	0.9999
HG-AFS	$Y=50.285X+98.888$	0~20.0	0.9994

3.4 检出限

将空白溶液平行测定 11 次,计算标准偏差,按检出限公式 $DL=3SD/k$ (SD 为标准偏差, k 为标准曲线斜率),计算电感耦合等离子体光谱法的检出限为 0.011 $\mu\text{g/L}$,氢化物原子荧光光谱法的检出限为 0.032 $\mu\text{g/L}$ 。

3.5 精密度和回收率

在富硒大米样品中分别加入 1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度的硒元素标准溶液进行含量检测,连续测定 6 次,回收率

在 95.1%~102.7%之间,相对标准偏差均小于 5%,如表 2 所示。

表 2 加标回收率及精密度($n=6$)
Table 2 The recovery and precision of the method($n=6$)

元素	测定值 /($\mu\text{g/g}$)	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	测定值 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	RSD /%
Se(ICP-MS)	0.185	1.0	1.183	98.9	1.4
		5.0	5.180	97.3	0.87
		10.0	10.186	100.5	1.8
Se(HG-AFS)	0.183	1.0	1.188	102.7	2.1
		5.0	5.174	95.1	1.3
		10.0	10.182	99.5	2.9

3.6 标准物质比对

选择国家标准参考物质辽宁大米 GBW10043 (GSB-21)、湖南大米 GBW10045(GSB-23)、大米(GBW 10010)对方法准确性进行验证,按实验方法进行消解并上机测定,结果见表 3。硒的测定值均在其标准值范围内,2 种方法准确度均满足要求。

表 3 标准物质标准值和测定结果
Table 3 Determination of standard reference materials

质控样品	标准值 /(mg/kg)	ICP-MS 测定值 /(mg/kg)	HG-AFS 测定值 /(mg/kg)
辽宁大米	0.040±0.013	0.043	0.037
湖南大米	0.053±0.014	0.051	0.046
大米	0.061±0.015	0.063	0.056

3.7 实际样品的测定结果

采用上述方法,对 5 份市售富硒大米样品的硒含量进行检测,结果如表 4 所示。分别将 2 种方法获得的 2 组检测数据用方差分析的方法进行统计分析,结果显示,2 种数据无显著性差异($F=0.001385$, $F_{crit}=5.32$, $F < F_{crit}$, $P > 0.05$),说明 2 种方法均满足样品测定要求。

表 4 样品的测定结果($n=3$)
Table 4 Results of determination of samples ($n=3$)

样品	ICP-MS 测定值 /(mg/kg)	HG-AFS 测定值 /(mg/kg)
富硒大米-1	0.109	0.108
富硒大米-2	0.085	0.083
富硒大米-3	0.090	0.091
富硒大米-4	0.230	0.227
富硒大米-5	0.149	0.147

4 结 论

本研究采用氢化物原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法对富硒大米中的硒含量进行测定,并对这 2 种方法的样品前处理、仪器条件及实际样品测定等方面进行了对比分析,结果表明,这 2 种方法的准确度好、灵敏度高,均适用于富硒大米中硒的测定。电感耦合等离子体质谱法因操作更为简单、分析更快速,较氢化物原子荧光光谱法更有推广应用价值。

参考文献

- [1] 郭金喜,王霞,孙蕾. ICP-MS 法和 HPLC-HG-AFS 法测定婴幼儿配方奶粉中硒质量浓度不确定度的比较[J]. 中国乳品工业, 2018, 46(3): 55-59.
Guo JX, Wang X, Sun L. Comparative study of uncertainty evaluation for the determination of selenium content in infant formula milk powder by ICP-MS and high performance liquid chromatography with atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin Dairy Ind, 2018, 46(3): 55-59.
- [2] Brown KM, Arthur JR. Selenium, selenoproteins and human health: A review [J]. Pub Health Nutr, 2001, 4 (2B): 593-599.
- [3] Sullivan D, Zywicki R, Yancey M. Method for the determination of total selenium in a wide variety of foods using inductively coupled plasma/mass spectrometry [J]. AOAC Int, 2013, 96(4): 786-794.
- [4] 曾琳,祝秀江,何鲇,等. 原子荧光光谱法快速测定富硒米中硒的含量[J]. 现代食品工程技术, 2017, 122-125.
Zeng L, Zhu XJ, He J, et al. Rapid determination of selenium in selenium rich rice by atomic fluorescence spectrometry [J]. Mod Food, 2017, 122-125.
- [5] Panigati M, Falciola L, Mussini P, et al. Determination of selenium in italian rices by differential pulse cathodic stripping voltammetry [J]. Food Chem, 2007, 105(3): 1091-1098.
- [6] 袁媛,刘丽萍. 电感耦合等离子体质谱法直接测定奶粉中的硒[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(13): 1876-1878.
Yuan Y, Liu LP. Determination of selenium in milk powder by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(13): 1876-1878.
- [7] 邓旭坤,李游,蔡俭,等. 紫外分光光度法测定竹节参中微量元素硒的含量[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2013, 32(2): 66-68.
Deng XK, Li Y, Cai J, et al. Determination of selenium in panax japonicus by UV spectrophotometry [J]. South-Central Univ Nat (Nat Sci Ed), 2013, 32(2): 66-68.
- [8] 陈修红,汪厚银,欧克勤,等. 电感耦合等离子体-质谱法与氢化物原子荧光法测定小麦中总硒含量的方法比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3716-3719.
Chen XH, Wang HY, Ou KQ, et al. Comparison of quantification methods of selenium in wheat with hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(9): 3716-3719.
- [9] 方宏兵,王德强. 微波消解-氢化物发生原子荧光法测定富硒稻谷中硒含量[J]. 农产品加工, 2018, 11: 59-64.

Fang HB, Wang DQ. Determination of selenium in grains by microwave digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Farm Prod Proc, 2018, 11: 59-64.

- [10] 刘恒,马盼,王浩东,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒杂粮中的有机硒和无机硒[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 170-173.
Liu H, Ma P, Wang HD, et al. Determination of organic selenium and inorganic selenium in selenium-enriched grains by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(10): 170-173.
- [11] 宋帅娣. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定大米中硒[J]. 化学与粘合, 2019, 41(5): 392-393, 401.
Song SD. Determination of selenium in rice of agricultural soil by microwave digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chem Adhes, 2019, 41(5): 392-393, 401.
- [12] 贾政勋,沈峻,董学林,等. 微波消解-原子荧光光谱法测定大米中的硒·砷和汞[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(11): 152-154.
Jia ZX, Shen J, Dong XL, et al. Determination of trace selenium, arsenic and mercury in rice by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with micro-wave digestion [J]. Anhui Agric Sci, 2018, 46(11): 152-154.
- [13] Ni ZL, Tang FB, Liu YH, et al. Multielemental analysis of camellia oil by microwave dry ashing and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analyt Lett, 2015, 48(11): 1777-1786.
- [14] 杏朝刚,袁京群,李士敏. 微波消解-动态反应池电感耦合等离子体质谱测定农产品中的痕量硒[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(8): 1414-1419.
Xing CG, Yuan JQ, Li SM. Determination of trace selenium in agricultural products with microwave digestion-dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Acta Agric Zhejiangensis, 2018, 30(8): 1414-1419.
- [15] 袁新跃,沈莉,袁燕村,等. 超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中的硒[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(17): 204-206.
Yuan XY, Shen L, Yuan YC, et al. Determination of selenium in nuts with ultra-high pressure microwave-assisted and ICP-MS [J]. Anhui Agric Sci, 2019, 47(17): 204-206.

(责任编辑:王欣)

作者简介



邹春苗, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: hljzouchunmiao@163.com



赵岚, 博士, 主任医师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhaolan75@163.com