

作者:

Kenneth R. Neubauer and Ruth E. Wolf

PerkinElmer Instruments Headquarters

Office 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT

06484-4794 USA

低含量硒的测定 引言

低含量的 (20 ~ 80 $\mu\text{g/L}$) 硒 (Se) 元素对人类健康至关重要, 但是当含量过高时便会对身体造成毒害。Se 的不同存在形式决定了它的毒性和生物利用度。本研究着眼于 Se 的不同形态或硒的不同化合物的测定。这些可以通过色谱分离化合物后使用 ICP-MS 测定来完成。因为单个化合物的浓度明显低于总硒的含量, 所以拥有极低含量 Se 的检测能力显得十分必要。本文讨论了使用 PerkinElmer ICP-MS 针对极低含量 Se 的测定能力。

对于传统的四极杆 ICP-MS 而言, Se 元素丰度最高的同位素 (^{80}Se) 由于会受到氩等离子体中 $^{40}\text{Ar}_2^+$ 的严重质谱干扰而不能选择测定。因此, 通常会选择 ^{82}Se 这个丰度只有 8.7% 的同位素来测定。这样就导致传统的 ICP-MS 在测定 Se 时检出限局限在 0.5 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 这样一个范围。

使用 PerkinElmer ICP-MS 后, 就能通过消除 $^{40}\text{Ar}_2^+$ 的干扰而打破这种局限。它通过直接测定丰度最高的 ^{80}Se 来测定 Se, 所得的检出限优于传统 ICP-MS 一千倍。

实验方案

本次实验所用仪器为 PerkinElmer 带动态反应池技术 (DRC) ICP-MS。PerkinElmer 带 DRC 技术的 ICP-MS 消除了 $^{40}\text{Ar}_2^+$ 的背景, 所以 Se 可以测试到 100ppt 以下。此应用文献提到的降低背景的方式是通过甲烷气 (CH_4) 作反应气来实现的。反应气流速是通过在 PerkinElmer ICP-MS 的软件中自动优化后结合 Se 的信号传输率最高同时 $^{40}\text{Ar}_2^+$ 的背景尽可能低的原则来实现的。同时, 反应池内四极杆的动态带宽调谐功能可以消除任何不必要的副产物的干扰。

结果

图 1 显示了在 1% 的稀硝酸基体下 50pptSe 所测的质谱图与理论同位素丰度比的对比。所有同位素的所测丰度精确地同理论丰度值完全一致表明 Ar_2^+ 离子干扰几乎被完全消除。图 2 和图 3 进一步证明了 Ar_2^+ 离子背景几乎被完全消除, 它们分别是 ^{80}Se 和 ^{78}Se 对应标线点浓度为 1,5,10,20ng/L 时所作的标准曲线。这些低含量曲线的线性进一步证明了 Ar_2^+ 离子背景的消除效果。使用 DRC ICP-MS 所得的检出限见表 1。

含微量金属的饮用水有证标准物质(高纯物质, 查尔斯顿, SC) 的测定结果见表 2。此有证标准物质被稀释 1000 倍后浓度低至 10ng/L。无论是通过测定 ^{78}Se 还是 ^{80}Se 的同位素, 10 ng/L 的 Se 含量都可以得到精准的回收率。表 3 显示了在其它基体下也可精确测定的证据。表 3 中的数据表明 DRC ICP-MS 技术也可以应用到氯化物基体。在 1000mg/L 的 NaCl 基体中, 50ng/L 的 Se 对应的加标回收率特别好。

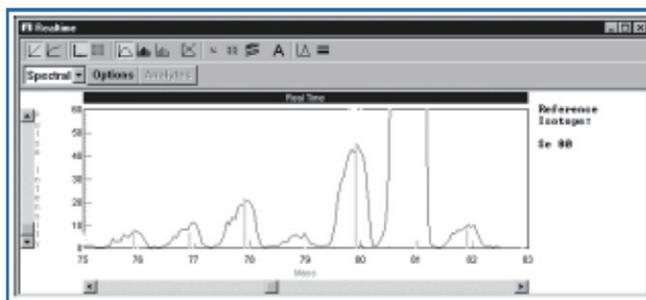


图 1.1% 硝酸中 50ng/L 的 Se 谱图

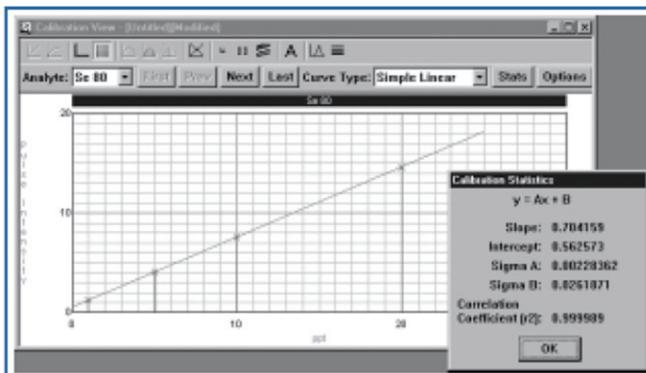


图 2. ^{80}Se 的标准曲线

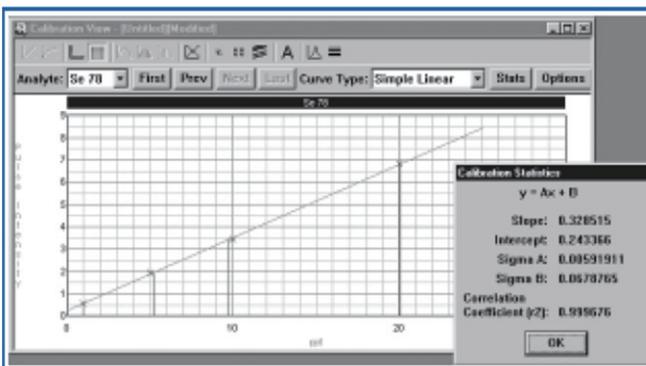


图 3. ^{78}Se 的标准曲线

表 1: 1% 硝酸对应的检出限

加标量 (PPT)	⁸⁰ Se IDL (ng/L) DRC 模式	⁷⁸ Se IDL (ng/L) DRC 模式	⁸² Se IDL (ng/L) 标准模式
1	0.7	1.2	131
5	0.9	1.5	ND
10	1.7	1.5	ND

表 2: 高纯有证标准物质中 10ng/L Se 的测定——饮用水中微量金属

	⁸⁰ Se (ng/L)	⁷⁸ Se (ng/L)
重复 1	9.77	11.80
重复 2	9.26	9.24
重复 3	10.68	10.83
平均值	9.90	10.62
标准偏差	0.72	1.29

表 3: 在 1000mg/L 的 NaCl 基质中 50pptSe 的加标回收率

	⁸⁰ Se (% 回收率)	⁷⁸ Se (% 回收率)
重复 1	93	101
重复 2	98	98
重复 3	101	90
平均值	97	96
标准偏差	4	6

结论

本次研究的结果表明 PerkinElmer 带动态反应池技术 (DRC) 的 ICP-MS 测定 Se 时的检出限可以达到甚至低于 1ng/L, 能够精确地测定低含量的 Se。这是通过在动态反应池中使用甲烷气作反应气并结合带宽调谐的方式完全消除 Ar₂⁺ 的干扰来实现的。浓度为 1、5、10 和 20ppt 的 Se 标准溶液能够做出线性很好的标准曲线。结果显示, 无论是测定 Se 含量为 10ppt 的参考物还是测定 1000mg/LNaCl 基质下 50ppt 的 Se 加标样品, 结果的准确度都很高。

使用 PerkinElmer 带动态反应池技术 (DRC) 的 ICP-MS 测定每个样品所需的时间不足 30 秒。同时需要在 DRC 模式下测定的元素可以和标准模式下测定的元素一起在一个方法、一次样品分析中完成。在采集数据时, DRC 模式和标准模式会自动切换, 所以这也是一次进样完成所有元素分析的原因。这就意味着 DRC 模式的使用并不会牺牲检测效率。

珀金埃尔默企业管理 (上海) 有限公司
 地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号
 邮编: 201203
 电话: 021-60645888
 传真: 021-60645999
 www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

D-6358A-CHN