

# HPLC-ICP-MS 法测定地表水中的形态 硒

## ICPMS-121

**摘要：**本文建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用测定地表水中形态硒含量的方法。该方法线性范围在 1.0~100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性相关系数大于 0.9999，加标回收率在 90.2~103.5% 之间，重现性 <4.47%，Se(IV) 和 Se(VI) 的检出限分别为 0.5  $\mu\text{g/L}$  和 0.75  $\mu\text{g/L}$ ，适用于地表水中的形态硒含量分析。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 地表水 形态硒

硒是人体必需的微量元素之一。自然界中的硒具有丰富、复杂的化学形态，整体上可分为有机硒和无机硒两大类，有机硒一般以硒蛋氨酸形式存在，依循蛋氨酸代谢途径代谢，参与蛋白的合成，容易在组织内储存、吸收，被人体吸收后可迅速的被人体利用，有效改善人体内血硒状况。但无机硒（硒酸根 [Se(VI)]、亚硒酸根 [Se(IV)]）则毒性比较大，很难控制用量，如果在人体内局部过量，会对人体造成伤害，不适合人和动物使用。

人体中的硒主要来源于水和食物，直接或间接取决于当地的地表水和土壤。因此，准确地定性和定量

地表水中的无机硒，对区域水源的评估和食品安全有着重要的指导作用。同时，分析水体中的无机硒价态，对研究硒元素的生物地球化学循环、迁移转化和生物毒性等也具有重要的意义。

目前，在元素形态分析技术中，色谱与质谱的联用已成为主要趋势。本文根据在阴离子交换色谱体系中，不同形态硒的保留时间有所不同的机理，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用建立了分离并准确定量地表水中无机硒的方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 标准品

亚硒酸根 [Se(IV)]、硒酸根 [Se(VI)] 标准物质

### 1.2 样品

地表水

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，LabSolutions ICPMS TRM 工作站；AUW220D 电子天平（日本岛津公司）。

### 1.4 试剂

实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得；柠檬酸。

## ■ 方法

### 2.1 标准溶液配制

以硒的单形态溶液标准物质为对照品，使用纯水配制浓度分别为 0.0、1.0、5.0、10.0、50.0 及 100.0  $\mu\text{g/L}$  的亚硒酸根 [Se(IV)]、硒酸根 [Se(VI)] 系列混合标准溶液。

### 2.2 样品的处理方法

地表水样品经 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤后直接上机测定。

## 2.3 色谱条件

色谱条件参见表 1

表 1 HPLC 分析条件

参 数	参数设定
色谱柱	Hamilton PRP-X100 (250*4.1mm; 10 μm)
流动相	10 mM 柠檬酸溶液 (pH 5.5);
流 速	1.0 mL/min
进样量	50 μL
洗脱程序	等度洗脱

## 2.4 质谱条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 2 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

选用 Hamilton PRP-X100 (250\*4.1mm; 10 μm) 色谱柱, 在 10 mM 柠檬酸溶液 (pH 5.5) 体系下, 采用等度洗脱的方式进行四价硒和六价硒的分离, 8 min 以内, 四价硒和六价硒即可达到完全分离, 其保留时间分别为四价硒 3.09 min 和六价硒 6.86 min。图 1 为所选色谱体系下, 以 ICPMS-2030 作为检测器、进样量 50 μL 时部分样品的 2 种硒形态色谱分离图。

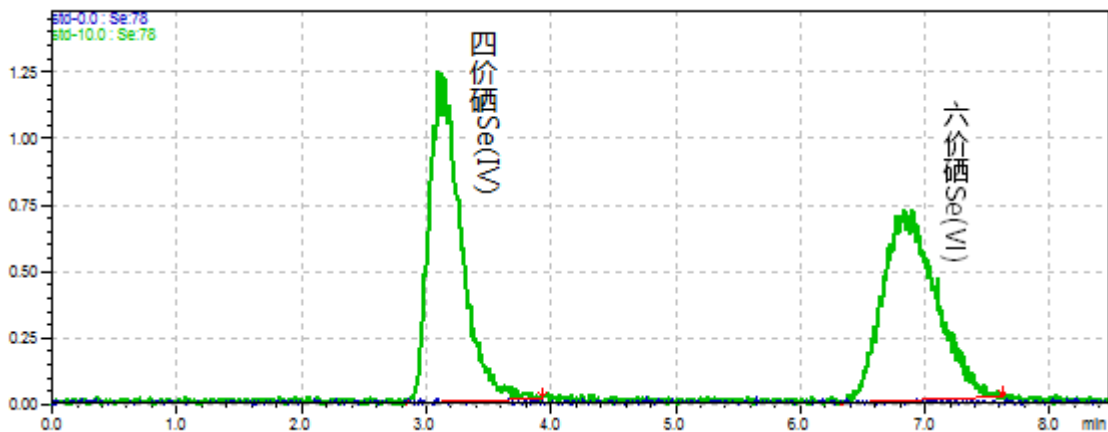


图 1 形态硒的色谱图

### 3.2 线性关系考察

按“2.1 标准溶液的配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，测试各浓度点不同形态硒色谱峰的面积，以浓度与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线，结果见图 2 所示。

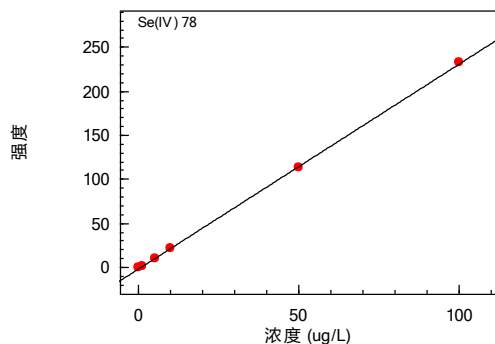


图 2 Se( IV ) 校准曲线  $r=0.99995$   
Conc.=0.4301313\*I+0.3900

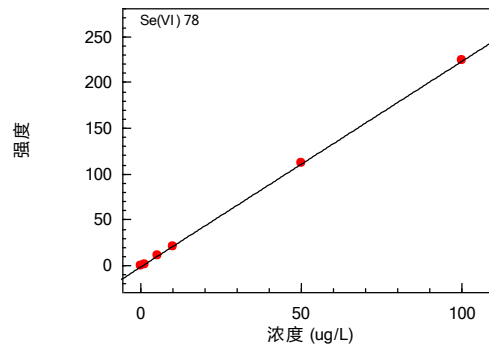


图 3 Se( VI ) 校准曲线  $r=0.99999$   
Conc.=0.445906\*I+0.2149

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  样品溶液考察亚硒酸根 [Se( IV )] 和硒酸根 [Se( VI )] 的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为方法检出限，结果如下：

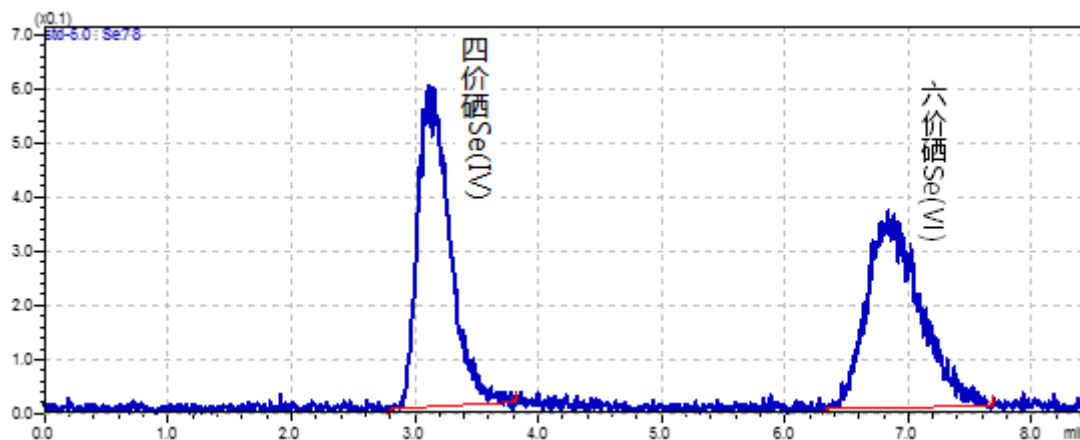


图 4 5.0  $\mu\text{g/L}$  形态硒标准溶液的色谱图

表 3 检出限考察结果

名称	方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
Se( IV )	0.50	1.67
Se( VI )	0.75	2.50

### 3.4 样品分析结果

使用 HPLC 分离亚硒酸根 [Se( IV )] 和硒酸根 [Se( VI )]，ICPMS-2030 测定了地表水中的两种形态硒含量，并进行低中高浓度水平加标回收率实验。加标样品重复进样 6 针考察测量精密度。实验结果见表 4：

表 4 加标回收率及精密度考察结果

名称	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	RSD (n=6) (%)
Se( IV )	N.D.	2.5	2.32	92.8	4.47
		50	45.1	90.2	1.23
		100	103	103	0.61
Se( VI )	0.77	2.5	3.32	102	3.38
		50	45.2	90.4	1.49
		100	103.5	103.5	0.53

N.D. 表示测量结果低于检出限

## ■ 结论

本文将高灵敏度的电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用, 利用阴离子交换色谱分离的机理, 建立了 HPLC-ICP-MS 快速测定地表水中形态硒含量的分析方法。分析结果线性相关系数良好,  $r > 0.9999$ , 加标回收率良好, 方法准确、可靠。且具有操作简单、快速高效、精密度高和环境友好的特点, 适用于地表水中形态硒的定性和定量分析。