

薛静, 安帅, 汪寅夫, 等. 王水水浴消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的硒[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 720 - 725.  
XUE Jing, AN Shuai, WANG Yin - fu, et al. Determination of Selenium in Soil by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Aqua Regia Digestion in Water Bath[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 720 - 725.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202003050025】

## 王水水浴消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的硒

薛静<sup>1</sup>, 安帅<sup>1</sup>, 汪寅夫<sup>1</sup>, 高慧莉<sup>1</sup>, 史佳铭<sup>2</sup>

- (1. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032;
2. 辽宁省有色地质勘查总院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110121)

**摘要:** 随着富硒产品关注度越来越高, 对土壤中硒含量测定的研究也越来越受到人们的重视。应用传统电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤样品中的硒时, 受到的基体效应和多原子离子干扰比较显著, 准确测定硒含量的难度较大。本文建立了采用50%王水-沸水浴消解体系, ICP-MS测定土壤样品中硒含量的方法, 实验中采用动能歧视模式(KED)消除质谱干扰, 选用<sup>103</sup>Rh元素作为在线加入内标以消除仪器信号漂移。用该方法对有证土壤标准物质进行分析, 其结果均在不不确定度范围内, 测定值与认定值的相对误差介于-2.01%~2.99%之间, 相对标准偏差(RSD)小于6.60%, 检出限为0.012 $\mu\text{g/g}$ , 测定下限为0.048 $\mu\text{g/g}$ 。应用该方法与国家环境保护标准方法(HJ680—2013)对20个土壤实际样品进行比对分析, 其结果基本一致。该方法适合于分析测定地质等行业大批量土壤样品中的硒。

**关键词:** 水浴消解; 土壤; 硒; 电感耦合等离子体质谱法; 动能歧视模式

**要点:**

- (1) 将50%王水-沸水浴消解与ICP-MS法相结合测定土壤样品中的硒。
- (2) 样品前处理过程一步完成, 提高了方法准确性和效率, 适合大批量土壤样品中硒的分析。
- (3) 应用动能歧视模式(KED)拓展了ICP-MS在地球化学分析领域的适用范围。

**中图分类号:** O657.63; S151.93; O613.52      **文献标识码:** A

硒是稀散元素, 地壳丰度为 $0.05 \times 10^{-6}$ 。硒元素是人体必需的重要微量元素之一, 也是其他动植物新陈代谢必不可少的生命元素<sup>[1]</sup>, 适当地补充硒能增强人体免疫功能, 但过量的硒可引起人和动物中毒<sup>[2-3]</sup>。人体中硒的摄取主要来自土壤上生长的农副产品, 因此测定土壤中的硒含量显得至关重要, 也是富硒土壤普查的重要依据。

测定土壤硒的前处理方法主要有王水-氢氟酸-硼酸络合法<sup>[4]</sup>、王水提取法<sup>[5-7]</sup>、微波消解法<sup>[8-9]</sup>等多种方法。如田敏等<sup>[10]</sup>对25%王水沸水浴消解土壤样品和硝酸-高氯酸电热板消解土壤样品的两种前处理方法进行了对比分析, 指出25%王水沸水浴消解土壤样品具有消解效果好、精密度和准确度高、污染小等优势。屈明华等<sup>[11]</sup>将盐酸-硝酸-氢氟酸

-高氯酸四酸法、王水高温法、硝酸-高氯酸混合酸法和王水水浴法四种前处理方法进行了对比研究, 指出混合酸高温敞开消解体系易造成损失, 且质谱干扰严重; 微波消解法消解后需转移、赶酸, 赶酸程度难以精确掌控并易造成损失, 且方法受溶样设备局限, 效率较低, 不适合于地质行业大批量样品的检测需求; 王水水浴法具有设备简单、操作简便、准确性好、效率较高的优势, 适合大批量土壤样品检测。

硒的测试方法主要有氢化物发生-原子荧光光谱法<sup>[5-7]</sup>、分光光度法<sup>[12]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[8-9, 13-14]</sup>等。ICP-MS法具有灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽等特点, 在微量、痕量、超痕量元素测定方面被广泛应用<sup>[15]</sup>。然而, 应用质谱法测定硒存在诸多多原子离子等干扰, 如

收稿日期: 2020-03-05; 修回日期: 2020-04-20; 接受日期: 2020-06-26

作者简介: 薛静, 硕士, 工程师, 主要从事土壤、岩石矿物等无机元素的分析工作。E-mail: may927@163.com。

$^{77}\text{Se}$ 受到 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 的干扰, $^{78}\text{Se}$ 受到 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ 等干扰, $^{80}\text{Se}$ 受到 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$ 等干扰, $^{82}\text{Se}$ 受到 $^{40}\text{Ar}^{42}\text{Ca}^+$ 、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{3+}$ 等干扰<sup>[16-17]</sup>。1997年碰撞反应池技术(CCT)<sup>[18-21]</sup>的应用,成为了解决ICP-MS干扰问题的重要突破<sup>[22]</sup>,随着质谱碰撞池技术的发展,动态反应池模式(DRC)<sup>[23-24]</sup>和动能歧视模式(KED)<sup>[25-26]</sup>被越来越多地应用于解决多原子离子质谱干扰问题。KED模式的主要原理是通过惰性气体原子与大部分多原子离子发生碰撞,通过调节碰撞反应池与四极杆之间的直流偏压在池的出口处设置能量障碍,从而过滤掉低能量的干扰离子,达到降低干扰的目的。本文结合地质样品分析的特点,实现了样品前处理过程一步完成,克服了电热板消解或微波消解前处理的繁琐和控制难度大的弊端,建立了50%王水-沸水浴消解体系,ICP-MS测定土壤样品中硒含量的方法,采用动能歧视模式(KED)消除多原子离子质谱干扰,同时选用 $^{103}\text{Rh}$ 元素作为在线加入的内标以消除仪器的信号漂移,从而得到了理想的检测结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

iCAP-RQ型电感耦合等离子体质谱仪(带KED模式,美国ThermoFisher公司)。以调谐液对仪器进行最优化选择,优化后的仪器工作条件为:射频功率1250W;雾化气流速0.82L/min;辅助气流速0.7L/min;冷却气流速13L/min;碰撞气(氦气)流速3.2mL/min;积分时间0.5s;半导体冷却温度2~4℃;扫描方式跳峰;扫描次数100次。

高纯氩气(>99.99%),高纯氮气(>99.99%)。

DZKW-S-6型数显电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂水浴锅);超纯水器(重庆市奥凯龙公司);BSA1245-CW型万分之一电子天平(德国Sartorius赛多利斯公司)。

### 1.2 样品和主要试剂

土壤成分分析国家标准物质:GBW07303、GBW07304、GBW07309、GBW07403、GBW07404、GBW07405,均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究院研制。

硒标准储备液[GSB G 62029-90(3401)]:浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。将1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硒标准储备液逐级稀释为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硒标准二级稀释液,分别取1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硒标准二级稀释液0.00、0.025、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00mL置于8支50mL容量瓶中,用

1%的稀王水定容,摇匀配制成0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、40.00ng/mL硒标准系列。

硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),调谐液(购自美国ThermoFisher公司)。实验用水为超纯水(电阻率18.2M $\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.3 分析步骤

称取过200目筛的土壤样品0.1g(精确至0.0001g)于50mL玻璃比色管中,用少量水润湿,加入50%王水8mL,轻轻摇匀后放置沸水浴锅中,待水沸后计时2h,期间每隔半小时摇动一次,使样品与王水充分反应。将比色管从水浴中取出,冷却,再用水定容至50mL,盖上比色管塞,摇匀静置4h以上,待溶液澄清,取上清液,用电感耦合等离子体质谱仪测定硒含量。按照样品分析的全部步骤,同时做试剂空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解条件的选择

屈明华等<sup>[11]</sup>指出盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸四酸和王水高温消解两种前处理方法不适宜ICP-MS法测试土壤硒,且质谱干扰严重;硝酸-高氯酸混合酸和王水水浴两种前处理方法适宜ICP-MS法测试土壤硒。林珍等<sup>[27]</sup>研究表明,采用硝酸-高氯酸混合酸在电热板上加热消解,反应剧烈,易爆,样品容易冲出导致损失,样品消解2h后还不能完全溶解,造成测定结果偏低。综合考虑,本文采用50%王水作为消解酸,样品置于沸水浴中进行消解。

对国家标准物质GBW07303(Se认定值1.0 $\pm$ 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ )和GBW07405(Se认定值1.6 $\pm$ 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ )采用1.3节的分析步骤分别进行0.5h、1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h消解实验。从表1数据可以看出,标准物质Se含量测定值随着消解时间的增长而逐渐升高,消解时间2h后,测定结果趋于稳定,样品消解完全,满足了检测要求。

表1 不同消解时间下硒含量测定结果

Table 1 Analytical results of Se in different digestion time

土壤标准 物质编号	Se 认定值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	不同消解时间 Se 测定值( $\mu\text{g}/\text{g}$ )					
		0.5h	1.0h	1.5h	2.0h	2.5h	3.0h
GBW07303	1.0 $\pm$ 0.2	0.74	0.86	0.92	0.96	0.95	0.98
GBW07405	1.6 $\pm$ 0.2	0.88	1.49	1.58	1.61	1.63	1.59

### 2.2 质谱干扰及消除

硒在自然界中6个稳定同位素的丰度从高到低分别是: $^{80}\text{Se}$  49.61%、 $^{78}\text{Se}$  23.77%、 $^{76}\text{Se}$  9.37%、 $^{82}\text{Se}$  8.73%、 $^{77}\text{Se}$  7.63%、 $^{74}\text{Se}$  0.89%。由于 $^{76}\text{Se}$ 、 $^{82}\text{Se}$ 、 $^{77}\text{Se}$

和<sup>74</sup>Se的丰度值较低,以其为响应信号会对分析方法的灵敏度产生较大影响<sup>[3]</sup>。自然丰度大的<sup>78</sup>Se和<sup>80</sup>Se的ICP-MS信号较强,但仪器所使用的等离子气体氩气电离时,<sup>80</sup>Se受到多原子离子<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>等干扰,<sup>78</sup>Se受到<sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar<sup>+</sup>等干扰<sup>[16-17]</sup>。动能歧视模式(KED)通过加入氦气等惰性气体,惰性气体原子与大部分多元干扰离子发生碰撞,经过多次碰撞后,多原子离子和待测离子的离子能量发生了变化,通过调节碰撞反应池与四极杆之间的直流偏压在池的出口处设置能量障碍,使低能量的干扰离子无法通过,而能量较高的待测离子可以通过,从而达到消除干扰的目的。而<sup>80</sup>Se由于可能存在其他干扰,不作为Se的测定同位素<sup>[28]</sup>。本文采用动能歧视模式(KED)测定<sup>78</sup>Se同位素,从图1结果可见最佳碰撞气流速为3.2mL/min。

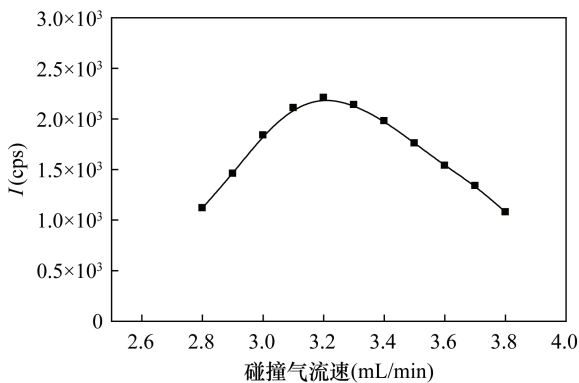


图1 碰撞气流速对<sup>78</sup>Se信号强度的影响

Fig. 1 Effect of gas flow velocity on signal intensity of <sup>78</sup>Se

### 2.3 分析方法评价

#### 2.3.1 方法检出限和测定下限

方法检出限、测定下限等数据计算参照《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)要求,按照样品分析的全部步骤,重复10次空白实验(HJ 168—2010要求中规定n≥7),当取样量为0.1g,定容至50mL时,将各测定结果换算为样品中的浓度,空白试样中Se元素10次测定值为:0.038、0.041、0.033、0.036、0.034、0.044、0.042、0.037、0.040、0.032μg/g,10次平行测定的标准偏差(s)为0.0040μg/g。按检出限计算公式 MDL = t<sub>(n-1,0.99)</sub> × s 得出该方法检出限为0.012μg/g。以4倍检出限作为测定下限,计算得出该方法测定下限为0.048μg/g。

#### 2.3.2 方法准确度和精密性

选取Se认定值在0.09~1.6μg/g之间各浓度从低到高、有代表性的有证土壤成分分析标准物质

GBW07303、GBW07304、GBW07309、GBW07403、GBW07404、GBW07405进行测定,采用1.3节分析步骤对每个标准物质平行测定12次,测定结果均落在有证土壤标准物质不确定度范围内,相对误差在-2.01%~2.99%之间,相对标准偏差(RSD)小于6.60%(表2)。

表2 土壤标准物质中硒的测定结果

Table 2 Analytical results of Se in soil standard materials

土壤标准物质编号	Se认定值 (μg/g)	12次Se测定值 (μg/g)	测定平均值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
GBW07303	1.0 ± 0.2	1.02 0.94 0.91 1.01	0.98	-1.67	3.76
		1.03 1.01 0.96 0.95			
		1.00 1.01 0.97 0.99			
GBW07304	0.29 ± 0.08	0.26 0.32 0.28 0.28	0.28	-2.01	6.09
		0.26 0.29 0.27 0.28			
		0.30 0.28 0.29 0.30			
GBW07309	0.16 ± 0.03	0.16 0.18 0.15 0.15	0.16	2.08	6.57
		0.17 0.18 0.16 0.17			
		0.17 0.16 0.15 0.16			
GBW07403	0.09 ± 0.02	0.095 0.094 0.088 0.086	0.093	2.96	5.64
		0.082 0.10 0.096 0.093			
		0.091 0.093 0.099 0.095			
GBW07404	0.64 ± 0.14	0.64 0.71 0.66 0.61	0.66	2.99	4.41
		0.68 0.68 0.69 0.66			
		0.62 0.65 0.64 0.67			
GBW07405	1.6 ± 0.2	1.63 1.61 1.55 1.66	1.63	1.72	2.86
		1.71 1.57 1.62 1.61			
		1.64 1.69 1.65 1.59			

#### 2.3.3 实际样品分析

选取辽西凌河地区20个土壤实际样品用本方法进行测定,硒的含量为0.096~1.85μg/g。同时采用国家环境保护标准《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法》(HJ 680—2013)的方法对这些土壤样品进行分析测定,两种方法的对比结果见表3。从表3数据可以看出,本方法对土壤实际样品的测定结果与国标方法的测定结果基本一致。

### 3 结论

本文结合地质行业样品分析特点,总结前人研究经验,建立50%王水-沸水浴消解,电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中硒含量的方法。实现了样品前处理过程一步完成,提高了工作效率;通过应用动能歧视模式(KED)拓展了ICP-MS在地球化学分析领域的适用范围。

表3 实际样品中硒的检测方法与方法比对结果

Table 3 Analytical results of Se in real samples and comparison of different methods

样品 编号	Se 测定值( $\mu\text{g/g}$ )		样品 编号	Se 测定值( $\mu\text{g/g}$ )	
	本方法	HJ 680—2013 方法		本方法	HJ 680—2013 方法
SY-1	0.34	0.36	SY-11	0.84	0.88
SY-2	0.13	0.12	SY-12	0.69	0.72
SY-3	0.63	0.61	SY-13	0.23	0.21
SY-4	0.48	0.49	SY-14	0.14	0.14
SY-5	1.03	1.05	SY-15	1.83	1.85
SY-6	0.41	0.39	SY-16	0.74	0.71
SY-7	0.25	0.26	SY-17	0.096	0.10
SY-8	0.17	0.16	SY-18	1.85	1.83
SY-9	0.52	0.49	SY-19	0.32	0.30
SY-10	0.51	0.51	SY-20	0.21	0.20

本方法样品前处理设备简单,操作简便,效率较高,适合大批量土壤样品中硒的分析测定。经国家标准物质的验证,测定结果与认定值吻合;与国家标准方法对实际样品测试结果的比对,结果基本一致,能够为勘查地球化学提供高质量数据。

#### 4 参考文献

[1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011.  
The editorial committee of <Rock and mineral analysis>. Rock and mineral analysis (The fourth edition; Vol. III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.

[2] 刘金巍,刘雪松,边超,等. 甲烷动态反应电感耦合等离子体质谱法测定地下水中痕量硒[J]. 岩矿测试, 2019,38(1):85-91.  
Liu J W, Liu X S, Bian C, et al. Determination of trace selenium in groundwater by DRC ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(1):85-91.

[3] 王俊伟,钱蜀,李海霞,等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中的痕量硒元素[J]. 中国环境监测, 2012,28(3):97-100.  
Wang J W, Qian S, Li H X, et al. Determination of trace selenium in soils by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2012,28(3):97-100.

[4] 钱薇,唐昊冶,王如海,等. 一次消解土壤样品测定汞、砷和硒[J]. 分析化学, 2017,45(8):1215-1221.  
Qian W, Tang H Y, Wang R H, et al. Determination of mercury, arsenic and selenium in soils by one-time digestion [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017,45(8):1215-1221.

[5] 谭芳维,黄菲,唐秀龙,等. 水浴消解-原子荧光法测定土壤中硒、锑的研究[J]. 广州化工, 2019,47(6):103-105.

Tan F W, Huang F, Tang X L, et al. Determination of selenium and antimony in soil by water bath digestion-atomic fluorescence [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019,47(6):103-105.

[6] 陈海英. 王水水浴消解-双道原子荧光光谱法(AFS)同时测定土壤中的汞和硒[J]. 农业科技与装备, 2013,10(10):13-15.  
Chen H Y. Simultaneous determination of mercury and selenium in soil with aqua regia digestion in water bath and double channel atomic fluorescence spectrometry (AFS) [J]. Agricultural Science & Technology and Equipment, 2013,10(10):13-15.

[7] 林海兰,朱日龙,于磊,等. 水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋[J]. 光谱学与光谱分析, 2020,40(5):1528-1533.  
Lin H L, Zhu R L, Yu L, et al. Determination of arsenic, mercury, selenium, antimony and bismuth in soil and sediments by water bath digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020,40(5):1528-1533.

[8] 黄薇,符式锦,王旭日,等. 微波消解-ICP-MS测定土壤及植物中硒的含量[J]. 广州化工, 2014,42(23):146-148.  
Huang W, Fu S J, Wang X R, et al. Determination of selenium in soil and plant by microwave digestion-ICP-MS [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014,42(23):146-148.

[9] 刘芸,曹国松,程佩,等. 微波消解-ICP-MS法测定土壤中的硒含量[J]. 化学与生物工程, 2017,34(11):67-70.  
Liu Y, Cao G S, Cheng P, et al. Determination of selenium content in soil by microwave digestion-ICP-MS [J]. Chemistry & Bioengineering, 2017,34(11):67-70.

[10] 田敏,刘畅. 两种消解土壤中硒的方法对比分析[J]. 黑龙江环境通报, 2007,31(3):33-34.  
Tian M, Liu C. Comparative analysis of two digestion method of selenium in soil [J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2007,31(3):33-34.

[11] 屈明华,陈雄弟,倪张林,等. DRC-ICP-MS法测定土壤硒前处理方法研究[J]. 土壤通报, 2019,50(3):698-703.  
Qu M H, Chen X D, Ni Z L, et al. Pretreatment for determination of soil selenium by ICP-MS with dynamic reaction cell [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2019,50(3):698-703.

[12] 严进. 双氧水氧化1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚动力学光度法测定痕量硒[J]. 广州化工, 2016,44(21):132-134.  
Yan J. Determination of selenium by catalytic kinetic spectrophotometry in hydrogen peroxide-PAN system

- [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44 (21): 132 - 134.
- [13] 韩亚,郭伟,汪洪. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法与氢化物发生-原子吸收光谱(HG-AAS)法测定土壤中硒含量的对比研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 28 - 32.  
Han Y, Guo W, Wang H. Method comparison for determination of selenium in soil by ICP-MS and HG-AAS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 28 - 32.
- [14] 冯永明,邢应香,刘洪青,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 34 - 39.  
Feng Y M, Xing Y X, Liu H Q, et al. Determination of trace selenium in biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 34 - 39.
- [15] 程秀花,王海蓉,黎卫亮,等. 电感耦合等离子体质谱法测定硒时多元素干扰的碰撞/反应研究及其在地质样品中的应用[J]. 冶金分析, 2015, 35(12): 5 - 9.  
Cheng X H, Wang H R, Li W L, et al. Study on collision/reaction for multielement interference in determination of selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry and its application to geological sample [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 5 - 9.
- [16] 徐鹏,孙亚莉. Carius 管密封溶样-等离子体质谱法测定环境样品中镓、锗、砷、硒、镉、锡、铋、碲、汞、铅和铋[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 581 - 584.  
Xu P, Sun Y L. Determination of Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Pb and Bi in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with Carius tube digestion [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(4): 581 - 584.
- [17] D' Ilio S, Violante N, Majorani C, et al. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 698(1): 6 - 13.
- [18] 陈波,刘洪青,邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锗硒碲[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 192 - 196.  
Chen B, Liu H Q, Xing Y X. Simultaneous determination of Ge, Se and Te in geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 192 - 196.
- [19] 刘征宙,曹丽丽,陈浩云,等. 电感耦合等离子体质谱法-碰撞反应池技术测定高纯度磷酸二氢钾中痕量金属元素[J]. 化学试剂, 2015, 37(9): 809 - 811, 842.  
Liu Z Z, Cao L L, Chen H Y, et al. Detection of trace metal elements in potassium dihydrophate with ICP-MS (CCT) method [J]. Chemical Reagents, 2015, 37(9): 809 - 811, 842.
- [20] 余兴. 电感耦合等离子体四极杆质谱碰撞/反应池技术现状与进展[J]. 冶金分析, 2013, 33(3): 14 - 23.  
Yu X. The present situation and advance in collision/reaction cell technique of inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(3): 14 - 23.
- [21] 章连香,冯先进. 八极杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定复杂矿物中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 22 - 26.  
Zhang L X, Feng X J. Determination of rare earth elements in complex minerals by octopole reaction system (ORS) - inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 22 - 26.
- [22] 韩建华,孙传强,汪曦,等. 电感耦合等离子体质谱中碰撞反应池的模拟探讨[J]. 冶金分析, 2014, 34(9): 1 - 7.  
Han J H, Sun C Q, Wang Y, et al. Discussion on the simulation of collision reaction cell in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(9): 1 - 7.
- [23] 陕红,孙宝利,黄金丽,等. DRC-ICP-MS测定蜂王浆中硒的方法研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(9): 1191 - 1194.  
Shan H, Sun B L, Huang J L, et al. Analysis of selenium in royal jelly by ICP-MS with dynamic reaction cell [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(9): 1191 - 1194.
- [24] 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 C G, Yuan J Q, Li S M. Determination of trace selenium in agricultural products with microwave digestion - dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2018, 30(8): 1414 - 1419.
- [25] 徐进力,邢夏,唐瑞玲,等. 动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394 - 402.  
Xu J L, Xing X, Tang R L, et al. Determination of 14 trace elements in geochemical samples by ICP-MS using kinetic energy discrimination mode [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394 - 402.
- [26] 黄子敬,陈孟君,邓华阳,等. 微波消解-ICP-MS 混合模式测定动植物源食品中 11 种金属元素[J]. 分析实验室, 2017, 36(1): 24 - 28.  
Huang Z J, Chen M J, Deng H Y, et al. Determination of 11 trace elements in animal and plant origin food by

microwave digestion with ICP-MS in mixed mode[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(1): 24-28.

[27] 林珍,黄超冠,卢燕平,等. 沸水浴-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中的硒[J]. 广州化学, 2017, 42(3): 34-37.

Lin Z, Huang C G, Lu Y P, et al. Boilingwater bath - determination of selenium in soil by hydride generation

atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangzhou Chemistry, 2017, 42(3): 34-37.

[28] 郑欣. X Series 2 ICP-MS CCT<sup>ED</sup>在食品样品超痕量元素分析中的应用[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 467-468.

Zheng X. Application of X Series 2 ICP-MS CCT<sup>ED</sup> in analysis of ultra-trace elements of food samples [J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(3): 467-468.

## Determination of Selenium in Soil by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Aqua Regia Digestion in Water Bath

XUE Jing<sup>1</sup>, AN Shuai<sup>1</sup>, WANG Yin-fu<sup>1</sup>, GAO Hui-li<sup>1</sup>, SHI Jia-ming<sup>2</sup>

(1. Shenyang Centre of Geological Survey, China Geological Survey, Shenyang 110032, China;

2. Liaoning Nonferrous Geological Exploration Institute Co. LTD, Shenyang 110121, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The 50% aqua regia - boiling water bath digestion combined with ICP-MS method was used to determine selenium in soil samples.
- (2) The sample pretreatment process was completed in one step to improve the accuracy and efficiency of the method and was suitable for the analysis of selenium in large numbers of soil samples.
- (3) The application of kinetic energy discrimination mode (KED) expanded the application scope of ICP-MS in the field of geochemical analysis.

### ABSTRACT

**BACKGROUND:** With more and more attention being paid to selenium-rich products, the study on the determination of selenium content in soil has become more significant. The accurate determination is difficult due to the serious interference of the matrix effect and polyatomic ion when determining selenium in soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

**OBJECTIVES:** To establish a method for accurate determination of Se in soil.

**METHODS:** The content of selenium in soil samples was determined by ICP-MS with 50% aqua regia-boiling water digestion. Kinetic energy discrimination mode (KED) was adopted to eliminate mass spectrum interference, and the 103Rh element was selected as the internal standard for on-line addition to eliminate instrument signal drift.

**RESULTS:** The results of the analysis of certified soil standard materials were consistent with those of certified standard materials within the uncertainty. The results showed that the relative errors (REs) of this method were between -2.01% and 2.99%, the relative standard deviation (RSD) was less than 6.60%, the detection limit was 0.012 μg/g, and the minimum quantitative detection limit was 0.048 μg/g. The method was applied to analyze 20 soil samples, and the results were consistent with those obtained by national environmental protection standard HJ680-2013.

**CONCLUSIONS:** The study results are suitable for the determination of selenium in large numbers of soil samples from the geological industry.

**KEY WORDS:** water bath digestion; soil; selenium; inductively coupled plasma-mass spectrometry; kinetic energy discrimination