

测定方法

流动注射氢化物发生电热石英管原子吸收光谱法测定大米中硒^{*}

陈国友

(黑龙江省农科院谷物品质研究中心, 哈尔滨 150086)

Analysis of Selenium in Rice by FI—HG—AAS Method

CHEN Guo-you

(Cereal Quality Research Centre Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Haerbin 150086, China)

摘要: 试验采用远红外多功能消煮器消化试样, 消解液经流动注射氢化物发生器—电加热石英吸收管原子化器—原子吸收光谱仪测定大米中硒, 并对消化温度、价态、酸度、还原剂浓度、干扰离子等条件进行了探讨。该方法的最低检出限为 1.13 ng/mL, 相对标准偏差为 2.68%。用此方法测定标准物质—小麦粉中的硒, 测定结果均落在不确定度范围内。方法结果准确、灵敏度高、操作简便, 已应用于食品与谷物分析当中。

关键词: 氢化物发生; 原子吸收; 大米; 硒

中图分类号: S 511. 文献标识码: B 文章编号: 1002—2767(2002)05—0052—03

随着生活水平的普遍提高, 人们越来越认识到硒对人体健康及生长发育的影响。人体缺硒会增加癌症的发病率, 而食入过量的硒又会引起中毒, 因此就有必要了解和控制食物中硒的含量。传统测硒的方法有: 比色法、荧光法、无火焰(石墨炉)原子吸收法, 这些方法不是灵敏度低、试剂毒性强, 操作繁琐; 就是存在着挥发损失、易干扰等缺陷。本方法采用载气为自动化能源, 自动定量吸入还原剂、样液和载液, 三者发生器中会合后发生反应, 生成的氢化物经气液分离管被载气吹入电热石英吸收管原子化器, 主机通过峰高法读取吸光度, 吸光值与样品含量成正比。该法灵敏度高、稳定性好、准确易行, 目前已被大量谷物样品分析证实。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

PE—AA—300 型原子吸收光谱仪(美国); 高性能硒空心阴极灯(北京瀚时); WHG—102A2 型流动注射氢化物发生器和电热石英吸收管原子化器(北京瀚时); LNK—841 型多功能远红外消煮器(沈

阳); 波长: 196.0 nm, 光谱带宽: 2.0 nm; 读数时间: 5 s, 读数延迟时间: 7 s, 读数方式: 峰高法; 灯电流: 15 mA, 氮气压力: 0.25 MPa; WAL—101 型电子调压器。

1.2 试剂

硒标准储备液(1000 $\mu\text{g/mL}$) (国家冶金钢铁研究院总院制); 硒标准工作液(1.0 $\mu\text{g/mL}$) (用 10% 提纯盐酸逐级稀释而成); 硝酸(优级纯); 高氯酸(分析纯); 提纯盐酸(优级纯): 1: 1; 1: 5; 1: 10; 1: 100(V/V); 硼氢化钾(优级纯): 1.5%; 铁氰化钾(分析纯): 10.0%; 超纯水(18.3 m Ω)。

1.3 分析方法

1.3.1 样品制备 称取粉碎均匀的 4.0000 g 大米于消煮管中, 加 20 mL 消化液(HNO₃: HClO₄ = 4: 1)通风厨中浸泡过夜, 在远红外消煮器上约 200℃消化, 消解到溶液透明并有大量白烟出现, 取下冷却, 加 10 mL 1: 1(V/V)提纯盐酸, 继续消化至白烟基本冒尽, 剩余溶液约 4~5 mL 时, 取下。注意切勿蒸干, 冷却后用 1: 10(V/V)提纯酸将消化液转入预先

* 收稿日期: 2002—04—03

作者简介: 陈国友(1970—), 男, 黑龙江省齐齐哈尔人, 硕士, 学士学位, 从事谷物及制品分析。

加有 2 mL 铁氰化钾溶液的 50 mL 容量瓶中, 定容、混匀。与样品处理同时制备试剂空白。

1.3.2 标准系列溶液的配制 准确吸取 1.0 μg/mL 硒标准溶液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00 mL 分别于 50 mL 容量瓶中, 用 1:10(V/V) 提纯酸稀释至刻度摇匀。

1.3.3 上机测定 在计算机工作站上设定好工作条件、输入样品信息, 依次定量吸入标准工作液及样品溶液于氢化物发生器中进行测定, 标准曲线的绘制及样品分析结果由与仪器相连的计算机自动给出, 通过打印机得到结果报告。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

在本方法选定的最佳条件下, 在浓度为 0 ~ 40.00 ng/mL 范围内测得吸光值, 得到了较好的曲线线性关系(见表 1)。

表 1 0~40.00 ng/mL 标准系列浓度和吸光度及相关系数

浓度(ng/mL)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00
吸光度(A)	—	0.0009	0.0106	0.0235	0.0465
回归方程	$y = 0.00268x - 0.00298$				
相关系数	$r = 0.9982$				

2.2 样品消化温度的选择

硒属于易挥发性的元素, 消化时温度过高、时间过长极易造成硒的损失, 致使测定结果偏低。不同消化温度的影响(见表 2)。

表 2 不同消化温度的对比试验

大米	消化温度(℃)	吸光度	硒含量
普通大米	180~220	0.0118	0.053
	300~350	0.0107	0.047
富硒大米	180~220	0.0378	0.163
	300~350	0.0236	0.105

消化温度采用 180~220℃ 的消化条件, 并利用长颈消煮管及与之配套的远红外消煮器(具有冷凝和侧向保温消化等优点), 效果较好。

2.3 样液中酸浓度对反应的影响

同一样品消煮管中酸的加入总量应根据样品吸

表 3 样品消化液不同酸浓度的对比试验

酸浓度(V/V)	1:20	1:13.5	1:10	1:8
吸光度(A)	0.0196	0.0235	0.0262	0.0274
	0.0194	0.0216	0.0257	0.0271
	0.0188	0.0211	0.0248	0.0270

光值的变化来决定(见表 3)。

如果最终消化液酸浓度过低(消化加酸量少), 样品消化可能不彻底(尤其是成份复杂的样品), 还

可能 Se^{4+} 不能完成被还原成 Se^{6+} , 样液与还原剂反应速度变慢, 吸光值减小, 时间延长, 消化液中的部分金属离子会被硼氢化钾还原为金属沉淀; 如果最终消化液酸浓度过高(消化加酸的量大), 消化时间就要延长, 极易造成硒的挥发损失, 使结果偏低, 与还原剂反应过快, 读数时间不易把握, 另外, 会消耗更多的硼氢化钾, 使成本增加。因此, 选择一个合适的酸浓度很重要, 本实验定为 1:10(V/V)。

2.4 还原剂(硼氢化钾)对试验的影响

用同一样品消化液进行多次分配试验, 观察不同浓度的还原剂对样液反应得到的吸光值的影响(见表 4)。

表 4 不同还原剂浓度对比试验

还原剂浓度(%)	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度(A)	0.0142	0.0188	0.0270	0.0236
	0.0133	0.0185	0.0266	0.0218
	0.0128	0.0182	0.0262	0.0211

可以看出, 随着还原剂浓度的增加, 吸光值也增大, 但到一定数值就会下降, 原因是多余的硼氢化钾将样液中存在的部分金属离子还原成沉淀, 而吸附硒化氢, 从而干扰硒的测定, 使吸光值下降, 反之, 还原剂的浓度也不易过低, 会影响测定的灵敏度。所以硼氢化钾的浓度选定为 1.5%。

2.5 常见共存离子的干扰试验

通过以往对大米、小麦成分分析和相关资料证实, 以下限量浓度内对 5.0 ng/mL 硒不存在离子干扰, Cu^{2+} (5)、 Zn^{2+} (5)、 Fe^{3+} (20)、 Mn^{2+} (6)、 K^{+} (200)、 Na^{+} (200)、 Ca^{2+} (500)、 Mg^{2+} (300)、 Cd^{2+} (0.06)、 Pb^{2+} (0.05)、 As^{2+} (0.1)、 Hg^{2+} (0.1) (以 $\mu\text{g/mL}$ 计)。但要注意称取样品量过大、定容体积过小时会在分离管内产生不溶盐堵塞管路, 特别是 Cu^{2+} , 极易与硒化氢生成不溶性硒化铜沉淀, 因此, 在定容前加入一定量的硫脲或铁氰化钾溶液做掩蔽剂, 从而消除干扰。

2.6 检出限和精密度及回收率

对同一样品空白液连续进行 12 次测定试验, 以三倍空白值的标准偏差算出该方法的检出限为 1.13 ng/mL。用该方法分别测定同一样品消化液 7 次(见表 5)。

取不同含硒量的样品各两份, 其中一份加入等量的硒标液(50 ng/mL)用该方法测定所有样品硒的含量(见表 6)。

可以看出, 该方法已完全达到硒的检测要求, 另外, 还对本中心具有的国家标准物质 GBW08503 小

表 5 精密度试验

次序号	1	2	3	4	5	6	7
硒($\mu\text{g/g}$)	0.056	0.059	0.057	0.056	0.056	0.054	0.057
相对偏差为 0.15%				变异系数为 2.68%			

表 6 回收率试验

项目	含量 ($\mu\text{g/g}$)	每克加标量 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
空白	/	0.050	0.049	98
普通大米	0.051	0.050	0.098	94
	0.051	0.050	0.100	98
富硒大米	0.109	0.100	0.201	92
	0.109	0.100	0.206	97

麦粉进行了硒含量的测定, 本法测得值为 $0.96 \mu\text{g/g}$, 标准值为 $0.10 \mu\text{g/g}$, 结果较为满意。

3 结论

3.1 通过试验研究得出: 样品消化温度为 $180 \sim 220^\circ\text{C}$; 消化液酸度 $1: 10 (\text{V/V})$; 还原剂浓度为 1.5% , 是本方法所得到的最佳条件。

3.2 分析时一定要注意所用试剂的纯度、消化液的预还原(价态)、化学反应时间、干扰离子的浓度以及室温等因素, 需具备多次试验的经验积累。

3.3 流动注射氢化物发生电加热石英管原子吸收法测定硒, 自动化程度高、灵敏度高、检出限低、稳定性好、工作效率高、试剂耗用量少, 适合大批量样品分析。

3.4 本法已广泛用于各类谷物及制品中硒的测定。
参考文献:

[1] 雷郑莉, 郭丽萍, 孙立英, 等. 氢化物发生—原子吸收法测定食品中硒[J]. 食品科学, 1998, (7): 51-53.
[2] 仇佩虹, 张华杰, 吴丽慧, 等. 流动注射氢化物发生电加热石英管原子吸收光谱法测血清硒[M]. 理化分析—化学分册, 上海:《理化检验》杂志社, 2001. 209-210.
[3] 牛森, 周艳明, 张丽华, 等. 现代农业分析化学—仪器分析方法[M]. 长春: 吉林出版社, 1994. 68-86.
[4] 李玉针, 邓宏筠. 原子吸收分析应用手册[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1990.
[5] 夏玉宇. 化验员实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

书 评

棚室建设者随身的技术指导

——《棚室设计、建造及配套设施》评价

我国是一个农业大国。农业是国家经济稳定、社会安定团结、国家自立自强的基础。长期以来的实践证明, 农业的发展最主要的是要靠科学技术。科技进步是我国农业和农村经济快速发展的关键, 而快速发展农村经济的关键技术是保护地蔬菜生产设施。我国北方地区棚室生产发展很快, 尤其是日光温室蔬菜生产的发展可谓日新月异。棚室蔬菜生产的发展, 不仅从根本上解决了我国北方地区冬春季节鲜细蔬菜的供需矛盾, 减轻了“南蔬北运”给铁路运输造成的压力, 也为农村产业结构调整 and 农民发家致富奔小康提供了一条有效途径。

目前, 日光温室的发展已经不仅仅局限于发展蔬菜生产上, 而是已经由原来的单一地面种植向立体栽培及多种经营方向发展。在扩大蔬菜产量的同时, 利用温室发展蔬菜、食用菌、花卉、药材生产和养鱼、养蛙、养猪、养禽业等等, 提高了日光温室的利用率、生产效率和经济效益。

为了进一步扩大日光温室的推广面积, 满足广大农民朋友对日光温室设计、建造技术的需求, 方便基层农业科技工作者指导农户, 黑龙江省有关专家和技术人员针对我国北方农业地区的实际地理特点, 总结了近年来日光温室和塑料大棚设计、建造及配套设施方面的科研成果和先进经验, 编写了这本书, 并由黑龙江科学技术出版社出版。

本书重点介绍了日光温室和塑料棚的分类、特点、设计、建造方法及配套机具, 同时还介绍了日光温室的采暖设计、灌溉、通风及棚室附属设施。

本书内容新颖、图文并茂、通俗易懂、实用性强, 对广大从事棚室蔬菜生产的菜农和从事蔬菜科技工作的专业人员及棚室建筑设计人员有一定的指导作用和参考价值。

(黑龙江科学技术出版社 李实)

农民朋友最实用的参考书

——《农业实用新技术指南》评价

改革开放以来, 特别是近几年, 我国的农业已经有了长足的发展。广大农民对科学知识的渴求已是越来越迫切。为了深入推进科教兴农, 大力发展高产、优质、高效农业, 黑龙江省农业科学院近几年积极组织专家和科研人员深入农村开展了各种形式的科技服务活动。送科技成果下乡, 给农民传授科技知识, 深入到田间地头, 现场指导科学种田, 对农民提出的有关科学种田等具体问题做出深入细致的解答。应广大农民朋友的要求, 黑龙江省农业科学院的专家和技术人员将多年来在开展科技咨询服务中解答过的问题, 综合整理编写出《农业实用新技术指南》一书, 由黑龙江科学技术出版社编辑出版。

本书是总结农民朋友在具体操作过程中提出的具体问题, 以一问一答的形式编写的。本书语言简练, 通俗易懂, 特别适合本书的阅读人群。

本书内容丰富, 包含了农作物高产栽培技术、农作物优良新品种、园艺作物栽培技术、园艺作物优良新品种、生态农业五大部分, 各部分尤以近年来黑龙江省农业科学院的科研专家们研究和培育的新技术、新品种为主作了详细的介绍。广大农民朋友可根据自己的实际情况有针对性的进行阅读, 相信《农业实用新技术指南》一定会成为您的良师益友。

(黑龙江科学技术出版社 李实)