

湿法消解-原子荧光光谱法测定农产品中的硒

尚翠 杨远 罗兰芳 周细红 胡方凡 陈安伟*

(湖南农业大学 资源环境学院,长沙 410128)

摘要 硒是典型的双功能元素,其在人体内的安全范围较窄,适量的硒摄入有利于健康,摄入过量则会导致硒中毒。采用湿法消解样品,对样品前处理、仪器条件、还原剂硼氢化钾浓度、预还原时间等条件进行优化,通过对方法的检出限、准确度和精密度的研究,建立了湿法消解-原子荧光光谱法测定农产品中硒的方法。结果显示,针对不同浓度范围的标准物质测定值均在参考值范围内。方法检出限为 $0.057\text{ }\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(RSD)为 $0.89\%\sim 2.7\%$,加标回收率为 $93.7\%\sim 101\%$,方法准确、高效、可操作性强,适用于批量农产品中硒的准确检测。

关键词 农产品;硒;湿法消解;原子荧光光谱法

中图分类号:O657.31 TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)01-0146-04

Determination of Selenium in Agricultural Products by Wet Digestion-Atomic Fluorescence Spectrometry

SHANG Cui, YANG Yuan, LUO Lanfang, ZHOU Xihong, HU Fangfan, CHEN Anwei*

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract Selenium is a typical dual functional element. Its safety range in human body is narrow. Intake of selenium is beneficial for health at an appropriate dosage, while selenium poisoning would occur when excessive dosage intake. A method for the determination of selenium in agricultural products by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry was developed. The sample pretreatment and instrument condition was optimized and the detection limit and accuracy of the method was also investigated. The results showed that the measured values of reference material in different concentrations were within the range of certified standard material. The detection limit of Se using this method was $0.057\text{ }\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation was $0.89\%\sim 2.7\%$ with the recovery of $93.7\%\sim 101\%$. The advantage of this method includes accurate results, high efficiency, simple operation, so it is suitable for accurate detection of selenium in batch agricultural products.

Keywords agricultural products; selenium; wet digestion; atomic fluorescence spectrometry

硒是人体必需的微量元素,具有抗氧化、抑制重金属毒性及其诱导的氧化应激、调节免疫功能、预防甲状腺功能减退等作用^[1]。由于硒特有的生物医学

作用,越来越多的富硒农产品进入市场,如富硒茶叶、富硒鸡蛋、富硒大米、富硒玉米等。然而,硒是典型的双功能元素,其在人体内的安全范围较窄,适量

收稿日期:2021-07-27 修回日期:2021-10-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51879105);中国博士后基金项目(2019M652768)

作者简介:尚翠,女,实验师,主要从事农业环境样品的分析研究。E-mail: C. Shang@hunau.edu.cn

* 通信作者:陈安伟,男,教授,主要从事环境科学与工程方面科研教学。E-mail: A. Chen@hunau.edu.cn

引用格式:尚翠,杨远,罗兰芳,等.湿法消解-原子荧光光谱法测定农产品中的硒[J].中国无机分析化学,2022,12(1):146-149.

SHANG Cui, YANG Yuan, LUO Lanfang, et al. Determination of Selenium in Agricultural Products by Wet Digestion-Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 146-149.

的硒摄入有利于健康,摄入过量则会导致硒中毒^[1]。因此准确测定农产品中硒的含量意义非常重大。

目前,农产品中硒的测定方法主要有原子荧光光谱(AFS)法、荧光分光光度法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法等^[2],其中 AFS 法是测定食品中硒的国家标准第一法,其检出限低,应用最为广泛。AFS 法测定食品中的硒时,样品前处理是关系到测定结果准确性的重要环节。样品前处理方法主要有湿法消解和微波消解。现行方法的消解温度、时间等条件需要测试人员根据实验现象和经验判断,尤其是预还原过程,不确定因素较多,影响测定结果的精确度。因此,需要对 AFS 法样品前处理过程中的各关键步骤及其参数进行探究,以明确该方法的具体操作过程及提高其准确性。微波消解法相对于湿法消解,样品转移操作精度要求高,容易导致误差。因此,本研究拟采用湿法消解-AFS 法测定农产品中的硒,优化前处理过程及还原剂浓度,方法可操作性强,结果准确度和精密度高,为批量农产品中硒的检测提供准确、适用性广的方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备

AFS-8220 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),ED54 电热消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司),ME204 电子天平(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司)。原子荧光光谱的条件参数如表 1 所示。

表 1 原子荧光光谱仪条件参数
Table 1 Operating parameters of atomic fluorescence spectrometer

工作参数	条件
负高压/V	270
原子化器高度/mm	8
灯电流/mA	80
载气流量/(mL·min ⁻¹)	300
屏蔽气流量/(mL·min ⁻¹)	800
读数时间/s	10
延时时间/s	1

1.2 试剂与材料

农产品标准物质 GBW10020(柑橘叶)、GBW10047(胡萝卜)、GBW10046(河南小麦)、GBW10049(大葱)均购自地球物理地球化学勘察研究所。

硒标准溶液(1 000 μg/mL,国家钢铁材料测试

中心钢铁研究总院)。

硝酸(GR)、高氯酸(GR)、盐酸(GR)、铁氰化钾(AR)、氢氧化钾(AR)均购自国药集团化学试剂有限公司。硼氢化钾(AR)购自广东光华科技股份有限公司。实验用水为超纯水。

1.3 样品消解

参考 GB/T 5009.93—2017 方法,采用湿法消解,准确称取样品 0.2 g(精确至 0.000 1 g)于消解管中,加入 10 mL 混合酸(硝酸和高氯酸按体积比 9:1 配制),盖上弯颈小漏斗,浸泡过夜。次日于消解仪上 120 ℃消解 2 h,升温至 170 ℃继续消解至溶液清亮无残渣,且消解管内无棕色烟,打开弯颈小漏斗赶酸至溶液近干,冷却后加 5 mL 盐酸(6 mol/L)预还原,冷却后用超纯水定容至 25 mL,摇匀待测。按相同的方法制备试剂空白。

1.4 标准曲线配制

将 1 000 μg/mL 的硒标准溶液用盐酸溶液(5%)逐级稀释至 50 μg/L,此为硒标准工作溶液。分别取 0、2、4、6、8、10 mL 硒标准工作溶液于 50 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(5%)定容至刻度,配得硒标准溶液的浓度依次为 0、2、4、6、8、10 μg/L。

2 结果与讨论

2.1 还原剂硼氢化钾浓度选择

分别配制不同浓度的还原剂,氢氧化钾浓度均为 5 g/L,硼氢化钾浓度分别设定为 8、12、15、18 g/L,载流均为盐酸溶液(5%)。在相同的仪器条件下,测定 2 μg/L 硒标准溶液的荧光值,重复测定 3 次,取均值,结果如图 1 所示。

实验结果表明,随着还原剂硼氢化钾的浓度不断升高,2 μg/L 的硒标准溶液荧光值增大,但当硼氢化钾浓度过高时,观察到还原剂进液泵管内有气泡,干扰测定,从而导致测定结果稳定性较差。综合荧光值和稳定性,确定还原剂硼氢化钾浓度为 15 g/L。

2.2 铁氰化钾对实验的影响

铁氰化钾在原子荧光法测定硒中的主要作用是屏蔽其他金属离子的干扰,尤其是 Cu²⁺、Bi²⁺、Hg²⁺等离子^[3]。实验设置了加与不加铁氰化钾两种处理,取标准物质 GBW10020 和样品 1,按实验方法完成消解、赶酸及预还原。一组加入 2.5 mL 铁氰化钾溶液(100 g/L)后定容至 25 mL,另一组不加铁氰化钾,每组每个样品设置两个平行样,同时按相同的方法制备加与不加铁氰化钾两组试剂空白。标准曲线配制两组,一组分别取 50 μg/L 的硒标准工

作溶液 0、2、4、6、8、10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 铁氰化钾溶液,用盐酸溶液(5%)定容至刻度,另一组不加铁氰化钾。在相同的仪器条件下,分别用相应的标准曲线测定两组样品,标准曲线见表 2,样品测定结果见表 3。

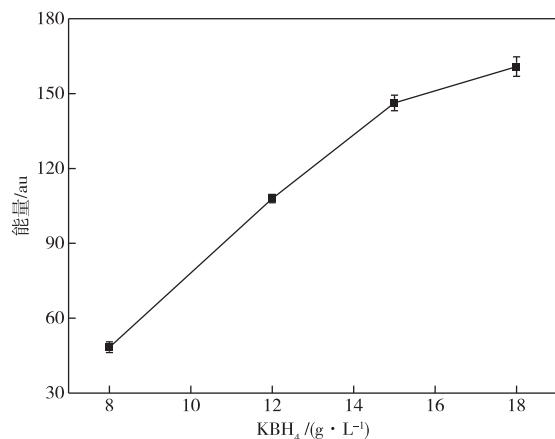


图 1 还原剂浓度对荧光值的影响

Figure 1 Effect of concentration of reductant on intensity.

表 2 硒标准曲线

Table 2 The standard of selenium

曲线类型	曲线方程	相关系数
加铁氰化钾	$I = 70.3812c + 0.3630$	0.999 5
不加铁氰化钾	$I = 71.3930c - 1.3300$	0.999 3

表 3 铁氰化钾对测定结果的影响

Table 3 The detection results with the presence and absence of potassium ferricyanide

样品名称	测定值/(mg · kg ⁻¹)		RSD/%	
	加铁氰化钾	不加铁氰化钾	加铁氰化钾	不加铁氰化钾
GSS-11	0.172	0.165	1.8	1.7
样品 1	0.019 9	0.019 7	1.0	2.5

实验结果表明,是否加铁氰化钾对硒标准溶液的荧光值没有显著影响。标准物质 GBW10020(柑橘叶)在两种处理下的测定结果均在参考值范围内,且两种处理对样品 1 的测定结果也吻合。

2.3 预还原条件的影响

消解液中硒主要以 Se(IV)和 Se(VI)两种价态存在,但是只有 Se(IV)能够被还原剂还原为氢化物,并通过原子荧光光谱法定量^[4]。样品消解完成赶酸至近干后,采用盐酸(6 mol/L)进行预还原,在加热条件下,将 Se(VI)还原为 Se(IV)。为了确定最佳预还原条件,实验测定了在加盖和开盖两种情况下的加标回收率,结果见图 2。不同预还原时间下的加标回收率见图 3。

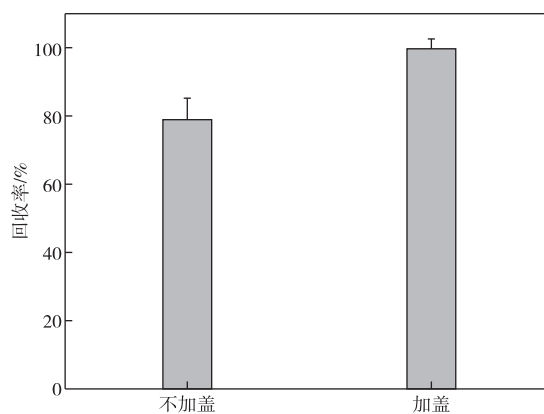


图 2 预还原是否加盖对加标回收率的影响

Figure 2 The recovery rate of selenium with or without lid during pre-reduction.

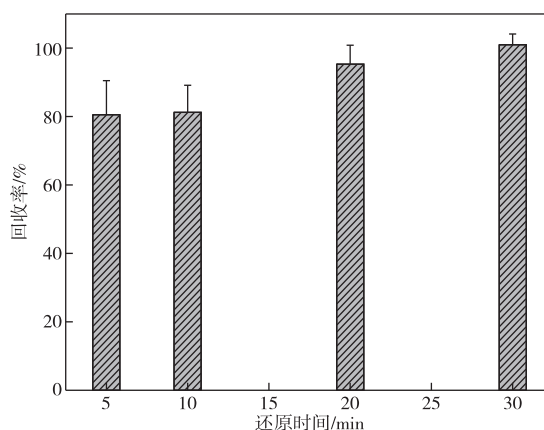


图 3 预还原时间对加标回收率的影响

Figure 3 Effects of pre-reduction time on the recovery rate.

预还原在开盖情况下进行,加标回收率为 78.9%,RSD 为 8.0%,预还原在加盖情况下进行,加标回收率为 99.7%,RSD 为 3.0%。在加盖情况下,预还原时间分别设置为 5、10、20、30 min,其加标回收率依次为 80.5%、81.3%、95.3%、101%。根据实验结果,确定预还原过程加盖进行,预还原时间 30 min。

2.4 消解液定容体积对测定的影响

将 GBW10020(柑橘叶)按以上方法完成样品预处理后分别用水定容至 10 mL 和 25 mL,摇匀,在相同的仪器条件下测定硒含量,结果见表 4。

表 4 定容体积对测定结果的影响

Table 4 Effects of different constant volume on the selenium detection

样品	定容体积/mL	硒含量/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%
GBW10020	10	0.146	3.0
GBW10020	25	0.163	0.89

不同定容体积下,GBW10020 均在标准值误差范围内,但定容至 10 mL 的测定结果明显较 25 mL 低。且定容至 10 mL 溶液,由于酸度较高,测定时出峰不规整,稳定性下降。因此测试液定容体积定为 25 mL。

2.5 方法检出限与加标回收实验

取 10 份硒含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品,按照以上优化的前处理方法制备待测溶液,以盐酸溶液(5%)为载流,还原剂为的 KBH₄ (15 g/L)-KOH(5 g/L)溶液,仪器条件按表 1 设置,测定硒含量,按公式(1)计算检出限。结果如表 5 所示,本方法检出限为 0.057 μg/L。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \tag{1}$$

式中,MDL—方法检出限,μg/L;*n*—样品的平行测定次数;*t*—自由度为 *n*-1,置信度为 99%时 *t* 分布(单侧);*S*—*n* 次平行测定的标准偏差,μg/L。

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limit of the method(*n*=10)

序号	硒检测结果/ (μg · L ⁻¹)	标准偏差	<i>t</i> 值	方法检出限/ (μg · L ⁻¹)
1	0.228	0.020 1	2.821	0.057
2	0.242			
3	0.249			
4	0.226			
5	0.262			
6	0.243			
7	0.268			
8	0.205			
9	0.259			
10	0.221			

按实验方法对已知本底值的样品进行加标回收实验,计算加标回收率为 93.7%~101%(表 6)。

2.6 方法准确度和精密度

采用以上优化方法测定国家标准物质 GBW10020 (柑橘叶)、GBW10047 (胡萝卜)、GBW10046(河南小麦)、GBW10049(大葱)中的硒,测定结果见表 7。测定结果在标准值误差允许范围内,方法准确度及精密度良好。

表 6 加标回收实验结果

Table 6 Results of recovery test

样品	本底值/ (mg · kg ⁻¹)	加标量/ μg	测定结果/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/ %
样品 1	0.021 8	0.05	0.070 1	96.8
		0.05	0.072 2	101
		0.05	0.071 6	99.8
样品 2	0.018 4	0.05	0.066 2	95.9
		0.05	0.065 5	94.4
		0.05	0.065 2	93.7

表 7 标准物质测定结果

Table 7 Detection results of selenium concentration in reference materials

样品	标称值/ (mg · kg ⁻¹)	测定结果/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %
GBW10020	0.17±0.03	0.165	1.7
GBW10046	0.060±0.010	0.059	2.7
GBW10047	0.030±0.010	0.028	1.5
GBW10049	0.069±0.009	0.064	1.4

3 结论

在 GB/T 5009.93—2017 方法的基础上进行优化,明确了样品消解、赶酸及预还原温度为 170 ℃,预还原过程需加盖进行,预还原时间为 30 min,样品预还原完成冷却后用水定容至 25 mL,不加铁氰化钾溶液。载流为盐酸溶液(5%),还原剂为 KBH₄ (15 g/L)-KOH(5 g/L)溶液。方法检出限为 0.057 μg/L,相对标准偏差 RSD 范围为 0.89%~2.7%,加标回收率为 93.7%~101%。该方法准确度高,稳定性好,适应性强,检出限低,可作为农产品硒含量测定的可靠方法。

参考文献

[1] 殷菲敏,田宗仁,张克,等. 硒的生物医学作用研究进展[J]. 粮食与油脂,2021,34(5):10-13.
YIN Feimin, TIAN Zongren, ZHANG Ke, et al. Research progress on biomedical function of selenium[J]. Cereals & Oils,2021,34(5):10-13.

[2] 张晓敏,郭颖超,刘卫. 高效液相色谱-原子荧光法测定农作物中无机硒的含量[J]. 中国无机分析化学,2021,11(3):18-22.
ZHANG Xiaomin, GUO Yingchao, LIU Wei. Determination of inorganic selenium in crops by high-performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(3):18-22.

[3] 刘桂芳. 铁氰化钾在原子荧光光谱法测定硒时的作用分析[J]. 医学动物防制. 2016,32(9):1062-1064.
LIU Guifang. The role of iron potassium cyanide in the determination of selenium by atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Medical Pest Control, 2016,32(9):1062-1064.

[4] 徐之亮,吴海燕. 快速消除硝酸和亚硝酸对氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒干扰的研究[J]. 中国无机分析化学,2020,10(6):50-53.
XU Zhiliang, WU Haiyan. Rapid removal of interference from nitrous on the determination of selenium with hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(6):50-53.