

富硒麦芽中硒的氢化物发生-原子荧光光谱法测定

赵洪进^{1,2}, 刘家国¹, 刘艳娟¹, 王小龙¹

(1. 南京农业大学畜禽营养代谢病研究室, 江苏南京 210095) (2. 上海市畜牧兽医站, 上海 201103)

摘要: 采用氢化物发生-原子荧光光谱法对富硒麦芽中硒的含量进行了分析。讨论并确定了实验的最佳测定条件。结果表明, 硒的检出限($\sigma=3$)为 0.167 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差(RSD)为 1.203%, 回收率为 94.1%~101.6%。方法简便、快速、准确。

关键词: 富硒麦芽; 硒; 氢化物-原子荧光光谱法

中图分类号: O657.31; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)03-0072-03

Determination of the Selenium Content in Selenium-enriched Malt by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHAO Hong-jin^{1,2}, LIU Jia-guo¹, LIU Yan-juan¹, WANG Xiao-long¹

(1. Institute of Nutritional and Metabolic Disorder in Domestic Animals and fowls, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(2. Shanghai Municipal Animal Husbandry and Veterinary Station, Shanghai 201103, China)

Abstract: The content of selenium in selenium-enriched malt was determined by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). The optimum conditions for the determination on selenium were also briefly discussed. The detection limit, the recoveries of the method and RSD were 0.167 $\mu\text{g/L}$, 94.1%~101.6% and 1.203%, respectively. The method showed to be convenient, quick and accurate.

Keywords: selenium-enriched malt; selenium; hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)

硒是人和动物的必需微量元素, 具有提高机体免疫力、抗癌、抗自由基、延缓衰老、拮抗有毒元素、防止某些地方性流行病等多种功能^[1]。硒摄入不足, 将给人和动物机体造成多种损害, 严重威胁人类的健康。近年来, 随着对硒的深入研究, 补硒品的研制倍受人们关注。硒的生物作用与其分子结构有关, 与无机硒相比, 有机硒生物利用率高, 且毒性小。硒的天然有机化是一种安全有效的补硒途径, 通过小麦转化无机硒形成的富硒麦芽就是一种理想的富硒产品, 具有生长迅速、工艺简单、营养转化快和营养价值高(如高水平的维生素、高质量的蛋白等)等特点^[2]。由于硒的安全摄入范围较窄, 准确检测此类富硒产品的硒含量可为其应用于食疗或医疗提供可靠的实验数据, 对于保证人们健康意义重大。

近年来, 尽管国内外硒的分析方法报道较多^[3-5], 但是针对富硒麦芽等富硒植物中硒的分析研究尚不多

见。作者采用原子荧光光谱法对富硒麦芽中硒的含量进行了分析, 结果准确可靠。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

原子荧光光谱仪: AFS-230a 型双道原子荧光光度计(北京万拓仪器有限公司), 高性能硒空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

硒标准贮备液: 100 $\mu\text{g/mL}$ (国家标准物质中心提供)

硒标准应用液(1 $\mu\text{g/mL}$): 准确吸取 1.0 mL 硒标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此液应当日使用时配制。

硼氢化钠溶液(15.0 g/L): 称取分析纯硼氢化钠 15.0 g 溶于 1 L 5.0 g/L 氢氧化钠溶液中。

铁氰化钾溶液(10.0 g/L): 称取分析纯铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 10.09 g, 用水溶解稀释至 100 mL, 混匀。

亚硒酸钠(Na_2SeO_3): 分析纯

实验所用酸(HNO_3 、 HClO_4 、 HCl 、 H_2SO_4)均为优级纯, 水为纯水

1.2 仪器工作条件

收稿日期: 2006-11-10

基金项目: 教育部高校博士点基金(RFDP20020307022); 国家“十五”科技攻关项目(2002BA574A-10-1-6)

作者简介: 赵洪进, 博士, 主要从事营养代谢病研究。

通讯作者: 王小龙教授, 博导

本实验采用的仪器最适工作条件如表1所示。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of the AFS-230a instrument

负高压(V)	灯电流(mA)	原子化器温度(°C)	原子化器高度(mm)
280	60	200	8
载气流量(mL/min)	屏蔽气流量(mL/min)	测定方法	读数方式
400	1000	标准曲线	峰面积

1.3 方法

1.3.1 样品制备

用 50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L 四种不同浓度的 Na_2SeO_3 溶液浸泡小麦种，浸种数小时后取出沥干，在小麦生长的适宜温度范围内进行发芽。待芽长到一定程度后，用去离子水充分洗涤，70 °C 烘干至含水量为 11% 后粉碎，即得富硒麦芽粉，并进行对照试验。

1.3.2 样品处理

准确称取 0.5000 g 上述富硒麦芽均匀试样及硒标准物质灌木枝叶(GBW07603-GSV-2)于 250 ml 锥形瓶中，加 10 ml 混合酸及几粒玻璃珠，盖上表面皿冷消化过夜。次日于电热板上加热，并及时补加混合酸。当溶液变为清亮无色并伴有大量白烟时，再继续加热至剩余体积 2 ml 左右，切不可蒸干。冷却，再加 5 ml 50% HCl，继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现，以完全将六价硒还原成四价硒。冷却后，转移到 25 ml 的容量瓶中，用水定容。吸取 1 ml 的样品溶液于 10 ml 容量瓶中，加入 1 ml 10% 铁氰化钾，用 2 mol/L HCl 定容到刻度，摇匀待测，同时做空白试验。

1.3.3 标准曲线绘制

取 0 ml、0.5 ml、1.0 ml、1.5 ml、2.0 ml、2.5 ml、1 $\mu\text{g/ml}$ 硒的标准溶液分别加入到 25 ml 的容量瓶中，加入 2.5 ml 10% 铁氰化钾，用 2 mol/L HCl 稀释至刻度，以选定的工作参数测定其荧光强度 (If)，以荧光强度为纵坐标、硒浓度为横坐标绘制工作曲线。

1.3.4 样品的测定

利用标准曲线法测定样品中硒的含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件选择

根据仪器推荐的工作条件，改变载气流量、屏蔽气流量、原子化器的观测高度、负高压和灯电流的其中一项，进行最适条件选择，选择结果如表1。表1表明，若载气流量过大，会导致火焰中硒原子蒸汽浓度

被稀释和原子蒸汽在光路中停留时间较短，从而使荧光信号降低；若载气流量过小，会因氢化物释放效率和传输效率的降低而导致荧光信号降低，载气流量 400 ml/min 时硒荧光信号最强；屏蔽气在 1000 ml/min 时荧光信号强度较高，稳定性较好；原子化观测高度对硒荧光强度有较大的影响，试验选用 8 mm 的观测高度；硒的荧光信号随负高压的增大而增强，若负高压过高，则噪声过强，信噪比降低，实验选用适中的负高压 (280V) 进行测定；荧光信号随灯电流增大而逐渐增强，但若灯电流过大会导致线谱宽度增加而降低灵敏度，并且会缩短空心阴极灯的使用寿命，因此本实验采用 60mA 的灯电流进行测定。

2.2 酸度和硼氢化钠浓度的影响

选用 HCl 作为酸性介质，HCl 的作用在于其对 Se (VI) 的还原作用和为 SeH_4 的生成提供酸性条件。酸度对硒的测定有较大的影响，当 HCl 浓度在 1~6 mol/L 范围内时，荧光信号最强。硼氢化钠作为还原剂和氩氢焰的氢气来源，其浓度大小影响氢化物生成率和氩氢焰的质量，根据实验当硼氢化钠浓度在 8~20 g/L 范围内时，荧光信号保持稳定。本实验采用 2mol/L 的 HCl 和 15g/L 硼氢化钠溶液进行测定。

2.3 试样消解方法的选择

硒是易挥发元素，样品消化选用低温湿法消解为好。本实验比较了 HNO_3 、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 等 3 种消解体系对样品的消解情况，发现在相同条件下 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解体系能较好地分解样品，对测定结果影响小。本实验选用 $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ (v/v,1:1) 消解体系消化效果比较好。

2.4 硒 (VI) 的还原

试样消解后，样品中存在的硒 (VI) 不能被硼氢化钠定量还原，选用 6mol/L HCl 为还原剂可将硒 (VI) 在 HCl 中加热煮沸 5min 既定量还原成硒 (IV) 后再进行测定。但用 HCl 还原的样品时间放置过长会导致测定结果偏低，这可能是由于硒 (IV) 进一步被还原成单质硒或负二价硒的缘故。

2.5 共存离子的干扰及消除

在测定过程中，Cu、Bi、Ni 等元素的存在对硒的荧光信号有干扰，文献报道加入一定量的铁氰化钾做掩蔽剂可以消除许多重金属的干扰，并使硒化氢物较好的发生^[6]。本实验中加入 10% 铁氰化钾，可以消除这些重金属的干扰。

2.6 工作曲线、检出限与精密度

在实验确定的最佳工作条件下，绘制工作曲线，硒 (IV) 在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线形，线性回归

方程为: $I_f = 29.6796x + 0.8254$, 相关系数 r 为 0.9998。交替测定空白溶液和硒标准溶液 (10.0 $\mu\text{g/L}$) 22 次, 按 $DL = 3SD/K$ 计算出仪器的检出限 ($\sigma = 3$) 为 0.167 $\mu\text{g/L}$ 。连续测定 60.0 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准溶液 ($n = 11$), 其相对标准偏差 (RSD) 为 1.203%。这说明本实验方法具有很好的重现性, 精密度较高。

2.7 样品分析

对培养的四种富硒麦芽、对照组麦芽及硒标准物质灌木枝叶的硒含量进行分析测定, 结果见表 2。从表 2 可知, 原子荧光法检测标准物质灌木枝叶硒含量的测定值在给定范围内, 说明本实验利用原子荧光法测定样品含硒量的检测结果真实可信。此外, 从表 2 还可以看出, 原子荧光法测定样品的相对标准偏差 (平均 RSD 为 3.9%), 说明原子荧光法有更高的精密度。

表 2 硒含量测定结果

Table 2 Determined results of selenium content

编号 (No.)	测定次 数(n)	Na_2SeO_3 浓 度(mg/L)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	硒含量测定 值($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
1	6	0	—	0.034±0.002	5.9
2	6	50	—	11.729±0.395	3.4
3	6	100	—	20.723±1.108	5.3
4	6	150	—	26.441±1.142	4.3
5	6	200	—	32.746±0.565	1.7
6	6	灌木枝叶	0.120±0.02	0.119±0.0034	2.9

2.8 样品回收率

将 200 mg/L 培养的富硒麦芽待测样品的稀释液 (已稀释 500 倍) 做加标回收率试验, 结果见表 3。从表 3 所知, 硒的回收率为 94.1%~101.6%, 平均回收率为 97.0%。说明原子荧光法测定富硒麦芽中硒的准确性令人满意。

3 结论

采用原子荧光光谱法对富硒麦芽中硒的含量进行了分析, 确定了最佳测试条件, 硒的检出限 ($\sigma = 3$) 为 0.167 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.203%, 回收率为 94.1%~101.6%。用此法可快速、灵敏、准确地测定富硒麦芽中硒的含量。

表 3 样品回收率

Table 3 The recoveries of the samples

样品号 (No.)	稀释液硒含量 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
1	65.282	5.000	69.988	94.1
2	64.860	10.000	74.357	95.0
3	64.534	15.000	79.772	101.6
4	64.930	20.000	84.215	96.4
5	65.692	25.000	89.590	95.6
6	67.650	30.000	97.387	99.1

参考文献

- [1] 王夔. 生命科学中的微量元素(第二版)[M]. 北京: 中国计量出版社, 1996.620-629.
- [2] Lintschinger J, Fuchs N, Moser J, Kuehnelt D, Goessler W. Selenium-enriched sprouts. A raw material for fortified cereal-based diets[J]. J. Agric. Food Chem, 2000, 48(11): 5362-5368.
- [3] 吕运开, 孙汉文, 锁然. 氢化物-原子荧光法测定苹果中富集的硒[J]. 食品科学, 2000, 21(9): 43-45.
- [4] 谢华林, 刘宏伟, 张萍. 微波消解-原子荧光光谱法测定蘑菇中痕量硒的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(11): 108-110.
- [5] 黄国清, 肖仔君. 辣木籽中硒的氢化物发生原子荧光测定法[J]. 现代食品科技, 2006, 22(3): 224-226.
- [6] 徐宝玲. 氢化物-原子荧光法测定硒时元素的干扰及其消除[J]. 分析化学, 1985, 13(1): 29-33.

3月1日起 13类食品无“QS”最高可罚20万

从3月1日起, 茶叶、糖果制品、葡萄酒及果酒、啤酒、黄酒、酱腌菜、蜜饯、炒货食品、蛋制品、可可制品、焙炒咖啡、水产加工品、淀粉及淀粉制品等13类食品, 凡是今年1月1日后生产的, 没有“QS”标志的均不能在市场上销售。

实际上, 这13类食品2005年1月1日就被纳入了食品生产许可证制度, 之后是长达2年的过渡期, 在此期间企业可以通过整改申请生产许可证。自今年1月1日起, 对糖果制品等13类食品的无证生产查处工作已经在全国范围内启动。1月1日至2月底, 为整改过渡期。3月1日至12月底为严格执法期。1月1日以前生产的允许继续销售。据悉, 国家质检总局计划在明年将所有种类食品纳入生产许可证管理, 届时所有食品都将加贴QS标志。

据了解, 生产销售没有QS认证的食品将被处以5万元以上20万元以下的罚款。(摘自中国食品科技网)