

韩张雄,董亚妮,王曦婕,等.微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定苹果中的硒[J].江苏农业科学,2015,43(10):377-379.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.10.121

微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定苹果中的硒

韩张雄,董亚妮,王曦婕,马娅妮,陶秋丽,邢云

(陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室/国土资源部西安矿产资源监督检测中心,陕西西安 710054)

摘要:由于微波消解技术具有使用试剂少、污染小的优点,常被应用于微量元素测定。本研究通过有效选择微波消解条件,逐级升温,使样品消解完全,利用氢化物发生-原子荧光光谱法测定苹果中的微量硒,即先用 HNO_3 和 H_2O_2 (5+1) 混合酸消化苹果样品,消解液经浓盐酸还原后加入 3 价铁盐,消除共存元素的干扰,而后测定消化液中的硒含量。结果表明,硒浓度与荧光强度呈线性关系,线性方程为 $I_f = 63.192C + 7.375$,线性相关系数 $r = 0.9994$,检出限(苹果浆)为 0.217 ng/g 。样品 6 次测定结果的相对标准差为 $1.55\% \sim 8.55\%$,加标回收率为 $93.2\% \sim 105.7\%$ 。利用苹果标准样品检测其准确度为 -3.89% ,经多次检测证实该方法较稳定,可用于苹果样品中硒元素的快速测定。

关键词:苹果;微波消解;氢化物发生;原子荧光法;硒

中图分类号: S661.101;O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2015)10-0377-03

硒元素对于植物属于两性元素^[1]。同时,硒元素是一种人体必需元素,被称为“生命的奇效元素”^[2-4]。历史上陕西省为缺硒的省份,近年来虽有所改善,但整体水平仍较低^[5-7],科学补硒刻不容缓。苹果是深受人们喜爱的常见水果,其硒含量较高;因此,苹果成为人体中硒的重要来源之一^[8-10]。以苹果为主的果业是陕西省六大支柱产业之一^[11-12],研究陕西省苹果中的硒元素具有重要意义。由于苹果中的硒元素含量较低^[13]且易被吸附,测定相对较为困难;因此,选择合适的检测方法,对苹果中硒元素进行快速检测,有利于准确获得苹果中硒元素的含量水平。目前,常用于测定生物样品中硒元素的方法有紫外分光光度法^[14]、原子吸收光谱法(AAS)^[15]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[16-17]、原子荧光光谱法(AFS)^[18]等。其中,AAS的灵敏度和稳定性不好,难以满足对硒的检测要求;以ICP-MS技术测定硒则会受到同质异位素的严重干扰^[19]。原子荧光光谱法(AFS)作为一种灵敏度高、操作简单、仪器成本低的监测手段,已被广泛应用于地质、植物、生物、多金属矿、煤等样品中硒的测定^[20-25]。本研究利用微波消解的方法对样品进行前处理,采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定苹果浆样品中的硒。试验结果显示该方法检出限低、精密度高,且用苹果标准物质对方法进行验证,测定值与标准值基本相符,能够较好地应用于苹果样品中硒的检测。

1 材料与方法

1.1 仪器及其工作条件

ETHOSA型微波消解仪(意大利 Milestone 公司产品),采用斜坡式温控方式,参数选择见表2;AFS-2000型双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司产品),仪器的工作参数见表1;硒高性能空心阴极灯(西北有色研究院产品)。

收稿日期:2015-03-24

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划(编号:2014JM5217)。

作者简介:韩张雄(1982—),男,陕西佳县人,工程师,主要从事土壤重金属污染治理、植物逆境培育风险评估研究。E-mail:han10260@163.com。

作参数见表1;硒高性能空心阴极灯(西北有色研究院产品)。

表1 原子荧光光度计工作条件

工作参数	条件	工作参数	条件
负高压(V)	310	读数方式	峰面积
灯电流(mV)	75	读数时间(s)	16
原子化器高度(mm)	8	采样时间(s)	10
炉温(℃)	200	延迟时间(s)	1
载气流量(mL/min)	400	泵速(r/min)	100
屏蔽气流量(mL/min)	900	测定方法	标准曲线法

1.2 主要试剂

硒标准储备溶液 [$\rho(\text{Se}) = 1\,000.00 \text{ } \mu\text{g/mL}$]: GSB 04-1751—2004(北京有色金属研究总院产品)。硒标准二级储备液 [$\rho(\text{Se}) = 10.00 \text{ } \mu\text{g/mL}$]: 准确吸取 1.00 mL 硒标准储备溶液至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容并摇匀(本标准现用现配)。硒标准溶液 [$\rho(\text{Se}) = 10.00 \text{ ng/mL}$]: 准确吸取 1.00 mL 硒标准二级储备溶液至 1 000 mL 容量瓶,用蒸馏水定容并摇匀(本标准现用现配)。试验中硒的标准工作溶液,采用逐级稀释法将硒标准溶液配制成所需浓度。硼氢化钾溶液(分析纯):称取硼氢化钾 20.00 g 溶于 1 L 浓度为 5 g/L 的氢氧化钾溶液中,配成 20 g/L 硼氢化钾溶液。载流:体积分数为 30% 的盐酸溶液。去离子水:电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (制水机为北京双峰科技有限公司产品)。铁盐溶液(10 mg/mL):称取 24.36 g 三氯化铁(优级纯)于 250 mL 烧杯中并溶于 20 mL 盐酸,溶解后用水稀释至 500 mL,混匀备用。硝酸、过氧化氢、盐酸均为优级纯试剂。

1.3 试验方法

每个样品取苹果 0.5 kg,用蒸馏水清洗干净。利用料理机将其打碎成泥状,称取 5.000 0 g 苹果泥样品于微波消解罐中,加入 10 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢,放置 10 min 后将样品放入微波消解仪中进行消解,微波消解程序见表2。消解完成后用 2% 硝酸洗涤微波消解罐 4 次,合并洗液于 50 mL 试管中,摇匀后抽取 10 mL 消解液于 25 mL 试管内,加入 4 mL 盐酸、2 mL 铁盐,摇匀后置于水浴锅内,加热 30 min 后取下,摇

匀待测。试验过程中制备空白 3 份。

2 结果与分析

2.1 样品的消解

采用逐步升温消解程序对样品进行消解。消解温度、保持时间的优化对比试验结果(表 2)表明:方案一,消解程序对样品的消解过于剧烈,易造成消解液损失和消解罐爆罐;方案三,消解程序对样品的消解不完全。本研究最终采用方案二消解程序对苹果样品进行处理,消解过程比较稳定,所得消解液为透明溶液,表明已经消解完全。

表 2 试样消解程序设计试验

方案	消解步骤	设定温度 (℃)	升/降温时间 (min)	温度保持时 间(min)	功率 (W)
方案一	1	130	5	5	600
	2	170	3	3	800
	3	200	3	10	600
	4	Vent 冷却降温	20	—	600
方案二	1	115	5	5	600
	2	160	3	3	800
	3	180	5	10	600
	4	Vent 冷却降温	20	—	600
方案三	1	100	5	5	600
	2	120	5	3	800
	3	150	8	15	600
	4	Vent 冷却降温	20	—	600

2.2 干扰试验

苹果中的主量元素包括 O、N、Si、Al、Ca、K、Mg、S、Na、P、Cl 等^[26-27],这些元素不干扰本方法对硒元素的测定^[28]。但由于苹果中硒元素含量相对较低,样品中含有的 Au、Ag、Bi、Cu、Pb、Zn 等能与硼氢化钾反应生成氢化物,并能与硼氢化钾发生氧化还原反应,将对 Se 元素的测定产生干扰;因此,测定 Se 时加入三价铁盐可抑制干扰(表 3)^[29]。

表 3 三价铁对测定结果的影响

三价铁加入量(mL)	测定值(ng/g)
0.5	13.5
1.0	15.7
2.0	18.4
3.0	18.2

注:标准物质参考值为 18.0 ng/g。

2.3 标准曲线和方法检出限

分别移取 10 ng/mL 硒标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、40.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mg/mL 三氯化铁溶液 4.00 mL,再加入 30.00 mL 盐酸,用水定容后摇匀,在仪器的工作条件下进行测定。结果表明,硒的质量浓度与荧光强度呈良好的线性关系: $y = 63.192x + 7.375$ (相关系数为 0.999 4)。同时测定样品空白 12 份,以 3 倍标准差计算硒的检出限,为 0.217 ng/g。

2.4 方法的精密度和准确度

对苹果标准物质进行测定,相对误差(RE)为 -3.89%(表 4)。按试验方法对苹果样品、苹果标准物质

(GBW10019)中的 Se 进行测定,平行分析 6 份。结果显示,该方法的精密度为 1.55%~8.55%(表 5)。

表 4 方法准确度

样品	测定元素	测定次数	测定值(ng/g)	标准值(ng/g)	相对误差(%)
GBW10019	Se	6	17.3	18.0	-3.89

表 5 方法精密度

苹果样品编号	测定次数	Se 含量(ng/g)		RSD(%)
		平均含量	标准差	
苹果 1	6	7.28	0.11	1.55
苹果 2	6	0.53	0.04	6.88
苹果 3	6	3.25	0.12	3.77
苹果 4	6	0.35	0.03	8.55
苹果 5	6	1.13	0.07	5.92
GBW10019	6	17.30	0.53	3.07

2.5 加标回收试验

由于 GBW10019 为干的标准物质,而本方法所使用的样品为苹果浆,标准物质不能满足对样品中硒含量的监控,因此进行加标回收试验。取苹果浆样品 2 份,其中 1 份加入待测 Se 元素的标准溶液,按试验方法处理后进行测定(表 6)。可见,样品加标回收率为 93.2%~105.7%,满足分析要求。

表 6 加标回收试验结果

样品编号	含量(ng/g)			回收率(%)
	样品测定值	标准加入量	加标样品测定值	
苹果 1	7.28	10.00	17.60	104.4
苹果 2	0.53	0.50	1.06	105.7
苹果 3	3.25	5.00	8.03	93.2
苹果 4	0.35	0.50	0.83	94.3
苹果 5	1.13	5.00	6.09	96.5

3 结论

本研究利用微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定苹果浆样品中的 Se 元素,试验结果显示方法检出限为 0.217 ng/g。通过精密度、准确度试验,证明本方法可进行苹果样品中硒元素的测定,同时进行加标回收试验,硒的回收率为 93.2%~105.7%。对陕西省苹果样品进行测定,证实该方法比较稳定,可用于苹果浆样品中硒元素的检测。

参考文献:

[1]伍云卿,涂杰峰,范超,等.一次性消解连续测定食品中砷、硒和汞的研究[J].中国农学通报,2013,29(27):200-203.
[2]刘慧超,李春梅.微量元素硒对人体和植物的作用[J].园艺文摘,2009,25(12):165-166,75.
[3]陈宝泉,史艳萍,李彩文,等.基于硒元素的抗癌药物研究进展[J].化学通报,2011,74(8):709-714.
[4]徐承水.微量元素硒的生物学特性及抗衰老机理[J].微量元素与健康研究,2000,17(2):72-73.
[5]高艳芹,杨培荣,薛福堂,等.2008 年陕西省宝鸡市千阳、凤翔县克山病监测报告[J].地方病通报,2009,24(5):34-35.
[6]程静毅,梅紫青.陕西紫阳县硒中毒区初步调查报告[J].陕西农业科学,1980(6):17-19,29.

- [7]何萍萍. 不同农作物中元素富集与拮抗效应的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学,2003.
- [8]刘兴艳,朱静平,周 浩,等. 原子荧光测定苹果中的微量硒[J]. 西南农业大学学报:自然科学版,2006,28(1):106-110.
- [9]吴敦虎,吴敦富,张 敏,等. 喷施纳米硒有机生物制剂对苹果含硒量影响的研究[J]. 微量元素与健康研究,2008,25(1):29-30.
- [10]李 敏,厉恩茂,李 壮,等. 氨基酸硒叶面肥在红富士苹果上的应用试验[J]. 中国果树,2013(4):31-33.
- [11]王秀娟,郑少锋. 陕西苹果产业发展中果农参加专业合作社意愿的实证分析[J]. 西北林学院学报,2009,24(6):197-200.
- [12]李 桦,张 会,王博文,等. 陕西苹果低生产成本价格优势分析[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2006,34(1):137-141.
- [13]吕运开,孙汉文,锁 然,等. 氢化物发生-原子荧光法测定苹果中富集的硒[J]. 食品科学,2000,21(9):43-45.
- [14]胡雪峰,丁瑞兴. 紫外分光光度法测定土壤和植物中的微量硒[J]. 土壤通报,1998,29(4):48-50.
- [15]冯尚彩,韩长秀. 塞曼石墨炉原子吸收法直接测定血清中的硒[J]. 分析试验室,2002,21(4):52-53.
- [16]B'hymmer C, Joseph A C. Selenium speciation analysis using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography a,2006,1114(1):1-20.
- [17]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.
- [18]苟体忠,唐文华,张文华,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中的硒[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(5):1401-1404.
- [19]陶秋丽,韩张雄,熊 英,等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定粉煤灰中的硒[J]. 岩矿测试,2013,32(3):445-448.
- [20]郭小伟,张文琴,杨密云,等. 氢化物-无色散原子荧光法测定地质样品中微量硒及碲[J]. 岩石矿物及测试,1983,2(4):288-292.
- [21]韦山桃,唐 沈. 氢化物-原子荧光法快速测定化探样品中微量硒和碲[J]. 矿产与地质,2007,21(5):601-605.
- [22]倪迎瑞,柯 玲,李久川,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定北虫草中总硒和无机硒[J]. 理化检验:化学分册,2012,48(2):182-184.
- [23]李晓春,潘金德,毛春国,等. 原子荧光法测定植物样品中的硒[J]. 广东微量元素科学,2008,15(3):46-50.
- [24]周姣花,汪建宇,钟荥湘,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定生物样品中的硒[J]. 岩矿测试,2011,30(2):214-216.
- [25]董亚妮,田 萍,熊 英,等. 焙烧分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定铜铅锌矿石中的硒[J]. 岩矿测试,2011,30(2):164-168.
- [26]樊红柱,同延安,吕世华,等. 苹果树体不同器官元素含量与累积量季节性变化研究[J]. 西南农业学报,2007,20(6):1202-1206.
- [27]祝优珍,史洪云. 微波消解技术测定苹果中的矿物质元素[J]. 上海应用技术学院学报:自然科学版,2004,4(4):275-278.
- [28]张锦茂,范 凡,任 萍,等. 氢化物-原子荧光法测定岩石中痕量硒的干扰及消除[J]. 岩矿测试,1993,12(4):264-267.
- [29]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.

(上接第 202 页)

段,合理利用和推广这些技术,必将产生良好的经济、生态和社会效益。利用当地廉价资源选配出适合穴盘苗生长的优质育苗基质,已经成为穴盘育苗的关键,同时也是废弃物资源化利用的重要途径。刘保国等研究表明,麦秸:牛粪=4:6配制的基质番茄出苗快而整齐,植株生长良好^[5]。杨红丽等研究表明,花生糠:牛粪:炉渣配比为6:2:2时,番茄植株茎粗、株高、地上部质量、地下部质量和壮苗指数均显著高于对照^[3]。祁连弟等使用不同组合的牛羊粪便栽培番茄发现,以腐熟羊粪:草炭:珍珠岩配比1:1:1为栽培番茄的最优基质组合^[6]。陈素娟等采用经处理的工业废弃物醋糟为原料,研究不同基质配比对番茄秧苗生长的影响,结果表明,醋糟:蛭石=1:1的基质配方对秧苗的株高、茎粗、叶片数量、叶宽、叶长等的效果最好^[7]。耿广东等研究结果显示,菇渣:稻草=2:1的基质配方育出的番茄株高、茎粗、鲜质量、干质量、壮苗指数和根系活力均显著大于对照,能明显促进番茄出苗和生长^[8]。

本研究利用造纸废弃物经过腐熟消毒等程序的产物麦秸腐熟物为主体,适当配比珍珠岩、蛭石和草炭,研究不同基质配比对番茄幼苗生长质量和速度的影响。由于基质的配比不同,其成分和理化性状不同,用于育苗的效果也存在一定的差异^[9-11]。本研究结果表明,处理10(麦秸腐熟物:蛭石:草炭=6:2:2)的番茄茎粗、株高、冠幅、叶片数、鲜质量、干质量、根长和壮苗指数均显著高于对照,说明处理10有利于番

茄出苗,能促进幼苗生长,可以作为番茄育苗的理想基质。

参考文献:

- [1]吴华兵,刘胜环,刘 俐. 茄果类蔬菜育苗基质配方研究[J]. 农技服务,2009,26(12):38,41.
- [2]别之龙,易小伟,魏 芸. 不同基质配方对番茄育苗质量的影响[J]. 湖北农业科学,2006,45(1):86-88.
- [3]杨红丽,王子崇,张慎璞,等. 复配花生糠基质对番茄穴盘苗质量的影响[J]. 中国蔬菜,2009(12):64-67.
- [4]张振贤,王培伦,刘世琦,等. 蔬菜生理[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,1993.
- [5]刘保国,王少先. 低成本番茄穴盘育苗基质的筛选[J]. 陕西农业科学,2006(4):34-35.
- [6]祁连弟,管建慧,其日格,等. 不同比例牛羊粪便栽培基质对温室番茄苗期生长的影响[J]. 北方园艺,2013(22):47-49.
- [7]陈素娟,孙娜娜. 不同基质配比对番茄秧苗生长的影响[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):128-130.
- [8]耿广东,罗志勇,张素勤. 不同基质配方对番茄幼苗生长的影响[J]. 长江蔬菜,2014(2):41-43.
- [9]杜中平,聂书明. 不同配方基质对番茄生长特性、光合特性及产量的影响[J]. 江苏农业科学,2013,41(5):138-139.
- [10]赵佩欧,邹文武,杨飞萍. 不同商品基质对樱桃番茄的育苗效果[J]. 浙江农业科学,2011(4):757-759.
- [11]陈素娟,孙娜娜. 不同基质配比对番茄秧苗生长的影响[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):128-130.