

氢化物发生 - 原子荧光法测定大蒜中的硒

哈 婧¹, 孙汉文², 康维钧³, 梁淑轩²

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002;

3. 河北医科大学公共卫生学院, 河北 石家庄 050017)

摘 要: 本文建立了氢化物发生 - 原子荧光光谱法(HGAFS)测定蒜硒的分析方法, 方法线性范围是 0~60ng/ml, $r=0.9997$, 检出限为 0.15ng/ml。将所建立方法用于考察不同施硒土壤中所生长大蒜的硒含量。结果表明: 蒜能够富集土壤中的硒, 且蒜硒含量与土壤中施硒溶液中硒的含量呈正相关。

关键词: 氢化物发生 - 原子荧光光谱法; 硒; 富集; 蒜

Determination of Selenium in the Garlic by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

HA Jing¹, SUN Han-wen², KANG Wei-jun³, LIANG Shu-xuan²

(1. College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

3. College of Public Health, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China)

Abstract: The method of determination of selenium in the garlic was studied. The calibration curve is unear for concentration range of 0~60ng/ml ($r=0.9997$). The detection limit is 0.15 ng/ml. The proposed method was applied to determine the selenium content planted in different soils spreaded with different concentrations of selenium. The results showed that the garlic can accumulate selenium from soil, and the selenium content of the garlic is correlated with selenium content in soil.

Key words: HGAFS(hydride generation-atomic fluorescence spectrometry); selenium accumulation; garlic

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)02-0247-03

硒是人体必需的微量元素, 摄入不足或过量均会引起疾病的发生。当硒含量在 $0.8 \sim 1.7 \mu\text{mol/L}$ 对人体和动物是一种营养微量元素, 但是超过此范围就会产生毒害作用。大蒜除具有丰富的营养价值外, 还被认为具有较强的防癌抗癌作用, 这与大蒜内硒元素含量较高有关。准确测定蒜硒含量对于提高大蒜在保健及治疗缺硒所导致疾病有重要意义。

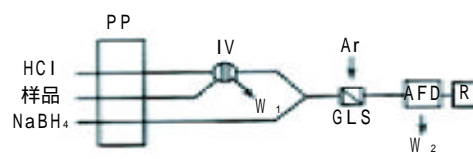
测定硒的方法很多, 有伏安法^[1]、比色法^[2]、光度法^[3]、原子光谱法^[4]等。氢化物发生原子荧光法测定硒具有灵敏度高、线性范围宽、重现性好等优点得以推广应用^[5-6], 本文建立了富硒蒜中全硒的检测方法 - 氢化物发生原子荧光光谱法, 考察了富硒蒜硒含量与土壤硒含量的相关性。所建立方法适用于蔬菜、植物中硒的测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-230双道原子荧光光度计 北京海光仪器公司。

硒空心阴极灯(北京海光仪器公司)采用断续流动注射进样方式, 仪器装置示意图见图1, 仪器工作条件如表1所示。



PP. 蠕动泵; IV. 进样阀; GLS. 气液分离器; AFD. 原子荧光检测器; W. 废液; R. 计算机数据处理系统。

图1 测试装置示意图

Fig.1 Sketch map of the determination system

1.2 方法

1.2.1 分析程序

采取断续流动注射法, 如表2所示。在第一步骤时, 蠕动泵转动一定的时间, 样品被吸入并存储存在存

收稿日期: 2005-12-21

基金项目: 河北省自然科学基金项目(200310)

作者简介: 哈婧(1970-), 女, 副教授, 博士, 主要从事分析化学研究。

表1 仪器工作参数
Table 1 Parameters of the instrument

元素	Se
空心阴极灯电流	70 mA
原子化温度	320℃
光电倍增管负高压	300V
原子化器高度	7 mm
载气流量	300 ml/min
屏蔽气流量	700 ml/min
测定方式	标准曲线法
读数方式	峰面积

表2 断续流动注射程序参数
Table 2 Program parameters for intermittent flow-injection

步骤	时间	泵1(rpm)	泵2(rpm)	读数
1	10	80	80	No
2	4	0	0	No
3	16	100	100	Yes
4	4	0	0	No

注: Se(IV) 储备液: 1000 mg/L; 亚硒酸钠、盐酸、硫酸等试剂均为分析纯。

样环中, 但未进入混合器中。与此同时, 硼氢化钾溶液也被吸入相应的管道中。在第二步时泵停止运转 5s 以便操作者将吸样管放入载流中。在第三步中, 泵高速转动, 载流迅速将样品送入混合器, 使其与硼氢化钾反应, 以氩气作载气将硒化氢从母液中分离并导入石英炉原子化器中原子化。以硒特种空心阴极灯作激发光源, 使硒原子发出荧光, 荧光强度在一定范围内与硒的含量成正比。第四步是两次进样的间隔。读出时间: 20s, 延迟时间: 1.0s, 进样体积: 0.5 ml。

1.2.2 富硒大蒜培养

配制不同浓度的亚硒酸钠溶液, 在风干后的土壤中施加硒溶液, 使土壤中持水量 70%, 含硒(以 Se^{4+} 计)浓度为 0.25、1.25、2.5、5.0、10.0 mg/kg, 土液平衡后, 种蒜, 15d 后收获, 测定蒜中硒含量。同时做空白实验。

1.2.3 样品处理

硒是易挥发元素, 采用低温湿法消化为好。将培养后的蒜瓣用重蒸水洗净, 烘干, 研细成粉末, 称 2.5 g 置于 250 ml 锥形瓶中, 加入 25 ml 硝酸充分浸泡过夜, 加入 5 ml 高氯酸, 在通风橱内用电热板低温加热至大蒜全部消化, 溶液成无色。定容至 50 ml 容量瓶中测定。

2 结果与分析

2.1 工作条件的选择

2.1.1 原子化器的观察高度

测定不同原子化器高度时空白和信号强度, 计算出信号/背景信号, 列于表 3。

原子化器观察高度是影响检出信号的一个重要参数。从表 3 可以看出, 降低原子化器观察高度, 检出

表3 不同原子化器高度下信噪比
Table 3 S/N under different heights of the atomizer

高度(mm)	5	6	7	8	9
背景信号	111.6	106.6	97.8	93.2	78.9
检出信号	5.07	9.98	17.96	17.16	16.21
背景信号					

信号有所增强, 但背景信号相应增高, 提高原子化器观察高度, 检出信号逐渐减弱, 背景信号也相应减小, 当原子化器观察高度为 7 mm 时, 检出信号/背景信号最大, 原子化效率最高, 样品测定选择 7 mm。

2.1.2 负高压的选择

随着负高压的增大, 信号强度增强, 但噪声也相应增大, 基线漂移严重, 并且负高压过高易损坏光电倍增管, 在实验中应保证灵敏度的条件下选择尽量小的负高压。实验选择 310 V。

2.1.3 硼氢化钾浓度的影响

结果表明, 当硼氢化钾浓度为 0.45~0.70 mmol/L 时, 信号强度基本不变, 而硼氢化钾进一步增高将导致检出信号下降, 这是由于高浓度硼氢化钾产生大量的氢气稀释了待测元素氢化物, 选用 0.45 mol/L 硼氢化钾溶液。

2.1.4 样品溶液的酸介质种类和酸度

氢化物发生反应要求有适宜的酸度, 比较分别用盐酸、硫酸、硝酸做介质时最佳酸度范围, 并测定在各自最佳酸度时的工作曲线, 结果见图 2。

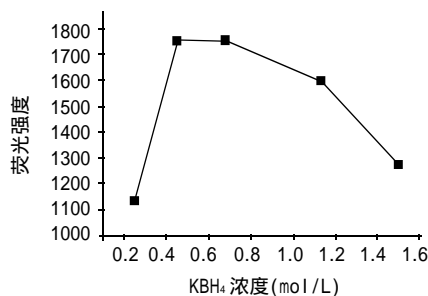


图2 硼氢化钾浓度的影响

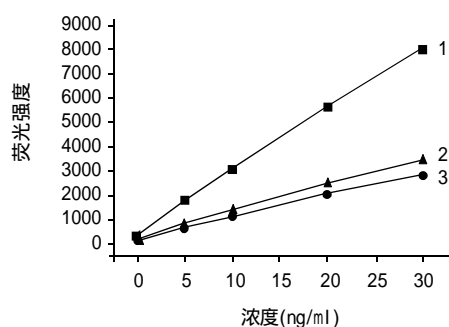
Fig. 2 Effects of content of KBH₄

结果表明, 在三种酸介质中测定灵敏度不同, 以硫酸介质中测定最高, 并且当硫酸浓度在 0.8~3.6 mol/L 时荧光强度最大且恒定。测定过程中选择 1.8 mol/L 硫酸介质。

2.2 Se^{6+} 的预还原

处理后的样品溶液可能含有 Se^{6+} , 由于 Se^{6+} 不与硼氢化钾反应, 故需在较高浓度的盐酸介质中加热使其预还原为 Se^{4+} 。实验选择了在沸水浴中用 5 mol/L 盐酸还原时反应时间的影响, 结果见图 3。

实验结果表明, 在沸水浴中用 5 mol/L 盐酸溶液还原 Se^{6+} , 反应 15~30 min 时, Se^{6+} 可全部定量转化成 Se^{4+} , 时间超过 30 min 时, 荧光强度又有所下降, 可能发生了



1. 0.8~3.6mol/L 硫酸; 2. 1.2~6mol/L 盐酸; 3. 1.0~4.0mol/L 硝酸。

图3 不同的酸介质中工作曲线
Fig.3 Working curve under different acid concentrations

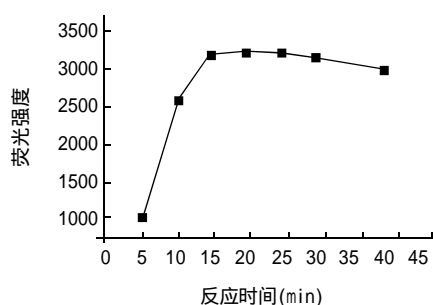
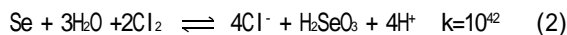
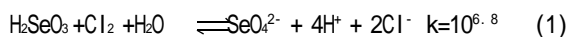


图4 还原反应时间对原子荧光强度的影响
Fig.4 Effects of reductive time on the atomic fluorescence intensity

(2) 式中的逆反应, 生成单质硒, 降低了荧光信号。



2.3 线性关系及检出限

Se 含量在 0~60ng/ml 范围内线性关系良好, 相关系数 $r=0.9997$, 回归方程 $Y=248.1X + 94.2$ 。测定空白溶液 11 次, 用 3 倍空白标准偏差除以标准曲线斜率计算本方法的检出限为 0.15ng/ml。

2.4 样品测定与回收率

取研细称量的样品, 在其中分别加入不同量的 Se^{4+} 标准溶液, 按照 1.2.2 中实验方法进行消化、预还原, 测定其回收率, 分析结果列于表 3 中。由表 3 可见, 加标回收率在 92.8%~102.3%。

在最佳条件下, 用标准曲线法测定了蒜中的硒,

表4 回收率

Table 4 Recovery rate

样品	加入量 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)
普通蒜	0	0.028	96.0
	0.020	0.047	
富硒蒜 1	0	0.048	94.0
	0.050	0.095	
富硒蒜 2	0	0.076	99.0
	0.100	0.175	
富硒蒜 3	0	0.121	101.0
	0.200	0.323	

表5 样品测定结果

Table 5 Determination results

编号	土壤施硒溶液浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	大蒜硒含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	0	1.13
2	2.5	7.36
3	5	19.16
4	10	30.5
5	20	133.2
6	30	179.1

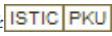
结果列于表 4。由表 4 可见, 蒜含硒量与蒜培养溶液中硒的含量呈正相关, 可以通过在培养液或土壤上加硒的办法来提高蒜的含硒量。

参考文献:

- [1] HOLAK W, SPECCHIO J. Determination of selenium in food supplements by differential-pulse cathodic stripping voltammetry in the presence of added copper[J]. Analyst, 1994, 119(10): 2179-82.
- [2] 夏静, 檀华蓉. 蔬菜中微量硒的比色测定[J]. 安徽农业科学, 1997, 25(3): 278-279.
- [3] MILOVANOVIC A G, PETRONIJEVIC B R, CAKAR M M. Kinetic determination of trace levels of selenium(IV) and total selenium by nitrite blue A/Hydrogen peroxide method[J]. Microchimica Acta, 1998, 128 (1/2): 43-48.
- [4] 雷郑丽, 郭丽萍, 孙丽英. 氢化物发生原子吸收法测定食品中的硒[J]. 食品科学, 1998, 19(7): 51-53.
- [5] LEI W, PARUL G, ROBERT H. Determination of ultratrace selenium and arsenic at parts-per-trillion levels in environmental and biological samples by atomic fluorescence spectrometry with flow injection hydride generation technique[J]. Microchemical Journal, 1999, 62: 83-98.
- [6] SABA R, RUBIO R. Selenium determination in urine with atomic fluorescence detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 436: 215-221.

中国科学引文数据库核心库收录期刊

氢化物发生-原子荧光法测定大蒜中的硒

作者: [哈婧](#), [孙汉文](#), [康维钧](#), [梁淑轩](#), [HA Jing](#), [SUN Han-wen](#), [KANG Wei-jun](#), [LIANG Shu-xuan](#)
作者单位: [哈婧, HA Jing\(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北, 石家庄, 050018\)](#), [孙汉文, 梁淑轩, SUN Han-wen, LIANG Shu-xuan\(河北大学化学与环境科学学院, 河北, 保定, 071002\)](#), [康维钧, KANG Wei-jun\(河北医科大学公共卫生学院, 河北, 石家庄, 050017\)](#)
刊名: [食品科学](#) 
英文刊名: [FOOD SCIENCE](#)
年, 卷(期): 2007, 28(2)
被引用次数: 5次

参考文献(6条)

1. [SABE R;RUBIO R](#) [Selenium determination in urine with atomic fluorescence detection](#)[外文期刊] 2001
2. [LEI W;PARUL G;ROBERT H](#) [Determination of ultratrace selenium and arsenic at parts-per-trillion levels in environmental and biological samples by atomic fluorescence spectrometry with flow injection hydride generation technique](#)[外文期刊] 1999(1)
3. [雷郑丽;郭丽萍;孙丽英](#) [氢化物发生原子吸收法测定食品中的硒](#) 1998(07)
4. [MILOVANOVIC A G;PETRONIJEVIC B R;CAKAR M M](#) [Kinetic determination of trace levels of selenium\(IV\) and total selenium by nile blue A/Hydrogen peroxide method](#) 1998(1-2)
5. [夏静;檀华蓉](#) [蔬菜中微量硒的比色测定](#) 1997(03)
6. [HOLAK W;SPECCHIO J](#) [Determination of selenium in food supplements by differential-pulse cathodic stripping voltammetry in the presence of added copper](#)[外文期刊] 1994(10)

引证文献(5条)

1. [紫外分光光度法测定紫阳富硒茶中的硒](#)[期刊论文]-[西北农业学报](#) 2009(4)
2. [李莉萍. 王军](#) [土壤-植物系统中硒的赋存形态及其分析方法研究进展](#)[期刊论文]-[热带农业科学](#) 2009(2)
3. [许光. 刘静](#) [氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒食品中的硒](#)[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2008(10)
4. [赵银宝. 王彩艳. 苟春林. 单巧玲](#) [枸杞中微量硒测定方法](#)[期刊论文]-[宁夏农林科技](#) 2008(4)
5. [李燕. 杨焱明. 刘树元. 徐媛媛. 王晋. 张丽娜. 魏琴](#) [光度分析法测定痕量硒的研究与应用](#)[期刊论文]-[分析测试技术与仪器](#) 2007(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_spkx200702063.aspx