

Dowex Marathon A固相萃取-氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品和水中的硒含量

吴航¹, 姜效军^{1,*}, 吕琳琳^{1,2}, 艾天¹

(1. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 鞍山师范学院化学与生命科学学院, 辽宁 鞍山 114007)

摘要: 建立食品和水样中硒的Dowex Marathon A固相萃取-氢化物发生-原子荧光光谱检测方法, 基于Dowex Marathon A树脂交换技术消除食品和水中的金属离子对硒含量测定的干扰。硒的检出限为0.013 $\mu\text{g/L}$, 定量限为0.043 $\mu\text{g/L}$, 线性定量范围为0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数为0.999 9, 方法回收率不小于95%, 相对标准偏差小于3% ($n=11$)。方法操作简单、灵敏度高、回收率好, 适用于多种食品和水样中硒含量的测定, 准确性通过标准物质验证, 结果满意。

关键词: 固相萃取; Dowex Marathon A树脂; 原子荧光; 食品样品; 硒

Determination of Se in Food and Water Samples by Solid Phase Extraction-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectroscopy

WU Hang¹, JIANG Xiaojun^{1,*}, LÜ Linlin^{1,2}, AI Tian¹

(1. College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
2. School of Chemistry and Life Science, Anshan Normal University, Anshan 114007, China)

Abstract: A solid phase extraction method coupled with hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) method was developed for the determination of Se in various food and water samples. The method was based on the retention of the trace metal ions on Dowex Marathon A ion exchange resin for eliminating the interference from co-existing metal ions. The limits of detection (LOD) for Se (IV) was 0.013 $\mu\text{g/L}$, while the limit of quantification (LOQ) was 0.043 $\mu\text{g/L}$. The linear range was in the range of 0.1–10.0 $\mu\text{g/L}$ ($R^2 = 0.999\ 9$). The relative standard derivation was less than 3% for 11 parallel determinations. The recovery was more than 95%. The method was rapid, accurate and precise, and its accuracy was satisfactorily verified by using it to analyze certified reference materials.

Key words: solid phase extraction; Dowex Marathon A; atomic fluorescence spectrometry; food samples; selenium

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710034

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 10-0204-04

引文格式:

吴航, 姜效军, 吕琳琳, 等. Dowex Marathon A固相萃取-氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品和水中的硒含量[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 204-207. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710034. <http://www.spkx.net.cn>

WU Hang, JIANG Xiaojun, LÜ Linlin, et al. Determination of Se in food and water samples by solid phase extraction-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy[J]. Food Science, 2017, 38(10): 204-207. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201710034. <http://www.spkx.net.cn>

硒是人和动物的必需微量营养元素, 具有重要的生理功能, 在预防克山病、某些癌症和延缓衰老中发挥着重要作用^[1-3]。我国2/3的地区缺硒, 适当补充硒可以增强人体抗癌能力、提高免疫功能、防止人体过快衰老^[4-5]。硒能加强VE的抗氧化作用, 二者在这一生理功能上有协同作用^[6-7]。所以, 准确分

析食品和水中的硒含量具有重要的现实意义。

测定硒的方法主要有联苯胺比色法^[8]、石墨炉原子吸收法^[9]、分光光度法^[10]、电感耦合等离子体发射光谱法^[11]、高效液相色谱法^[12]、氢化物-原子荧光光谱法^[13-14], 其中氢化物-原子荧光光谱法具有操作简单、干扰少、灵敏度

收稿日期: 2016-08-18

基金项目: 辽宁鞍山市高端人才培养计划项目 (20153743)

作者简介: 吴航 (1982—), 男, 博士研究生, 研究方向为食品中重金属。E-mail: aswuhang@sina.com

*通信作者: 姜效军 (1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品中重金属、电化学。E-mail: anshanjiangxj@163.com

高等诸多特点^[15]。但是在基体干扰并且硒元素浓度较低的情况下,想要直接检测出样品中的硒含量是非常困难的^[16]。常用分离富集技术有离子交换法^[17-18]、浊点萃取法^[19]、溶剂萃取法^[20]、沉淀法^[21]、深共晶溶剂萃取法^[22]、离子液体法^[23]和固相萃取法等诸多方法^[24-25]。然而,离子交换法缺乏选择性,浊点萃取法的局限性是金属元素分配系数相对较低,溶剂萃取法需要使用大量有机溶剂,深共晶溶剂在室温条件下黏度较高限制了其作为萃取剂的应用,离子液体法的缺点为毒性较大,成本较高^[26]。固相萃取技术是目前常用的样品前处理方法,其操作简单,富集效率高,回收率好^[27-29]。

Dowex Marathon A (DMA) 是一种为除盐而使用的均粒性树脂。小颗粒的均粒树脂展现出比传统粒径树脂更快的动力性,改良的动力学带来了更好的再生效率,更高的运行交换容量。本实验提出一种快速、准确分离食品和水中的硒的固相萃取方法,并通过原子荧光光谱法进行定量分析。该方法是基于DMA树脂对微量金属离子的保留提出的,目前还鲜见使用这种树脂来进行此类分离富集的相关报道。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豆 ($n=2$)、果蔬 ($n=7$)、草本植物 ($n=6$)、肉制品 ($n=8$)、香料 ($n=16$)、面粉 ($n=1$)、饮料 ($n=5$) 于辽宁鞍山地区购买;DMA树脂 莱特莱德北京水处理设备公司;浓硝酸、双氧水(均为优级纯) 美国Aladdin公司;标准物质GBW10014 (GSB-5 圆白菜) 中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所;硒标准溶液 (GBW(E)080215, 100 mg/L) 中国计量科学研究院;实验用水均为超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C)。标准使用液每天用超纯水稀释制备,1.0 g DMA树脂用于固相萃取。

1.2 仪器与设备

AFS-930双道原子荧光光度计 北京吉天仪器有限公司;MARS微波消解仪 美国CEM公司;Milli-Q Academic超纯水机 美国Millipore公司;Orion-star A211台式PH/ORP测量仪 美国Thermo Electron公司。实验用聚四氟乙烯容器、玻璃容器均在1:3硝酸中浸泡48 h以上,用超纯水冲洗3次备用。

1.3 方法

1.3.1 样品预处理及标准溶液配制

用超纯水将豆类、蔬菜、水果和草本植物等清洗干净,将有壳的样品研磨备用。然后, 70°C 条件下干燥24 h,肉制品 110°C 条件下干燥48 h。硒标准溶液:取100 $\mu\text{g/mL}$ 硒标准储备液10.0 mL,定容至100 mL。

1.3.2 固相萃取

取6 mL SPE空柱管,在底部铺上筛板,装入DMA树脂,轻轻敲打使填料均匀填充避免过柱时出现大

量的气泡,压好筛板,即得自制SPE小柱。使用前用pH值为4.5的稀盐酸活化,保持柱体湿润。取25 mL含5 $\mu\text{g/L}$ 硒(IV)溶液,样品溶液和洗脱液的流速控制为2.0 mL/min。样品溶液流出后,用少量超纯水冲洗柱子,再用25 mL浓度为0.3 mol/L硝酸溶液洗脱。

1.3.3 硒含量的测定

称取样品0.300 0 g左右(精确至0.000 1 g)于聚四氟乙烯消解管中,加4 mL浓硝酸浸泡过夜,次日加3 mL H_2O_2 程序升温进行消解,同时做空白实验。消解完全后,样液澄清透明, 150°C 条件下赶酸至近干。加入盐酸2.0 mL,100 g/L铁氰化钾溶液1.0 mL,用超纯水定容至25 mL,再用 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 缓冲液调节pH值至4.5。

收集固相萃取洗脱液蒸发浓缩至2 mL,浓度为0.5 mol/L硝酸溶液,最后用原子荧光光谱法测定洗脱液中的金属含量。

1.3.4 仪器条件

原子化器高度8 mm;灯电流60 mA;载气流量300 mL/min;屏蔽气流量1 000 mL/min;原子化温度 800°C ;光电倍增管负高压300 V;延迟时间1 s;读数时间8 s;进样体积1 mL。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

配制质量浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准溶液,按仪器工作条件测定标准溶液吸光度,以硒质量浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制标准曲线 $y=67.875 1x+6.287 7$, R^2 为0.999 9,测定质量浓度在0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$ 线性关系良好,适用于样品的测定分析。

2.2 pH值及样液和洗脱液流速的考察

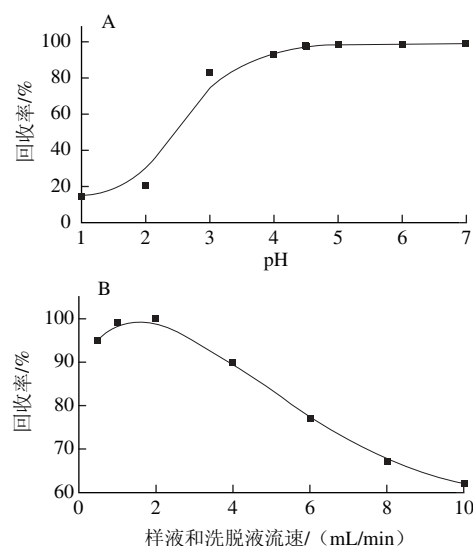


图1 pH值(A)、样液和洗脱液流速(B)对回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH and flow rates of sample and eluent on recovery of 100 $\mu\text{g/L}$ Se (IV) on DMA

在固相萃取中,溶液的pH值是影响回收率的关键参数。研究pH值在1.0~7.0的范围内对硒(IV)离子回收率的影响。缓冲溶液分别为HCl-KCl缓冲液pH 1.0~2.0, KH₂PO₄-H₃PO₄缓冲液pH 3.0~5.0, KH₂PO₄-NaOH缓冲液pH 6.0~7.0。如图1A可知,在pH值范围为4.0~7.0时,回收率达到95%以上,当pH值为4.5时,回收率达到最高。在缓冲液pH值为4.5,洗脱液为25 mL 0.3 mol/L硝酸条件下考察样液和洗脱液流速对回收率的影响。如图1B所示,在0.5~10 mL/min的范围内,流量通过柱旋塞调整,当流速为2 mL/min时,金属离子的回收率最高为100%,所以样液和洗脱液流速选择2 mL/min。

2.3 洗脱液类型、浓度和体积的考察

表1 不同体积和浓度的盐酸与硝酸对回收率的影响
Table 1 Effects of volumes and concentrations of HCl and HNO₃ solutions on the recovery of the analyte

洗脱液/(mol/L)	体积/mL	硒(IV)回收率/%
硝酸	0.3	25
	10	101±1
	0.3	10
	25	92±1
	0.2	25
	10	87±2
盐酸	0.2	10
	25	65±2
	0.1	25
	10	49±2
	0.3	10
	25	36±1
	0.3	25
	10	90±2
	0.2	25
	10	84±2
	0.1	10
	25	50±1

注:结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示,下表同。

对树脂上吸附硒(IV)的洗脱,分别以不同浓度和体积的稀酸溶液洗脱,如表1所示。25 mL浓度为0.3 mol/L硝酸溶液对金属离子能够完全洗脱。所以,选取体积为25 mL浓度为0.3 mol/L硝酸溶液作为实验的洗脱液。

2.4 树脂用量的考察

在pH 4.5,洗脱液为25 mL 0.3 mol/L硝酸溶液,样液和洗脱液流速为2 mL/min条件下研究树脂用量对金属离子的吸附影响。结果表明,回收率随着树脂用量的增加而升高,当树脂用量为1.0 g时,回收率达到100%。树脂超过1.0 g后,由于洗脱液不足,金属离子的回收率降低。当增加洗脱液体积后,回收率不变。

2.5 基质离子的考察

Au³⁺、Ag⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等离子会对硒含量的测定存在干扰^[30-31],加入一定量的铁氰化钾作掩蔽剂可以消除这些离子对硒检测的干扰,并且可以在原子化器内较好地生成硒化氢。结果表明,当铁氰化钾质量浓度在10.0 μg/L时基本消除了干扰,并且对原子荧光信号无影响,从而保证结果的准确性。

2.6 检出限、标准差和富集因子结果

将空白溶液的pH值(25 mL, $n=11$)用KH₂PO₄-H₃PO₄缓冲溶液调节至pH 4.5,然后富集分析。方法的检出限,为3倍空白溶液的标准偏差,为0.013 μg/L,定量限为

10倍空白溶液的标准偏差,为0.043 μg/L。在优化条件下,对硒质量浓度10.0 μg/L的溶液进行连续11次的循环洗脱,用原子荧光光谱法定量,相对标准偏差低于3%。

表2 样品体积对分析物回收率的影响 ($n=3$)
Table 2 Effect of sample volume on the recovery of the analyte ($n=3$)

样品体积/mL	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
回收率/%	100±1	100±1	99±1	99±1	97±1	94±1	93±1	92±1	92±1

如表2所示,当样品体积为500 mL时,回收率保持不变,计算得硒(IV)富集因子为250。

2.7 精密度和准确性实验结果

表3 样品检测的准确性 ($n=3$)
Table 3 Results of accuracy test for real samples ($n=3$)

硒	测定值	回收率/%	测定值	回收率/%
添加量/(mg/L)	自来水/(mg/L)		废水/(mg/L)	
—	—	—	0.15±0.02	—
0.2	0.19±0.01	95±5	0.33±0.01	95±2
添加量/(μg/kg)	苹果/(μg/kg)		萝卜/(μg/kg)	
—	0.12±0.01	—	0.53±0.02	—
0.5	0.61±0.01	98±2	1.02±0.02	98±4
添加量/(μg/kg)	猪肉/(μg/kg)		羊肉/(μg/kg)	
—	12.91±0.03	—	3.15±0.03	—
1.0	13.90±0.01	99±2	4.13±0.01	98±1

注:—,低于检出限。

将已知量的硒(IV)添加到水样和食品样品中,进行富集分析,如表3所示。添加量和实际测定值达到很好的吻合,回收率均高于95%,从而可以确认该方法的准确性。

表4 通过固相萃取方法测定标准物质中硒含量 ($n=3$)
Table 4 Results of Se determination in standard reference materials by using the presented pre-concentration procedure ($n=3$)

样品	标准值/(μg/L)	测定值/(μg/L)	回收率/%
GBW(E)080215	100±0.1	99±2	99±1
GBW10014 (GSB-5 圆白菜)	0.20±0.03	0.19±0.01	95±5

验证固相萃取的准确性,将标准物质GBW(E)080215和GBW10014 (GSB-5 圆白菜)分析检测。如表4所示,测定值和标准值可以达到很好的吻合。

表5 通过固相萃取测定分析物中硒含量 ($n=3$)
Table 5 Results of Se determination in some food samples by application of the proposed solid phase extraction procedure ($n=3$)

样品	鸡肉	辣椒	肉桂	鱼	面粉	生姜	香菜	萝卜叶
硒含量	10.07±0.20	1.01±0.03	8.79±0.20	15.06±0.40	3.31±0.10	0.40±0.01	1.59±0.02	0.33±0.01
样品	牛肉	杏	茄子	葡萄	生菜	花生	梨	南瓜
硒含量	6.45±0.10	0.15±0.01	0.51±0.02	0.14±0.01	1.22±0.03	2.57±0.10	0.98±0.02	0.47±0.02

将方法应用到食品样品中硒元素的分离和富集,如表5所示,硒含量最高的是鱼肉为15.06 μg/kg,鸡肉和肉桂分别为10.07 μg/kg和8.79 μg/kg,本方法可应用于食品和水中的硒含量的测定。

3 结 论

本实验使用DMA树脂作为吸附剂的固相萃取法被用于分离富集硒(IV)离子,用原子荧光光谱法测定多种食品样品和水中硒含量。对于可能存在的干扰进行分析,并没有找到明显的干扰。通过分析标准物质,对于方法的准确性进行验证,本方法具有简单方便、准确、成本低廉等优点。为食品和水中硒含量的测定提供完善的检测方法。

参考文献:

- [1] HATFIELD D L, TSUJI P A, CARLSON B A. Selenium and selenocysteine: roles in cancer, health, and development[J]. Trends in Biochemical Sciences, 2014, 39(3): 112-120. DOI:10.1016/j.tibs.2013.12.007.
- [2] PATRICK L. Selenium biochemistry and cancer: a review of the literature[J]. Alternative Medicine Review, 2004, 9(3): 239-258.
- [3] AMOAKO P O, UDEN P C, TYSON J F. Speciation of selenium dietary supplements[J]. Analytical Chemistry Acta, 2009, 652(3): 315-323. DOI:10.1016/j.aca.2009.08.013.
- [4] 张贵花. 硒的生物学功能及其抗癌机理研究进展[J]. 中国饲料添加剂, 2011(12): 11-13.
- [5] REID M E, DUFFIELD L A J, SLATE E, et al. The nutritional prevention of cancer: 400 mcg per day selenium treatment[J]. Nutrition and Cancer, 2008, 60(2): 155-163. DOI:10.1080/01635580701684856.
- [6] EDYTA R, EDYTA W, EWA J, et al. Association between plasma selenium level and NRF2 target genes expression in humans[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 30: 102-106. DOI:10.1016/j.jtemb.2014.11.008.
- [7] MARCO V, PETER G, CARLOTTA M, et al. Selenium speciation in human serum and its implications for epidemiologic research: a cross-sectional study[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 31: 1-10. DOI:10.1016/j.jtemb.2015.02.001.
- [8] 陈懿. 固相分光光度法测定食品中的痕量硒[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(4): 62-65. DOI:10.3969/j.issn.1001-3601.2012.04.018.
- [9] MANJUSHA R, DASH K, KARUNASAGAR D. UV-photolysis assisted digestion of food samples for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)[J]. Food Chemistry, 2007, 105: 260-265. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.11.011.
- [10] 刘有芹, 杨庆辉, 黄函, 等. 紫外分光光度法测定枸杞子、陈皮、生姜中硒含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(3): 329-330.
- [11] 熊晓燕, 张永进, 王津. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定高纯硒中18种杂质元素[J]. 冶金分析, 2010, 30(7): 35-38. DOI:10.3969/j.issn.1000-7571.2010.07.008.
- [12] 施能进. 高效液相色谱法测定蛋氨酸硒[J]. 饲料研究, 2011(3): 40-41.
- [13] BUNKER V W, DELVES H T. Accurate determination of selenium in biological materials without perchloric acid for digestion[J]. Analytica Chimica Acta, 1987, 201: 331-334. DOI:10.1016/S0003-2670(00)85354-4.
- [14] SEHLOSKE L, WALDNER H, MARX F. Optimization of sample pre-treatment in the HG-AAS selenium analysis[J]. Analytical Biochemistry, 2002, 372(2): 700-704. DOI:10.1007/s00216-001-1229-z.
- [15] LAVILLA I, GONZALEZ-COSTAS J M, BENDICHO C. Improved microwave-assisted wet digestion procedures for accurate Se determination in fish and shellfish by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 591(2): 225-230. DOI:10.1016/j.aca.2007.03.075.
- [16] SACMACI S, KARTAL S, SACMACI M. Selective separation and preconcentration of Fe(III) and Zn(II) ions by solvent extraction using a new triketone reagent[J]. Clean-Soil Air Water, 2011, 39(6): 584-590. DOI:10.1002/clen.201000291.
- [17] AMIN N K, ABDELWAHAB O, ELASHTOUKHY E S Z. Removal of Cu(II) and Ni(II) by ion exchange resin in packed rotating cylinder[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55: 199-209. DOI:10.1080/19443994.2014.913208.
- [18] NABI S A, ALIMUDDIN, ISLAM A. Synthesis and characterization of a new cation exchanger-zirconium(VI) iodotungstate: separation and determination of metal ion contents of synthetic mixtures, pharmaceutical preparations and standard reference material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172: 202-207. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.06.168.
- [19] SHOKROLLAHI A, GHAEDI M, HOSSAINI O, et al. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry combination for copper(II) ion in environmental and biological samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160: 435-440. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.03.016.
- [20] JHA M K, GUPTA D, CHOUBEY P K, et al. Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulphate solution in mixer settler unit (MSU)[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 119-127. DOI:10.1016/j.seppur.2013.10.045.
- [21] KOMJAROVA I, BLUST R. Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576: 221-228. DOI:10.1016/j.aca.2006.06.002.
- [22] KARIMI M, DADFARNIA S, HAJI S A M, et al. Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligand less extraction and pre-concentration of lead and cadmium in edible oils[J]. Talanta, 2015, 144: 648-654. DOI:10.1016/j.talanta.2015.07.021.
- [23] LEYMA R, PLATZER S, JIRSA F, et al. Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 164-171. DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.04.038.
- [24] DAS D, GUPTA U, DAS A K. Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012, 38: 163-171. DOI:10.1016/j.trac.2011.01.020.
- [25] TOBIASZ A, WALAS S. Solid-phase-extraction procedures for atomic spectrometry determination of copper[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2014, 62: 106-122. DOI:10.1016/j.trac.2014.06.018.
- [26] DAI Y, WITKAMP G J, VERPOORTE R, et al. Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius* L.[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85: 6272-6278. DOI:10.1021/ac400432p.
- [27] JIANG Donglei, SUN Xiulan, ZHANG Yinzhi. Preparation and application of acrylamide molecularly imprinted solid-phase extraction materials[J]. Analytical Methods, 2012, 4(11): 3760-3766. DOI:10.1039/C2AY25814E.
- [28] TEKKELI S E, ONAL C, ONAL A. A review of current methods for the determination of acrylamide in food products[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(1): 29-39. DOI:10.1007/s12161-011-9277-2.
- [29] 程雷, 郑炎夏, 徐虹, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定食品中的丙烯酰胺[J]. 食品科学, 2012, 33(2): 231-234.
- [30] 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.
- [31] 王震, 范世华, 方肇伦. 顺序注射蒸汽发生非色散原子荧光光谱法测定环境样品中痕量硒[J]. 分析化学, 2005, 33(2): 195-197. DOI:10.3321/j.issn:0253-3820.2005.02.012.