

# 流动注射氢化物发生原子吸收光谱法测定禽蛋中的硒

邓世林, 李新风, 郭小林

中南大学现代分析测试中心, 湖南长沙 410078

**摘要** 探讨了流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法测定硒时的最佳条件, 建立了禽蛋中微量硒的流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱分析方法。同时讨论了禽蛋中硒含量水平和富硒科学饲养提高禽蛋中硒含量在补硒食品中的发展前景。在优化的工作条件下, 测定硒的检出限为  $0.25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 线性范围  $0 \sim 60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对标准偏差小于 2.5%, 加标回收率为 95%~108%。此法克服了石墨炉法存在严重的基体干扰, 需要加入适当基体改进剂以提高硒的灰化温度及传统间断氢化物发生-原子吸收光谱法分析速度慢、操作繁琐且手工进样带来的误差等缺点, 操作简便、快速、灵敏度和自动化程度高。

**关键词** 流动注射氢化物发生-原子吸收光谱法; 禽蛋; 硒; 含量测定

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0809-03

## 引言

硒是人体必需的生命元素, 具有防癌抗癌、抗氧化作用和提高人体免疫力等功能, 被科学家称之为人体微量元素中的“抗癌之王”。人体如果缺硒将会造成重要器官功能失调, 可以导致多种疾病的发生, 例如心脑血管病、高血压综合症、胃肠道疾病、糖尿病、哮喘、帕金森病、肝病、癌症等。但过量摄入又会对人体造成毒害。随着人们健康意识的增强, 越来越多的富硒保健品和富硒食品大量涌入市场。因此, 这些保健品和食品中硒的检测具有很重要的意义。硒的测定大多采用荧光光度法<sup>[1, 2]</sup>、氢化物发生-原子荧光法<sup>[3-5]</sup>、石墨炉原子吸收法<sup>[6-10]</sup>、氢化物发生-原子吸收法<sup>[11-16]</sup>和分光光度法<sup>[17-21]</sup>。荧光法和氢化物原子荧光法具有较高的灵敏度, 但荧光法所用试剂二氨基萘需多次萃取提纯, 存在操作繁琐、费时、易污染等不足。氢化物原子荧光法因仪器昂贵不易推广普及。而氢化物发生-原子吸收法具有灵敏度高、稳定性好、易于推广等特点, 是一种较理想的测定硒的方法。采用普通氢化物发生法, 在进样速度和进样体积上容易带来误差, 并且操作繁琐<sup>[11, 12]</sup>。采用流动注射-氢化物发生-原子吸收法测硒, 操作简便、快速, 灵敏度及自动化程度高。流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定禽蛋中的硒, 国内尚未见报道。本文建立了禽蛋中硒的流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱测定方法, 并应用于禽蛋中微量硒的测定, 结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); WHG-102A2 型流动注射氢化物发生器(北京瀚时制作所); 硒空心阴极灯(北京威格拉斯有限公司)。仪器工作条件: 波长 196.0 nm, 光谱带宽 0.4 nm, 灯电流 6 mA, 峰高记录方式, 积分时间 15 s, 载气流量(氙气)  $220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 载液为 HCl(1+99)溶液。

硒标准储备溶液: 国家标准物质中心,  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  硒标准溶液。

0.5%  $\text{KBH}_4$  溶液: 称取 1.0 g  $\text{KBH}_4$ , 溶解于 200 mL 0.5% 的 NaOH 溶液中, 储于 250 mL 塑料瓶中, 室温下可保存 1 周。

硒标准工作溶液: 测定前, 将硒标准储备液用 5% HCl 稀释成  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

优级纯  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , HCl, NaOH。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品处理

分别称取 2.000~3.000 g 新鲜蛋清、蛋黄与经搅拌均匀后的全蛋样品于 100 mL 三角烧瓶中, 加入 25 mL 浓  $\text{HNO}_3$ , 置电热板上约 180 °C 加热消化至剩余酸约 5 mL, 取下冷却, 加入 2 mL 浓  $\text{HClO}_4$  继续加热消化至刚冒  $\text{HClO}_4$  浓白烟, 试样溶液清亮无色, 取下冷却, 加入 2 mL 浓 HCl, 放置约

收稿日期: 2009-03-03, 修订日期: 2009-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(30170852)资助

作者简介: 邓世林, 1952年生, 中南大学现代分析测试中心副研究员

e-mail: sldeng888@sohu.com

30 min(使  $\text{Se}^{6+}$  还原为  $\text{Se}^{4+}$ ), 转入 25 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀待测。

### 1.2.2 试样的测定

将电热石英管原子化器安装在仪器的燃烧头上, 调整好光路, 打开氩气钢瓶阀门, 调节流动注射氢化物发生器载气流量为  $220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 打开石英管原子化器加热电源开关, 预热 10 min。将还原剂、试样、载液吸管分别置于相应的溶液中, 用空白样品 (5% HCl) 调整仪器基线零点。测定时, 按下氢化物发生器启动按钮, 仪器自动吸入还原剂、试样、载液三种溶液, 当听到哨音后, 启动读数键, 仪器开始记录吸光度。读数完成后, 启动下一试样的操作。由校正曲线计算样品中硒的含量。

### 1.2.3 校正曲线

准确吸取  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Se 标准工作溶液 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% HCl 稀释至刻度, 配成含 Se 为 0, 10, 20, 30, 40, 60  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准系列溶液。按试样测定方法进行测定, 作校正曲线。线性回归方程为:  $A=0.007 2c_{\text{Se}}+0.023 8$ ,  $r=0.999 7$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载气流量对测定的影响

载气流量大小直接影响氢化硒被稀释的程度、在发生器中停留的时间及石英管的管壁温度。载气流量太小, 出峰时间延长, 呈馒头峰, 灵敏度低。如果载气流量过大, 产生的氢化硒被稀释过多, 同时使基态硒原子在原子化器中停留时间过短, 也使灵敏度下降。用  $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的硒标准溶液进行实验, 结果表明, 最佳载气流量为  $220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.2 还原剂浓度对测定的影响

硼氢化钾的用量不足硒还原不完全, 用量过大则产生大量氢气, 稀释硒原子蒸气, 灵敏度下降。用不同浓度的硼氢化钾还原剂进行试验, 实验结果表明, 还原剂浓度在 0.4% ~ 0.6% 之间时, 吸收值大且稳定, 可获得令人满意的结果。实验选择硼氢化钾的浓度为 0.5%。

### 2.3 线性范围

配制一系列不同质量浓度的硒标准溶液, 按试样测定方法进行测定, 作浓度与吸光度关系曲线。实验表明, 硒质量浓度在  $0.25 \sim 60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内与吸光度呈线性关系。

### 2.4 精密度与检出限

对  $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的硒标准溶液平行测定 7 次, 吸光度分别为 0.272, 0.283, 0.279, 0.291, 0.288, 0.288, 0.292, 平均值为 0.285, 相对标准偏差 RSD 为 2.5%。对空白溶液 (5% HCl) 测定 20 次, 得标准偏差  $\sigma_{n-1}=0.000 6$ , 已知校正曲线

的斜率  $b=0.007 2$ , 按  $DL=3\sigma_{n-1}/b$  计算得本法测定硒的检出限为  $0.25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.5 回收率

准确称取相同重量的同一禽蛋(全蛋)样品数份, 分别加入不同量的硒标准溶液, 按实验方法进行处理、测定, 计算加标回收率, 结果列于表 1。

Table 1 Results of the recovery

样品	加入硒量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	测得量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 $/\%$
鸡蛋	0	255	
鸡蛋	100	363	108
鸡蛋	200	447	96.0
鸡蛋	300	558	101
鸭蛋	0	272	
鸭蛋	100	370	98.0
鸭蛋	200	481	104
鸭蛋	300	557	95.0

### 2.6 样品分析

按实验方法对实际样品进行测定, 结果见表 2。

Table 2 Determination results of Se in samples

样品	测得平均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	样品	测得平均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
鸡蛋-1	255	鸭蛋黄-1	332
鸡蛋-2	263	鸭蛋黄-2	279
鸡蛋-3	240	鸭蛋黄-3	336
鸭蛋清-1	232	鸭全蛋-1	267
鸭蛋清-2	258	鸭全蛋-2	282
鸭蛋清-3	238	鸭全蛋-3	313

### 2.7 讨论

我国是世界上 42 个缺硒国家之一, 72% 地域的人群缺硒、少硒, 膳食中硒摄入量的不足严重影响着我国几亿人口的健康, 因此, 开发富硒食品已成为一个重要课题, 应当像补碘那样抓好补硒工作。应在常规饮食中注意自己每天的硒摄入量, 同时还应寻找好的安全性高的硒制品和富硒食品来补硒。食物是人体摄入硒的重要来源, 但很多食物中的硒含量很低。据资料报道<sup>[22]</sup> 和我们的检测结果表明, 禽蛋中硒含量高达  $220 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上, 是一种含硒量高和比较安全的补硒食品。当然, 禽蛋所含胆固醇也较高, 但适量食用也不失为一种补硒的良好食物。如果通过富硒科学饲养的方法, 进一步提高禽蛋中硒的含量, 这无疑将成为一种补硒的很好食物。

## 参 考 文 献

- [1] WANG Shou-lan, CHEN Yong-gang(王守兰, 陈永刚). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 1998, 15(1): 34.
- [2] WANG Qing-xiong, LIANG Xiao-hong(王庆雄, 梁小红). Chinses Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 1999, 9(3): 163.
- [3] WANG Yu-ping, WU Gang, ZHOU Li, et al(王玉萍, 吴刚, 周历, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室),

- 2007, 26(Z1): 261.
- [4] WANG Zhe, LI Fang-shi(王 喆, 李方实). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2002, 9(10): 56.
- [5] NIU Feng-lan, LI Chen-xu, GU Yi-qi, et al(牛凤兰, 李晨旭, 顾奕琦, 等). Chinese Journal of Public Health(中国公共卫生), 2008, 24(1): 128.
- [6] WANG Fang-quan, LI Li(王芳权, 李 立). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2004, 40(9): 539.
- [7] QU Hong, LIANG Hua(区 红, 梁 桦). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1995, 14(5): 66.
- [8] QIU Pei-hong, ZHANG Hua-jie, WU Li-hui(仇佩红, 张华杰, 吴丽慧). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2001, 37(5): 209.
- [9] HUANG Mei-lan, MENG Dan-jun(黄梅兰, 蒙丹军). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2002, 12(3): 337.
- [10] LÜ Jian-min, WANG Xiang-chun(吕建民, 王向纯). Chinese Journal of Public Health(中国公共卫生), 2000, 16(9): 800.
- [11] ZHAO Cheng-xi(赵成曦). Journal of the Hebei Academy of Sciences(河北省科学院学报), 1996, 13(3): 36.
- [12] HUANG Zhen-hua, LIN Qun(黄振华, 林 群). Water Purification Technology(净水技术), 1997, (1): 33.
- [13] MA Xue-jun, YU Bao-kun(马学俊, 于宝坤). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 1998, 8(6): 352.
- [14] DENG Shi-lin, LI Xin-feng, GUO Xiao-lin(邓世林, 李新风, 郭小林). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2003, 22(2): 54.
- [15] DENG Shi-lin, LI Xin-feng, XU Zhong-xi, et al(邓世林, 李新风, 徐仲溪, 等). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2003, 10(2): 59.
- [16] LIU Hong-gao, WANG Yuan-zhong, LI Tao, et al(刘鸿高, 王元忠, 李 涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1851.
- [17] TANG Zhi-hua(唐志华). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2007, 14(6): 50.
- [18] LIU Chang-jiu, YANG Xi-qun(刘长久, 羊细群). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(9): 1030.
- [19] XU Hui, HE Ping(许 卉, 贺 萍). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(10): 1244.
- [20] HE Ping, XU Hui, LI Jing(贺 萍, 许 卉, 李 静). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2000, 28(11): 1445.
- [21] CHEN Bai-ling, YAN Ke-mei, LIAO Quan-bin, et al(陈百玲, 颜克美, 廖全斌, 等). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2006, 13(11): 48.
- [22] GUAN Zheng-xue, ZHANG Hong-zhi(管正学, 张宏志). Resources Science(资源科学), 1998, 20(4): 57.

## Determination of Selenium in Poultry Eggs by Flow Injection-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry

DENG Shi-lin, LI Xin-feng, GUO Xiao-lin

Center of Modern Analysis and Testing, Central South University, Changsha 410078, China

**Abstract** A flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometric method for the determination of selenium in poultry eggs was developed. Various testing conditions and effect factors for the determination of selenium were studied. The authors also discussed the content of selenium in poultry eggs and the application of scientific feed method in improving selenium content in poultry eggs. The detection limit for selenium was  $0.25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  under optimum conditions. The linear range for selenium was  $0.25\text{-}60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The relative standard deviation was less than 2.5% and the recovery was 95%-108%. This method overcame the problem of severe matrix interferences of graphite furnace atomic absorption spectrometry, in which matrix modifier must be added to eliminate matrix interference by raising ashing temperature. Additionally this method overcame the shortcoming of slow analysis procedure, complex operation and error caused by manual injection in traditional interval hydride generation-atomic absorption spectrometry. It is a simple, rapid, highly sensitive and automatic method and has been applied to the determination of selenium in poultry eggs with satisfactory results.

**Keywords** Flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry; Poultry eggs; Selenium; Determination of content

(Received Mar. 3, 2009; accepted Jun. 6, 2009)