

文章编号: 0254-5357(2007)05-0416-03

微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中硒

郑民奇¹, 王党辉¹, 孙泽坤²

(1. 西安地质矿产研究所实验测试中心, 陕西 西安 710054;

2. 青海省地质调查研究院, 青海 西宁 810012)

摘要: 植物样品经微波消解, 在硝酸介质中采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒。方法精密度(RSD, $n=12$)为4.36%, 硒的检出限为0.008 mg/kg。方法经植物样品国家一级标准物质验证, 结果与标准值吻合。对5种42个植物样品的硒含量进行了测定, 所得结果与外检结果一致。

关键词: 微波消解; 氢化物发生-原子荧光光谱法; 硒; 植物样品

中图分类号: O657.31; O613.52 文献标识码: B

Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Selenium in Plant Samples with Microwave Digestion

ZHENG Min-qi¹, WANG Dang-hui¹, SUN Ze-kun²

(1. Research Center, Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, China;

2. Qinghai Geological Survey Institute, Xining 810012, China)

Abstract: A method for the determination of selenium in plant samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) was developed. The samples are treated with microwave digestion in HNO₃ medium. The detection limit of the method for Se is 0.008 mg/kg and the precision is 4.36% RSD ($n=12$). The method has been applied to the determination of Se in National Standard Reference plant samples and the results are in agreement with certified values. Selenium in 5 kinds of 42 plant samples are determined by the method and the results are in agreement with external examination results.

Key words: microwave digestion; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; selenium; plant sample

植物样品中 Se 是重要指示元素之一。Se 是多种酶和蛋白质的重要组成成分, 为人体必需的微量元素, 具有很强的生物活性, 参与多种生理、生化作用^[1]。Se 含量检测结果的准确与否, 直接关系到植物对人类健康的影响及经济价值。

近几年来, 人们对 Se 元素的准确测定进行了大量的研究。测定方法有原子吸收光谱法^[2-3]、荧光分光光度法^[4]、原子荧光光谱法^[5-7]。其中氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定 Se 具有操作简便、分析速度快、灵敏度高等优点, 已得到广泛应用^[5-13]。

Se 是易挥发元素, 植物中的 Se 在常温加热时消解极易损失。采用微波消解植物样品, 易挥发元素无损失, 样品消解时间短、分解完全, 是植物样品分解的最佳方法。本文采用微波消解植物样品, 氢化物发生-原子荧光光谱法测定 Se。方法简便、快速、准确, 适用于植物样品中 Se 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-230E 型双道原子荧光光度计(微机化系统, 北京海光仪器公司), Se 高性能空心阴极灯。光电倍增管高压 315 V, 原子化器温度 200 °C, 原子化器高度 9 mm, 灯电流 80 mA, 载气氩气(Ar)流量 400 mL/min, 屏蔽气(Ar)流量 1000 mL/min, 测量方式 std curve, 读数方式 peak area, 读数时间 10 s, 延迟时间 1 s。断续流动程序见表 1。

MDS-6 型微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司), 功率 1000 W。Se 系列密闭压力消解罐。

1.2 主要试剂

Se 标准溶液 $\rho(\text{Se}) = 1.0000 \text{ g/L}$, 称取光谱纯硒粉 0.5000 g 于烧杯中, 加入 HNO₃ 10.0 mL, 加热完全溶解。移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。使用时逐级稀释至 $\rho(\text{Se}) = 0.50 \text{ mg/L}$ (1.6 mol/L HNO₃ 介质)。

KBH₄(分析纯)溶液 20 g/L (2 g/L NaOH 介质), 现用

收稿日期: 2006-12-12; 修订日期: 2007-03-09

作者简介: 郑民奇(1960-), 男, 广东梅州市人, 教授级高工, 从事微量元素分析工作。E-mail: xazminqi@cgs.gov.cn。

现配。HNO₃(优级纯);实验用水为离子交换水。

表 1 断续流动程序

Table 1 Program for intermittent flow injection

步骤	t/s	v/(r·min ⁻¹)		读数
		A 泵	B 泵	
1	10	100	100	No
2	15	120	120	Yes

1.3 实验方法

称取 0.2000~0.5000 g 植物样品于消解罐中,加 5.0 mL HNO₃ 放置 1 h,放入微波消解仪中,以消解压力 2.0 MPa、消解时间 3 min 对样品消解。冷却,将溶液移入 25 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。按原子荧光光度计工作条件测定 Se 含量。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件

微波消解样品的条件主要由加热压力、时间及消解剂三个因素决定。对三个因素进行条件试验,结果见表 2。

表 2 微波消解工作条件

Table 2 Working conditions of microwave digestion

步骤	V _{HNO₃} /mL	p/MPa	t/min	消解效果
1	5	0.3	3	溶解不完全
2	5	0.8	2	溶解不完全
3	5	1.2	2	溶解不完全
4	5	1.6	2	基本溶解
5	5	2.0	3	溶解完全

经过大量样品试验,在步骤 4 和步骤 5 的工作条件下消解,样品得到溶解完全。

对于干态的植物样品,消解时预先用 7 mL HNO₃ 密闭浸泡 12 h。

2.2 仪器工作条件

在读数时间 10 s、延迟时间 1 s、负高压 315 V、灯电流 80 mA 的条件下,分别对原子化器的高度、温度、载气和屏蔽气(Ar)流量对 Se 荧光强度的影响进行了试验。结果表明,测定灵敏度随火焰高度的增加而减小,观测高度太低时,原子化器的散射光将造成较高的背景值,灵敏度下降;高度在 8~10 mm 时,背景值低,Se 的荧光强度高。原子化器的温度在 180~300℃ 时荧光强度高。因此,本实验选择原子化器的高度为 9 mm,原子化器的温度为 200℃,载气流量为 400 mL/min、屏蔽气流量为 1000 mL/min。

2.3 酸度

选用 HNO₃ 作为酸介质,对酸度进行试验,表 3 结果表明,酸度小,荧光强度(I_f)低;酸度过高,增大仪器背景噪声。本实验选择酸度为 5.0 mol/L HNO₃。

2.4 还原剂浓度

还原剂 KBH₄ 的浓度直接影响测定结果的准确性。对 KBH₄ 的浓度进行试验,结果表明,KBH₄ 浓度低,还原不完全,Se 的荧光强度低,测定结果偏低;浓度过大,过多的

KBH₄ 产生的氢气反而稀释了被测组分浓度,测定结果亦偏低。本实验选择 KBH₄ 浓度为 20 g/L。

表 3 酸度对 Se 测定的影响^①

Table 3 Effect of acidity on Se determination

c(HNO ₃)/ (mol·L ⁻¹)	I _f	c(HNO ₃)/ (mol·L ⁻¹)	I _f
1.0	180	6.0	200
2.0	185	8.0	201
4.0	197	10.0	197
5.0	202		

^① ρ(Se)=5.0 μg/L。

2.5 准确度

对植物样品国家一级标准物质 GBW 08503(小麦)和 GBW 08504(甘蓝)中的 Se 进行测定,表 4 结果表明,测定值与标准值吻合。

表 4 准确度试验

Table 4 Accuracy test of the method

标准物质	n(Se)/(mg·kg ⁻¹)	
	测定值	标准值 ^①
GBW 08503(小麦)	0.105	(0.100)
GBW 08504(甘蓝)	0.082	0.083±0.004

^①带()的数据为参考值;± 后为标准偏差。

2.6 检出限及精密度

配制 0.00、0.50、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L Se 系列标准溶液,按仪器工作条件,测定其荧光强度(I_f),绘制工作曲线,线性方程为 I_f=39.202ρ+2.826,相关系数为 0.9993。对样品的空白溶液分别测定 15 次,以 3 倍标准偏差计算 Se 的检出限(L_D)为 0.008 mg/kg。

分别对国家一级标准物质 GBW 08504(甘蓝)测定 12 次,方法的精密度(RSD)为 4.36%(表 5)。

表 5 精密度试验

Table 5 Precision test of the method

标准值	n(Se)/(mg·kg ⁻¹)				RSD/%
	分次测定值	平均值			
	0.077	0.080	0.085	0.075	
0.083	0.081	0.086	0.080	0.086	4.36
	0.082	0.084	0.084	0.079	

3 样品分析结果比对

对小麦、油菜、土豆、大豆、蒜 5 种共 42 个植物样品中的 Se 进行了分析,所得结果与外检(其他实验室)测定结果一致(表 6)。

4 参考文献

- [1] 杨忠芳,朱立,陈岳龙.现代环境地球化学[M].北京:地质出版社,1999:168.
- [2] 王万美,郑民奇.甲基异丁基甲酮萃取-石墨炉平台原子吸收法测定地质样品中痕量硒和碲[J].岩矿测试,1994,13(2):125-127.

表 6 分析结果比对^①

Table 6 Comparison of analytical results

样品名称	$\mu(\text{Se})(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		样品名称	$\mu(\text{Se})(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	
	本法	外检		本法	外检
小麦	0.116	0.107	大豆	0.017	0.017
	0.164	0.152		0.032	0.030
油菜	0.011	0.010	蒜	0.074	0.072
	0.015	0.014		0.054	0.048
土豆	0.027	0.025			
	0.018	0.016			

① 外检结果采用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 加热消解(敞开),氢化物发生-原子荧光光谱法测定。

[3] 刘秀华, 辉永庆, 张豫川. 石墨炉原子吸收光谱法测定硒的条件研究 [J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(2): 133 - 134.
 [4] 李迎霞, 王未肖, 哈婧. 巯基棉分离富集 - 荧光分光光度法测定地下水中的痕量硒 [J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 311 - 313.
 [5] 汤志云, 肖灵, 张培新, 等. 多目标生态地球化学调查土壤样品中砷、硒、锑有效态分析方法的商榷 [J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 173 - 178.
 [6] 何炼. 原子荧光光谱法直接测定铜矿中的硒 [J]. 岩矿测试,

2004, 23(3): 235 - 237.
 [7] 戴建中, 周春波. 巯基棉分离 - 氢化物无色散原子荧光法测定岩矿中的硒和碲 [J]. 理化检验: 化学分册, 1991, 27(4): 232 - 233.
 [8] 高建忠, 秦顺义, 黄克和. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定富硒酵母中的有机硒和无机硒 [J]. 分析科学学报, 2006, 22(2): 157 - 160.
 [9] 任韧, 王菁, 王小芳. 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定饮用水中砷和硒 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(4): 487 - 489.
 [10] 孔英戈, 周小波. 微波消解试样氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定黄花菜中硒 [J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(4): 297 - 298.
 [11] 贾志刚, 王喆, 李方实. 表面活性剂存在下氢化物发生原子荧光法测定微量硒的研究及应用 [J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(2): 43 - 48.
 [12] 臧素娟, 魏林阳, 程玉龙, 等. 微波消解氢化物发生原子荧光光谱法测定鱼中痕量硒 [J]. 光谱实验室, 2004, 21(6): 1192 - 1194.
 [13] 杨莉丽, 张德强, 高英, 等. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定中草药中的硒 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 368 - 370.

《地质学报》英文版投稿指南

《Acta Geologica Sinica》Guidance for Contributors

1. Papers should be devoted mainly to various aspects of research concerning geosciences and related disciplines in China, such as stratigraphy, paleontology, origin and history of the Earth, structural geology, tectonics, mineralogy, petrology, geochemistry, geophysics, geology of mineral deposits, hydrogeology, engineering geology, environmental geology, regional geology and new theories and technologies of geological exploration. Those of scientific interest to the geological community in China or of international interest are also welcome.
2. Only unpublished original papers, not simultaneously submitted or published elsewhere, will be accepted, and copyright in published papers will be vested in the publisher.
3. Papers, including text, text figures, tables, references and plates, are normally 5 000 to 10 000 words long, but shorter papers are encouraged. Printed, they generally total 6 - 12 pages. Longer papers can be accepted but may incur excess page charges.
4. Papers must be written in English.
5. The text for a long paper must include the following elements: a. title of the paper; b. author's name, affiliation and all relevant contact address; c. abstract of no more than 200 words; d. key words; e. introduction; f. text; g. discussion; h. conclusion; i. acknowledgement; j. references; k. brief (maximum of 100 words) biographical sketch of the first author.
6. References cited should follow the style below. These examples include journal article and book references.
 Symons, D. T. A., and Sangster, D. F., 1991. Palaeomagnetic age of *Economic Geology*, 86(1): 1 - 12.
 Lee, J. S., 1939. *The Geology of China*. London: Thomas Murby and Co., 528.
 Bowden, P., and Turner, D. C., 1974. Peralkaline and associated ring-complexes In: Sorensen, H. (ed.), *The Alkaline Rocks*. New York: J. Wiley & Sons, 330 - 351.
 Cheng Yuqi, Wan Yusheng, Gao Jifeng and Ma Rui, 2001. Petrographic characteristics of three anatectically transformed metamorphic rock types of the Fuping Group—Complex of the Xiaojue Region, Pingshan, Hebei. *Geological Review*, 47(1): 1 - 8 (in Chinese with English abstract).
 References should be listed in alphabetic order and cited in the text with each author's name and year of publication within parentheses. References other than English, French, Spanish and German should be translated into English, with the specific original language duly indicated.
7. Line drawings should be made in black ink on white paper or on transparent film. Originals should not be greater than A4 size and lettering should be capable of being reduced to up to 60%. It is recommended that drawings are processed with CorelDraw or are readable and editable in CorelDraw. Photographs should be glossy prints or high-resolution files readable and editable in Adobe Photoshop. Tables with text only and without graphics should be placed by the author within the text of the paper for typesetting.
8. A paper should be submitted in 3 hard copies along with an electronic copy. Always retain a copy of all materials submitted as backup. When the manuscript is accepted for publication, the author should revise the manuscript according to the opinion of the Editor. Papers are preferably processed in the format of Microsoft Word 2000 or lower. Text documents are also acceptable. Number illustrations carefully in soft pencil on the back.
9. The author alone is responsible for the correctness of his paper. When major changes are deemed to be necessary, the Editor will consult with the author, and the manuscript may be returned to the author for approval or further clarification.
10. Forty reprints will be provided free of charge for each paper.