

# 氢化物 - 原子荧光光谱法测定高邮咸鸭蛋中的硒

邹勇平<sup>1</sup> 束琴霞<sup>2</sup> 刘和蓓<sup>1</sup>

(1. 扬州市产品质量监督检验所, 扬州 225001; 2. 扬州环境资源职业技术学院, 扬州 225000)

高邮咸鸭蛋具有 700 多年的历史, 它以优良的品味和地方传统特色而驰名中外。但近年来, 一些非高邮厂家大肆生产假冒高邮咸鸭蛋, 使这一特色产品声誉受到很大影响。为了使高邮咸鸭蛋得到保护, 国家质检总局颁布相应国家标准 GB 19050 - 2003《原产地域产品 高邮咸鸭蛋》。该标准对咸鸭蛋中硒的含量作了明确规定, 高邮咸鸭蛋的硒含量应在 0.10 ~ 0.50 mg/kg 范围内。笔者采用氢化物 - 原子荧光光谱法对高邮咸鸭蛋中的硒含量进行了测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

双道原子荧光光度计: AFS - 930 型, 北京吉天仪器有限公司;

硒空心阴极灯: 北京有色金属研究总院;

硒标准贮备液 [ GBW(E)080215 ]: 100 μg/mL。使用时逐级稀释成浓度为 0.1 μg/mL 的硒标准工作溶液;

HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub>、HCl、混合酸 [ HNO<sub>3</sub> - HClO<sub>4</sub> (4:

1) ]、硼氢化钠、氢氧化钠: 优级纯;

铁氰化钾溶液: 100 g/L;

硼氢化钠溶液: 2 g/(100 mL);

所用其它试剂均为分析纯;

实验用水为蒸馏水。

### 1.2 方法原理

试样经酸加热消化后, 在酸性介质中, 将试样中的 6 价硒还原成 4 价硒, 用硼氢化钠作还原剂, 将 4 价硒还原成硒化氢 (H<sub>2</sub>Se), 由载气带入原子化器中进行原子化, 在硒空心阴极灯的照射下, 基态原子被激发至高能态, 当激发态的电子返回基态时, 发射出特征波长的荧光, 在一定的浓度范围内, 其荧光强度与硒含量成正比。

### 1.3 仪器工作条件

负高压: 300 V; 灯电流: 80 mA; 载气流速: 400 mL/min; 屏蔽气流速: 800 mL/min; 原子化器高度: 8 mm; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 读数时间: 10 s; 延迟时间: 1 s。

### 1.4 标准溶液配制

吸取 Se 标准工作溶液液: 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mL 分别置于一系列干燥的 100 mL 容量瓶中, 用 5% 盐酸溶液稀释至刻度, 摆匀, 使之成为硒含量为 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 μg/L 的溶液。因为 AFS - 930 双道原子荧光光度计具有自动进样稀释功能, 故只需要在标准配制中设置好浓度值, 由仪器对硒标准工作溶液进行自动稀释即可。

### 1.5 咸鸭蛋中硒的前处理及测定

将咸鸭蛋磕破后放入干净的小瓷碗中, 搅匀, 直接在已称重的 100 mL 三角瓶中称取样品 0.5 ~ 2.0 g, 分别加入 10.0 mL 混合酸, 盖上表面皿, 放置过夜。次日, 将放有样品的上述三角瓶置于电热板上缓慢升温、消煮, 待有机质消解, 试样变为清亮无色并产生白色浓烟时, 再继续加热至剩余体积为 2 mL 左右, 切不可蒸干。冷却, 再加 6 mol/L 的盐酸 5 mL, 重复上述消解过程、加热至完全将 6 价硒还原为 4 价硒。冷却, 移至定容至 100 mL 容量瓶中。同时做空白试验。

吸取 10 mL 试样消化液于 15 mL 离心管中, 加浓盐酸 2 mL, 铁氰化钾溶液 1 mL, 混匀待测。

调好仪器的各种测试条件及光源后, 输入试样编号、试样质量、稀释体积即测定结果浓度单位等相关参数, 启动点火键, 预热 20 min 左右后对硒标准工作溶液进行测定, 并自动绘制标准曲线。接着转入试样空白测定和试样的依次测定, 测定完毕后打印出标准曲线图和测定结果报告。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸度的选择

在其它条件一定的情况下, 改变载流盐酸溶液的浓度, 测定相应的荧光强度。当盐酸的体积分数 10% 时, 荧光强度值最高, 即此时的检测灵敏度最高, 故载流盐酸溶液的体积分数确定为 10%。

### 2.2 硼氢化钠溶液的浓度

在其它条件不变的情况下, 改变硼氢化钠溶

液的浓度,测定相应的荧光强度。通过比较发现,当硼氢化钠溶液的浓度为2 g/(100 mL)时,荧光强度值最高,因此为保证测定结果的准确性,将硼氢化钠溶液的浓度确定为2%。

### 2.3 硒的转化与保护

在对样品进行消解时温度不宜过高,否则将会引起待测硒元素的损失。同时为充分保证将6价硒转化为4价硒可在标准工作溶液和样品消解液中加入5%硫脲-5%抗坏血酸溶液定容,使得测定结果更能反映试样中的硒含量状况。

### 2.4 标准工作曲线与检出限

由于AFS-930双道原子荧光光度计具有自动进样稀释功能,以硒的浓度( $c$ )为横坐标,以荧光强度( $I$ )为纵坐标进行线性回归,得到线性回归方程: $I = 34.0526c - 3.9067$ ,相关系数为0.9998,线性范围为0~400  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在相同的仪器工作条件下,对空白样品进行11次平行测定,计算测定结果的标准偏差为0.65%。以3倍的标准偏差除以斜率,求得检出限为0.06  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

### 2.5 样品测定

取5份不同的咸鸭蛋样品,按照1.5的步骤要求处理并测定试样中的硒含量,测定结果列于表1。

表1 试样中的硒含量

样品编号	样重/g	荧光值	浓度( $c - c_0$ )/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	硒含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	2.0158	221.88	6.630	0.33
2	2.0220	153.34	4.168	0.23
3	2.0053	175.67	5.274	0.26
4	2.0100	194.28	5.820	0.29
5	2.0206	165.27	4.968	0.26

试样中的硒含量 $X$ 按下式计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中; $X$ —试样中硒的含量, $\text{mg}/\text{kg}$ ;

$c$ —试样消化液的测定浓度, $\text{ng}/\text{mL}$ ;

$c_0$ —试样空白消化液的测定浓度, $\text{ng}/\text{mL}$ ;

$V$ —试样消化液定容体积, $\text{mL}$ ;

$m$ —试样质量, $\text{g}$ 。

由测定结果可以看出,5个咸鸭蛋样品的硒含量均符合国家标准GB19050-2003中对硒含量的要求。

### 2.6 精密度和准确度

对2.5中的5份不同的咸鸭蛋样品经消解后的样液,进行6次平行测定,测定结果列于表2。从表2可知,本方法测定结果的相对标准偏差低于5.0%,表明本法的精密度较高。

表2 精密度试验结果

样品编号	硒含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	RSD/%
1	0.33	0.34	0.33	0.32	0.32	0.35	0.33	3.6
2	0.23	0.22	0.23	0.24	0.22	0.24	0.23	3.9
3	0.26	0.25	0.27	0.24	0.27	0.27	0.26	5.0
4	0.29	0.27	0.26	0.27	0.26	0.27	0.27	4.1
5	0.26	0.24	0.25	0.25	0.27	0.24	0.25	4.8

对表2中的样品溶液分别加入1.000、2.000、3.000、4.000、5.000  $\mu\text{g}/\text{L}$ 等5个不同浓度的硒标准溶液进行加标回收试验,计算回收率,结果列于表3。由表3可知,加标回收率为94.8%~107.0%,表明本方法的准确度较高。

表3 加标回收试验结果

样品编号	本底值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	加标值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%
1	6.630	1.000	7.700	107.0
2	4.168	2.000	6.152	99.2
3	5.274	3.000	8.224	98.3
4	5.820	4.000	9.924	102.6
5	4.968	5.000	9.708	94.8

### 3 结论

氢化物-原子荧光光谱法测定高邮咸鸭蛋中的硒,操作过程自动化程度较高,受人为因素的影响少,测定结果的精密度和准确度较高,适合于高邮咸鸭蛋中硒的测定。

### 参考文献

- 陈魁. 应用概率统计[M]. 清华大学出版社,2000:78~86.
- GB 19050-2003 原产地域产品 高邮咸鸭蛋[S].
- GB/T 5009.93-2003 食品中硒的测定[S].

2007年2月1日起科技开发用品进口免税

自2007年2月1日起,《科技开发用品免征进口税收暂行规定》开始施行。财政部、海关总署、国家税务总局在《规定》中指出,有关科学研究、技术开发机构在2010年12月31日前,在合理数量范围内进口国内不能生产或者性能不能满足需要的科技开发用品,免征进口关税和进口环节增值税、

消费税。这些免税进口的科技开发用品包括分析、测量、检查、计量、观测、发生信号的仪器、仪表及其附件;实验室设备(不包括中试设备);计算机工作站、中型、大型计算机;各种载体形式的图书、报刊、讲稿、计算机软件;实验用材料;医疗检测、分析仪器及其附件等。  
(莉)