

流动注射原子吸收光谱法 测定大百合中的微量硒

王元忠 刘鸿高^a 沙本才^a

(云南大学中草药生物资源研究所昆明国家高新区云百草实验室 昆明市 650091)

^a(云南农业大学农学与生物技术学院 昆明市北郊黑龙塘 650201)

摘 要 探讨了流动注射氢化物发生-原子吸收光谱法测定微量硒时的最佳条件, 建立了大百合 (*Cardiocrinum giganteum* Massee) 中微量硒的流动注射氢化物发生-原子吸收光谱分析方法。本法操作简便、快速, 灵敏度高, 测定硒的线性范围为 $0\text{--}50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对标准偏差小于 3%, 加标回收率为 96%—105%。应用于大百合样品中微量硒的测定, 获得满意结果。

关键词 流动注射氢化物发生-原子吸收光谱法, 大百合, 硒。

中图分类号: O 657. 31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)04-0677-03

1 前言

大百合 [*Cardiocrinum giganteum* (Wall) Makino], 隶属百合科 (*Liliaceae*), 百合族 (*Lilieae*), 大百合属 [*Cardiocrinum* (Endl) Lindl]^[1], 为东亚区(包括西亚的东喜马拉雅地区)特有。在云南分布于 1300—3500m 的林缘、草地、疏林中。大百合花茎粗壮, 硬度大, 作为普通的小型鲜切花也许不太符合东方人的审美观, 但是如将其盆栽摆设于公共场所, 可以很好地烘托出热闹喜庆的节日气氛; 其大型花序用于大型花篮的制作, 也非常壮观; 若用于园林内庭台楼阁、池塘水榭旁的点缀, 观赏效果远胜其他百合。大百合的鳞茎富含淀粉和多种营养成分, 可食用。在云南民间常以其鳞茎或蒴果作为药用, 如中药百合七即为大百合的鳞茎, 果实则被作为中药马兜铃的代用品, 具有清肺、平喘、止咳的功效, 用于治疗咳嗽、气喘、肺结核咯血等症^[2]。

硒是人体必须的微量元素, 具有防癌抗癌作用, 但过量摄入又会对人体造成毒害。随着人们健康意识和需求的增强, 目前, 不少种类的富硒保健品和富硒食品涌入市场, 因此, 这些保健品和食品中硒的检测具有很重要的意义。由于硒是一种易挥发性元素, 硒的测定大多采用荧光法、分光光度法、石墨炉原子吸收法和氢化物发生-原子吸收法^[3-8]。石墨炉法灵敏度虽高, 但存在严重的基体干扰, 且易挥发损失, 常需要加入适当的基体改进剂以提高硒的灰化温度, 消除基体干扰。而普通氢化物发生法, 在进样速度和进样体积上容易带来误差, 并且操作繁琐。采用流动注射氢化物发生-原子吸收法测硒, 不仅可减少干扰, 而且操作简便、快速, 自动化程度高。流动注射氢化物发生法测定植物和菌类中硒的报道不多, 本文建立了微量硒的流动注射氢化物发生-原子吸收光谱测定方法, 并应用于大百合中硒的测定, 结果满意。

云南省科技攻关项目(2006NG19)资助

联系人, 电话: (0871) 5220502(办); 手机: (0) 13888469576; E-mail: ynshbc@yahoo.com

作者简介: 王元忠(1981—), 男, 云南省兰坪人, 助理研究员, 主要从事植物化学分析及食用菌开发研究。

收稿日期: 2008-03-06; 接受日期: 2008-03-25

2 实验部分

2.1 样品

实验样品大百合采自云南贡山县茨开镇丹珠箐海拔 2330 余米处针阔混交林下,引种在云南农业大学种质资源基地。

2.2 仪器与试剂

AA-6800 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司);WHG-102A 2 型流动注射氢化物发生器(北京瀚时制作所);国产 Se 空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

仪器工作条件:波长 196.00nm,光谱通带 0.5nm,灯电流 10mA,电热原子化器加热电压 80V,载气流量(氙气)240mL·min⁻¹,载液为 1% 的盐酸溶液。

Se 标准储备溶液:采用国家标准物质中心提供的 Se 标准溶液。

0.5% 硼氢化钠溶液:称取 1.0g 硼氢化钠,0.5g 氢氧化钠于 250mL 塑料瓶中,加水 200mL 溶解,室温下可稳定一周。

Se 标准工作溶液:临用时将 Se 标准储备液稀释成 1μg·mL⁻¹。盐酸、氢氧化钠为分析纯。

实验用水为去离子水,其他试剂为分析纯。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理

准确称取 1.000—2.000g 经磨碎、全部通过 100 目筛后的大百合样品于 100mL 三角烧瓶中,加入 20mL 浓硝酸和 3mL 浓硫酸,置电热板上低温加热消化至剩余酸约 5mL,取下冷却后,加入 2mL 浓高氯酸继续加热消化至冒高氯酸白烟,试样溶液清亮无色,取下冷却后,加入 5mL 浓盐酸,放置约 30min,使 6 价 Se 还原为 4 价 Se,转入 25mL 比色管中,定容至刻度。

2.3.2 样品测定

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,调节电热原子化器加热电压为 80V,预热 30min 左右,将还原剂、试样、载液吸管分别置于相应的溶液中,用空白样品调整仪器基线零点。测定时,按下氢化物发生器启动键,仪器自动吸入还原剂、试样、载液三种溶液,超过设定的吸满时间后发出哨音,哨音停止后,载液(携带试样溶液)和硼氢化钠开始按调节的速率稳流流动,两种溶液混合后发生反应,生成的气体(氢和氢化物)和废液被进入的载气一同带入气液分离管,分离后的混合气体进入电热石英管原子化器,氢化物被原子化,废液溢流排出,仪器记录吸光度读数,由校准曲线计算样品中 Se 的含量。

3 结果与讨论

3.1 原子化器温度的选择

电热石英管原子化器的温度过低影响氢化物的原子化效率,温度过高则使气体过度膨胀,稀释了氢化物,均使吸光度降低,影响测定结果。实验证明,电压低于 70V 或高于 100V 吸收值均明显降低,电压为 70—100V 时,Se 的原子化温度达到最佳状态。本实验选择电热石英管原子化器的加热电压为 80V。

3.2 载气流量对测定的影响

载气流量的影响一般是随流速的增大而信号增大,逐渐形成光谱信号。载气流量太小,不能迅速将氢化 Se 气体带入电热石英管原子化器中,导致吸光度低,出峰时间延长;如果载气流量过大,

产生的氢化 Se 被稀释过多, 同时使基态 Se 原子在原子化器中停留时间过短, 致使灵敏度下降。以 $20\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Se 标准溶液测定, 结果表明, 实验选择载气流量为 $240\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 为最佳。

3.3 还原剂浓度对测定的影响

硼氢化钠的用量不足 Se 还原不完全, 灵敏度下降; 用量过大则产生大量氢气, 稀释 Se 原子蒸气, 灵敏度也会下降。以 $20\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Se 标准溶液与不同浓度的还原剂反应的测试结果表明, 还原剂浓度在 0.4%—0.6% 时, 吸光度最大且稳定。本方法中还原剂浓度为 0.5%。

3.4 校准曲线的绘制

配制一系列不同浓度的 Se 标准溶液, 按实验方法进行测定。结果表明, Se 的用量在 0—50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, Se 的浓度 C 与吸光率 A 呈良好的线性关系, 其线性回归方程为: $A = 0.0182 + 0.0016C$, 相关系数 $r = 0.9998$ ($n = 6$), 标准偏差 $SD = 0.0014$ 。

3.5 样品测试结果分析

实验测得大百合中 Se 含量为 $0.624\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其相对标准偏差为 2.17%, 方法的检出限为 $0.033\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品的回收率在 96%—105% 之间, 具有良好的准确度和精密度。与其他药用植物对比结果显示, 大百合中 Se 含量略高。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第十四卷[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 157.
- [2] 刘润民. 大百合果实中的异海松烷型二萜化合物[J]. 云南植物研究, 1984, 6(2): 219.
- [3] 潘娟英, 陈恒武, 王志伟. 铈作为基体改进剂石墨炉原子吸收法测定废水中的硒[J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(3): 111.
- [4] 李海涛, 鲁丹. 石墨炉原子吸收法测定人发中硒[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 397.
- [5] 王锋, 李玉环, 刘群. 萃取火焰原子吸收法测定高粱种皮中的硒[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(3): 485.
- [6] 杨莉莉, 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.
- [7] 段敏, 王波. HG-AFS 法测定甲鱼肉中硒[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1358.
- [8] 王新平. 火焰原子吸收光谱法测定中草药剑花中的 8 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(2): 293.

Determination of Selenium in *Cardiocrinum Giganteum* by Flow Injection Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry

WANG Yuan-Zhong^a LU Hong-Gao^a SHA Ben-Cai^a

(Laboratory of Yunnan Herbal Biotechnology in Kunming Hi-Tech Industrial Development Zone,

Institute of Herbariologic Resources Yunnan University, Kunming 650091, P. R. China)

^a(Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, P. R. China)

Abstract The experimental conditions and effect factors for determination of selenium by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry were discussed and selenium in *cardiocrinum giganteum* was determined. The linear range for selenium is 0—50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The relative standard deviation is less than 3% and the recovery is 96%—105%. This method is simple, rapid and has been applied to the determination of selenium in *cardiocrinum giganteum* with satisfactory results.

Key words Flow Injection-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry, *Cardiocrinum Giganteum*, Selenium.