

微波消解—原子荧光光谱法

测定破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中硒含量

杨晶 张艳华 杨恒 李莹 (天津市康婷生物工程集团有限公司, 天津 300385)

摘要: 建立了测定破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒的方法。采用微波消解前处理方法将样品中的有机硒转化为无机硒, 用原子荧光光谱法测定总硒。采用乙醇沉淀法分离无机硒。总硒与无机硒之差为有机硒含量。元素硒在 0~15 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内具有良好的线性关系, 方法检出限为 0.001mg/kg, 定量限为 0.003mg/kg。总硒加标回收率为 96.8%~98.5%, 精密密度为 2.8%~3.4%。无机硒加标回收率为 95.9%~99.4%, 精密密度为 1.3%~2.6%。该方法简单、准确, 可用于破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中硒含量的测定。

关键词: 微波消解; 原子荧光光谱法; 总硒; 有机硒

硒是人体必需的微量元素之一, 具有提高人体免疫力、预防多种疾病等生理功能。天然食品中硒含量较低, 很难满足人体正常生理需要, 近年来富硒食品备受人们关注。根据硒的存在形式, 富硒食品中含有无机硒和有机硒, 无机硒毒性较大, 中毒量与需要量范围小, 使用量需要严格控制。与无机硒相比, 有机硒具有更易被基体吸收利用, 安全性更高的特点。食品中无机硒含量测定的常用方法有原子荧光光谱法、荧光分光光度法、原子吸收光谱法、比色法等, 荧光分光光度法所用试剂有致癌性, 原子吸收光谱法基体干扰严重, 比色法灵敏度低, 原子荧光光谱法具有灵敏度高、基体干扰小、线性范围光等优点, 近年来被广泛应用, 本文采用微波消解—原子荧光光谱法测定破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒、无机硒含量, 通过差减法计算有机硒含量, 为硒含量的研究提供了检测依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

原子荧光光谱仪 (AFS-9700, 北京海光仪器有限公司); 超高压微波消解仪 (MARS6, 美国 CEM)。水中硒标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量院); 硝酸 (UP 级, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 过氧化氢 (GR 级, 天津市科密欧科技有限公司); 盐酸 (GR 级, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇 (GR 级, 国药集团化学试剂有限公司); 硼氢化钾 (原子荧光专用, 天津南开允公合成技术有限公司); 氢氧化钾 (GR 级, 国药集团化学试剂有限公司); 实验室用水为超纯水 (密理博公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

总硒含量测定: 称取样品 0.2g 左右 (精确至 0.001g) 于消解罐中, 加 8mL 浓硝酸, 2mL 过氧化氢, 微波消解试样。

消解完毕后在石墨消解仪上 130 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至近干。再加 5mL 盐酸溶液 (6mol/L), 继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现, 冷却, 转移至 25mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀待测。同时做试剂空白试验。

无机硒含量测定: 称取样品 1.0g 左右 (精确至 0.001g) 于 50mL 烧杯中, 加入 25mL 无水乙醇, 置于磁力搅拌器搅拌 5min, 待样品充分混匀后, 静置过夜。将上清液用滤纸过滤, 并将滤液收集到干燥清洁的小烧杯中, 用超纯水定容至 100mL 容量瓶中, 取 2mL 作为试样液于消解罐中, 加 8mL 浓硝酸, 2mL 过氧化氢, 按总硒含量测定前处理方法对样品进行前处理。

1.2.2 仪器条件

①超高压微波消解仪器条件: 温度 190 $^{\circ}\text{C}$; 升温时间 20min; 恒温时间 15min; ② AFS 仪器条件: 负高压 300V; 灯电流 70mA; 原子化器高度 8mm; 读数时间 18s。

延迟时间 4.0s; 读数方式峰面积; 载气流量 400mL/min; 屏蔽气流量 1000mL/min; 载流: 5% (V:V) 盐酸; 还原剂: 20g/L 硼氢化钾碱溶液。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线、检出限和定量限

将 100 $\mu\text{g/mL}$ 硒标准溶液用体积分数为 5% 的盐酸进行逐级稀释, 浓度见表 1。仪器预热稳定后, 以体积分数为 5% 盐酸溶液为载流, 20g/L 硼氢化钾碱溶液为还原剂, 将硒标准系列溶液按照程序由自动进样装置进行标准曲线的测定, 以质量浓度为横坐标, 荧光强度为纵坐标, 制作标准曲线。线性方程为 $Y=148.634C+14.550$, 线性相关系数 0.9999, 线性关系良好。

对试剂空白进行 20 次测定, 把 3 倍试剂空白值标准偏差 (SD₂₀=1.016) 相对应的浓度, 折算到 (下转第 132 页)

表 1 样品中不同硒形态含量和比例

样品	总硒 /mg · kg ⁻¹	无机硒 /mg · kg ⁻¹	有机硒 /mg · kg ⁻¹	无机硒质量分数 /%	有机硒质量分数 /%
1	24.60	2.83	21.77	11.5	88.5
2	25.10	2.51	22.59	10.0	90.0
3	24.70	2.12	22.58	8.6	91.4

表 2 样品中总硒和无机硒加标回收和精密密度试验结果

样品	总硒					无机硒				
	含量 / μg	加标量 / μg	测定量 / μg	回收率 /%	RSD /%	含量 / μg	加标量 / μg	测定量 / μg	回收率 /%	RSD /%
80% 添加	6.28	5.00	11.05	98.0	3.4	0.628	0.500	1.100	97.5	1.7
100% 添加	6.15	6.00	11.76	96.8	3.1	0.615	0.600	1.165	95.9	2.6
120% 添加	6.02	7.50	13.32	98.5	2.8	0.602	0.750	1.344	99.4	1.3

3 结论

采用 ICP-MS 法同时测定芦根中的 16 种金属元素含量。结果表明：各产地的芦根中的 Pb、Cd、As、Hg、Cu 含量均在限度范围内，江苏芦根样品中 Hg、As 污染程度要小于其他非道地产区，其中江苏 2 号样品未检出汞，Pb、Cd 元素含量与其地区持平，Cu 含量较其他地区高，有毒元素 Sb 和 Tl 含量较其他产区要低；10 批芦根中都含有丰富的 Ti、Mn、Ni、Zn 等金属微量元素，江苏产区 1 号、2 号样品 Zn 含量高于其他产区。同时 7 号非道地产区的芦根样品 Zn 含量也较高。各产地芦根中的 Zn、Ni、Se 元素都在限度范围内，Mn 元素含量都较高，最高 21.1mg/kg，最低 4.2mg/kg，机体可耐受 Mn 的浓度为 2.0mg/kg，芦根中 Mn 元素含量已超标。江苏 3 个样品中 Mn 含量比其他产区

高一些。10 批芦根中均未检出 Se。该方法简便、准确、快速，可为进一步控制芦根的质量提供依据，为芦根资源的开发提供参考。

参考文献：

- [1] 陈灵然, 李萍莉. 常用中草药芦根、竹叶、寒水石 [J]. 中兽医医药杂志, 2000(1):46.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006:3078.
- [3] 沈蔚, 任晓婷, 张建等. 芦根多糖的提取及其抗氧化活性的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(5):1078-1080.
- [4] 帅琴. 高效液相色谱-等离子体光谱/质谱联用技术研究及其在痕量分析中的应用 [D]. 武汉: 武汉大学, 2000.

(上接第 128 页) 前处理过程, 得到方法检出限, 以 3 倍检出限计算定量限。当取样量 0.5g, 定容体积为 25mL, 方法的检出限为 0.001mg/kg, 定量限为 0.003mg/kg。

2.2 样品测定

对 3 批次破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊样品进行总硒、无机硒含量测定, 并用差减法计算有机硒含量, 测定结果见表 1。结果表明样品中的硒主要以有机硒形式存在, 易被基体吸收利用。

2.3 准确度和精密密度

根据样品中硒含量测定结果, 对样品进行 80%、100%、120% 三个水平添加回收试验, 每个水平加标回收测定 6 份试样, 测定方法精密密度, 检测结果见表 2。总硒加标回收率为 96.8%~98.5%, 精密密度为 2.8%~3.4%。无机硒加标回收率为 95.9%~99.4%, 精密密度为 1.3%~2.6%。说明该测定方法准确性和精密密度较好。

3 结论

建立了测定破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒的方法, 该方法操作简单、重复性好、准确性高, 为破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒含量测定提供参考。

参考文献：

- [1] 卢岚, 鲁兵, 王春娥. 保健食品中有机硒和无机硒的分析探讨 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(4):767-768.
- [2] 戴舒春, 周华生, 成恒嵩. 硒化卡拉胶中有机硒比率的测定 [J]. 中国食品添加剂, 2014, 7:188-190.
- [3] 刘恒, 马盼, 王浩东, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒杂粮中的有机硒和无机硒 [J]. 食品科学, 2014, 35(10):170-173.

作者简介：

杨晶 (1986-), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为光谱检测分析。

(上接第 129 页) 极板电导率, 而另一方面取决于炭材料添加剂种类。经过试验表明炭材料表面积越高, 电池性能越优。但是负极电位却达不到析氢电位要求。一般来说, 电池在 HRPS₀C 工况下的循环性能改善状况, 不是所有负极电位的炭材料添加剂都可以把控的^[5]。

5 电容炭电极片的使用

超级电容器及铅酸电池组成微型石墨烯超级电容, 简称超级电池。其优势在于通过并联的方式, 节省电池制作成本, 形成简单电路。其中电容炭电极具有大功率特性, 为了保护铅负极, 充放电及脉冲放电性能需在大功率的环境下进行, 大部分电流会来自于电容炭电极或被其吸收, 减弱大功率电流密度, 流向铅负极电流形成分流效应, 进而降低伤害力度^[6]。

6 结论

综上所述, 应用炭材料于铅酸电池正负极, 所形成的铅酸电池可广泛使用在新能源汽车、风光发电储能等新能源领域, 在未来应采用新兴技术, 改善充放电性能, 打造

成绿色能源, 降低污染, 拓宽其在交通、军工等领域的应用, 使铅酸蓄电池在未来有更为宽广的发展空间。

参考文献：

- [1] 朱忠军, 杨乔, 陈昱, 耿立东. 可持续发展条件下的铅酸电池回收利用 [J]. 科技创新导报, 2013(23).
- [2] 杨银生. 铅酸电池回收管理是治理铅污染的重要环节 [J]. 经营管理者, 2012(22).
- [3] 任晴晴, 蔡晓祥, 马永泉, 沈浩宇, 刘孝伟, 伊廷锋. 碳纤维正极添加剂对调控铅酸蓄电池性能的影响 [J]. 蓄电池, 2014(01).
- [4] 张静, 徐坤. 铅酸蓄电池正极板添加剂的研究进展 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009(S1).
- [5] 范娜, 孔德龙, 李现红, 等. 石墨烯对调控式铅酸蓄电池循环性能的影响研究 [J]. 蓄电池, 2015(5):201-205.
- [6] 高军, 蔡跃宗, 陈学能, 等. 炭黑与石墨混合炭材料对铅酸蓄电池负极性能的影响 [J]. 蓄电池, 2014(2):64-67.