

枸杞和枸杞酒中硒含量测定不同前处理方法的比较研究

李威¹, 贺雪丹², 梅灿辉^{3*}

(1. 广东食品药品职业学院, 广东广州 510520; 2. 北京理工大学珠海学院, 广东珠海 519088; 3. 珠海市质量计量监督检测所, 广东珠海 519002)

摘要 [目的]研究食物中硒元素的准确测定方法。[方法]对枸杞和枸杞酒中微量硒的测定过程中,不同前处理方法对测定结果的影响进行分析。[结果]研究表明,消解酸及消解方法的选择对枸杞和枸杞酒中硒含量的测定结果无显著差异($P > 0.05$)。综合考虑试验条件,食物中微量硒的测定中最适合的前处理方法是硝酸-过氧化氢为消解液的微波消解法。[结论]研究可为食物中微量硒的准确测定提供参考依据。

关键词 硒;枸杞;枸杞酒;前处理

中图分类号 S609.9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)23-07988-02

Comparative Study on Selenium in Wolfberry and Wolfberry Wine by Different Pre-treatment

LI Wei, MEI Can-hui et al (Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou, Guangdong 510520; Zhuhai Supervision Testing Institute of Quality and Metrology, Zhuhai, Guangdong 519002)

Abstract [Objective] To study accurate determination method for selenium in food. [Method] In the determination process of selenium in wolfberry and wolfberry wine, effects of different pre-treatment methods on determination results were analyzed. [Result] The study showed that selection of digestion acid and digestion method had no significant differences on determination results of selenium ($P > 0.05$). The most appropriate method of pre-treatment is $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ microwave. [Conclusion] The study can provide reference basis for accurate determination of selenium in foods.

Key words Selenium; Wolfberry; Wolfberry wine; Pre-treatment

微量硒是人和动物以及部分植物必需的微量元素,是红细胞谷胱甘肽过氧化物酶的组成部分,主要参与了酶的合成,保护细胞膜的结构和功能免受过度氧化损伤^[1]。

当前保健品发展的方向也包含了开发和研制富集硒的功能性食品。枸杞是一个易得的草本植物,而且食用简单,含硒量也较高,是人们获得硒的重要来源。富硒枸杞及富硒枸杞酒的硒含量测定备受人们的关注,也成为当今科研工作的热点话题。因此,研究食物中硒元素的准确测定方法,具有重要的现实意义。

1 材料与方法**1.1 材料**

1.1.1 样品。该试验所用的样品材料是宁夏枸杞(康美药业股份有限公司)和叶老根枸杞酒(珠海青龙酒业有限公司)。

1.1.2 主要试剂。除特殊说明外,该试验所用试剂均为优级纯或分析纯,试验用水为去离子水。硝酸(HNO_3)、高氯酸(HClO_4)、过氧化氢(H_2O_2)、盐酸(HCl)、铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$,均来源于广州化学试剂厂。

铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液(100 g/L)的配制:准确称取10.00 g 铁氰化钾,用二级水定容至100 ml,混匀备用;硒标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$):国家有色金属及电子材料分析测试中心制;混合酸1的配制:5 ml 硝酸(HNO_3) + 1 ml 高氯酸(HClO_4);混合酸2的配制:5 ml 硝酸(HNO_3) + 1 ml 过氧化氢(H_2O_2);盐酸1 + 1(6 mol/L)的配制:浓盐酸(HCl)与二级水等比例混合即可。

还原剂为0.5%的氢氧化钠和1.2%的硼氢化钾。氢氧

化钠(NaOH)、硼氢化钾(KBH_4),均来源于广州化学试剂厂。

1.1.3 主要仪器。MARS微波消解仪,美国培安公司;超纯水装置,艾科浦;EH20A型不锈钢数显电热板,北京莱伯泰科仪器有限公司;水浴锅,上海宜昌仪器沙筛厂;电子天平,赛多利斯科学仪器北京有限公司;移液枪,Dargon-lab;AFS-930原子荧光光度计,北京吉大天鹅仪器有限公司;硒空心阴极灯,北京有色金属研究总院。

1.2 硒含量测定的2种前处理方法

1.2.1 枸杞和枸杞酒的湿法消解。称取2份1.00 g左右枸杞样品分别放在已标号的50 ml三角瓶内,加12 ml混合酸,盖上小漏斗冷消化过夜。次日于电热板上低温加热,并及时补加混酸。当溶液变为清亮无色并伴有白烟时,再继续加热至剩余体积2 ml左右,切不可蒸干,冷却,再加5 ml 6 mol/L盐酸,继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现,以完全将六价硒还原成四价硒。冷却,转移用水定容于25 ml容量瓶中。吸取10 ml样品消化液于25 ml比色管中,加浓盐酸2 ml,铁氰化钾溶液1 ml,混匀待测(原子荧光法)。同时做空白试验。

称取2份10.00 g左右枸杞酒样品分别放在已标号的150 ml三角瓶内,加12 ml混合酸,盖上小漏斗冷消化过夜。次日于电热板上低温加热,并及时补加混酸。当溶液变为清亮无色并伴有白烟时,再继续加热至剩余体积2 ml左右,切不可蒸干,冷却,再加5 ml 6 mol/L盐酸,继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现,以完全将六价硒还原成四价硒。冷却,转移用水定容于25 ml容量瓶中。吸取10 ml样品消化液于25 ml比色管中,加浓盐酸2 ml,铁氰化钾溶液1 ml,混匀待测(原子荧光法)^[2]。同时做空白试验。

1.2.2 枸杞和枸杞酒的微波消解。称取2份1.00 g左右枸杞于高压微波消解罐中,分别加入硝酸5 ml和双氧水1 ml,

作者简介 李威(1984-),男,河南开封人,硕士,从事功能食品的开发研究。*通讯作者。

收稿日期 2014-07-10

摇匀,盖好内盖,旋紧外套,置微波消解仪中,按图 1 的消解程序进行微波消解;消解程序完成后,取出高压微波消解罐,放冷,消化液于电热板上低温加热。当溶液变为清亮无色并伴有白烟时,再继续加热至剩余体积 2 ml 左右,切不可蒸干。冷却,再加 5 ml 6 mol/L 盐酸,继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现,以完全将六价硒还原成四价硒。冷却,转移用水定容至 25 ml 容量瓶中。吸取 10 ml 样品消化液于 25 ml 比色管中,加浓盐酸 2 ml,铁氰化钾溶液 1 ml,混匀待测(原子荧光法)。同时做空白试验。

称取 2 份 10.00 g 左右枸杞酒样品于高压微波消解罐中,置于 90 °C 的水浴锅中蒸发至剩下 2 ml 左右,分别加入硝酸 5 ml 和双氧水 1 ml,摇匀,盖好内盖,旋紧外套;置微波消解仪中,按图 1 的消解程序进行微波消解;消解程序完成后,取出高压微波消解罐,放冷,消化液于电热板上低温加热,并及时补加混酸。当溶液变为清亮无色并伴有白烟时,再继续加热至剩余体积 2 ml 左右,切不可蒸干。冷却,再加 5 ml 6 mol/L 盐酸,继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现,以完全将六价硒还原成四价硒。冷却,转移用水定容至 25 ml 容量瓶中。吸取 10 ml 样品消化液于 25 ml 比色管中,加浓盐酸 2 ml,铁氰化钾溶液 1 ml,混匀待测(原子荧光法)。同时做空白试验^[3-5]。

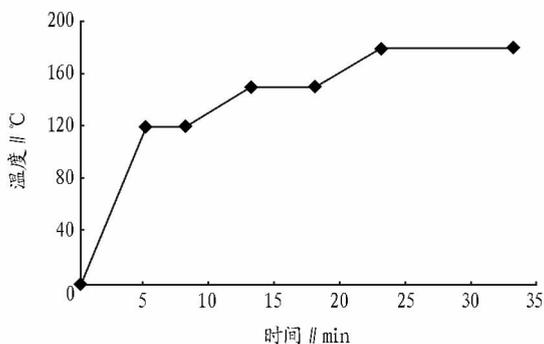


图 1 微波消解程序升温过程

2 结果与分析

2.1 2 种不同混合酸消解的枸杞样品硒含量测定结果对比分析 对于食品样品的处理,多采用混合酸 1 或混合酸 2 消解液的消解法等进行前处理,因此,通过试验对比这 2 种不同混合酸进行选择。称取 2 份 1.00 g 左右的枸杞样品,加入不同的混合酸消解后进行测定,试验数据见表 1。

表 1 2 种不同混合酸消解的枸杞样品硒含量测定结果对比

处理方法	样品硒含量// $\mu\text{g}/\text{kg}$		测定结果平 均值// $\mu\text{g}/\text{kg}$	相对标准 偏差//%
	重复 1	重复 2		
硝酸-过氧化氢	6.01	6.30	6.16	3.33
硝酸-高氯酸	6.14	6.26	6.15	1.63

由表 1 可知,对于测定硒元素而言,2 种消解液的前处理所得的相对标准偏差均小于 10%,故此测量仪器的重复性是满足要求的。用 SPSS 软件对试验测定数据进行单因素方差分析可知,用硝酸-过氧化氢和硝酸-高氯酸做消解液处理

样品并无显著性差异($P=0.66>0.05$),即用硝酸-过氧化氢和硝酸-高氯酸做消解都可以。

2.2 湿法消解和微波消解的样品硒含量测定结果对比分析 对于食品样品的处理,常采用湿法消解法和微波消解法等进行前处理。因此,通过试验对比这 2 种前处理方法进行选择。称取 2 份 1.00 g 左右的枸杞样品和 2 份 10.00 g 左右的枸杞酒样品,加入硝酸-过氧化氢的消解液进行处理后上机测定。试验数据见表 2。

由表 2 数据可知,对于硒元素处理而言,2 种样品的湿法消解和微波消解前处理方法所得的 RSD 均小于 10%,故此测量仪器的重复性是满足要求的。用 SPSS 软件对测定的数据进行双因素方差分析可得,湿法消解和微波消解并无显著性差异($P=0.14>0.05$),也就是说,消解方法的选择,湿法消解和微波消解都可以。

表 2 湿法消解和微波消解的样品硒含量测定结果对比

处理方法	样品硒含量// $\mu\text{g}/\text{kg}$		测定结果平 均值// $\mu\text{g}/\text{kg}$	相对标准 偏差//%
	重复 1	重复 2		
湿法消解(枸杞)	6.01	6.30	6.16	3.42
微波消解(枸杞)	7.00	6.18	6.64	8.79
湿法消解(枸杞酒)	0.50	0.58	0.54	9.86
微波消解(枸杞酒)	0.46	0.48	0.47	3.01

3 结论

对于枸杞和枸杞酒样品硒元素的测定,常见的前处理方法有干法消化、湿法消解以及微波消解法。干法消化虽能处理较大的样品量,但是费时,并且硒具有挥发性,易造成硒的损失,故该研究没有进行干法消解。

湿法消解采用强氧化剂敞口加热进行样品消解,而微波消解是利用微波的穿透性和激活能力,内加热密闭容器中的试剂和样品,利用微波辐射的“内加热”作用,能够加快消解的速度,最大限度地发挥酸的作用,同时减少干扰,从而提高效率,而且微波消解是在密闭容器中进行的,硒的损失少,空白低。从测定值也可以看出,虽然 2 种方法没有显著性差异,但湿法消解采用在电热板中加热锥形瓶使样品消解,耗时长、易引入污染,也耗费人力^[6-7]。

综合试验条件考虑,微量硒的测定中最适合的前处理方法是硝酸-过氧化氢为消解液的微波消解法。

参考文献

- [1] 邱建华,王秋泉,黄本立. 硒形态分析研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(9): 1692-1701.
- [2] 中国预防医科学院营养与食品所. GB/T 5009.93-2003 食品中硒的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [3] 谢华林,刘宏伟,张萍. 微波消解-原子荧光光谱法测定蘑菇中痕量硒的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(11): 108-110.
- [4] 刘军,陈建平. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定灵芝孢子粉中锗和硒[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 531-532.
- [5] 杨光圻,顾履珍. 微量元素硒的人体需要量和安全摄入量范围[J]. 生理科学进展, 1992(23): 184-186.
- [6] 邹大琼,詹志春. 测定硒过程中湿法分解样品时防止硒损失的研究[J]. 分析测试通报, 1992, 11(1): 75-78.
- [7] 于振花,荆淼,黄彦良,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定食品中硒的含量[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(10): 100-102.