

# 湿法消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定 动物性农产品中硒含量

廖小翠\*, 张 伟, 王斐英, 余志洪, 彭礼梅

(四川新一美生物科技有限公司, 绵阳 622650)

**摘要: 目的** 通过对消解条件、预还原方式、铁氰化钾屏蔽效果、硼氢化钾浓度、氢化反应酸度等反应条件的比较分析, 建立湿法消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定肉蛋奶等动物性农产品中硒含量的分析方法。

**方法** 牛奶、鸡蛋、猪肉、鱼肉样品经混合酸消解后, 加入 6 mol/L 的盐酸溶液低温预还原, 于氢化物原子荧光光谱仪上进行检测。**结果** 方法检出限为 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 线性相关系数为 1.0000, 样品加标回收率为 96.5%~104.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于 4%。**结论** 本方法具有良好的灵敏度、精密度和准确度, 可操作性强, 可实现快速准确的测定动物性农产品中硒含量。

**关键词:** 硒; 氢化物发生原子荧光光谱法; 补硒; 动物性农产品

## Determination of selenium content in animal agricultural products by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with wet digestion

LIAO Xiao-Cui\*, ZHANG Wei, WANG Fei-Ying, YU Zhi-Hong, PENG Li-Mei

(Sichuan Siyiml Biotechnology Co., Ltd, Mianyang 622650, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a wet digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) method for the determination of selenium content in meat, eggs, milk and other animal agricultural products by comparing and analyzing the digestion conditions, pre reduction methods, shielding effect of potassium ferricyanide, concentration of potassium borohydride and acidity of hydrogenation reaction. **Methods** The samples of milk, egg, pork and fish were digested with mixed acid, pre reduced at low temperature in 6 mol/L hydrochloric acid solution, and detected by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Results** The limit of detection was 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the linear correlation coefficient was 1.0000, and the recoveries were 96.5%–104.6%. The relative standard deviation (RSD) was less than 4%. **Conclusion** The method has good sensitivity, precision and accuracy and strong operability, and can realize rapid and accurate determination of selenium content in animal agricultural products.

**KEY WORDS:** selenium; hydride generation atomic fluorescence spectrometry; selenium supplement; animal agricultural products

\*通信作者: 廖小翠, 高级工程师, 主要研究方向为分析化学。E-mail: 77067287@qq.com

\*Corresponding author: LIAO Xiao-Cui, Senior Engineer, Sichuan Siyiml Biotechnology Co., Ltd, No.336 Huaxing Road, Anzhou Industrial Park, Mianyang 622650, China. E-mail: 77067287@qq.com

## 0 引言

硒是人和动物的必需微量元素之一<sup>[1]</sup>,与机体的抗氧化性能密切相关,能有效地提高人体免疫力,预防肿瘤和心血管疾病的发生<sup>[2-3]</sup>,降低人的患癌风险<sup>[4]</sup>,被誉为“生命的火种”、“抗癌之王”。中国72%的地区处于低硒或缺硒地带,特别是有东北至西南走向的低硒带,普通人群的膳食硒摄入量仅仅26~32 μg/d<sup>[5]</sup>,远低于中国营养学会推荐的标准值50~60 μg/d<sup>[6]</sup>,因此,补硒的必要性一目了然。以前,人们大多通过植物性富硒产品补硒,近年来通过富硒肉、蛋、奶等动物性农产品为人们提供硒营养需要,成为了最方便、安全、有效的方式。消费市场上各种各样的所谓“富硒”产品也琳琅满目,准确检测产品中硒的含量一方面可有效监管“富硒”产品的生产,保证品质;另一方面,也利于消费者科学地选择产品,建立起良好的市场秩序。关于植物性农产品中硒的检测方法报道很多,但是动物性农产品中硒的检测方法鲜有报道,因此,建立动物性农产品中硒含量的测定方法意义重大。

目前,硒的检测方法有氢化物原子荧光光谱法<sup>[7-12]</sup>、石墨炉原子吸收光谱法<sup>[13-14]</sup>、荧光分光光度法、质谱法<sup>[15-19]</sup>、X射线荧光光谱法<sup>[20]</sup>、中子活化法<sup>[21-22]</sup>等。荧光光度法方法烦琐且试剂具有毒性,色谱多与原子荧光或者质谱仪联用后用于硒的形态分析<sup>[23-28]</sup>,中子活化等设备昂贵,而湿法消解-氢化物发生原子荧光光谱法操作简单,检出限低,干扰少,设备结构不复杂,成为目前运用最广的方法。GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》中给出了详尽的硒检测方法,其第一法氢化物原子荧光光谱法是生产企业和检测机构最常采用的分析方法。但研究人员在长期实践工作中用该法进行动物性农产品硒含量检测时发现,消解温度、预还原方式、硼氢化钾浓度、铁氰化钾、以及氢化反应酸度会不同程度影响检测结果。本研究通过对这几种影响因素的分析,在食品安全国家标准的基础上建立了动物性农产品中硒的准确检测方法,为实现快速准确测定动物性农产品中硒含量提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 仪器设备

SK-乐析原子荧光分光光度计(北京金索坤技术开发有限公司);高性能空心阴极硒灯(北京有色金属研究总院);ME240E分析天平(瑞士梅特勒-托利多有限责任公司);UPR-II-10T超纯水仪(优普超纯科技有限公司);XHF-D高速离心分散器(宁波新芝生物科技股份有限公司);JYL-D020小型绞肉机(九阳股份有限公司);DS-3石墨低温电热板(常州普天仪器制造有限公司)。所用玻璃器皿均在

体积分数为20%的硝酸溶液中浸泡24 h以上,并用超纯水冲洗干净晾干备用。

#### 1.1.2 实验试剂

硝酸、盐酸(优级纯,西陇化工股份有限公司);高氯酸、氢氧化钾(优级纯)、硼氢化钾、铁氰化钾(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司);硒标准溶液(1000 μg/mL GSB 04-1751-2004,国家有色金属及电子材料分析检测中心);水质硒标准物质(8.96 μg/L GSB 07-3172-2014,生态环境部标准样品研究所);生物成分分析标准物质-鸡肉(GBW 10018,地球物理地球化学勘探研究所);实验用水均为GB/T 6682规定的一级水。

铁氰化钾溶液:100 g/L;硼氢化钾碱溶液:称取20 g硼氢化钾、5 g氢氧化钾于烧杯中,以超纯水溶解完全后定容至1000 mL;硒标准储备液:将硒标准溶液以超纯水稀释至200 μg/L。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 样品来源

鸡蛋样品由四川某客户提供,牛奶样品由贵州某客户提供,鱼肉样品由广东某客户提供,猪肉样品由湖南某客户提供。

### 1.2.2 样品预处理

鸡蛋样品:敲4个鸡蛋样品于300 mL烧杯中,用高速离心分散器均浆至完全混匀;牛奶样品:将所取牛奶样品用高速离心分散器均浆至样品完全混匀;肉类样品:去掉组织样品中的皮、脂肪、筋,用绞肉机切碎混匀。

### 1.2.3 样品消解与还原

称取鸡蛋和肉类1.0 g,牛奶5.0 g,精确至0.0001 g,于50 mL烧杯中,加入15 mL硝酸-高氯酸混合酸(9:1, V:V),盖上表面皿冷消化过夜。次日于电热板上消解至溶液清亮并伴有白烟时取下稍冷,补加5 mL硝酸,继续加热消解至溶液清亮无色,待液体体积约1.5 mL时取下冷却。加入6 mol/L的盐酸溶液5 mL,于100 °C低温电热板上煮沸1 min,取下静置0.5 h。定量转移至50 mL比色管中,加入2.5 mL浓盐酸、100 g/L的铁氰化钾溶液5 mL,以超纯水定容,混匀待测。同时做试剂空白实验。

### 1.2.4 标准曲线绘制

分别准确移取硒标准储备液0.00、1.00、3.00、5.00、8.00、10.00 mL于100 mL容量瓶中,依次加入10 mL浓盐酸、5 mL铁氰化钾溶液,以超纯水定容至刻度,混匀,此标准系列的质量浓度为:0.00、2.00、6.00、10.00、16.00、20.00 μg/L,在仪器最佳条件下进行测定,以浓度为横坐标,荧光值为纵坐标绘制标准曲线。曲线的线性相关系数 $r^2=1.0000$ ,回归方程为: $Y=99.116X+318.62$ 。

### 1.2.5 测定

#### (1)仪器工作条件

仪器经调试后确立最佳工作条件见表1。

## (2) 试样测定

以硼氢化钾碱溶液为还原剂, 在仪器最佳条件下, 将标准系列、空白溶液和试样溶液分别导入仪器, 测其荧光强度。以荧光值对浓度做标准曲线, 对样品进行定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验条件确定

#### 2.1.1 消解温度的选择

硒属于易挥发元素, 当消解温度过高则会导致硒挥发损失<sup>[29]</sup>, 消解温度过低又会导致样品消解时间太长甚至消解不够完全。本研究根据实际情况, 分别取水质硒标准溶液和硒标准储备液各 2.0 mL 分别于 120、160、200、250、300 °C 进行消解, 按照本研究描述方法进行处理上机, 结果见表 2。

结果表明, 消解温度在 120~300 °C 时, 硒的回收率在

95%~108% 之间, 即使在 250~300 °C 这个高于高氯酸沸点的温度进行消解, 回收率依然完全满足准确度要求。说明在高氯酸-硝酸的酸性环境中, 硒不容易挥发损失。由表 2 可以看出, 消解温度过低时, 消解时间太长, 耗时耗力。在处理样品的过程中发现, 消解温度过高时, 反应过于激烈, 样品容易出现爆沸和局部蒸干的现象。因此最终确定消解温度为 180~230 °C 之间, 保持样品处于微沸的状态, 当硝酸浓度较低时, 将消解温度降至 200 °C 左右, 避免反应过于激烈。

#### 2.1.2 表面皿加盖时间确定

几乎所有的文献和资料中都只提到消解过程中需要加盖表面皿, 但是并没有具体报道加盖表面皿的时间。本研究发现, 表面皿加盖的时间会严重影响消解效果, 若提前取下表面皿, 会导致混合酸挥发较快, 消解不完全, 见表 3。故从样品冷消化过夜开始直至样品完全消解完成, 才能将表面皿取下。

表 1 仪器工作参数  
Table 1 Instrument working parameters

工作参数	设定值	工作参数	设定值
负高压/V	315	屏蔽气流量/(mL/min)	800
灯电流/mA	80	延迟时间/s	15
原子化器高度/mm	8	进样方式	手动进样
载气流量/(mL/min)	600	测量方式	标准曲线法

表 2 不同消解温度测定结果  
Table 2 Determination results of different digestion temperatures

消解温度/°C	水质硒标准溶液			硒标准储备液		
	结果/( $\mu\text{g/L}$ )	耗时/d	回收率/%	结果/( $\mu\text{g/L}$ )	耗时/d	回收率/%
120	8.57	3	95.6	8.22	3	102.7
160	9.36	2	104.5	7.95	2	99.3
200	9.07	1.5	101.2	8.63	1.5	107.8
250	9.41	1	105.0	7.89	1	98.6
300	8.62	1	96.2	8.47	1	105.9

表 3 加盖表面皿时间与消解效果  
Table 3 Digestion effect and time of surface plate covering

表面皿加盖时间	消解过程全程盖表面皿	冒白烟时取下表面皿	冷消化过夜后取下表面皿
完成消解过程用时/h	$\geq 5$	3~4	2~3
消解效果	消解完全, 样品溶液清亮、透明、无色	样品清亮但有淡淡的黄绿色	样品消解不完全, 溶液出现淡褐色

## 2.1.3 还原条件的确定

原子荧光光谱法只能测定四价态的硒，而消解完全以后的硒均为六价硒，所以需要加入还原剂将六价硒预还原为四价硒。GB 5009.93—2017 中推荐的是加入 6 mol/L 的盐酸溶液 5 mL，加热至冒白烟后再取下冷却的方式进行预还原。表 4 为鸡蛋、猪肉、牛奶、鱼肉以及空白加标样品按照此常规方式预还原的检测结果，其测试结果精密度较差，回收率偏低。

造成表 4 的情况有几种可能，一是还原剂还原能力过强，高价态的硒被还原成了零价的单质硒，导致结果偏低；二是因为还原剂用量不够，六价硒未能完全还原成四价硒；三则可能是加入盐酸加热至冒白烟的还原方式不对，样品中的六价硒还原成四价硒以后又再次被氧化成六价硒；亦可能是加入盐酸溶液冒白烟时硒已经挥发损失。根据以上分析，本研究分别将鸡蛋、猪肉、牛奶、鱼肉、空白加标样品用 4 种不同的还原方式进行还原。  
方式一：加入 6 mol/L 的盐酸溶液 2 mL 后加热至冒白烟；  
方式二：加入 6 mol/L 的盐酸溶液 10 mL 后加热至冒白烟；

方式三：加入 6 mol/L 的盐酸溶液 5 mL，于 100 °C 低温电热板上微沸 1 min，取下静置 0.5 h；方式四：加入 6 mol/L 的盐酸溶液 5 mL 加热至冒白烟后取下稍冷，再加入 5 mL 6 mol/L 的盐酸溶液，于 100 °C 低温电热板上微沸 1 min，取下静置 0.5 h。具体检测结果如表 5 所示。

表 4 常规还原方式检测结果  
Table 4 Determination results of conventional reduction method

检测结果	鸡蛋	猪肉	牛奶	鱼肉	空白加标 400 μg/kg
结果 1/(μg/kg)	279	182	76	201	347
结果 2/(μg/kg)	337	163	53	219	279
结果 3/(μg/kg)	239	219	81	134	382
平均值/(μg/kg)	285	188	70	185	336
RSD/%	17.3	15.1	21.3	24.2	15.6
回收率/%	-	-	-	-	84.0

表 5 不同还原方式检测结果  
Table 5 Determination results of different reduction methods

还原方式	鸡蛋	猪肉	牛奶	鱼肉	空白加标 400 μg/kg	
方式一	结果 1/(μg/kg)	224	171	71	162	176
	结果 2/(μg/kg)	263	197	77	147	163
	结果 3/(μg/kg)	212	232	46	136	142
	平均值/(μg/kg)	233	200	65	148	160
	RSD/%	11.4	15.3	25.4	8.8	10.7
	回收率/%	-	-	-	-	40.0
方式二	结果 1/(μg/kg)	311	171	78	137	357
	结果 2/(μg/kg)	303	197	69	165	369
	结果 3/(μg/kg)	247	166	74	153	310
	平均值/(μg/kg)	287	178	74	152	345
	RSD/%	12.2	9.4	6.1	9.2	9.0
	回收率/%	-	-	-	-	86.3
方式三	结果 1/(μg/kg)	342	246	78	197	403
	结果 2/(μg/kg)	337	263	81	202	410
	结果 3/(μg/kg)	341	259	79	199	414
	平均值/(μg/kg)	340	256	79	199	409
	RSD/%	0.8	3.5	1.9	1.3	1.4
	回收率/%	-	-	-	-	102.3
方式四	结果 1/(μg/kg)	339	251	79	203	396
	结果 2/(μg/kg)	343	257	77	198	403
	结果 3/(μg/kg)	338	249	82	199	404
	平均值/(μg/kg)	340	252	79	200	401
	RSD/%	0.8	1.6	3.2	1.3	1.1
	回收率/%	-	-	-	-	100.3

表 5 的结果可以看出, 还原方式一减少盐酸溶液的用量会使还原能力降低, 空白加标回收率仅 40%; 而还原方式二增加盐酸溶液的量并未提高还原效率, 和表 4 中 GB 5009.93—2017 结果基本接近, 均为 85%左右; 还原方式三, 采用微沸 1 min 后静置 0.5 h 的还原方式, 结果精密度高, RSD 为 0.8%~3.5%, 空白加标回收率 102.3%, 完全满足检测要求。而还原方式四中加入盐酸溶液, 加热至冒白烟后再补加 5 mL 6 mol/L 的盐酸溶液温热还原, 虽检测结果精密度高、回收率 100.3%, 说明待测溶液中的硒并非挥发损失了而是冒烟的过程中被再次氧化成了六价, 补加盐酸即可还原, 但其方法相对烦琐, 是 GB 5009.93—2017 和方式三的叠加。对表 5 的数据进行  $F$  检验, 检验结果见表 6。每组都是 3 个数据、95% 置信水平时,  $F$  值=9.28<sup>[30]</sup>。表 6 中还原方式一、二以及 GB 5009.93—2017 与还原方式三、四的  $F$  值远大于 9.28, 存在显著性差异, 最终确认优化实验条件为方式三。

#### 2.1.4 铁氰化钾的影响

在原子荧光光谱法测定硒的过程中, 文献指出铁

氰化钾起到掩蔽干扰离子的作用<sup>[31]</sup>。也有文献说明大部分的金属元素对于硒的测定其实并没有影响, 只有 Ag 和 Cu 大量存在时才会影响检测结果<sup>[32]</sup>。将富硒动物性农产品样品按照本研究处理方法消解、预还原以后, 一份加入铁氰化钾溶液另一份则不加; 同时配制 2 份标准系列溶液, 一份加入铁氰化钾溶液另一份未加入。结果显示 2 份检测结果相差 5%~10%, 未加入铁氰化钾的样品灵敏度较高, 但是检测结果却较低。本方法确定加入 10% 的 100 g/L 的铁氰化钾溶液作为掩蔽剂。

#### 2.1.5 酸度选择

合适的酸度有利于提高氢化反应的效率<sup>[33]</sup>, 实验考察了 20  $\mu\text{g/L}$  的硒标准溶液在不同酸度下的荧光强度。本研究发现, 虽然从酸度 1% 开始至酸度 50%, 标准样品的荧光值随着盐酸浓度的增大而增大, 但增长的幅度却在酸度 10% 就已经趋于平缓, 如图 1 所示。于是, 本研究确定待测试液样品和标准系列酸度为 10%。

表 6  $F$  检验  
Table 6  $F$  test

$F$ 值	方式一	方式二	方式三	方式四	GB 5009.93—2017
	/	1.71	101.57	101.57	3.41
	1.71	/	173.71	173.71	2.00
鸡蛋	101.57	173.71	/	1.00	346.86
	101.57	173.71	1.00	/	346.86
	3.41	2.00	346.86	346.86	/
	/	3.38	3.51	4.56	1.16
	3.38	/	3.51	15.98	2.93
猪肉	3.51	3.51	/	4.56	10.27
	4.56	15.98	4.56	/	46.79
	1.16	173.71	10.27	46.79	/
	/	13.30	115.86	42.68	1.21
	13.30	/	8.71	3.21	10.97
牛奶	115.86	8.71	/	2.71	95.57
	42.68	3.21	2.71	/	35.21
	1.21	10.97	95.57	35.21	/
	/	0.86	26.89	24.33	0.08
	0.86	/	31.16	28.19	10.17
鱼肉	26.89	31.16	/	1.11	316.79
	24.33	28.19	1.11	/	286.62
	0.08	10.17	316.79	286.62	/

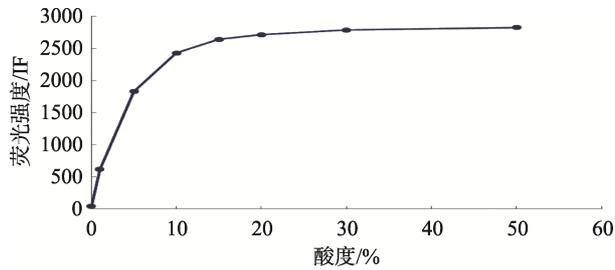


图1 酸度与荧光强度曲线

Fig.1 Acidity and fluorescence intensity curve

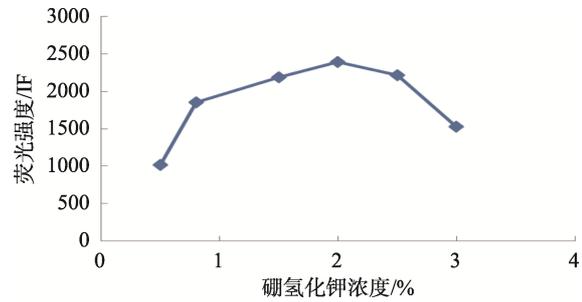


图2 硼氢化钾浓度与荧光强度曲线

Fig.2 Curve of potassium borohydride concentration and fluorescence intensity

### 2.1.6 硼氢化钾和氢氧化钾浓度选择

硼氢化钾和氢氧化钾浓度较低时, 氢化反应不完全, 生成的硒化氢浓度较低、稳定性差、灵敏度低, 会严重影响硒的检测<sup>[12]</sup>, 甚至不能顺利完成点火。当硼氢化钾和氢氧化钾浓度过高时, 氢化反应又过于激烈, 生成大量的氢气会将氢化物浓度稀释, 导致荧光强度降低<sup>[34]</sup>, 同时基体效应也较高, 背景干扰严重。相同仪器条件下, 20  $\mu\text{g/L}$  的硒标准溶液在不同的硼氢化钾碱溶液中的测定结果影响见图 2。由图 2 可知, 当硼氢化钾浓度为 2.0% 时, 荧光强度最高且反应平稳数据稳定性好, 本研究确定硼氢化钾浓度为 2%, 氢氧化钾浓度为 0.5%。

## 2.2 线性相关性与方法检出限

在仪器最佳条件下, 进行线性关系实验。在 0.00~20.00  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 见图 3。

按照本研究确定的实验条件, 测定 11 组试样空白, 见表 7, 求得标准偏差。按照 11 组试样空白值标准偏差的 3 倍计算方法检出限为 0.01  $\mu\text{g/kg}$ , 满足检测要求。

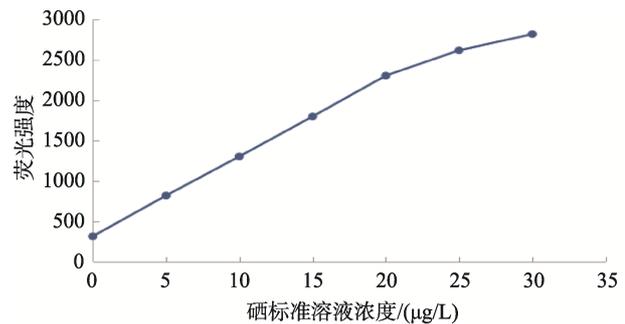


图3 线性相关性曲线

Fig.3 Curve of linear correlation

## 2.3 方法精密度与准确度研究

### 2.3.1 精密度与加标回收率

对鸡蛋样品、牛奶样品、猪肉样品、鱼肉样品按照本研究确定的最佳实验条件分别做了 10 组平行样品进行检测, 并对样品做加标回收率验证实验, 具体检测结果见表 8。

表 7 11 组空白测定值

Table 7 Measured values of 11 blanks

空白测定次数/n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
空白测定值/ $\mu\text{g/kg}$	0.112	0.121	0.119	0.116	0.127	0.117	0.116	0.117	0.116	0.117	0.116

表 8 精密度与回收率

Table 8 Precision and recovery

项目	鸡蛋	猪肉	牛奶	鱼肉
结果 1/ $\mu\text{g/kg}$	413	197	77	202
结果 2/ $\mu\text{g/kg}$	406	196	79	203
结果 3/ $\mu\text{g/kg}$	411	193	78	209
结果 4/ $\mu\text{g/kg}$	412	195	80	212
结果 5/ $\mu\text{g/kg}$	415	201	81	199
结果 6/ $\mu\text{g/kg}$	413	202	79	203
结果 7/ $\mu\text{g/kg}$	411	200	77	205

表 8(续)

项目	鸡蛋	猪肉	牛奶	鱼肉
结果 8/ $\mu\text{g/kg}$	412	198	77	201
结果 9/ $\mu\text{g/kg}$	416	196	78	203
结果 10/ $\mu\text{g/kg}$	409	201	76	206
平均值/ $\mu\text{g/kg}$	413	197	78	204
S	2.9	3.0	1.5	3.9
RSD/%	0.7	1.5	2.0	1.9
加标量/ $\mu\text{g/kg}$	400	200	100	200
加标后检测结果/ $\mu\text{g/kg}$	832	401	176	397
回收率/%	104.6	102.0	98.0	96.5

由表 8 的数据可知, 方法的精密度在 0.7%~2.0%之间, 样品加标回收率为 96.5%~104.6%, 方法精密度好, 回收率高。

### 2.3.2 准确度实验

将国家标准物质 GBW 10018(GSB-9)鸡肉-生物成分分析标准物质按照本研究方法检测, 结果见表 9。

表 9 标准样品测定结果  
Table 9 Determination results of standard

GBW 10018	标准值 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定次数 ( $n$ )	测定值 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD/%
鸡肉	490 $\pm$ 6	6	492	0.89

## 3 结 论

湿法消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定动物性农产品硒含量过程中, 消解温度不宜过高, 控制在 180~230  $^{\circ}\text{C}$ 之间; 消解过程中需全程加盖表面皿, 提高消解效率; 加入 6 mol/L 的盐酸溶液将试样中六价硒还原成四价硒时不宜煮至冒高氯酸白烟, 只需温热还原即可; 待测样品溶液的酸度与标准系列的酸度必须保持一致, 均为盐酸含量 10%时最佳; 硼氢化钾和氢氧化钾的浓度对荧光强度影响很大, 本研究确定还原剂的浓度为硼氢化钾 2%、氢氧化钾 0.5%。方法简便、快捷、设备成本低、准确度高、精密度好、标准物质测定结果在允许范围, 可广泛用于动物性农产品中硒含量的检测。

### 参考文献

- [1] 颜世铭, 李增禧, 熊丽萍. 微量元素医学精要I. 微量元素的生理作用和体内平衡[J]. 广东微量元素科学, 2002, (9): 1-48.  
YAN SM, LI ZX, XIONG LP. Essentials of trace element medicine I. Physiological role and balance of trace elements in human body [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2002, (9): 1-48.
- [2] KOHRLE J, BRIGELIUS-FLOHE R, BOCK A, *et al.* Selenium in biology: facts and medical perspectives [J]. Biol Chem, 2000, 381(9-10): 849-864.
- [3] RAYMAN MP. The importance of selenium to human health [J]. Lancet, 2000, 356(9225): 233-241.
- [4] 葛阳, 候桂革, 高雨霖. 有机硒与人类健康[J]. 山东化工, 2013, 42(7): 47-50.  
GE Y, HOU GG, GAO YL. Organic selenium and human health [J]. Shandong Chem Ind, 2013, 42(7): 47-50.
- [5] 高婧. 中国典型高硒与硒缺乏区硒营养摄入规律研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.  
GAO J. Study on the law of selenium intake in typical high selenium and selenium deficiency areas in China [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010.
- [6] 程义勇. 《中国居民膳食营养素参考摄入量》2013 修订版简介[J]. 营养学报, 2014, 36(4): 313-317.  
CHENG YY. Dietary reference intakes of Chinese residents [J]. Acta Nutr Sin, 2014, 36(4): 313-317.

- [7] 路雪松, 张卫星, 苏引. 原子荧光法测定血硒和发硒[J]. 中国地方病学杂志, 1991, 10(6): 373-374.  
LU XS, ZHANG WX, SU Y. Determination of Selenium in blood and hair by atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Endemiol, 1991, 10(6): 373-374.
- [8] 王茜. 氢化物发生原子荧光法测定食品中的硒[J]. 科技资讯, 2019, (17): 40-41, 43.  
WANG Q. Determination of selenium in food by hydride atomic fluorescence spectrometry [J]. Sci Technol Inf, 2019, (17): 40-41, 43.
- [9] 欧利华, 荣国琼, 张秀清, 等. 微波消解氢化物原子荧光光谱法测定食品中的硒[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, (10): 3874-3877.  
OU LH, RONG GQ, ZHANG XQ, *et al.* Microwave digestion hydride atomic fluorescence spectrometry for determination of selenium in food [J]. J Food Saf Qual, 2017, (10): 3874-3877.
- [10] 刘丽娜, 徐发婷, 赵方红, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定牛肉中的硒含量[J]. 中国畜牧兽医, 2015, 42(9): 2399-2404.  
LIU LN, XU FT, ZHAO FH, *et al.* Detection of selenium content in beef by hydride atomic fluorescence spectrometry [J]. China Anim Husb Vet Med, 2015, 42(9): 2399-2404.
- [11] 曾晓丹, 马明硕, 金星. 原子荧光光谱法测定川穹中硒的含量[J]. 吉林化工学院学报, 2020, 37(1): 17-19.  
ZENG XD, MA MS, JING X. Determination of selenium content in Chuanqiong by atomic fluorescence spectrometry [J]. J Jilin Inst Chem Technol, 2020, 37(1): 17-19.
- [12] 吕莉, 李源, 井美娇, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定三种鸡蛋中硒含量的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(2): 607-611.  
LU L, LI Y, JING MJ, *et al.* Determination of selenium in three kinds of eggs by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2019, 39(2): 607-611.
- [13] OLIVEIRA AP, NETO AG, NOBREGA JA, *et al.* Determination of selenium in nutritionally relevant foods by graphite furnace atomic absorption spectrometry using arsenic as internal standard [J]. Food Chem, 2004, 93(2): 355-360.
- [14] PEREIRA JB, DANTAS KGF. Evaluation of inorganic elements in cat's claw teas using ICP OES and GF AAS [J]. Food Chem, 2016, 196: 331-337.
- [15] 刘源, 陈绍占, 陈镇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定人尿中硒形态[J]. 分析测试学报, 2020, (2): 273-277.  
LIU Y, CHEN SZ, CHEN Z, *et al.* Determination of selenium form in human urine by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2020, (2): 273-277.
- [16] 闫玉杰, 杨赵伟, 李波, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定猪肝中总砷、硒含量的不确定度评定[J]. 中国饲料, 2019, (21): 72-75, 80.  
YAN YJ, YANG ZW, LI B, *et al.* Evaluation of uncertainty for determination of total arsenic and selenium in liver of raccoon dog by ICP-MS linking microwave digestion method [J]. China Feed, 2019, (21): 72-75, 80.
- [17] 王明军, 赵学沛, 沙艳梅, 等. ICP-MS测定植物样品中痕量硒[J]. 现代矿业, 2019, (9): 35-36.  
WANG MJ, ZHAO XP, SHA YM, *et al.* Determination of trace selenium in plant samples by ICP-MS [J]. Mod Min, 2019, (9): 35-36.

- [18] 袁新跃, 沈莉, 袁燕村, 等. 超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中的硒[J]. 安徽农业科学, 2019, (17): 204-206.  
YUAN XY, SHEN L, YUAN YC, *et al.* Determination of selenium in nuts with ultra-high pressure microwave-assisted and ICP-MS [J]. J Anhui Agric Sci, 2019, (17): 204-206.
- [19] KAPOLNA E, SHAH M, CARUSO JA, *et al.* Selenium speciation studies in se-enriched chives (*Allium schoenoprasum*) by HPLC-ICP-MS [J]. Food Chem, 2006, 101(4): 1398-1406.
- [20] FLEMING DEB, NADER MN, FORAN KA, *et al.* Assessing arsenic and selenium in a single nail clipping using portable X-ray fluorescence [J]. Appl Radiat Isot, 2017, 120: 1-6.
- [21] 陈春英, 赵九江, 章佩群, 等. 中子活化法研究硒在人体组织中的亚细胞分布[J]. 核化学与放射化学, 2002, (3): 138-143.  
CHEN CY, ZHAO JJ, ZHANG PQ, *et al.* Study of selenium subcellular distribution in human tissues by neutron activation analysis [J]. J Nucl Radio Chem, 2002, (3): 138-143.
- [22] 郭冬梅, 蔺新英, 邵丽华, 等. 硒的生物功能及测定方法研究[J]. 微量元素与健康研究, 2005, (1): 55-57.  
GUO DM, LIN XY, SHAO LH, *et al.* Advances in studies on biological functions of selenium and its determination method [J]. Stud Trace Elem Health, 2005, (1): 55-57.
- [23] 王铁良, 周晓华, 刘冰, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定富硒香菇中的硒形态[J]. 食品科技, 2020, (10): 284-288, 294.  
WANG TL, ZHOU XH, LIU B, *et al.* Determination of selenium species in enriched mushrooms by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence [J]. Food Sci Technol, 2020, (10): 284-288, 294.
- [24] 龚洋, 雷正达, 李莉, 等. 液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱法测定富硒稻谷中硒的形态[J]. 食品与发酵科技, 2020, (2): 105-108.  
GONG Y, LEI ZD, LI L, *et al.* HPLC-HG-AFS determination of selenium morphology in se-rich paddy [J]. Food Ferment Technol, 2020, (2): 105-108.
- [25] 姜伟, 张璐, 刘志斌, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定富硒大米中有机硒的形态[J]. 广东化工, 2020, (2): 158-159, 173.  
JIANG W, ZHANG L, LIU ZB, *et al.* Determination of organic selenium species in selenium-enriched rice with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, (2): 158-159, 173.
- [26] 杨萍. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定富硒酵母中硒[J]. 检验检疫学刊, 2019, (6): 63-64.  
YANG P. Determination of selenium in selenium-enriched yeast with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Inspect Quarant, 2019, (6): 63-64.
- [27] GRUJALBA AC, FIORENTINI EF, WUILLOUD RG. Ionic liquid-assisted separation and determination of selenium species in food and beverage samples by liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2017, 1491: 117-125.
- [28] GAO HH, CHEN MX, HU XQ, *et al.* Separation of selenium species and their sensitive determination in rice samples by ion-pairing reversed-phase liquid chromatography with inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2018, 41(2): 432-439.
- [29] 胡育筑. 分析化学 上册, 第六版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016.  
HU YZ. Analytical chemistry, volume one, 6th Ed [M]. Beijing: Higher Education Press, 2016.
- [30] 常文宝, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1981.  
CHANG WB, LI KA. Concise handbook of analytical chemistry [M]. Beijing: Peking University Press, 1981.
- [31] 贺宝芝, 蒋欣, 孙维, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定尿硒[J]. 卫生研究, 2000, (6): 408.  
HE BZ, JIANG X, SUN W, *et al.* Determination of selenium in urine by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. J Hyg Res, 2000, (6): 408.
- [32] 戴瑞平, 刘花梅, 陈林, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定保健品中硒的影响因素[J]. 化工管理, 2019, (10): 33-35.  
DAI RP, LIU HM, CHEN L, *et al.* Influence factors on HG-AFS determination of selenium in health food [J]. Chem Enterp Manage, 2019, (10): 33-35.
- [33] 江永红. 电感耦合等离子体质谱法和原子荧光法测定植物性食品中硒含量的对比分析[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(5): 228-230.  
JIANG YH. Comparative of determination of selenium in plant food by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2015, 43(5): 228-230.
- [34] 胡友波, 李东刚, 李俊伟, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定生物血中硒[J]. 化学工程师, 2007, (7): 25-26.  
HU YB, LI DG, LI JW, *et al.* Determination of selenium in blood by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chem Eng, 2007, (7): 25-26.

(责任编辑: 张晓寒)

## 作者简介



廖小翠, 高级工程师, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: 77067287@qq.com