

ICS 65.020.01

CCS B 04

团 体 标 准

T/GDNB 45—2021

稻米及土壤中硒的测定 微敞开体系快速石墨消解-原子荧光测定法

Fast determination of selenium in rice and soils by micro-open graphite digestion -
atomic fluorescence spectrometry

2021-05-29 发布

2021-06-12 实施



广东省农业标准化协会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由广东省农业标准化协会提出并归口。

本文件起草单位：广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所、广东农科监测科技有限公司。

本文件主要起草人：邓腾瀚博、李蕾、陈楚国、苏园、赵沛华、文典、杜瑞英。



稻米及土壤中硒的测定

微敞开体系快速石墨消解-原子荧光测定法

1 范围

本标准规定了稻米和土壤中硒（Se）含量的微敞开体系快速石墨消解-原子荧光法测定方法。
本标准适用于稻米和土壤中硒（Se）含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5009.93—2017 食品安全国家标准 食品中硒的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

NY/T 1104—2006 土壤中全硒的测定

3 原理

稻米及土壤样品经酸加热消化后,在盐酸介质中,将试样中的六价硒还原成四价硒,用硼氢化钠或硼氢化钾作还原剂,将四价硒在盐酸介质中还原成硒化氢,由载气(氩气) 带入原子化器中进行原子化,在硒空心阴极灯照射下,基态硒原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与硒含量成正比。采用标准曲线法计算硒含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

- 4.1.1 硝酸（ HNO_3 ）：优纯级。
- 4.1.2 高氯酸（ HClO_4 ）：优级纯。
- 4.1.3 浓盐酸（ HCl ）：优级纯。
- 4.1.4 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。
- 4.1.5 硼氢化钾（ KBH_4 ）：优级纯。
- 4.1.6 氩气（ Ar ）：高纯氩气（>99.999%）或液氩。

4.2 试剂配制

- 4.2.1 硝酸+高氯酸混合溶液（5+1）：将500 ml硝酸与100 ml高氯酸混匀。
- 4.2.2 50%盐酸：量取50 mL浓盐酸缓缓倒入加入50 mL水中，混匀
- 4.2.3 10%盐酸：量取100 mL浓盐酸缓缓倒入加入900 mL水中，混匀。

4.2.4 5%盐酸溶液：量取 50 mL 浓盐酸缓缓倒入 950 mL 水中，混匀。

4.2.5 氢氧化钠溶液（2 g/L）：称取氢氧化钠 2.0 g 溶于水并稀释至 1000 mL。

4.2.6 硼氢化钾碱溶液（10 g/L）：称取硼氢化钾 10 g 溶于 1000 mL 氢氧化钠溶液（2 g/L）中。

4.3 标准品

4.3.1 硒标准贮备液：采用有证标准物质单元素标准贮备液。

4.3.2 硒标准使用液：吸取硒标准贮备液（4.3.1），用10%盐酸（4.2.3）逐级稀释至1 mg/L，此溶液为硒标准使用液。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 硒标准使用液：准确量取1.00 mL硒标准溶液(4.3.1)加入到100 mL容量瓶中，用10%盐酸(4.2.3)定容至刻度，此标准使用液浓度为1 mg/L，待用。

4.4.2 硒标准系列溶液：分别量取0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 mL硒标准使用液（4.3.2）至100 mL容量瓶中，用10%盐酸（4.2.3）定容至刻度，配制成浓度为0 μg/L、1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、15 μg/L、20 μg/L的硒标准系列溶液。

5 仪器和设备

5.1 原子荧光光度计（Atomic fluorescence spectrometer AFS）：配硒空心阴极灯。

5.2 天平：精度0.0001 g。

5.3 石墨消解炉。

5.4 微敞开消解管：聚四氟乙烯管，高约105mm，直径约30mm，管盖上带把手，管盖中心侧方有个小孔，管盖可松动盖在管口。

5.5 制样设备：胶辊式砵谷机、玛瑙研磨机。

5.6 尼龙试验筛：孔径0.45 mm。

5.7 超纯水处理系统：水质为GB/T 6682规定的一级水。

5.8 尼龙试验筛：孔径0.15 mm。

6 分析步骤

6.1 试样制备

6.1.1 稻米样品：称取代表性样品，胶辊式砵谷机（5.5）脱壳后，使用玛瑙研磨机（5.5）磨碎至全部通过试验筛（5.6），混匀后置于洁净的容器中，保存备用。

6.1.2 土壤样品：取代表性样品使用玛瑙研磨机（5.5）磨碎至全部通过试验筛（5.8），混匀后至于洁净的容器中，保存备用。

6.2 试样消解

6.2.1 稻米样品：称取样品0.5 g（精确至0.001 g）于微敞开消解管（5.4）中，加入5 mL硝酸+高氯酸混合溶液（4.2.1），盖上管盖后置于石墨消解炉加热孔中开始升温消化。升温程序为：100℃ 0.5 h ~ 150℃ 1 h ~ 200℃ 1.5 h；待消化液清亮无色并伴有白烟即可判定为消化的终点，此时消化管内一般尚存约1 mL溶液。随后关闭电源停止加热，加入5 mL 50%盐酸（4.2.2），盖上管盖后利用余温继续加热0.5 h。取出冷却至室温，随后将消化液转移至比色管，加入3 mL盐酸（4.1.3），用高纯水定容至25 mL待测。用去离子水代替样品，其他步骤同上，做空白试验。

6.2.2 土壤样品：称取样品0.2 g（精确至0.001 g）于聚四氟乙烯消解管中，加入5 mL硝酸+高氯酸混酸（4.2.1）。消化程序设定为：100℃ 0.5 h ~ 180℃ 2 h ~ 200℃ 3 h。至消化残渣呈灰白色并伴有白烟、消化管内尚存约1 mL溶液即可判定为终点。随后关闭电源停止加热，加入5 mL 50%盐酸（4.2.2），盖上管盖后利用余温继续加热0.5 h。取出消化管冷却至室温，将消化液转移至比色管，加入3 mL盐酸（4.1.3），用高纯水定容至25 mL待测。用去离子水代替样品，其他步骤同上，做空白试验。

6.3 仪器参考条件

见附录 A。

6.4 标准曲线的制作

以盐酸（4.2.4）为载流，硼氢化钾碱溶液（4.2.6）为还原剂，连续用标准系列的零管进样，待读数稳定之后，将硒标准系列溶液（4.4.2）按质量浓度由低到高的顺序分别导入仪器，测定其荧光强度，以质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，制作标准曲线。

6.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液依次注入原子荧光光度计中，测定其荧光强度，根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

7 分析结果的表述

水稻中待测元素含量按照式（1）计算：

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X —— 水稻或土壤中待测元素含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ —— 通过标准曲线得到试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 —— 通过标准曲线得到试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V —— 水稻或土壤消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

f —— 水稻或土壤消化液的稀释倍数；

m —— 称取水稻或土壤样品质量，单位为克（g）；

1000 —— $\mu\text{g/kg}$ 换算为 mg/kg 的换算系数。

计算结果保留三位有效数字，同时有效位数应与方法限一致。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

9 其他

在本标准规定的称样量情况下,本方法检出限:稻米中 Se 为 0.003 $\mu\text{g/kg}$ 、土壤中 Se 为 0.007 $\mu\text{g/kg}$;
方法定量限: 稻米中 Se 为 0.012 $\mu\text{g/kg}$ 、土壤中 Se 为 0.028 $\mu\text{g/kg}$ 。

附录A
(规范性)
仪器参考条件

表 A.1 给出了原子荧光光度计操作参考条件

表 A.1 原子荧光光度计操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
主阴极灯电流	80 mA	读数方式	峰面积
辅阴极灯电流	40 mA	读数时间	7 s
负高压	270 V	延迟时间	1 s
载气流量	400 mL·min ⁻¹	载液一次进样量	1.3 mL
屏蔽气流量	800 mL·min ⁻¹	载液二次进样量	1.5 mL
原子化器高度	8 mm	试液进样量	1.5 mL

