

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019080704

李蕾,苏园,陈楚国,等.微敞开体系快速石墨消解-原子荧光法测定食品及土壤中的硒[J].环境化学,2020,39(4):1098-1104. LI Lei, SU Yuan, CHEN Chuguo, et al. Fast determination of selenium in food and soils by micro-open graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry[J].Environmental Chemistry,2020,39(4):1098-1104.

微敞开体系快速石墨消解-原子荧光法 测定食品及土壤中的硒*

李 蕾^{1,2,3} 苏 园^{1,2,3} 陈楚国^{1,2} 丈 典^{1,2} 赵沛华^{1,2} 邓腾灏博^{1,2} 杜瑞英^{1,2**}

(1. 广东省农业科学院农产品公共监测中心,广州,510640; 2. 农业农村部农产品质量安全检测与评价重点实验室,广州,510640;3. 广东农科监测科技有限公司,广州,510640)

摘 要本文采用一种新型消化管,优化和构建了一套快速高通量测定食品及土壤中硒的微敞开体系石墨消 解-原子荧光光谱法体系.主要对比了不同消化温度、不同加酸量对样品消化时间的影响,并进一步优化了消 解后硒还原的相关步骤.结果表明,这种新型的消化管可以保证高温消解过程中硒测定的准确度及精密度.在 200℃的消化温度下,食品及土壤的消化时间可以分别在 3.0 h 及 5.5 h 内完成,中途无需加酸;使用本方法, 食品中硒的检出限为 0.003 µg·kg⁻¹,平均加标回收率为 96.3%,精密度(RSD)在 1.36%—3.28%之间;土壤中 硒的检出限为 0.007 µg·kg⁻¹,平均加标回收率为 91.8%—98.3%,精密度在 0.28%—0.64%之间.在 0— 20 µg·L⁻¹范围内,标准曲线具有良好的线性(*r*=0.9997).本实验构建的硒检测体系具有步骤少、用时短、精密 度高等特点,可以应用于快速高通量的食品及土壤样品检测.

关键词 石墨消解,原子荧光光谱,消化管,硒,食品,土壤.

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

LI Lei^{1, 2,3} SU Yuan^{1, 2,3} CHEN Chuguo^{1, 2} WEN Dian^{1, 2} ZHAO Peihua^{1, 2} DENG Tenghaobo^{1, 2} DU Ruiying^{1,2**} (1. Public Monitoring Center for Agro-product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou, 510640, China;

Public Monitoring Center for Agro-product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou, 510640, China;
 Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture, Guangzhou, 510640, China;
 Guangdong Agricultural Science Monitoring Technology Co., Ltd., Guangzhou, 510640, China)

Abstract: The mass production of selenium (Se)-enriched products in recent years has greatly increased the demand for Se determination in food and soils. In this paper, a novel high-throughput method for temperature-controlled graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry for the determination of Se in food and soil was established and optimized by using a new type of digestive tube. The effects of different digestion temperatures and different acid additions on digestion time were compared, and the relevant steps of Se reduction after digestion were also optimized. The results showed that this new type of digestive tube could ensure the accuracy and precision of Se determination during high temperature digestion. At the digestion temperature of 200 $^{\circ}$ C, the

²⁰¹⁹年8月7日收稿(Received:August 7, 2019).

^{*}国家重点研发计划 (2018YFD0800700) 和国家自然科学基金(41701369) 资助.

Supported by National Key R&D Program of China (2018YFD0800700) and the National Natural Science Foundation of China (41701369).

^{* *} 通讯联系人, Tel:020-85161203, E-mail:duruiying@163.com

Corresponding author, Tel:020-85161203, E-mail:duruiying@163.com

digestion of food and soils can be finished in 3.0 h and 5.5 h, respectively, without any acid supplement. Based on this method, the detection limit of Se in food was 0.003 μ g·kg⁻¹, the average recovery rate was 96.3%, and the precision (RSD) was between 1.36% and 3.28%. While the detection limit in soil was 0.007 mg·kg⁻¹, the average recovery rate was 91.8%—98.3%, and the RSD was between 0.28%—0.64%. The standard curve demonstrated a good linearity (*r*=0.9997) in the range of 0—20 μ g·L⁻¹. Compared to other methods, the Se determination method established in this research had the characteristics of simplified steps, short digestive time and high precision, which would be a significant choice for the fast detection of large number of food and soil samples. **Keywords**: graphite digestion, atomic fluorescence spectrometry, digestive tube, selenium, food, soil.

硒(Se)是人体所必须的14种元素之一,具有增强人体免疫力、抗氧化、抗癌等作用^[1-3].近年来,随着人们对硒元素认识的不断提高,市场上涌现了一大批的富硒产品,如富硒米、山药、芝麻、黑豆、食用菌、茶叶、蔬菜等,由此产生了大量食品中硒的测定需求^[4-5].同时,富硒产品的大规模生产也催生了巨大的富硒土壤检测需求.因此,如何快速高通量地完成食品及土壤中硒的检测是各个检测机构较为关注的问题.

在硒元素测定过程,样品前处理往往是影响其样品检测速率的最关键步骤.GB5009.93—2017《食品中硒的测定》及NY/T1104—2006《土壤中全硒的测定》等标准中使用的电热板消解法存在消解时间长、控温能力差、终点不易确定等缺点,而微波消解法则存在仪器成本偏高、消解后需要单独赶酸等缺点,因此二者均不适用于大批量样品的快速前处理^[6].程序控温石墨消解法则可以克服上述缺点.首先,石墨消解仪加热效率高、控温稳定性好,能够快速消解样品;同时,消化管自带小孔,可以消解和赶酸同时进行^[7].但是,石墨消解法在应用过程中,由于高温下酸的快速挥发,因此需要密切关注样品的消化情况决定是否需要补酸,从而增加了消化的步骤,加大了消化终点判定的难度.如何增加石墨管内酸的利用效率,减少补酸、消化终点判定等步骤,是石墨消解法能否用于大批量样品快速前处理的前提.

在前期工作中,针对全国土壤详查样品检测的需要,本项目组改良了一种带小孔的聚四氟乙烯消化管,并由此发明创建了一套用于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测土壤铅、镉、铬、铜、锌、铍、钒、锰、钴、镍、铜、钼、锑、钡等 14 种元素的快速高通量检测方法体系^[8].该方法能极大的提高酸的利用效率,使整个消化过程无需补酸,无需人工判定终点,并将消化时间缩减到 4.5 h,从而实现了快速高通量的样品分析^[9].

本文探讨了前处理方法与原子荧光光谱仪相结合在测定食品及土壤中硒元素的适用性,重点研究 样品消化过程中的最优温度及时间等参数组合,以实现样品前处理步骤的简化及消化效率的提高.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

ED54 iTouch(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);聚四氟乙烯消化管(高 10 cm,直径 3 cm,管盖带 1 mm气孔,北京莱伯泰科仪器股份有限公司);万分之一分析天平(梅特勒-托利多,瑞士);AFS-9130 原 子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司);Milli-Q 超纯水处理系统(密理博,美国).

硝酸(超纯,德国默克);高氯酸(优级纯,广州化学试剂厂);盐酸(优级纯,广州化学试剂厂);硒单 元素标准溶液(100 mg·L⁻¹,国家有色金属及电子材料分析测试中心);生物成分分析标准物质 GSB—24 河南小麦和 GSB—26 芹菜(中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所);土壤成分分析标准物质 GSS—6 黄色红壤、GSS—11 辽河平原土壤、GSS—16 珠江三角洲土壤及 GSS—17 沙化土(中国地质科学 院地球物理地球化学勘察研究所).

1.2 仪器工作参数

主阴极灯电流 80 mA,辅阴极灯电流 40 mA,负高压 270 V,载气流量 400 mL·min⁻¹,屏蔽气流量

800 mL·min⁻¹,原子化器高度 8 mm,读数方式为峰面积,读数时间 7 s,延迟时间 1 s,载液 1 次进样量 1.3 mL,载液二次进样量 1.5 mL,试液进样量 1.5 mL.

1.3 样品前处理

食品样品:称取约 0.5 g(精确至 0.0001 g)生物成分分析标准物质(GSB—24 和 GSB—26,每种标准 物质 3 个重复)于消化管中,加入硝酸+高氯酸混酸(5:1) 5 mL,盖上管盖后置于石墨消解仪加热孔中开 始升温消化.升温程序为:100 ℃ 0.5 h—150 ℃ 1 h—200 ℃ 1.5 h;至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,盖 上管盖后利用余温继续闷煮 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 浓盐酸,用 高纯水定容至 25 mL 待测.

土壤样品:称取约 0.2 g(精确至 0.0001 g)土壤成分分析标准物质(GSS—6、GSS—11、GSS—16 及 GSS—17,每种标准物质 3 个重复)于消化管中,加入硝酸+高氯酸混酸(5:1)5 mL.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,盖上管盖后利用余温继续闷煮 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 浓盐酸,用高纯水定容至 25 mL 待测. 1.4 硒标准溶液的配制

从硒标准溶液(100 mg·L⁻¹)准确吸取 1.00 mL 于 100mL 容量瓶中,用 10% 盐酸定容至刻度,此标准 使用液浓度为 1 mg·L⁻¹,待用.分别移取 0、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 标准使用液(1 mg·L⁻¹)至 100 mL 容量瓶中,用 10% 盐酸定容至刻度,配制成浓度为 0、1、2、5、10、15、20 μ g·L⁻¹的标准系列曲线.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 食品样品前处理不同消化温度及时间的优化

本实验使用的新型消化管的管盖小孔孔径(1 mm)比常见管盖小 50%(图 1).这个设计的目的是减 少消化过程中酸的挥发量,从而提升混酸的消化效率,免去二次加酸的步骤;同时也可以降低消化过程 中硒的损失,以便使用更高的消化温度,但更小的孔径同样增加了赶酸的难度,延长了消化时间.



图1 本实验使用的新型消化管与普通消化管对比示意图

Fig.1 Schematic diagram of the new digestive tube used in this experiment in comparison with a normal digestive tube

为了寻找最佳的消化温度及消化时间组合,本实验设计了3组处理.根据石墨消解仪的仪器参数以及相关文献的报道^[7],选取170、180℃以及200℃等3个最高消化温度开展对比实验.3组处理的升温程序一致:100℃0.5h—150℃1h—最高消化温度.升至最高温度后,每隔1—1.5h观察1次消化情况,待消化液残余约1mL,且溶液清亮无色并伴有白烟时即停止加热,记录最终消化时间.从表1可以看出,要达到食品的消化终点,在170℃的最高消化温度需要保持14.5h.这比普通的石墨管消解增加了约一倍的时间^[7].但是通过提高消化温度能够有效缩减消化时间:在180℃下保持6.5h、200℃下保持1.5h即可到达消化终点.

Table 1 Digestion time under different digestive temperature treatments						
处理 Treatment	100 °C	150 °C	最高消化温度 Maximum digestive temperature	总时间 Total time		
1	0.5	1.0	14.5	16.0		
2	0.5	1.0	6.5	8.0		
3	0.5	1.0	1.5	3.0		

表1 不同消化温度处理所需消化时间(h)

注:处理1、2、3 最高消化温度分别为 170、180、200 °C. The maximum digestive temperature of treatment 1, 2, 3 was 170, 180, 200 °C.

本实验测定了 GSB—24 河南小麦和 GSB—26 芹菜两种标准物质在 3 个温度处理下的硒浓度,结果 如表 2 所示.各处理的硒浓度均在标准值范围内,表明样品均已经消化完全,且消化过程中损失很小.各 个重复之间的相对偏差 SD 较小(<5.2%),说明消化过程的精密度较高.因此,200 ℃的最高消化温度具 有消化时间短(总消化时间 3 h)的特点,是相对最佳的消化温度选择.这些结果也表明使用新型的消化 管可以有效防止高温消化过程中硒的损失,从而可以通过提高消化温度有效减少消化时间.与之形成对 比的是,普通消化管在 180—200 ℃的高温下,虽然也可以减少消化时间,但却会增加硒的挥发从而导致 检测荧光值偏低且不稳^[7].

表 2 不同消化温度处理下生物质标准物质的硒测定浓度

Table 2 Solonium concentrations of food reference materials under different directive temperatu

标准物质	硒池	则定值 Se concentration/(mg·kg	-1)
Reference materials	170 °C	180 °C	200 °C
GSB—24 河南小麦	0.054	0.056	0.059
$(Se: 0.060 \pm 0.010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.053	0.057	0.055
	0.053	0.062	0.061
平均值 Mean value	0.053±0.001	0.058 ± 0.003	0.058 ± 0.003
GSB—26 芹菜	0.119	0.120	0.113
$(Se: 0.118 \pm 0.017 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.121	0.114	0.110
	0.128	0.114	0.121
平均值 Mean value	0.123 ± 0.004	0.116±0.003	0.115±0.006

2.2 硒还原过程优化

消化后溶液中的硒以 Se⁶⁺为主,上机前需将其还原为 Se⁴⁺.一般以浓盐酸作为还原剂,通过持续加热 以还原 Se^{6+[10]}.为了进一步简化实验步骤,本实验设计了两组处理,即 170 ℃ 闷煮 0.5 h 以及余热闷煮 0.5 h.两个处理的最高消化温度为 200 ℃;在消化结束后加入浓盐酸,其中一个处理将温度降至 170 ℃ 加热 0.5 h,另一处理则关闭电源停止加热,盖上管盖后利用余温继续闷煮 0.5 h.

从结果来看,两个处理的硒测定值无显著差异,均处于标准物质的标准值范围内,且精密度较高(SD<5.3%)(表3).说明这两种处理均可完全还原消化液中的 Se⁶⁺.考虑到利用余热闷煮的方法更为简便,因此推荐选择余热闷煮 0.5 h 作为硒的还原方法.

表3 硒还原过程优化实验中生物质标准物质的硒测定浓度

Table 3 Se	elenium concentrati	ons of food	l reference	materials u	under d	ifferent S	Se reduction	treatment
------------	---------------------	-------------	-------------	-------------	---------	------------	--------------	-----------

标准物质	硒测定值 Se concentration/(mg·kg ⁻¹)				
Wilt的页 — Reference materials	170 ℃闷煮 0.5 h	余热闷煮 0.5 h			
	Heated by 170 °C for 0.5 h	Simmered by afterheat for 0.5 h			
GSB—24 河南小麦	0.056	0.058			
$(Se: 0.060 \pm 0.010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.061	0.056			
	0.055	0.057			
平均值 Mean value	0.057 ± 0.003	0.057 ± 0.001			
GSB—26 芹菜	0.115	0.110			
$(Se: 0.118 \pm 0.017 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.114	0.116			
	0.112	0.108			
平均值 Mean value	0.114 ± 0.001	0.111 ± 0.004			

2.3 土壤样品消化用酸量及消化时间对比

相比生物质样品, 土壤样品的消化难度更大. 为此在土壤样品前处理过程中, 消化程序由 100 ℃ 0.5 h—150 ℃ 1 h—200 ℃ 1.5 h 变更为 100 ℃ 0.5 h—180 ℃ 2 h—200 ℃ 若干时间(视样品消化程度决定).考虑到温度的提高及消化时间的延长可能会增加酸的挥发量,导致消化酸量的不足, 因此本实验增加了 7 mL 加酸量处理作为对比.根据观察, 5 mL 和 7 mL 加酸量达到消化终点分别需要 5.5 h 和 6.0 h (表 4), 说明酸量的增加会延长消化时间.

本实验测定了 GSS—6 黄色红壤、GSS—11 辽河平原土壤、GSS—16 珠江三角洲土壤及 GSS—17 沙化土 4 种土壤标准物质.两种加酸量处理下测定的硒浓度均在标准值范围内(表 5);各个重复之间的数值差异也较小(SD<6.2%).这些结果表明本实验采用的前处理方法可以达到土壤的完全消化;而 5 mL的加酸量已经足够完成前处理,无需额外加酸.

加酸量	消化时间 Digestion time /h					
Acid volume/mL	100 °C	180 °C	200 °C	合计		
5	0.5	2	3	5.5		
7	0.5	2	3.5	6.0		
		和歌星从珊天上撞左海炮	合地運動臺冰度			
T. I.I. 5		小加酸重处理下上矮你推彻应 (1 (
Table 5	Selenium concentration	ns of soil reference materials u	nder different acid additi	on treatments		
标准物	质		se concentration/(mg·kg ⁻¹)			
Reference m	aterials	5 mL		7 mL		
GSS—6 黄色	色红壤	1.34		1.46		
(Se: 1.34±0.17	$mg \cdot kg^{-1}$)	1.45		1.42		
		1.43		1.40		
平均值 Mea	n value	1.41 ± 0.06		1.43±0.03		
GSS—11 辽河平原土		0.205		0.214		
$(Se: 0.20 \pm 0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		0.209		0.211		
		0.199		0.202		
平均值 Mea	n value	0.204±0.005	C	0.209±0.006		
GSS—16 珠三	E角土壤	0.511		0.507		
(Se: 0.51±0.05	mg·kg ⁻¹)	0.526		0.517		
		0.523		0.535		
平均值 Mea	n value	0.520 ± 0.008	C	0.520±0.014		
GSS—17 池	》化土	0.097		0.103		
(Se: 0.093±0.00	8 mg•kg ⁻¹)	0.099		0.096		
	7	0.100		0.091		
平均值 Mea	n value	0.099 ± 0.001	C	0.097±0.006		

	表 4 不同加酸量所需消化时间	
Table 4	Digestion time under different acid addition treatm	nents

2.4 线性方程及方法检出限、定量限

根据本实验的测试经验,0—20 μ g·L⁻¹的标准曲线范围可以完成绝大部分的检测需求.在此范围内 绘制的标准工作曲线具有良好的线性:y=75.25 x-11.83,r=0.9997.

在此实验条件下,通过连续测定空白荧光值 11 次,并以 3 倍的标准偏差除以工作曲线的斜率计算 出溶液中硒的检出限为 0.056 μ g·L⁻¹;由此计算的食品样品中硒的检出限为 0.003 μ g·kg⁻¹(以 0.5 g 样 品定容至 25 mL 计算),定量限为 0.012 μ g·kg⁻¹;土壤样品中的检出限和定量限则分别为 0.007(以 0.2 g 样品定容至 25 mL 计算)和 0.028 μ g·kg⁻¹.

2.5 实际样品分析及加标回收试验

利用本方法对广东清远某农庄 A、B 两个地块的土壤及稻米样品就行硒含量分析,每个样品重复 3次.同时,选取稻米 A、土壤 A 和土壤 B 开展加标回收试验.在上述样品中加入 0.25 μg 硒(0.25 mL

1.0 mg·L⁻¹ 硒标准溶液),按照本实验方法进行前处理及测试,结果如表 6 所示.稻米的平均加标回收率为 96.3%,精密度(RSD,n=3)在 1.36%—3.28%之间;土壤的平均加标回收率为 91.8%—98.3%,精密度(RSD,n=3)在 0.28%—0.64%之间.这些结果与使用普通消化管的前处理方法基本一致^[7,11-12],表明本方法的准确度较高,完全满足检测分析的要求.

	Guarguong Frovince, and standardized recovery test results							
样品编号 Sample	硒浓度 Se concentration/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/%	本底值 Background value /µg	加标量 Scaling amount /µg	加标后测定量 Test result /µg	回收率 Recovery rate /%	平均回收率 Average recovery rate/%	
稻米 A	0.206	3.28	0.140	0.25	0.385	97.9	96.3	
Rice A	0.193		0.141	0.25	0.370	91.8		
	0.201		0.141	0.25	0.389	99.1		
稻米 B*	0.958	1.36	-					
Rice B	0.977							
	0.952							
土壤 A	0.556	0.64	0.112	0.25	0.368	102.2	98.3	
Soil A	0.549	0.64	0.112	0.25	0.358	98.4		
	0.552		0.112	0.25	0.348	94.2		
土壤 B	0.205	0.28	0.041	0.25	0.280	95.4	91.8	
Soil B	0.204	0.28	0.041	0.25	0.267	90.4		
	0.205	0.28	0.042	0.25	0.266	89.5		

表 6 广东清远某农庄 A、B 地块土壤及稻米硒含量及加标回收试验结果 Table 6 Selenium analysis in rice and soils from A and B District of a farm in Qingyuan, Cuangdong Province and standardized recovery test results

注:*B地块水稻喷施了叶面硒肥 *The rice in Plot B was sprayed by Se fertilizer

3 结论(Conclusion)

通过使用一种新型的消化管,优化和构建了一套快速高通量测定食品及土壤中硒的微敞开体系石 墨消解-原子荧光光谱法.消化管管盖孔径的缩小有效减少了消化过程中硒元素的挥发,从而保证了高 温(200 ℃)消化后的测定结果的准确性;而 200 ℃高温的使用也使得随后的硒还原过程可直接使用管 内余热完成硒的还原,无需额外加热;管盖孔径的缩小还有效减少了酸的挥发,提高了其消化效率,从而 去除了中途补酸的步骤.综合来看,本方法体系具有步骤少、用时短、精密度高等特点.由于消化的程序 及时间固定,无需人工判断消化终点,因此易于操作、简单易学,适用于大通量样品的分析.

参考文献(References)

- [1] 张驰,吴永尧,彭振坤. 植物硒的研究进展 [J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2002, 20(3): 58-62.
 ZHANG C, WU Y Y, PENG Z K. Progress in the research of selenium in plants [J]. Journal of Hubei Institute for Nationalities(Natural Science Edition), 2002, 20(3): 58-62 (in Chinese).
- [2] 曾静,罗海吉. 微量元素硒的研究进展 [J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(2): 52-56.
 ZENG J, LUO H J. Research progress of the trace element selenium [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2003, 20(2): 52-56 (in Chinese).
- [3] FENG R, WEI C, TU S. The roles of selenium in protecting plants against abiotic stresses [J]. Environmental and Experimental Botany, 2013, 87:58-68.
- [4] 赵静,南占东,董庆亮,等. 富硒食品的营养价值及产品质量标准探析 [J]. 农产品加工, 2018(8): 59-61.
 ZHAO J, NAN Z D, DONG Q L, et al. Discussion and analysis on the quality standard and nutritional value of selenium enriched food
 [J]. Farm Products Processing, 2018(8): 59-61 (in Chinese).
- [5] 张琦. 富硒食品的研究进展 [J]. 现代食品, 2018, 16: 55-57. ZHANG Q. Research progress of selenium enriched food [J]. Modern Food, 2018, 16: 55-57 (in Chinese).
- [6] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 123-126. LONG J H, TAN J, WU Y J, et al. A comparative study on the detection of heavy metal in soil with different digestion methods [J].

Environmental Monitoring in China, 2013, 29(1): 123-126 (in Chinese).

[7] 钱薇,蒋倩,王如海,等.程序控温石墨消解-氢化物原子荧光光谱法测定植物中痕量硒 [J].光谱学与光谱分析,2014,34(1): 235-240.

QIAN W, JIANG Q, WANG R H, et al. Determination of trace selenium in plants by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with program temperature-controlled graphite digestion [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 235-240 (in Chinese).

- [8] 文典, 杜瑞英, 陈惠婷, 等. 一种用于批量土壤中重金属检测的前处理方法[P]. 中国, 201810370674.9 (申请号), 2018.
 WEN D, DU R Y, CHEN H T, et al. A batch pretreatment method for heavy metal determination in soil [P]. P. R. China, 201810370674.9 Application No.), 2018 (in Chinese).
- [9] 文典, 严冬, 赵沛华, 等. 快速高通量全消解 ICP-MS 法测定《全国土壤污染状况详查》项目中 14 种元素 [J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1432-1435.
 WEND, VAND, ZHAO, P.H., et al. Fast determination of 14 determination of 14 determination of 14 determination of 14 determination.

WEN D, YAN D, ZHAO P H, et al. Fast determination of 14 elements in China soil pollution survey with high throughput full digestion method by ICPMS [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1432-1435 (in Chinese).

- [10] 柴刚,魏洪敏,王俊杰,等. 原子荧光法测定花椰菜、青花菜中的硒含量 [J]. 农产品质量与安全, 2018 (1): 80-83.
 CAI G, WEI H M, WANG J J, et al. Determination of selenium in cauliflower and broccoli by atomic fluorescence spectrometry [J].
 Quality and Safety of Agro-Products, 2018 (1): 80-83 (in Chinese).
- [11] 王正,赵婕,杨永红,等. 食品中硒元素测定的前处理方法研究[J].中国卫生检验杂志,2013,23(12):2603-2605.
 WANG Z, ZHAO J, YANG Y H, et al. Study on pretreatment method for determination of selenium in food [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2013, 23(12): 2603-2605 (in Chinese).
- [12] 王畅, 郭鹏然, 陈杭亭, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法在中药微量元素分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2009, 28(4): 501-508.

WANG C, GUO P R, CHEN H T, et al. Application of hydride generation atomic fluorescence spectrometryon analysis of trace metal elements in Chinese traditional medicine [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(4): 501-508 (in Chinese).