

植物样品消解后残留颗粒物元素组成研究

王小平¹, 高伟健², 项苏留²

1. 苏州大学放射医学与公共卫生学院, 江苏 苏州 215007
2. 苏州大学分析测试中心, 江苏 苏州 215007

摘要 分别采用干灰化法和湿消化法处理植物标准参考物质灌木枝叶组合样(杨树叶和茶叶), 用扫描电镜(SEM)对消解液中残留的不溶性颗粒物微观形貌进行了观察, 并用SEM附属的X能谱仪研究了颗粒物的主要元素组成。另外, 还用BCR法对茶叶残留颗粒物进行了分级萃取, 相关元素在四种存在形态中的含量分布状况由AAS和ICP AES给出。研究结果表明: 不同消解方法对颗粒物微观形貌有较大影响, 其中植物样品经干灰化法处理后残留的颗粒物多呈灰黑色, 表面疏松多孔; 经湿消化法处理后残留的颗粒物均呈白色, 多数结构紧密, 数量也相对较少。不同植物样品残留的颗粒物元素组成均大同小异, 主要为Si和Al, 此外还有少量的Ca, Fe, K, Ti等。这些元素在颗粒物中存在形态不一, 致使在进行植物样品分析时某些元素含量测定结果大为偏低。

主题词 植物; 标准参考物质; 元素; 干灰化法; 湿消化法; 扫描电镜; AAS; ICP AES

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0348-05

引言

依据是否需要对植物样品进行消解处理, 可将分析技术分为无损和有损两大类。一些核分析技术如中子活化分析(INAA和RNAA)、质子激发X射线荧光分析(PIXE)等即属于前者。由于其自身固有的特点, 特别适宜用于植物样品中卤素、硫及一些易挥发性准金属元素含量的测定^[1-5]。而大多数分析技术如AAS, ICP AES等属于后者, 要求首先将植物样品处理成均匀的溶液, 才能进行含量测定。然而, 在进行植物样品处理时, 无论采用的方法是干灰化法还是湿消化法, 处理后所得溶液并不均匀, 总有一些不溶性颗粒物残留其中, 其粒径大小通常在微米数量级。为了防止这些颗粒物堵塞仪器吸入管路, 有时也采用滤膜过滤或离心吸取上层清液的办法, 但对颗粒物本身的组成及性质则很少问津。本文用SEM观察了植物残留颗粒物的微观形貌, 并用附属的能谱仪研究了它们的主要元素组成。另外, 还用BCR法对茶叶(GBW07605)残留颗粒物进行了分级萃取, 研究了一些相关元素在4种物理形态中的含量分布状况。最后, 简单探讨了颗粒物残留对植物样品元素含量测定结果准确度的影响及相对对策。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

2021型电热恒温干燥箱; FC204型电子天平; Pasolina S 700H型可控温电热板; S 570型扫描电镜(日本Hitachi公司), 分辨率3.5 nm, 放大倍数20×~200 000×; PV9900型能谱仪(美国EDAX公司), 分辨率150 eV, 分析元素范围Na~U; SpectraAA Duo型原子吸收光谱仪(美国Varian公司), 用于植物样品中Ca, Fe, K, Mn, Na(火焰法)和Cr, Pb(石墨炉法)等元素含量的测定; Plasma Speci型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国Leeman公司), 用于植物样品中Al, P和Ti等元素含量的测定, 测定所用谱线波长分别为: Al, 396.153 nm; P, 213.620 nm; Ti, 334.941 nm。ICP AES优化操作参数为: 等离子体射频功率10 kW, 冷却气流速8.0 L·min⁻¹, 辅助气流速0.60 L·min⁻¹, 载气流速0.65 L·min⁻¹, 溶液提升流速1.0 L·min⁻¹, 清洗时间30 s。

各种金属元素及P的标准溶液(国家标准物质中心); 植物标准参考物质(地矿部物化探研究所): 灌木枝叶组合样(GBW07602, GBW07603, 采自青海大柴旦); 杨树叶(GBW07604, 采自北京); 茶叶(GBW07605, 采自江西婺

源)。盐酸、硝酸、高氯酸均为优级纯产品,其余试剂为分析纯,实验用水为 Millipore Q 系统制得的去离子水($18.3\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。所用实验器皿均在洗净后置于 $4.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸中浸泡二周以上,然后用去离子水多次洗涤,晾干备用。

1.2 实验方法

首先取四种植物标准参考物质适量,置于 105°C 电热恒温箱中干燥4 h,以除去其中可能吸附的水分。将 $0.22\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜浸于 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液中多次漂洗,以除去其中可能吸附的金属离子。干灰化法:精确称取0.5 g左右植物标准参考物质于铂坩埚中,移入马弗炉中灰化。控制炉温在4 h内缓慢升高至 500°C ,并恒温16 h。待铂坩埚完全冷却后,残渣先以2 mL去离子水润湿,然后滴入2 mL浓硝酸,控制电热板温度在 150°C 的条件下将溶液缓慢加热至干,整个操作重复二次。最后,加入2 mL $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝

酸,缓慢加热以尽可能溶解残渣,稍事冷却,将溶液及不溶性颗粒物全部转移至50 mL容量瓶中,用 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸稀释至刻度。溶液经 $0.22\mu\text{m}$ 乙酸纤维滤膜抽滤后用于各种元素含量测定。滤膜上残留的颗粒物用去离子水反复洗涤,待其自然干燥后蒸金制样用于SEM观察和能谱分析。

湿消化法:精确称取0.5 g左右植物标准参考物质于PTFE烧杯中,加入5 mL浓硝酸,盖好,放置过夜。次日再向烧杯中加入4 mL浓硝酸和1 mL高氯酸,控制电热板温度在 180°C 的条件下消解5 h,去盖,将溶液缓慢加热至近干。稍事冷却,将溶液及不溶性颗粒物全部转移至50 mL容量瓶中, $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸稀释至刻度。溶液亦经 $0.22\mu\text{m}$ 乙酸纤维滤膜抽滤后用于各种元素含量的测定,颗粒物制样分析方法同上。

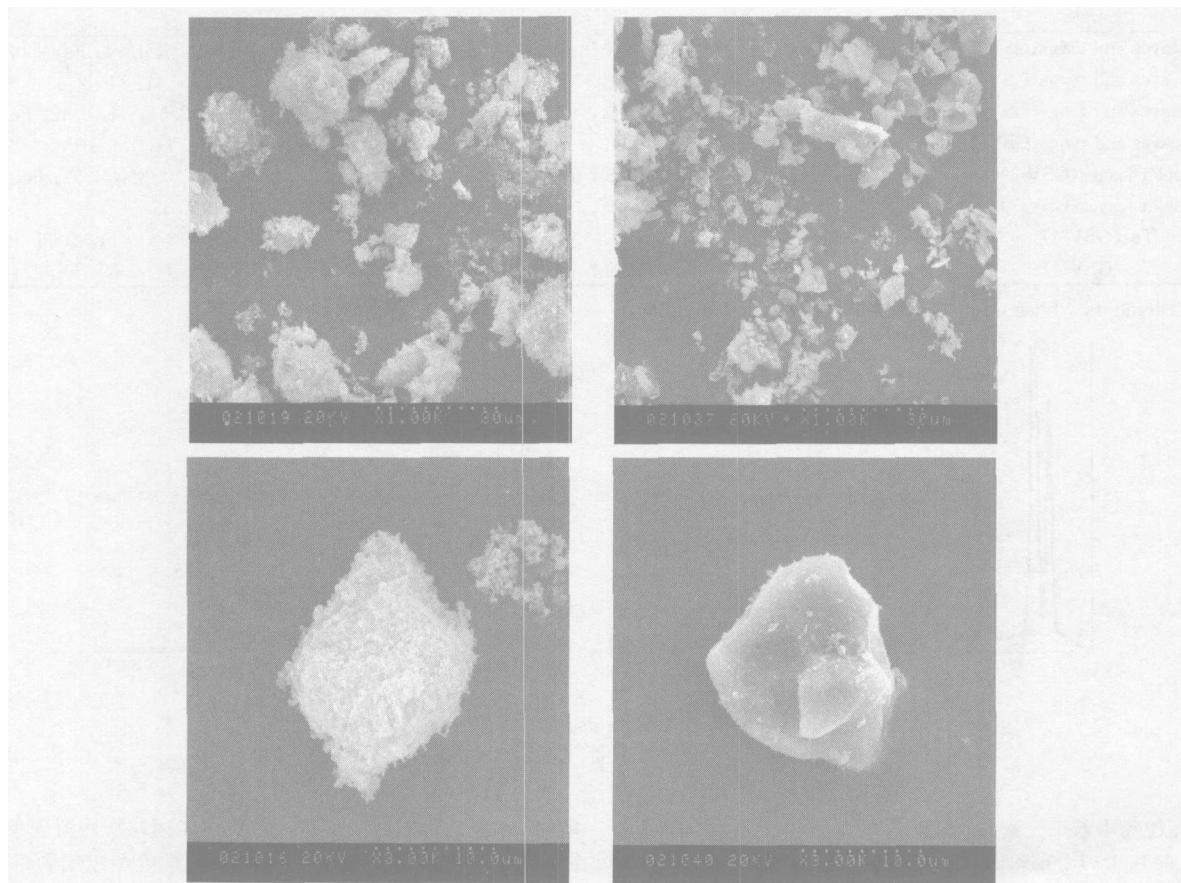


Fig 1 SEM images of tea SRM originated particles

Decomposition method: dry ashing(left); wet digestion(right)

BCR(即欧共体标准测量与检测组织)法:平行称取茶叶(GBW07605)各60份,每份0.5 g左右,一半用干灰化法处理,一半用湿消化法处理,将相同处理方法制得的溶液共同抽滤,可获两类颗粒物各约0.1 g左右,用去离子水反复洗涤,待其自然干燥后严格按文献[6]方法进行分级萃取,每个萃取步骤均作三个空白试验作对照,用AAS或ICP AES测定各级萃取液中的金属元素含量。

2 结果与讨论

2.1 不同消解方法对颗粒物微观形貌的影响

干灰化法利用高温下空气中氧作氧化剂,样品经干燥碳化氧化过程后,有机物分解挥发,剩余灰分主要为金属氧化物或耐高温盐类,多数易溶于硝酸。湿消化法则利用硝

酸、高氯酸或过氧化氢等作氧化剂，样品经连续的氧化-水解过程后，有机物降解逃逸，溶液成分主要为水溶性金属盐类。在湿消化法中，硝酸-高氯酸法由于其突出的优点已被作为经典方法而广泛运用。实验发现，植物样品经干灰化法处理后，残留颗粒物数量较多，且多呈灰黑色，说明有未完全氧化碳粒存在；而相同质量的植物样品经硝酸-高氯酸法处理后，残留颗粒物数量较少，均呈白色。SEM 下观察（见图 1），灰黑色颗粒物表面疏松多孔，具备了吸附大量金属离子的客观条件；而白色颗粒物则大多结构紧密，表面圆润，吸附金属离子的能力也就相对较差。实验中还发现，颗粒物的粒径大小与植物样品本身的尺寸关系并不大，如将茶叶三杯香（产地浙江泰顺）原叶湿法消解，与粉状茶叶

（GBW07605）相比，残留颗粒物的平均粒径反而更小。

2.2 颗粒物的主要元素组成

无论是选取上述何种植物样品，无论是采用上述何种消解方法，能谱分析发现，颗粒物的元素组成均大同小异，主要为 Si 和 Al，此外还有少量的 Ca, Fe, K, Ti 等（见表 1），差异主要体现在各种元素所占的比例不同上。茶树能在一定程度上蓄积 F 和 Mn，因此在茶叶灰黑色颗粒物中有大量 Mn 存在，这是其特殊之处（见图 2，SRM：标准参考物质）。与灰黑色颗粒物比较，白色颗粒物元素组成相对简单，Si 所占比例也更高，同时，亲石元素 Ti 所占份额也有增高的趋势。

Table 1 Elemental compositions of different plant SRM originated particles

Sample	Decomposition method	Elemental composition/% [*]
Bush leaves and twigs(GSV-1)	Dry ashing	Al, 14.73; Si, 69.59; S, 2.86; K, 5.06; Ca, 4.41; Ti, 1.34; Fe, 2.02
Bush leaves and twigs(GSV-1)	Wet digestion	Al, 15.11; Si, 73.52; K, 5.47; Ca, 1.97; Ti, 1.41; Fe, 2.52
Bush leaves and twigs(GSV-2)	Dry ashing	Al, 9.47; Si, 34.23; P, 5.59; S, 20.65; K, 2.38; Ca, 22.51; Ti, 0.62; Fe, 4.55
Bush leaves and twigs(GSV-2)	Wet digestion	Al, 11.94; Si, 78.35; Cl, 0.82; K, 4.91; Ca, 1.39; Ti, 1.32; Fe, 1.28
Poplar leaves(GSV-3)	Dry ashing	Al, 6.80; Si, 69.16; P, 3.50; S, 5.27; Cl, 4.08; K, 4.20; Ca, 5.52; Fe, 1.46
Poplar leaves(GSV-3)	Wet digestion	Al, 6.51; Si, 90.37; Cl, 1.77; K, 1.35
Tea(GSV-4)	Dry ashing	Al, 16.12; Si, 55.75; K, 7.62; Ca, 1.56; Mn, 18.41; Fe, 0.55
Tea(GSV-4)	Wet digestion	Al, 23.67; Si, 64.72; Cl, 0.41; K, 8.54; Ca, 0.42; Ti, 0.85; Fe, 1.40

* Elements whose atomic numbers are lower than sodium's are not included

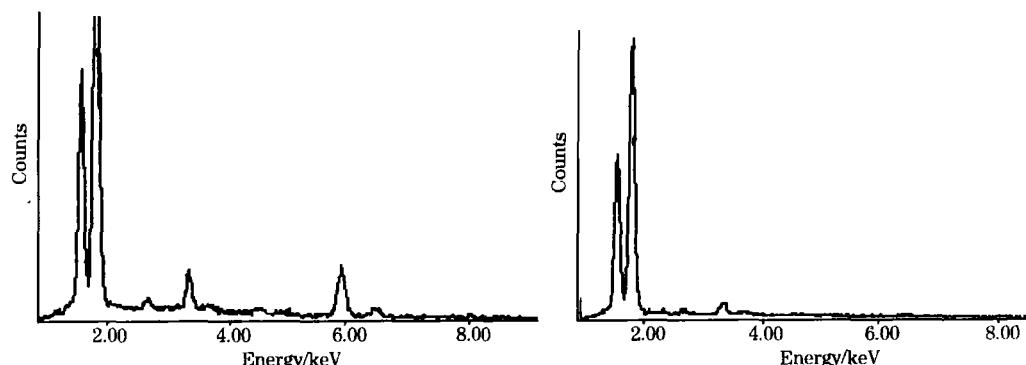


Fig 2 EDAX spectrum of two kinds of tea SRM originated particles

Decomposition method: dry ashing (left); wet digestion (right)

2.3 颗粒物中若干元素的物理形态

依据 BCR 法，可将颗粒物形态分为水溶态、可交换态与碳酸盐结合态（Extract A）、铁—锰氧化物结合态（Extract B）、有机物与硫化物结合态（Extract C）及残渣态（Residue）四种。尽管 BCR 法与 Tiessier 法类似的萃取剂的非选择性及萃取过程中元素的再吸附和再分配等问题^[7]，但仍能提供与元素存在形式相关的丰富信息。从表 2 可以看出，Al, Cr, Fe, K, Na 和 Ti 等元素在颗粒物中主要以残渣态形式存在，绝非仅仅被吸附，其中 K, Na 有可能是由于被包围在硅氧四面体的网络空穴之中，从而导致很难释出。Ca 在两类颗粒物中主要以吸附态形式存在；而 Pb 则完全不被白色颗粒物所吸附，这与用 1.0 mol·L⁻¹ 硝酸浸提植物叶片时 Pb80 以上

能溶出相吻合，同时也意味着尽管存在颗粒物残现象，用硝酸-高氯酸法处理植物样品也能满足准确测定铅含量的基本要求。在对颗粒物残渣态进行处理时，尽管所使用的试剂是强氧化性、强腐蚀性的王水、氢氟酸和高氯酸，但两类颗粒物中仍有少量白色组分坚不可摧。SEM 下观察（见图 3），这些白色组分不仅粒径更小，而且结构十分紧密。大部分白色组分在能谱图中仅呈现 Al 的强特征发射峰，但少部分组分除了有 Al 的强特征发射峰外，还有微弱的 Cr 特征发射峰，推测这些白色组分可能为 α -Al₂O₃ (α -Al₂O₃ 不溶于酸)，而含 Cr 的 α -Al₂O₃ 微粒竟然与红宝石在化学组成上完全相同。

Table 2 Elemental distribution percentages in four different tea SRM originated particle fractions

Element	Method	Extract A	Extract B	Extract C	Residue
Al*	Dry ashing	5.88%	14.93%	2.53%	76.66%
Al*	Wet digestion	0.71%	0.22%	2.49%	96.58%
Ca	Dry ashing	92.65%	7.35%	0.00%	0.00%
Ca	Wet digestion	74.37%	25.63%	0.00%	0.00%
Cr*	Dry ashing	9.83%	17.40%	28.54%	44.23%
Cr*	Wet digestion	0.00%	0.00%	16.23%	83.77%
Fe	Dry ashing	3.42%	21.76%	3.37%	71.45%
Fe	Wet digestion	1.65%	3.68%	12.88%	81.79%
K	Dry ashing	28.18%	18.93%	3.89%	49.00%
K	Wet digestion	23.74%	3.54%	1.85%	70.87%
Mn	Dry ashing	29.77%	29.71%	15.43%	25.09%
Mn	Wet digestion	6.14%	55.68%	0.00%	38.18%
Na	Dry ashing	0.00%	0.00%	1.17%	98.83%
Na	Wet digestion	0.00%	0.00%	0.77%	99.23%
Pb	Dry ashing	4.13%	30.71%	13.82%	51.34%
Pb	Wet digestion	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
Ti	Dry ashing	0.26%	1.01%	0.88%	97.85%
Ti	Wet digestion	0.08%	0.16%	3.24%	96.53%

* Al and Cr can't be extracted completely from the particles after BCR sequential extraction procedure

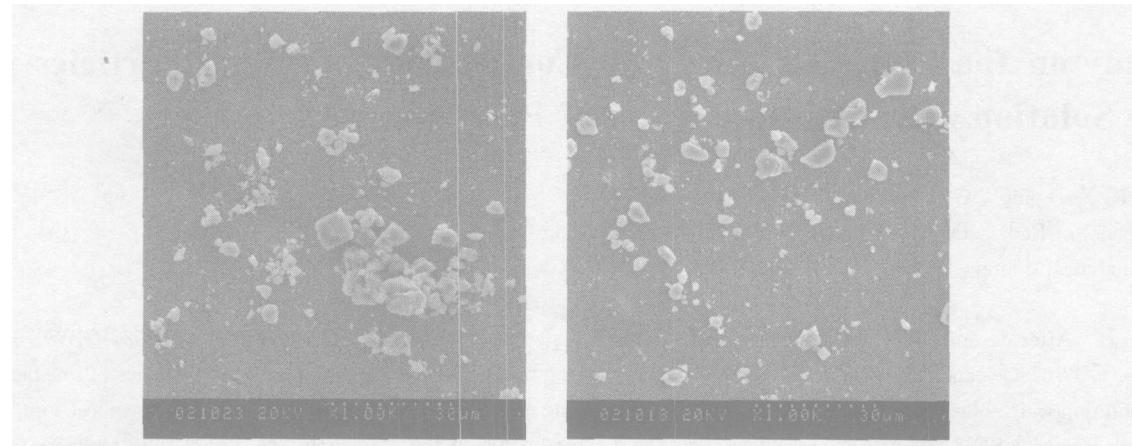


Fig 3 SEM images of acid indestructible portions left by two kinds of tea SRM originated particles after BCR sequential extraction procedure (Background: 0.22 μm filter membrane)

Decomposition method: dry ashing(left); wet digestion(right)

2.4 颗粒物残留对元素含量测法结果准确度的影响

颗粒物残留会造成许多元素含量测定结果的偏低, 而这仅靠做回收率试验很难察觉, 然而, 用平行分析植物标准参考物质的方法来进行验证却非常行之有效。受颗粒物残留影响的元素大致可分为两大类, 一类是构成颗粒物本身的宏量元素, 如 Al, K, Fe, Ti 等; 另一类是存在于植物样品中的痕量元素, 由于其含量低, 被颗粒物包裹或吸附而造成的损失相对不容忽视, 从表 3 可以看出, 由于使用的灰化温度仅为 500 °C(灰化温度过高会导致许多元素挥发损失)和残留的颗粒物表面多孔, 干灰化法导致植物样品元素含量测定结果偏低的程度远较湿消化法严重, 故从某种意义上来说, 干灰化法处理植物样品不如湿消化法。为了降低颗粒物残留带来的种种不利影响, 可在处理植物样品时加入适量的氢氟酸^[8], 尽管如此, Al 含量的测定值仍会偏低(一些元素如 Ca

Table 3 Some elements elemental concentration (mean±SD) in tea SRM(replicate: 3)

Element/(mg·kg ⁻¹)	Dry ashing	Wet digestion	Certified
Al	79±2	2.191±81	(3 000)
Ca	2.949±35	3.448±114	4.300±200
Cr	0.249±0.002	0.74±0.02	0.80±0.02
Fe	216±12	251±8	264±10
K	4.216±173	15.959±495	16.600±600
Mn	64±2	1.217±46	1.240±40
Na	38.3±0.5	33.3±0.1	44±4
P	426±9	2.559±32	2.840±60
Pb	3.8±0.1	4.1±0.2	4.4±0.2
Ti	0.41±0.02	3.6±0.3	24±3

的存在会对 Al 的测定信号产生增敏作用^[9]), 因此, 在进行

植物样品分析时, Al 含量和 As 含量一样最好采用 NAA 等无损分析技术来进行测定。另外, 氢氟酸的加入也会产生一些负面效果, 如造成一些能与氟离子形成沉淀的金属离子的含量测定结果偏低, 以 Pb^{2+} 尤为明显。

3 结 论

(1) 与干灰化法相比较, 湿消化法更适宜作为植物样品

参 考 文 献

- [1] Masumi Oshima, Yosuke Toh, Yuichi Hatsukawa, et al. Journal of Nuclear Science and Technology, 2001, 39(4): 292.
- [2] ZHANG Hong, SUN Huibin, CHAI Zhifang(张 鸿, 孙慧斌, 柴之芳). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2003, (4): 34.
- [3] Saitoh K, Sera K, Gotoh T, et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2002, 189: 86.
- [4] Jolanta M Przybylowicz, Wojciech J Przybylowicz. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2002, 189: 470.
- [5] Ager F J, et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2003, 210: 40.
- [6] Paulo C F C Gardolinski, Ana P Packer, Celso R de Almeida, et al. J. Braz. Chem. Soc., 2002, 13(3): 375.
- [7] Shan X Q, Chen B. Anal. Chem., 1993, 65: 802.
- [8] Hoenig M, Baeten H, Vanhentenrijk S, et al. Analytica Chimica Acta, 1998, 358: 85.
- [9] WANG Xiaoping(王小平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 563.

Study on the Characteristics and Compositions of Fine Particles Left in the Solution after Decomposition of Plant Samples

WANG Xiaoping¹, GAO Weijian², XIANG Shiliu²

1. School of Radioactive Medicine and Public Hygiene, Suzhou University, Suzhou 215007, China

2. Analytical Center, Suzhou University, Suzhou 215007, China

Abstract After decomposition of plant standard reference materials bush twigs and leaves (GBW07602, GBW07603), poplar leaves (GBW07604) and tea (GBW07605) with either dry ashing method or wet digestion method, all kinds of fine particles left in the solution were collected and examined carefully by a scanning electron microscope (SEM), and their chemical composition were investigated by a SEM-affiliated energy dispersive X-ray spectrometer at the same time. Moreover, the concentrations of some metal elements distributed among four different tea SRM-originated particle fractions extracted following the BCR sequential extraction procedure were determined by AAS and ICP-AES. It was found that decomposition methods have a great influence on the structure of fine particles. When dry ashing method is used, grey-colored, fluffy and porous particles can be produced, whereas fewer white-colored, compact particles can be produced when another method is used. As for chemical composition, all kinds of fine particles are almost the same, with silicon and aluminium as their main constituents, and calcium, iron, potassium, titanium and so on as their minor ones. The elemental distribution percentages in four different particle fractions in two kinds of plant-originated particles differ from element to element, which can result in severe negative errors when plant samples are decomposed and determined for elemental concentrations.

Keywords Plant; Standard reference material; Element; Dry ashing; Wet digestion; Scanning electron microscope; AAS; ICP-AES

(Received Aug. 6, 2004; accepted Feb. 18, 2005)