

ICP-OES 测定月季中矿质元素的五种前处理方法比较

赵宁, 杨斌*, 段育岑, 雷然

西南林业大学, 西南山地森林资源保育与利用省部共建教育部重点实验室, 云南 昆明 650224

摘要 采用五种不同的前处理方法(干灰化法、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解法、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 微波消解法、 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 微波消解法、 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ 微波消解法), 对月季样品进行消解, 利用 ICP-OES 法测定九种常量和微量元素, 加标回收结果显示: $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 微波消解法是最优的处理方法, 对大多数元素都能得到较好的分析结果, 除 Fe 以外, 回收率为 95.4~104.6%。Fe 元素测定采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 微波消解法回收率更高, 可达 99%。

关键词 ICP-OES; 样品前处理; 矿质元素

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2256-03

引言

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)具有效率高、准确率高、检出限低、抗干扰能力强、分析过程简单、操作简便, 并可同时进行多元素快速分析等特性, 已广泛应用于生物、食品、材料、医药等各个领域^[1-3]。同其他元素测定方法一样, ICP-OES 分析植物材料无机元素含量也涉及样品的分解问题, 但由于植物样品中无机元素种类繁多, 基本组成成分差异明显, 能否完全分解有机质是影响测定结果的主要因素^[4,5]。另外, 样品中的无机元素在特定的分解过程中能产生易挥发, 易水解, 酸不溶的物质也会影响测定结果的准确性。吴建之等的研究显示, 不同待测元素适宜的前处理方法有明显差异, 但是对多数研究而言, 特别是对生态学研究, 研究者试图一次性尽可能准确了解多个元素含量。因此, 选择合适的前处理方法是同时、准确测定多种元素的关键。

切花月季(*Rosa rugosa* THunb.)是世界四大切花之一, 也是我国第一大鲜切花。月季集观赏、药用、食用、化工和文化、经济价值为一体, 矿质元素的缺乏可以引起月季缺素症、产生对病虫害抗性降低、影响切花品质^[6]。在标准化生产过程中, 准确测定月季矿质元素含量对其水肥管理以及病害的控制具有现实意义。本文采用切花月季艳粉品种(Hotpink)枝条作为研究对象, 探讨不同前处理方法对 ICP-OES 测定矿质元素准确性的影响。为今后该植物矿质元素测定寻找适宜的前处理方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: VISFA-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 VARIAN 公司); 波长范围: 175~785 nm 波长连续覆盖, 完全无断点; 焦距 0.4 m, 中阶梯光栅刻线 97.4 线· mm^{-1} , RF 发生器频率 40.68 MHz; 等离子体输出功率 700~1700 W; 等离子体冷却气 0~22.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 可调。

工作参数: 入射功率 1.0 kW; 等离子体流量 15 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 辅助气流量 1.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 雾化器压力 200 kPa; 泵速 15 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$; 取三次测量的平均值。

试剂: 硼、钙、铜、铁、钾、镁、锰、磷、锌标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心), 浓度均为 1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 实验用水为去离子水; 硝酸、氢氟酸、高氯酸、双氧水均为分析纯。

材料: 切花月季艳粉品种(Hotpink)。

1.2 方法

将云南斗南花卉基地的月季枝条采回, 切成小段, 扦插在沙土中, 每 5 d 浇人工营养液一次, 待幼苗高达 25 cm 时切下枝条。枝条用去离子水清洗干净, 置于恒温干燥箱中, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘至恒重。将烘干的样品用研磨机粉碎(过 80 目), 保存在干燥器中备用。分别按下列五种方法进行分解。

方法 1: 精确称取 1.000 g 样品于恒重好的瓷坩埚中, 碳化后将坩埚转移至马弗炉中灰化, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 恒温保持 4 h。待

收稿日期: 2010-10-09, 修订日期: 2011-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(30660106)资助

作者简介: 赵宁, 1978年生, 西南林业大学讲师 e-mail: lijiazhn@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yangbin48053@yahoo.com.cn

磁坩埚冷却后用 5% 硝酸溶解灰分并转移至 50 mL 容量瓶中。平行做空白实验。

方法 2: 精确称取 0.500 g 样品于消解罐中, 加 5 mL 浓硝酸, 置于电热板上碳化 15 min, 然后补加 4 mL 浓硝酸和 1 mL 过氧化氢, 置于微波消解器中。按如下程序进行消解, 步骤 1: 0.2 MPa, 3 min; 步骤 2: 0.5 MPa, 2 min; 步骤 3: 1.0 MPa, 1 min; 步骤 4: 1.5 MPa, 1 min; 步骤 5: 1.8 MPa, 5 min。消解完成后冷却至室温, 将溶样管中的液体转移到 50 mL 容量瓶中, 用 5% 硝酸定容。平行做空白试验。

方法 3: 精确称取 0.500 g 样品于消解罐中, 加 5 mL 浓硝酸, 置于电热板上碳化 15 min, 然后补加 3 mL 浓硝酸、1 mL 过氧化氢和 1 mL 氢氟酸, 置于微波消解器中。其余步骤同方法 2。

方法 4: 精确称取 0.500 g 样品于消解罐中, 加 5 mL 浓硝酸, 置于电热板上碳化 15 min, 然后补加 4 mL 浓硝酸和 1 mL 高氯酸, 置于微波消解器中。其余步骤同方法 2。

方法 5: 精确称取 0.500 g 样品于消解罐中, 加 5 mL 浓硝酸, 置于电热板上碳化 15 min, 然后补加 3 mL 浓硝酸、1 mL 高氯酸和 1 mL 氢氟酸, 置于微波消解器中。其余步骤同方法 2。

2 结果与讨论

2.1 分析条件的优化及方法检测限

植物中待测元素间含量差异大, 存在着基体影响和谱线干扰, 我们对每个待测元素选取 2~3 条谱线进行分析, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择干扰少、精密度高的分

析线作为仪器工作分析谱线, 同时利用最佳条件对空白溶液重复测定 11 次, 取 3 倍标准偏差所对应的浓度为各元素的检出限, 结果见表 1。

Table 1 Analytical lines and detection limits of elements determined

元素	分析线/nm	检测限/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
B	249.772	0.04
Ca	393.366	0.1
Cu	324.754	0.002
Fe	238.204	0.002
K	766.491	0.04
Mg	275.553	0.1
Mn	257.610	0.001
P	213.618	0.05
Zn	213.857	0.001

2.2 方法的精密度及准确度

对五种方法进行了加标回收实验, 结果见表 2。

从表 2 中可以看出: 干法消解对九种待测元素均未取得好的回收效果, Fe 元素采用方法 3 处理能得到较为准确的分析结果, Mn 元素采用方法 2 和方法 4 均能得到较好的分析结果, B, Ca, Cu, K, Mg, P, Zn 等七种元素采用方法 4 得到较好的分析结果。任何一种样品分解方法, 只能适应某些元素的分析, 但若同时要测定月季中的多种矿质元素, 五种方法中方法 4 是最优的处理方法, 对大多数元素都能得到较好的分析结果。可以作为今后测定该植物材料矿质元素含量的参考。

Table 2 Recoveries of inorganic elements by five pre-treated methods in samples

元素	方法 1			方法 2			方法 3			方法 4			方法 5		
	样品值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%
B	14.2	87.9	2.0	21.5	108.6	1.7	40.5	136.6	7.9	36.1	104.6	0.5	52.0	117.2	2.1
Ca	3 009.4	107.8	0.5	4 571	105.5	0.3	494.6	76.0	1.0	4 696.6	103.4	0.4	511.1	38.3	0.6
Cu	3.9	113.0	1.0	0.2	95.4	1.4	0.2	115.3	0.3	2.4	98.2	1.6	1.7	87.0	0.6
Fe	24.5	89.2	1.7	27.8	86.6	1.4	38.7	99.0	0.3	29.8	92.2	1.1	40.3	107.9	2.3
K	3 588.1	37.1	0.7	4 785.4	67.0	0.9	508.6	83.6	0.5	4 169.4	95.4	1.1	531.9	14.5	1.1
Mg	2 311.8	117.4	1.8	2 891.8	102.5	0.5	232.4	31.4	0.4	3 012.6	100.6	0.9	257.5	1.2	0.8
Mn	17.1	63.3	1.9	13.6	100.6	1.6	14.1	112.0	0.7	18.0	98.5	1.1	15.2	90.6	0.9
P	2 333.4	92.3	1.9	2 324.9	48.5	1.6	216.1	11.3	0.9	2 274.3	95.7	0.7	232.8	11.9	1.2
Zn	55.1	53.0	1.9	69.2	79.7	1.4	221.8	89.6	0.2	58.5	98.1	0.9	153.3	117.1	0.7

3 结论

过去的研究表明: 在干法消解中, 灰化温度的选择对测定结果的影响是十分关键的, 灰化温度过低, 有机物不能被完全分解, 灰化温度过高, 则易造成待测元素的损失^[7-9], 从而引起回收效果的不理想。微波消解具有速度快、加热均匀、无滞后反应、溶剂用量少等特点, 同时该消解技术避免了有毒、有害及腐蚀性气体的排放, 减少了对环境的污染而

广泛应用。但是, 微波消解选择适合的溶剂溶解矿质元素成为精确测定的关键。本研究选用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ 作为溶剂参与消解, 结果显示 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 组合对月季材料消解效果较好。植物材料中含有大量的含 Si 物质, 而 Si 会吸附 Cu 和 Fe 等元素, 因此需要加入 HF 参与消解样品, 以释放这些元素^[7], 实验也证明加入 HF 参与消解的方法获得了相对较好的回收率。Ca, Mg, Mn, P, Zn 等元素不会被含 Si 物质所吸附, 不加 HF 也能准确测定, 实验表明加入 HF 的消

解方法这些元素反而未能得到较好的回收率。可能是残留的 F^- 与 Ca 和 Mg 形成沉淀, 影响准确测定^[7, 11]; 同时, HF 存在时, 高温条件下 Ca, Mg, P 三者间可能会形成较难溶的氟磷灰石, 造成测定结果的偏低。因此, 在采用微波消解前处

理样品时, 需要根据待测元素选择适宜的酸配伍。

致谢: 感谢西南林业大学大型设备共享平台提供电感耦合等离子体发射光谱仪支持。

References

- [1] ZHAO Ya-nan, HAN Yu, WU Jiang-feng(赵亚男, 韩 瑜, 吴江峰). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2010, 17(5): 18.
- [2] WANG De, CHEN Zhi-gui, YU Jing, et al(王 得, 陈芝桂, 于 静, 等). Resources Environment & Engineering(资源环境与工程), 2009, 23(2): 195.
- [3] WANG Xin-mei, LI Li-min, WANG Ke, et al(王欣美, 李丽敏, 王 柯, 等). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 2010, 30(8): 1552.
- [4] LIU Hong-qing, WANG Jin-yun, SHI Xiao-lu, et al(刘洪青, 王金云, 时晓露, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2010, 29(6): 669.
- [5] DENG Hua, XU Dan-dan, LI Ming-shun, et al(邓 华, 许丹丹, 李明顺, 等). Journal of Guangxi Normal University(Natural Science Edit)(广西师范大学学报·自然科学版), 2010, 28(3): 80.
- [6] YIN Li-hong, MA Zhi-qing, CHEN An-liang, et al(尹立红, 马志卿, 陈安良, 等). Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry(Natural Science)(西北农林科技大学学报·自然科学版), 2003, 31: 157.
- [7] WANG Xiao-ping(王小平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 563.
- [8] LI Yin-ping, GUAN Ming, DU Wei-jun, et al(李茵萍, 关 明, 杜为军, 等). Food Science(食品科学), 2010, 31(8): 143.
- [9] QIAO Ai-xiang, CAO Lei, JIANG Zhi, et al(乔爱香, 曹 磊, 江 治, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2010, 29(1): 29.
- [10] LIU Ke-yue, LIU Hai-jun, SHI Xiang-qun(刘可越, 刘海军, 石向群). Lishizhen Medicine and Materia Medica(李时珍国医国药), 2009, 20(11): 2756.
- [11] ZHU Kun, WANG Jun, LI Gang(诸 堃, 王 君, 李 刚). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2009, 26(5): 1168.

Comparative Study on Five Pretreatment Methods for ICP-OES Determination of Mineral Elements in *Rosa rugosa*

ZHAO Ning, YANG Bin*, DUAN Yu-cen, LEI Ran

Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Use in the Southwest Mountains of China of Ministry of Education, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

Abstract Five different pretreatment methods, including dry ashing and microwave digestion with four acid systems ($HNO_3 + H_2O_2$, $HNO_3 + H_2O_2 + HF$, $HNO_3 + HClO_4$ and $HNO_3 + HClO_4 + HF$), were employed for digestion of the samples of *Rosa rugosa*. Nine major and trace elements were determined using ICP-OES method. The addition standard recovery rates indicate that, with the system of $HNO_3 + HClO_4$, better results can be obtained for most of the determined elements. With this method, except for Fe, the recovery rates are in the range of 95.4%~104.6%. For Fe, higher recovery rate (99%) was obtained with $HNO_3 + H_2O_2 + HF$ system.

Keywords ICP-OES; Pretreatment; Mineral elements

(Received Oct. 9, 2010; accepted Apr. 7, 2011)

* Corresponding author