

植物样品中痕量氟的离子色谱法分析

徐 霞, 应兴华, 段彬伍

(中国水稻研究所 农业部稻米及制品质量监督检验测试中心, 浙江 杭州 310006)

摘要: 建立了碱熔法/离子色谱法测定植物样品中痕量氟的分析方法。样品于镍坩锅中 500 °C 碱熔融后, 经溶解、过滤, 进样分析。氟离子经 Metrosep A Supp 5 阴离子交换柱分离, 化学抑制电导检测。氟离子的线性范围为 0.005 ~ 50 mg/L, 相对标准偏差为 5.3%, 氟的检出限为 0.01 mg/kg。该法适合于批量植物样品中痕量氟的测定。

关键词: 离子色谱; 碱熔; 植物; 氟化物

中图分类号: O657.75; Q613.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2008)01 - 0057 - 03

Determination of Trace Fluoride in Plant Material by Ion Chromatography

XU Xia, YING Xing-hua, DUAN Bin-wu

(Rice Product Quality Supervision and Inspection Center, China National Rice Research Institute,
Ministry of Agriculture, Hangzhou 310006, China)

Abstract: A method was developed for the determination of trace fluoride in plant materials using alkali fusion for sample preparation and ion chromatography with suppressed conductivity detector. Samples were fused in nickel crucibles with sodium hydroxide at 500 °C. The ash was dissolved and filtered for analysis. The fluoride ion was detected by suppressed conductivity detector after separating on an anion-exchange column (Metrosep A Supp 5). The linear range of the calibration curve for fluoride was 0.005 - 50 mg/L with a detection limit of 0.01 mg/kg. The relative standard deviation of the method was 5.3%. The accuracy of the method was evaluated by analyzing two standard reference materials, namely GBW 07605 and GBW 07604. The results obtained agreed quite well with those of reference values.

Key words: ion chromatography; alkaline fusion; plant; fluoride

氟是环境化学和生命科学研究中的常见元素, 具有高度的生物活性, 在动植物体内无生物降解作用, 严重污染时将明显危害人和动植物, 即使低水平的污染也能通过生物富集和食物链作用对人体和动植物造成一定的危害, 在植物体内一些无机氟化物甚至能转化为毒性更强的有机氟化物 (如氟乙酸和氟柠檬酸)^[1]。

目前, 用于分析植物样品中氟的方法主要有氟离子选择电极法^[2]、氟试剂比色法^[3]、气相色谱法^[4]、氧瓶燃烧/离子色谱法^[5]、高温燃烧水解/离子色谱法等^[6]。其中氟试剂比色法的操作步骤较为繁琐, 且灵敏度低; 而氟离子选择电极法虽然操作简便, 但由于其测定的氟实际是酸溶性氟化物, 往往会导致测定结果偏低; 顶空气相色谱测定氟需要进行衍生; 氧瓶燃烧/离子色谱法要求称样量不超过 0.1 g, 仅适合氟的常量分析; 而高温燃烧水解/离子色谱法则需要特殊的前处理装置, 因而较难得到推广。本文建立了一种碱熔法/离子色谱 (抑制电导检测器) 测定植物样品中氟化物的分析方法, 具体研究了温度、时间和碱助溶剂加入量等因素的影响, 并比较了离子色谱中 3 种不同的碱性基体消除方式。该方法前处理无需特殊的装置, 操作简便, 适合植物样品中痕量氟的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Metrohm M IC 离子色谱仪 (瑞士万通公司), Metrohm 819 型电导检测器, Metrohm 833 型 MSM 化学抑制器, Metrohm 793 型中和器, IC Net 2.3 离子色谱操作软件; Milli-Q 纯水器 (Millipore); 732 型强酸性阳离子交换树脂 (上海化学试剂公司); IC - H 型预处理柱 (Metrohm)。

收稿日期: 2006 - 10 - 23; 修回日期: 2007 - 03 - 27

基金项目: 农业部行业标准资助项目 (06101)

第一作者: 徐 霞 (1976 -), 女, 浙江嘉兴人, 助理研究员, 硕士, Tel: 0571 - 63370311, E-mail: mailxuxia@zj.com

实验用水为去离子水(电导率小于 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$), 杨树叶氟成分分析标准物质(GSB - 07604)和茶叶氟成分分析标准物质(GSB - 07605)均购自国家标准物质研究中心, 其余试剂均为分析纯。

1.2 样品的预处理

将植物样品用自来水洗净, 再用去离子水冲洗 2~3 次, 凉干, 用不锈钢剪刀剪碎, 置于烘箱中在 105°C 下高温灭菌 10~15 min, 再于 80°C 下烘干至恒重, 粉碎过 0.15 mm 筛, 存放于具塞磨口玻璃瓶中待用(干样则直接粉碎过筛)。称取样品 0.5~1.0 g(精确到 0.000 1 g)于镍坩锅中, 将氢氧化钠覆盖于样品表面(临用前研碎), 预热至 200°C 后, 置于马弗炉中 500°C 灼烧 10 min, 放冷后转移至容量瓶中, 定容, 过滤, 待测。

1.3 色谱条件

色谱柱: Metrohm A Supp 5 - 250 阴离子交换柱(250 mm \times 4 mm), Metrosep A Supp 4/5 保护柱; 淋洗液: $3.2 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$; 流速: $0.7 \text{ mL}/\text{min}$; 再生液: $100 \text{ mmol/L H}_2\text{SO}_4$; Metrohm 793 型中和器; 进样体积: $20 \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理

测定植物样品中氟的前处理方法主要有湿消解、灰化 - 蒸馏、氧瓶燃烧等, 湿消解过程中所用的强酸不利于离子色谱分析, 而灰化 - 蒸馏的操作较繁琐, 且回收率较低^[7], 文献[5, 8]报道的氧瓶燃烧法对样品的称样量有严格要求, 不适合样品中痕量氟的测定。因此本实验参照文献[9]采用氢氧化钠碱熔法进行样品的预处理, 可以减少常规干式灰化法过程中氟的损失, 同时经过高温灼烧又可以去除样品中大部分的有机物, 而且引入的试剂空白值较低, 可以准确地测定试样中氟化物的含量。

2.2 碱熔条件的选择

本实验对碱熔温度、时间和碱的加入量 3 个因素进行了考察, 图 1 为不同的温度和时间(500°C)对测定结果的影响。从图 1 中可以看出, 温度对氟测定的影响较大, 样品中氟的回收率随温度的升高而显著增加, 而当达到一定的温度后, 加热时间对氟的测定则基本没有影响。温度高于 400°C 时, 样品中的氟可以完全浸出, 但当温度高达 700°C 时氟含量有所降低, 这主要是由于温度越高, 样品越易溅出坩埚外, 而导致氟的损失, 因此灼烧温度不宜过高或过低, 而加热时间对样品中氟测定的影响不大, 本实验选择 500°C 下灼烧 10 min。

试验了碱助溶剂的加入比例对测定结果的影响。当溶剂的加入量为样品称样量的 2~4 倍时, 样品中的氟损失最小, 考虑到样品的 pH 值, 本实验中加入 2 倍于样品称样量的碱助溶剂。

2.3 样品基体的消除

由于氟离子在离子色谱柱上通常保留较弱, 当测定碱性样品中的氟离子时, 分析物的峰会被样品中的干扰峰所掩蔽, 且过量的碱也较易导致色谱柱受损^[10], 因此实验分别采用 3 种不同的碱性样品基体消除方式, 即在线中和器^[11]、强酸性阳离子交换树脂^[12]和 IC-H 柱。结果发现, 3 种方法都能将样品溶液调节至中性, 不影响氟的测定结果, 但由于强酸性阳离子交换树脂和 IC-H 柱均为静态交换, 其交换容量有一定限制, 且 IC-H 柱的成本较高。在线中和器主要是利用离子交换的原理, 通过硫酸溶液的旁路连续再生, 连续不断地提供 H^+ 以中和样品中的 OH^- , 交换容量无限制, 可彻底将干扰物质除去, 且不会引入其它的阴离子。本实验采用在线中和器以消除样品中的基体干扰。

2.4 色谱条件的确定

实验选用 $3.2 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 作为淋洗液时, 可以获得较好的峰形和适当的保留时间, 并能与样品中的甲酸、乙酸等小相对分子质量的有机酸很好地分离, 氟离子的保留时间为

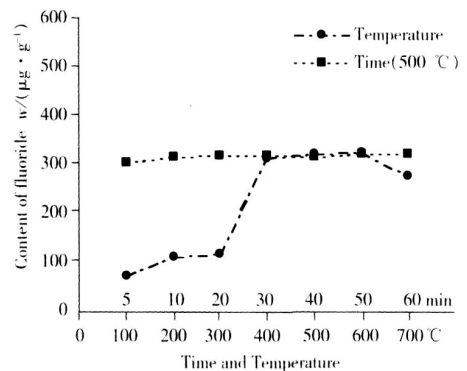


图 1 加热温度与时间对植物中氟提取的影响
Fig 1 Effect of fusion temperature and time on the extract of fluoride from plant sample

5.55 min。连续 11 次进样, 保留时间的相对标准偏差小于 0.5%。图 2 为 8 种阴离子的标准图谱。图 3 为茶叶样品及氟离子标准溶液的叠加色谱图。

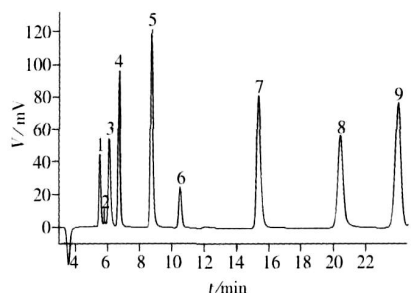


图 2 混合标准溶液的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of fluoride and other anions in standard solution

1. F^- (1.0 mg/L); 2. unknown; 3. formic acid; 4. acetic acid; 5. Cl^- ; 6. NO_2^- ; 7. NO_3^- ; 8. PO_4^{3-} ; 9. SO_4^{2-}

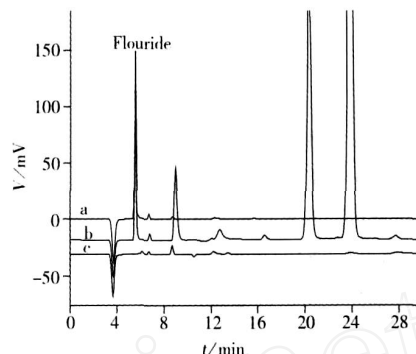


图 3 茶叶样品色谱图

Fig. 3 Chromatogram of fluoride in tea sample

- a. standard solution (F^- : 3.0 mg/L); b. sample solution of tea (F^- : 3.07 mg/L); c. blank solution (F^- : 0.012 mg/L)

2.5 线性范围与检出限

在选定的色谱条件下, 0.005 ~ 50 mg/L 范围内的氟离子质量浓度 (mg/L) 与峰面积 A ($\mu S \cdot \text{min}$) 线性关系较好, 回归方程为 $A = 377.39 - 1.3246$, 相关系数为 0.9997。按 $S/N = 3$, 氟离子电导检测的检出限为 $1 \mu\text{g/L}$ 。以 1.0 g 称样量, 定容到 10 mL 计算, 此方法测植物样品中氟的检出限为 $10 \mu\text{g/kg}$ 。

2.6 方法的精密度与准确度

将同一植物样品 (茶叶) 在短时间内平行处理 11 份, 测得样品中氟的相对标准偏差为 5.3%。采用测定氟成分分析标准物质来评价方法的准确度, 并对结果进行 t 检验, 见表 2。从表 2 可以看出, 两种标准物质的测定结果 t 值均小于 $t_{0.05, 6}$, 这表明本方法的测定结果与参考值之间无显著性差异, 说明分析测试过程中无明显的系统误差, 样品的分析结果可靠。

表 2 标准样品分析结果 ($n = 6$)

Table 2 Analytical results of standard reference materials ($n = 6$)

Standard reference material	Reference value $w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Reference uncertainty $w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Found $w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Standard deviation $w / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	t value	$t_{0.05, 6}$
GBW 07605	320	± 31	323	3.7	1.9627	2.45
GBW 07604	22	± 4	21.5	1.7	0.7063	

参考文献:

- [1] STEVENS D P, MCLAUGHLIN M J, ALSTON A M. Phytotoxicity of hydrogen fluoride and fluoroborate and their uptake from solution culture by *Lycopersicon esculentum* and *Avena sativa* [J]. *Plant Soil*, 1998, 200: 175 - 184.
- [2] 李宗澧, 刘静. 离子选择电极快速测定植物中氟 [J]. *分析化学*, 1992, 20(2): 244.
- [3] AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (15th ed) [S]. Philadelphia: Association of Official Analytical Chemists, 1990, Section 944.08.
- [4] WALKES J, TALBOT J M. Optimization of total fluoride analysis by capillary gas chromatography. Part 1: Silica based dental cream [J]. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 1996, 71(4): 273 - 277.
- [5] RIGOLI K J, FRENUS Z. Determination of fluorine in plant by ion chromatography [J]. *Anal Chem*, 1984, 319: 556 - 559.
- [6] 冯福建, 刘晓平, 虞江萍, 等. 环境样品中氟的测定 [J]. *卫生研究*, 2004, 33(3): 288 - 291.
- [7] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. 食品中氟的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, GB/T 5009.18 - 2003, 2003: 143 - 150.
- [8] 傅厚墩. 氧瓶燃烧 - 离子色谱法分析食品中的微量碘 [J]. *分析化学*, 2003, 31(3): 376.
- [9] 陈德勋, 梁汉文. 离子色谱法同时测定地质样品中氟氯磷硫 [J]. *岩矿测试*, 1991, 10(3): 189 - 192.
- [10] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 295 - 296.
- [11] WANG Kefei, LEI Yun, EITEL A, et al. Ion chromatographic analysis of anions in ammonium hydroxide, hydrofluoric acid, and slurries, used in semiconductor processing [J]. *J Chromatogr. A*, 2002, 956: 109 - 120.
- [12] 曾文芳, 叶明立, 朱岩. 离子色谱法测定浓碱中痕量阴离子 [J]. *分析测试学报*, 2006, 25(2): 112 - 114.