

## 植物及其他生物样品的 ICP-AES 分析

于学敏 李琳

(中国科学院沈阳应用生态研究所 沈阳 110015)

刘权海 高景和

(辽宁省绿色食品发展中心 沈阳 110036)

**摘要** 本文介绍了植物及其它生物试样中多元素的电感耦合等离子体 (ICP) 光谱的分析方法。介绍了植物样品的处理方法及给出了分析的精密密度、准确度、检出限和变异系数。并和美国的标样及国内标准样品的比较。讨论了干扰元素的影响及其消除干扰的措施。

**关键词** 植物 电感耦合等离子体光谱

植物及其它生物样品的金属元素测定多采用原子吸收法。近年来由于 ICP-AES 的迅速发展, 在植物及其它生物样品 (如人发、血液及动物组织) 分析的领域, ICP-AES 技术已属为领先的地位, 可进行常量及微量元素的同时或顺序测定, 是较理想的方法。

植物试样一般采用干灰化和湿消化法两种处理方法。湿法消化植物试样通常采用  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  法将样品于电热板上消化。用 ICP-AES 法进行多元素同时分析。但湿法消化操作繁琐, 消耗试剂较多, 而且容易污染。而干灰化法, 操作简便, 除 As、Se、Hg、Pb、Ca 等易挥发元素外, 其他元素均可使用干灰化法。作者采用干灰化法, 3000 型全谱等离子体直读光谱仪, 测定国内环境标样 82-301 桃叶中 Cu、Zn、Mn、Ba、Sr、B 等元素, 结果与推荐值一致。用该法测定 NBS 1571 果树叶中 Ca、Mg、K、P、Fe、B、Ni、Ba、Cr、Sr、Cu、Zn、Mn、Mo、Co、V 等元素, 结果较为满意。各元素变异系数均在 0.87% ~ 2.26% 之间。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及分析条件

美国 PERKIN ELMER OPTIMA3000 全谱等离子体直读光谱仪。

经实验选择的分析条件为: 等离子体功率 1.2KW; 等离子体气流速 13L/min, 辅助气体流

速为 0.5L/min; 载气流速为 0.94L/min; 蠕动泵进样, 进样量为: 冲洗 2.5ml/min, 测定为 1.0ml/min。所选择的各元素的波长、观测高度及积分时间列于表 1。

表 1 各元素的分析条件

元素	波长 (nm)	观测高度 (mm)	积分时间 (s)	元素	波长 (nm)	观测高度 (mm)	积分时间 (s)
Ca	239.87	18	1.0	V	290.88	14	5
Mg	277.98	12	0.1	Ni	231.60	16	5
K	404.72	12	1.0	Sr	407.77	16	0.1
P	213.62	12	1.0	Ba	233.53	20	2.0
Cu	324.75	20	1.0	Cr	267.71	18	5
Zn	213.86	14	2.0	Mo	202.02	16	5
Fe	259.94	16	1.0	Co	228.61	18	5
Mn	260.57	18	1.0	Na	589.59	10	1.0
B	249.77	18	1.0				

### 1.2 试剂及标准溶液的配制

K 标准储液: 称 129.29g  $\text{KNO}_3$ , 加少量水溶解, 用二次去离子水定容至 1L。此储液 K 浓度为 50000mg/mL。

Ni 标准储液: 称 0.500g 光谱纯金属 Ni, 用 5%  $\text{HNO}_3$  加热溶解, 用二次去离子水定容至 500ml。此储液 Ni 浓度为 1000mg/mL。

Mo 标准储液: 称 1.8400g  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 用少量水加热溶解, 冷却后用 1 + 1  $\text{HNO}_3$  中和, 再加入 90ml 1 + 1  $\text{HNO}_3$ , 用二次去离子水定容至 1L。此储液 Mo 浓度为 1000mg/mL。

P 标准储液: 取 101.7ml 将纯  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 用二次去离子水定容至 1L。此储液 P 浓度为 1000mg/mL。

Cu、Zn、Fe、Mn 标准储液：用光谱纯金属 Cu、Zn、Fe、Mn 及 5% HNO<sub>3</sub>，分别配制 1000mg/mL 的 Cu、Zn、Fe、Mn 的单元素储液，用二次去离子水定容。并分别储于塑料瓶中。

Ca 标准储液：称 18.72g 光谱纯 CaCO<sub>3</sub>，加少量二次去离子水浸润，滴加 5% HNO<sub>3</sub> 溶解，用二次去离子水定容至 500ml。此储液 Ca 浓度为 15000mg/mL。

Mg 标准储液：称 1.658g 分析纯 MgO，加少量二次去离子水浸润，滴加 5% HNO<sub>3</sub> 溶解，用二次去离子水定容至 500ml。此储液 Mg 浓度为 2000mg/ml。

B 标准储液：称 2.8575g 优级纯 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，加入少量去离子水溶解，加入少量浓 HNO<sub>3</sub>，用二次去离子水定容至 500ml，此储液 B 浓度为 1000mg/ml。

V、Sr、Ba、Cr、Co、Na 标准储液见土壤金属多元素的 TCP-AES 分析。

混合工作标准液：混合工作标准液配制成常量元素 (K、Mg、P) 及微量元素两套标液。考虑到 Ca 对 K 元素的光谱干扰，将 Ca 与微量元素配制成一套混合标液。混合标准用 20% HNO<sub>3</sub> 定容。其浓度范围见表 2。HNO<sub>3</sub> 用优级纯试剂。

表 2 混合标准液中各元素的浓度范围

元素	浓度范围 (mg/ml)	元素	浓度范围 (mg/ml)	元素	浓度范围 (mg/ml)
Ca	0~2100	Fe	0~50	Ba	0~5
Mg	0~1000	Mn	0~10	Cr	0~2
K	0~2500	B	0~5	Mo	0~2
P	0~2000	V	0~1	Co	0~5
Cu	0~5	Ni	0~1	Na	0~40
Zn	0~5	Sr	0~4		

表中 Mg、K、P 为一套混合标准，其它元素为另一套混合标准。

1.3 样品处理及测定：称取 1.00g 干燥的植物样品于瓷坩埚中 (最好用石英坩埚)；于 500℃ 马福炉中灰化 4h，冷却后加几滴浓 HNO<sub>3</sub> 于灰分上；再放入 500℃ 马福炉中灰化 4h。冷却后加入 15ml 20% HNO<sub>3</sub>，在电炉上加热至微沸，立即转移至塑料瓶中 (包括少量不溶物)，放置过夜，上清液待用 ICP-AES 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素间的相互干扰

分别用 Ca、Mg、K、P 等常量元素进行为其

它元素的干扰实验。结果发现 Ca 对 K 的测定有干扰。主要是 Ca 393.3nm 和 Ca 396.8nm 谱线对 K 404.7nm 谱线的光谱干扰；因为植物中高含量的 Ca 在上过两条灵敏线附近带来较强的连续背景，对在其附近的 K 404.7nm 谱线产生连续背景的干扰。为了消除这一干扰，采取了 K 和 Ca 标液不混合在一起配制的方法；并绘制 Ca 对 K 的干扰曲线，在 K 的测定结果自动扣除 Ca 的干扰。其它元素没发现明显的干扰。由于标准溶液用 20% HNO<sub>3</sub> 基体，与样品溶液酸浓度一致，消除了 HNO<sub>3</sub> 的影响。

### 2.2 方法的检出限、分析精度及准确度

用空白试样 (20% HNO<sub>3</sub>) 对待测元素重复分析 11 次，测得标准偏差的 3 倍作为该元素的检出限，结果列于表 3。

表 3 本方法的检出限及分析精度

元素	溶液中检出限 (mg/ml)	变异系数 (%)	元素	溶液中检出限 (mg/ml)	变异系数 (%)
Ca	8	1.02	V	0.029	0.88
Mg	0.3	1.01	Ni	0.04	1.14
K	1.00	1.67	Sr	0.002	1.80
P	0.2	1.33	Ba	0.01	1.47
Cu	0.01	1.57	Cr	0.01	0.81
Zn	0.007	0.87	Mo	0.02	1.06
Fe	0.2	0.88	Co	0.03	1.06
Mn	0.006	1.08	Na	0.1	2.26
B	0.05	1.70			

用植物试样溶液对待测元素重复测定 11 次，测得各元素的变异系数见表 3。

用本方法测定美国标样 NBS1571 果树叶，其结果与推荐值比较见表 4。从表中看除 Mo、Co 外，其它元素测定结果基本满意。而 Mo 和 Co 是在检测下限附近的测定值。表 4、表 5、表 6、表 7 分别列出了美国 NBS1567 小麦粉、NBS1577 牛肝等标样及国内环境标样 82-301 桃叶测定值与推荐值的比较，结果基本一致。

表 4 方法的准确度

元素	NBS 1571 果树叶		回收率 (%)
	推荐值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	
Ca	20900 ± 300	2000	96
Mg	6200 ± 200	5900	95
K	14700 ± 300	15100	103
P	2100 ± 100	2200	105
Fe	300 ± 20	288	96
B	33 ± 3	32.4	98
Ni	1.3 ± 0.2	1.3	100
Ba	44 ± 3	43.2	98

续表

元素	NBS 1571 果树叶		回收率(%)
	推荐值( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )	
Cr	2.6 ± 0.3	2.85	110
Sr	37 ± 1	37.7	102
Cu	12 ± 1	14.0	167
Zn	25 ± 3	30.3	121
Mn	91 ± 4	98.6	108
Mo	0.3 ± 0.1	0.5	167
Co	0.2	0.3	150

表 5 NBS1567 小麦粉

元素	推荐值( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )	回收率(%)
Zn	10.6 ± 1.0	10.6	100
Fe	18.3 ± 1.0	19.3	105
Mn	8.5 ± 0.5	8.4	99
Ni	0.18	0.19	106
Cu	2.0 ± 0.3	2.1	105
Mo	0.4	0.5	125

表 6 NBS 1577 牛肝

元素	推荐值( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )	回收率(%)
P	11100 ± 400	11600	105
K	9960 ± 70	8120	82
Mg	600 ± 15	617	103
Zn	123 ± 8	122	99
Co	0.21 ± 0.05	0.21	100

表 7 国内环境标准 82-301 桃叶

元素	推荐值( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )	回收率(%)
Cu	10.4 ± 1.6	9.1	88
Zn	22.8 ± 2.5	25.2	110
Mn	75.4 ± 5.4	74.8	99
Ba	18.4 ± 1.8	17.6	96
B	45.9	46.4	101
Sr	61.6 ± 7.8	67.0	109

### Determination of multi-element in plant and Biological samples by ICP-AES

Yu Xuemin Li Lin

(Institute of Appl Ecology Acaelem sinica Sheyang 110015)

Liu Quanhua Gao Jingle

(Development centre of Green-food Shenyang 110036)

**Abstract** This paper studied the ICP method of multi-element measurement of plant and other biological samples. Treatment methods of plant sample were introduced, the precision, accuracy and C. V. of this method were given by this study, and the method was compared with that using standard samples of America and our country. The effects of disturbed elements were discussed, and its diminishing method was given also.

**Key words** plant Biologica samples

### 天津市中津光谱仪器技术开发部

(天津市光学仪器厂)

本部是天津市光学仪器厂设立在天津市高科技产业园区的对外窗口, 主要生产经营红外、紫外分光光度计及各种药典仪器并对武进科诺电子设备公司的所有产品在华北地区进行总代理。

联系地址: 天津市南开区鞍山西道 346 号 联系人: 顾永法 刘令滢

联系电话: 022-28340693、28181188、27414427、013902155261 邮编: 300193

产品型号	产品名称	产品价格(元)
KDW-300SMT	扰动双波峰焊接机	98000
KN-5	联合式浸焊机	7800
KN-105	全自动散带合并电阻成型机	18000
KC-300A	超声波清洗机	4800
备注: 各种型号生产线如: 插件线、皮带生产线、滑板总装线、总装老化线、悬挂输送线及涂装、喷粉设备		
TJ270-30	红外分光光度计	126000
WFZ-25A	紫外分光光度计	68000
WFZ-39	紫外分光光度计	29800
WX-5	便携式看谱镜(光谱仪)	9980
FW-4	压片机(15吨)	5800
YB-1A	真空恒温干燥箱	4800
YB-II	澄明度检测仪	1500
HF-8	固定液体池	1400

备注: 各种红外附件及红外窗片