

不同消解方法 ICP-MS 测定植物样品中 40 种微量元素的比较

孙德忠, 马生凤, 胡明月

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

Comparison of Different Digestion Techniques for ICP-MS Determination of 42 Trace Elements in Plant Samples

SUN De-zhong, MA Sheng-feng, HU Ming-yue

(National Research Centre of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Simultaneously determination of 42 trace elements in varies plant reference materials by different digestion techniques ICP-MS was evaluated. The digestion techniques was compared with that using different reagents. Using of HF will improve recovery of the rare earth element and Be, Ti, Sb, U etc and the disadvantage is As, B, Hg will volatilize due to drive HF using HNO_3 . But it can be avoided with using nebulizer and spray chamber of resistant HF in ICP-MS.

Key words: digestion techniques; inductively plasma mass spectrometry (ICP-MS); plant sample

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-27-02

许多微量元素在生物体中的存量很低, 却对生物代谢起极其重要作用。例如 Zn、Cu、Mn、Mo、V 等是目前公认的人体必需的微量元素, 而 As、Cd、Hg、Pb、TI 等则是公认的人体有害元素, 快速准确测定生物样品中的微量元素已成为分析化学研究的重点之一。此类样品元素含量低、样品量一般较少, 需要高灵敏度的分析方法。而 ICP-MS 检出限低, 质谱干扰少, 具有多元素同时测定能力, 是最理想的生物样品的检测手段。本文比较了几种常用的生物样品前处理方法, 并结合不同的消解试剂, 测量了植物样品的 42 个的重要的微量元素, 并对结果进行了分析

评价。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X-series 等离子体质谱仪, 美国 Thermo Electron 公司产品, 试剂为 MOS 级硝酸、氢氟酸、经双瓶亚沸蒸馏纯化、MOS 级双氧水、优级纯高氯酸; Milli-Q 纯化水, 电阻 18 M Ω 。

1.2 样品制备与测量

分别采用湿法消解(常压、高压封闭、微波)和干法灰化后酸溶 4 种常见的生物样品消解方法处理样品, 具体的消解条件见表 1。

表 1 样品消解条件
Table1 Sample digestion conditions

方法编号	溶样装置	所用试剂	反应温度/°C	反应时间/h	反应压力
条件 1	PTFE 罐	硝酸+高氯酸+氢氟酸	180	24	常压
条件 2	钢套密封	硝酸+双氧水+氢氟酸	160	6	高压
条件 3	微波专用罐	硝酸+双氧水	185	0.25	高压
条件 4	白金坩埚	灰化残渣+氢氟酸+硝酸	550	10	常压

2 结果与讨论

2.1 样品的分析结果

分别取 GBW07602~07605 等 4 种植物标准物质,用表 1 所列 4 种分解条件消解样品后用

ICP-MS 测量。每个样品分别取样 10 次,与标样推荐值的结果相比,计算元素的回收率。每种前处理方法都带 10 个全流程空白,计算检出限,对结果进行综合评价。见表 2。

表 2 标样分析结果归纳表

Table 2 Summary of analytical results of plant reference materials

所选同位素	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4	可能存在干扰 ^[2]
⁷ Li	✓	✓	✓	✓	
⁹ Be	✓	✓	↓	✓	
¹⁰ B	↓	↓	✓	↓	
⁴⁷ Ti	✓	✓	↓	↓	³¹ P ¹⁶ O ⁺
⁵¹ V	↑G	✓	✓	✓	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺
⁵² Cr	✓	↑W	✓	✓	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺
⁵⁵ Mn	✓	✓	✓	✓	
⁵⁹ Co	✓	✓	✓	✓	⁴³ Ca ¹⁶ O, ⁴² Ca ¹⁶ O ¹ H
⁶⁰ Ni	✓	↑W	✓	✓	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ⁴³ Ca ¹⁶ O ¹ H
⁶⁵ Cu	✓	✓	✓	✓	
⁶⁶ Zn	✓	✓	✓	✓	
⁷⁵ As	↑G	✓	✓	✓	³⁵ Cl ⁴⁰ Ar ⁺
⁸⁵ Rb	✓	✓	✓	✓	
⁸⁸ Sr	✓	✓	✓	✓	
⁸⁹ Y	✓	✓	↓	✓	
⁹⁸ Mo	✓	✓	✓	✓	
¹¹⁴ Cd	✓	✓	✓	✓	¹¹⁴ Sn
¹²⁰ Sn	↓	✓	↓	↓	
¹²¹ Sb	✓	✓	↓	✓	
¹³⁵ Ba	✓	✓	✓	✓	
REE	✓	✓	↓	✓	
²⁰² Hg	↓	↓	✓	↓	
²⁰⁵ Tl	✓	✓	✓	↓	
²⁰⁸ Pb	✓	✓	✓	✓	
²⁰⁹ Bi	✓	✓	✓	↓	
²³² Th	✓	✓	✓	✓	
²³⁸ U	✓	✓	↓	✓	

注:“✓”表示与推荐值对比回收率>80%;“↓”表示与推荐值对比回收率<80%;“↑W”表示全流程空白明显高,污染引起结果偏高;“↑G”是质谱干扰引起结果偏高;“REE”表示稀土元素。

(下转第 43 页)

下:²³ Na,²⁴ Mg,³⁹ K,⁵¹ V,⁵² Cr,⁵⁵ Mn,⁶⁰ Ni,
⁶³ Cu,⁶⁶ Zn,⁷⁵ As,⁷⁸ Se,⁹⁵ Mo,¹⁰³ Rh,¹³⁷ Ba,²⁰⁵ Tl,
²⁰⁸ Pb,²³² Th,²³⁸ U。测定过程中采用¹⁰³ Rh作为
 内标,以校正信号漂移与基体效应。

由于在样品消解过程中需要加入盐酸,氯与
 氧结合可能会对⁵¹ V造成干扰,氯与氫结合会
 在⁷⁵ As处产生假信号;此外,氫氫形成的分子离
 子对⁷⁸ Se会产生干扰从而导致痕量 Se测定的不
 准确。因此实验采用碰撞/反应池进一步消除上
 述干扰。实验表明,对于⁵¹ V与⁷⁵ As,氫碰撞模
 式可更有效地消除干扰,而对于⁷⁸ Se采用氫反应
 模式消干扰效果更佳。至于其它元素,因无干扰
 或干扰不明显,采用普通模式即可。

2.2 酸体系的选择

实验发现,因元素的化学性质不同,若改变

溶样的酸体系,则样品中的各元素溶出效果会有
 差异。以国家土壤标准样品 GBW07403 为例,
 分别改变酸的种类与比例,比较各元素的溶解情
 况。

由表 1 结果可知,多数元素在不含氢氟酸的
 体系中均不能溶解完全,但个别元素如 Mg、Th
 在加了氢氟酸的介质中有明显损失。因此应根
 据待测元素的种类确定消解体系。实验选择 5
 mLHNO₃+1 mLHCl+1 mLHF 的消解体系。

参考文献:

[1] 王小如,陈登云,李冰. 电感耦合等离子体质谱
 应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 69-
 70.

=====
 (上接第 28 页)

2.2 样品的分析结果讨论

2.2.1 从表中所列结果可以看出,与条件 2 相
 比条件 3 分析结果中 Be,稀土(REE), Y, Ti,
 Sb,U的结果偏低,这可能是由于未加 HF的原
 因^[1-2]。但 HF的加入也会产生负面效果,由于
 所用 ICP-MS的进样系统不耐 HF,必须蒸干赶
 HF(条件 3 为直接稀释后上机),这样会造成易
 挥发元素 Hg,B的损失,B是由于与 HF形成易
 挥发的 BF₃^[3]。条件 2 由于使用的是外衬钢套
 的 PTFE 罐,生锈的钢套,造成了 Cr, Ni 污染,
 最好用没有钢套保护的密封性能好的 PFA 罐替
 代。条件 1 由于是常压体系下消解,必须加入
 HClO₄, 而 HClO₄,难以完全赶干,残留的 Cl⁻

对 V,As 的测定造成了干扰,使结果偏高。条件
 4 结果中,Ti 结果偏低是由于灰化过程中形成了
 难溶氧化物,而 Tl 则是在有机质过高时高温灰
 化会造成挥发损失。

参考文献:

[1] 王小平. 植物样品消解后残留颗粒物元素组成研
 究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(2):348-352.
 [2] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应
 用[M]. 北京:地质出版社,2005,147-244.
 [3] 李冰. 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光
 谱法同时测定地质样品中硼砷硫[J]. 岩矿测试,
 2003,22(4):241-247.