

ICAP法同时测定动、植物 样品中痕量元素

回井周 王璞君 王松君 马凯林 傅春久

(长春地质学院测试中心)

摘 要

本文介绍对生物样品进行同时多元素分析的ICAP方法。讨论了样品分解方法、元素间干扰校正、定量分析下限和线性动态范围。方法回收率在95—110%动物样品分析结果与AAS结果无显著偏差,桃叶标样测定结果与标准值相符。

有关动植物机体中微量元素的测定,国外有所报导^[1-3]。国内报导不多,且多限于单元素测定^[4]。本文介绍同时测定动、植物体内二十三种微量元素的ICAP方法,其检出限、精密度和准确度均能满足环保分析要求,并已应用于实际样品的例行分析。

实 验 部 分

仪 器

JARRELL-ASH800系列Mark-II型电感耦合氩等离子发射光谱仪,由PDP 8/A计算机操纵,LA120-DA电传打印机作控制端和终端。高盐雾化器,蠕动泵送样。

工作条件

入射功率:1.15kW。反射功率:<5W。冷却气流量:17L/min。载气流量:0.5L/min。辅助气流量:1L/min(点火后关闭)。样品提升量:3ml/min。观测高度:工作线圈上方18mm。曝光时间:35s。

试剂

均用光谱纯试剂,优级纯酸,去离子-蒸馏水。

操作步骤

(1)样品的干灰化处理 准确称取1.0000g已在105℃烘干四小时的样品(植物叶和鱼肉样品均为1.0000g,螺肉样品为0.5000g),置于马弗炉中升温至200℃灰化两小时,尔后升温至300℃灰化两小时,然后逐渐升温至480℃灰化四小时待冷却后将坩埚取出,滴加1.0ml浓硝酸于电热板上加热近干后放回马弗炉中,于480℃灰化三小时,待冷却后加0.2ml浓硝酸100μg钡标准,用1%硝酸溶液定量转入10ml容量瓶中待测。

(2)工作曲线与标准溶液 本法中工作曲线采用直线;标准溶液分为五组。结果列于表1。根据生物样品中磷含量高且含量较稳定的特点,我们选用磷(3000ppm)作为标准溶液中的基体元素。

结 果 与 讨 论

1. 检出限和定量分析下限 三倍标准偏差作为检出限, 根据实际分析结果确定分析下限和线性分析范围。结果列于表 2。

表 1 标准溶液分组及各元素浓度值
(La, Zr 与基体元素P生成沉淀需单独制备)

元 素	低标组号	低标浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	高标组号	高标浓度 ($\mu\text{g/ml}$)
Be	1	0.000	2	10
Cd	1	0.000	2	10
Cr	1	0.200	2	10
Cu	1	0.200	2	10
Mo	1	0.100	2	10
V	1	0.100	2	10
Y	1	0.100	2	10
In	1	0.000	3	10
Mn	1	0.100	3	20
Ni	1	0.200	3	10
P	1	0.000	3	1000
Zn	1	0.000	3	10
Al	1	0.000	4	20
Co	1	0.100	4	10
Pb	1	0.100	4	10
Ba	1	0.000	5	10
Ca	1	0.000	5	20
Fe	1	0.000	5	20
Mg	1	0.000	5	20
Sr	1	0.000	5	10
Ti	1	0.000	5	10
La	1	0.001	•	10
Zr	1	0.000	•	10

表 2 元素分析线波长、检出限、定量分析下限、线性浓度

元素	波长(\AA)	检出限 ($\mu\text{g/ml}$)	分析下限 ($\mu\text{g/ml}$)	线性范围 ($\mu\text{g/ml}$)
Al	2373	0.038	0.077	0.02—1000
Ba	4934	0.00075	0.01	0.01—1000
Be	3130	0.0013	0.005	0.002—>100
Ca	3158	0.02	0.05	0.05—1000
Cd	2288 × 2	0.0022	0.005	0.002—>100
Co	2286	0.0044	0.01	0.005—>100
Cr	2055 × 2	0.0058	0.012	0.005—>100
Cu	3247	0.006	0.012	0.002—>100
Fe	2714	0.044	0.088	0.01—>1000
In	2306	0.043	0.087	0.01—>100
La	3988	0.0047	0.01	0.005—>100
Mg	2790	0.039	0.078	0.02—1000
Mn	2576	0.0064	0.013	0.005—100
Mo	2020	0.0044	0.01	0.005—>100
Ni	2316	0.011	0.022	0.005—>100
P	2249 × 2	0.12	0.24	0.03—>1000
Pb	2203 × 2	0.023	0.047	0.015—>100
Sr	4077	0.00024	0.002	0.0005—>100
Ti	3349	0.00027	0.005	0.005—>100
V	2924	0.00015	0.002	0.002—>100
Y	3710	0.0003	0.002	0.002—>100
Zn	2138	0.0012	0.01	0.005—>100
Zr	3439	0.0022	0.01	0.005—>100

2. 内标 合理选用内标可以更好地保证分析的精密性与准确度。ICAP 分析中, 内标元素主要用来控制雾化器的波动和部分操作误差(如稀释误差等), 微量元素分析需要内标。本文采用Pd3404.58 \AA 。

3. 元素间干扰及其校正 采用自动扣背景的光谱移位器装置, 可扣除连续背景影响。元素间谱线重迭干扰, 可适当选择校正系数, 输入计算机自动校正。见表 3。

4. 样品处理 样品处理的关键是灰化完全, 否则结果偏低。实验结果表明, 在 480 $^{\circ}\text{C}$ 干灰化样品不会导致某些挥发性元素(如 Cd 等)的损失, 这可能是由于生物样品中磷含量高, 对这些元素有阻止挥发的作用。表 4 是用本方法分解样品原子吸收法测定结果。

5. 分析结果的精密性与准确度 在螺肉或鱼肉样品中, 加入分析元素进行回收试验, 回收率在 95%—110%, 见表 5。表 6 列出了本法与原子吸收法测定鱼肉和螺肉样

表 3 干扰元素及校正系数

分析元素 及谱线(Å)	干扰元素及可 能干扰谱线(Å)	干扰系数 (ppb/ppm)
Co 2286.16	Ti 2286.18	2.02
Fe 2714.4	V 2714.2	208
La 3988.5	Ca 近杂散光 (3996.6?)	0.59
Mn 2576.1	Al 近杂散光 (2575.1?)	0.38
P 2149.14	Al 2150.5	1.4
	Fe 2149.17	0.7
	Mg 2149.1	0.73
Pb 2203.53	Ti 2201.5	5.5
	Fe 2203.46	0.1
V 2924.02	Fe 2923.3	0.17
Zn 2138.56	Fe 2138.59	0.1
Zr 2349	Ti 2349.3	4.79

表 5 回收试验结果

元素	样品平均含 量(ppm) (分析3次)	标准偏差	加入量 (ppm)	测定量 (ppm)	回收率
Al	80	2.2	10	89.52	95.2
Ba	12.6	0.43	10	23.6	110
Be	0.022	0.004	0.04	0.0632	103
Ca*	413.2	2.1	500	963.3	110
Cd	0.875	0.005	1	1.859	98
Co	0.1382	0.01	0.1	0.2353	97
Cr	0.7589	0.008	1	1.8589	110
Cu	40.045	1.8	10	51.045	110
Fe	32.7	3.2	20	53.4	104
In	0.304	0.005	0.2	0.502	99
La**	0.0	—	0.6	0.616	102
Mg	1375	21	1000	2365	99
Mn	21.9	0.67	10	33	111
Mo	0.0	—	0.6	0.57	95
Ni	0.785	0.015	1	1.77	98.5
P	3031	12	1000	4016	98
Pb	0.792	0.09	1	1.76	97
Sr	27.7	1.1	10	39	113
Ti	0.68	0.03	0.6	1.36	113
V	0.35	0.015	0.6	0.955	102
Y	0.0	—	0.06	0.057	95
Zn	67.3	1.2	10	76.9	96
Zr	0.34	0.02	1	1.37	103

* Ca、Fe、Mg、Zn在鱼肉样品中加入回收,因这些元素在鱼肉样品中含量较低;其余元素在螺肉中加入回收。

** La、Mo、Y在多数生物样品中低于检出限,但对含量较高的特殊样品可准确分析。

表 4 猪肝标样分析结果

元 素	Cu	Pb	Cd	Zn
标准值(ppm)	17.2	0.54	0.067	172
测定值(ppm)	17.3	0.53	0.066	177

注:该数据由徐小清同志提供(见致谢)

表 6 等离子光谱法(ICP)与原子吸收法(AAS)结果比较(鱼肉样品和螺肉样品)

分析号	分析元素 分析结果 (ppm)	分析元素			
		Cu	Fe	Pb	Zn
鱼-I	ICP	1.38	24.04	<0.02	40.66
	AAS	1.36	23.29	<0.02	38.94
鱼-II	ICP	0.78	15.71	<0.02	12.24
	AAS	1.25	17.53	0.035	12.87
鱼-III	ICP	2.24	32.65	<0.02	28.71
	AAS	1.81	32.43	0.031	28.46
鱼-IV	ICP	2.20	38.01	0.041	27.19
	AAS	2.52	36.71	0.038	27.03
鱼-V	ICP	1.60	28.17	<0.02	36.8
	AAS	1.88	23.21	0.06	35.1
螺-I	ICP	38.22	310.3	0.26	135.4
	AAS	41.87	327.1	0.40	139.9
螺-II	ICP	50.16	271.3	0.69	98.9
	AAS	55.75	303.1	0.54	112.2
螺-III	ICP	52.43	500.2	0.41	354.2
	AAS	45.54	420.0	0.57	344.5
螺-IV	ICP	31.67	276.3	0.36	123.2
	AAS	32.04	287.2	0.70	125.1
螺-V	ICP	43.26	473.2	0.28	85.8
	AAS	44.35	491.6	0.31	92.59

品的结果对比。二者结果无显著偏差。表7为不同人在不同时间里对中科院环科委桃叶样进行二十次独立分析的结果,与标准值基本一致。

表 7 桃叶标样分析结果

分析元素	元素的标准值 (ppm)	分析平均值 (PPm)	标准偏差
Al	—	244.3	30.9
Ba	18.4±1.8	17.84	0.68
Be	—	0.0225	0.032
Ca	—	10192	442
Cd	0.018±0.008	0.012	0.012
Co	0.25	0.19	0.035
Cr	0.94±0.14	0.99	0.23
Cu	10.4±1.6	10.48	1.3
Fe	431±29	454.3	21
In	—	<0.05	
La	—	<0.005	
Mg	4700±300	5021	285
Mn	75.4±5.4	77.84	5.2
Mo	—	<0.005	
Ni	—	1.09	0.26
P	—	2742	76.8
Pb	0.99±0.08	0.95	0.24
Sr	61.6±7.8	63.9	1.8
Ti	—	11.18	2.3
V	—	0.67	0.18
Y	—	0.125	0.037
Zn	22.8±2.8	24.7	1.8
Zr	—	0.296	0.09

结 语

1. 从标样分析结果及其标准偏差、回收率实验和比较实验来看,本法的精密度与准确度均符合痕量分析要求。

2. 生物样品采集困难,本法一次取样能同时测定二十三种痕量元素。具有实际意义。

致谢:中国科学院水生生物研究所徐小清、宋汉文同志对本文样品处理方法工作提过宝贵意见,并给予了大力帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Dahlgvist R L, Knoll J W, 1978. *Appl.Spectrosc.*, 32(1):1
- [2] Arthur Ward, 1982. *Jarrell-Ashplasma News Letter*, A23(4),1
- [3] Brätter P, Berthold K P, Gardiner P E, 1983. *Spectrochim. Acta*, 38(1—2):221
- [4] 胡云梯等, 1981. 分析化学, 7(12):919

1986年9月16日收到。

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRACE
ELEMENTS IN BIOLOGICAL SAMPLES BY
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC
EMISSION SPECTROSCOPY

Hui Jingzhou Wang Pujun Wang Songjun Ma Kailin Fu Chunjiu

(Analytical Techniques Research Center, Changchun College of Geology)

ABSTRACT

This paper describes the application of an ICAP for performing simultaneous multi-element analyses of various biological samples including plant leaves and animal tissues. Sample dissolving, detection limit, linear dynamic range, and interelement interference correction are also presented. The recovery rates are between 95%—110%. The values obtained with ICAP agree very well with the independent analyses performed by AAS as well as with the recommended values.