



基于电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中多元素的前处理方法研究

赵文志¹, 张填昊^{2,3}, 张 元¹, 杨 园¹, 卢 兵¹

1. 中国地质调查局 哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150039;
2. 南京大学 现代工程与应用科学学院, 江苏 南京 210023;
3. 南通职业大学 化工与生物工程学院, 江苏 南通 226007

摘 要: 在农业生态环境地球化学调查与评价中,植物的化学组成是重要的直接指标,因此对植物样品元素含量进行准确测定具有重要意义。本研究的主要目的是开发一种利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定植物样品中多元素的分析方法,同时不需要在光谱测定之前进行费力而繁琐的样品前处理。采用微波消解、电热板消解及超声消解 3 种方法处理植物样品,利用 ICP-OES 分别测定植物样品中 Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、Zn 等 10 种元素的含量,并对 3 种方法的消解效果进行比较。结果表明:3 种方法的检出限分别为 0.042×10^{-6} ~ 0.239×10^{-6} 、 0.046×10^{-6} ~ 0.237×10^{-6} 、 0.026×10^{-6} ~ 0.232×10^{-6} ;测定待测元素的相对标准偏差均低于 10%;相对误差分别为 -11%~+13.8%, -22.1%~+8.7%, -13.3%~+8.9%。其中超声消解表现出更低的检出限和较好的准确度,满足 DD2005-03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》。同时验证了超声消解在实际工作中的可行性。实验证明,王水溶样超声辅助消解是一种简单、快速、准确的样品制备方法,能够满足植物样品分析测试要求。

关键词: 植物样品;电感耦合等离子体发射光谱法;微波消解;电热板消解;超声消解;样品前处理

A PRETREATMENT PROCESS FOR DETERMINATION OF MULTIPLE ELEMENTS IN PLANT SAMPLES BASED ON ICP-OES

ZHAO Wen-zhi¹, ZHANG Tian-hao^{2,3}, ZHANG Yuan¹, YANG Yuan¹, LU Bing¹

1. Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center, CGS, Harbin 150039, China;
2. College of Modern Engineering and Applied Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China;
3. College of Chemical and Biological Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226007, Jiangsu Province, China

Abstract: The chemical composition of plants is as an important direct indicator in the geochemical survey and evaluation of agroecological environment. It is of great significance to accurately determine the element content of plant samples. The main purpose of this study is to develop an analytical process for the determination of multiple elements in plant samples using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) without the need for tedious sample pretreatment prior to spectroscopic determination. The plant samples are treated by three methods including

收稿日期:2022-04-12;修回日期:2022-09-13. 编辑:张哲.

基金项目:中国地质调查局项目“太行山区山西段生态修复支撑调查”(编号 DD20208069).

作者简介:赵文志(1987—),男,博士,工程师,主要从事自然资源分析测试工作,通信地址 黑龙江省哈尔滨市南岗区保健副路 1 号, E-mail//zhaowenzhi817@163.com

通信作者:卢兵(1977—),男,高级工程师,主要从事自然资源分析测试工作,通信地址 黑龙江省哈尔滨市南岗区保健副路 1 号, E-mail//530004701@qq.com

microwave digestion, electrothermal plate digestion and ultrasonic digestion. The contents of Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr and Zn in plant samples are determined respectively by ICP-OES, with comparison of digestion effects of the three methods. The results reveal that the detection limits of three methods are 0.042×10^{-6} – 0.239×10^{-6} , 0.046×10^{-6} – 0.237×10^{-6} and 0.026×10^{-6} – 0.232×10^{-6} , respectively. The relative standard deviations of the elements to be measured are all lower than 10%, with the relative errors of –11% to +13.8%, –22.1% to +8.7%, and –13.3% to +8.9%, respectively. Ultrasonic digestion shows a lower detection limit and better accuracy, which meets the requirements of DD2005–03 Technical Requirements for Sample Analysis of Eco-geochemical Evaluation (Trial), and its feasibility in practice is verified. The test proves that dissolving samples in aquaregia with the assisted ultrasonic digestion is a simple, quick and accurate sample preparation method, which can meet the requirements of plant sample analysis.

Key words: plant sample; ICP-OES; microwave digestion; electrothermal plate digestion; ultrasonic digestion; sample pretreatment

0 前言

在覆盖区土壤 1:250 000 农业生态环境地球化学调查与评价中,植物元素含量及分布是重要指标,因此对植物样品元素含量的准确测定具有重要意义^[1-2]。目前,植物样品元素分析主要采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[3-6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7-8]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[9]、原子吸收分光光度法(AAS)^[10-12]、原子荧光分光光度法(AFS)^[13-14]等方法。如周启武等^[11]利用 AAS 和 AFS 测定了紫茎泽兰的茎、叶及其根际土中 Cr、Cd、Mn、Sr、Ni、As、Pb、Hg 等 8 种重金属含量,为实验室准确测定植物中的重金属含量提供了一种可靠的检测方法。AAS 和 AFS 方法灵敏度高、检测限低,但是测试元素种类单一,不能同时测定多种元素。Kalcsits 等^[15]利用 XRF 对苹果赤道周围、梨果皮组织、苹果皮下组织等器官部位中钙和钾的含量进行了测定,表明 XRF 可以用于检测植物组织和器官中元素的分布以及预测植物的病害。XRF 法可以实现植物样品中多元素的无损、高效和快速测定,但是基体效应严重,且很难准确测定低含量或痕量元素。ICP-OES 和 ICP-MS 是广泛应用的多元分析方法,具有灵敏度高、线性范围宽、分析速度快等优点,但是,ICP-MS 不适宜测定植物样品中 K、Ca、Na、Mg 等高含量元素。

目前,植物样品前处理通常采用电热板湿法消解、高压密闭消解和微波消解等方法^[16-17],样品前处理过程通常是基于酸(浓硫酸、硝酸等)或酸与氧化试剂(H_2O_2)的混合物,主要包括 HNO_3 、 $HNO_3+H_2O_2$ 、 $HNO_3+H_2SO_4+H_2O_2$ 、 $HNO_3+H_2O_2+HF$ 、 HNO_3+HClO_4 、 HNO_3+

$HCl+HF$ 等。Narin 等^[18]采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)和 ICP-OES 测定了红茶中 Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Zn 的浓度,比较了电热板消解和微波消解两种消化方法。Aksuner 等^[19]比较了微波消解和电热板消解植物样品中的 Cu、Fe、K、Mn、Ni 和 Zn,结果显示,两种方法没有显著差异。高媛媛等^[20]利用 ICP-OES 测定了植物中 Cr、Mn、Zn、Cu、Ni、Pb、Mg、Al 和 Fe 的含量,比较了电热板消解、高压密闭消解和微波消解 3 种方法。Mullapudi 等^[21]评价了不同微波消解方法对 ICP-OES 测定小麦中 Zn、P、Cd、Pb、Fe、Mn、Mg、Cu、Ca、Al、Na 和 K 的适用性。上述植物样品前处理过程繁琐,经常会导致系统误差的出现^[22]。因此,改进和简化样品消解方法值得研究。

本研究采用微波消解、电热板消解及超声消解 3 种前处理方法消解植物样品,利用 ICP-OES 测定 Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr 和 Zn 的含量,对比其检出限、准确度及精密性,同时验证了超声消解在实际工作中的可行性。实验证明,王水溶样超声辅助消解能够满足植物样品分析测试要求,是一种简单、快速、准确的样品制备方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP6000 全谱直读等离子体发射光谱(ThermoFisher Scientific, USA); TANK PLUS 型微波消解仪(上海新仪); M5800-J 型自动超声仪(Bransonic, USA); Avanti J-E 型离心机(Beckman, USA); CT1462–30 型电热板(天津拓至明); XSR205DU 型分析天

平(梅特勒托利多仪器上海有限公司). 高纯氩气(质量分数大于 99.99%). ICP-OES 工作条件如表 1 所示.

表 1 分析元素的 ICP-OES 测量条件
Table 1 Test conditions of ICP-OES for analyzed elements

参数	指标
泵速	50 rpm
雾化器气流量	0.6 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
载气流量	15 L/min
射频功率	1150 W
积分时间	15 s UV/10 s Vis
元素波长	Ca: 317.933 nm, Cr: 205.560 nm, Cu: 324.752 nm, Fe: 238.204 nm, Mg: 285.213 nm, Mn: 259.372 nm, Ni: 221.648 nm, Pb: 220.353 nm, Sr: 407.771 nm, Zn: 206.200 nm

1.2 材料与试剂

硝酸、过氧化氢、盐酸和硫酸均购自天津科密欧化学试剂有限公司, 所有化学品均为优级纯级. Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr 和 Zn 单元素标准储备溶液(1000 mg/L), 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心. 将溶液按实验要求逐级稀释, 溶液介质为 2%硝酸. 实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 采用国家一级标准物质 GBW10010a(大米)、GBW10011a(小麦)、GBW10013(黄豆)和 GBW10048(芹菜)进行方法验证. 采用实际样品 S1—S2(黄花, 太行山区山西段)、S3—S4(水稻, 太行山区山西段)、S5—S6(高粱, 太行山区山西段)、S7—S8(玉米, 太行山区山西段)进行可行性验证.

1.3 样品来源

植物样品采集于黄土高原东北边缘和太行山山脉交接地带, 北倚长城与内蒙古自治区为界, 西临黄河与陕西省相望, 东傍太行山与河北省接壤, 南抵石岭关与太原、阳泉、吕梁地区毗邻. 海拔高度 893~2 426 m, 介于北纬 38°30'—40°21' 和东经 111°51'—114°31' 之间. 选取工作区内主要农作物水稻、玉米、高粱和特色经济作物黄花作为研究对象. 植物样品洗净, 沥去水分, 80~90 ℃烘干, 粉碎过 100 目筛.

1.4 样品前处理

1.4.1 微波消解操作步骤

将 0.5000 mg 植物样品、6.0 mL 65% (体积分数) HNO_3 和 2.0 mL 30% H_2O_2 加入到消化容器中. 预消解 20 min 后将其放入微波消解仪中. 微波消解程序如下: 1) 5 min 上升至 150 ℃; 2) 150 ℃下保持 20 min; 3) 10 min 冷却至 80 ℃. 消解后, 用超纯水定容至 25 mL, 用 ICP-OES 法测定, 随同试验做 2 份空白.

1.4.2 电热板消解操作步骤

将 0.5000 mg 植物样品置于锥形瓶中, 加入 10 mL $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$ (4+1) 混合酸, 混匀后加盖, 放置 12 h 后电热板 85 ℃加热消解 3 h; 待泡沫消失后, 加入 5 mL 30% H_2O_2 , 继续加热, 直到样品溶液清澈无色或呈淡黄色; 冷却后, 用超纯水定容至 25 mL; 用 ICP-OES 法测定, 随同试验做 2 份空白.

1.4.3 超声消解操作步骤

将 0.5000 mg 植物样品置于聚丙烯离心管中, 加入 2 mL 王水, 混合物在超声波浴中 45 ℃超声 30 min; 用超纯水定容至 25 mL, 将所得样品溶液 12 000 rpm 离心 10 min; 取上清液, 用 ICP-OES 法测定, 随同试验做 2 份空白.

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的建立

直接分取单元素标准储备溶液制备 5 个待测元素混合标准系列浓度溶液, 溶液介质为 2%硝酸. 在优化的仪器工作条件下, 以标准溶液质量浓度($\times 10^{-6}$)为横坐标, 相应元素的发射强度为纵坐标绘制标准曲线. 待测元素线性校准范围分别为 Ca $50\times 10^{-6}\sim 4000\times 10^{-6}$, Cr $0.05\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-6}$, Cu $2\times 10^{-6}\sim 50\times 10^{-6}$, Fe $3\times 10^{-6}\sim 600\times 10^{-6}$, Mg $100\times 10^{-6}\sim 3000\times 10^{-6}$, Mn $5\times 10^{-6}\sim 50\times 10^{-6}$, Ni $0.1\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-6}$, Sr $0.1\times 10^{-6}\sim 300\times 10^{-6}$, Zn $1\times 10^{-6}\sim 3100\times 10^{-6}$. 所有待测元素相关系数均大于 0.9990.

2.2 方法检出限比较

在选定的实验条件下, 对空白溶液连续测定 12 次, 以 3 倍标准偏差计算待测元素的检出限. 其结果如表 2 所示.

3 种消解方法测定的检出限分别为 $0.042\times 10^{-6}\sim 0.239\times 10^{-6}$ 、 $0.046\times 10^{-6}\sim 0.237\times 10^{-6}$ 、 $0.026\times 10^{-6}\sim 0.232\times 10^{-6}$. 其中除 Ca、Cr 和 Fe 外, 电热板消解和微波消解

表 2 三种消解方式下 ICP-OES 测定的方法检出限

Table 2 Detection limits of ICP-OES
by three digestion methods

元素	微波消解/ 10^{-6}	电热板消解/ 10^{-6}	超声消解/ 10^{-6}
Ca	0.191	0.326	0.186
Cr	0.094	0.177	0.097
Cu	0.077	0.098	0.041
Fe	0.157	0.366	0.151
Mg	0.239	0.247	0.232
Mn	0.103	0.139	0.036
Ni	0.045	0.058	0.029
Pb	0.138	0.171	0.143
Sr	0.042	0.046	0.026
Zn	0.131	0.150	0.137

具有相近的检出限。采用超声消解法测定的 Ca、Cr、Fe、Mg、Pb 和 Zn 的检出限与微波消解法相近，对于 Cu、Mn、Ni 和 Sr，超声消解表现出更低的检出限。

2.3 准确度和精密度比较

按本方法的实验流程，分别称取标准物质 GBW10010a(大米)、GBW10011a(小麦)、GBW10013(黄豆)和 GBW10048(芹菜)各 12 份进行测定。计算方法的准确度及精密度结果列于表 3。

本文采用相对误差 RE(%)衡量元素测定的准确度，采用相对标准偏差 RSD(%)衡量元素测定的精密度。测定结果表明，3 种消解方法测定待测元素的相对标准偏差均低于 10%，均满足 DD2005-03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》的要求，具有较好的精密度，总体上超声消解要优于微波消解和电热板消解。3 种消解方法测定待测元素的相对误差分别为-11%~+13.8%、-22.1%~+8.7%、-13.3%~+8.9%。微波消解和超声消解具有较好的准确度。值得注意的是，微波消解中 GBW10010a 的 Ni、GBW10048 的 Zn 以及超声消解中 GBW10011a 中的 Ca 和 Ni、GBW10013 中的 Fe、GBW10048 中的 Mn 测定结果偏离标准值较大，相对误差均超过 10%，但是仍满足规范要求。综上，考虑到精密度和准确性，基于 ICP-OES 测定植物样品中的 Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr 和 Zn，王水溶样超声辅助消解是一种简单、快速、准确的样品制备方法。

2.4 超声消解法可行性研究

为了验证超声消解法在实际工作中的可行性，本

研究对太行山区山西段生态修复支撑调查项目中 8 件植物样品(黄花、水稻、高粱、玉米)进行测定。在已报道的针对植物样品的消解方法中，采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶样，微波辅助消解被认为是一种成熟的前处理方法^[23-26]。因此，本研究将该消解方法作为参考方法，利用 ICP-OES 分别通过微波消解法和超声消解法对实际样品各 7 份进行测定。测定结果如表 4 所示。

本方法以 95%的置信度为检验标准，采用 F 检验法和 t 检验法对微波消解和超声消解两种方法进行显著性差异检验。测试结果表明，超声消解法测得所有样品待测元素的 F 检验值均低于本次测试的临界值($F_{\text{critical}}=4.28$)，t 检验值除 S3 中的 Cu 和 S8 中的 Fe 外，其余值均低于本次测试的临界值($t_{\text{critical}}=2.45$)。因此，王水溶样超声辅助消解法能够基本满足植物样品分析测试要求。

3 结语

本研究基于 ICP-OES 法建立了植物样品中多元素的快速检测方法，实现了对植物样品中 Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sr、Zn 等 10 种元素的测定。实验结果表明：相较于传统使用的微波消解和电热板消解技术，超声辅助消解具有耗时短、操作流程简便等优点。同时，超声消解较微波消解和电热板消解具有更低的检出限，其准确度和精密度均满足 DD2005-03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》的要求。通过对太行山区山西段实际样品进行分析，验证了超声消解是一种简单、快速、准确的样品制备方法。超声消解-ICP-OES 法测定植物样品可为自然资源调查、监测及生态风险评价提供技术支撑。

参考文献(References):

[1]梁帅,朱建新,戴慧敏,等.黑龙江拜泉地区硒元素在土壤-植物系统中的迁移富集规律[J].地质与资源,2021,30(4):456-464,478.
Liang S, Zhu J X, Dai H M, et al. Migration and enrichment of selenium in soil-plant system in Baiquan area, Heilongjiang Province [J]. Geology and Resources, 2021, 30(4): 456-464, 478.
[2]丁秋红,唐韬,王龄广,等.辽宁北部地区岩石-土壤-植物中硒元素地球化学研究[J].地质与资源,2021,30(5):570-576,636.
Ding Q H, Tang T, Wang L G, et al. Geochemical study on selenium in rock-soil-plant in northern Liaoning Province [J]. Geology and

表3 三种方法测定的准确度和精密度
Table 3 Accuracy and precision of three digestion methods

标样	元素	标准值	微波消解			电热板消解			超声消解		
			平均值	RE/%	RSD/%	平均值	RE/%	RSD/%	平均值	RE/%	RSD/%
GBW10010a (大米)	Ca	0.007	0.0067	-4.3	6.8	0.0064	-8.6	4.9	0.0074	5.7	3.1
	Cr	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cu	3.0	3.20	6.7	4.0	2.71	-9.7	4.2	2.93	-2.3	3.0
	Fe	4.0	3.82	-4.5	3.8	3.27	-13.9	2.9	3.74	-6.5	2.6
	Mg	0.013	0.0124	-4.6	5.5	0.0117	-10.0	4.2	0.0136	4.6	2.0
	Mn	11.1	11.28	1.6	4.7	11.62	4.7	3.7	10.38	-6.5	5.0
	Ni	0.21	0.187	-11.0	4.7	0.191	-9.0	6.1	0.205	-2.4	4.9
	Pb	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Sr	0.15	0.156	4.0	3.6	0.163	8.7	9.7	0.159	6.0	5.4
	Zn	13.3	13.68	2.9	5.3	12.14	-8.7	5.6	14.21	6.8	3.6
GBW10011a (小麦)	Ca	0.03	0.031	3.3	4.3	0.028	-6.7	10.1	0.027	-10.0	2.9
	Cr	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cu	3.0	2.85	-5.0	4.1	2.75	-8.3	7.4	2.91	-3.0	6.2
	Fe	25	26.1	4.4	6.8	21.6	-13.6	9.6	23.8	-4.8	2.3
	Mg	0.062	0.061	-1.6	5.5	0.066	6.5	6.8	0.060	-3.2	7.0
	Mn	10.0	9.32	-6.8	5.3	9.56	-4.4	4.4	9.27	-7.3	4.8
	Ni	0.08	0.073	-8.8	2.9	0.073	-8.8	3.6	0.070	-12.5	4.5
	Pb	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Sr	2.6	2.45	-5.8	4.7	2.41	-7.3	4.4	2.52	-3.1	4.2
	Zn	12.3	12.77	3.8	5.0	13.15	6.9	6.6	11.82	-3.9	4.1
GBW10013 (黄豆)	Ca	0.153	0.151	-1.3	5.7	0.148	-3.3	5.4	0.156	2.0	3.2
	Cr	0.28	0.262	-6.4	3.6	0.267	-4.6	4.7	0.264	-5.7	5.5
	Cu	10.2	9.73	-4.6	4.5	10.30	1.0	5.7	10.48	2.7	2.4
	Fe	139	142.5	2.5	3.1	116.2	-16.4	8.3	120.5	-13.3	2.6
	Mg	0.230	0.214	-7.0	7.3	0.208	-9.6	4.1	0.211	-8.3	3.9
	Mn	28	29.37	4.9	5.2	29.91	6.8	6.6	28.39	1.4	6.7
	Ni	4.0	3.87	-3.3	6.6	3.74	-6.5	3.3	3.83	-4.3	5.6
	Pb	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Sr	9.9	10.06	1.6	6.1	9.27	-6.4	5.7	9.55	-3.5	8.0
	Zn	38	36.14	-4.9	4.7	37.28	-2.0	4.4	34.21	8.4	4.8
GBW10048 (芹菜)	Ca	1.66	1.654	-0.4	8.4	1.617	-2.6	9.1	1.632	-1.7	7.8
	Cr	1.35	1.42	5.2	7.3	1.30	-3.7	5.6	1.47	8.9	3.9
	Cu	8.2	8.41	2.6	6.9	8.88	8.3	5.8	8.53	4.0	5.5
	Fe	597	563	-5.7	6.4	465.1	-22.1	4.0	577	-3.4	5.9
	Mg	0.53	0.522	-1.5	3.4	0.546	3.0	8.7	0.528	-0.4	3.4
	Mn	45	47.82	6.3	7.2	37.15	-17.4	2.5	39.37	-12.5	6.9
	Ni	1.8	1.66	-7.8	6.3	1.54	-14.4	6.1	1.74	-3.3	6.3
	Pb	2.7	2.57	-4.8	5.7	2.51	-7.0	7.4	2.90	7.4	4.6
	Sr	213	211.7	-0.6	5.4	200.5	-5.8	6.3	199.2	-6.5	3.6
	Zn	26	29.6	13.8	4.8	27.4	5.4	3.0	24.1	-7.3	5.0

含量单位:Ca、Mg 为 10^{-2} , 其他为 10^{-6} 。—表示低于检出限。

表 4 ICP-OES 法测定实际样品中的元素含量

Table 4 Analysis result of element contents in samples detected by ICP-OES

样品	元素	微波消解法	超声消解法	F-test	t-test	样品	元素	微波消解法	超声消解法	F-test	t-test
S1(黄花)	Ca	0.352	0.345	1.27	1.19	S2(黄花)	Ca	0.350	0.347	1.22	0.51
	Cu	4.92	5.23	2.20	1.57		Cu	4.86	4.70	1.01	1.03
	Fe	104.5	106.2	1.06	1.18		Fe	96.4	102.1	1.57	2.21
	Mg	0.148	0.145	2.32	1.27		Mg	0.143	0.148	2.29	1.00
	Mn	18.37	18.25	1.63	0.19		Mn	16.6	17.7	1.18	2.36
	Ni	0.780	0.815	2.72	1.76		Ni	0.794	0.735	3.11	1.92
	Sr	23.9	25.0	2.44	2.0		Sr	27.0	28.7	1.27	2.72
	Zn	23.0	23.5	1.62	1.54		Zn	20.4	20.5	1.09	0.27
S3(水稻)	Ca	0.0121	0.0116	1.38	2.20	S4(水稻)	Ca	0.0116	0.0121	1.48	1.61
	Cr	0.410	0.422	1.93	1.16		Cr	0.438	0.428	2.61	0.75
	Cu	2.46	2.51	2.93	2.53		Cu	2.00	1.94	1.44	2.12
	Fe	59.6	62.8	1.30	2.17		Fe	25.9	26.5	1.40	1.03
	Mg	0.141	0.138	1.15	0.97		Mg	0.140	0.144	1.77	1.50
	Mn	31.6	31.8	1.49	0.65		Mn	29.3	28.3	2.16	2.13
	Ni	0.462	0.485	4.15	1.94		Ni	0.231	0.238	1.11	1.79
	Sr	1.56	1.47	1.21	1.83		Sr	1.18	1.14	2.02	1.67
S5(高粱)	Zn	16.6	17.1	2.01	0.90		Zn	15.8	17.2	1.94	2.37
	Ca	0.0145	0.0144	1.10	0.21	S6(高粱)	Ca	0.0130	0.0128	2.69	0.48
	Cr	0.145	0.139	1.65	1.39		Cr	0.168	0.170	2.18	0.54
	Cu	3.01	3.06	3.69	1.33		Cu	3.14	3.23	3.54	1.95
	Fe	38.6	39.5	1.77	0.63		Fe	45.5	47.5	1.09	1.58
	Mg	0.170	0.168	2.69	0.58		Mg	0.190	0.192	3.32	0.79
	Mn	18.2	17.9	4.18	2.14		Mn	20.6	20.4	1.44	0.65
	Sr	1.99	2.01	3.38	0.73		Sr	1.07	1.07	1.17	0.79
	Zn	21.7	21.0	1.00	1.91		Zn	23.84	24.4	2.34	2.15
S7(玉米)	Ca	0.0060	0.0059	3.30	0.28	S8(玉米)	Ca	0.0049	0.0048	3.73	0.53
	Cr	0.113	0.118	1.69	1.84		Cr	0.123	0.118	1.80	1.40
	Cu	1.07	1.07	2.12	0.02		Cu	1.22	1.21	2.55	0.31
	Fe	18.7	19.3	1.15	1.10		Fe	17.4	16.0	1.37	2.71
	Mg	0.131	0.129	1.06	0.73		Mg	0.117	0.114	1.62	0.85
	Mn	5.05	5.25	3.18	1.80		Mn	4.87	4.78	3.56	0.61
	Sr	0.410	0.420	1.88	1.59		Sr	0.438	0.434	1.42	0.26
	Zn	14.0	14.1	1.09	0.27		Zn	14.5	14.6	1.32	0.82

含量单位:Ca、Mg 为 10^{-2} ,其他为 10^{-6} ; $n=7$, $P=0.95$, $F=4.28$, $t=2.45$.

- Resources, 2021, 30(5): 570–576, 636.
- [3] 端爱玲, 王思远, 董艳红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定植物样品中的磷、硫[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 126–130.
- Duan A L, Wang S Y, Dong Y H, et al. Determination of phosphorus and sulfur in plants by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 126–130.
- [4] Shishov A, Gerasimov A, Bulatov A. Deep eutectic solvents based on carboxylic acids for metals separation from plant samples: elemental analysis by ICP-OES[J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130634.
- [5] Yan C X, Yang X F, Li Z G, et al. Switchable hydrophilicity solvent-based preconcentration for ICP-OES determination of trace lead in environmental samples[J]. Microchemical Journal, 2021, 168: 106529.
- [6] 杨柳, 唐振, 王海娇. 电感耦合等离子体发射光谱法测试地质样品中的基体效应及校正办法[J]. 地质与资源, 2020, 29(3): 289–293.
- Yang L, Tang Z, Wang H J. The matrix effect in geological sample test by ICP-AES and correction method[J]. Geology and Resources, 2020, 29(3): 289–293.
- [7] 于趁, 窦彩云, 侯兰静, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定辣椒提取物中五种有害元素[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(3): 175–180.
- Yu C, Dou C Y, Hou L J, et al. Determination of five toxic heavy metals in pepper extracts by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. China Food Additives, 2022, 33(3): 175–180.
- [8] 袁建民, 何璐, 杨晓琼, 等. 干热河谷区余甘子不同器官中 19 种无机元素分布规律研究[J]. 中国农学通报, 2020, 36(25): 60–66.
- Yuan J M, He L, Yang X Q, et al. Distribution of 19 inorganic elements in different organs of phyllanthus emblica in dry-hot valley [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2020, 36(25): 60–66.
- [9] 何姣姣, 江荣凤, 王雁峰, 等. X 射线荧光光谱法在测定土壤及植物矿质养分方面的应用[J]. 中国土壤与肥料, 2020(1): 1–7.
- He J J, Jiang R F, Wang Y F, et al. Application of X-ray fluorescence spectroscopy in determination of soil and plant mineral nutrients[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2020(1): 1–7.
- [10] 李朝英, 郑路. 盐酸浸提-AAS 法测定植物钾钙镁含量的检测条件优化与改进[J]. 中国农学通报, 2019, 35(9): 46–52.
- Li Z Y, Zheng L. Optimization and improvement of detection conditions for potassium, calcium and magnesium in plants by hydrochloric acid extraction-AAS method [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2019, 35(9): 46–52.
- [11] 周启武, 杨国琴, 张国昌, 等. 入侵植物紫茎泽兰对其根际重金属的富集作用研究[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(24): 87–90, 93.
- Zhou Q W, Yang G Q, Zhang G C, et al. Study on the bioaccumulation ability of *Eupatorium adenophorum* to heavy metal ions in its rhizosphere soil [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(24): 87–90, 93.
- [12] 时宇, 冉珊珊, 黄黄, 等. 黄石国家矿山公园草本植物重金属富集能力研究[J]. 生态环境学报, 2018, 27(4): 769–775.
- Shi Y, Ran S S, Huang H, et al. Enrichment capability of herbaceous plants in Huangshi National Mine Park [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(4): 769–775.
- [13] 秦玉燕, 蓝唯, 蒋越华, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中的 4 种砷形态[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(1): 26–31.
- Qin Y Y, Lan W, Jiang Y H, et al. HPLC-HG-AFS determination of 4 arsenic species in plant samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(1): 26–31.
- [14] 陈海杰, 马娜, 陈卫明, 等. 抑制植物样品消解过程中硒挥发的方法[J]. 分析化学, 2020, 48(9): 1268–1272.
- Chen H J, Ma N, Chen W M, et al. A method for suppressing volatile loss of selenium in digestion of plant samples [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(9): 1268–1272.
- [15] Kalcits L A. Non-destructive measurement of calcium and potassium in apple and pear using handheld X-ray fluorescence [J]. Frontiers in Plant Science, 2016, 7: 442.
- [16] 藏吉良, 李志伟, 赵伟, 等. 风冷回流消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定植物样品中 46 个元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 247–252.
- Zang J L, Li Z W, Zhao W, et al. Determination of 46 kinds of elements in plant samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with air-cooled reflux digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 247–252.
- [17] 李艳华, 刘军, 李鹏程, 等. 高压密闭消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中的汞[J]. 当代化工, 2020, 49(11): 2588–2591.
- Li Y H, Liu J, Li P C, et al. Determination of hg in plant samples by high pressure closed digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49(11): 2588–2591.
- [18] Narin I, Colak H, Turkoglu O, et al. Heavy metals in black tea samples produced in Turkey [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 72(4): 844–849.
- [19] Aksuner N, Henden E, Aker Z, et al. Determination of essential and non-essential elements in various tea leaves and tea infusions consumed in Turkey [J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2012, 5(2): 126–132.

- systematic position[J]. Geological Review, 2021, 67(2): 279–288.
- [8]河北省地质矿产局. 河北省北京市天津市区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1989.
- Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources. Regional geology of Beijing, Tianjin and Hebei regions[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989. (in Chinese)
- [9]河北省地质矿产局. 河北省岩石地层[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1996.
- Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources. Lithostratigraphy of Hebei Province[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1996. (in Chinese)
- [10]河北省区域地质矿产调查研究所. 中国区域地质志·河北志[M]. 北京: 地质出版社, 2017.
- Hebei Institute of Regional Geology and Mineral Resources Survey. Regional geology of China: Hebei Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2017. (in Chinese)
- [11]周忠和, 王原. 热河生物群脊椎动物生物多样性的分析以及与其他动物群的比较[J]. 中国科学: 地球科学, 2010, 40(9): 1250–1265.
- Zhou Z H, Wang Y. Vertebrate diversity of the Jehol Biota as compared with other lagerst? tten[J]. Science China Earth Sciences, 2010, 53(12): 1894–1907.

(上接第 511 页/Continued from Page 511)

- [20]高媛媛, 彭兆丰, 邱海鸥, 等. ICP-OES 测定金矿尾矿区优势植物中的重金属元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(5): 521–525.
- Gao Y Y, Peng Z F, Qiu H O, et al. Determination of heavy metal elements in dominant plants from Hubei Zigui Yueliangbao gold mine tailings with ICP-OES[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(5): 521–525.
- [21]Mullapudi V B K, Chandrasekaran K, Venkateswarlu G, et al. Development of a simple and rapid microwave-assisted extraction method using very dilute solutions of perchloric acid and hydrogen peroxide for the multi-elemental analysis of food materials by ICP-OES: A green analytical method[J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 807–817.
- [22]Welna M, Szymczycha-Madeja A, Pohl P. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 922–930.
- [23]Santos H M, Coutinho J P, Amorim F A C, et al. Microwave-assisted digestion using diluted HNO₃ and H₂O₂ for macro and microelements determination in Guarana samples by ICP OES[J]. Food Chemistry, 2019, 273: 159–165.
- [24]Muller E I, Muller C C, Souza J P, et al. Green microwave-assisted wet digestion method of carbohydrate-rich foods with hydrogen peroxide using single reaction chamber and further elemental determination using ICP-OES and ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2017, 134: 257–261.
- [25]Correia F O, Silva D S, Costa S S L, et al. Optimization of microwave digestion and inductively coupled plasma-based methods to characterize cassava, corn and wheat flours using chemometrics[J]. Microchemical Journal, 2017, 135: 190–198.
- [26]Tarantino T B, Barbosa I S, de C Lima D, et al. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for multi-element determination in rice by ICP OES and ICP-MS[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(4): 1007–1015.