

张安丰,陈菊,郑松.电感耦合等离子体发射光谱法测定高油脂和非油脂类植物中钾和磷样品前处理方法研究[J].岩矿测试,2023,42(1):146-155.

ZHANG Anfeng, CHEN Ju, ZHENG Song. Pretreatment Method for Determination of Kalium and Phosphorus in High Oil and Grease and Non-oil Plant Samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1):146-155.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112060193】

电感耦合等离子体发射光谱法测定高油脂和非油脂类植物中钾和磷样品前处理方法研究

张安丰, 陈菊, 郑松*

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 测定植物样品中的钾和磷, 通常采用高压密闭微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES), 但复杂的基质会增加消解难度, 如花生、核桃等含有高油脂类大分子聚合物的样品难以快速消解彻底, 易使测定结果偏低。为了提高植物中钾和磷的检测效率, 本文采用硫酸-过氧化氢消解法和高压密闭微波消解处理样品, 将待测元素磷转化成磷酸盐, 钾成为游离的钾离子, 形成单相单价态消解溶液, 通过对比实验确定了应用 ICP-OES 快速、准确测定不同类型样品中钾和磷含量的前处理方法。经实际样品分析验证表明: ①对于高油脂类样品, 硫酸-过氧化氢消解法通过强酸破坏植物外层结构, 使有机物快速炭化, 随后滴加过氧化氢快速消解(约 2.5h), 能直接消解样品, 且消解更安全和彻底; 而高压密闭微波消解法耗时较长(约 4.5h); 与大多学者研究结果对比, 硫酸-过氧化氢消解法准确度优于高压密闭微波消解法, 建议优先采用。②对于非油脂类样品, 2 种处理方式均适宜, 钾和磷测定结果无显著性差异, 并且与目前大多学者的研究结果较为一致, 其中高压密闭微波消解法试剂消耗少、空白值低、操作简便, 建议优先采用。③硫酸-过氧化氢消解法测定钾和磷的方法检出限分别为 0.006mg/L 和 0.001mg/L, 对于高油脂类样品 RSD 在 1.32%~1.98% 之间, 相对误差在 -0.007%~-0.025% 之间, 重复性 r 在 2.92%~8.21% 之间; 对于非油脂类样品 RSD 在 0.51%~0.87% 之间, 相对误差在 -0.002%~0.010% 之间, 重复性 r 在 0.770%~5.08% 之间; 高压密闭微波消解法测定钾和磷的方法检出限分别为 0.005mg/L 和 0.001mg/L, 对于高油脂类样品中钾和磷的相对误差在 -0.012%~-0.028% 之间, 非油脂类样品中钾和磷的相对误差在 -0.010%~0.001% 之间。④硫酸-过氧化氢消解法能够快速消解高油脂类植物样品, 但湿法消解仍然受样品性质的复杂程度以及消解的外部环境等因素影响。

关键词: 植物样品; 高油脂类样品; 消解前处理; 硫酸-过氧化氢; 高压密闭微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 硫酸-过氧化氢消解法弥补了高压密闭微波消解技术的不足, 能够快速消解高油脂类大分子聚合物。
- (2) 对于高油脂类样品, 硫酸-过氧化氢消解效果优于高压密闭微波消解, 消解更彻底, 耗时短。
- (3) 对于非油脂类样品, 硫酸-过氧化氢消解和高压密闭微波消解无明显性差异, 但高压密闭微波消解操作简便、经济、快速。

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

收稿日期: 2021-12-06; 修回日期: 2021-12-26; 接受日期: 2022-01-27

基金项目: 贵州省耕地质量地球化学调查评价项目

第一作者: 张安丰, 硕士, 工程师, 从事化学分析工作。E-mail: 531434939@qq.com。

通信作者: 郑松, 硕士, 正高级工程师, 长期从事化学分析及技术应用研究。E-mail: 1029473289@qq.com。

植物生长除需要充足的阳光和水外,还需要矿质元素。其中,钾和磷是植物生长必需的两大营养矿质元素,磷大多数以有机态存在,钾以离子态存在。国外有研究报道,含有适量钾和磷元素的药用植物如黄花菜等常用于农村和城市社区的疾病治疗^[1];植物加工成食品后钾和磷含量过多或不足时,都会对生命健康产生不利影响^[2]。中国也有研究表明,单施钾肥和磷肥能够明显地提高油菜籽产量,增产率较空白植株分别能提高24.9%和43.2%^[3];经平衡施用,不仅提高糯玉米产量^[4],还能促进大米淀粉合成^[5],有效地提高花生的阶段干物质积累效率,达到高产、高效的目的^[6]。此外,对植物中的钾和磷元素含量进行监测,有利于为缺钾或缺磷的疾病患者提供摄入量参考^[7]。随着人们对健康饮食的关注度越来越高,建立一种快速、准确地测定植物样中钾和磷的方法,对于提高农作物产率、改善果实品质以及保障人体健康具有重要意义。

植物样种类繁多,其特性千差万别,较难以一种前处理方法涵盖所有类型的样品^[8-10]。目前,对植物样中钾和磷的消解前处理,典型的方法是高压密闭微波消解法,有学者对此作了大量研究。例如,Caroline等^[11]和Souza等^[1]采用双氧水与硝酸对植物样品进行微波消解处理,结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定钾和磷元素,结果满足要求;董丹丹等^[12]采用硝酸对22种大米样品进行约2.5h消解处理,钾元素测定结果准确;晏凯等^[13]采用硝酸对食品进行高压密闭微波消解改进处理,经赶酸后采用钼蓝分光光度法测定磷含量,其反应易受还原剂种类、环境温度等条件的影响;陶曙华等^[14]筛选了硝酸-双氧水以微波消解对芹菜、水稻、大葱等样品采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定钾含量。此外,复杂的植物样品基质仍会增加消解难度。例如,唐永等^[15]采用硝酸-双氧水对花生、核桃、板栗及苦杏仁进行过夜预消解后再进行近4h的高压密闭微波消解,才得到澄清透明的消解液;冯永明等^[9]认为富含油脂类植物样品(如花生)在进行高压密闭微波消解过程中会有高压罐压力过高造成泄压的现象,消解效果不理想,需再次消解处理。因此,对于高油脂类植物样品,如何较快速地消解彻底,并准确测定,成为行业发展的瓶颈问题。

植物中主量元素的分析检测,常用方法为电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[16-17]、火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[18-19]、ICP-OES^[20-21]、原子荧光光谱法(AFS)^[22]、紫外分光光度法^[23]等。其中,钾和

磷元素的测定,传统方法为FAAS与紫外分光光度法,此类方法需要人工操作的环节较多^[23],自动化程度较低,测定速度缓慢^[9],容易产生偶然误差。有研究表明,采用湿法消解或高压密闭微波消解协同先进的分析设备能够快速、准确地测定植物样品中的多种目标物^[24-30]。ICP-OES分析技术已广泛应用于地质、环保、食品、农业等方面样品中多种金属元素和部分非金属元素的定性、定量分析。本文采用硫酸-过氧化氢消解与高压密闭微波消解进行对比试验,通过2种前处理方式消解样品,将待测元素磷转化成磷酸盐,钾成为游离的钾离子,形成单相单价态消解溶液^[31],对贵州省某地区植物样品中钾和磷含量进行测定,建立了一套快速、准确地测定高油脂类和非油脂类植物样品中钾和磷的分析方法。

1 实验部分

1.1 样品描述

本文以项目样品为研究对象,选取的种类包含大米、白菜、玉米、茶叶、油菜籽、花生等,这些样品的钾和磷含量跨度范围较大,并且油脂含量差异明显,具有一定的代表性。同时选购了与目标样品性质相近的标准物质GBW10010(大米)、GBW10012(玉米)、GBW10052(绿茶)、GBW(E)100718(花生)、GBW10206(核桃)进行质量监控。

1.2 仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(5100型ICP-OES,美国Agilent公司),智能光谱组合(DSC)技术,高灵敏度第二代VistaChipII CCD检测器,质量流量控制雾化器,ICP Expert Pro操作软件。仪器工作参数为:等离子体气流速12.0L/min,排风量2.4~5.7m/s,雾化气流速0.50L/min,辅助气流速1.0L/min,射频功率1200W,具有双向观测模式,观测高度15mm,泵速50r/min,提升延时17s,稳定时间5s,读取时间10s,冲洗时间3s,重复次数3次。使用高纯氩气(质量分数>99.99%)。

REVO密闭式智能微波消解仪(北京莱伯泰科股份有限公司)。

1.3 标准溶液和主要试剂

钾标准溶液:浓度为1000μg/mL,GBW(E)082776(坛墨质检科技股份有限公司)。

分取钾标准溶液逐级稀释制备成介质分别为2%硫酸与2%硝酸的标准溶液系列:1.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100、200μg/mL。

磷标准溶液:浓度为500μg/mL,GSB07-1270-

2000(北京豫维科技有限公司)。

分取磷标准溶液逐级稀释制备成介质分别为2%硫酸与2%硝酸的标准溶液系列:0.10、0.50、1.00、5.00L、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

硝酸、硫酸、过氧化氢:均为优级纯。蒸馏水:电阻率>18M $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.4 样品制备

采自贵州省某地区农产品(包括茶叶、大米、玉米、蔬菜等)的果实样品,在新鲜状态下用自来水冲洗,再用蒸馏水冲洗1~2次,蔬菜样品用专门的切碎机切碎,在40℃烘箱中烘干,取出样品后用无污染破壁机,粉碎至40目过筛,贴好标签保存,备用。

1.5 实验方法

1.5.1 硫酸-过氧化氢消解法

称取试样0.2g(精确至0.0001g)于100mL消化管内,加1mL水润湿。在消化管内加入5mL硫酸,摇匀,分两次加入过氧化氢,每次2mL,摇匀,加盖小漏斗。待激烈反应结束后,置于消煮炉上加热消煮,使固体物消失成为溶液,待硫酸发白烟,溶液成褐色时,停止加热。稍冷后加入10滴过氧化氢,继续加热消煮约5min,冷却,再加入10滴过氧化氢消煮,如此反复至溶液清亮后(一般情况下,加过氧化氢总量约6~10mL),再继续加热5min,以除尽多余的过氧化氢。取下冷却后,用二次去离子水将消化液全部转移到100mL容量瓶中,定容,用滤纸过滤或放置澄清测定,同时做2份空白试验。

1.5.2 高压密闭微波消解法

称取试样0.2g(精确至0.0001g)于微波消解罐中,加5mL硝酸,旋紧罐盖,放入微波消解仪中进行消解。消解程序为:保持消解功率1800W,温度从室温升至120℃,升温时间5min,保持10min;再升温至180℃,升温时间5min,保持10min;最后升温至190℃,升温时间5min,保持80min。待微波消解仪内温度传感器显示内罐温度低于40℃后再打开内罐,冷却后取出超声脱气5min,用二次去离子水定容至100mL,混匀备用,同时做2份空白试验。

2 结果与讨论

2.1 消解方法的选择

植物中钾和磷的测定,主要从样品类别来选用消解前处理,以获得清亮的消解溶液为最终目的。有报道称采用高压密闭微波消解对植物样品如大米、茶叶等进行处理,过程操作简单、自动化程度高且绿色环保^[12,29];对于油脂类植物样品,通常采用湿法消解为较优选择^[31]。本文参考《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB 5009.268—2016)进行微波消解处理,采用硫酸-过氧化氢消解法与高压密闭微波消解法进行对比实验,测定结果见表1。实验表明,标准物质GBW10010(大米)、GBW10052(绿茶)、GBW(E)100718(花生)、GBW10206(核桃)中钾和磷元素的测定值在标准值不确定度范围内。

表1 标准物质样品检测结果

Table 1 Detection results of plant reference materials

样品消解方法	样品名称	钾			磷		
		测定值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)
硫酸-过氧化氢 消解法	空白-1	0.0005	/	/	0.0003	/	/
	空白-2	0.0006	/	/	0.0002	/	/
	GBW10010(大米)	0.134	0.138±0.007	-0.004	0.135	0.136±0.006	0.001
	GBW10052(绿茶)	1.56	1.55±0.07	0.010	0.279	0.28±0.01	-0.001
	GBW(E)100718(花生)	0.862	0.87±0.03	-0.008	0.539	/	/
高压密闭 微波消解法	空白-3	0.0004	/	/	0.0002	/	/
	空白-4	0.0004	/	/	0.0001	/	/
	GBW10010(大米)	0.135	0.138±0.007	-0.003	0.136	0.136±0.006	0
	GBW10052(绿茶)	1.54	1.55±0.07	-0.010	0.281	0.28±0.01	0.001
	GBW(E)100718(花生)	0.843	0.87±0.03	-0.027	0.528	/	/
	GBW10206(核桃)	0.369	0.39±0.031	-0.021	0.345	0.361±0.018	-0.003

通过比较2种消解方法的测定结果,非油脂类标准物质中钾和磷的测定值无显著性差异,即对非油脂类植物样品采用2种方法进行前处理均适宜。而高油脂类标准物质中钾和磷的测定值,高压密闭微波消解法略低于硫酸-过氧化氢消解法,可见对于高油脂类植物样品适合采用硫酸-过氧化氢消解法进行前处理。

2.2 消解时间的确定

董丹丹等^[12]和楼逸扬等^[29]报道了加入5~10mL硝酸的高压密闭微波消解法能够在2.5h内消解18种市售大米以及北京周边的野菜样品;魏琳丰^[31]报道了加入10mL硝酸与5mL过氧化氢需加盖密封放置过夜,次日先在电热板上加热180℃预消解3h,再密封进行微波消解90min;吴刚等^[32]加入10mL浓硫酸对几类植物果实进行湿法消解50min,样品不仅消解完全,而且总氮含量数据可靠、准确。

高压密闭微波消解是湿法消解技术的改进和延伸,具有用酸量少、消解速度快等优点,但称样量较小,不适于需要大称样量的植物样品的分析^[10],对于富含油脂类样品存在分解不完全的现象^[7],需要较长时间的预消解,否则进入微波消解仪容易引起爆管,另外消解完毕还需要赶酸。所以高压密闭微波消解法在耗时上没有优势^[31],消解不完全会导致测定结果偏低,赶酸不完全,会使背景值高,干扰测定结果^[33]。本文实验发现,对于大米、玉米、辣椒、白菜等非油脂类样品,硫酸-过氧化氢消解和高压密闭微波消解的消解时间无显著性差异,约为2.5h;油菜籽、花生、核桃等富含油脂类样品,高压密闭微波消解至少约4.5h,甚至需浸泡过夜或再次消解,而硫酸-过氧化氢消解约2.5h即可消解清亮。

2.3 观测模式与谱线的选择

观测模式与分析谱线对实验结果有一定的影响,参照标准GB 5009.268—2016中主量元素测定,

如钾、钠、钙、镁等元素可采用垂直观测方式,其余采用水平观测方式,其中钾元素推荐分析波长为766.4nm,磷元素推荐分析波长为213.6nm,这与庞夙等^[34]和谢晓岚等^[35]选用了ICP-OES仪器条件的双向观测方式,钾的分析波长与磷的分析波长的结论较为一致。综上,结合本文所研究样品钾和磷含量跨度范围较大的特点,选用了垂直观测钾元素波长为766.4nm,双向观测磷元素波长为213.6nm进行分析测定。

2.4 方法检出限

为了分析硫酸-过氧化氢消解和高压密闭微波消解对空白值的影响,确定全程序空白值是否存在显著性差异,以消除背景值对实际样品的干扰。方法检出限与所研究对象基体的分子结构复杂程度无关,与用酸种类等因素可能有关。本文采用2种前处理消解方法分别做7次试剂空白,方法检出限见表2所示。硫酸-过氧化氢消解法测定钾和磷的方法检出限分别为0.006mg/L和0.001mg/L,高压密闭微波消解法测定钾和磷的方法检出限分别为0.005mg/L和0.001mg/L。可见,消解方法对检出限几乎没有影响,检出限与用酸种类及酸的纯度等级、器皿干净程度及人为操作环节的多少关联性较大,或与所选用仪器设备的灵敏度、元素抗干扰能力有关^[10]。排除了硫酸-过氧化氢消解所用试剂对钾和磷的影响。

2.5 方法精密度和准确度

为进一步验证方法的稳定性与准确性,本文进行了精密度与准确度实验。沈明丽等^[33]和庞夙等^[34]分别采用标准物质GBW10052(绿茶)以及GBW07602(灌木枝叶)进行试验,结果表明钾元素测定结果的相对标准偏差(RSD)在0.36%~0.51%之间,钾和磷元素的相对误差在标准值的不确定度范围内。由此本文采用硫酸-过氧化氢消解法对所选标准物质平行测定7次,结果如表3所示。通过

表2 方法检出限

Table 2 Detection limits of the method

消解方法	分析元素	空白样品7次平行测定值								平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	检出限 (mg/L)
		(mg/L)										
硫酸-过氧化氢消解法	钾	0.011	0.007	0.008	0.007	0.005	0.007	0.006	0.007	0.002	0.006	0.006
	磷	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.004	0.0004	0.001
高压密闭微波消解法	钾	0.008	0.009	0.009	0.007	0.010	0.009	0.005	0.008	0.002	0.005	0.005
	磷	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.005	0.0005	0.001

表3 方法精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

标准物质名称	分析元素	7次平行测定值(%)										标准值(%)	算术平均值(%)	RSD(%)	相对误差(%)	重复性r(%)
大米 (GBW10010)	钾	0.139	0.141	0.139	0.138	0.141	0.139	0.140	0.138±0.007	0.139	0.72	0.001	2.16			
	磷	0.138	0.140	0.139	0.140	0.140	0.139	0.140	0.136±0.006	0.139	0.62	0.003	2.88			
玉米 (GBW10012)	钾	0.129	0.128	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.129±0.007	0.130	0.51	0.001	0.77			
	磷	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058	0.059	0.059	0.061±0.003	0.059	0.87	-0.002	5.08			
绿茶 (GBW10052)	钾	1.56	1.56	1.56	1.58	1.56	1.55	1.55	1.55±0.07	1.56	0.57	0.010	1.92			
	磷	0.285	0.285	0.283	0.290	0.286	0.283	0.285	0.28±0.01	0.285	0.82	0.005	3.51			
核桃 (GBW10206)	钾	0.380	0.360	0.361	0.361	0.364	0.369	0.363	0.39±0.031	0.365	1.98	-0.025	8.21			
	磷	0.365	0.355	0.352	0.344	0.353	0.354	0.355	0.361±0.017	0.354	1.75	-0.007	4.80			
花生 (GBW(E)100718)	钾	0.846	0.857	0.859	0.845	0.850	0.878	0.855	0.87±0.025	0.856	1.32	-0.014	2.92			
	磷	0.513	0.519	0.540	0.528	0.533	0.545	0.532	/	0.530	2.12	/	/			

注: 精密度(重复性r)为获得的独立性测试结果最大误差占算术平均值的百分比。

比较发现,非油脂类标准物质GBW10010(大米)、GBW10012(玉米)以及GBW10052(绿茶)的RSD值在0.51%~0.87%之间,相对误差在-0.002%~0.010%之间,重复性r在0.77%~5.08%之间;而高油脂类标准物质GBW(E)100718(花生)、GBW10206(核桃)的RSD值在1.32%~1.98%之间,相对误差在-0.007%~-0.025%之间,重复性r

在2.92%~8.21%之间;重复性r均满足国家标准GB 5009.268—2016重复性(r=10%)。说明采用硫酸-过氧化氢消解法处理植物类样品,非油脂类试样的精密度和准确度总体上较优于高油脂类试样,非油脂类试样更易消解彻底。

2.6 实际样品分析

采用硫酸-过氧化氢消解法与高压密闭微波消

表4 两种消解方法植物样品检测结果

Table 4 Analytical results of plant samples digested by two pretreatment methods

样品消解方法	样品名称	钾				磷			
		测定值(%)	标准值(%)	相对误差(%)	重复性r(%)	测定值(%)	标准值(%)	相对误差(%)	重复性r(%)
硫酸-过氧化氢消解法	白菜	7.84, 7.69	/	/	1.97	0.546, 0.588	/	/	7.39
	茶叶	2.06, 1.94	/	/	6.00	0.344, 0.361	/	/	4.82
	大米	0.080, 0.080	/	/	0.36	0.083, 0.083	/	/	0.56
	玉米	0.379, 0.394	/	/	3.88	0.289, 0.298	/	/	3.07
	辣椒	2.77, 2.76	/	/	0.36	0.418, 0.432	/	/	3.29
	油菜籽	1.01, 1.02	/	/	1.58	0.950, 0.972	/	/	2.37
	花生	0.935, 0.950	/	/	1.57	0.582, 0.594	/	/	2.02
	GBW10010(大米)	0.132	0.138	-0.006	/	0.136	0.136	0	/
	GBW10052(绿茶)	1.57	1.55	0.020	/	0.274	0.28	-0.006	/
	GBW(E)100718(花生)	0.85	0.87	-0.020	/	0.533	/	/	/
高压密闭微波消解法	GBW10206(核桃)	0.369	0.39	-0.021	/	0.354	0.361	-0.007	/
	白菜	7.82, 7.48	/	/	4.44	0.568, 0.577	/	/	1.63
	茶叶	1.95, 1.89	/	/	3.13	0.349, 0.352	/	/	0.86
	大米	0.079, 0.079	/	/	0.030	0.078, 0.080	/	/	2.91
	玉米	0.379, 0.358,	/	/	5.70	0.289, 0.294	/	/	1.72
	辣椒	2.72, 2.72	/	/	0.00	0.426, 0.456	/	/	6.80
	油菜籽	0.997, 0.990	/	/	0.65	0.973, 0.948	/	/	2.61
	花生	0.811, 0.821	/	/	1.57	0.564, 0.558	/	/	2.02
	GBW10010(大米)	0.139	0.138	0.001	/	0.135	0.136	-0.001	/
	GBW10052(绿茶)	1.54	1.55	-0.010	/	0.283	0.28	-0.003	/
	GBW(E)100718(花生)	0.848	0.870	-0.028	/	0.528	/	/	/
	GBW10206(核桃)	0.365	0.390	-0.025	/	0.349	0.361	-0.012	/

解法对贵州省某地区7个点位的植物样品白菜、茶叶、大米、玉米、辣椒、油菜籽、花生等进行检测,以及采用4种国家标准物质GBW10010(大米)、GBW10052(绿茶)、GBW(E)100718(花生)、GBW10206(核桃)等进行质量监控,结果见表4。

实际样品中钾含量介于0.079%~7.84%,磷含量介于0.078%~0.973%,含量范围较大。硫酸-过氧化氢消解法测定钾的重复性 r 在0.361%~6.00%之间,测定磷的重复性在0.56%~7.39%之间;高压密闭微波消解法测定钾的重复性 r 在0~4.44%之间,测定磷的重复性 r 在0.86%~6.80%之间,重复性 r 值无显著性差异。4种国家标准物质中钾和磷测定结果相对误差在标准值的不确定度范围内。通过比较发现,油菜籽、花生、核桃等富含油脂类样品,高压密闭微波消解法处理钾和磷的测定结果略低于硫酸-过氧化氢消解法。其中,花生与核桃标准物质采用硫酸-过氧化氢消解法处理,钾和磷测定结果的相对误差在-0.007%~-0.021%之间;采用高压密闭微波消解法处理,钾和磷测定结果的相对误差在-0.012%~-0.028%之间,该结果与沈明丽等^[33]认为是与消解不完全因素所导致的报道结果一致。非油脂类钾和磷测定结果的相对误差为-0.010%~0.001%,与硫酸-过氧化氢消解法相对误差无显著性差异。验证了高压密闭微波消解的消解效率与植物样品的基本性质存在一定关联性^[10];而湿法消解可克服该类差异性问题。

3 结论

高压密闭微波消解法因试剂消耗少、空白值低、易控制、操作简便、避免元素挥发损失等优点得到了广泛应用,适用于非油脂类植物样品中钾和磷的检测。而对于花生、核桃等高油脂类大分子聚合物的植物样品因消解不安全或不彻底,适合采用硫酸-过氧化氢消解,该方法能够弥补微波消解技术上的不足。对于植物样前处理方法的选用,还需根据样品性质、待测元素以及实验室条件等因素进行决定。

经实际样品验证,本文建立的硫酸-过氧化氢消解法能够快速、准确测定植物中的钾和磷。目前,由于湿法消解环境未完全处于封闭状态,样品受外部环境因素影响依然存在,且自动化程度不高,对于复杂的植物样品,消解液中待测组分还可能会与个别元素形成沉淀。随着分析技术的创新与发展,今后可以考虑人工智能与数字模型实时监测仪器状态的角度或进行直接固体进样来解决该问题。

4 参考文献

- [1] Souza A, Arruda A, Silva A, et al. Identification of macroelements and microelements in the leaves of the synadenium grantii hook used as medicinal plant in the Brazil [J]. International Archives of Medicine, 2017, 10(58):1-12.
- [2] King T, Sheridan R. Determination of 27 elements in animal feed by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(2):434-444.
- [3] 张文学,李殿荣.高产田氮磷钾肥对油菜产量性状的效果[J].中国农学通报,2021,37(6):37-43.
Zang W X, Li D R. N, P, K Fertilizer in high yield field: Effect on rapeseed yield characters [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2021, 37(6):37-43.
- [4] 邓小强,范贵国,刘中祥.氮磷钾配施对糯玉米农艺性状、产量与养分吸收利用的影响[J].耕作与栽培,2019(5):13-18.
Deng X Q, Fan G G, Liu Z X. Application of N, P, K combined application to agronomic traits, yield and nutrient absorption and utilization of waxy maize influences [J]. Tillage and Cultivation, 2019(5):13-18.
- [5] 朱彩云,张炜,颜培敏.氮磷钾平衡施肥对水稻产量和植株性状的影响[J].现代农业科技,2014(1):23-25.
Zhu C Y, Zhang W, Yan P M. Effect of N, P, K balanced fertilization on yield and plant traits of rice [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2014(1):23-25.
- [6] 司贤宗,张翔,索炎炎,等.潮土区不同品种花生的干物质积累与氮磷钾养分需求的差异分析[J].农学学报,2020,10(6):40-45.
Si X Z, Zhang X, Suo Y Y, et al. Peanut varieties in fluvo-aquic soil area: Dry matter accumulation and nitrogen, phosphorus and potassium requirement [J]. Journal of Agriculture, 2020, 10(6):40-45.
- [7] 宋妮泽,徐丹先.云南省文山州新鲜三七中钾、磷含量分布调查[J].食品安全质量检测学报,2019,10(20):6991-6996.
Song N Z, Xu D X. Investigation on the distribution of potassium and phosphorus in fresh panax notoginseng in Wenshan Prefecture, Yunnan Province [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(20):6991-6996.
- [8] 骆娟,耿静,王宏信.五种滨海沙生植物氮磷钾化学计量特征分析[J].现代农业科技,2020(10):144-145,150.
Luo J, Geng J, Wang H X. Analysis on stoichiometric characteristics of N, P, K of five coastal sandy plants [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020(10):144-145, 150.
- Luo J, Geng J, Wang H X. Analysis on stoichiometric characteristics of N, P, K of five coastal sandy plants [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020(10):144-145, 150.

- [9] 冯永明,邢应香,刘洪青,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究[J].岩矿测试,2014,33(1):34-39.
Feng Y M, Xing Y X, Liu H Q, et al. Determination of trace selenium in biological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (1) : 34-39.
- [10] 刘亚轩,李晓静,白金峰,等.植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J].岩矿测试,2013,32(5):681-693.
Liu Y X, Li X J, Bai J F, et al. Review on sample pretreatment methods and determination techniques for inorganic elements in plant samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (5) : 681-693.
- [11] Caroline D A T, Fernanda D S D, Filipe B S, et al. Multielement determination in medicinal plants and herbal medicines containing *Cynara scolymus* L., *Harpagophytum procumbens* D. C. , and *Maytenus ilifolia* (Mart.) ex reiss from brazil using ICP - OES [J]. Biological Trace Element Research, 2021, 199 (6) : 2330-2341.
- [12] 董丹丹,周谦,张宜明,等.基于电感耦合等离子体质谱检测市售大米中22种元素[J].安徽农业科学,2020,48(5):201-205.
Dong D D, Zhou Q, Zhang Y M, et al. Detection of 22 elements in rice marketed based on inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48 (5) : 201-205.
- [13] 晏凯,刘晓彤,于磊,等.食品中磷国标检测方法的研究与改进[J].食品安全质量检测学报,2020,11(2):574-578.
Yan K, Liu X T, Yu L, et al. Research and improvement of national standard detection method for phosphorus in food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11 (2) : 574-578.
- [14] 陶曙华,龚浩如,陈祖武,等.微波消解-火焰光度法测定植物中全钾[J].湖北农业科学,2019,58(10):142-145.
Tao S H, Gong H R, Chen Z W, et al. Determination of total potassium in plants samples by microwave digestion - flame photometry [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2019, 58 (10) : 142-145.
- [15] 唐永,梁慧,姚晓青.四种坚果中有益元素的微波消解-FAAS法的测定[J].广东石油化工学院学报,2016,26(1):31-34.
Tang Y, Liang H, Yao X Q. Content detection of beneficial elements in four cuts by means of microwave
- digestion-FAAS [J]. Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology, 2016, 26 (1) : 31-34.
- [16] 饶书恺,崔姗姗,胡容,等.微波消解-ICP-MS法测定植株中全磷的方法研究[J].福建质量管理,2020(11):292-294.
Rao S K, Cui S S, Hu R, et al. Study on determination of total phosphorus in plants by MD-ICP-MS [J]. Fujian Quality Management, 2020 (11) : 292-294.
- [17] Chevallier E, Chekri R, Zinck J, et al. Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed - vessel microwave digestion: Method validation based on the accuracy profile [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 41 : 35-41.
- [18] 谢显莉,刘琪,张利,等.火焰原子发射光谱法测定鼠尾草属植物中钾和钠的含量[J].安徽农业科学,2010,38(27):14929-14931.
Xie X L, Liu Q, Zhang L, et al. Determination on potassium and sodium contents in salvia plants by using flame atomic emission spectrophotometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38 (27) : 14929-14931.
- [19] 叶陆芳,宋小华,余代顺,等.固相萃取掺氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定水和植物样品中的痕量镓[J].岩矿测试,2020,39(2):243-250.
Ye L F, Song X H, Yu D S, et al. Determination of trace Ga in water and plant samples by O₂ - doped air - acetylene FAAS with solid phase extraction preconcentration [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39 (2) : 243-250.
- [20] 唐兴敏,任小荣,方雅琴.微波消解-ICP-OES法测定植物样品中磷锌钡铁锰镁钙锶等八项微量元素[J].资源环境与工程,2013,27(6):831-834.
Tang X M, Ren X R, Fang Y Q. Determination of eight trace elements of P, Zn, Ba, Fe, Mn, Mg, Ca, Sr in plants by ICP-OES with microwave digestion [J]. Resources Environment & Engineering, 2013, 27 (6) : 831-834.
- [21] Chaves E S, Santos E, Araujo R, et al. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP-OES and ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2010, 96 (1) : 71-76.
- [22] 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 X 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.

- [23] 武巍,蔡玉红,樊慧梅,等.磷钼蓝分光光度法测定玉米籽粒中磷含量的不确定度评估[J].东北农业科学,2020,45(4):101-104,118.
Wu W, Cai Y H, Fan H M, et al. Evaluation on uncertainty of measuring the phosphorus in maize grain by spectrophotometry with phosphorus molybdenum blue [J]. Journal of Northeast Agricultural Sciences, 2020, 45 (4): 101-104, 118.
- [24] 李洁,陈俊秀,农蕊瑜,等.电感耦合等离子体质谱法测定云南省售大米中4种有益元素[J].食品安全质量检测学报,2021,12(1):303-308.
Li J, Chen J X, Nong R Y, et al. Determination of 4 beneficial elements in Yunnan commercial rice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12 (1): 303-308.
- [25] Juan A B, Alex V, Daniela S, et al. Determination of ultra-trace levels of Mo in plants by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) [J]. Microchemical Journal, 2017, 96(1):567-571.
- [26] 马娜,顾雪,张灵火,等.微波消解-原子荧光光谱法测定植物样品中的砷和硒[J].化学分析计量,2020,29(1):9-12.
Ma N, Gu X, Zhang L H, et al. Determination of As and Se in plant samples by microwave digestion - atomic fluorescent spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(1):9-12.
- [27] 韩张雄,马娅妮,刘琦,等.微波消解-离子选择电极法测定植物样品中氟离子的实验条件优化[J].岩矿测试,2016,35(4):397-401.
Han Z X, Ma Y N, Liu Q, et al. Optimal conditions for determination of F in plant samples by microwave digestion coupled with ion selective electrode method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4):397-401.
- [28] 邓建,李浩洋,李蓉,等. ICP-AES 和 ICP-MS 测定稻壳中的 14 种化学元素[J]. 食品工业, 2017, 38(7): 301-304.
Deng J, Li H Y, Li R, et al. Determination of 14 chemical elements in rice husk by ICP-AES and ICP-MS [J]. Food Industry, 2017, 38(7):301-304.
- [29] 楼逸扬,楼舸. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定北京地区常见野菜重金属含量[J]. 计量与测试技术,2020,47(7):76-79.
Lou Y Y, Lou G. Use inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to determine the heavy metal content of common potherbs in Beijing area [J]. Metrology and Testing Technology, 2020, 47(7): 76-79.
- [30] 袁建民,何璐,杨晓琼,等.微波消解 ICP-OES 法同时测定香茅草中 11 种微量元素[J].中国农学通报,2020,36(14):69-73.
Yuan J M, He L, Yang X Q, et al. Simultaneous determination of 11 trace elements in cymbopogon citratus by ICP - OES with microwave digestion [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2020, 36 (14): 69-73.
- [31] 魏琳丰. 不同消解方法在测定样品中重金属含量的应用[J]. 河南化工,2016,33(3):12-15.
Wei L F. Application of different digestion methods in the determination of heavy metal content in samples [J]. Henan Chemical Industry, 2016, 33(3):12-15.
- [32] 吴刚,张兆法,宋凡,等.石墨消解仪-自动定氮法测定植物果实中的全氮[J].岩矿测试,2020,39(2):311-317.
Wu G, Zhang Z F, Song F, et al. Determination of total nitrogen in plant fruits by graphite digestion apparatus and automatic azotometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2):311-317.
- [33] 沈明丽,许丽梅,字肖萌,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中的微量元素[J].中国农学通报,2018,34(31):72-75.
Shen M L, Xu L M, Zi X M, et al. Determination of trace elements in tea by ICP-AES [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018, 34(31):72-75.
- [34] 庞夙,陶晓秋,黄政,等.电感耦合等离子体发射光谱检测烟叶样品中的钠钾钙镁[J].分析仪器,2020 (1):50-53.
Pang S, Tao X Q, Huang M, et al. Rapid determination of sodium, potassium, calcium, magnesium in tobacco leaves by ICP - OES [J]. Analytical Instruments, 2020 (1): 50-53.
- [35] 谢晓岚,王文芳,汪永顺,等. ICP-AES 法测定 7 种高原野生蜂蜜的矿质元素含量[J]. 矿产勘查,2019,10 (3):700-704.
Xie X L, Wang W F, Wang Y S, et al. Analysis of trace elements in seven kinds of highland wild honey by ICP-AES [J]. Mineral Exploration, 2019, 10 (3):700-704.

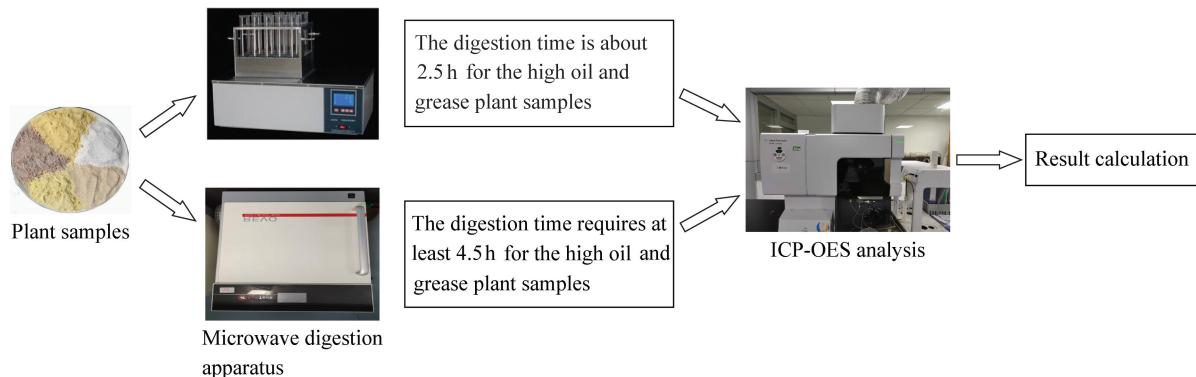
Pretreatment Method for Determination of Kalium and Phosphorus in High Oil and Grease and Non-oil Plant Samples by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry

ZHANG Anfeng, CHEN Ju, ZHENG Song*

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The sulphuric acid–hydrogen peroxide digestion method makes up for the shortcomings of the high–pressure sealed microwave digestion method and is capable of rapidly digesting high oil and grease macromolecular polymers.
- (2) For high oil and grease samples, the sulphuric acid–hydrogen peroxide method is superior to the high–pressure sealed microwave method, and can more thoroughly dissolve sample with a shorter time consumption.
- (3) For non-oily samples, there is no significant difference between the sulphuric acid–hydrogen peroxide method and the high–pressure sealed microwave method, but the high–pressure sealed microwave method is simple, economical and rapid.



ABSTRACT

BACKGROUND: The determination of kalium and phosphorus in plant samples is usually carried out by high–pressure sealed microwave digestion – inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES). However, complex matrices can increase the difficulty of digestion, such as peanuts, walnuts, and other samples containing high oil and grease macromolecular polymers, which are difficult to digest quickly and thoroughly, easily leading to low results.

OBJECTIVES: To improve the efficiency for the determination of kalium and phosphorus in plants.

METHODS: Sulphuric acid–hydrogen peroxide digestion and high pressure sealed microwave digestion were used to convert the elemental phosphorus into phosphate and the kalium into free potassium ions to form a single–phase monovalent digestion solution.

RESULTS: Validation of the actual sample analysis showed that: (1) For high oil and grease samples, the sulphuric acid–hydrogen peroxide digestion method can directly digest the sample by destroying the outer layer structure of the plant by strong acid, causing rapid charring of the organic matter, followed by rapid digestion (about 2.5h) by dropwise addition of hydrogen peroxide, which is safer and more thorough; whereas the high–pressure sealed microwave digestion method is more time-consuming (about 4.5h). Compared with the results of

most scholars, the sulphuric acid–hydrogen peroxide method is recommended, because its accuracy is better than that of the high-pressure sealed microwave method. (2) For non-oil samples, both treatments are suitable and there is no significant difference between the results of potassium and phosphorus determination, with the high-pressure sealed microwave digestion method being recommended for its low reagent consumption, low blank value and ease of operation. The results of the two methods are in good agreement with the experimental results of most scholars. (3) The limits of detection for potassium and phosphorus by the sulfuric acid–hydrogen peroxide digestion method were 0.006mg/L and 0.001mg/L, respectively. For the high oil and grease samples, the RSD ranged from 1.32% to 1.98%, the repeatability r ranged from 2.90% to 8.21% and the error of determination ranged from -0.007% to -0.025%. For the non-oil samples, the RSD ranged from 0.51% to 0.87%, the repeatability r ranged from 0.77% to 5.08%, and the error of determination ranged from -0.002% to 0.010%. The limits of detection for potassium and phosphorus by high pressure sealed microwave digestion were 0.005mg/L and 0.001mg/L, respectively. For the high oil and grease samples, the error of determination for potassium and phosphorus ranged from -0.012% to -0.028%; for the non-oil samples, and the error of determination for potassium and phosphorus ranged from -0.010% to 0.001%.

CONCLUSIONS: The sulphuric acid–hydrogen peroxide digestion method is capable of rapidly digesting high oil and grease macromolecular polymers, but it is affected by the complexity of the samples and the external environment. With the development of science and technology, direct solid injection with artificial intelligence will be the future trend.

KEY WORDS: plant sample; high oil and grease samples; digestion pretreatment; sulfuric acid–hydrogen peroxide; high-pressure sealed microwave digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry