

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

韩张雄^{1,2}, 马娅妮¹, 刘琦¹, 王曦婕¹, 雒虹¹

(1. 国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710054;

2. 西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 准确检测植物体内的氟含量有助于预测氟化物的生态环境效应。植物中的氟含量低, 通常不超过 300 $\mu\text{g/g}$, 应用离子选择电极法测量氟需选择样品分解效率高的前处理方法使氟不受到损失, 获得离子成分简单、空白低的溶液, 同时加入适量的缓冲液增强氟离子的强度和掩蔽干扰。本文采用微波消解法处理植物样品, 离子选择电极法测定氟的含量, 通过优化实验条件确定了缓冲液的浓度。结果表明, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH} = 6.5$ 的样品溶液中加入 147 g/L 总离子强度缓冲溶液(TISAB)10 mL, 避免了溶液中的阳离子与氟离子生成稳定的不溶絮状物, 显著降低了沉淀物的产生。本方法检出限为 0.242 $\mu\text{g/g}$, 精密度(RSD)小于 8.5%, 回收率为 92.0% ~ 108%, 能满足地球化学样品分析中对植物样品中低含量氟的检测要求。

关键词: 植物样品; 氟; 微波消解; 总离子强度缓冲溶液; 离子选择电极法

中图分类号: O613.41; O657.15

文献标识码: B

氟元素广泛存在于自然界中, 对植物而言, 是重要的环境污染物之一, 过量氟对植物体会产生危害, 检测植物样品中的氟有助于预测氟化物对植物体的生态和环境效应^[1]。离子选择电极法具有灵敏度高、重现性好、干扰少等优点, 被广泛应用于氟元素的检测^[2-3], 针对不同类型的样品, 尤其是植物样品, 由于其中的氟含量较低^[4], 通常不超过 300 $\mu\text{g/g}$, 选择分解效率高、氟不受到损失的样品前处理方法, 定量地将氟分离出来, 得到一种离子成分简单、空白低的溶液是该方法研究的重要课题。在应用离子选择电极法检测样品溶液过程中, 通常需要添加总离子强度缓冲溶液, 既能对溶液中的氟起到稳定强化的作用, 又可以掩蔽溶液中其他元素对氟的干扰^[5]。但缓冲液的浓度会影响氟离子的测定, 当缓冲液浓度过高时, 由于基体干扰会使氟的测量结果偏高; 缓冲液浓度过低时, 无法将溶液中的干扰离子完全掩蔽, 且起不到稳定溶液中氟离子强度的作用, 会造成氟的测量结果偏低^[6-8]。因此, 优化实

验条件以确定缓冲液的浓度是离子选择电极法准确测定植物样品中氟含量的关键步骤。

微波消解可防止易挥发元素损失, 用酸量少, 消解速度快, 使样品消解完全, 并避免了与外界环境的接触, 是处理植物样品的一种有效手段^[9]。本文针对植物样品的特点, 采用微波消解进行处理^[10-11], 氟离子选择电极检测, 使用总离子强度缓冲溶液(TISAB)增强溶液中氟离子浓度的强度, 同时通过调节溶液 pH 值掩蔽其他干扰元素, 实现了快速、准确检测植物样品中氟的浓度。

1 实验部分

1.1 仪器

pF-1-01 氟离子选择电极(中国上海仪电科学仪器股份有限公司); ETHOSA 微波消解仪(意大利 MILESTONE 公司)。

雷磁 PHS-3C 酸度计(中国上海仪电科学仪器股份有限公司); 甘汞电极(中国上海罗素科技有限

收稿日期: 2015-06-02; 修回日期: 2016-03-30; 接受日期: 2016-07-15

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JM5217)

作者简介: 韩张雄, 博士研究生, 工程师, 主要从事土壤及植物化学与植物逆境培育风险方面的研究。

E-mail: han10260@163.com。

公司);HJ-3 恒温磁力搅拌器,聚乙烯包裹的搅拌子(中国常州国华电器有限公司)。

1.2 标准溶液及主要试剂

氟标准储备溶液(500 mg/L,环境保护部环境科学研究所)。

总离子强度缓冲溶液(TISAB I):称取 58.8 g 二水合柠檬酸钠和 85 g 硝酸钠,加水溶解,用盐酸调节 pH 值至 5~6,转入 1000 mL 容量瓶中,定容摇匀。

总离子强度缓冲溶液(TISAB II, 147 g/L):称取 147.0 g 二水合柠檬酸钠,加 900 mL 水溶解,用盐酸调节 pH 值至 6.50,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

电极活化液:取 10.00 mL 氟标准储备溶液于 250 mL 容量瓶中,加入 TISAB I 缓冲液 50 mL,稀释至标线,摇匀。此溶液浓度为 20.0 mg/L(以氟离子计)。

实验所用试剂均为优级纯,实验用水的电阻率大于 18 M Ω ·cm。

1.3 标准曲线

将 500.0 mg/L 氟标准储备液逐级稀释为 1.0 μ g/mL 标准溶液,然后从标准溶液中分别移取 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、10.0、20.0 mL 于 50 mL 比色管中。配制成浓度分别为 0、0.010、0.020、0.040、0.060、0.080、0.100、0.200、0.400 μ g/mL 的系列标准溶液。

1.4 实验方法

植物样品用去离子水清洗干净,去除杂质,晾干。粉碎机碎样至 100 目。称取 1.0000 g 样品于微波消解罐中,加水浸润后加入 8 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢。放置 10 min 后将样品放入微波消解仪中进行消解。消解完成后用 2% 硝酸洗涤微波消解罐 3~4 次,合并洗液定容于 50 mL 比色管中,摇匀备用。按同样的方法做试剂空白。

将制成的样品溶液移取 10 mL 于 50 mL 比色管中。加入 TISAB II 缓冲液 10 mL,加入 1 滴酚红指示剂,加氢氧化钠溶液调节溶液颜色至刚变紫红为止。加入盐酸使溶液颜色变黄色,然后用稀的氢氧化钠溶液和稀盐酸反复调试,直到溶液呈黄色(pH \approx 6.50)。再加入 TISAB II 缓冲液 10 mL,定容至 50 mL。将氟电极与酸度计联接并用电极活化液活化后进行样品测定。

标准溶液与样品同流程处理并测定。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 TISAB II 缓冲液的浓度

高浓度的缓冲液会引起基体干扰,造成测定结果偏高。本实验中将缓冲液浓度设定 5 个浓度梯度进行试验,将制成的样品溶液移取 5 份,每份 10 mL 于不同的 50 mL 比色管中。分别加入 294、196、147、73.5、49.0 g/L 的 TISAB II 缓冲液 10 mL,按 1.4 节实验方法测定。

由表 1 测量结果可以得出,试剂空白的电位值随着试剂浓度降低而升高,说明 TISAB II 浓度对离子电极的灵敏度有影响。测定植物标准物质 GBW10015(菠菜)、GBW10016(茶叶)、GBW10020(柑橘叶)、GBW07602(灌木枝叶),得出当 TISAB II 的浓度为 294 g/L 时所测定的结果较标准值偏高,而浓度为 73.5 g/L 时测定结果较标准值偏低。只有 TISAB II 缓冲液的浓度为 196、147 g/L 时,标准物质的测定值与标准值基本相同。此结果与李戎娟等^[7]采用燃烧水解,离子选择电极法测定植物样品中氟元素时所选用的缓冲液浓度基本一致。但李戎娟等^[7]采用 TISAB 和乙酸钠等体积混合配制的缓冲液,而本方法不用加入乙酸钠,减少了基体干扰。同时根据 Colina 等^[12]的研究,缓冲液成分柠檬酸钠的浓度过高会与电极膜发生化学反应,从而长时间测定会损坏电极,影响检测结果。因此本文确定 TISAB II 缓冲液的浓度为 147 g/L。

表 1 TISAB II 缓冲液浓度对氟含量测量的影响

Table 1 Effect of TISAB II concentration on determination of fluoride

缓冲液浓度 (g/L)	空白电位值 (mV)	氟的测定值(μ g/g)			
		GBW10015	GBW10016	GBW10020	GBW07602
294	-328	16.7	66.5	46.2	33.0
196	-347	14.8	58.7	39.1	25.0
147	-354	13.8	55.6	36.3	22.7
73.5	-368	12.6	47.1	29.3	18.7
49.0	-382	11.2	40.2	23.3	13.5
标准值	-	14.0	57.0	38.0	24.0

2.1.2 离子干扰

在使用选择电极法检测氟离子时,样品溶液中的 Ca²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺、Al³⁺ 等阳离子易与氟离子生成稳定的不溶絮状物,降低溶液中氟的浓度,造成测试结果偏低^[13-14]。加入 TISAB II 缓冲液能使与氟产生沉淀物的阳离子被络合吸附,从而减少阳离子与氟离子结合的几率,显著降低了沉淀物的产生。本实验按 1.4

节实验方法处理标准物质 GBW10015、GBW10016、GBW10020、GBW07602,待测溶液中分别加入 147 g/L TISAB II 缓冲液 5、10、15、20 mL,调节 pH 值并定容至 50 mL。实验结果表明,加入 5 mL 的 TISAB II 缓冲液,标准物质的测定值偏低;加入 10~15 mL 的 TISAB II 缓冲液,标准物质的测定值与加入 20 mL 时无显著差异,并且与标准值吻合,说明加入 10~15 mL 的 147 g/L TISAB II 溶液已能够满足测定要求。考虑到缓冲溶液加入量过多会带来一定的基体干扰,本试验选择加入 10 mL 的 147 g/L TISAB II 缓冲液,缓冲液用量较文献[8]减少了一半。

2.1.3 pH 值的影响

溶液的 pH 值对氟离子选择电极的影响较大^[13,15-16]。当 pH 值过低时,溶液中的 H⁺ 与 F⁻ 易生成 HF,降低了所测溶液中 F⁻ 含量,造成测定结果偏低。当 pH 值过高时,溶液中的 OH⁻ 与氟电极膜上的 La 反应生成 La(OH)₃,会影响氟电极的灵敏度。因此本实验通过调节待测溶液的 pH 值进行对比试验,将标准物质 GBW10015、GBW10016、GBW10020、GBW07602 的待测溶液 pH 值分别调节为 4.5、5.5、6.5、7.5、8.5、9.5,结果显示,pH < 5.5 时氟的测定值偏低;当 pH > 7.5 时,测定值偏高;pH 值在 5.5~7.0 之间时,测定值与标准值基本相符。因此本实验调节溶液的 pH 值约为 6.5。

2.1.4 温度的影响

氟离子选择电极法测定 F⁻ 时,溶液的温度会影响电极的斜率,同时会影响甘汞电极的电位^[10,13,17]。本实验共设定 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃ 五个梯度,结果显示当温度在 25℃ 时,标准物质中氟的测定结果与标准值基本吻合。

2.2 方法技术指标

2.2.1 方法检出限及线性范围

将 12 份空白试剂经过微波消解后,在 25℃ 时加入缓冲液并调节 pH 值,用氟离子选择电极法测定其电位值,同时绘制标准曲线,得出方法检出限为 0.242 μg/g。在试验中也发现,空白电位的绝对值随着电极稳定时间的延长而加大,说明该方法的检出限与稳定时间有关,所以低浓度样品在检测过程中应适当延长电极的稳定时间。

将标准溶液按照样品检测方法检测,采用 147 g/L 的 TISAB II 缓冲液,本方法的线性范围为 0.01~0.40 μg/mL,相关系数为 0.9992。

2.2.2 方法精密度和准确度

按照实验方法,对 4 种国家标准物质各取 10 份

按 1.4 节实验方法独立处理并测定,获得本方法精密度(RSD)小于 8.5%,相对误差(RE)的绝对值均小于 3.8%(表 2)。本方法精密度数据略高于文献[15],是因为本试验所选标准物质的氟元素含量较文献[15]低 10 倍,导致测量结果相对不稳定,但本方法的精密度与准确度仍然符合生态地球化学评价样品分析技术(DD2005-03)对植物样品中氟含量的检测要求(RSD ≤ 15%, RE ≤ 20%)。

表 2 方法精密度与准确度试验

Table 2 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	氟的含量(μg/g)		RSD (%)	相对误差 (%)
	标准值	测定平均值		
GBW10015	14	13.5	3.4	-2.5
GBW10016	57	55.8	5.1	-2.1
GBW10020	38	39.1	7.8	3.0
GBW07602	24	23.1	8.4	-3.8

2.3 实际样品分析

将本方法应用于 500 余件植物籽实、叶片、根茎等环境样品的检测,以核桃树叶、悬铃木树叶、小麦秸秆、玉米秸秆等实际样品为例,根据测定值的不同,在待测溶液中加入标准溶液,按 1.4 节方法重复处理并测定 5 次,测定结果见表 3,加标回收率在 92.0%~108% 之间。满足 DD2005-03 对植物样品中氟的加标回收率的要求(90%~110%)。

表 3 加标回收率试验

Table 3 Spiked recovery tests of the method

样品名称	氟的含量(μg/g)			回收率 (%)
	原含量	加标量	测定量	
核桃树叶	82.0	100.0	174	92.0
悬铃木树叶	122	100.0	216	94.0
小麦秸秆	2.52	1.00	3.45	93.0
玉米秸秆	4.70	5.00	10.1	108

3 结论

通过试验优化了微波消解-氟离子选择电极法分析植物样品中氟离子的测量条件,获得最佳的缓冲溶液方案,即以 147 g/L 的 TISAB II 溶液有效地掩蔽了干扰离子,能满足 DD2005-03 对植物样品中氟含量的测定要求。本方法采用微波消解处理样品,比应用离子色谱法测定氟更为简便,获得的样品溶液还可应用光谱、质谱法测定其他几十种元素。

4 参考文献

- [1] 王茜,石瑛,张猛,等. 氟化物的危害及植物去氟作用研究进展[J]. 现代农业科技,2012(7):271-273.
Wang Q, Shi Y, Zhang M, et al. Harm of Fluoride and Research Progress on Purification by Plants [J]. Modern Agricultural Science and Technology,2012(7):271-273.
- [2] Davraz A, Sener E, Sener S. Temporal Variations of Fluoride Concentration in Isparta Public Water System and Health Impact Assessment (SW-Turkey) [J]. Environmental Geology,2008,56:159-170.
- [3] 盛晓凤,郭莹莹,尚德荣,等. 离子选择电极法测定高氟样品中氟的方法改进[J]. 食品工业科技,2013,34(9):285-289.
Sheng X F, Guo Y Y, Shang D R, et al. Improvement of Fluorine-Ion Selective Electrode Method for Determination of Fluorine in High Fluoride Samples[J]. Science and Technology of Food Industry,2013,34(9):285-289.
- [4] 覃建东,谢朝怀,郭健,等. 干法消解测定桑叶中总氟化物[J]. 分析实验室,2007,26(增刊):31-33.
Qin J D, Xie C H, Guo J, et al. The Study of Dry Digestion Determination of Total Fluoride in Mulberry Leaves [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007,26(Supplement):31-33.
- [5] 张楠,张凌云. 茶叶中氟的安全性与检测方法研究进展[J]. 茶叶,2009,35(1):3-6.
Zhang N, Zhang L Y. Advance in the Study on the Detection and Safety of Fluoride in Tea [J]. Journal of Tea,2009,35(1):3-6.
- [6] 万红友,师会勤,周生路,等. 总离子强度缓冲剂对含氟溶液测定的影响[J]. 土壤通报,2004,35(3):380-382.
Wan H Y, Shi H Q, Zhou S L, et al. Measurement of Fluorine Liquid as Influenced by TISAB [J]. Chinese Journal of Soil Science,2004,35(3):380-382.
- [7] 李戎娟,刘东娜,李俊,等. 氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的稳定性研究[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(4):1173-1178.
Li R J, Liu D N, Li J, et al. Stability of Fluoride Ion Selective Electrode Method to Detect Fluorine Content in Brick Tea[J]. Journal of Food Safety & Quality,2013,4(4):1173-1178.
- [8] 胡小玲,李莉. 离子选择电极法测定植物叶片中的氟[J]. 化学分析计量,2008,17(3):48-49.
Hu X L, Li L. Determination of Fluoride in Plant Leaves by Ion Selective Electrode Method [J]. Chemical Analysis and Meterage,2008,17(3):48-49.
- [9] 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.
- [10] 黄会秋. 微波消解-氟离子选择电极法测定海产品中氟的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(9):1088-1090.
Huang H Q. Study on the Determination of Fluorine by Microwave Digestion-Fluorine Ion Selective Electrode Method in Seafood [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2005,15(9):1088-1090.
- [11] 林建原,杨剑. 微波消解-氟离子选择电极法测定树叶中氟离子含量[J]. 广东微量元素科学,2008,15(2):59-63.
Lin J Y, Yang J. Determination of Fluoride Content in Plant Leaves by Microwave Digestion and Fluoride Ion-Selective Electrode Method [J]. Guangdong Trace Elements Science,2008,15(2):59-63.
- [12] Colina J M, Arias C F, Rodriguez A. The Influence of the Composition of the TISAB Solution on the Determination of Fluoride in Tea Infusions[J]. Fluoride,1990,23(1):20.
- [13] 邵红建,张晟晨,蔡芸梅,等. 水中氟化物测定过程中总离子强度调节缓冲液的对比与优化[J]. 环境化学,2010,29(4):754-758.
Gao H J, Zhang X C, Cai H M, et al. Comparison and Optimization of & Total Ionic Strength Adjustment Buffer for the Determination of Fluoride in Water [J]. Environmental Chemistry,2010,29(4):754-758.
- [14] 赵立晶,赵萍,魏月仙. 流动分析-离子选择电极法测定水中痕量氟化物[J]. 分析化学,2011,39(10):1526-1530.
Zhao L J, Zhao P, Wei Y X. Determination of Trace Fluoride in Water with Flow Analysis-Ion Selective Electrode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011,39(10):1526-1530.
- [15] 曾泳淮,林树昌编著. 分析化学(仪器分析分册)[M]. 北京:高等教育出版社,2004:259-279.
Zeng Y H, Lin S C. Analytical Chemistry (Instrumental Analysis) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004:259-279.
- [16] 贺军四,黄永达,李鹏. 离子选择电极测定氟离子方法的改进[J]. 铜业工程,2012(3):15-17.
He J S, Huang Y D, Li P. Improvement of Ion Selective Electrode on Fluorine Ions Method [J]. Copper Engineering,2012(3):15-17.
- [17] 刘毅,梁唐敏. pH值对氟化物离子选择电极法测定氟的影响[J]. 化工技术与开发,2014,43(1):45-46.
Liu Y, Liang T M. Effect of pH on Determination of Fluorine by Fluoride Ion Choosing Electrode Method [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014,43(1):45-46.

Optimal Conditions for Determination of Fluoride in Plant Samples by Microwave Digestion Coupled with Ion Selective Electrode Method

HAN Zhang-xiong^{1,2}, MA Ya-ni¹, LIU Qi¹, WANG Xi-jie¹, LUO Hong¹

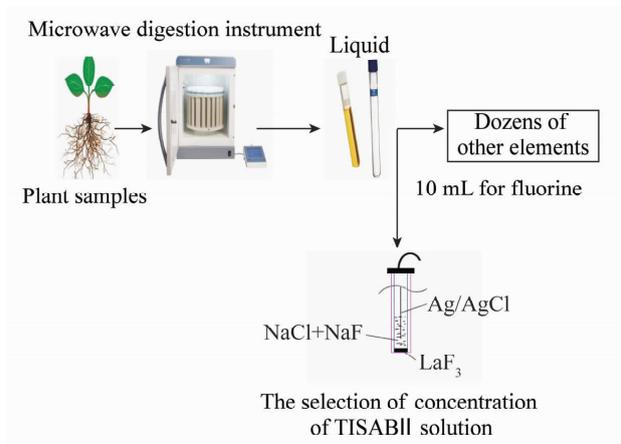
(1. Xi'an Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, Ministry of Land and Resources, Shaanxi Key Laboratory of Exploration and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an 710054, China;

2. College of Environment and Resource, Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100, China)

Highlights

- Liquid digested by microwave digestion instrument alternatively measure fluorine and dozens of other elements.
- The concentration of TISAB II solution affects the results of fluorine detection.
- The best plan of adding TISAB II solution was obtained by optimizing the measurement conditions of fluorine ion.

Abstract: It is helpful to predict the ecological and environmental effects of fluoride by accurately detecting the fluorine content in plants. Fluoride in plant samples is commonly lower than 300 $\mu\text{g/g}$. The chemical separation method with good separation effect should be selected to avoid the loss of F and determine the resulting solution with simple components and low blank when the method of microwave digestion coupled with Ion Selective Electrode Method is applied. Appropriate buffer solution is added to increase the intensity of fluoride ions and reduce screen interferences. Plant samples are digested by microwave, and fluoride is determined by Ion Selective



Electrode Method, as reported in this paper. The concentration of buffer solution is defined by optimal conditions. Results show that the addition of 10 mL TISAB II solution of 147 g/L to the sample solution at 25°C and pH of 6.5 can avoid the formation of stable insoluble floccule due to the reaction between cation and fluoride ions. The method has a relative standard deviation (RSD) of less than 8.5%, a detection limit of 0.242 $\mu\text{g/g}$ and a recovery of 92.0% – 108%, which meets the determination requirement of the low-content fluoride in plant samples.

Key words: plant samples; fluoride; microwave digestion; total ionic strength adjusting buffer solution; Ion Selective Electrodes Method

本文引用格式: 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 Zhang-xiong, MA Ya-ni, LIU Qi, et al. Optimal Conditions for Determination of Fluoride in Plant Samples by Microwave Digestion Coupled with Ion Selective Electrode Method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 397-401. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.010.