

文章编号: 0254 - 5357(2013)05 - 0681 - 13

植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术

刘亚轩¹, 李晓静², 白金峰¹, 马娜¹, 张勤¹

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000;

2. 桂林出入境检验检疫局, 广西桂林 541004)

摘要: 植物样品中无机元素的分析测定在环境地球化学和生物地球化学的研究中起着重要作用。植物样品中元素含量一般较低, 须选用科学合理的前处理技术和灵敏度高、精密度好、检出限低的测定方法。本文针对植物样品前处理方法和无机元素分析测定技术的研究进展、优势与不足进行评述。前处理方法主要根据样品和待测元素的性质进行选择: 干法灰化所用试剂少、空白值低, 但组织致密型的样品不易灰化完全、高温下易造成元素挥发损失; 湿法消解样品消解较为完全, 但试剂消耗大、空白值高、操作繁琐; 微波消解可以防止部分易挥发元素损失, 用酸量少、消解速度快, 但称样量相对较小, 不适于需要大称样量的样品分析。几乎所有针对元素分析的仪器分析技术都可以用于植物样品分析, 主要根据仪器适用的元素、必要的干扰校正以及基体改进等方面进行选择: 电感耦合等离子体质谱法可同时测定植物样品中 40 种以上的元素, 高分辨质谱的检出限可达 fg/mL ; 电感耦合等离子体发射光谱法适用于某些植物样品中含量较高的 P、K、Na 等元素的测定; 原子吸收光谱法可分析元素达 70 余种, 是普及程度最高的仪器分析技术之一; 原子荧光光谱法与氢化物发生技术的联用, 在元素含量较低的植物样品分析中技术优势更加明显; 新兴的激光诱导击穿光谱技术已被应用于植物样品分析, 无需复杂的样品前处理, 操作简单快速, 可实现原位、在线、实时、多元素同时检测; 其他选择性强、灵敏度高的分析技术, 满足了一些特定元素不能用常规分析技术测定的需求。当前主流分析技术的样品前处理方法都存在着缺陷, 固体进样技术将成为植物样品分析领域的发展方向之一。

关键词: 植物样品; 无机元素; 前处理方法; 分析测定技术

中图分类号: O653 **文献标识码:** A

随着环境地球化学和生物地球化学的迅速崛起, 环境中化学元素的含量、形态、分布和迁移规律引起了许多学者的浓厚兴趣, 这些领域的研究成果已在地质、农业、医药和环境保护等方面得到广泛的应用, 并取得了很大的社会和经济效益。由于植物的生长受气候条件、地质条件和环境条件的影响很大, 所以植物样品元素分布的信息和资料, 已开始用于地质探矿, 中草药的药用和营养价值评定, 地方病病理研究、痕量元素与人体健康关系研究, 以及环境污染源的确定等工作中。

植物样品中无机元素含量一般较低, 除 N、P、K 等营养元素外, 一般都低于土壤样品中的背景值。因此, 植物样品中无机元素含量的分析, 必须要选用科学、合理的前处理方法和灵敏度高、精密度好、检出限

低的分析测定技术。本文对当前主流的植物样品前处理方法和分析测定技术的研究进展进行综述。

1 植物样品前处理方法

虽然一些固相提取技术^[1]或液相萃取技术^[2]已应用于植物样品中微量元素的测定, 但目前绝大部分植物样品还是以样品的完全分解作为测定元素含量的前处理方法。植物样品的完全分解方法一般包括干法灰化、湿法消解和微波消解等。

1.1 干法灰化

干法灰化是利用高温下空气中的氧作氧化剂, 样品经干燥 - 碳化 - 氧化过程后, 有机物分解挥发, 剩余灰分主要为金属氧化物或耐高温盐类, 多数易溶于硝酸。干法灰化一般不需加其他试剂, 样品受

收稿日期: 2013 - 02 - 05; 接受日期: 2013 - 03 - 11

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(1212011120277); 国土资源部公益性行业科研专项(201311118)

作者简介: 刘亚轩, 博士, 高级工程师, 主要从事仪器分析研究工作。E-mail: oilandfat@163.com。

污染的可能性小,空白值低,已在农作物、药用植物、植物性食品等多种类型的样品前处理中应用^[3-5]。

1.1.1 灰化温度的影响

干法灰化不适用于挥发性元素的样品前处理,特别是在高温条件下容易逸出的元素。灰化温度一般选择400~600℃,视待测元素而定。在长时间的高温条件下,大多数元素都有逸失的危险,所以灰化温度必须低于待测元素的易挥发温度,还要尽量缩短灰化时间,以减少待测元素的逸失;同时,坩埚壁的粘附和硅酸盐的形成都有可能成为待测元素损失的原因。

成玉梅等^[6]研究了灰化温度对多类植物样品中不同元素的影响,发现Cu、Mn、Fe、Zn的适宜灰化温度分别为450~550℃、450~550℃、450~600℃、450~500℃;如果利用一次灰化同时测定这4种元素,温度选择500℃,回收率在96%~108%之间。他们又对干法灰化所用瓷坩埚在高温过程中可能熔出的元素进行了研究^[7],在不同灰化温度下分别测定Cu、Mn、Fe、Zn的熔出量,在温度低于550℃时,Cu、Mn熔出量未检出,高于600℃时有明显熔出,但Mn熔出量相对较低;Fe在每一实验温度下都有熔出,600℃以前熔出量较小,650℃时熔出量明显增大;Zn除600℃时熔出量明显高外,其他温度下熔出量均未检出。这些研究结果表明测定植物样品时选择适宜的灰化温度至关重要。

1.1.2 助熔剂的影响

在干法灰化中,采用助熔剂的研究很少,具有还原作用的抗坏血酸是可选择的助熔剂之一。杨剑虹等^[8]在常规的干法灰化中,加入抗坏血酸,大多数植物样品都能获得清亮的待测溶液,解决了因灰分溶解不完全而导致部分元素测定结果偏低的问题,对提高测定精密度和准确度有明显效果。特别是对Fe、Mn等含量较高的样品来说,效果尤为突出,实验中未见到加入抗坏血酸对Fe、Mn、Cu、Zn等元素的原子化效率和测定背景值产生影响。

1.1.3 称样量的选择

干法灰化一般称取0.5~2g样品进行测定^[6-8]。但对于低含量元素,干法灰化法可以通过加大称样量,以降低检出限,提高植物样品中低含量元素的准确度,尤其适用于Au、Ag等元素。

通过对植物样品中Au、Ag等元素的测定可为地质找矿提供有效信息,这是干法灰化的一个显著优势。施意华等^[9]用干法灰化植物样品时的称样量为10g,对Cu矿区中20种植物的Au、Ag含量进

行了研究,发现凤尾蕨等3种植物中Ag具备地球化学异常特征,可作为找矿有效指示的植物。张明仁等^[10]对金矿区的4种植物样品中Au的干法灰化方法进行了研究,选择称样量为20g,灰化后用王水溶解,再用聚醚型聚氨酯泡沫塑料分离富集金,解脱后的溶液用于Au的测定,结果表明生长在矿区不同地方的植物的含金量差异很大。

1.2 湿法消解

湿法消解是用酸在加热条件下破坏样品中的有机物或还原性物质的方法,消解过程温度一般较低,待测元素不容易逸失,也不容易与容器发生反应,适用范围较广。其缺点是消解液可能会与个别元素形成沉淀,同时酸用量较大,导致空白值增加,样品受试剂污染的可能性比干法灰化大;但由于所用设备简单、消解完全、适用性强等优点,在植物样品的前处理中使用非常广泛。

湿法消解主要是利用硝酸、高氯酸、硫酸、过氧化氢等氧化性试剂作氧化剂,样品经连续的氧化-水解过程后,有机物降解逃逸,溶液成分主要为水溶性金属盐类。湿法消解的研究主要集中于所用强酸的种类及混合酸的配比。硝酸-高氯酸由于其突出的优点已作为经典的混合酸消解方法而被广泛运用。对于花粉等易消解样品,高氯酸所加比例较低,选择硝酸-高氯酸的体积比可为20:1^[11-12]。而对于厚朴植物叶^[13]、药用植物花^[14]和野生枸杞^[15]样品的消解,高氯酸所占比例逐渐增加,硝酸-高氯酸的体积比分别为5:1、4:1和5:4。

过氧化氢、盐酸等试剂在湿法消解中也有应用,赵永强等^[16]采用硝酸-过氧化氢混合酸(10:3)对木耳进行消解,测定了Zn、Mg等4种元素;Okatch等^[17]采用王水对12种药用植物进行消解,测定了As、Cr、Pb、Ni等重金属元素含量。

湿法消解所用酸的种类及配比主要由样品性质决定。对于易消解样品可用硝酸所占比例较大的混合酸进行消解。而对于含木质部分较高的植物根、茎等较难消解样品,可提高高氯酸、过氧化氢等强酸性、强氧化性试剂的用量,以提高分解温度、增强氧化能力,使样品消解更加完全。

1.3 增压消解

增压消解是在湿法消解的基础上改进而来的。将样品置于耐压密闭的容器中进行高温消解,在高温条件下,所加酸试剂挥发产生高压环境,样品比在常压环境下湿法消解更加完全,但增压消解有被微波消解所取代的趋势。

徐浩龙^[18]对不同混合酸的消解效果进行研究,确定用硝酸-硫酸预消解后,再用硝酸-过氧化氢在180℃下进行高压消解,可同时测定植物样品中的As和Hg。李玄辉等^[19]加入硝酸-过氧化氢的配比为5:3,在130℃下进行高压消解,测定了植物样品中的As和Sb。施燕支等^[20]采用硝酸在160℃下进行高压消解,测定了包括常量元素K、Ca、Na、Fe和有毒元素As、Pb、Hg等21种元素。

1.4 微波消解

微波消解是利用微波能加热、快速分解样品的技术,也是湿法消解技术的改进和延伸。与传统的湿法消解相比,具有溶样速度快、试剂消耗少、空白值低、操作简便、使用安全、易控制、避免元素挥发损失、溶样重现性好等众多优点,得到了越来越广泛的应用。微波消解样品的效果主要从三个方面考虑:样品称样量、分解试样所用酸的种类及用量、微波加热的功率与时间(压力与温度的设置)。在微波消解植物样品主要所用的试剂中,多种酸及其配比组合都有应用。

1.4.1 硝酸

硝酸具有较强的氧化分解能力,对于易消解样品及易溶于硝酸的元素测定均可采用硝酸作为消解试剂。苏琨等^[21]采用硝酸对蒙药角茴香进行微波消解,测定了Al、As等14种微量元素。丁公藤^[22]和朱砂根^[23]中Cu、Pb、Cd等元素的测定,都可以仅加入硝酸进行微波消解。

1.4.2 硝酸-过氧化氢

在硝酸体系中加入过氧化氢可以提高硝酸的氧化能力,使在纯硝酸体系中不能消解完全的样品得到较为充分的消解,不同配比的硝酸和过氧化氢组合在微波消解植物样品中较为常用^[24-25]。梁旭霞等^[26]采用硝酸-过氧化氢混合酸(7:1)对植物性食品进行微波消解,冷却后于电热板上加入0.5 mL高氯酸,白烟冒尽后加入0.5 mL硝酸提取,测定了其中15种稀土元素;朱冬等^[27]对含油量较高的核桃进行微波消解时发现,含有盐酸的酸体系不能将样品消解完全,而采用硝酸-过氧化氢混合酸(4:1)时,样品消解完全。

1.4.3 含氟酸

虽然过氧化氢的加入可以提高硝酸的氧化能力,但是硝酸-过氧化氢混合酸不能完全消解硅酸盐,会导致一些元素测定值偏低,对于硅酸盐含量较高或对一些较高含量亲石元素的测定,含氟酸的加入会显著提高测定的准确度。

Sapkota等^[28]在硝酸-过氧化氢混合酸体系中加入0.1 mL氟硼酸(HBF₄),对植物样品进行微波消解,Al、Fe、K等11个元素均可得到准确的测定结果。Sucharová等^[29]在硝酸-过氧化氢混合酸体系加入氢氟酸或氟硼酸,对微波消解效果进行了研究,选择三种混合酸组合:硝酸+过氧化氢(A);硝酸-过氧化氢-氢氟酸-硼酸(B);硝酸-过氧化氢-氟硼酸(C),测定消解液中36种元素,发现采用混合酸体系A时Al、Mo、Rb、Sb等元素的测定值随着样品中Si含量的增加而显著下降,而采用混合酸体系B和C时Al、Sb、W和稀土元素回收率明显提高。如果样品Si含量低于10 mg/g,消解0.5 g样品,0.05 mL氢氟酸-0.5 mL 4%硼酸(或0.1 mL氟硼酸)可以将样品消解完全;当Si含量高于10 mg/g时,称样量要减至0.25 g才能消解完全。

1.4.4 硝酸-盐酸

在硝酸中加入盐酸也会使酸体系对样品的消解能力增强,一般采用王水或逆王水进行微波消解。王欣美等^[30]比较了硝酸、硝酸-盐酸、硝酸-过氧化氢3种体系对中药材的消解效果,结果表明硝酸体系对较难消解的样品(如动物、果实、种子等)消解不完全,而使用硝酸-盐酸混合酸体系对样品的消解情况最好。王莉丽等^[31]也采用硝酸-盐酸混合酸(体积比3:1)对蔬菜进行微波消解,测定了B、Fe等6种元素。

1.4.5 高氯酸

高氯酸在高温下分解,可产生较大的压力,使样品的分解更加完全。高氯酸一般在微波消解中不宜使用,有发生爆炸的危险。已有实验研究了加入高氯酸后的微波消解效果。李刚等^[32]比较了硝酸-高氯酸-过氧化氢(7:1:1)、硝酸-高氯酸-氢氟酸-过氧化氢(7:1:1:1)和硝酸-过氧化氢(7:2)等三种组合试剂对不同样品的分解效果,对多数植物样品中的元素而言,三种组合消解溶剂效果基本一致,但是对K含量超过1%的样品(如紫菜),当有高氯酸存在或样品中P含量较高时,结果明显偏低,主要是因为KClO₄和K₃PO₄溶解度较低,容易冷析。李铁等^[33]采用硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸(3:3:4)对带悬浮颗粒物的滤膜进行微波消解,测定了Al、Ca等16种元素的含量。综合文献所述,在微波消解中严禁单独使用高氯酸,其体积应小于整个溶液体积的40%;另据不同型号微波仪器使用说明,一般要求高氯酸体积应小于整个溶液体积的20%,且消解温度不超过200℃。

1.4.6 其他微波消解方式

针对样品的类型和适宜的消解效果,还开发了多种其他微波消解方式。Barin 等^[34]对聚焦微波-诱导燃烧消解法(FMIC)、微波湿法消解(MAWD)和聚焦微波辅助消解(FMAWD)三种微波消解方法处理植物样品的效果进行了研究,FMIC的优势是可以将称样量最多加大至3 g,对于所有供试样品残余碳含量都低于0.7%,从而使检出限大大降低,如用于测定Al、Ba等12种元素,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)的检出限为0.02~0.15 μg/g,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的检出限为0.001~0.01 μg/g。

1.5 其他前处理技术

除了上述常用的前处理方法,针对植物样品及待测元素的特性而研究设定的一些前处理方法,由于其特有的专用性,在植物样品的分析测定中也取得了良好的效果。对这些样品前处理方法的研究可归纳为如下两个方面:①设计改进植物样品的消解装置,使操作更加简单快速;②针对一些元素易损失又易沾污或性质活泼的特点,采用特定的方法进行专项提取或萃取,提高前处理方法的有效性。

马生凤等^[35-36]通过红外加热多孔控温消解炉,加入硝酸和过氧化氢,试验了大试管回流样品消解方法,方法不仅能实现B、Ba等多元素的ICP-MS、ICP-AES同时测定,还适用于Hg、As挥发性元素的消解测定。藏吉良等^[37]采用风冷回流装置,用硝酸-过氧化氢混合酸(10:3)消解植物样品,操作简单快捷,试剂用量少,空白值较低,溶液盐度较小。

针对ICP-MS测定植物中碘的样品处理方法,郑聪等^[38]应用25%四甲基氢氧化铵溶液(TMAH)在密闭玻璃瓶中于90℃温度下提取,所得溶液稀释后上机测定,方法操作简单、快速、检出限低。

姚秀红等^[39]采用高温热水解法提取植物样品中的痕量碘,催化光度法测定。高温热水解法是在高温下于水蒸汽中分解固体样品的一种方法,它兼有高温热解与水蒸馏的双重特点,能使固体样品中的卤族元素以卤化氢形式完全释放出来,从而达到分离和富集的目的。热水解法处理样品中的碘回收完全,不需添加任何试剂,样品中矿物质基本都不进入吸收液,因此吸收液的离子强度低、干扰离子少,有利于后续测定。

彭晓霞等^[40]以盐酸浸提法为前处理方法,研究发现,不同温度和振荡与否对结果没有影响,浸提1 h就可将样品中多种元素浸提完全,测定了植物样

品中的K、Ca、Na、Mg、P、Fe等6种元素,除Na外其余5种元素测定结果与湿法消解一致。

1.6 不同前处理方法的对比

不同样品前处理方法的对比结果也是研究的热点内容。通过对不同前处理方法的对比,可以明确各种方法的优缺点,使测定结果更加准确。

(1) 干法灰化与湿法消解的对比

一般认为硝酸-高氯酸体系消解样品的精密密度在整体上优于干法灰化^[41],但硝酸-高氯酸混合酸不能完全溶出易被Si吸附的元素,如Al、Ba、Cu、Fe、Na和Ti等,造成这些元素测定值的偏低;对不被含硅物质所吸附的元素如Ca、Mg、Mn、P、Sr、Zn等能准确测定,酸溶体系加入氢氟酸后,易被Si吸附元素的测定结果得以改善,但B能以BF₃的形式挥发,测定结果大为偏低^[42]。对于含木质部分较高的根、茎等样品,干法灰化则可以通过适当延长灰化时间,Zn等元素的测定结果明显优于湿法消解^[43]。

(2) 微波消解与干法灰化和湿法消解的对比

研究显示微波消解具有较高的技术优势。对枝叶类样品中主次量元素测定时,干法灰化处理试样时Al、Ca、Fe、S的分析结果较标准值明显偏低,而采用微波消解这些元素测定结果准确^[44]。对于蒲公英中Cu、Zn、Fe、Mn的测定,微波消解的测定值优于湿法消解和干法灰化^[45]。Motrenko等^[46]对植物样品中测定Co的消解方法进行了对比研究,发现利用硝酸-高氯酸-氢氟酸的湿法消解,某些样品中Co的测定值降低(最大达14%),减少氢氟酸用量,测定值会降得更多,而加入硝酸-过氧化氢-氢氟酸的微波消解法则可以消解完全。

(3) 硫酸炭化灰化法、硝酸炭化灰化法、微波消解法、活性炭炭化灰化法及燃烧炭化灰化法的对比

郭岚等^[47]考察了这5种样品前处理方法对植物油中Fe、Cu等11种金属元素测定结果的影响,发现微波消解的准确度和精密密度最好,但是由于取样量较小(0.5 g),Pb等元素的检出限较高,而硫酸炭化灰化法取样量大(10 g),检出限能满足要求。

各类前处理方法针对不同样品,效果各异。常用的干法灰化所用试剂量少,空白值低,但一些组织致密的植物样品,不易灰化完全,或由于高温下造成元素挥发损失,或形成硅酸盐难以再溶解而使结果偏低。湿法消解的优点是样品消解较为完全,但要消耗大量的试剂,致使空白值较高,操作过程较为繁琐。随着仪器的发展,微波消解被广泛应用于各种样品分析中,对于植物样品,使用微波消解可以防止

部分易挥发元素损失,用酸量少,消解速度快,但称样量相对较小,不适于需要大称样量的样品分析,同时对于一些类型的样品也存在分解不完全的情况。各种植物样品的前处理方法都有各自优缺点,目前还没有一种前处理方法可以普遍适用于不同类型植物样品中不同元素的测定,前处理方法要根据样品和待测元素的性质进行选择。

2 植物样品中无机元素的分析测定技术

植物样品的仪器分析测定技术很多,几乎所有针对元素分析的仪器分析技术都可以用于植物样品测定。由于植物样品中大部分元素的含量都较低,所以要选择灵敏度高、检出限低、分析精度好的仪器分析方法用于植物样品测定。常用的有 ICP-MS、ICP-AES、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)等方法,新兴的技术如激光诱导击穿光谱法(LIBS)已在植物样品中被应用,其他一些分析技术如离子色谱法(IC)、离子选择电极法(ISE)、催化分光光度法(CS)、中子活化分析(INAA)、近红外光谱法(NIR)、X射线荧光光谱法(XRF)等方法在植物样品测定中也发挥着重要作用。

2.1 电感耦合等离子体质谱法

ICP-MS 相对于其他测试技术而言,以其极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、分析精度高、分析速度快等多种优势,被广泛地应用于植物样品中无机元素的分析。ICP-MS 可同时测定植物样品中 40 种以上的元素,高分辨 ICP-MS 的检出限可达 fg/mL 。

ICP-MS 作为一种多元素同时测定技术,其优势在植物样品分析中也得到了充分体现^[35-36,48]。Sucharová 等^[29]采用 ICP-MS 测定了 Al、Sb、W 和稀土等 36 种元素;藏吉良等^[37]采用 ICP-MS 法同时测定了植物样品中包括易挥发元素 Cr、V、Tl、W、Ga、Ge 等 46 种元素;施燕支等^[20]应用 ICP-MS 法测定了包括常量元素 K、Ca、Na、Fe 和有毒元素 As、Pb、Hg 等 21 种元素,并且通过配置八极杆碰撞/反应池系统(ORS)与不配置 ORS 系统的 ICP-MS 仪器在测定动植物样品中痕量 As、Se 的准确度、检测限的比较,发现 ORS 系统可以有效地消除样品基体产生的 ArCl、ArAr 等分子离子对超痕量元素 As、Se 的干扰。朱若华等^[49]采用 ICP-MS 直接测定植物样品中的痕量 Pd,针对 Pd 固有的质谱干扰,建立了数学校正公式,并与广泛使用的络合萃取分离后 ICP-MS 测定 Pd 的方法进行对照比较,该方法简便、准确。

但是对于 As、Se、Sb 和 Te 等具有较高电离能的元素,由于其在氩等离子体中电离程度较低,且在 ICP-MS 中存在严重的多原子离子干扰,导致其检测能力大为逊色。李艳香等^[50]建立了 2% 乙醇基体改进 ICP-MS 测定植物中 As、Se、Sb 和 Te 的方法。探讨了乙醇基体对 As、Se、Sb 和 Te 信号的增敏效应,以 2% 乙醇作基体改进剂,各元素信号增敏因子在 2~6 之间。Rodushkin^[51]利用高分辨双聚焦扇形磁场-ICP-MS 对植物样品中 As、Se 等 24 个元素进行了测定,检出限可达到 fg/mL ,要明显优于四极杆质谱;实验中植物样品稀释 200 倍后其基体效应减小至可以忽略,同时 ICP-SMS 可降低部分 ICP-MS 中难以克服的质谱干扰。

ICP-MS 与其他进样方式联用,在植物样品测定中展示了良好的应用前景。离子色谱与 ICP-MS 联用,被用来测定植物性样品中的总碘及其形态^[52],采用碱提取法前处理样品以检测植物样品中的碘离子和碘酸根,高温裂解吸收法前处理样品以测定样品中的总碘;采用减量法计算样品中有机碘的含量。

激光剥蚀与 ICP-MS 联用技术(LA-ICP-MS)具有原位、实时、微区分析的优势。近年来 LA-ICP-MS 也被应用于植物样品的分析,但也存在着一定的难点:缺乏植物样品相应的标准物质,而使用其他固体标样时,可能由于基体效应的存在而影响测试结果^[53]。汪奇等^[54]将内标元素混合于已称量的植物样品中,经烘干再研磨后,压成薄片,外标法直接进行 LA-ICP-MS 测定,并对样品颗粒粒度对测定结果的影响进行了研究,在所测定的 Li、B 等 13 种元素中,只有 Al、Fe 和 Cr 的测定值偏差较大,其余元素测定准确。

2.2 电感耦合等离子体发射光谱法

ICP-AES 法具有灵敏度高、动态范围宽、相对干扰小、分析速度快等优点,已广泛应用于多元素同时分析。与 ICP-MS 相比,ICP-AES 具有本身的技术优势。普通四极杆 ICP-MS 不适宜测定某些植物样品中含量较高的 P、K、Na 等元素,也不适宜测定矿区植物样品所富集的一些高含量金属元素^[11,21,28,44],而可用 ICP-AES 进行测定。例如,万婕等^[55]应用 ICP-AES 测定大豆中 K、P、Mg 等元素,研究了大豆中微量元素的含量受土壤和环境的影响情况;赵宁等^[56]应用 ICP-AES 测定滇杨中的 Ca、Mg 等 11 种矿质元素;杨刚等^[57]应用 ICP-AES 测定某钒钛矿区十种优势植物中 Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、

Ti 等无机元素。S 是植物样品中比较重要的元素之一, ICP - AES 能够对其准确测定。刘宁等^[58]研究了大米、小麦等不同类型植物样品中 S、P 的 ICP - AES 测定方法; 刘守廷等^[59]采用 ICP - AES 法测定了保鲜水果样品中 S 的含量。

ICP - AES 与其他进样技术的联用, 在植物样品分析中取得了较好效果。Masson 等^[60-61]在测定植物样品中的 As、Se 时, 采用氢化物发生 - ICP - AES 联用技术, 使测定的灵敏度和检出限均优于 ICP - AES 法; 周世萍等^[62]对木兰等几种植物样品中的 As、Bi、Pb、Se 等元素进行了超声雾化 - ICP - AES 测定, 与常规进样方式相比, 超声雾化进样具有更低的检出限。

2.3 原子吸收光谱法

AAS 法可分析元素达 70 余种, 成为普及程度最高的仪器分析技术之一。火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 是一种比较成熟且应用广泛的分析方法, 具有干扰少、易于控制、易于标准化、设备价廉且易于使用等特点。石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 的相对检测限比 FAAS 法低 1 ~ 2 个数量级, 但石墨炉的测定速度比较慢, 一般只能测单个元素^[4,45], 且其分析范围不宽, 一般不到 2 个数量级, 因此, 只有在火焰原子吸收光谱法提供的检测限不能满足要求时才用石墨炉原子吸收光谱法。

2.3.1 基体改进剂

基体改进剂能够更好地消除样品高背景和基体干扰, 提高灵敏度高。钱洪智等^[63]采用 GFAAS 测定杭白菊中的 Pb, 发现加入基体改进剂 PdCl₂ 后, 可将石墨炉灰化温度升至 1000℃, 使样品进一步消化, 峰形得以改善, 测定结果更加准确、稳定。王丹红等^[64]采用 NH₄NO₃ - PdCl₂ - Mg(NO₃)₂ 作基体改进剂, 用 GFAAS 法测定海带中的 Pb, 克服了海带中高盐分的干扰, 回收率为 87% ~ 110%。Resano 等^[65]采用固体进样 - GFAAS 法测定植物样品中的 B, 基体改进剂柠檬酸和 W 的添加可以有效地提高测定重现性和灵敏度, 在最优化仪器条件下 B 的检出限为 0.3 μg/g。

2.3.2 氢化物发生与原子吸收光谱法联用

氢化物发生 (HG) 可以显著降低基体干扰, 提高灵敏度。Frank 等^[66]利用 HG - AAS 联用技术对植物样品中 As 进行测定, 在优化的仪器条件和消解条件下, As 的方法检出限为 23 ng/g, 并与 ICP - SF - MS 的测定结果进行了比较, 两种方法的测定结果一致。

2.3.3 高分辨连续光源原子吸收光谱法

汪雨等^[67-68]利用高分辨连续光源原子吸收光谱法 (CS - AAS) 分别测定了植物样品中的 P 和 S, CS - AAS 与通常的锐线光源原子吸收光谱法 (LS - AAS) 最大的区别在于采用高压短弧氙灯代替传统的元素空心阴极灯。高压短弧氙灯所辐射的波长范围为 189 ~ 900 nm, 不仅覆盖了周期表中可用 AAS 测定元素的谱线, 而且可以选择此波长范围内的任意波长; 双单色器分光系统能实现对邻近谱线进行有效分离, 并能达到较高的光谱分辨率^[69]。由于谱线的可任意选择性和较高的谱线分辨能力, 使 CS - AAS 测定一些分子吸收 (如 F、Cl、S 元素等) 成为可能^[70-71]。虽然利用分子吸收测定的检出限相对较高, 但该方法能够适用于 P、S 含量较高的植物样品。

AAS 在植物样品中的应用非常广泛, 所应用的范围包括不同类型的样品和不同元素^[8,10,13-17,72]。

2.4 原子荧光光谱法

AFS 法具有灵敏度高、选择性好、检出限低及分析成本低等优点, 尤其对于 As、Ge、Hg、Se、Sb 等元素的测定具有明显的技术优势, 因此在元素含量普遍较低的植物样品测定中得到了较为广泛的应用。中国在 AFS 分析技术研究领域处于国际领先水平。

苟体忠等^[73]建立了氢化物发生 - 原子荧光光谱 (HG - AFS) 测定植物样品中 Se 的方法, 研究了试剂及预还原方式对 Se 原子荧光强度的影响, 探讨了共存离子对 Se 测定的影响和消除方法; 赵斌等^[74]对植物样品进行 HG - AFS 测定时, 在 KBH₄ 还原剂中加入消泡剂, 在同一份溶液中同时测定 Hg 和 Se, 再在剩余溶液中加入预还原剂测定 As, 实现一次消解同时测定 Hg、Se、As 等三种元素; 宋雪洁等^[75]采用 HG - AFS 法测定灵芝样品中的 Ge; 李玄辉等^[19]对还原剂浓度、介质和载流酸度等进行了优化, HG - AFS 法测定植物样品中 As 和 Sb 的检出限分别为 0.05 μg/L 和 0.06 μg/L。徐浩龙^[18]利用双道 HG - AFS 同时测定了植物样品中的 As 和 Hg。

氢化物发生技术在 AFS 中的普遍使用, 是 AFS 发展的一大显著技术特点, 尤其是在元素含量较低的植物样品分析中, 其技术优势更加明显。采用氢化物发生技术可以显著降低基体干扰, 提高灵敏度, 使测定结果更加可靠, 同时还具有操作简单快速、性能稳定等优点。

2.5 激光诱导击穿光谱法

近些年来随着激光技术和光谱技术的发展而兴起的激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,与传统的光谱分析技术相比,具有无需复杂的样品前处理,操作简单快速,可测定固态、液态或气态样品,实现原位、在线、实时、多元素同时检测等特点。

Samek等^[76]应用飞秒LIBS技术分析了玉米叶肉和叶脉中Fe元素的相对含量分布;Ma等^[77]结合自由定标法,应用飞秒LIBS技术测定了在相同实验条件下4个不同地点的白杨树叶中的元素含量;Nunes等^[78]应用LIBS技术检测了经低温、干燥、研磨后的甘蔗叶中的大量和微量元素,LIBS的大部分结果与ICP-AES测定结果一致。张大成等^[79-80]将LIBS技术应用于食品安全相关领域,分析了真空冻干的草莓、猕猴桃和苹果三种水果,以及真空冻干的百合和土豆中Ca、Na、K、Fe、Al、Mg等6种金属元素。彭秋梅等^[81]利用LIBS测定了新鲜桔叶片中Cr含量,研究了延时时间和激光能量对Cr元素激光诱导击穿光谱特性的影响,综合评价其信背比和信号强度,得到了最佳测定条件。2012年Santos等^[82]发表了一篇LIBS在植物样品分析中应用的综述文章,总收录文献85篇,从仪器介绍、参数优化、空间分析、定量校准等几个方面对LIBS的应用进行了总结。

2.6 其他分析技术的应用

针对一些特定元素,常规多元素分析技术不能进行测定或者检出限达不到植物样品的测定要求,需要采用选择性强、灵敏度高的特定分析方法,以降低检出限、提高测定的准确度。这些分析方法有中子活化分析、近红外光谱法、X射线荧光光谱法等,在植物样品测定中都有应用。

离子色谱法(IC):是测定溶液中各种阴离子的经典方法。唐兴敏等^[83]用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{ZnO}$ 混合熔剂熔融样品,亚沸水提取并用阳离子交换树脂对溶液进行处理,建立了植物样中 F^- 、 SO_4^{2-} 的测定方法。

离子选择电极法(ISE):植物样品中 F^- 的测定可以选用离子选择电极法。如赵怀颖等^[84]仅需在一份缓冲溶液中,用微量移液器连续添加小体积的标准溶液来制作标准曲线,操作简单,经实验验证曲线线性较好;将传统方法NaOH溶液作吸收介质改为去离子水作吸收液,测定前不需调节pH值,简化了操作,测定结果与离子色谱法一致。

催化分光光度法(CS):姚秀红等^[39]利用催化

分光光度法测定植物样品中的痕量碘,这种方法是基于在硫酸介质中碘对 Ce^{4+} 和 As^{3+} 之间氧化还原反应的催化作用。催化分光光度法一直被认为是痕量碘测定的经典方法,常被用作评估一些测碘新方法的“标尺”^[85-86]。因其灵敏度高、检测限低,且分析仪器廉价的特点,已经被我国列为测定食物中碘的标准方法^[87]。

中子活化分析(INNA):Oladipo等^[88]利用中子活化分析技术测定6种药用植物中的21种元素,INAA法对植物样品测定的准确度极好,用于质量控制的标准物质的偏差仅为 $\pm 0.01\% \sim \pm 0.87\%$ 。

近红外光谱法(NIR):植物样品中的无机离子以一定形式与具有近红外吸收的有机基团结合,因而可以借助近红外光谱技术测定其含量。王国庆等^[89]成功建立了小波变换与近红外光谱结合技术用于烟草中K含量的测定方法。

X射线荧光光谱法(XRF):XRF利用固体进样技术,对样品的测定具有非破坏性的优点。Li等^[90]将植物样品利用压片法制成薄片,直接用XRF同时测定了植物样品中25种主次痕量元素;Desideri等^[91]利用MURST、GBW、BCR、NIST等不同系列的13种标准物质制定工作曲线,XRF法测定了35种植物样品中的23种元素。XRF法制样简单、无环境污染,是一种较为理想的样品测定方式。



图1 经超高压压片可用于XRF或LA-ICP-MS的植物样片
Fig. 1 The plant sample pellets pretreated by high pressure compression for XRF or LA-ICP-MS analysis

综合以上各节所述,将多种类型植物样品和不同待测元素的典型样品前处理方法和分析测定技术进行整理归类,见表1。

表1 植物样品中无机元素分析的典型前处理方法和测定方法

Table 1 Typical sample pretreatment methods and determination techniques of inorganic elements in plant samples

前处理方法	前处理技术特点	样品类型	测定元素	测定方法	测定技术特点	参考文献
干法灰化	500℃	玉米,蚕豆,豌豆	Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe	FAAS	-	[3]
	500℃, 抗坏血酸助溶	树叶,竹叶	Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd	AAS	-	[8]
	650℃, 称样量 10 g	茎,叶,果实等 20 种植物	Au, Ag	ICP-MS	-	[9]
湿法消解	硝酸-高氯酸 (20:1)	花粉	K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn	FAAS		[11]
	硝酸-高氯酸 (2:1)	灌木枝叶	Se	HG-AFS	KBH ₄ 预还原, EDTA 掩蔽	[73]
	硝酸-H ₂ O ₂ (10:3)	灌木枝叶,茶叶	P, S	CS-AAS	利用分子吸收, 简单、快速	[67], [68]
	王水	国槐,雪松,草坪草, 小叶冬青	Pd	ICP-MS	建立干扰校正方程消除干扰	[49]
增压消解	硝酸, 160℃	茶叶,小麦粉, 大米粉	Na, Mg, P, K, Ca, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba, Hg, Pb, Th, U	ICP-MS	通过 ORS 消除 As、Se 干扰	[20]
	硝酸-H ₂ O ₂ (6:1), 190℃	灌木枝叶,杨树叶	As, Se, Sb, Te	ICP-MS	乙醇基体改进剂	[50]
	硝酸-H ₂ O ₂ (5:2), 180℃	苦丁茶原植物	As, Hg	HG-DCAFS	双道同时测定	[18]
	硝酸-H ₂ O ₂ (2:1), 150℃	海带	Pb	GFAAS	NH ₄ NO ₃ -PdCl ₂ -Mg (NO ₃) ₂ 基体改进剂	[64]
微波消解	硝酸	桃树叶	As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In	ICP-SMS	通过高分辨质谱减少干扰	[51]
	硝酸	烟草叶,灌木枝叶	As	HG-GFAAS	L-半胱氨酸预还原	[66]
	硝酸-H ₂ O ₂ (7:1)	蔬菜,豆类,菌菇, 面,米,水果	稀土元素	ICP-MS	-	[26]
	硝酸-H ₂ O ₂ (5:1)	木兰,马鞍羊蹄甲, 灌木枝叶	As, Bi, Pb, Se, Mo	UN-ICP-AES	检出限显著低于 ICP-AES	[62]
	硝酸-H ₂ O ₂ -氢氟酸-硼酸或硝酸-H ₂ O ₂ -氟硼酸	水草,浮游生物, 水生植物,苔藓, 干草,桃树叶,菠菜, 西红柿叶,松针	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Li, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn	ICP-MS	-	[29]
	逆王水	小白菜,黄瓜, 胡萝卜	Fe, Cu, Al, Zn, Ni, B	ICP-AES	-	[31]
FMIC, 称样量可至 3 g	苹果叶,桃树叶	Al, Ba, Ca, Cu, Cr, Mg, Mn, Sr, Zn/Co, Ni, V	ICP-AES/MS	-	[34]	
回流消解	硝酸-H ₂ O ₂ (5:1), 称样量 0.25~2 g	杨树叶,茶叶,大米, 黄豆,菠菜,苹果	B, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Zn/Li, B, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Ba, Hg, Pb	ICP-AES/MS	-	[36]
	硝酸-H ₂ O ₂ (1:2)	白苜蓿,橄榄叶, 西红柿叶	As	HG-ICP-AES	灵敏度和检出限均优于 ICP-AES	[60]
	硝酸-H ₂ O ₂ (10:3)	玉米,圆白菜,苹果	Li, Be, B, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, REEs, Nb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U	ICP-MS	-	[37]

(续表1)

前处理方法	前处理技术特点	样品类型	测定元素	测定方法	测定技术特点	参考文献
高温热水解	1100℃热水解	圆白菜,菠菜	I	CS	灵敏度高,检测限低,是评价测碘新方法的“标尺”	[39]
	1000℃热水解	小麦粉,大米粉,胡萝卜,芹菜,大葱,绿茶	F	ISE	-	[84]
碱熔	Na ₂ CO ₃ -ZnO 碱熔,树脂交换	茶叶	F ⁻ , SO ₄ ²⁻	IC	-	[83]
专项提取	25% TMAH 溶液, 90℃	藻类植物	I	ICP-MS	-	[38]
	2 mol/L 盐酸	胡杨愈伤组织粉末	K, Ca, Mg, P, Fe	ICP-AES	-	[40]
	1 mol/L KOH, 超声萃取	紫菜,海带,圆白菜,茶叶,菠菜	IO ₃ ⁻ , I ⁻	IC-ICP-MS	适用于形态分析	[52]
固体进样	粉末压饼	灌木枝叶,杨树叶,茶叶,烟草	Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ba	LA-ICP-MS	外标结合内标定量	[54]
	直接进样	菠菜叶,西红柿叶,圆白菜	B	GFAAS	柠檬酸和 W 作基体改进剂	[65]
	聚乙烯瓶包装	尼日利亚北部的 6 种药用植物	Al, V, Mg, Ca, Br, Sb, La, Sn, Yb, Na, K, Cs, Ba, Eu, Sc, Cr, Fe, Zn, Co, Mn, Rb	INAA	准确度高	[88]
	直接测定	烟叶	K	NIR	操作简便	[89]
	粉末压饼	果树叶,胡椒叶,柑橘叶	Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Mo, Ba, S, V, Cl, Rb, Pb, As, Co, Cr	XRF	外标法定量	[90]
	样品切片	土豆干,百合干	Ca, Na, K, Mg, Al, Fe	LIBS	C 作内标	[80]

3 技术展望

植物样品中无机元素的分析测定在环境地球化学和生物地球化学领域研究中发挥着越来越重要的角色,对测定结果的准确度、精密度和检出限的要求也越来越高。而当前主流分析方法在样品前处理技术上都存在着一定的缺陷,解决目前所存在问题较为理想的途径之一就是对于植物样品的测定研究开发适用的固体进样技术。

事实上,植物样品多呈固体形式,采用固体直接进样具有溶液分析不可比拟的优点:①简化样品预处理过程,缩短分析时间;②大大减少试剂用量,避免由于试剂纯度不够而引入的待测元素沾污,同时大量减少废气废酸的排放,实现“绿色分析”;③避免额外的样品处理步骤带来的样品转移损失和可能发生的待测元素沾污问题;④避免溶液制备过程中的稀释效应,仪器绝对检出限的潜力有可能被开发;⑤针对 ICP-MS 可以消除溶液进样法中由于水或酸的存在而引起的多原子离子干扰;⑥使得样品原位微区分析和深度分析成为可能。

目前仪器分析的热点研究领域如 LA-ICP-MS、LIBS、全反射 X 射线荧光分析 (TXRF)、质子激

发 X 射线能谱分析 (PIXE) 等众多分析技术,都具有朝固体进样方向发展的趋势,植物样品分析与这些技术的结合,将使植物样品分析研究提高到一个新的水平。

4 参考文献

- [1] Malekpour A, Hajjaligol S, Taher M A. Study on solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for the selective determination of cadmium in water and plant samples with modified clinoptilolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172: 229-233.
- [2] Comitre A L D, Reis B F. Liquid-liquid extraction procedure exploiting multicommutation in flow system for the determination of molybdenum in plants [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 479: 185-190.
- [3] 李松,黎国兰,李林波,杨涛,许艳君. 火焰原子吸收光谱法测定煤矸石土种植的农作物中金属元素含量 [J]. *理化检验:化学分册*, 2012, 48(3): 325-327.
- [4] 陈宇鸿,沈仁富,陈海红. 黄芩中微量元素的测定与分析 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 19(12): 3008-3009.
- [5] 蒋珍菊,芮光伟. 火焰原子吸收光谱法测定女贞子中

- 的微量金属元素[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2012,31(3): 64-67.
- [6] 成玉梅,孙鲜明,康业斌. 灰化温度对测定植物样微量元素含量的影响[J]. 食品科学, 2005,26(2): 165-169.
- [7] 成玉梅,康业斌,韩建国. 瓷坩埚干灰化植物样对微量元素检出量的影响[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(3): 52-55.
- [8] 杨剑虹,李宗澧,胡艳燕. 植物样品干法灰化 Vc 助溶对原子吸收测定的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007,29(1): 53-55.
- [9] 施意华,杨仲平,宋慈安,邱丽,胡圣虹. 电感耦合等离子体质谱法测定铜矿区 20 种植物中的金银[J]. 光谱学与光谱分析, 2012,32(5): 1387-1390.
- [10] 张明仁. 金矿区植物样品中金的测定[J]. 黄金, 2010,31(5): 61-63.
- [11] 邱爱军,汪河滨,马玲. 胡杨、灰叶胡杨花粉中矿质元素含量的测定[J]. 江苏农业科学, 2012,40(3): 298-299.
- [12] 王冬梅,冯洁,焦爱军,莫遗盛. ICP-AES 测定广西 10 个产地两面针药材 14 种微量元素的含量[J]. 中国现代应用药学, 2012,29(3): 219-222.
- [13] 李国章,李光锋. 厚朴植物叶中金属元素的含量测定[J]. 安徽农业科学, 2011,39(33): 20400-20401.
- [14] 吴冬青,林敏,安红钢,杨爽. 火焰原子吸收光谱法测定 12 种药用植物花中金属元素[J]. 光谱实验室, 2009,26(1): 9-13.
- [15] 商希礼,贾冬梅,李跃金,李长海. 黄河三角洲野生枸杞金属元素含量的分析[J]. 湖北农业科学, 2012,51(9): 1868-1871.
- [16] 赵永强,孙晓薇,胡岗,刘志高,陈建刚. 火焰原子吸收法测定木耳中锌、镁、铁、锰的含量[J]. 广州化工, 2012,51(9): 1872-1873.
- [17] Okatch H, Ngwenya B, Raletamo K M, Marobela K A. Determination of potentially toxic heavy metals in traditionally used medicinal plants for HIV/AIDS opportunistic infections in Ngamiland District in Northern Botswana [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 730: 42-48.
- [18] 徐浩龙. 高压消解-双道氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定苦丁茶原植物中的砷和汞[J]. 光谱实验室, 2012,29(2): 821-824.
- [19] 李玄辉,陈占生. 高压消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中的砷、锑[J]. 黄金科学技术, 2008,16(6): 39-41.
- [20] 施燕支,王英锋,贺闰娟,陈登云. 应用普通 ICP-MS 和八极杆碰撞/反应池(ORS)技术测定动植物样品中的 As 和 Se 的比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(6): 955-959.
- [21] 苏琨,马强,盛振华,苏燕,葛尔宁,李旻辉. 电感耦合高频等离子体发射光谱法测定蒙药角茴香中的微量元素[J]. 时珍国医国药, 2012,23(3): 533-535.
- [22] 刘艳清,汪洪武,严子军,韦寿莲. 丁公藤中重金属铜、铅、镉含量的微波消解-原子吸收光谱法测定[J]. 时珍国医国药, 2012,23(3): 607-608.
- [23] 王永林,查俊,李勇军,郑林,兰燕宇,龙庆德,王爱民. 贵州不同产地朱砂根中铜、铅、镉、砷、汞含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2012,40(12): 7069-7071.
- [24] 张伟,吴波. 火焰原子吸收法测定柴胡药材中的五种微量元素[J]. 广州化工, 2011,39(23): 95-96.
- [25] 张兴旺,陈晨,于瑞涛,陶燕铎,梅丽娟,邵斌. 微波消解-FAAS 测定 6 种龙胆科植物花中微量元素的含量[J]. 光谱实验室, 2010,27(4): 1610-1613.
- [26] 梁旭霞,杜达安,梁春穗,连晓文,许瑛华,朱杰民,胡曙光,李海,李敏. ICP-MS 同时测定植物性食物中 15 种稀土元素[J]. 华南预防医学, 2007,33(6): 12-15.
- [27] 朱冬,王磊,李超,郑晓程,唐志华. 核桃微量元素含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2012,40(16): 8947-8949.
- [28] Sapkota A, Krachler M, Scholz C, Cheburkin A K, Shotyky W. Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540: 247-256.
- [29] Sucharová J, Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 576: 163-176.
- [30] 王欣美,夏晶,张甦,李丽敏,王枚博,王柯,季申. ICP-OES 法分析 18 种中药材中 11 种元素及其分布特征[J]. 中国卫生检验杂志, 2012,22(4): 695-699.
- [31] 王莉丽,刘连利,张艳萍. ICP-OES 法对蔬菜中 6 种微量元素含量的测定[J]. 当代化工, 2012,41(4): 438-440.
- [32] 李刚,高明远,诸堃. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试, 2010,29(1): 17-22.
- [33] 李铁,王宏鉴,宋国栋,朱茂旭. 青岛近海秋末冬初悬浮颗粒物中部分金属元素的组成与影响因素研究[J]. 中国海洋大学学报, 2012,42(5): 81-86.

- [34] Barin J S, Pereira J S F, Mello P A, Knorr C L, Moraes D P, Mesko M F, Nóbrega J A, Korn M G A, Flores E M M. Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP-OES and ICP-MS [J]. *Talanta*, 2012, 94: 308 - 314.
- [35] 马生凤,温宏利,巩爱华,孙德忠. 大试管回流消解 - 等离子体发射光谱/质谱法测定植物样品中多元素[J]. 岩矿测试, 2007,26(3): 183 - 187.
- [36] 马生凤,孙德忠,巩爱华,孙红宾. 大管回流消解 ICP - MS 测定植物样品中的 Hg 及其他痕量元素[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007,26(2): 136 - 140.
- [37] 藏吉良,李志伟,赵伟,刘延霞,严洁. 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.
- [38] 郑聪,王金花,高峰,付光亮,冯骞. 电感耦合等离子体 - 质谱法测定食用藻类植物中碘含量[J]. 食品科学, 2011,32(8): 202 - 205.
- [39] 姚秀红,刘丽贞,杜俊逸,邓海文,吴代赦. 高温热水解 - 催化分光光度法测定植物样品中的痕量碘[J]. 地球与环境, 2012,40(2): 279 - 285.
- [40] 彭晓霞,李科,吴京科,蒋湘宁. 一种快速简便的盐酸浸提植物样品中多种元素的方法[J]. 分析仪器, 2008(4): 19 - 23.
- [41] 王松君,常平,王璞琨,侯天平,侯悦. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定野生葡萄籽中多元素的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007,27(1): 151 - 154.
- [42] 王小平. 不同分解方法对 ICP - AES 测定植物样品中元素含量的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2005,25(4): 563 - 566.
- [43] 钟闹楨,李明顺,唐文杰,陈春强. 矿区植物重金属元素测定的两种前处理方法比较[J]. 分析科学学报, 2007,23(4): 467 - 470.
- [44] 乔爱香,曹磊,江冶,赵斌,汤志云. 干法灰化和微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主次量元素[J]. 岩矿测试, 2010,29(1): 29 - 33.
- [45] 孙长霞,张美婷. 不同消解方法对测定蒲公英中微量元素含量的影响[J]. 安徽农业科学, 2011,39(10): 5761 - 5762.
- [46] Motrenko H P, Danko B, Dybczyński R, Ammerlaan A K, Bode P. Effect of acid digestion method on cobalt determination in plant materials [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 408: 89 - 95.
- [47] 郭岚,谢明勇,鄢爱平,夏侯建云. 电感耦合等离子体发射光谱法用于植物油多元素同步测定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007,27(11): 2345 - 2348.
- [48] 赵晓辉,李玉林,徐文华,孙菁,陈桂琛. 微波消解/ICP - MS 法测定不同地点三种马先蒿 16 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2012,32(5): 1384 - 1386.
- [49] 朱若华,王娟,施燕支. 电感耦合等离子体质谱法测定植物中痕量钡的光谱干扰消除方法的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007,27(4): 792 - 795.
- [50] 李艳香,梁婷,汤行,刘先国,胡兆初,胡圣虹. 乙醇基体改进 ICP - MS 法直接测定植物中的痕量 As、Se、Sb 和 Te[J]. 分析试验室, 2010,29(5): 29 - 32.
- [51] Rodushkin I. Capabilities of high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry for trace element determination in plant sample digests [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998,362: 541 - 546.
- [52] 林立,陈光,陈玉红. 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定植物性样品中的碘及其形态[J]. 色谱, 2011,29(7): 662 - 666.
- [53] Wu B, Zoriy M, Chen Y X, Becker J S. Imaging of nutrient elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Talanta*, 2009, 78: 132 - 137.
- [54] 汪奇,张文,王立云,刘勇胜,胡圣虹,胡兆初. 激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱测定植物样品中的元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2011,31(12): 3379 - 3383.
- [55] 万婕,刘成梅,刘伟,涂宗财,李傲,章文琴. 电感耦合等离子体原子发射光谱法分析不同产地大豆中的矿物元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2010,30(2): 543 - 545.
- [56] 赵宁,钱璐,孟刚,杨斌,徐娟. 微波消解 - ICP - OES 测定滇杨中的矿质元素[J]. 光谱实验室, 2011,28(5): 2347 - 2350.
- [57] 杨刚,袁大刚,钟贵江,伍钧. 微波消解/ICP - AES 法测定钒钛矿区优势植物中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2012,32(5): 1391 - 1393.
- [58] 刘宁,张世涛,何红波,张旭东. 微波消化 - ICP - AES 法测定植物样品中硫、磷[J]. 分析试验室, 2010,29(Z1): 323 - 325.
- [59] 刘守廷,蒋天成,罗平,莫达松,叶开富,杨绍美. 微波消解 - ICP - AES 测定保鲜水果中硫含量[J]. 光谱实验室, 2011,28(4): 1891 - 1895.
- [60] Masson P, Prunet T, Orignac D. Arsenic Determination in plant samples by hydride generation and axial view inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Microchimica Acta*, 2006, 154: 229 - 234.
- [61] Masson P, Orignac D, Prunet T. Optimization of selenium determination in plant samples by hydride

- generation and axial view inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 545: 79–84.
- [62] 周世萍, 段昌群, 于泽芬, 刘宏程, 张继荣. 超声雾化-ICP-AES测定植物样品中的微量元素[J]. 分析试验室, 2008, 27(2): 115–118.
- [63] 钱洪智, 陈国征, 王炫征, 吴晶, 张晓峰. 氯化钡作基体改进剂-石墨炉原子吸收光谱法快速测定杭白菊中铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(12): 2342.
- [64] 王丹红, 涂满娣, 吴文晞, 姜晖. 石墨炉原子吸收法加基体改进剂测定海带中铅[J]. 分析试验室, 2008, 27(3): 405–407.
- [65] Resano M, Briceño J, Aramendía M, Belarra M A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 582: 214–222.
- [66] Frank J, Krachler M, Shotyk W. Direct determination of arsenic in acid digests of plant and peat samples using HG-AAS and ICP-SF-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 530: 307–316.
- [67] 汪雨, 刘晓端. 高分辨连续光源原子吸收光谱法测定植物中的磷[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 113–118.
- [68] 汪雨, 李家熙. 高分辨连续光源原子吸收光谱法测定植物中的硫[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1418–1421.
- [69] Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. High Resolution Continuum Source AAS [M]. WILEY-VCH Verlag Gmb H & Co Kga A, 2003: 31–53.
- [70] Huang M D, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(2): 181–188.
- [71] Huang M D, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21: 338–345.
- [72] Shirin K, Imad S, Shafiq S, Fatima K. Determination of major and trace elements in the indigenous medicinal plant *Withania somnifera* and their possible correlation with therapeutic activity [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2010, 14: 97–100.
- [73] 苟体忠, 唐文华, 张文华, 刘少友, 吴林冬. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中的硒[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1401–1404.
- [74] 赵斌, 陈志兵, 董丽. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定植物样品中汞硒砷[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 319–321.
- [75] 宋雪洁, 张峰, 段天成, 郭鹏然, 陈杭亭. 氢化物发生原子荧光法测定灵芝中的痕量锗[J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1307–1310.
- [76] Samek O, Lambert J, Hergenröder R, Liška M, Kaiser J, Novotný K, Kukulský S. Femtosecond laser spectrochemical analysis of plant samples [J]. *Laser Physics Letters*, 2006, 3: 21–25.
- [77] Ma S, Gao X, Guo K M, Kahsay M, Lin J Q. Analysis of the element content in poplar tree leaves by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2011, 54: 1953–1957.
- [78] Nunes L C, Braga J W B, Trevizan L C, Souza P F, Carvalho G G A, Júnior D S, Poppi R J, Krug F J. Optimization and validation of a LIBS method for the determination of macro and micronutrients in sugar cane leaves [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 1453–1460.
- [79] 张大成, 马新文, 朱小龙. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析[J]. 物理学报, 2008, 57(10): 6348–6353.
- [80] 张大成, 马新文, 朱小龙. 用激光诱导击穿光谱技术比较百合和土豆中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1189–1192.
- [81] 彭秋梅, 姚明印, 刘木华, 雷泽剑, 徐媛, 陈添兵. 激光诱导击穿光谱分析新鲜桔叶重金属元素铬[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(2): 397–402.
- [82] Santos J D, Nunes L C, Carvalho G G A, Gomes M S, Souza P F, Leme F O, Santos L G C, Krug F J. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 71–72: 3–13.
- [83] 唐兴敏, 储臻, 陈芝桂, 董静. 离子色谱法测定植物样中的阴离子 F^- 、 SO_4^{2-} [J]. 资源环境与工程, 2009, 23(2): 189–191.
- [84] 赵怀颖, 孙德忠, 吕庆斌. 燃烧水解-离子选择电极法测定植物样品中氟含量的方法改进[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 39–42.
- [85] Knapp G, Maichin B, Fecher P, Hasse S, Schramel P. Iodine determination in biological materials-options for sample preparation and final determination [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 362(6): 508–513.
- [86] Niedobová E, Machát J, Kanický V, Otruba V. Deter-

- mination of iodine in enriched chlorella by ICP-OES in the VUV Region [J]. *Microchimica Acta*, 2005, 150(2): 103 – 107.
- [87] WS 302—2008, 食品中碘的测定; 铈铈催化分光光度法[S]. 2008.
- [88] Oladipo M O A, Njinga R L, Baba A, Muhammad H L. Evaluation of trace elements in some northern-Nigeria traditional medicinal plants using INAA technique [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, 70: 917 – 921.
- [89] 王国庆, 王芳, 陈达, 苏庆德, 邵学广. 近红外光谱技术用于复杂植物样品中无机离子测定的新方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(12): 1540 – 1542.
- [90] Li G H, Fan S Z. Direct determination of 25 elements in dry powdered plant materials by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 55: 75 – 80.
- [91] Desideri D, Meli M A, Roselli C. Determination of essential and non-essential elements in some medicinal plants by polarised X-ray fluorescence spectrometer (EDPXRf) [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95: 174 – 180.

Review on Sample Pretreatment Methods and Determination Techniques for Inorganic Elements in Plant Samples

LIU Ya-xuan¹, LI Xiao-jing², BAI Jin-feng¹, MA Na¹, ZHANG Qin¹

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

2. Guilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guilin 541004, China)

Abstract: The determination of inorganic elements in plant samples is very important for the research of environmental geochemistry and biogeochemistry. The content of elements in plant samples is characteristically low, deeming it necessary for the determination technique to be highly sensitive, with excellent precision and an as-low-as-possible detection limit. A comparison of the current pretreatment methods for plant samples is described in this paper, namely, dry ashing, wet digestion, and microwave digestion. Pretreatment method is selected based on the characteristics of samples and target elements. The advantage of dry ashing is less consumption of reagent and low level blank, but is unsuitable for compact-tissue samples and some volatile elements. Wet digestion is a complete digestion method for most samples, but its disadvantages of high consumption of reagent, high level blank and complex procedure. Microwave digestion can avoid loss of some volatile elements with less reagent and rapid digestion, but it is unsuitable for large weighing samples. At present, most instrument techniques are suitable for plant sample analysis, based on the target element, interference correction method and matrix modification method. More than 40 elements can be determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), and the detection limit of high resolution ICP-MS is fg/mL level. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry is suitable for determination of high content elements such as P, K and Na in plant samples. Atomic Absorption Spectrometry can determine more than 70 elements, and is one of the most popular techniques. The hydride generation technique coupled with Atomic Fluorescence Spectrometry is widely used for low content elements in plant sample. The new technique, Laser-induced Breakdown Spectroscopy, is also used for plant sample without complex pretreatment, can on-line and on-site simultaneously determine multi-elements with simple and fast operation. Other high selective and sensitive techniques are also vital to determine unusual inorganic elements in plant sample. Based on the previous research, it pointed out that the solid sampling technique is a new development trend for inorganic element analysis in plant sample.

Key words: plant samples; inorganic elements; pretreatment method; determination technique