

应用 ICP-MS 测定水稻及植株中硅含量的方法研究

陈国友

(农业部谷物及制品质量监督检验测试中心(哈尔滨), 哈尔滨 150086)

摘要:着重研究水稻及其植株中硅测定的样品前处理方法和利用 ICP-MS 测定 Si 含量时的仪器条件。创新“碱熔融法”样品前处理方法,探索 ICP-MS 法测定 Si 的仪器条件。通过加标回收率和国家标准物质的分析试验验证方法的准确性和可靠性,标准曲线的线性范围在 $0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回归方程的相关系数达 0.9969。方法的检出限小于 $0.032 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 试样加标回收率在 84.2% ~ 104.3%, 精密性小于 3.42%; 国家标准物质杨树叶(GBW07604)和茶叶(GBW07605)的测定值均在标准值允许范围内;研究的方法具有快速、准确、灵敏度高及方法稳定的特点。适用于批量植物样品中 Si 的测定。

关键词: ICP-MS; 水稻; 硅含量; 测定方法

中图分类号: S511

文献标识码: A

文章编号: 1002-2767(2008)04-0105-03

Study on Determination Method of Si in Rice and Its Plant by ICP-MS

CHEN Guo-you

(Inspection and Testing Center for Quality of Cereals and Their Products(Harbin), Ministry of Agriculture of P. R. of China, Harbin 150086)

Abstract: A determination method for Si in Rice and its plant was studied in this paper. Digested the rice and its plant sample by high pressure airtight microwave digestion facility and determined Si elements by Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS), by which improved the pretreatment and instrument condition. Linearity scope of standard curves in range of $0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, related coefficients above 0.9969, detection limit below $0.032 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, add-call-back rate in range of 84.2% ~ 104.3% and precision below 3.42% were obtained in the test. Measurement value of poplar leaf(National standard sample GSW07604) and tea leaf(National standard sample GBW 07605) used to validate the method could meet the request in standard method. The method could be used for element determination of plants in batch for its fast, accurate, high sensitive and synchronization determination.

Key words: ICP-MS; rice; Si content; determination method

硅是水稻作物一种有益元素,在其体内主要是以二氧化硅形式存在,是水稻生命活动中大量需要的主元素^[1],对水稻高产、稳产、抗病、抗虫、抗倒性等各方面都具有重要的生理作用。

收稿日期: 2008-03-10

基金项目: 黑龙江省科技厅国际合作项目(WC03202)

作者简介: 陈国友(1970-),男,黑龙江省齐齐哈尔市人,学士,助理研究员,主要从事食品安全研究。E-mail: chengy0708@163.com.

表明近红外法检验烟叶中全氮和全钾含量的数学模型有一定的实用价值,但钾的相对误差比全氮相比较大一些,近红外测定精度有待于提高。

3 结论

本实验建立了运用近红外光谱法测定烟叶中氮钾含量的数学模型。从所建模型的检验来看,近红外预测值与实测值的平均相对误差均低于 10%,说明所建模型相对较好,已具有一定的实用性,可以应用近红外光谱法快速测定烟叶中氮钾的含量,但由于利用常规方法(包括消解定量)测定全钾含量的精确度比测定全氮方法精确度低,所以建立的定标模型的精度不如全氮的定标模型,因此预测误差也较

大。由于本实验所建模型样品的数量还不够大,如果增加建模样品的数量、范围,增加样品的代表性,将进一步提高所建模型的预测准确性,稳定性和适用范围。

参考文献:

- [1] Gething P A. 主要作物的推荐施钾技术[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1993: 9-10.
- [2] 张福锁. 植物营养生态生理学和遗传学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 150-151.
- [3] 胡笃敬, 董任瑞, 葛旦之. 植物钾营养的理论与实践[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1993: 202-203.
- [4] R D 芒森. 农业中的钾[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 389-390.
- [5] 马翔, 王毅, 温亚东, 等. FT-NIR 光谱仪测定烟草化学成分不同谱区范围对数学模型影响的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(4): 444-446.

水稻及其植株中硅含量的测定方法报道很多:重量法、比色法、荧光法、原子吸收法、等离子体发射光谱法等^[2-5],而利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定水稻中硅含量却未见报道。水稻中硅测定的准确度主要取决于样品前处理与上机测定这两个过程^[6-8],前处理的目的是分解样品中有机物,将水稻中二氧化硅彻底转化为可溶性硅酸盐,并适于用 ICP-MS 仪器进行测定,而 ICP-MS 技术具有灵敏、准确、快速和及时等特点^[9],传统测硅的样品前处理方法“碱熔融法”虽具有不可替代的优点^[10],但在某种程度上却限制着这项先进技术对水稻中二氧化硅的测定。因此,本研究拟采用瓷坩埚干法灰化水稻及其植株类样品,彻底分解有机物,释放出其中的硅,但灰化后不能直接在瓷坩埚中进行硅的溶解,将灰分完全转入聚四氟乙烯坩埚内,加入一定量的强碱溶液,加热溶解释放出灰化试样中的硅,再用酸中和多余的碱,选择适合的 ICP-MS 测定水稻及其植株中硅的仪器条件,从而寻找一种有效、快速适于测定批量水稻及其植物类样品中硅的实验方法,以解决水稻研究中的实际需要。

1 材料与方法

1.1 仪器

ICP-MS 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);氦气(纯度 $\geq 99.995\%$);马弗炉(北京美诚科贸集团);可调式电热板(黄骅市新兴仪器厂);超纯水处理系统(朝鲜 Human up 900);法国 Gilson 精密微量移液器(10~100、20~200、100~1000、500~5000 μL);瓷坩埚(在 10% HCl 溶液浸泡过夜,用去离子水洗净烘干备用);聚四氟乙烯坩埚(在 0.4% NaOH 溶液中浸泡过夜,用蒸馏水冲洗后在 10% HCl 溶液中浸泡 2 h,再以去离子水洗净烘干备用);PET 棕色样品瓶(50 mL)。

1.2 试剂

盐酸(GR);氢氧化钠(GR);硅(Si)元素标准溶液(GSB 04-1752-2004, $c=1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, NaOH 介质,国家有色金属及电子材料分析测试中心);Li、Y、Ce、Tl、Co 质谱调谐液($c=10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Agilent 公司);Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 在线内标溶液($c=10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, Agilent 公司);国家标准物质:杨树叶 GBW07604(GSV-3)、茶叶 GBW07605(GSV-4)。

1.3 仪器条件

通过使用 $c=10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 质谱调谐液和 $c=1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 在线内标溶液,对 ICP-MS 仪器测定条件进行优化,优化参数及设定值见表 1。

表 1 ICP-MS 的仪器工作条件及参数

参数	设定值	参数	设定值
雾化器	高盐雾化器	雾化室温度	2.0 degC
采样深度/mm	6.0	积分时间/s	0.3 sec
采样锥	Ni 锥	氧化物	(CeO/Ce) $\leq 1.0\%$
发射功率/W	1300	双电荷	(Ce ²⁺ /Ce) $\leq 3.0\%$
发射电压/V	1.62	内标元素及质量数	⁴⁵ Sc
载气流量	1.15	同位素质量数	29
/L $\cdot\text{min}^{-1}$			

1.4 试验方法

1.4.1 标准曲线的技术参数 吸取 Si 单元素标准溶液,用 1% HCl 溶液稀释成浓度为 0.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准系列工作液,ICP-MS 的动态线性范围很宽,可高达 9 个数量级,根据不同品种水稻及其植株中 Si 的实际含量范围,选择 0~50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 曲线范围作为本研究方法中 Si 元素测定的线性范围,所得回归方程为 $Y=13.65X-1.655$,相关系数为 $r=0.9969$ 。

1.4.2 样品前处理方法 将制备好的水稻及水稻植株试样,每份准确称取 0.2 g 置于洗净烘干的瓷坩埚中,加盖置于可调式电热板上进行预灰化,结束后将带有样品的瓷坩埚与一空瓷坩埚移入马弗炉内,设置马弗炉升温程序:室温下直接升温到 50 $^{\circ}\text{C}$,从 50 $^{\circ}\text{C}$ 开始程序升温,升温速率为 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,约 20 min 升温到 550 $^{\circ}\text{C}$,保持 180 min,之后自动下降至室温。按此程序灰化样品,结束后取出瓷坩埚,加 2~3 滴超纯水湿润灰分,再各加入 5 mL 浓 HCl 使瓷坩埚内的灰分全部转入相应的洗净烘干聚四氟乙烯坩埚内,加盖置于电热板上,约 90 $^{\circ}\text{C}$ 加热至浓 HCl 近干,冷却后加入 10 mL 的 20% 的 NaOH 溶液,再在电热板上加热至 NaOH 溶液剩余一半时,取下冷却,用 10 mL 的 3.6% 的 HCl 溶液和超纯水将聚四氟乙烯坩埚内的样品全部转移定容至 50 mL 棕色样品瓶中,摇匀后从中吸取 5.0 mL 用超纯水稀释至 50 mL 待测,同时作试剂空白、添加回收率及国家标准标准物质验证分析试验。

2 结果与分析

2.1 实际样品的测定值与试样添加回收率试验

选取了黑龙江省农业科学院主要栽培的 3 个不同品种的水稻及其植株试样,利用此研究方法对其中的 Si 元素含量进行逐一测定,同时,为了检验该研究方法的准确性,对这 3 类试样均进行添加回收率试验,试验的加标回收率均在 84.2%~104.3%;其所得的试样测定值与添加回收率结果见表 3。

表 2 试样测定值与方法加标回收率试验

试样名称	试样测	加标浓度/	添加后测定值/	添加
	定值/%	$\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%
水稻 1	1.716	2.5	2.619	84.2
水稻 4	1.738	2.5	2.784	99.0
水稻 9	1.793	2.5	2.890	91.6
水稻植株 1	3.822	5.0	5.989	87.8
水稻植株 4	3.034	5.0	5.458	104.3
水稻植株 9	2.190	5.0	4.557	95.6

表 3 研究方法的检出限与精密度试验

试样名称	测定浓度				方法检出限	精密度
	$/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$				$/\mu\text{g}$	$/\%$
试剂空白	0.1184	0.0897	0.0908	0.0948		
	0.1167	0.1017	0.1225	0.0990	0.032	/
	0.1334	0.0862	0.1449			
水稻 1	3.99	3.74	3.87	4.05	/	3.42
	3.74	3.71	3.84			

2.2 研究方法的检出限与精密度试验

检出限的计算方法:取 11 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次平行测定一定浓度标准溶液的结果,计算出方法的检出限,检出限($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)= $[3\delta(S-B)]\times C$ (δ 为试剂空白的标准偏差, S 为一定浓度标准溶液的信号强度, B 为试剂空白的信号强度, C 为标准溶液的浓度)。

利用该研究方法对某样品连续进行 7 次测定,计算其相对标准偏差(RSD),即可得本研究方法的精密度。

2.3 利用国家标准物质对本方法的验证分析

为进一步验证本研究方法的准确性、可靠性,试验的同时还对国家标准物质:杨树叶 GBW07604(GSV-3)、茶叶 GBW07605(GSV-4)进行元素硅的测定,其标准值及本方法的测定值见表 4, Si 元素测定值均在规定的范围内。

表 4 国家标准物质元素硅测定结果及其精密度

试样名称	标准值/%	参考值/%	测定值/%	精密度/%
GBW07604	0.71±0.08	/	0.644	2.03
GBW07605	/	(0.21)	0.195	3.57

3 讨论

3.1 试剂和样品瓶的选择

由于 ICP-MS 仪器的检出限低、灵敏度高、动态线性范围宽,对试剂的纯度和器皿的洁净程度要求严格,避免造成样品空白值过高对试验测定结果偏低,硅酸盐材质的玻璃器皿不宜盛装 Si 测定的样品消解液,并且时间不宜过长,采用一次性的棕色 PET 材质样品瓶,暂储消解液,避免被测元素损失、

减少污染。

3.2 样品前处理体系

NaOH 可增强硅的溶解性。采用碱液溶解释放灰化试样中的 Si,再用适量的酸中和多余的碱,既可以避免对 ICP-MS 仪器的腐蚀,又能达到测硅的目的,并且碱性愈强, Si 的溶解度愈大,同时,干灰化后 NaOH 热溶处理测定值更高。说明样品干灰化后用“碱熔融法”来处理谷物类样品,再在 ICP-MS 上进行 Si 的测定,其碱的用量与样品中硅的含量密切相关,该研究方法样品前处理体系适合于水稻及植株这类含 Si 量较高样品中 Si 的测定。

3.3 干扰及消除

ICP-MS 分析技术的干扰主要有氧化物、双电荷、多原子离子、质量歧视效应、基体抑制、物理效应等,本研究采用优化仪器条件、选择适宜内标元素、干扰校正方程等方法加以消除。采用仪器工作站提供的 EPA200.8 方法推荐的标准干扰校正方程扣除干扰,可进行自动校正,提高了方法的准确性。

3.4 方法研究的特点

本研究方法具有良好的准确性和可靠性,不失为一种简便、快速、实用性强的植物体中 Si 测定的实验分析方法,最适合批量样品快速检测,添补了当前利用 ICP-MS 仪器对植物类样品中硅测定的实验方法尚未报道的空白,为植物中 Si 快速检测标准方法的建立提供了有利依据。

参考文献:

- [1] 杨建堂,高尔明,霍晓婷,等.沿黄稻区水稻硅素吸收、分配特点研究[J].河南农业大学学报,2000,34(1):37-42.
- [2] 张亚源,诸益民,杨志鸿,等.红外分光光度法测定水稻植株硅含量初报[J].上海农业学报,1989,5(4):69-73.
- [3] 戴伟民,张克勤,段彬伍,等.测定水稻硅含量的一种简易方法[J].中国水稻科学,2005,19(5):460-462.
- [4] 程治平,吕菁.ICP 法测定二级水中 Si 含量[J].化工标准·计量·质量,2003(8):20-22.
- [5] 卢竞,顾兴平,顾永祚.ICP-AES 法测定中药川附子中硫、硅和钴[J].成都中医药大学学报,2004,27(4):53-54.
- [6] 房江育,崔建宇,王贺,等.植物硅测定中损失硅的确定[J].植物营养与肥料学报,2003,9(3):381-384.
- [7] 孔学夫,房江育,郭玉蓉,等.一种实用的植物硅测定前处理方法[J].甘肃农业大学学报,2003,38(3):346-349.
- [8] 王继朋,王贺,张福锁,等.温度对钼蓝比色法测定植物样品中硅的影响[J].土壤通报,2004,35(2):169-172.
- [9] 王小如.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005:113-120.
- [10] Elliot C L, Synder G H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw[J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 1991, 39: 1118-1119.