

文章编号: 1008-9209(2000)03-0313-04

电感耦合等离子体光谱法测定豆科作物中钼含量

吴建之

(浙江大学 分析测试中心, 浙江 杭州 310028)

摘 要: 豆科作物样品经干灰化法处理, 用 ICP-AES 法测定试液中痕量钼。试验中着重研究了共存元素对钼的干扰及消除。钼的样品检测限为 $0.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对标准偏差 RSD 2.1% ($n=8$), 加标回收率为 93.0%~98.6%。该方法已应用于百余个豆科作物的叶、茎、根、种子、植株样品的分析。

关 键 词: 豆科作物; 钼; ICP-AES 法

中图分类号: S142.1; S143.7; O657.39

文献标识码: A

WU Jian-zhi(Centre of analysis and detection, Zhejiang Univ., Hangzhou 310028, China)

Determination of molybdenum in bean by ICP-AES. Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Science), 2000, 26(3): 313~ 316

Abstract The method of determining Mo levels in the bean samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was studied. The samples were digested using dry-ashing. The detection limit is $0.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. The RSD is 2.1% ($n=8$) with recoveries of 93.0%-98.6%.

Key words bean; molybdenum; ICP-AES

钼是植物生长中必不可少的元素, 其主要功能是参加氮的代谢。豆科作物依靠根瘤菌生长, 对钼的需求量大, 因此常作为土壤有效钼含量的指示作物^[1]。豆科作物体内钼含量水平在 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 级, 常规采用比色法和催化极谱法^[2]测定其含量, 但由于操作繁琐, 不适合大批样品的分析。近年来, 国外已有采用 ICPMS 和 ICP-AES 法测定大豆粉中 Mo 含量的报道^[3]。为此, 作者进行了用电感耦合等离子体发射光谱法测定豆科作物中钼的研究。经过对前处理方法的

对比、分析参数选择、干扰消除等试验, 确定采用干灰化法处理样品, 用 ICP-AES 法在测定 Mo 的同时, 对干扰元素 Mg, Al, Fe, Mn 进行测定, 并绘制干扰曲线(干扰元素浓度对 Mo 影响), Mo 测定结果扣除干扰后为 Mo 的真实含量。经精密度及加标回收率等试验表明, 该方法重现性好、数据可靠。

1 材料与方法

1.1 仪器及主要工作参数

仪器: 美国 Leeman 公司 PLASMA-SPEC I 型电感耦合单道扫描式等离子体发射光谱仪。固定式中阶梯光栅; 波长范围 190~ 800

收稿日期: 2000-01-17
作者简介: 吴建之(1956-), 女, 浙江宁波人, 实验师, 现从事电感耦合等离子体发射光谱分析工作。



nm; 色散率 0.083~0.270 nm/mm; 高频发生器频率 40.68 MHz; Hildebrand 格网雾化器; 三层同心石英炬管; 气动雾化器。

工作参数: 入射功率 1.05 kW; 载气压力 3.5×10^{-5} Pa, 流量 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 冷却气压力 0.32×10^{-5} Pa, 流量 $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 辅助气压力 0.35×10^{-5} Pa, 流量 $0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 试液提升量 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 积分时间 3 s; 取 3 次测量平均值。

1.2 试剂

盐酸、硝酸为优级纯; 水为双重蒸水。各元素标准母液由北京国家标准物质研究中心提供。

分别制备 Mo $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液(第 1 套)和 Mg $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Al $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Fe $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Mn $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液(第 2 套), 介质: $0.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 。

1.3 样品处理

准确称取 0.5000 g 样品(干基, 称样前 80°C 烘 4 h)于 25 mL 瓷坩埚内, 在电炉上炭化完全, 加盖, 留出细缝, 置马弗炉内, 升温至 250°C 保持 0.5 h , 以后每升高 50°C 均保持 0.5 h , 升至 500°C 保持 3 h 直至灰化完全, 自然冷却后, 加入现配盐酸+硝酸(1:1) 5 mL , 在电炉上加热至小体积时, 沿坩埚壁加入等量的水, 蒸至 1 mL 左右取下, 移入 10 mL 比色管, 水定容。空白同时进行。

1.4 样品测定

以折衷元素镍作观察高度最佳化调整, 用第 1, 2 套标准溶液分别在 $\lambda_{\text{Mo}} 281.615 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Mg}} 285.213 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Al}} 396.152 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Mn}} 257.610 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Fe}} 259.940 \text{ nm}$ 处绘制工作曲线, 同时测定试液中 Mo , Mg , Al , Mn , Fe 元素。试液中 Mo 的浓度扣空白后, 减去 Mg , Al , Mn , Fe 含量所对应的干扰值, 乘以定容体积, 除以取样量, 即为样品 Mo 含量。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法选择

采用有机物料常用的干灰化法和硝酸-硫

酸-高氯酸湿法硝化法对豆科作物进行前处理对比, 两种方法结果一致, 表明 500°C 灰化 Mo 元素无损失, 考虑大批样品易于操作, 选用干灰化法。

2.2 干扰与消除

试液中待测元素 Mo 含量低, 盐分较大, 对试液光谱扫描后, 发现谱线干扰严重。经试验, $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Na}$, $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{K}$, $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Ca}$ 和 P , $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Ti}$ 对 Mo 测定无影响, 豆科作物中这些元素含量均在试验范围以下, 而 Mg , Al , Mn , Fe 元素对 Mo 产生不同程度的干扰, 尤其是 Mg , 试液中所含的量产生的干扰甚至高于 Mo 的原值。为了消除干扰, 分别制备 Mg $40, 80, 120, 200, 300, 400, 600, 800 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 Al , Mn , Fe 的 $10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 单元素标准溶液, 在 $\lambda_{\text{Mo}} 281.615 \text{ nm}$ 处进行测定, 绘制干扰曲线(图 1)。从图 1 可见, Al , Mn , Fe 对 Mo 干扰基本呈直线关系, 而 Mg 的干扰曲线弯曲。用最小二乘法, 分别解得一次、二次回归方程 $Y(\text{Al}) = (-2364.6 + 1.3380X) \times 10^{-3}$; $Y(\text{Mn}) = (3656.5 + 0.2637X) \times 10^{-3}$; $Y(\text{Fe}) = (2116.1 + 0.1005X) \times 10^{-3}$; $Y(\text{Mg}) = (7.4383 + 1.5457X - 7.066 \times 10^{-4}X^2) \times 10^{-3}$ 。将测得的干扰元素含量分别代入方程式, 求出对 Mo 的干扰值。

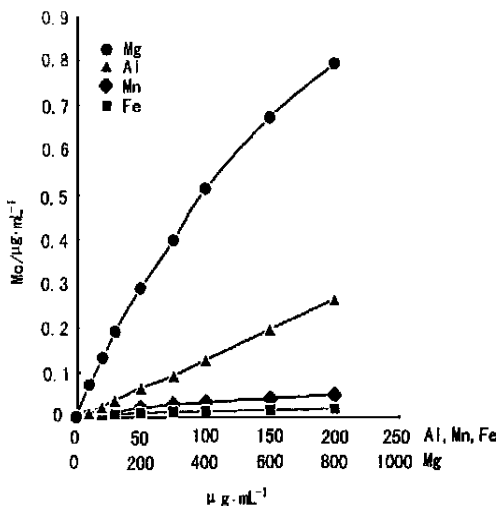


图 1 Mg , Al , Mn , Fe 的浓度对 Mo 的影响

Fig. 1 The effect of Mg , Al , Mn , Fe concentration on result of Mo

2 3 分析线选择和方法检出限

对分析线 $\lambda_{Mo}202.030\text{ nm}$, $\lambda_{Mo}281.615\text{ nm}$, $\lambda_{Mo}379.825\text{ nm}$ 进行测试对比. $\lambda_{Mo}202.030\text{ nm}$ 和 $\lambda_{Mo}379.825\text{ nm}$ 虽然干扰情况减轻,但稳定性差,因此选用 $\lambda_{Mo}281.615\text{ nm}$ 最佳.对Mo 含量仅 $0.038\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的茶叶标样 GBW 07605 平行 6 份取样,按上述方法测定Mo 及干扰元素,

计算出Mo 的净含量,将标准偏差的 3 倍作为样品检测限,结果为 $0.82\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

2 4 方法精密度

按上述样品处理方法,对大豆种子样品平行处理 8 份,用 ICP-AES 法同时测定Mo 及干扰元素Mg,Al,Mn,Fe 含量,平均测定结果及相对标准偏差RSD 列于表 1.

表 1 大豆种子测定结果
Table 1 Analytical results of the soybean seed

元素	测 定 值/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$							
Mo	0.388	0.396	0.399	0.395	0.397	0.395	0.399	0.400
Mg	122	123	123	123	120	123	121	122
	(0.185)	(0.187)	(0.187)	(0.187)	(0.183)	(0.187)	(0.184)	(0.185)
Al	2.60	2.54	2.57	2.64	2.64	2.72	2.68	2.78
	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.001)
Mn	2.16	2.17	2.20	2.17	2.16	2.14	2.13	2.14
	(0.003)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.003)
Fe	9.56	8.85	9.22	9.45	9.41	9.09	9.08	9.06
	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.003)
扣干扰后Mo 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3.92	4.02	4.08	4.00	4.14	4.02	4.16	4.16
平均含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4.06							
RSD/%	2.1							

注: 括号内为产生的干扰值,下同.

2 5 加标回收率

分别在瓷坩埚内加入一定量的Mo 标准溶液,在电炉上低温蒸干,准确称入 0.5000 g 大

豆种子样品,与不加标液的原样品同时处理,各平行 4 份,结果见表 2.

表 2 回收试验
Table 2 Recovery test

Mo 加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$				均值	RSD/%	R/%
	1	2	3	4			
0	0.349	0.359	0.350	0.361	0.355	1.7	
0.2	0.555	0.521	0.544	0.543	0.541	2.6	93.0
0.5	0.864	0.859	0.854	0.815	0.848	2.6	98.6

3 应用与讨论

为了研究Mo 元素与豆科作物生长的相关性,应用本法分析测试了大批豆科作物的叶、茎、根、种子及植株样品.所获的大量数据表明,

Mo 含量随着作物生长部位的不同而变化,干扰元素含量也有较大差异.从大豆种子(表 1)和大豆茎、叶(表 3)的测定情况来看,Mg,Al 元素的干扰不可忽略.本法对基体元素干扰及其消除的研究确保了Mo 的测定结果的准确性.本法成本低、快速方便、数据可靠.



表 3 大豆茎、叶测定结果

Table 3 Analytical results of the soybean stalk, leaf

	测 定 值/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$					扣干扰后样品中 平均含量Mo/ Mo 含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		RSD %
	Mo	Mg	Al	Mn	Fe			
大豆茎	0.448	258	4.03	1.57	6.14			
		(0.359)	(0.003)	(0.004)	(0.003)	1.58		
	0.450	258	4.20	1.66	7.64			
		(0.359)	(0.003)	(0.004)	(0.003)	1.62		
	0.433	244	4.01	1.45	5.70			
大豆叶		(0.343)	(0.003)	(0.004)	(0.003)	1.60	1.60	1.3
	0.470	234	21.2	6.89	29.4			
		(0.330)	(0.026)	(0.005)	(0.005)	2.08		
	0.440	229	18.3	6.18	25.3			
		(0.324)	(0.022)	(0.005)	(0.005)	1.68		
	0.452	224	19.6	6.31	25.4			
		(0.318)	(0.023)	(0.005)	(0.005)	2.02	1.93	11.1

参考文献:

[1] 王 夔 生命科学中的微量元素[M]. 北京: 中国计量出版社, 1991. 254

[2] 中国土壤学会农业化学专业委员会 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 297~ 299

[3] Fingerova-H, Koplik-R. Study of minerals and trace-element species in soybean flour[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 363: 545-549.

(责任编辑 杜玲玲)

浙江大学 2000 年度国家自然科学基金申报情况

据浙江大学科技处报道, 截止 2000 年 3 月 1 日, 2000 年度国家自然科学基金各类项目的申报工作已基本结束. 浙江大学今年共申报国家自然科学基金各类项目 809 项, 其中自由申请 618 项, 青年基金 143 项, 高技术新概念、新构思探索 17 项, 重点 8 项, 国家杰出青年科学基金 16 项, 海外青年学者合作基金 4 项, 出版基金 3 项.

——本刊编辑室