

doi:10.3969/j.issn.1674-3636.2012.02.216

扩散 - 离子色谱法测定植物样中的氟

曹 磊,赵 斌,周泳德,汤志云

(江苏省地质调查研究院,江苏 南京 210018)

摘要:采用扩散法提取植物样中的氟,用离子色谱法检测氟的含量。经试验,样品加标回收率在 94.7% ~ 104.7% 之间,样品质量分数为 7.10 μg/g 时,RSD 为 1.41%。此法操作简单,准确度高,精密度好,是一种测量植物样中氟含量的有效方法。

关键词:扩散;离子色谱法;氟;植物样

中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1674 - 3636(2012)02 - 0216 - 03

0 引 言

目前,按照生态地球化学调查的项目要求,对植物样中的氟都采用《食品中氟的测定》(GB/T 5009.18—2003)方法测定。徐霞等(2008)采用碱熔 - 离子色谱法测量植物样中的痕量氟,杨倩等(2004)用浸提 - 离子选择电极法测量植物样中的氟,唐兴敏等(2009)用艾斯卡试剂熔融 - 离子色谱法测量植物样中的氟,赵怀颖等(2010)用燃烧水解 - 离子选择电极法测量植物样中的氟,刘肖等(2007)用燃烧水解 - 离子色谱法测量植物提取液中的氟。植物样中氟含量较低,离子选择电极法和氟试剂比色法的灵敏度和检出限常常满足不了检测需求。而 NaOH 碱熔或艾斯卡试剂熔融法试剂用量大,容易增大检测结果的试剂空白。综合以上因素,考虑到生态地球化学调查对植物样品前处理的统一要求,经试验,采用扩散 - 离子色谱法测量植物样中的氟。

1 试验部分

1.1 仪器设备

ICS-2100 型离子色谱仪(美国戴安公司); DHG-1 型热风循环高精度干燥箱。

1.2 仪器工作参数

F 离子色谱图见图 1、图 2。

表 1 ICS-2100 型离子色谱仪主要工作参数

工作参数	设定条件
色谱柱	Ionpac AS19 φ4 mm × 250 mm
检测器	电导检测器
淋洗液	KOH 溶液
淋洗液浓度	10.00 mmol/L
泵速	1.00 mL/min
进样量	200 μL
保留时间	约 5.30min

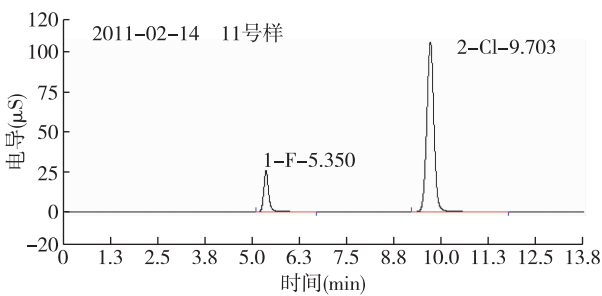


图 1 阴离子标准溶液色谱图(1-F 峰)

1.3 主要试剂和标准溶液

(1) H₂SO₄ 分析纯;(2) Ag₂SO₄ 分析纯;(3) NaOH 优级纯;(4) 无水乙醇分析纯;(5) F 标准溶液(1 μg/mL): 由德国 merck 公司 F 标准溶液(1 000 g/L)配置;(6) 试验中均用电导率 ≥ 18 MΩ 的去离子水。

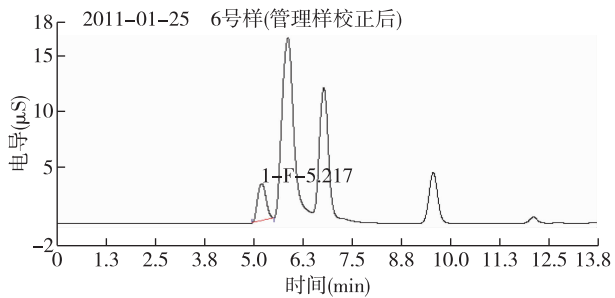


图2 样品色谱图(1-F峰)

1.4 植物样中F的提取

称取经粉碎干燥后的样品 1.000 0~2.000 0 g,按《食品中氟的测定》(GB/T 5009.18—2003)中方法进行前处理,在扩散盒盖中制备氢氧化钠薄膜来吸收植物样中的F。

F标准溶液系列与样品同步进行扩散吸收,加入量分别为0.25、0.5、1、2、5 mL。相当于分别加入F的量为0.25、0.5、1、2、5 μg。

最后将放入(55±1)℃恒温箱中保温20h后的扩散盒取出。取下盒盖,用10 mL水少量多次冲洗溶解氢氧化钠膜,将溶液完全转移至塑料管中待测。空白与试样同步处理。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

校准曲线结果见表2。

表2 F校准曲线测定结果

F 标准 加入量/μg	谱峰面积 /(μS·min)	F 标准 测定值/μg
0	0.001 3	0.00
0.25	0.034 2	0.25
0.50	0.068 2	0.50
1.00	0.123 9	1.00
2.00	0.237 4	2.02
5.00	0.566 5	4.99

注: $y=0.001\ 6x^2+0.080\ 5x+0.018\ 4,R^2=0.999\ 9$

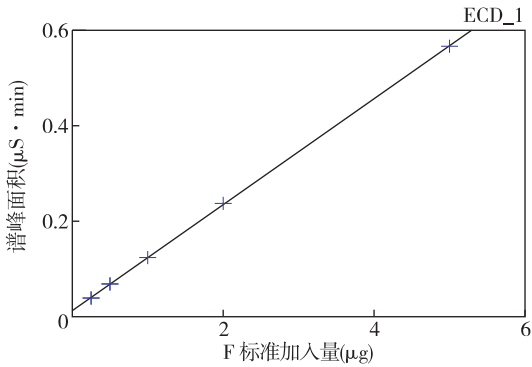


图3 F校准曲线(外标法)

2.2 方法准确度和精密度

对植物标样GBW07602、GBW07605、GBW10016进行测定,结果见表3。

表3 准确度试验

样品名	GBW07602				GBW07605			GBW10016	
参考值/(μg/g)	24±3				320±30			57±15	
测量值/(μg/g)	22.4	21.6	22.1	311	309	315	55.8	57.2	58.4

根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)分析监控样或标准物质的选择要求,标准物质或监控样中的被测元素含量与待测样品中被测元素的含量应该保持一致。如果找不到含量接近的对应的标准物质,就必须根据样品的具体含量做相应的加标回收试验。植物样品中氟的质量分数大多在1 μg/g左右,目前,植物标样中只有GBW07602、GBW07603、GBW07604、GBW07605和GBW10016有F的参考值,且这些值都远远高于1 μg/g,并不能有效监控实际样品的准确度。因此,根据大量植物样的F测量结果,选择有代表性的F

质量分数为0.5、1、2、3 μg/g的样品进行加标回收试验,以此验证此方法的准确性(表4)。

表4 加标回收试验结果

样品 编号	样品加 标量/μg	样品检 测值/μg	样品加标 检测值/μg	加标回收 率/%
1	0.50	0.67	1.15	95.0
2	1.00	1.25	2.21	96.2
3	2.00	3.09	5.18	104.7
4	3.00	3.58	6.52	94.7

结果表明,样品加标回收率在 94.7% ~ 104.7% 之间,此方法有较高的准确度。

对国家标准物质 GBW10015 分别测定 10 次,此标样暂时没有 F 参考值,称样量为 0.250 0 g,定容体积为 10 mL。精密度结果见表 5。

表 5 精密度试验结果

标准物质	名称	测量值/ ($\mu\text{g/g}$)	平均值/ ($\mu\text{g/g}$)	RSD/%
GBW10015	菠菜	7.15	7.10	1.41
		7.17		
		7.05		
		7.14		
		7.15		
		7.14		
		7.14		
		7.19		
		6.87		
		6.98		

重复性试验结果表明,称样量为 0.250 0 g,样品 F 质量分数为 7.10 $\mu\text{g/g}$ 时,测量 10 次的 RSD 为 1.41%。

2.3 方法检出限

方法检出限用空白溶液 12 次测定结果的标准偏差乘以 6 倍求得(表 6)。

3 结 论

植物样品中的 F 含量都很低,地质实验室通常用来测 F 的方法有各种局限性。前处理中若用 NaOH 碱熔或艾斯卡试剂熔融法会带入较大试剂空白,测定时,若用离子选择电极法或氟试剂比色法灵敏度太低。因此,选择引入试剂空白少的扩散法前

表 6 方法检出限

空白质量分数/($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 /($\mu\text{g/g}$)	方法检出限 /($\mu\text{g/g}$)
0.037 3	0.023	0.138
0.031 3		
0.019 5		
0.050 7		
0.054 7		
0.036 3		
0.027 3		
0.026 2		
0.035 1		
-0.015 2		
0.059 4	0.023	0.138
-0.010 4		

处理,用灵敏度较高的离子色谱法测定植物样中的氟。该方法操作简单,准确度高,精密度好,方法检出限能够满足生态地球化学调查检测的技术要求。

参考文献:

DZ/T 0130—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
刘肖,刘京生,蔡亚岐,等.2007. 离子色谱法检测植物提取液中痕量氟[J]. 分析测试学报,26(1):128-130.
唐兴敏,储臻,陈芝桂,等.2009. 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,23(2):189-191.
徐霞,应兴华,段彬伍.2008. 植物样品中痕量氟的离子色谱法分析[J]. 分析测试学报,27(1):57-59.
杨倩,史永松.2004. 离子选择电极法测定植物中的氟化物[J]. 污染防治技术,17(2):56-57.
赵怀颖,孙德忠,吕庆斌.2010. 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,29(1):39-42.

Determination of fluorine in plant sample by diffusion-ion chromatography

CAO Lei, ZHAO Bin, ZHOU Yong-de, TANG Zhi-yun

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 200018, China)

Abstract: The authors extracted fluorine in plants by the method of diffusion and detected the content of fluorine by ion chromatography. Through test, the recovery of standard addition for plant samples was between 94.7% ~ 104.7%, the RSD was 1.41% when sample content was 7.10 $\mu\text{g/g}$. The method was characteristic of easy performance, high accuracy and fine precision, and was an effective method to test the content of fluorine in plants.

Keywords: Diffusion; Ion chromatography; Fluorine; Plant sample