

doi: 10.11720/wtyht.2023.1315

肖细炼,刘杰,魏立,等.微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法同时测定生物样品中 12 种元素的方法[J].物探与化探,2023,47(3):739-746. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1315>

Xiao X L, Liu J, Wei L, et al. Simultaneous determination of 12 elements in biological samples using microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(3): 739-746. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1315>

微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法同时测定生物样品中 12 种元素的方法

肖细炼^{1,2}, 刘杰³, 魏立¹, 陈燕波¹, 杨小丽^{1,2}, 杨红梅^{1,2}

(1. 中国地质调查局 武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205; 2. 中国地质调查局 花岗岩成岩成矿地质研究中心, 湖北 武汉 430205; 3. 中国地质调查局 长沙自然资源综合调查中心, 湖南 长沙 410699)

摘 要: 针对生物样品的特殊性, 本文建立了微波消解—电感耦合等离子体发射光谱同时测定生物样品中铝(Al)、铁(Fe)、镁(Mg)、钙(Ca)、钠(Na)、钾(K)、锰(Mn)、磷(P)、钛(Ti)、钡(Ba)、锶(Sr)、锌(Zn)等 12 种元素的分析方法。通过对微波消解样品前处理条件进行优化, 选择以 10 mL 逆王水和 1 mL 双氧水的混合试剂作为消解试剂, 并选择合适的微波消解仪实验程序, 能保证样品分解完全; 选择最优的等离子体激发条件、元素分析谱线及扣背景位置, 使得各元素测定的灵敏度高以及谱线无干扰; 以国家一级生物成分标准物质作为校准系列绘制校准曲线, 使得校准系列与试样基体尽可能一致, 且选定方法总稀释倍数为 100, 消除了基体效应干扰影响。结果表明: 该方法检出限为 $(0.04 \sim 4.93) \times 10^{-6}$; 方法相对标准偏差(RSD)为 1.41%~5.13%, 精密度较好; 经国家一级生物成分标准物质验证, 方法相对误差(RE)均在 $\pm 10\%$ 以内, 测定值与标准值相吻合, 方法准确可靠, 能够满足生物样品分析要求。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 生物样品; 基体效应; 校准曲线

中图分类号: O657; X830.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2023)03-0739-08

0 引言

自 20 世纪 90 年代以来, 地质勘查事业进入重大的产业调整期, 地质科研工作从满足工业化对矿产资源的需求转为满足社会对地质环境和资源共同需求的新时期, 环境生态问题的重要性、紧迫性已经被人类越来越深刻地认识。21 世纪以来, 在我国开展的新一轮国土资源大调查中, 生态地球化学调查是其中重要内容之一, 而生态地球化学评价最终要用生物样品分析来说明问题, 因此, 生物样品分析是生态地球化学评价的重要组成部分^[1]。对生物样品中多种主量及微量元素的分析测定可以判断土壤环境污染程度以及预警食品卫生安全, 为环境科学及绿色农业提供科学依据^[2], 同时对进一步追索元

素在岩石圈、土壤圈、水圈与生物圈中的迁移转化及其产生的生态效应具有重要的意义。

生物样品组成复杂, 有机质含量高, 基体干扰较大, 部分元素含量低, 因而生物样品元素分析的成败在一定程度上取决于样品的前处理方法。目前国内广泛应用的样品前处理方法主要有固体直接进样模式和样品分解处理模式两种。固体直接进样模式的优点是原位分析、绿色环保, 无需酸和碱等试剂, 常见的有 X 射线荧光光谱的压片制样^[3-4], 即将制好的样片放入 X 射线荧光光谱仪器进行多元素分析检测。但是生物样品有机质含量高, 样品蓬松, 无法通过传统常规的压片制样(压力 200~400 MPa)压缩成型, 即使有的样品勉强压缩成型, 但是样片表面粗糙、疏松, 粉末容易脱落, 因此, 难以实现 X 射线荧光光谱的压片制样模式处理样品。样品分解处

收稿日期: 2022-06-16; 修回日期: 2022-12-17

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221777); 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金项目(PMGR202012)

第一作者: 肖细炼(1984-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事地球化学分析方面的研究工作。Email: xiaoxilianezhou@126.com

通讯作者: 刘杰(1987-), 男, 助理工程师, 硕士, 主要从事实验室质量管理工作。Email: 527245266@qq.com

理模式主要有高温炉干法灰化、敞开湿法消解、高压密闭罐消解和微波消解等 4 种方法,其中高温炉干法灰化是利用高温灰化有机物,灰化温度一般高达 650 ℃,容易造成部分元素挥发损失而导致结果偏低;敞开湿法消解是利用混合四酸(氢氟酸、硝酸、高氯酸和盐酸)加热分解样品,由于生物样品有机质含量较高,需要反复加酸才能消解完全,必要时需要加过氧化氢^[5-7],操作繁琐,同时势必也会造成空白值高,且在电热板蒸干样品溶液过程中也容易导致部分元素挥发损失;高压密闭罐消解是指样品在密闭的高压消解罐中,加入消解试剂,在高压状态下达到分解样品的目的,样品处理较其他方法危险,耗时长,一般需要长达 12 h 以上,且装罐和开罐费体力,效率低下,消解罐昂贵,分析成本较高;微波消解技术是近年来迅速发展起来的新兴样品预处理技术,与传统的加热方式不同,它是对试样内部直接加热,即样品和试剂在微波产生交变磁场作用下,产生介质的分子极化,使物质分子剧烈振动和碰撞,致使温度迅速升高,在剧烈的碰撞搅拌作用下,促使消解试剂与样品更好地接触,从而使样品迅速被分解,另外密闭容器内产生的高压提高了消解试剂的沸点。微波消解具有快速溶样、减少样品量和试剂量、空白值低、自动化操作、降低分析成本、提高工作效率和防止易挥发元素挥发损失等优点^[8-9],特别适合有机质含量高的生物样品的分解。

在元素仪器测定方法上,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)相比传统的原子吸收光谱法(AAS)^[10-12]、原子荧光光谱法(AFS)^[13-15]、固体发射光谱法(ES)^[16-18]等具有线性范围宽、稳定性和准确度高、多元素同时测定、相对较好的耐盐性等优点,广泛应用于各行业领域^[19-24]。而其他的大型仪器分析方法,如电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[25-27]主要是适用于痕量和超痕量元素分析;X射线荧光光谱法(XRF)常规压力下压片难以实现生物样品的前处理制样。因此,本文针对生物样品有机质含量高且常规前处理方法难以分解特殊性,建立了微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法同时测定生物样品中 12 种元素(Al、Fe、Mg、Ca、Na、K、Mn、P、Ti、Ba、Sr、Zn)的分析方法,优化了微波消解样品前处理条件,选择以 10 mL 逆王水和 1 mL 双氧水的混合试剂作为消解试剂,并选择合适的微波消解仪实验程序,能保证样品分解完全,校正了基体效应干扰和光谱干扰影响,以国家一级生物成分标准物质进行方法质量评价,方法各项技术指标令人满意,且方法操作简便、分析效率高,适合大批量生

物样品多元素分析。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICAP-6300 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),具有高纯氩气(纯度 $\geq 99.99\%$),耐高盐雾化器。仪器工作条件:射频功率 1 200 W;辅助气流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;冷却气流量 $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;观测高度 15 mm;载气压力 0.2 MPa;蠕动泵流速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;长波曝光时间 5 s,短波曝光时间 15 s。

TOPEX 智能型微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司);BSA 天平(德国赛多利斯公司);精度 0.1 mg。

1.2 标准物质和主要试剂

国家一级生物成分标准物质 GBW07602(灌木枝叶)、GBW07603(灌木枝叶)、GBW07604(杨树叶)、GBW07605(茶叶)、GBW10014(圆白菜)、GBW10015(菠菜)、GBW10020(柑橘叶)、GBW10023(紫菜)、GBW10047(胡萝卜)、GBW10049(大葱)(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制),以上标准物质均用于方法条件试验及方法技术指标评价使用。

逆王水:浓硝酸和浓盐酸按体积比 3:1 混合,每次现用现配。

浓硝酸(优级纯);浓盐酸(优级纯);双氧水(优级纯);去离子水(电阻率 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 实验方法

称取 0.250 0 g 试样于微波消解内胆中(同时附做空白样),用几滴去离子水润湿试样,加入 10 mL 现配的逆王水和 1 mL 双氧水,之后将内胆置于微波消解外罐中,盖上盖子并用扳手拧紧,放入微波消解仪腔体中,启动微波消解仪器,按优化的微波消解程序进行消解。消解自动完毕后冷却至室温,打开盖子,将消解溶液转入 25 mL 聚四氟乙烯比色管中,用去离子水稀释至刻度,摇匀、静置、上机待测。

2 结果与讨论

2.1 等离子体激发条件的选择

等离子体激发条件主要与等离子体激发温度有关,而影响激发温度的因素是射频功率和载气压力。对于大多数元素而言,增加射频功率和降低载气压力,则激发温度越高,元素的灵敏度也会随之增大;

但是对于有些易电离元素(如 K、Na 等), 太高的射频功率和太低的载气压力反而会使元素灵敏度下降, 因为温度太高, 会使易电离元素的基态原子数量减少, 同时温度太高也会减少等离子体中心矩管的使用寿命, 且 ICP-OES 法是进行多元素同时分析, 因此, 必须折中选择等离子体激发条件。试验表明: 射频功率为 1 200 W, 载气压力为 0.2 MPa 时, 仪器处于稳健状态, 且生物样品中 12 种元素分析技术指标均较好。

2.2 元素谱线及扣背景位置选择

待测分析元素被高频电感耦合等离子体激发, 产生电子跃迁, 处于激发态的原子回到基态时会发射出不同波长的分析谱线, 各谱线强度和干扰情况会不一样, 且相同波长的不同级次谱线的强度亦不同。选择分析谱线的一般原则为灵敏度高、谱线无干扰或干扰小、背景低, 但是含量高的元素可以选择灵敏度适中的谱线以保证含量处于线性范围内^[28]。经试验结果比对, 最终选择的各元素分析谱线波长、谱线级次及扣背景位置见表 1 所示。

表 1 各元素分析谱线

Table 1 Analysis spectral lines of each element			
元素	分析线波长/nm	谱线级次	扣背景位置
Al	167. 079	502	左、右
Fe	259. 940	130	左、右
Mg	279. 553	121	左、右
Ca	393. 366	86	左、右
Na	588. 995	57	左、右
K	766. 490	44	左、右
Mn	257. 610	131	左、右
P	177. 495	490	左、右
Ti	334. 941	101	左、右
Ba	455. 403	74	左、右
Sr	407. 771	83	左、右
Zn	213. 856	458	左、右

2.3 微波消解仪实验程序的选择

本方法采用的微波消解仪为全自动智能仪器, 内置高精度的温度和压力传感器, 可以精确控制设定过程的温度和压力, 使密闭微波化学反应过程始终按认定程序进行并实时显示温压曲线, 且炉腔内微波均匀, 发射功率连续可调, 样品消解完毕后自动降温冷却。本文对微波消解仪器实验程序中的发射功率、消解温度、保温时间进行了优化, 试验结果表明, 如果直接采用固定高温高压消解模式, 生物样品中高含量有机质与强氧化剂反应太迅速、太剧烈, 释放大热量和气体, 容易造成压力报警而发生危险; 而选择表 2 中的缓慢程序升温升压消解模式效果要比直接固定高温高压模式好, 在保证操作安全性

表 2 微波消解仪实验程序

Table 2 Experimental procedure of microwave digester

步骤	升温速率/ (℃ · min ⁻¹)	温度/℃	保温时 间/min	压力/ atm	发射功 率/W
1	15	100	15	20	1500
2	10	140	25	30	1500
3	5	180	10	40	1500

的同时, 消解后的溶液底部无固体残渣且呈清亮状态。

2.4 消解试剂及用量的选择

目前, 微波消解的常用消解试剂主要有硝酸、硫酸、氢氟酸—硝酸混合、王水、逆王水等, 这些都是氧化性试剂, 在实践中往往加入少量双氧水(过氧化氢)混合, 大大提高了消解试剂的强氧化性。本文比较这几种消解试剂与双氧水混合后对生物样品的消解效果, 试验结果表明, 逆王水与双氧水混合试剂的消解能力最强, 消解后的溶液底部无固体残渣且呈清亮状态, 而其余 4 种消解试剂消解后的溶液或多或少有点残渣或悬浮物存在。通过进一步实验比较了逆王水与双氧水的用量对实验结果的影响, 由于双氧水主要是作为辅助试剂的存在, 只需要加入少量即可, 本文统一加入 1 mL 双氧水, 选择国家一级生物成分标准物质 GBW07605(茶叶)为研究对象, 在其他条件不变情况下, 考察了 2、4、6、10、15、18 mL 逆王水与 1 mL 双氧水混合等 6 种用量的混合消解试剂对测定结果的影响, 结果表明, 试剂用量过少时, 消解后的溶液有固体残渣悬浮物, 说明样品未完全分解, 元素测定结果都偏低, 且仪器测定时也容易堵塞雾化器通道; 而 10、15、18 mL 逆王水分别与 1 mL 双氧水混合对样品进行消解后的各元素测定结果趋于稳定, 均与标准值吻合, 说明样品已分解完全, 且溶液呈透明清亮状态, 但从环保及分析成本角度考虑, 选择 10 mL 逆王水和 1 mL 双氧水的混合消解试剂为宜。

2.5 基体效应干扰校正

生物样品组成复杂, 基体干扰较大, 除了在仪器测定之前确保仪器达到稳健状态是减少基体效应干扰的一方面因素之外, 还可以通过稀释法以及基体匹配法校正基体效应干扰问题。稀释法主要是考虑溶液中盐分(可溶性固体)过高对待测元素造成基体效应(即共存组分对待测组分信号抑制或增强)干扰而采取的一种常用方法, 即通过稀释有效降低溶液中的盐分, 但是稀释太大也会使得灵敏度无法满足仪器测定要求, 同时测定误差也较大。试验结果表明, 本文选定方法总稀释倍数(总稀释倍数=定容体积/称样量)为 100 时, 各元素灵敏度能够满足

要求,且元素测定结果较好。

基体匹配法是指用来建立校准曲线的校准系列溶液与样品溶液的主成分浓度和介质浓度尽可能匹配的方法,由于主成分相似,其对分析元素的非光谱干扰相似,用匹配的方法就可以扣除基体或主成分的非光谱干扰。因此,本文选择与样品基体相类似的国家一级生物成分标准物质作为校准系列可以消除基体效应干扰的影响,同时也保证了结果的稳定性和准确性。

2.6 方法技术指标评价

2.6.1 校准曲线的建立

本文研究的是对生物样品中 12 种元素进行同时测定,如果采用购买的多元素或单元素标准储备液配制校准系列,由于不同元素密度、黏度和表面张力等物理性质和电离、水解等化学性质不同,且元素

在溶液中的保存介质及稳定形式也都不一样,将多种元素都配制在同一校准系列溶液中非常不方便,且生物样品中许多元素含量都较低,这势必会将标准储备液进行多次稀释,造成较大系统误差,同时购买的标准溶液基体与生物试样基体不一致也会造成基体效应干扰的影响。为了避免此类情况的影响,本文对现存颁布的国家一级生物成分标准物质进行查找研究,兼顾定值元素种类及各元素含量,选择以空白样品为零点,以 4 种具有一定浓度梯度的国家一级生物成分标准物质(GBW10014、GBW10023、GBW07604 和 GBW07602)作为浓度点,共 5 个点作为校准系列,在优化的仪器工作条件下,按实验方法对校准系列溶液进行测定,以待测元素浓度 x 与发射光谱信号强度值 y 的线性关系绘制校准曲线。标准物质各元素含量及校准曲线方程见表 3。

表 3 标准物质各元素含量及校准曲线方程
Table 3 Contents of elements in reference materials and calibration curve equation

元素	标准物质含量/ 10^{-6}				校准曲线方程	线性相关系数 r
	GBW10014	GBW10023	GBW07604	GBW07602		
Al	166	4900	1040	2140	$y = 34.19x + 5.49$	0.9997
Fe	98	1450	274	1020	$y = 419.96x + 0.81$	0.9998
Mg	2410	4000	6500	2870	$y = 439.13x + 153.11$	0.9996
Ca	700	1530	18100	22200	$y = 41846.75x + 1526.05$	0.9997
Na	10900	15500	200	11000	$y = 1900.91x + 3174.82$	0.9998
K	15500	33600	13800	8500	$y = 342.86x - 11.92$	0.9997
Mn	18.7	68.0	45.0	58.0	$y = 65343.68x + 16.20$	0.9999
P	4600	5850	1680	830	$y = 182.06x + 1.42$	0.9998
Ti	9.0	92.0	20.4	95.0	$y = 1605.31x + 0.51$	0.9995
Ba	12.0	10.4	26.0	19.0	$y = 28015.95x + 122.45$	0.9997
Sr	48	24	154	345	$y = 38969.35x + 0.57$	1.0000
Zn	26.0	28.0	37.0	20.6	$y = 14972.49x + 39.51$	0.9997

2.6.2 方法精密度及检出限

选择 4 种国家一级生物成分标准物质(GBW07603、GBW07605、GBW10015、GBW10020) 按按 1.3 小节的实验方法平行做 12 份,计算其含量平均值(\bar{X})及相对标准偏差(RSD),进行方法精密

度实验;另外,附做 12 份空白样品,计算其标准偏差(σ_0),以 $3\sigma_0$ 对应的含量作为该方法的检出限。精密度及检出限结果见表 4。从表 4 看出:各元素的 RSD 为 1.41%~5.13%,精密度较好,检出限为 $(0.04\sim4.93)\times10^{-6}$,能够满足生物样品分析要求。

表 4 方法精密度及检出限
Table 4 Precision tests and detection limit of the method

元素	GBW07603		GBW07605		GBW10015		GBW10020		检出限/ 10^{-6}
	$\bar{X}/10^{-6}$	RSD/%	$\bar{X}/10^{-6}$	RSD/%	$\bar{X}/10^{-6}$	RSD/%	$\bar{X}/10^{-6}$	RSD/%	
Al	2024	4.05	3026	4.69	620.67	2.10	1143	3.62	4.93
Fe	1047	5.13	261.39	2.60	542.42	2.39	463.50	4.20	4.26
Mg	4790	2.44	1734	3.52	5513	2.67	2322	2.80	2.48
Ca	16823	2.24	4248	2.48	6626	2.46	42073	1.41	1.25
Na	19605	1.77	44.02	4.24	15330	2.63	128.03	3.70	1.69
K	9252	2.29	16557	2.40	24666	2.46	7617	2.50	3.55
Mn	61.58	4.54	1252	3.50	42.70	3.99	30.12	4.25	0.14
P	1027	4.80	2817	3.44	3521	3.20	1261	4.69	1.02
Ti	94.67	3.14	24.76	4.29	29.77	2.91	39.03	3.45	0.37
Ba	19.37	5.07	57.65	2.64	8.91	3.51	99.65	2.53	0.11
Sr	243.77	2.16	15.19	3.56	87.39	3.07	169.14	2.84	0.08
Zn	54.73	3.94	26.59	4.34	34.73	2.44	18.82	3.40	0.04

2.6.3 方法准确度

选择校准系列之外的 6 种国家一级地球化学标准物质 (GBW07603、GBW07605、GBW10015、GBW10020、GBW10047、GBW10049) 平行做双份,以双份的平均值为测定结果,与标准物质认定值进行

对比,计算其相对误差 (RE),从而验证方法的准确度,结果见表 5。从表 5 看出:各元素测定值与认定值的相对误差均在±10%以内,与标准值相吻合,准确度较好,能够满足生物样品分析要求。

表 5 方法准确度
Table 5 Accuracy tests of the method

元素	项目	GBW07603	GBW07605	GBW10015	GBW10020	GBW10047	GBW10049
Al	认定值/ 10^{-6}	2000	3000	610	1150	460	3000
	平均值/ 10^{-6}	2105	3115	614.55	1179	456.85	3125
	RE/%	5.25	3.83	0.75	2.52	-0.68	4.17
Fe	认定值/ 10^{-6}	1070	264	540	480	148	1010
	平均值/ 10^{-6}	1054	265.99	548.57	473.69	145.69	1076
	RE/%	-1.50	0.75	1.59	-1.31	-1.56	6.53
Mg	认定值/ 10^{-6}	4800	1700	5520	2340	910	2700
	平均值/ 10^{-6}	4769	1678	5565	2285	904.25	2645
	RE/%	-0.65	-1.29	0.82	-2.35	-0.63	-2.04
Ca	认定值/ 10^{-6}	16800	4300	6600	42000	2550	22800
	平均值/ 10^{-6}	17012	4218	6575	41695	2538	22514
	RE/%	1.26	-1.91	-0.38	-0.73	-0.47	-1.25
Na	认定值/ 10^{-6}	19600	44	15000	130	6500	300
	平均值/ 10^{-6}	19328	43.66	14892	128.54	6472	281.65
	RE/%	-1.39	-0.77	-0.72	-1.12	-0.43	-6.12
K	认定值/ 10^{-6}	9200	16600	24900	7700	10800	21000
	平均值/ 10^{-6}	9345	16799	24885	7633	10722	20069
	RE/%	1.58	1.20	-0.06	-0.87	-0.72	-4.43
Mn	认定值/ 10^{-6}	61	1240	41	30.5	12.1	173
	平均值/ 10^{-6}	63.25	1295	40.93	31.68	12.65	175.68
	RE/%	3.69	4.44	-0.17	3.87	4.55	1.55
P	认定值/ 10^{-6}	1000	2840	3600	1250	2300	3600
	平均值/ 10^{-6}	1046	2788	3622	1247	2324	3544
	RE/%	4.60	-1.83	0.61	-0.24	1.04	-1.56
Ti	认定值/ 10^{-6}	95	24	28	38	12	62
	平均值/ 10^{-6}	93.52	22.58	27.55	40.25	11.68	63.85
	RE/%	-1.56	-5.92	-1.61	5.92	-2.67	2.98
Ba	认定值/ 10^{-6}	18	58	9	98	24	36
	平均值/ 10^{-6}	17.44	56.98	9.28	99.63	23.54	34.44
	RE/%	-3.11	-1.76	3.11	1.66	-1.92	-4.33
Sr	认定值/ 10^{-6}	246	15.2	87	170	22	74
	平均值/ 10^{-6}	248.69	16.05	84.69	168.57	22.98	73.22
	RE/%	1.09	5.59	-2.66	-0.84	4.45	-1.05
Zn	认定值/ 10^{-6}	55	26.3	35.3	18	11.2	25
	平均值/ 10^{-6}	53.39	26.58	33.67	17.62	10.86	23.96
	RE/%	-2.93	1.06	-4.62	-2.11	-3.04	-4.16

3 结论

本文针对生物样品有机质含量高且常规前处理方法难以分解的特殊性,通过采用微波消解对样品进行前处理,选择以 10 mL 逆王水和 1 mL 双氧水的混合试剂作为消解试剂,并选择合适的微波消解仪实验程序,能保证样品分解完全;选择与样品基体相类似的标准物质作为校准系列,并选定方法总稀释

倍数为 100 时,消除了基体效应干扰的影响,在优化的实验前处理及仪器工作条件下,建立了微波消解—电感耦合等离子体发射光谱同时测定生物样品中 12 种元素的分析方法。

本方法具有快速溶样、减少样品量和试剂量、空白值低、自动化操作、降低分析成本、提高工作效率和防止易挥发元素挥发损失等优点,且方法检出限低,精密度和准确度较好,特别适合大批量生物样品的多元素同时分析,对生态地球化学调查研究具有

重要的意义。

参考文献 (References):

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析: 第四版第四分册 [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 878-879, 942-943.
The Editorial Committee of *Rock and Mineral Analysis*. *Rock and mineral analysis: The fourth edition: Vol. IV* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 878-879, 942-943.
- [2] 于兆水, 陈海杰, 张雪梅, 等. 微波消解—高分辨电感耦合等离子体质谱测定生物样品中 55 种元素 [J]. 物探化探计算技术, 2014, 36(6): 757-762.
Yu Z S, Chen H J, Zhang X M, et al. Determination of 55 kinds of elements in biological sample using high resolution ICP-MS with microwave digestion [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2014, 36(6): 757-762.
- [3] 张勤, 李国会, 樊守忠, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素 [J]. 分析试验室, 2008, 27(11): 51-57.
Zhang Q, Li G H, Fan S Z, et al. Study on determination of 42 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(11): 51-57.
- [4] 肖细炼, 李小丹, 刘金, 等. 粉末压片—波长色散 X 射线荧光光谱法测定地球化学样品中氯的方法研究 [J]. 华南地质, 2021, 37(3): 361-367.
Xiao X L, Li X D, Liu J, et al. The method study on determination of chlorine in geochemical samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder [J]. *South China Geology*, 2021, 37(3): 361-367.
- [5] 冯永明, 邢应香, 刘洪青, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 34-39.
Feng Y M, Xing Y X, Liu H Q, et al. Determination of trace selenium in biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 34-39.
- [6] 杨俊衡. 微波消解试样—原子荧光光谱法测定土壤中硒碲 [J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(3): 240-242.
Yang J H. Microwave-assisted sample digestion AFS determination of Se and Te in soil [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2008, 44(3): 240-242.
- [7] 张维宇, 张土秀, 倪天增, 等. 程序控温石墨消解—原子荧光光谱法测定土壤中的硒 [J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 36-39.
Zhang W Y, Zhang T X, Ni T Z, et al. Determination of total selenium in soil by atomic fluorescence spectrometry with program temperature-controlled graphite digestion [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2011, 1(4): 36-39.
- [8] 张霖琳, 邢小茹, 吴国平, 等. 微波消解—ICP-MS 测定人体血浆中 30 种痕量元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(4): 1115-1118.
Zhang L L, Xing X R, Wu G P, et al. Determination of thirty trace elements in human plasma by microwave digestion-ICP-MS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(4): 1115-1118.
- [9] 田宝珍, 曹福苍, 雷鹏举, 等. 微波消解制样技术用于生物样品微量分析的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(3): 15-20.
Tian B Z, Cao F C, Lei P J, et al. Dissolution of biological samples by microwave digestion for the determination of trace elements [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2000, 26(3): 15-20.
- [10] 杨萌, 魏星, 张璇, 等. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定细胞中镉的研究 [J]. 分析科学学报, 2022, 38(1): 6-10.
Yang M, Wei X, Zhang X, et al. Direct determination of cadmium in cells by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2022, 38(1): 6-10.
- [11] 高明飞. 石墨炉原子吸收光谱法测定石脑油中砷 [J]. 理化检验: 化学分册, 2020, 56(6): 726-729.
Gao M F. Determination of arsenic in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2020, 56(6): 726-729.
- [12] Reboucas M, Ferreira S, Debarrosneto B, et al. Behaviour of chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum products [J]. *Talanta*, 2005, 67(1): 195-204.
- [13] 陈海杰, 马娜, 薄玮, 等. 土壤和水系沉积物中硒的价态分析方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 871-874.
Chen H J, Ma N, Bo W, et al. Research on the valence state analysis method of selenium in soil and stream sediment [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 871-874.
- [14] 陈海杰, 马娜, 陈卫明, 等. 抑制植物样品消解过程中硒挥发的方法 [J]. 分析化学, 2020, 48(9): 1268-1272.
Chen H J, Ma N, Chen W M, et al. A method for suppressing volatile loss of selenium in digestion of plant samples [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(9): 1268-1272.
- [15] 陈海杰, 马娜, 白金峰, 等. 基于外供氢气—氢化物—原子荧光光谱法测定地球化学样品中硒的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2896-2900.
Chen H J, Ma N, Bai J F, et al. Study on determination of Se in geochemical samples by external supply H₂-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(9): 2896-2900.
- [16] 肖细炼, 朱园园, 陈燕波, 等. 交流电弧—光电直读发射光谱法测定岩石矿物样品中高含量锡 [J]. 理化检验: 化学分析, 2021, 57(3): 241-246.
Xiao X L, Zhu Y Y, Chen Y B, et al. Determination of high content of tin in rock and mineral samples by alternating current arc-optoelectronic direct reading emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2021, 57(3): 241-246.
- [17] 肖细炼, 王亚夫, 张春林, 等. 交流电弧—光电直读发射光谱同时测定碳酸盐矿物中银硼锡的方法研究 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 699-708.
Xiao X L, Wang Y F, Zhang C L, et al. Simultaneous determination of silver, boron and tin in carbonate minerals by alternating current-arc optoelectronic direct reading-emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 699-708.
- [18] 肖细炼, 王亚夫, 陈燕波, 等. 交流电弧光电直读发射光谱法测

定地球化学样品中银硼锡[J]. 冶金分析, 2018, 38(7): 27-32.

Xiao X L, Wang Y F, Chen Y B, et al. Determination of silver, boron and tin in geochemical by alternating current arc optoelectronic direct reading emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7): 27-32.

[19] Ralf M, Jürgen H, Heike T, et al. Multielement trace determination in SiC powders: Assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICP OES and DC arc OES[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 383: 1060-1074.

[20] 刘宏伟, 符靓. 微波等离子体原子发射光谱测定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的金属杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(10): 3021-3025.

Liu H W, Fu L. Analysis of metal impurity elements in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ through microwave plasma atomic emission spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(10): 3021-3025.

[21] 胡璇, 李跃平, 石磊. 基体匹配法和内标法—电感耦合等离子体原子发射光谱测定铸造锌合金中高含量铝和铜光谱[J]. 冶金分析, 2014, 34(4): 17-20.

Hu X, Li Y P, Shi L. Comparison on the spectral interference correction in the determination of high content aluminum and copper in casting zinc alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with matrix matching method and internal standard method[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(4): 17-20.

[22] 肖凡, 张宁, 姜云军, 等. 密闭酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地球化学调查样品中硼[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 50-54.

Xiao F, Zhang N, Jiang Y J, et al. Determination of boron in geochemical survey sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after acid dissolution in closed system[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(6): 50-54.

[23] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 四酸敞口溶解—电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的硫[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 152-158.

Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of sulfur in soil by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with four acids open dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 152-158.

[24] 王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 等. 碱熔—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海洋沉积物中铝铁锰钛[J]. 冶金分析, 2012, 41(3): 68-74.

Wang J H, Li Z H, Yang F, et al. Determination of aluminum, iron, manganese, titanium in marine sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with alkali fusion[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 41(3): 68-74.

[25] 刘海明, 武明丽, 成景特. 酸溶分解—电感耦合等离子体质谱内标法测定地质样品中的痕量银[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 444-450.

Liu H M, Wu M L, Cheng J T. Determination of trace silver in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with acid decomposition and internal standard calibration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 444-450.

[26] 史瑞新, 赵艳萍, 管鹏, 等. 超声提取—单颗粒电感耦合等离子体质谱法测定牙膏中纳米银颗粒[J]. 分析化学, 2020, 48(4): 523-529.

Shi R X, Zhao Y P, Guan P, et al. Determination of silver nanoparticles in toothpaste by single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry with ultrasonic extraction[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(4): 523-529.

[27] 朱兆洲, 杨鑫鑫, 李军, 等. 固相萃取—电感耦合等离子体质谱法测定地表高盐水体中的痕量稀土元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(6): 1862-1866.

Zhu Z Z, Yang X X, Li J, et al. Determination of rare earth elements in high-salt water by ICP-MS after pre-concentration using a chelating resin[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(6): 1862-1866.

[28] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析: 第四版第一分册[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 471-473.

The Editorial Committee of *Rock and Mineral Analysis*. Rock and mineral analysis: The fourth edition: Vol. I [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 471-473.

Simultaneous determination of 12 elements in biological samples using microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

XIAO Xi-Lian^{1,2}, LIU Jie³, WEI Li¹, CHEN Yan-Bo¹, YANG Xiao-Li^{1,2}, YANG Hong-Mei^{1,2}

(1. Wuhan Geological Survey Center, China Geological Survey (Central South China Innovation Center for Geosciences), Wuhan 430205, China; 2. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, China Geological Survey, Wuhan 430205, China; 3. Changsha General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Changsha 410699, China)

Abstract: Given the particularity of biological samples, this study employed microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) for the simultaneous determination of 12 elements in biological samples, including aluminum (Al), ferrum (Fe), magnesium (Mg), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K), manganese (Mn), phosphorus (P), titanium (Ti), barium (Ba), strontium (Sr), and zinc (Zn). By optimizing the pretreatment conditions of microwave digestion samples, this study selected the mixed reagent of reverse aqua regia (10 mL) and hydrogen peroxide (1 mL) as the digestion reagent, and an appropriate experimental procedure for the microwave digestion system to ensure complete decomposition of samples. Moreover, this study selected the optimal plasma excitation conditions, analytical spectral lines of elements, and background subtraction position to en-

sure high determination sensitivity of elements and interference-free spectral lines. This study plotted the calibration curve with the national primary reference materials for biological components as the calibration series, making the calibration series consistent with the sample matrix as much as possible. The simultaneous determination method had a total dilution multiple of 100, eliminating the interference of the matrix effect. The results show that this method had a detection limit of $(0.04\sim4.93)\times10^{-6}$ and a relative standard deviation (RSD) of 1.41%~5.13%, showing high precision. As verified by the national primary reference materials, this method had a relative error (RE) within $\pm10\%$ and determined values consistent with standard values. Therefore, this method is accurate and reliable, meeting the analysis requirements of biological samples.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; biological sample; matrix effect; calibration curve

(本文编辑:蒋实)