

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024042306

熊满艳, 王美娥, 王巧环, 等. $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解体系对植物中磷和钾元素的快速定量分析[J]. 环境化学, 2024, 43(8): 2803-2810.
XIONG Manyan, WANG Mei'e, WANG Qiaohuan, et al. Rapid quantification analysis of plant phosphorus and potassium using $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion system[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (8): 2803-2810.

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解体系对植物中磷和钾元素的快速定量分析*

熊满艳 王美娥** 王巧环 宋祥梅

(中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 为研究不同酸溶消解体系对植物样品中磷、钾测定的影响, 分别采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 和王水- H_2O_2 等 4 种酸体系对灌木枝叶标准物质 (GBW07603) 进行酸溶消解处理, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定其中磷、钾的含量, 筛选最优的酸溶消解体系. 结果表明, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法对植物样品消解彻底且消解后溶液澄清, 测定结果的准确度和精密度最高, 安全性好, 是最佳消解体系. 加酸量 $\pm 10\%$ 对 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法测定磷、钾元素含量结果没有显著影响, 但消解温度对其影响较大, 最适消解温度为 $150\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$. 在最优条件下, 磷的检出限和测定限分别为 $0.004\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.018\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 钾的检出限和测定限分别为 $0.06\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.25\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 对 8 种不同植物标准物质中磷和钾测定值均在标准值范围内, 且相对标准偏差和相对误差都小于 $\pm 5\%$; 对 4 种不同植物标准物质的加标回收率在 $91\%\text{--}106\%$ 之间. 因此, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解结合 ICP-OES 测定方法能满足不同植物的测定要求, 可用于大批量样品的快速检测分析.

关键词 电热板消解法, 酸溶消解体系, 磷, 钾, ICP-OES.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Rapid quantification analysis of plant phosphorus and potassium using $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion system

XIONG Manyan WANG Mei'e** WANG Qiaohuan SONG Xiangmei

(State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract To study effects of different acid digestion systems on plant phosphorus and potassium determination, four acid systems, including $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ and aqua regia- H_2O_2 , were selected to digest certified reference materials of shrub branches and leaves (GBW07603). Phosphorus and potassium in digested extracts were determined using an inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES) by which the optimal acid digestion system was consequently chosen based on accuracy and precision. It was observed that $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system digested plant samples completely and the digested extracts were clear. Results of ICP-OES analysis showed the highest accuracy and precision. With the safety property of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, it could be concluded that it is optimal. The difference in concentrations of phosphorus and potassium determined between treatments with acid addition ranged $\pm 10\%$ was insignificant. However, the digestion temperature had significant impact on the determined concentrations. The optimal digestion

2024 年 4 月 23 日收稿(Received: April 23, 2024).

* 国家重点研发计划项目 (2021YFC1809103) 资助.

Supported by National Key Research and Development Program of China (2021YFC1809103).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: mewang@rcees.ac.cn

temperature was 150—180 °C. Under optimal digestion conditions, the detection and determination limits of phosphorus were 0.004 g·kg⁻¹ and 0.018 g·kg⁻¹, respectively, while 0.06 g·kg⁻¹ and 0.25 g·kg⁻¹ for potassium, respectively. Determination values for 8 various plant reference materials were all within the standard range, with relative bias and errors less than ±5%. The recovery values of added standards for 4 various plant reference materials ranged 91%—106%. Therefore, HNO₃-H₂O₂ combining with ICP-OES determination can satisfy the analysis of phosphorus and potassium in various plants and fits for quick quantification of samples with large quantities.

Keywords electrothermal plate decomposition method, acid decomposition system, phosphorus, potassium, ICP-OES.

磷和钾是植物生长需要量最大且最重要的矿质元素^[1-3]. 其中, 磷是核酸、磷脂和磷酸糖等生物大分子的重要构成元素^[2,4], 影响植物体内糖和淀粉的生成和转运、生物固氮以及根系发育等^[5-6], 在促进植物生长、参与籽粒形成和成熟等过程中发挥着至关重要的作用^[2]. 钾在植株体内物质的合成与转运、光合作用^[2]、气孔调节、细胞扩展等过程中起着至关重要的作用^[7-8]. 但是, 如果植物中的磷和钾过量不仅会使叶片黄化, 还会影响其生长. 因此, 及时有效地监测植物体内的磷、钾水平对指导磷肥和钾肥的合理施用至关重要^[9-10]. 构建植物组织中磷、钾元素的精准含量测定方法是实现对磷和钾水平科学调控的前提. 目前, 常用于植物体内总磷测定的方法有钒钼黄吸光光度法、钼锑抗吸光光度法^[5]等化学测定法; 植物体内钾的常用测定方法有火焰原子吸收分光光度法^[11-13]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[14-15]等.

分光光度法应用较为广泛, 但是存在显色时间长^[16]和检测灵敏度低的不足^[17]; 火焰原子吸收光度法测定过程需要使用多种试剂, 操作繁琐耗时且灵敏度有限^[18]. 相较而言, ICP-OES 法具有检测限低、灵敏度高和线性范围广的优点, 且可实现多元素同时测定^[18]. 因此, ICP-OES 法在水质^[19]、土壤^[20]、植物^[15]、食品^[21]的总磷、钾测定中得到广泛应用. 同时, 植物样品的前处理方法, 尤其是不同的消解方法和消解体系, 不仅在操作难度和消解效果上存在显著差异, 更会直接影响结果的准确性和重复性^[13]. 密闭消解、微波消解和酸溶消解等^[22-23]前处理方法常用于植物样品中磷和钾元素测定的前处理, 与之相比, 酸溶消解具有处理步骤简单、消解时间短的优点, 是当下最有效的前处理方法. 植物中磷、钾的测定主要参考 NY/T 2017—2011 标准方法, 即先采用 H₂SO₄-H₂O₂ 消解样品, 然后采用火焰原子吸收光度法进行定量测定^[24]. 采用 H₂SO₄-H₂O₂ 法消解样品过程中, 往往需要分 3—5 次滴加 H₂O₂ 才能将样品完全消解, 不但操作耗时长, 而且反应过程剧烈, 会产生刺鼻气味, 具有潜在的职业危害^[24]; 消煮炉处理样品数量有限, 消解管笨重, 不利于大批量样品消解^[24-25]. 因此, 合理选择用于样品消解的酸组合是寻找可靠分析方法的重要途径^[13]. 迄今为止, 已经有使用 H₂SO₄、盐酸、HNO₃ 等单一或与其他试剂如酸、过氧化氢等组合消解^[13]体系的报道, 但这些方法的效果差异尚不清楚.

本论文比较了电热板消解过程中常用的 H₂SO₄-H₂O₂、HNO₃-HClO₄、HNO₃-H₂O₂、王水-H₂O₂ 等 4 种酸溶解体系对植物标准样品中磷、钾测定的影响, 优化得到了最优消解方法, 并进一步优化了加酸量和消解温度的影响. 结果表明, HNO₃-H₂O₂ 是最优的消解体系, 结合 ICP-OES 测定方法, 能够满足植物样品中磷、钾元素定量测定的要求, 操作简单, 耗时较短.

1 实验部分(Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(Prodigy 7, Leeman, 美国), 电热板(滨海正红塑料仪器厂, 中国), Milli-Q 超纯水处理系统(MILLIPORE, 美国), 电子天平(梅特勒-托利多, 美国), 聚四氟乙烯坩埚(50 mL). H₂SO₄、HNO₃、盐酸、HClO₄、H₂O₂, 均为优级纯, 购自国药集团化工有限公司; 磷标准溶液(1000 mg·L⁻¹)、钾标准溶液(1000 mg·L⁻¹), 购自北京坛墨质检科技有限公司; 灌木枝叶标准物质(GBW07603)、茶叶标准物质 GBW10016(GSB-7)、芹菜标准物质 GBW10048(GSB-26)、大葱标准物

质 GBW10049(GSB-27)、黄豆标准物质 GBW10013(GSB-4)、圆白菜标准物质 GBW10014a(GSB-5a)、黄瓜标准物质(GBW10194)、小麦标准物质 GBW100011a(GSB-2a)、菠菜标准物质 GBW10015a(GSB-6a), 均购自中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所.

1.2 仪器工作参数

采用 Prodigy 7 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 设备配备了 CID 检测器, 波长范围设定为 165—1100 nm. ICP-OES 的工作参数如下: 泵速 35 r·min⁻¹, 雾化气流 34 psi, 辅助气流量 0.4 L·min⁻¹, 冷却气流量 19.0 L·min⁻¹, 射频功率 1.1 kW, 观测方式选择垂直观测, 积分时间设为 25 s.

1.3 实验方法

1.3.1 H₂SO₄-H₂O₂ 消解法

称取 0.1000 g 样品放入聚四氟乙烯坩埚内, 按照 NY/T 2017—2011 的方法进行样品前处理, 并制备空白对照样品^[5].

1.3.2 HNO₃-HClO₄ 消解法

称取 0.1000 g 样品, 转移至聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5.0 mL HNO₃, 然后再加入 1.0 mL HClO₄, 之后加盖放入电热板消解仪中, 设定温度 130 ℃, 当温度升到 130 ℃ 时, 保持 10 min, 打开坩埚盖, 升温到 200 ℃ 继续加热, 摇动坩埚, 蒸发至样品量为 2.0 mL 左右时, 样品开始冒白烟, 继续加热至不再冒白烟, 此时坩埚内消解液体积约为 0.5 mL, 此溶液为清亮无色, 无残渣. 用超纯水将消解液全部转移至 25 mL 容量瓶中, 摇匀后作为待测溶液.

1.3.3 HNO₃-H₂O₂ 消解法

称取 0.1000 g 样品, 转移至聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5.0 mL HNO₃, 然后再加入 2.0 mL H₂O₂, 加盖, 转移到电热板消解仪中, 设定温度 130 ℃, 当温度升到 130 ℃ 时, 保持 10 min, 打开坩埚盖, 升温到 200 ℃ 继续加热, 摇动坩埚, 直到坩埚内消解液体积约 0.5 mL, 此溶液为淡黄色, 无残渣, 用超纯水将消解液全部转移至 25 mL 容量瓶中, 摇匀后作为待测溶液.

1.3.4 王水-H₂O₂ 消解法

称取 0.1000 g 样品, 转移至聚四氟乙烯坩埚中, 依次加入 6.0 mL 王水(HCl:HNO₃ 3:1, V/V), 2.0 mL H₂O₂, 加盖放入电热板消解仪中, 设定温度 130 ℃, 当温度升到 130 ℃ 时, 继续在该温度下加热 10 min, 然后将温度调整至 200 ℃ 并继续加热 2 h; 加热完成后, 取下坩埚, 待其冷却后用超纯水将消解液全部转移至 25 mL 容量瓶中, 摇匀后作为待测溶液. 同法制备空白对照样品.

1.3.5 计算公式

元素含量按如下公式计算:

$$\omega = \frac{(C - C_0) \times V \times t_s}{m_F \times k \times 10^3}$$

式中, ω 为待测元素含量, 单位为 g·kg⁻¹; C 为根据标准曲线计算得到的待测液元素的浓度, 单位为 mg·L⁻¹; C_0 为从标准曲线获得的空白溶液元素的浓度, 单位为 mg·L⁻¹; V 为待测溶液定容后的体积, 取 25 mL; t_s 为分取倍数; k 为样品的水分换算成烘干样品的系数; m_F 为风干样品质量, 单位为 g.

1.4 统计分析

采用 Excel 2010 和 SPSS 25.0 进行数据正态性和方差齐性检验, 差异显著性用 One-way ANOVA (单因素方差分析) 检验, 利用 LSD, $P < 0.05$ (最小显著差数法) 进行多重比较, 采用 Origin 2021 绘制图表, 数据表示为平均值±标准差.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 4 种酸溶消解方法的对比实验

2.1.1 实验现象与分析

H₂SO₄-H₂O₂ 消解过程中, 200 ℃ 加热 8 h 后, 坩埚内液体仍剩余 4.0—5.0 mL, 继续加热后坩埚内液体消解至 2.0—3.0 mL 时, 溶液仍然呈褐色, 并伴有固体残渣, 说明消解不充分. 采用 HNO₃-

HClO₄ 消解, 130 ℃ 加盖消解 10 min, 开盖后将电热板温度逐渐升到 200 ℃, 继续加热消解 1 h, 待坩埚中白烟散尽, 坩埚内残留液体呈黏稠状, 继续加 3.0 mL HNO₃ 消解至 0.5—1.0 mL, 样品完全溶解, 消解液澄清. HNO₃-H₂O₂ 消解法, 在 130 ℃ 加盖消解 10 min 后, 打开盖逐渐将电热板温度升到 200 ℃ 加热消解, 此时坩埚内先冒黄烟, 再冒白烟, 继续消解约 30 min 后, 液体蒸至 0.5 mL 时, 标准植物样品完全溶解且溶液澄清, 颜色为淡黄色. 采用王水-H₂O₂ 消解法, 130 ℃ 加盖消解 30 min 后, 逐渐升温至 200 ℃, 继续消解 2 h, 溶液蒸至约 0.5 mL, 样品完全溶解, 溶液为淡黄色液体.

由上述实验现象可知, H₂SO₄-H₂O₂ 消解法总消解时长约为 8 h, 耗时长且仍有固体残渣存在, 消解不完全, 消解效果较差, 这可能与 H₂SO₄ 的沸点过高有关. 与 H₂SO₄ 相比, HClO₄ 的酸性和氧化性更强^[14]. 因此, 采用 HNO₃-HClO₄ 消解法, 植物样品完全消解仅需约 2.5 h, 且最终得到的消解液澄清透亮, 效果明显好于 H₂SO₄-H₂O₂ 消解法. 当采用 HNO₃-H₂O₂ 消解法, 消解所需时间更短, 仅 1.5 h 即可将植物样品完全消解, 得到的消解液为黄色澄清液体. 采用王水-H₂O₂ 的消解法, 操作过程中由于样品与王水-H₂O₂ 会发生剧烈反应, 容易出现溢出现象, 导致消解液损失, 从而会影响测定结果.

2.1.2 4 种酸消解方法的准确度和精密度分析

将酸溶消解处理后的标准植物样品(灌木枝叶)消解液用 ICP-OES 测定其中总磷、总钾的含量. 其中, 利用 H₂SO₄-H₂O₂ 消解法、HNO₃-HClO₄ 消解法、HNO₃-H₂O₂、王水-H₂O₂ 平行处理 6 次, 得到实验数据见表 1. 采用 H₂SO₄-H₂O₂ 对标准植物样品 GBW07603(灌木枝叶)进行前处理时, 不但消解时间过长, 且测得标准植物样品中磷、钾的含量均不在标准范围内. 采用 HNO₃-HClO₄ 时, 测得标准植物样品中的磷钾均在范围之内, 且消解时间较短. 采用 HNO₃-H₂O₂ 时, 测得标准植物样品中的磷钾均在范围内, 且快速准确, 适合批量检测. 采用王水-H₂O₂ 时, 测得标准植物样品中的磷、钾均偏低, 其原因可能是王水-H₂O₂ 消解不完全, 消解溶液与样品反应激烈, 溶液容易溢出, 导致样品的含量降低. 4 种酸溶消解方法的准确度和精密度见表 1.

表 1 4 种酸溶消解法前处理标准植物样品的测定准确度和精密度

Table 1 Accuracy and precision of phosphorus and potassium contents in standard plant samples after different acid digestion

元素 Element	标准值/(g·kg ⁻¹) Standard	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂		HNO ₃ -HClO ₄		HNO ₃ -H ₂ O ₂		王水-H ₂ O ₂ Aqua regia- H ₂ O ₂	
		测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/	测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/	测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/	测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/%
		Testing	%	Testing	%	Testing	%	Testing	
磷	1.0±0.04	0.74—0.89	7.6	0.87—0.93	3.0	0.97—1.02	2.3	0.69—0.72	2.6
钾	9.2±1.0	7.13—7.48	1.8	9.38—9.62	0.9	9.77—10.1	1.1	7.63—7.69	0.3

H₂SO₄-H₂O₂ 前处理法, 精密度(RSD 值在 1.8%—7.6%)不能满足 5.0% 以内的要求; HNO₃-HClO₄ 前处理法, 精密度(RSD 值在 0.9%—3.0%)满足 5.0% 以内的要求, 但总磷不在标准值范围内; HNO₃-H₂O₂ 前处理法精密度(RSD 值在 1.1%—2.3%)能满足 5.0% 以内的要求; 王水-H₂O₂ 前处理法, 精密度(RSD 值在 0.3%—2.6%)能满足 5% 以内的要求, 但磷、钾的含量测定结果不在标准值范围内. 可见, HNO₃-H₂O₂ 消解法用于标准植物样品消解时, 其准确度和精密度最高.

2.2 不同加酸量对测定结果的影响

为了分析酸加入量对植物样品中消解结果的影响, 在采用 HNO₃-H₂O₂ 消解法对标准植物样品(灌木枝叶)进行消解时, 将加酸量的变化范围设定为±10%, 即分别为 4.5、5.0、5.5 mL, 对应的 H₂O₂ 添加量分别为 1.8、2.0、2.2 mL, 每个实验设 6 个重复, 测得结果的准确度和精密度见表 2.

表 2 加酸量对 HNO₃-H₂O₂ 消解法的准确度和精密度的影响

Table 2 Effects of acid contents in HNO₃-H₂O₂ digesting on the accuracy and precision

元素 Element	标准值/(g·kg ⁻¹) Standard	4.5mLHNO ₃ +1.8mLH ₂ O ₂ (n=6)		5.0mLHNO ₃ +2.0mLH ₂ O ₂ (n=6)		5.5mLHNO ₃ +2.2mLH ₂ O ₂ (n=6)	
		测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/%	测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/%	测定值/(g·kg ⁻¹)	RSD/%
		Testing		Testing		Testing	
磷	1.0±0.04	0.97—1.02	1.7	0.98—1.01	1.1	0.96—0.98	1.3
钾	9.2±1.0	9.41—9.86	1.3	9.31—9.63	1.2	9.29—9.68	1.5

3 组不同加酸量前处理后, 磷和钾的测定值均在标准值范围内, 且 RSD 均在 5.0% 以内, 表明加酸量对 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法的测定结果没有显著影响, 这更便于样品前处理操作.

2.3 消解温度对测定结果的影响

选用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法处理植物样品(灌木枝叶), 根据 1.3.1 节的前处理方法, 设定消解温度分别为 130 ℃、150 ℃、180 ℃、200 ℃, 于电热板上消解 15 min, 各组结果的准确度和精密度见表 3. 结果显示, 消解温度对钾的测定结果影响不大, 在 130—200 ℃ 内, RSD 和 RE 均小于 5.0%. 相较而言, 消解温度对磷的含量测定结果影响较大, 当消解温度为 180 ℃ 时, 磷、钾的测定结果 RSD 均最低, 130 ℃ 时磷的测定结果 RSD 大于 5.0%; 130 ℃ 和 200 ℃ 时, 磷的测定结果 RE 均大于 5.0%. 为同时保证磷、钾的测定结果的精密度和准确度, 选择 150—180 ℃ 作为最佳消解温度.

表 3 不同消解温度对 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法测定磷和钾精密度和准确度的影响

Table 3 Effects of temperature in $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digesting on the accuracy and precision

元素 Element	标准值/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Standard	测定值/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Testing				RSD/%				RE/%			
		130 ℃	150 ℃	180 ℃	200 ℃	130 ℃	150 ℃	180 ℃	200 ℃	130 ℃	150 ℃	180 ℃	200 ℃
磷	1.0 ± 0.04	0.95	1.00	1.00	0.91	5.2	3.0	2.7	3.9	-5.1	-4.7	-1.4	-9.2
钾	9.2 ± 1.0	9.24	9.00	9.60	9.40	1.3	1.4	0.6	4.4	0.4	-1.9	-4.3	2.1

2.4 基体干扰的消除

植物样品成分复杂, 含有大量的 Na、Mg、Ca 等元素, 基体效应明显存在, 对待测元素的发射强度有明显的影 响, 使 P、K 谱线的背景增加, 影响测定结果的准确度. 本论文采用在标准中加入与样品含量相近的 Na、Mg、Ca 等基体(Na、Mg 加入量为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca 加入量为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 使其基体匹配, 消除其对测定的影响.

2.5 方法验证实验

2.5.1 磷标准曲线的绘制

吸取 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷标准溶液 10.00 mL 放入 100 mL 容量瓶中, 加入 2% 硝酸溶液, 即得 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷标准母液. 分别吸取 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷标准母液 0.00、0.25、0.50、2.50、5.00、10.00、25.00 mL 放入 50 mL 容量瓶中, 加入 2% 硝酸溶液, 获得 0.00、0.50、1.00、5.00、10.00、20.00、50.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷标准系列溶液. 用 $0.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液调节仪器零点, 然后分别由低到高测定磷的标准系列溶液, 以磷元素溶液的浓度为横坐标, 磷元素的响应值为纵坐标绘制标准曲线, 结果见图 1 中的左图. 结果显示: 磷的标准曲线在 0—50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好, 线性回归方程为 $y=4142.7x+361.42$, 相关系数 R^2 为 1.0000.

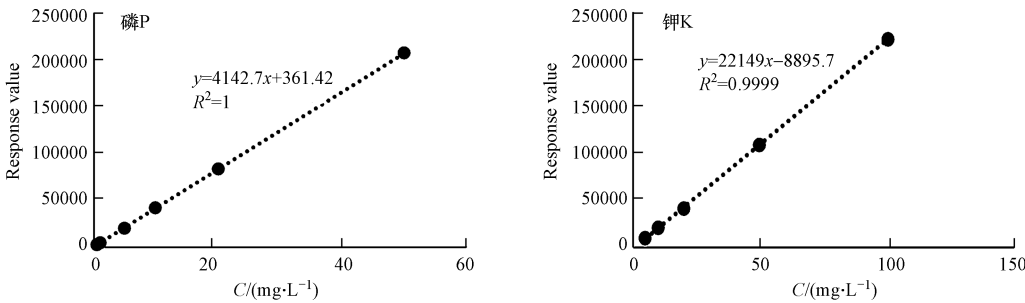


图 1 磷和钾的标准曲线

Fig.1 Standard curve of phosphorus and potassium

2.5.2 钾标准曲线的绘制

分别吸取 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 钾标准溶液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00 mL, 放入 50 mL 容量瓶中, 加入 2% 硝酸溶液, 获得 0.00、5.00、10.00、20.00、50.00、100.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 钾标准系列溶液. 用 $0.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钾溶液调节仪器零点, 然后分别由低到高测定钾的标准系列溶液, 以钾元素溶液的浓度为横坐标, 钾元素的响应值为纵坐标绘制标准曲线, 结果见图 1 中的右图. 结果显示, 钾标准曲线在 0—100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好, 线性回归方程为 $y=22149x-8895.7$, 相关系数 R^2 为 0.9999.

2.5.3 检出限与定量限

为了分析硝酸-过氧化氢消解对空白值测定的影响,确定全程序空白值是否存在显著性差异,以消除背景值对实际样品的干扰,方法检出限与所研究对象基体的分子结构复杂程度无关,与用酸种类因素可能有关.本文采用硝酸-过氧化氢前处理方法分别做 7 次试剂空白,方法检出限分别见表 4.

表 4 磷和钾的检出限与测定限 (n=7)
Table 4 Method detection limit for phosphorus and potassium (n=7)

元素 Element	编号 No.	测定值/(g·kg ⁻¹) Testing	平均值/(g·kg ⁻¹) Average	标准偏差(S) Standard deviation	T值 Value of T	检出限/(g·kg ⁻¹) Limit of Detection	测定限/(g·kg ⁻¹) Limit of Determination
磷 Phosphorus	1	0.006	0.008	0.001	3.143	0.004	0.018
	2	0.008					
	3	0.006					
	4	0.009					
	5	0.007					
	6	0.009					
	7	0.009					
钾 Potassium	1	0.263	0.264	0.020	3.143	0.06	0.25
	2	0.256					
	3	0.260					
	4	0.277					
	5	0.226					
	6	0.283					
	7	0.282					

在上述实验条件下,同时消解 7 份空白样品,以 3 倍标准偏差计算出磷、钾的方法检出限.测定结果显示,当称样量为 0.1000 g,定容体积为 25 mL 时,磷元素的检出限为 0.004 g·kg⁻¹,测定限为 0.018 g·kg⁻¹;钾元素的检出限为 0.06 g·kg⁻¹,测定限为 0.25 g·kg⁻¹.

2.5.4 精密度和准确度

分别选取茶叶 GBW10016(GSB-7),芹菜 GBW10048(GSB-26),大葱 GBW10049(GSB-27),黄豆 GBW10013(GSB-4),圆白菜 GBW10014a(GSB-5a),黄瓜(GBW10194),小麦 GBW10011a(GSB-2a)和菠菜 GBW10015a(GSB-6a)等 8 种成分分析标准物质,每种分别平行测定 6 次,利用标准值对方法的准确性进行了分析验证,并计算相对标准偏差(RSD)和相对误差,结果见表 5.

表 5 不同标准物质的精密度和准确度 (n=6)
Table 5 Precision and accuracy for different certified reference material (n=6)

样品名称 Sample name	磷 Phosphorus				钾 Potassium			
	标准值/(g·kg ⁻¹) Standard	测定值/(g·kg ⁻¹) Testing	RSD /%	相对误差/% RE	标准值/(g·kg ⁻¹) Standard	测定值/(g·kg ⁻¹) Testing	RSD /%	相对误差/% RE
GBW10016	4.5±0.3	4.38	2.4	-2.7	16.3±0.7	16.7	2.4	2.4
GBW10048	3.5±0.1	3.54	0.7	1.1	27.0±2.0	27.9	0.5	3.5
GBW10049	3.6±0.2	3.75	0.9	4.1	21.0±1.0	21.5	1.0	2.4
GBW10013	6.6±0.3	6.69	2.9	1.3	18.6±0.9	19.1	2.3	2.8
GBW10014a	3.4±0.2	3.42	1.0	0.7	14.9±0.4	15.4	1.0	3.2
GBW10194	7.6±0.2	7.53	0.8	-0.9	36.0±2.0	37.7	0.8	4.8
GBW10011a	1.8±0.1	1.75	0.8	-3.0	2.2±0.1	2.1	1.7	-3.1
GBW10015a	4.1±0.2	4.15	1.4	1.3	40.0±2.0	1.5	0.7	3.7

从表 5 可以看出磷的相对标准偏差 0.7%—2.9%, 钾的相对标准偏差在 0.5%—2.4%, 同时可以看出磷、钾的测定值与标准值相吻合, 相对误差(RE)均小于 $\pm 5.0\%$, 由此可见, 该方法的精密度和准确性高, 重复性好, 能满足不同种类植物的检测要求.

2.5.5 加标回收试验

选取灌木枝叶(GBW07603)、黄豆 GBW10013(GSB-4)、圆白菜 GBW10014a(GSB-5a)、小麦 GBW10011a(GSB-2a)4 个成分分析标准物质, 每个样品平行进行 6 次加标回收实验, 样品回收率实验结果见表 6.

表 6 加标回收试验结果 ($n=6$)

Table 6 Recovery test of the method ($n=6$)

样品名称 Sample name	测定元素 Element	测定值/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Testing	加标测定值/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Determination of spiked samples	标准加入量/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Spiked standard materials	加标回收率/% Recovery
GBW07603	磷	1.03	3.62	2.5	104
	钾	9.85	15.0	5.0	103
GBW10013	磷	6.69	9.02	2.5	93
	钾	19.1	24.2	5.0	102
GBW10014a	磷	3.42	5.78	2.5	94
	钾	15.4	20.7	5.0	106
GBW10011a	磷	1.75	4.02	2.5	91
	钾	2.13	7.44	5.0	106

由表 6 中的数据可以看出, 植物磷的测定用加标回收实验来控制, 加标回收率的测定均值在 91%—104% 之间, 植物钾的测定用加标回收率来控制, 加标回收率的测定均值在 103%—106% 之间, 说明加标回收率实验很准确.

3 结论(Conclusion)

分别采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 、王水- H_2O_2 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 等 4 种酸消解方法对植物样品(枝叶)进行电热板消解前处理, 比较了不同酸体系对植物标准样品中磷、钾元素测定结果的影响. 结果表明, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法总消解时间耗时长且消解效果较差, 可能与 H_2SO_4 的沸点过高有关; $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法, 消解时间仅需约 2.5 h 即可完全消解, 且消解液澄清, 但高氯酸是一种强酸, 属于易爆品, 操作风险高; 王水- H_2O_2 的消解过程中易发生剧烈反应, 导致溶液溢出影响测定结果; 而 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解法, 仅约 1.5 h 即可消解完全得到黄色的澄清液体, 用时最短, 易于操作, 相对安全, 是最佳的消解体系. 采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解方法进行前处理, 结合 IPC-OES 测定方法, 测得灌木枝叶标准植物样品中磷、钾的含量准确度和精密度满足相关标准要求.

优化了 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解前处理方法, 发现在加酸的操作过程中, 加酸量变化 $\pm 10\%$ 不会对测定结果产生显著影响, 但消解温度影响较大. 经过优化, 确定最优的消解流程为: 称取样品 0.1000 g 置聚四氟坩埚中, 依次加入 5.0 mL HNO_3 和 2.0 mL H_2O_2 , 加盖放置通风橱电热板上, 150—180 $^{\circ}\text{C}$ 消解 15 min, 取下盖子并继续蒸至约 1.0 mL. 采用优化后的方法对 8 种不同植物标准物质进行测定, 测定值均在标准范围内, 精密度和准确度也满足要求; 对 4 种不同植物标准物质进行加标回收实验, 磷和钾的回收率均值分别为在 91%—104% 和 103%—106%. 实验结果显示, 利用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解结合 IPC-OES 技术可以方便、安全地测定植物样品中的磷和钾含量. 测定结果具有满足要求的精密度、准确度以及回收率, 在推广应用方面具有良好的适用性.

参考文献 (References)

[1] HAO D L, LI X H, KONG W Y, et al. Phosphorylation regulation of nitrogen, phosphorus, and potassium uptake systems in plants[J]. The Crop Journal, 2023, 11(4): 1034-1047.

- [2] WANG Y J, JIN G, LI L Q, et al. NIR hyperspectral imaging coupled with chemometrics for nondestructive assessment of phosphorus and potassium contents in tea leaves[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 108: 103365.
- [3] MA J Y, CHEN T T, LIN J, et al. Functions of nitrogen, phosphorus and potassium in energy status and their influences on rice growth and development[J]. *Rice Science*, 2022, 29(2): 166-178.
- [4] 冀宏杰, 张怀志, 张维理, 等. 我国农田磷养分平衡研究进展 [J]. *中国生态农业学报*, 2015, 23(1): 1-8.
JI H J, ZHANG H Z, ZHANG W L, et al. Research progress on cropland phosphorus balance in China[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(1): 1-8 (in Chinese).
- [5] 中华人民共和国农业部. 植物中氮、磷、钾的测定: NY/T 2017—2011[S]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Determination of nitrogen, phosphorus and potassium in plants: NY/T 2017—2011[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2011 (in Chinese).
- [6] DIVITO G A, SADRAS V O. How do phosphorus, potassium and sulphur affect plant growth and biological nitrogen fixation in crop and pasture legumes? A meta-analysis[J]. *Field Crops Research*, 2014, 156: 161-171.
- [7] KHAN M H, MEGHVANSI M K, GUPTA R, et al. Elemental stoichiometry indicates predominant influence of potassium and phosphorus limitation on arbuscular mycorrhizal symbiosis in acidic soil at high altitude[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2015, 189: 105-112.
- [8] 何敏, 许秋月, 夏允, 等. 植物磷获取机制及其对全球变化的响应 [J]. *植物生态学报*, 2023, 47(3): 291-305.
HE M, XU Q Y, XIA Y, et al. Plant phosphorus acquisition mechanisms and their response to global climate changes[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2023, 47(3): 291-305 (in Chinese).
- [9] SIEDLISKA A, BARANOWSKI P, PASTUSZKA-WOŹNIAK J, et al. Identification of plant leaf phosphorus content at different growth stages based on hyperspectral reflectance[J]. *BMC Plant Biology*, 2021, 21(1): 28.
- [10] SUN G X, DING Y Q, WANG X C, et al. Nondestructive determination of nitrogen, phosphorus and potassium contents in greenhouse tomato plants based on multispectral three-dimensional imaging[J]. *Sensors*, 2019, 19(23): 5295.
- [11] de ABREU D B V, PICARD K, KLEIN M R S T, et al. Soaking to reduce potassium and phosphorus content of foods[J]. *Journal of Renal Nutrition*, 2023, 33(1): 165-171.
- [12] NISHANTH D, BISWAS D R. Kinetics of phosphorus and potassium release from rock phosphate and waste mica enriched compost and their effect on yield and nutrient uptake by wheat (*Triticum aestivum*) [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3342-3353.
- [13] UDDIN A H, KHALID R S, ALAAMA M, et al. Comparative study of three digestion methods for elemental analysis in traditional medicine products using atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2016, 7(1): 6.
- [14] 方艳玲, 方艳敏, 张波. 高氯酸在样品消解中的应用 [J]. *中国热带医学*, 2005, 5(9): 1913, 2018.
FANG Y L, FANG Y M, ZHANG B. Application of perchloric acid in the dissolving of samples[J]. *China Tropical Medicine*, 2005, 5(9): 1913, 2018 (in Chinese).
- [15] CHAVES E S, dos SANTOS E J, ARAUJO R G O, et al. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96(1): 71-76.
- [16] CAL E, GÜNERI P, KOSE T. Comparison of digital and spectrophotometric measurements of colour shade guides[J]. *Journal of Oral Rehabilitation*, 2006, 33(3): 221-228.
- [17] LI H B, XU X R, CHEN F. Comprehensive handbook of iodine[M]. New York: Academic Press, 2009.
- [18] WIECZOREK D, ŻYSZKA-HABERECHE B, KAFKA A, et al. Determination of phosphorus compounds in plant tissues: From colourimetry to advanced instrumental analytical chemistry[J]. *Plant Methods*, 2022, 18(1): 22.
- [19] 端爱玲, 王思远, 董艳红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定植物样品中的磷、硫 [J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 126-130.
DUAN A L, WANG S Y, DONG Y H, et al. Determination of phosphorus and sulfur in plants by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(6): 126-130 (in Chinese).
- [20] ZHENG Y K, FU W D, ZHU R C, et al. Determination of total phosphorus in soil and sludge by an effective headspace gas chromatographic method[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(70): 40961-40965.
- [21] GRANELL B, IZQUIERDO-LLOPART A, SAHUQUILLO À, et al. Characterization of musts, wines, and sparkling wines based on their elemental composition determined by ICP-OES and ICP-MS[J]. *Beverages*, 2022, 8(1): 3.
- [22] ISHAK I, ROSLI F D, MOHAMED J, et al. Comparison of digestion methods for the determination of trace elements and heavy metals in human hair and nails[J]. *The Malaysian Journal of Medical Sciences: MJMS*, 2015, 22(6): 11-20.
- [23] GAUDINO S, GALAS C, BELLI M, et al. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: A comparison of ICP-MS and INAA measurement results[J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2007, 12(2): 84-93.
- [24] 席乐, 陈忠毅, 李林凌. 电感耦合等离子体发射光谱法测定植物中磷和钾 [J]. *化学分析计量*, 2023, 32(6): 70-73.
XI L, CHEN Z Y, LI L L. Determination of phosphorus and potassium in plants by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2023, 32(6): 70-73 (in Chinese).
- [25] 潘乃寿, 潘明琨. 高氯酸在环境有机样品分解中的应用 [J]. *中国环境监测*, 1986, 2(1): 47-49.
PAN N S, PAN M K. Application of perchloric acid in decomposition of environmental organic samples[J]. *Environmental Monitoring In China*, 1986, 2(1): 47-49 (in Chinese).