

焙烧富集分离-分光光度法测定植物样品中氯含量

刘军, 余兴, 胡兰 (安徽省地质实验研究所, 安徽合肥 230001)

摘要 [目的] 测定植物样品中氯含量。[方法] 应用焙烧富集分离-分光光度法测定植物样品中氯含量。[结果] 在选定的试验条件下, 方法检出限为 $6.0 \mu\text{g/g}$, 方法相对标准偏差(RSD, $n=12$) 小于 6.00% 。对国家标准物质进行测定, 获得了较为满意的测定结果。[结论] 该方法简单快速, 测定结果稳定可靠, 适合大批量植物样品中氯含量的测定。

关键词 焙烧; 分光光度法; 植物样品; 氯

中图分类号 S184 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)12-0010-02

Determination of Chlorine Content in Plant Sample by Roasting Enrichment Separation-Spectrophotometric Method

LIU Jun, YU Xing, HU Lan (Anhui Institute of Geological Experiment, Hefei, Anhui 230001)

Abstract [Objective] To determine chlorine content in plant sample. [Method] A method for the determination of chlorine content in plant sample by roasting enrichment separation-spectrophotometric method was studied. [Result] Under the optimum conditions, the detection limit was found to be $6.0 \mu\text{g/g}$ and the relative standard deviation (RSD, $n=12$) was less than 6.00% . National standard substances were determined, and got a relatively satisfactory determination result. [Conclusion] The method is simple, rapid, stable and reliable, which is suitable for the determination of chlorine content in plant sample in bulk.

Key words Baking process; Spectrophotometry; Plant sample; Chlorine

氯是一种较特殊的矿质营养元素, 且是植物必需的一种微量元素。植物如果缺氯会生长不良, 严重时出现典型的病症; 氯过多则会抑制植物生长, 减少产量。目前应用于卤族元素的测定方法较多, 主要有离子色谱法^[1-6]和分光光度法^[7-14]。笔者采用焙烧富集分离-分光光度法测定植物样品中的氯含量, 该方法简便快速、准确度高。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 分光光度计(Lambda35); 氯标准工作液: $10.0 \mu\text{g/mL}$; 艾斯卡试剂: 称取 $300 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 和 200 g ZnO 在瓷碾磨中充分混匀后备用; 无水乙醇; 硝酸(4%, V:V): 取 40 mL 经加热冒烟并冷却后的硝酸, 加入 960 mL 水, 摇匀, 现用现配; 硫酸高铁铵($\rho[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 30 \text{ g/L}$): 称取 30.00 g 硫酸高铁铵溶于硝酸(25%, V:V)中, 用水稀释至 100 mL ; 硫氰酸汞($\rho(\text{HgSCN})_2 = 3 \text{ g/L}$): 称取 0.300 g 优级纯硫氰酸汞溶于 100 mL 无水乙醇中, 充分搅拌, 静置过夜后使用。

1.2 试样的分解 称取 $0.1000 \sim 0.5000 \text{ g}$ 样品置于预先加入 3 g 碳酸钠-氧化锌混合溶剂的 10 mL 瓷坩埚中, 拌匀, 再覆盖 1 g 混合溶剂后, 置于马弗炉中, 升温至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h , 继续升温至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 灰化 1 h 。待灰化完全后, 将温度升至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1 h 。取出冷却, 用 20 mL 热水提取, 加几滴无水乙醇煮沸, 冷却后移入 50 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 放置澄清待用。

量取 5.0 mL 澄清样品溶液置于预先加入 5.0 mL 样品的 25 mL 比色管中, 然后加入 5.0 mL 4% 的稀硝酸溶液赶出 CO_2 气体调节酸度, 再依次加入 1.5 mL 硫氰酸汞和 4.0 mL 硫酸高铁铵溶液, 稀释至刻度, 摇匀, 用 3 cm 比色皿, 于波长 460 nm 处测定其吸光度, 从标准曲线上计算样品氯含量。

1.3 标准曲线绘制 分别移取 $0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00,$

$5.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 16.00 \text{ mL}$ 氯标准溶液于预先加入 5 mL 样品空白的 25 mL 比色管中。以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制氯工作曲线。

2 结果与分析

2.1 焙烧方式和烧结温度 应用烧结法测定样品中微量元素的含量, 通常是将温度直接升至所需要的温度, 但植物样品的有机质含量较高, 若将温度直接升至高温进行焙烧, 有些样品会因升温速度快而喷溅出来, 而有些样品则直接燃烧起来, 这都会使氯含量的测定结果偏低。该研究选择程序升温的方式处理样品。

由表 1 可知, 样品中的氯在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 已完全分解, 温度过低分解不完全, 因此选择 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 作为烧结温度。即在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 除去样品中微量水分, 再将温度升至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 将样品灰化完全, 最后升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 。

表 1 不同温度下样品的氯含量

Table 1 Chloride content of samples under different temperatures

温度 Temperature// $^\circ\text{C}$	样品 Sample $\mu\text{g/g}$		
	GSB-1	GSB-2	GSB-5
700	124	298	2 985
750	303	665	5 139
800	416	871	6 251
氯标准值 Chloride standard value	400 ± 30	860 ± 30	$6\ 360 \pm 530$

2.2 试剂用量和放置时间 对各试剂用量及放置时间进行 4 因素 3 水平的正交试验, 结果见表 2。由表 2 可知, 对显色深度影响较大的是硫氰酸汞用量(A)与硫酸高铁铵用量(B), 而硝酸用量(C)与显色时间(D)对显色深度的影响较小。试剂中通常都会有微量的氯, 样品空白会随着试剂用量的增加而增加, 因此, 确定硫氰酸汞(3 g/L)的加入量为 2.0 mL , 硫酸高铁铵(300 g/L , 10% 硝酸)加入量为 5.0 mL , 硝酸(40%)加入量为 2.0 mL , 最短放置时间为 20 min 。

作者简介 刘军(1978—), 男, 安徽蒙城人, 工程师, 从事无机化学分析方面的研究。

收稿日期 2017-02-10

样品经碳酸钠-氧化锌混合试剂烧结热水提取后的溶液呈弱碱性,含有大量的 CO₂ 气体,显色前应赶出。上述选定的硝酸溶液以及硫酸高铁铵溶液中含有的硝酸量相当于

1.2 mL 浓硝酸。硫酸高铁铵在酸性介质中有较大的溶解度,该研究配制硫酸高铁铵溶液时选择其介质为 25% 硝酸。因此,该试验选择加入 4% 稀硝酸溶液 5.0 mL 用于调节酸度。

表 2 试剂用量与放置时间正交试验设计和结果

Table 2 Tested orthogonal design and result of colorimetric reagent dosage and coloration time

试验号 No.	硫氰酸汞(A) Mercury thiocyanate mL	硫酸高铁铵(B) Ammonium ferric sulfate//mL	硝酸(C) Nitric acid//mL	放置时间(D) Storage time//min	A - A ₀
1	1.0	3.0	1.0	20	0.239
2	1.0	4.0	2.0	30	0.287
3	1.0	5.0	3.0	40	0.309
4	1.5	3.0	2.0	40	0.298
5	1.5	4.0	3.0	20	0.335
6	1.5	5.0	1.0	30	0.333
7	2.0	3.0	3.0	30	0.310
8	2.0	4.0	1.0	40	0.342
9	2.0	5.0	2.0	20	0.339
k ₁	0.278	0.282	0.305	0.304	
k ₂	0.322	0.321	0.308	0.310	
k ₃	0.330	0.327	0.318	0.316	
R	0.467	0.402	0.121	0.107	

2.3 方法检出限 同时测定空白样品 12 份,以 3 倍标准偏差计算,氯的检出限为 6.0 μg/g。

2.4 方法精密度与准确度 按上述试验条件对国家一级标准物质重复测定 12 次,测定结果见表 3。由表 3 可知,方法相对标准偏差 RSD 小于 6.00%,RE < 2.00%,测定结果与标准推荐值一致。

表 3 方法的精密度与准确度

Table 3 Precision and accuracy of method

标准物质 Standard material	平均值 Average value//μg/g	标准值 Standard value//μg/g	S	RSD %	RE %
GSB-1	395	400	9.6	2.42	1.27
GSB-2	854	860	8.4	0.98	0.70
GSB-3	494	500	8.4	1.70	1.21
GSB-4	80	80	4.3	5.40	0.63
GSB-5	6 320	6 360	88.9	1.41	0.63
GSB-6	434	440	9.7	2.24	1.30

3 结论

该研究应用焙烧富集分离-分光光度法测定了植物样品中氯含量,并通过程序升温的方式焙烧样品,该方法简单快速,测定结果稳定可靠,适合大批量植物样品中氯含量的测定。

参考文献

[1] 余小林,陈仁勇,陈园园,等. 高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测模拟海水中痕量溴和碘离子[J]. 现代科学仪器,2010(6):139-140.

[2] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

[3] 郭莹莹,叶明立,施青红,等. 离子色谱-抑制电导法分别测定海水中阴离子和阳离子[J]. 理化检验-化学分册,2006,42(3):185-188.

[4] 钱立群,刘宁英,陈春兰,等. 饮用水中 5 种阴离子的离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2006,23(5):456-458.

[5] 林华影,盛丽娜,李一丹,等. 离子色谱法测定生活饮用水中 12 种无机阴离子[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(10):2289-2290.

[6] ASTM. Standard test method for anions in water by chemically suppressed ion chromatography;D4327-03[S]. [s.l.]:[s.n.],1997.

[7] 施沈一,赵新华. 紫外分光光度法测定离子液体中卤离子含量[J]. 化学试剂,2010,32(5):427-430.

[8] 陈玉锋,庄志萍,左明辉. 氯胺 T 氧化-酚红分光光度法测定含碘卤水中溴[J]. 理化检验-化学分册,2012,48(4):477-478.

[9] 唐仕明,于剑峰,袁存光. 双波长分光光度法测定卤水中溴离子[J]. 盐业与化工,2012,41(7):19-21.

[10] 谢玉艳,施先义,韦文业. 紫外分光光度法测定食盐中微量碘[J]. 中国调味品,2014(4):116-118.

[11] 李卫东,徐署东,赵立胜. 硫氰酸铁-亚硝酸盐催化分光光度法测定水中碘[J]. 安徽预防医学杂志,2014(4):241-244.

[12] 程素敏,王娟,张岩,等. 分光光度法测定土壤中碘的方法改进[J]. 中国无机分析化学,2015,5(4):41-43.

[13] 郁陵庄,王争光,李梦龙. 钴-氯-二甲基乙酰胺体系直接分光光度法测定氯离子[J]. 分析化学,1996(6):739.

[14] 李月生,夏祥翔,李新怀,等. 饱和硫酸铁氨-硫氰酸汞分光光度法测定氯气吸附剂中的氯离子含量[J]. 分析实验室,2007,26(Z1):140-143.

(上接第 4 页)

[16] 段桂芳,单立山,李毅,等. 甘肃中西部地区红砂种群结构及空间格局特征[J]. 水土保持研究,2016,23(1):67-74.

[17] 周资行,李真,焦健,等. 腾格里沙漠南缘唐古特白刺克隆分株生长格局及根系构型分析[J]. 草业学报,2014,23(1):12-21.

[18] 潘佳,李荣,胡小文. 水分条件对红砂叶片碳同位素组成与光合特性和分枝生长的影响[J]. 西北植物学报,2016,36(6):1190-1198.

[19] 徐莉,王丽,岳明,等. 新疆阜康荒漠红砂种群构件结构与环境因子的灰色关联度分析[J]. 植物生态学报,2003,27(6):742-748.

[20] 宋于洋. 梭梭构件格局的环境变异[J]. 西北林学院学报,2008,23(6):60-65.