

Progress in Microwave Digestion in Agricultural Chemistry

Mixia Ma^{1,2}, Wenxiang Hu^{2*}

¹Beijing Union University, Beijing

²Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory in North China, Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

Email: mixia107@163.com, *huwx66@163.com

Received: Aug. 6th, 2017; accepted: Sep. 1st, 2017; published: Aug. 11th, 2017

Abstract

This paper summarizes the advantages of treatment samples with microwave digestion and the application of microwave digestion in agricultural chemistry.

Keywords

Microwave Digestion, Soil, Crops, Agricultural Chemistry

微波消解在农业化学中的应用研究进展

马密霞^{1,2}, 胡文祥^{2*}

¹北京联合大学, 北京

²北京神剑天军医学科学院华北祥鹤微波化学联合实验室, 北京

Email: mixia107@163.com, *huwx66@163.com

收稿日期: 2017年8月6日; 录用日期: 2017年9月1日; 发布日期: 2017年9月11日

摘要

本文概述了微波消解处理样品的优点, 综述了微波消解在农业化学中的应用研究。

关键词

微波消解, 土壤, 农作物, 农业化学

*通讯作者。

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 样品中金属元素的测定方法很多, 常用的有: 火焰原子吸收光谱(FAAS)、石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)、原子荧光光谱(AFS)、等离子体发射光谱(ICP)等方法[1] [2] [3] [4]。这些方法都需要对样品进行前处理, 使样品中的金属元素变成溶于水的可测状态。准确测定样品中的微量或痕量元素的关键是样品的前处理, 样品的处理方法包括: 高温灰化法、低温灰化法、湿法分解法、微波消解法等[5] [6]。其中, 微波消解法具有消解时间短, 消解能力强、样品消解完全, 消耗溶剂少、避免了挥发损失和样品的污染等。微波消解技术已广泛应用于生物、地质、冶金、煤炭、医药、食品等领域的样品处理过程中。本文综述了微波消解在农业化学方面的应用, 为分析工作者提供一定的参考。

2. 微波消解在农业化学中的应用

2.1. 土壤的微波消解

土壤是农业生产重要的自然资源, 是植物生长发育吸收水分和矿物质养分的载体。随着人类对重金属的开采、冶炼和加工活动的日益增多, 土壤污染不断加重。重金属对土壤的污染, 会影响植物的生长发育, 降低作物的产量和品质, 土壤中的重金属被植物吸收进入食物链后, 会进一步对人体健康和生态系统造成严重的危害。因此, 快速测定土壤中的重金属含量, 及时了解土壤污染状况, 对于土壤品质、环境评价及人类健康有着重要的实际意义。

我国土壤质量金属测定的国家标准方法(GB/T17138-17141-1997) [7]规定了 Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, As 8 种重(类)金属元素在土壤中的最高允许浓度值, 并针对不同元素给出了不同的分析方法。这些分析方法大都需要样品的前处理[8]。土壤中金属元素含量测定的关键步骤是样品的前处理。近年来, 微波消解在样品前处理的应用较多。通常土壤的微波消解程序: 取一定量的土壤样品(如: 0.25 g), 置于微波消解专用的聚四氟乙烯内罐中, 加入一定量组成的酸体系, 加入 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ (或 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$) 进行消解[9]。如: 按照表 1 微波程序进行消解。影响微波消解效率的主要因素包括消解试剂的种类、加入酸量、消解温度、样品用量及加热时间等[10] [11]。样品消解的是否完全, 消解程序的选择尤为重要, 根据土壤的类型可选择不同的消解程序[12]。

2.2. 茶叶的微波消解

茶叶是中华民族重要的饮品之一, 其清香或醇厚的味道深受人们的喜欢。茶中的多种微量元素对人体有益, 而其中的重金属元素, 则会危害人体健康。因此, 测定茶叶中的重金属元素, 对把握黑茶制作工艺过程, 控制黑茶质量有非常重要的意义[13]。

茶叶的微波消解完全与否是能够准确测定茶中金属元素的关键。通常的微波消解程序是取一定量的茶叶样品(0.1~0.3 g), 置于微波消解专用的聚四氟乙烯内罐中, 加入酸体系 5 mL 硝酸和 1 mL 双氧水(或 5 mL HNO_3 、2 mL HCl 和 2 mL HF) [14], 如: 按照表 1 微波程序进行消解, 消解完全后, 冷却, 将消解液加热赶酸, 一般温度控制在 $120^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$, 蒸至溶液剩余约 0.5 mL (注意防止烧干)。稍冷, 转移至容量瓶中定容, 以备测定。

茶叶中含有有机物, 不同种类的茶叶所含有的有机物和无机物的种类和数量稍有差别, 故对茶叶样品

进行微波消解时, 要根据茶叶产地和种类的不同, 选择不同的温度、压力、升温时间和保持时间等微波消解程序[15] [16] [17]。湿法消解和干法消解得到的样品测定其金属元素含量时稍有差别[18], 卢垣宇[19]比较了几种不同的消解方法及检测方法测定绿茶中铅含量, 湿法消解和微波消解后使用质谱仪测铅都能得到较好的回收率; 但是湿法消解时间长, 酸用量较大, 样品空白较高, 故在日常检测中使用微波消解更好。绿茶分别用干法消解、湿法消解、微波消解后, 用原子吸收分别测定绿茶消解液中铅的含量时, 需要加入基体改进剂, 才能得到较准确的结果。因此, 茶叶样品的前处理方法对测定结果有较大的影响。

2.3. 大米的消解

大米结构紧密, 有机物尤其是淀粉含量高, 较难被消解[20] [21], 因此, 在选择消解程序时, 要考虑有机物的完全消解条件[22] [23] [24]。常学东[25]用 ICP-MS 法测定大米中的铅, 比较了三种消解方法, 结果显示, 经过国家一级标物实验证明, 湿法消解和微波消解并不适用于大米中铅的测定, 而高压罐消解经过条件优化可以作为大米中铅测定的最佳方法。但在他的消解程序中, 高压罐消解时间很长(如表 2), 而且没有说明三种消解程序需要的压力。若使用微波消解仪, 选择表 1 的消解程序, 控制压力上限, 也许会得到不同的结论。孙有娥[26]用原子吸收光谱法测定大米中镉含量时, 采用四种消解方法(压力消解罐消解法、湿法消解法和干法灰化法、微波消解法)消解样品, 之后用石墨炉原子吸收光谱法测定其中重金属镉的含量。结果显示, 四种样品消解方法各有优缺点, 其中微波消解法准确性、方便性和自动化更高。检验工作中要根据实际条件、能力和需求选用合适的消解方法。另外, 卢伦等[27]用电感耦合等离子体质谱法测定大米中几种重金属元素含量, 采用微波消解法, 应用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术同时测定了大米中 Pb、As、Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Se 8 种元素的含量, 优化了测定条件。结果表明, 该方法具有简便、灵敏、准确的特点, 适用于大米中 Pb、As、Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Se 含量的检测。

2.4. 蔬菜的微波消解

蔬菜主要通过根系从土壤中吸收、富集重金属, 蔬菜中积累的重金属可通过食物链进入人体, 危害人体健康。对蔬菜中重金属的检测, 多采用微波消解处理蔬菜样品, 然后用仪器进行测定。

黄晓纯[28]等人利用微波消解法对蔬菜样品进行前处理, 分别用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定圆白菜和大米中的砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌, 用氢化物发生-冷原子荧光光谱法(HG-CAFS)测定圆白菜和大米中的汞。结果显示, 除了砷元素以外(含量较低), 其余元素的测定值与标准值基本相符,

Table 1. Microwave digestion program

表 1. 微波消解程序

步骤	功率上限(P/W)	压力上限(MPa)	升温时间 t_1 (min)	保持时间 t_2 (min)	温度上限($^{\circ}\text{C}$)
1	400	4	8	4	100
2	400	4	8	4	140
3	400	4	8	4	170
4	400	4	8	25	200

Table 2. Pressure tank digestion condition

表 2. 高压罐消解条件

步骤	恒温时间(h)	设定温度 1 ($^{\circ}\text{C}$)	设定温度 2 ($^{\circ}\text{C}$)	设定温度 3 ($^{\circ}\text{C}$)
1	4	120	4	150
2	8	120	4	150

GBW 10010 (大米)和 GBW 10014 (圆白菜)。样品的两种前处理方法均具有较好的准确度和精密度, 在保证测定结果质量的前提下, 低压高通量微波消解法用酸量更少, 分析样品量更多, 更加适合大批量蔬菜样品的前处理, 有效提高样品的处理效率。

李延升[29]建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中 5 种重金属含量的方法。采用微波消解处理样品, 用 ICP-MS 进行测定。结果: 在测定条件下, 5 种重金属在各自的线性范围内相关系数均 > 0.999。该方法样品处理简单、快速、检出限较低、检测准确、灵敏度高, 回收率和精密度等各项技术指标均符合方法学要求, 适用于蔬菜中多种重金属的测定。

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中的金属元素也是常用的方法[30], 为了防止干扰, 通常加入磷酸二氢铵作为基体改进剂, 然后测定蔬菜中的金属元素。该方法具有灵敏度高、稳定性好、检出限低、回收率高等特点, 能满足蔬菜中镉含量的测定。

朱美荣[31]使用微波消解样品, 石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜和水果中铅、镉、镍、铬的方法。样品经过预消化, 再经微波消解, 并优化仪器测定条件。结果铅、镉、镍、铬的标准曲线相关系数都大于 0.99, 该方法精密度高, 样品加标回收率好, 可作为检测蔬菜水果中铅、镉、镍、铬含量可靠的方法。

刘克克[32]建立微波消解-石墨炉原子吸收光谱法, 用于蔬菜中微量镉的测定。结果: 在优化的最佳微波消解条件和仪器检测条件下, 方法具有很好的准确度和灵敏度, 表现出稳定性好、检出限低、回收率高等特点, 能满足蔬菜中镉含量的测定。

2.5. 其它样品的消解

微波消解技术具有样品溶解完全、污染少、节约试剂和方便快捷等特点。目前, 已经在环境污染治理、矿石、动植物、食品、玩具及药物等方面得到了广泛应用。如青干草、竹笋、干果、中草药、贝类等, 均可采用微波消解进行样品的前处理, 陈国友[33]应用微波消解 ICP-MS 法同时测定青干草中 20 种元素的研究, 杨萍[34]微波消解 ICP-MS 同时测定竹笋中的 18 种元素, 杨武林[35]应用微波消解/ICP-MS 法同时测定贝类产品中 16 种金属元素的含量, 均得到可靠的结果。另外, 使用微波消解技术消解样品后进行测定, 多种金属和重金属的检测都能得到准确的结果[36] [37]。

3. 结束语

微波消解是一种先进、高效的样品前处理方法, 由于在高压密闭体系中进行, 有效地避免了样品的损失和污染。微波消解技术使现代分析技术不断发展, 使分析结果精确度不断提高; 它具有样品处理时间短、操作简便、挥发性元素不易损失等优点。因此, 随着现代化分析仪器的不断应用, 微波消解技术将得到更为广泛的发展和應用。

参考文献 (References)

- [1] 杨丽华. 微波消解 ICP-MS 法测定土壤中的十种金属元素[J]. 福建分析测试, 2017, 26(2): 59-62.
- [2] 何小峰, 潘道宇, 邹德云, 等. 微波消解-ICP-MS 法分析农林土壤中的元素总量[J]. 浙江化工, 2016(6): 43-45.
- [3] 王敏, 赵冲厚, 张晴, 等. 微波消解-原子吸收分光光度法测定土壤中重金属的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(16): 7128-7129.
- [4] 曹芳红, 陈晓霞, 丁锦春. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铅和镉[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(8): 498-500.
- [5] 张磊, 王晓艳, 李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 953-957.
- [6] 马莉, 司晗. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中重金属元素和稀土元素[J]. 环境科学导刊, 2016(2): 88-91.

- [7] 标准化技术委员会. GB15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 标准出版社, 1995.
- [8] 国家环境保护局科技标准司. 中国环境保护标准汇编 - 土壤、固体废物、噪声和振动分册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001: 54-67.
- [9] 彭杨, 吴婧, 巢静波, 等. 土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 175-182.
- [10] 范菲菲, 阎献芳, 周玮, 等. 不同前处理方式的 ICP-MS 法测定贵州省典型土壤中 7 种重金属元素[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(1): 329-332.
- [11] 孙秀敏, 雷敏, 李璐, 等. 微波消解-ICP-MS 法同时测定土壤中 8 种重(类)金属元素[J]. 分析试验室, 2014(10): 1177-1180.
- [12] 高婷, 杨萱平, 胡文祥. 土壤样品前处理——微波消解研究[J]. 环境保护前沿, 2017, 7(2): 170-179.
- [13] 马密霞, 胡文祥. 黑茶的成分及功效研究进展[J]. 药物化学, 2017, 5(2): 30-38.
- [14] 马密霞, 韩谢, 胡文祥. 微波消解火焰原子吸收分光光度法测定黑茶中金属元素的含量[J]. 微波化学, 2017, 1(1): 22-27.
- [15] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽油中的 5 种重金属元素[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 165-167.
- [16] 郭丽萍, 唐娟. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. 食品科技, 2013(5): 303-307.
- [17] 刘爱丽, 沈燕, 龚慧鸽, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定泰顺茶叶中的微量元素[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 186-189.
- [18] 魏竞智, 段妮. 干、湿法消解-石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅镉对比[J]. 广东微量元素科学, 2014(3): 7-12.
- [19] 卢垣宇, 周慧. 几种不同的消解方法及检测方法测定绿茶中铅含量的比较[J]. 计量与测试技术, 2013, 40(4): 72-73.
- [20] 金悦敏. 微波消解原子荧光法测定大米中硒含量[J]. 轻工科技, 2016(8): 9-10.
- [21] 墨淑敏. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定大米中痕量硒和锶[J]. 分析试验室, 2013(10): 84-86.
- [22] 叶润, 刘芳竹, 刘剑, 等. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾、钠 8 种元素[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 117-120.
- [23] 罗欢忠, 刘俊武. 微波消解 - 电感耦合等离子体 - 质谱法测定大米中的铅、镉、汞和砷[J]. 光谱实验室, 2012, 29(1): 470-474.
- [24] 刁玉华. 微波消解 - 石墨炉原子吸收光谱法测定大米中铬[J]. 中国酿造, 2016, 35(1): 149-151.
- [25] 常学东. ICP-MS 法测定大米中的铅 - 三种消解方法的比较[J]. 新疆有色金属, 2017, 40: 5.
- [26] 孙有娥, 程春艳, 李一辰, 等. 原子吸收光谱法测定大米中镉含量时试样消解方法的影响[J]. 化学工程与装备, 2015(11): 210-212.
- [27] 卢伦, 赵凯, 吴晓芳, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定大米中几种重金属元素含量[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(33): 83-85.
- [28] 黄晓纯, 刘昌弘, 张军, 等. ICP-MS 测定蔬菜样品中重金属元素的两种微波消解前处理方法[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 415-419.
- [29] 李延升, 祁珍祯, 韩晓鸥, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中 5 种重金属[J]. 中国卫生检验杂志, 2015(4): 491-493.
- [30] 刘杰英, 杜鹏程, 汪风云, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水果和蔬菜中的痕量铅镉[J]. 现代预防医学, 2016, 43(22): 4171-4173.
- [31] 朱美荣. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜水果中铅、镉、镍、铬含量的探讨[J]. 安徽预防医学杂志, 2016(3): 153-155.
- [32] 刘克克, 毛斐, 高丽红, 等. 微波消解——石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中的微量镉[J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(3): 66-67.
- [33] 陈国友, 马永华, 刘峰. 应用微波消解 ICP-MS 法同时测定青干草中 20 种元素的研究[J]. 吉林农业大学学报, 2007, 29(6): 673-678.
- [34] 杨萍, 李国栋, 杨潮峰. 微波消解 ICP-MS 同时测定竹笋中的 18 种元素[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(17): 82-84.

- [35] 杨武林. 微波消解/ICP-MS 法同时测定贝类产品中 16 种金属元素的含量[J]. 渔业研究, 2013, 35(2): 129-133.
- [36] Millour, S., Noel, L., Kadar, A., *et al.* (2011) Simultaneous Analysis of 21 Elements in Foodstuffs by ICP-MS after Closed-Vessel Microwave Digestion: Method Validation. *Journal of Food Composition & Analysis*, **24**, 111-120.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.04.002>
- [37] Altundag, H. and Tuzen, M. (2011) Comparison of Dry, Wet and Microwave Digestion Methods for the Multi Element Determination in Some Dried Fruit Samples by ICP-OES. *Food & Chemical Toxicology*, **49**, 2800-2807.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.07.064>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mc@hanspub.org