

植物硅测定中损失硅的确定

房江育^{1,2}, 崔建宇¹, 王 贺¹, 张福锁^{1*}

(1 中国农业大学资环学院, 北京 100094; 2 甘肃农业大学农学院, 甘肃兰州 730070)

A method to predict the loss when determining silica in plant

Fang Jiang-yu^{1,2}, Cui Jian-yu¹, Wang He¹, Zhang Fu-suo¹

(1 College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2 Agronomic College, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

中图分类号: S143.7⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1008-505X(2003)03-0381-04

植物中的 Si 主要以蛋白石形式(无定形水合二氧化硅 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 也有报道认为以 α -石英石形式)存在^[1]。无定形二氧化硅在不同介质中有不同的溶解表现, 其溶解度在 25℃ 时为 70~150 mg/kg^[2]。如此大的差异是由于 SiO_2 粒子大小、内部水合状态、杂质含量等情况的不同造成的。诸多测定方法中, 经典碱熔融法仍然具有不可替代的优点, 即共熔使 Si 转化为可溶性硅酸盐^[3]。这使碱熔融法仍然不失为一种评价其它方法的参考标准^[4]。由于实验室中测定 Si 含量一般都低于其溶解度数值, 理论上应该能全量测出, 然而只有碱熔融法具有较高的测定值, 其余方法测定结果普遍偏小, 表明所有影响上述诸因素的操作步骤不仅影响着 Si 的溶解性, 也影响着 Si 球粒子在介质中的运动行为和分布状态, 因为无定形 SiO_2 具有相当强的吸附力, 表面受到玷污的硅球无疑会导致测定的下降。但碱熔融法需要铂金坩埚或镍坩埚, 操作时具有一定的危险性, 费时费工效率低, 不能满足目前实验中大规模的测硅需求。因此, 如果能够知道测定中 Si 的损失量, 从而对测定结果进行校正, 使其尽可能接近真值, 则可以达到提高测定准确性的目的。

1 材料和方法

1.1 样品准备

将国家标准物质灌木枝叶 GBW07603 [含 Si (0.60 ± 0.05)%] 样品, 于干燥器(内装 P_2O_5 + 硅胶)中干燥至恒重后称取 69 份, 每份重 0.1654 g。将其中的 24 份装入洗净烘

干的瓷坩埚中, 其余 45 份装进聚四氟乙烯塑料坩埚。另称 15 份新打开包装的分析纯国产 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.0000 g 分装在洁净瓷坩埚中。试验所用塑料坩埚以及以后用到的胶卷盒提前在 0.4% NaOH 中浸泡 1 d 除去壁上玷污的 Si, 再用自来水冲净后在 10% HCl 溶液中浸泡 1~2 h 除掉其它杂质, 最后用自来水和蒸馏水分别冲洗, 烘干待用。

1.2 样品处理

1.2.1 干灰化 将装有样品的瓷坩埚放进马福炉, 300℃ 下预灰化 3 h 后放气, 再关门升温至 550℃, 4 h 后降温, 加水 1~2 滴, 再在 70℃ 下保温 1 h, 550℃ 下保温 3 h。

1.2.2 湿灰化 采用改进的 Nayar 等^[5]的方法。在装有样品的塑料坩埚中加进浓 HNO_3 5 mL, 70% 高氯酸 1 mL, 浓 H_2SO_4 0.4 mL, 在 90℃ 下电热板上加热直至黄烟消失(约 40 min), 剩 2 mL 左右液体为止。

1.2.3 灰化材料中硅的溶解 用浓 HNO_3 5 mL 将瓷坩埚内灰分全部洗入塑料坩埚, 加盖在电热板上 90℃ 加热 10 min, 凉后加入 10% Na_2CO_3 溶液 15 mL, 再在电热板上 90℃ 加热 5 min, 凉后倾入胶卷盒中, 并用 10 mL 1:1 HCl 将坩埚内样品全部回收在胶卷盒内。

1.2.4 湿灰化样品进行 3 种处理 不加碱、加 10% Na_2CO_3 溶液 15 mL、加 20% NaOH 溶液 10 mL。加碱后的加热及酸化步骤同干灰化。所有试剂均用 MILLIPORE 系统制备的超纯水配制。

1.3 定容与测定

将全部湿灰化样品和 15 份干灰化样品分 3 个水平定容使溶液的 Si 含量分别为 9.92、3.97、0.40 mg/L, 每个水平设 5 个重复。碱性 SiO_2 标准液购自国家标准物质研究中心(含 Si 100 mg/L), 用 ICP 仪器测定样品 Si 含量。

由于比色测定要求在酸性条件下进行, 所以选择 Sigma

收稿日期: 2002-07-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(30170550)资助。

作者简介: 房江育(1962—), 女, 江苏溧阳人, 在职博士生, 主要从事植物生理方面的研究。* 通讯作者

公司 Si 标准液(含 Si 1000 mg/L,2% HF,1 mol/L HNO₃,pH =1.8)。将标准液稀释成 100 mg/L Si 后分别吸取 0、0.4、0.5、1、2、3、4、5 mL 于 50 mL 容量瓶内,加入 10 mL 4% H₃BO₃ 后定容;样品比色前酸化处理,用 1 mol/L HNO₃ 将 pH 调至 1.8,加入 10 mL 4% H₃BO₃ 后定容。样品 Na₂SiO₃·9H₂O 作 5 个水平定容,使溶液含 Si 分别为 9.88、7.41、4.94、2.47、0.99mg/L,每一水平重复 3 次;将其余 9 份干灰化样品也作 3 个水平定容,使其含 Si 量分别为 7.44、1.99、0.99 mg/L,每一水平重复 3 次,此外从 ICP 测过的高、中 2 个水平干灰化样品(浓度为 9.92 和 3.97 mg/L)的前 3 个重复中各取出 25 mL,用上述方法酸化后定容至 50 mL。按照 Vorm^[4]的方法,取 1.5 mL 试液,加入 1.5 mL 显色剂,摇匀后静置 5 分钟,加入 1.5 mL 酒石酸溶液,1.5 mL 抗坏血酸溶液摇匀,在分光光度计上比色测定。

定容时应尽快地从玻璃容量瓶中倒出,缩短液体在瓶中停留时间,以避免将瓶壁上的 Si 溶解下来。

1.4 统计分析

对各处理测得的数据用 SYS 软件进行差异显著性分析,线性方程的统计分析借助 Excel 程序进行。

2 结果与分析

2.1 不同前处理方法对 Si 浸提量的影响

表 1 表明,4 种前处理方法中,干灰化加碱热溶法处理后 Si 的测定值最高。当溶液 Si 含量在 4 mg/L 附近时,湿灰化加 NaOH 热溶法、湿灰化加 Na₂CO₃ 热溶法及湿灰化不加碱 3 种方法检测到的 Si 分别是干灰化加 Na₂CO₃ 热溶法的 70.4%、54.4%和 53.4%;当溶液 Si 含量在接近 10 mg/L 时,虽然湿灰化加 NaOH 热溶法与干灰化加碱热溶法所测到的 Si 含量差异不显著,但后者的变异系数更小,湿灰化加 Na₂CO₃ 热溶法及湿灰化不加碱所测到的 Si 分别是干灰化加 Na₂CO₃ 热溶法的 78.2%和 67.6%;当溶液 Si 含量为 0.40 mg/L 时,干灰化加碱热溶法比湿灰化不加碱、湿灰化加 Na₂CO₃ 热溶法、湿灰化加 NaOH 热溶法测定值分别高出 50%、125%和 145%,差异显著。此外,在相同湿灰化条件下,当溶液 Si 含量在 4 和 10 mg/L 附近时,加碱热溶比不加碱时能抽提出更多的 Si,加 NaOH 又比加 Na₂CO₃ 更多,差异均达到了显著水平。

2.2 比色法与 ICP 测定方法的比较

表 2 表明,干灰化加 Na₂CO₃ 热溶处理的样品 ICP 测定值高于比色法测定值。在溶液 Si 含量分别为 9.92 和 3.97 mg/L 时,ICP 法比比色法分别高出 13.8%和 23.3%,更为接近实际 Si 含量。说明 ICP 测定的结果较比色法准确。

表 1 四种处理方法下植物 ICP 测定 Si 含量及其分析

Table 1 Si content assayed with ICP after 4 kinds of treatment and its analysis			
处理 Treat.	溶液含量 Conc. (mg/L)	均值±标准差 Mean±SE (mg/L)	变异系数 CV (%)
Dry-Na ₂ CO ₃	9.92±0.83	8.53±0.29	3.45
	3.97±0.33	3.71±0.12	3.35
	0.40±0.03	0.27±0.04	14.67
Wet	9.92±0.83	5.77±0.24	4.17
	3.97±0.33	1.98±0.10	4.81
	0.40±0.03	0.18±0.07	39.49
Wet-Na ₂ CO ₃	9.92±0.83	6.76±0.28	4.13
	3.97±0.33	2.02±0.04	2.20
	0.40±0.03	0.12±0.02	21.09
Wet-NaOH	9.92±0.83	8.16±0.42	5.21
	3.97±0.33	2.61±0.42	16.13
	0.40±0.03	0.11±0.08	67.32

注:1. Dry-Na₂CO₃:干灰化后 Na₂CO₃ 热溶;Wet:湿灰化;Wet-Na₂CO₃:湿灰化后 Na₂CO₃ 热溶;Wet-NaOH:湿灰化后 NaOH 热溶。2. 根据样品说明,溶液 Si 含量为平均值±不确定值;3. 表中均值为 5 个重复。

Note: 1. Dry-Na₂CO₃: dry ashing and hot Na₂CO₃ dissolving; Wet: wet ashing; Wet-Na₂CO₃: wet ashing hot Na₂CO₃ dissolving; Wet-NaOH: wet ashing and hot NaOH dissolving. 2. According to the sample instruction, Si content in each solution is mean±error. 3. Each mean came from 5 replicates.

表 2 ICP 和比色测定方法的比较
Table 2 Comparison of ICP with colorimetry

溶液含量 Conc. (mg/L)	测定方法 Method	均值±标准差 Mean±SE (mg/L)	变异系数 CV%
9.92	ICP	8.62±0.26	8.6
	比色法	7.90±0.14	1.8
3.97	ICP	3.71±0.16	4.3
	比色法	3.01±0.37	4.3

注:表中数值来源于干灰化后 Na₂CO₃ 热溶处理前 3 个重复的测定。

Note: Each datum came from the first 3 replicates of dry ashing and hot Na₂CO₃ dissolving treatment.

2.3 损失 Si 的确定

尽管干灰化后加入 Na₂CO₃ 含量为 3.97 mg/L 时测定值在允许变动范围,热溶处理能提出较多的 Si,其余处理均有不同程度的 Si 损失(表 1)。为此,对表 1 中 Si 的实测数值及其测定中的损失量(即标准样平均含量与实测数值之差)用一元线性回归方程模拟。从图 1 看出, Dry-Na₂CO₃, Wet-Na₂CO₃,

Wet-Naon 处理,其相关系数分别为 0.9465、0.9447、0.8898,所对应的 t 值分别为 2.934、2.881、1.950,均大于 $t_{0.4,1}=1.376$;而 Wet 处理,其 $r=0.9892$,对应 $t=6.747>t_{0.1,1}=6.314$,初步显示 Si 实测数值和其损失量间可能存在正相关关系。

进一步对 Na_2SiO_3 样品和干灰化样品的比色测定结果进行相关分析,结果见图 2。其中 Na_2SiO_3 样品测定时的损失量为其真值与本次测定数值之差。两直线回归方程的标准误 $S_{y/x}$ 皆为 0.16。样品 Na_2SiO_3 和 $\text{Dry-Na}_2\text{CO}_3$ 实测数值与损失量之间相关分析表明,Si 实测数值与其损失量之间确实具有极显著的直线相关。由于两直线方程的相关系数之间差异不显著($t=0.097<t_{0.01,4}=4.604$),因而认为两个变量之间的相关程度,在二组测定中是一致的。即可以在测定中相互进行矫正:以样品实际测定数

值为自变量,测定中的损失量为因变量得直线回归方程,再以该方程为公式,根据对方样品的实际 Si 测定数值 x 计算出 Si 损失量 y,从而修正其实际测定数值,提高 Si 测定的准确度(图 3)。

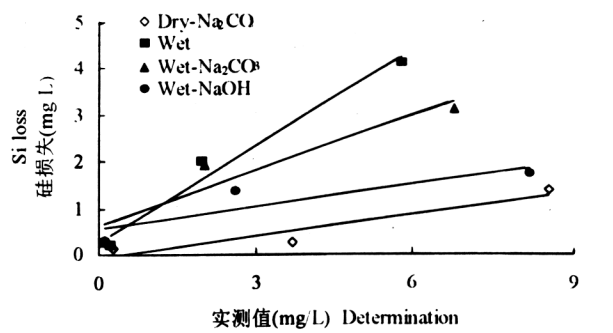


图 1 不同浓度 ICP 测定值与其损失量之间的关系
Fig.1 The correlation between Si values of ICP measurement and its loss

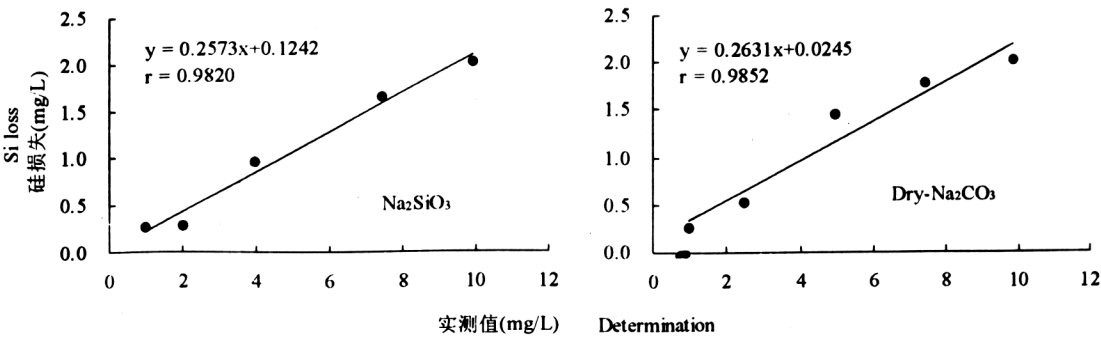


图 2 不同 Si 浓度下比色法测定值与其损失量间的直线相关
Fig. 2 The linear correlation between Si values of colorimetric measurement and its loss

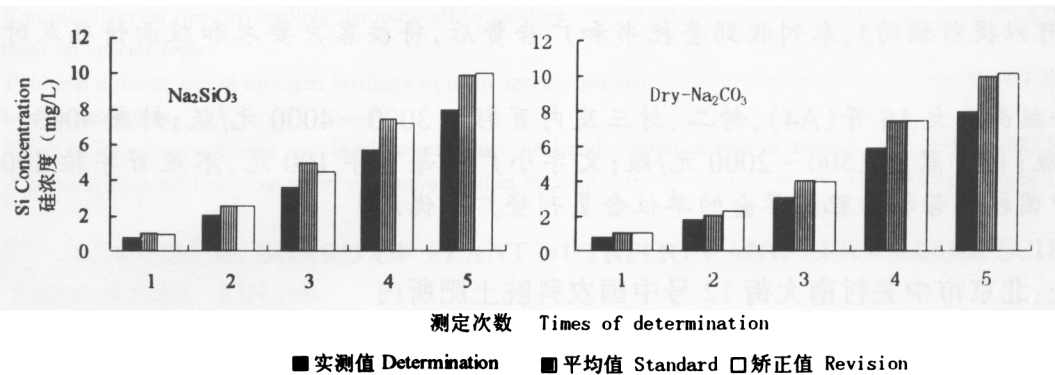


图 3 校正后浓度与实测浓度及浓度的对比
Fig.3 The comparison of Si values with standard Si content before and after revision

3 讨论

植物中 Si 的测定要受到如材料含硅量、灰化程

度、溶解程度、纯化程度、仪器灵敏度、标准液体配制方法、测定方法等诸多环节的影响。在一般条件下,很难使以上各个因素都处于最佳状态。本试验中

ICP 测定方法比比色法更加准确,可能是比色法再次稀释所造成;干灰化加碱热溶解比各类湿灰化处理能抽提出更多的 Si,尤其当溶液中含 Si 量约为 4 mg/L(样品定容到 250 mL)时,测定值在允许误差范围之内。但由于该测定值靠近低限,而且其它测定都不可避免存在着 Si 损失。根据下列关系式:实际含量 = 测定量/回收率 = 测定量 + 损失量,可得到:

损失量 = 测定量(1-回收率)/回收率。

所以测定量取决于回收率,二者又决定了某次测定的损失量。对各处理的测定量与其损失量之间进行直线回归拟合结果表明:

1) 无论是植物材料还是无机硅酸盐(如 Na_2SiO_3),经过干灰化热碱溶解后,其测定量与测定损失量之间呈极显著的直线回归关系,并且两个变量在两组样品中的回归程度一致。由此在今后的植

物 Si 测定中,国家标准植物样品或分析纯无机硅酸盐均可作为测定校正标尺对所测数值进行校正。

2) 把国家标准植物样品或分析纯无机硅酸盐与待测样品作相同处理后代替 Si 标准液直接测定,不必再进行校正。

参 考 文 献:

- [1] 郝润蓉,方锡义,钮少冲. 无机化学丛书. 第三卷,碳硅锗分族[M]. 北京:科学出版社,1998. 136.
- [2] Iler R K. The chemistry of silica[M]. New York: John Wiley & Sons,1979. 40.
- [3] 郝润蓉,方锡义,钮少冲. 无机化学丛书. 第三卷,碳硅锗分族[M]. 北京:科学出版社,1998. 145.
- [4] Van Der Vorm. Determination of silicon[J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1987, 18 (11): 1181-1189.
- [5] Nayar P K, Misra A K and Patnaik S. Rapid microdetermination of silicon in rice plant[J]. Plant and Soil, 1975, 42: 491-494.