

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.014

湿法消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定水凝胶中 Mg 的含量

张芬芬 刘晓云 杨明*
(东华大学 分析测试中心,上海 201620)

摘要 为了准确测定水凝胶样品中的金属元素含量,以 Mg 为例,通过优化电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)仪参数,考察硝酸及硝酸-高氯酸湿法消解以及硝酸-微波消解法对于样品消解程度的不同,建立了湿法消解-ICP-AES 法测定水凝胶中 Mg 绝对含量的方法。结果表明,在 110 °C 下用硝酸消解 2 h 与硝酸-高氯酸(1:1)以及硝酸-微波消解得到的溶液相比,Mg 含量几乎没有明显差别。在选定条件下,方法的日内和日间精密度良好,相对标准偏差(RSD, $n=3$)分别为 0.38% 和 1.2%;加标回收率为 97.6%~98.2%。方法准确、适用、可靠,适用于水凝胶中 Mg 的绝对含量测定,可为水凝胶中金属元素的定量分析提供一种借鉴。

关键词 湿法消解;电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法;水凝胶;Mg

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2024)04-0479-05

Determination of Magnesium in Hydrogel by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES) with Wet Digestion

ZHANG Fenfen, LIU Xiaoyun, YANG Ming*

(Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract In order to accurately determine the content of metal elements in hydrogels, by optimizing the parameters of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES), the difference between the digestion degree of sample using nitric acid, nitric acid-perchloric acid wet digestion and nitric acid-microwave digestion was compared. A method based on wet digestion and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established to determine the absolute content of Mg in hydrogels. Results showed that there was almost no significant difference between the Mg content compared with the samples digested for 2 hours at 110 °C by nitric acid, nitric acid-perchloric acid(1:1), and nitric acid-microwave digestion method. The relative standard deviations(RSD, $n=3$) of the intraday and interday of the method were 0.38% and 1.2%, respectively and the recoveries were 97.6%—98.2%.

收稿日期:2023-06-25 修回日期:2023-12-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51503033)

作者简介:张芬芬,女,实验师,主要从事现代光谱分析研究及骨组织修复材料研究。E-mail:10125368@dhu.edu.cn

* 通信作者:杨明,男,高级实验师,主要从事现代光谱分析研究及固体废弃物回收利用研究。E-mail:yangming@dhu.edu.cn

引用格式:张芬芬,刘晓云,杨明.湿法消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定水凝胶中 Mg 的含量[J].中国无机分析化学,2024,14(4):479-483.

ZHANG Fenfen, LIU Xiaoyun, YANG Ming. Determination of Magnesium in Hydrogel by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Wet Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 479-483.

The method is accurate, applicable and reliable. It is suitable for the determination of Mg in hydrogel, and can provide a reference for the quantitation of metallic elements in hydrogel.

Keywords wet digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES); hydrogel; Mg

镁元素在我们生活中起着非常重要的作用,随着科技的发展,Mg 合金已普遍应用于汽车、航天、机械铸造等领域。除此之外,镁元素在维持人体的生命活动中也是必不可少的。其在人体中的丰富性仅次于 K,是能量代谢、蛋白质和核酸合成等酶促反应的关键辅助因子^[1]。目前临床中已经使用的含有镁元素的药物也日益增多,具有保护神经、降低血压、治疗先兆子痫等作用^[1-2]。水凝胶是能被水溶胀的三维网络聚合物,由于具有较好的生物相容性,已被广泛用于生物医药等领域^[3-5]。水凝胶与金属元素相结合,既保留了水凝胶的特点,又发挥了金属粒子的优势,近年来的研究越来越多^[6-8]。但是目前为止,国内外并没有相关的方法测定金属复合水凝胶中 Mg 的绝对含量,较多的是采用透射电子显微镜(TEM)、X-射线光电子能谱仪(XPS)对其进行半定量^[9]。电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)由于可以同时测试多种元素,应用越来越广^[10-12]。然而,在实际应用 ICP-AES 测试水凝胶中金属元素含量时,往往因为样品前处理不合适,造成仪器进样系统堵塞,进而使得测试结果偏差较大。

基于以上问题,本文采用了湿法消解自制的海藻酸钠水凝胶,考察了 HNO₃ 和 HNO₃-HClO₄ (1:1, V/V) 两种体系湿法消解以及 HNO₃-微波消解法对样品的消解效果,然后用 ICP-AES 仪测定消解液中的 Mg 含量。由于没有含 Mg 水凝胶的标准样品,回收率实验采用加入标准溶液的方式,结果令人满意。表明该方法满足水凝胶中 Mg 的绝对含量测定,为水凝胶中 Mg 的定量分析提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(利曼科技发展有限公司,Prodigy 和 Prodigy Plus;安捷伦科技发展有限公司,Agilent 725;珀金埃尔默股份有限公司,Avio 500);电子天平(奥豪斯,感量 0.1 mg),控温电热板(上海屹尧仪器科技发展有限公司)。硝酸、高氯酸均购自国药集团化学试剂有限公司,多元素标准储备溶液购自默克化工技术(上海)有限公司;含 Mg 的海藻酸钠水凝胶样品,自制。

1.2 样品的前处理方法

准确称取 0.1 g 水凝胶试样(精确至 0.000 1 g),加入硝酸 5 mL,盖上表面皿,置于电热板上,110 °C 加热 2 h,取下冷却至室温后,加超纯水定容至 25 mL 容量瓶中,摇匀,备用;另取相同质量的样品,分别加入 2.5 mL 硝酸-2.5 mL 高氯酸,于电热板上,110 °C 加热 2 h,取下冷却至室温后,定容至 25 mL 容量瓶中,摇匀,备用;同样,称取相同质量的样品于聚四氟乙烯消解罐内,加入硝酸 5 mL,盖好盖子,放入微波消解仪内,设定好程序:80 °C,5 min;100 °C,5 min;110 °C,5 min。待样品消解完毕,加入超纯水,定容至 25 mL 摇匀,备用。每份样品制备 3 个平行样,随行做空白实验。

Mg 标准溶液的配制:分别移取 1 000 mg/mL 的 Mg 标准储备溶液 0、0.10、0.20、0.50 和 1.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(1+19)稀释至刻度,摇匀。分别得到浓度为 0、1.00、2.00、5.00 和 10.00 mg/mL 的 Mg 标准溶液。

1.3 样品的测试

待 ICP-AES 仪运行稳定后,优化实验条件,进行标准溶液及相应样品的测试。以 279.078 nm 谱线为分析线,RF 功率 1.1 kW、积分时间 5 s、雾化器压力 0.4 MPa、冷却气流量 20.0 L/min、蠕动泵流速 30 r/min、等离子体气流量 10.0 L/min、采样 3 次。根据公式(1)计算样品中 Mg 的含量。

$$w = \frac{(C - C_0) \times V \times d}{m} \quad (1)$$

式中:

W—待测元素的含量,mg/g;

C—试液中待测元素的浓度,μg/mL;

C₀—空白试液中待测元素的浓度,μg/mL;

V—被测试液的体积,mL;

d—稀释因子;

m—样品的质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 样品消解体系的选择

水凝胶是一类具有 80% 含水量和独特 3D 网络的高分子材料^[13],较高的含水量使得这类材料水溶性好,相对较容易溶解。然而 ICP-AES 测试的样品

是澄清透明的水溶液,单纯的溶解并不能将大分子中的有机物彻底消解,因此需要加入无机酸并加热处理。对于本实验中采用的含 Mg 海藻酸钠水凝胶,实验过程中发现,当称样量为 0.10 g,加入硝酸 5 mL,电热板温度为 80 °C 时,加热 1 h 会有少许的丝状混悬物存在,升高温度到 110 °C,继续加热 1 h,得到澄清透明液体。为了验证样品是完全消解,同样的样品分别加入硝酸和高氯酸 2.5 mL,110 °C 加热 2 h,得到澄清透明的液体。更进一步,采用微波消解方法:称取相同质量的样品,加入硝酸 5 mL,用微波加热到 80 °C,保持 5 min,再升温至 100 °C,保持 5 min,最后到 110 °C,保持 5 min,冷却后得到澄清透明溶液。将上述三种方法处理的样品进入

ICP-AES 测试,结果基本相同,见表 1。这说明,对于 0.1 g 左右的含 Mg 海藻酸钠水凝胶样品,无论是硝酸还是硝酸-高氯酸体系,温度要足够高(110 °C),消解时间要足够长(2 h)。单纯的硝酸消解体系在 80 °C 加热 2 h,仍有少许混悬物存在,究其原因,应该是高分子链在硝酸体系中未断裂完全。升高温度,体系氧化能力增强;加入高氯酸,同样提升了体系的氧化能力;微波消解法,体系高温高压,氧化能力进一步提高,将高分子碳链彻底断裂,得到澄清透明溶液。考虑到实验的可操作性及适用性,后续实验采用体系一,即称取 0.1 g 左右水凝胶样品,加入 5 mL 硝酸,于 110 °C 在电热板上加热 2 h,然后加超纯水定容,采用 ICP-AES 测定 Mg 的含量,并对其进行验证。

表 1 不同消解体系的 Mg 含量测试对比

Table 1 Comparison of Mg content in different digestion systems

No.	Samples weighing/mg	Acids for digestion and methods	Digested solution	Found/(mg · g ⁻¹)	Mean/(mg · g ⁻¹)
System 1	88.6	5 mL nitric acid; wet digestion 110 °C, 2 h	Clear solution	1.37	1.37
	91.3			1.36	
	89.6			1.37	
System 2	90.1	2.5 mL nitric acid-2.5 mL perchloric acid; wet digestion 110 °C, 2 h	Clear solution	1.37	1.37
	89.6			1.38	
	91.0			1.36	
System 3	90.1	5 mL nitric acid; microwave digestion 80 °C, 5 min; 100 °C, 5 min; 110 °C, 5 min	Clear solution	1.38	1.38
	91.2			1.38	
	90.0			1.39	

2.2 样品量的选择

实验中所用的水凝胶样品,取样量大,不利于有机物的完全分解;取样量小虽利于有机物的分解,但取样不具有代表性易造成系统误差,且测定浓度低,也会增大测定误差。综合考虑,实验称取样品 0.1 g 左右,用 HNO₃ 湿法消解后,定容到 25 mL 容量瓶中,测定结果正好在标准曲线范围内。

2.3 仪器测定条件的选择

实验研究了不同的 RF 功率、积分时间、雾化器

流速以及不同的谱线、对于 Mg 信号稳定性的影响。结果发现,279.078 nm 谱线强度适中,干扰少,于是选择 279.078 nm 为分析谱线。

2.3.1 RF 功率的影响

保持其他条件不变,将雾化器 RF 功率从 1.0~1.3 kW 进行改变。结果如表 2 所示,当 Mg 的浓度为 2 μg/mL 时,随着功率的增加,Mg 的信号强度随之增加,功率为 1.1 kW 时,信号稳定性好,因此,选择 RF 功率为 1.1 kW。

表 2 不同 RF 功率对谱线稳定性的影响

Table 2 Influence of RF power on the stability of spectral line

RF power/kW	Analysis line/nm	Concentration/(μg · mL ⁻¹)	Mean intensity	RSD/%
1.0	Mg 279.078	2.00	37 256	1.6
1.1	Mg 279.078	2.00	44 332	1.2
1.2	Mg 279.078	2.00	48 669	2.0
1.3	Mg 279.078	2.00	50 867	1.3

2.3.2 积分时间的影响

同样地,保持其他实验条件不变,以 2 μg/mL

的 Mg 标液为例,将积分时间 3~10 s 进行改变,测试 Mg 的信号强度。结果如表 3 所示。当积分

时间在 3~10 s 改变时, Mg 的信号强度随着积分时间的增加而增加, 当积分时间为 5 s 时, Mg 的信

号强度达到稳定值。为了节省时间, 选择积分时间为 5 s。

表 3 不同积分时间对谱线稳定性的影响

Table 3 The influence of different integration time on the stability of spectral lines

Integrated time/s	Analysis line/nm	Concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	Mean intensity	RSD/%
3	Mg 279.078	2.00	30 017	2.7
5	Mg 279.078	2.00	44 332	1.2
7	Mg 279.078	2.00	56 843	0.71
10	Mg 279.078	2.00	74 536	0.65

2.3.3 雾化器流速的影响

雾化器流速对于雾化效率、样品的停留时间及样品提升量有显著影响。保持其他条件不变, 将雾化器压力在 0.2~0.8 MPa 进行改变, 测试 Mg 的信号稳定性。结果发现, 当雾化器压力为 0.4 MPa 时, Mg 的信号稳定性最好, 压力过低或者过高均会降低信号稳定性。于是实验选择雾化器压力为 0.4 MPa。

综合考虑, 实验以 279.078 nm 谱线为分析线, RF 功率 1.1 kW、积分时间 5 s、雾化器压力 0.4 MPa、冷却气流量 20.0 L/min、蠕动泵泵速 30 r/min、等离子体气流量 10.0 L/min、采样 3 次, 该测试条件下, 0、1.00、2.00、5.00 和 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mg 与相应的强度曲线如图 1 所示, $y=15549x+940, R^2=0.9998$, 线性良好。

2.4 精密度实验

称取水凝胶样品三份, 按照实验方法消解后, 分别于日内和日间采用不同厂家及不同型号的 ICP-AES 测定水凝胶中 Mg 的含量, 每个样品平行测定

3 次, 计算平均值和相对标准偏差。由表 4 可知, 测得日内和日间 Mg 含量分别为 1.34 mg/g 和 1.36 mg/g; 相对标准偏差(RSD, $n=3$)分别为 0.38% 和 1.2%, 表明该方法精密度良好。

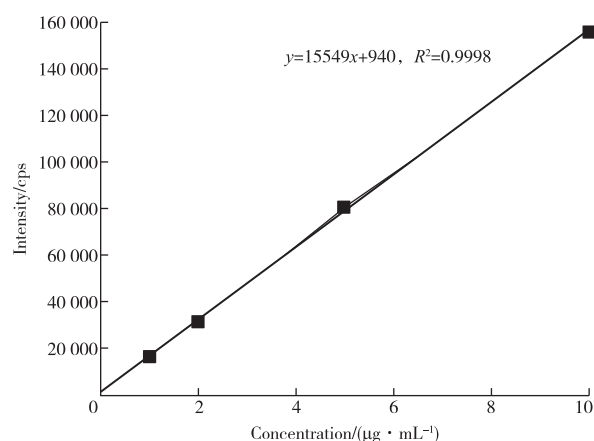


图 1 Mg 浓度与强度的线性关系图
Figure 1 Linear relationship between Mg concentration and intensity

表 4 精密度实验结果

Table 4 Precision of the quantitative tests

No.	Samples weighing/mg	Found/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$				Mean/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$				RSD/%	
		Leeman Prodigy	Leeman Prodigy PLUS	Agilent 725	Perkin ElmerAvio 500	Leeman Prodigy	Leeman Prodigy PLUS	Agilent 725	Perkin ElmerAvio 500	Intraday	Interday
1	88.5	4.775	4.846	4.807	4.857	1.349	1.369	1.370	1.372		
2	91.2	4.822	4.953	4.969	5.067	1.322	1.358	1.359	1.389	0.38	1.2
3	90.5	4.883	4.956	4.919	4.854	1.349	1.369	1.375	1.341		

2.5 方法准确度

由于没有含 Mg 的海藻酸钠水凝胶标准样品, 实验将含有 Mg 的标准溶液加入到水凝胶样品中, 进行加标回收实验。分别精密称取三份加入标准溶液的水凝胶样品, 按照实验方法消解后, 采用

ICP-AES 法测试, 每个样品测试 3 次, 取平均值计算 Mg 含量, 具体结果见表 5。由表 5 可知, 水凝胶的加标回收率在 97.6%~98.2%, 满足 GB/T 27404—2008 的要求(回收率在 95%~105%)。说明方法准确可靠, 满足水凝胶中 Mg 的含量测定。

表 5 加标回收实验结果

Table 5 Results of standard recovery tests

Samples	Background values/ μg	Addition/ μg	Found/ μg	Recovered values/ μg	Recoveries/%
1	134.01	85	217.50	83.50	98.2
2	127.94	85	210.87	82.93	97.6
3	122.62	85	205.83	83.20	97.9

3 结论

水凝胶作为新型功能材料,其应用从低值医用耗材到高端药物输送技术,从外用敷料到体内组织支架等在材料领域大放异彩,但是国内外对于其所含的金属元素测试方法却鲜有报道。因此,建立准确、可靠的金属复合水凝胶的前处理方法进而测定相关金属元素具有极其重要的意义。本实验首次采用湿法消解样品后,用 ICP-AES 法测定 Mg,操作简便,适用性强、精密度良好,为水凝胶材料的分析检测提供了一种参考。

参考文献

- [1] VASCONCELOS D M, SANTOS S G, LAMGHARI M, et al. The two faces of metal ions: from implants rejection to tissue repair/regeneration [J]. *Biomaterials*, 2016, 84:262-275.
- [2] DULEY L, GILMEZOGLU A M, HENDERSON-SMART D J, et al. Magnesium sulphate and other anticonvulsants for women with pre-eclampsia [J]. *Cochrane Database Syst Rev*, 2010, 11:1465-1858.
- [3] HUANG Q, ZOU Y, ARNO M C, et al. Hydrogel scaffolds for differentiation of adipose-derived stem cells [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(20):6255-6275.
- [4] CULVER H R, CLEGG J R, PEPPAS N A. Analyte-responsive hydrogels: intelligent materials for biosensing and drug delivery [J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(2):170-178.
- [5] YANG J, ZHANG Y S, YUE K, et al. Cell-laden hydrogels for osteochondral and cartilage tissue engineering [J]. *Acta Biomater*, 2017, 57:1-25.
- [6] ALBERTO P, MANUEL G F, SILVIA B, et al. Magnetic nanocomposite hydrogels for tissue engineering: design concepts and remote actuation strategies to control cell fate [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1):175-209.
- [7] XUE X, ZHANG H, LLU H, et al. Rational design of multifunctional CuS nanoparticle-PEG composite soft hydrogel-coated 3D hard polycaprolactone scaffolds for efficient bone regeneration [J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32, 2202470. DOI:10.1002/adfm.202202470.
- [8] LV Z H, HU T T, BIAN Y X, et al. A MgFe-LDH nanosheet-incorporated smart thermo-responsive hydrogel with controllable growth factor releasing capability for bone regeneration [J]. *Adv Mater*, 2023, 35, 2206545. DOI:10.1002/adma.202206545.
- [9] ZHAO Z Y, LI G, RUAN H T, et al. Capturing magnesium ions via microfluidic hydrogel microspheres for promoting cancellous bone regeneration [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8):13041-13054.
- [10] 黄登丽, 刘彤彤, 程帆. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定炭质板岩样品中铬、钒方法探究 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(1):105-110. HUANG Dengli, LIU Tongtong, CHENG Fan. Determination of chromium and vanadium in carbonaceous slate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(1):105-110.
- [11] 安中庆, 范兴祥, 毛莹博, 等. 碱熔-碲共沉淀分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定废弃环保催化剂中铂钨铈 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4):368-373. AN Zhongqing, FAN Xingxiang, MAO Yingbo, et al. Determination of platinum, palladium and rhodium in waste environmental protection catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with alkali fusion tellurium coprecipitation separation [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(4):368-373.
- [12] 加丽森·依曼哈孜, 刘军, 查安, 等. 水和氯化铵提取-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定石灰性土壤中交换性钾钠钙镁 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(3):269-273. YIMANHAZI · Jialisen, LIU Jun, CHA An, et al. Determination of exchangeable potassium, sodium, calcium and magnesium in calcareous soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with water and ammonium chloride extraction [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(3):269-273.
- [13] LI J, MOONEY D J. Designing hydrogels for controlled drug delivery [J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(12):16071. DOI:10.1038/natrevmats.2016.71.