

微波消解-电感耦合等离子体-原子发射光谱法 测定茶叶中的稀土元素^①

郭武学^② 蔡月萍 李瑞芬

(温州大学分析测试中心 浙江省温州市茶山高教园区 325035)

摘要 采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解体系对茶叶进行湿法消解和微波消解, 去除有机成分, 保留待测元素。用电感耦合等离子-原子发射光谱法测定茶叶中 15 种稀土元素 Sc、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Y、Yb 的含量。稀土元素加标回收率为 90.2%—102.1%, 检出限在 0.0009—0.0435mg/L 范围内。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 茶叶; 稀土元素; 微波消解

中图分类号: T S207; O 657.31 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2011)01-0388-05

1 引言

众所周知^[1], 饮茶有许多的益处。但饮茶为什么会有许多好处呢? 这个问题对一般人来说, 是知其然而不知其所以然。随着科学的发展, 到了 19 世纪初, 茶业的成分才逐渐明确。经过现代科学的分离和鉴定, 茶叶中含有机化学成分达 450 多种, 无机矿物元素达 40 多种。但鲜为人知的是茶叶中或多或少含有钐(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、铈(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu) 稀土元素^[2]。近年来, 随着稀土矿的开发和利用, 富含稀土污泥农用的增加和稀土微肥农用面积的扩大, 稀土元素进入环境的数量急剧增加, 而像茶树这些作物具有较强的富集能力, 导致茶叶中稀土含量的不断增加^[3]。长期食用稀土含量超标的食品, 会对人体的肝脏和骨骼造成危害。因此茶叶中稀土元素的测定, 对于评价茶叶的营养价值和安全性均有重要意义。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

IRIS-Advantage 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(美国热电公司); MuLtiwave 3000 微波消解仪(奥地利安东帕公司); BS110S 型电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

Sc、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Y、Yb 15 种稀土元素的单一标准溶液, 元素的质量浓度均为 1mg/mL (国家有色金属及电子材料分析测试中心); 茶叶标准物质(地球物理地球化学勘查研究所); 浓 HNO_3 (GR)、 H_2O_2 (GR)、HF(GR)、HCl(GR)。实验用水为 Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司)制备的超纯水, 18.2M Ω ·cm。

① 温州市科技局一般工业科研项目(G20080140)

② 联系人, 电话: (0577) 86689515; 传真: (0577) 86689719; E-mail: guowuxue@sina.com

作者简介: 郭武学(1978—), 男, 浙江省温州市人, 实验师, 硕士, 主要从事仪器分析和食品安全分析工作。

收稿日期: 2010-09-08; 接受日期: 2010-09-29

2.2 实验方法

2.2.1 仪器工作条件

射频发射功率: 1. 15kW, 等离子气流量: 1. 50L/min, 辅助气流量: 1. 0L/min, 雾化气流量: 0. 60L/min, 重复读数: 2 次, 清洗时间: 20s, 积分时间: 8s, 进样量: 1. 85mL/min。

射频功率: 分别选用 1. 0、1. 15、1. 5kW 功率进行实验, 对各个元素谱线强度与试剂空白的信背比进行测定, 结果表明: 射频功率为 1. 15kW 时, 大部分被测低含量稀土元素谱线强度的信背比最大, 所以实验选用射频功率为 1. 15kW。

载气流量的选择: 分别以 0. 8、1. 0、1. 2L/min 的载气流量, 测定各个元素谱线的强度值, 实验结果表明: 载气流量为 1. 0L/min 时, 各稀土元素的谱线强度为最大。

进样量的选择: 分别以 1、1. 5、1. 85mL/min 单一稀土元素进行谱线强度信背比实验, 结果表明: 进样量为 1. 85mL/min 时大部分被测低含量稀土元素谱线强度的信背比最大, 实验的进样量为 1. 85mL/min。

2.2.2 样品的处理方法

选取不同产地茶叶样品, 干燥, 研磨, 过 50 目筛, 取筛选后的粉末在 100℃ 左右烘干, 置于广口瓶在干燥器中冷却保存, 备用^[4,5]。样品前处理酸消解体系与实际用量: 取 4 组均为 0. 5000g 的茶叶样品, 分别使用表 1 中的 4 组不同的酸解体系的酸和用量。消解结束后, 冷却至室温, 用 10% 的 HNO₃ 溶液冲洗消解罐内壁, 并冲洗盖子 3 次, 然后将聚四氟乙烯内罐置于赶酸架上赶酸, 等聚四氟乙烯内罐里的试剂只有 3—4mL 时停止赶酸, 冷却至室温之后转移至 10mL 容量瓶中, 用 10% 的 HNO₃ 溶液冲洗内罐 3 次, 用 10% 的 HNO₃ 溶液定容至刻度, 并做试剂空白, 用 ICP-AES 直接测定。

2.2.3 校准曲线绘制

配制标准系列溶液: 取 100mL 容量瓶, 15 种 1mg/mL 的稀土元素的单一标准溶液各移入 1mL, 用 10% 的 HNO₃ 溶液稀释配成 0. 01mg/mL 的 15 种稀土元素混合标准溶液。准确移取稀土元素混合标准溶液 0、0. 5、1、2、3mL 分别于 10mL 的容量瓶中, 用 10% 的 HNO₃ 溶液定容至刻度, 配制成 0、0. 5、1、2、3mg/L 系列标准溶液, 绘制校准曲线。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理酸消解体系的选择和优化

表 1 酸消解体系 (mL)

组数	组成			
	HNO ₃	H ₂ O ₂	HF	H ₂ SO ₄
1	2	1	1	1
2	2	1	2	
3	2	2		1
4	3	2		

4 组酸体系中第 1 组和第 4 组只能满足食品消解要求(见表 1), 由于茶叶消解后的溶液容易沉淀, 会出现浑浊, 第 3 组因为颜色偏黄, 所以选择第 2 种消解体系, 但因为有少量沉淀, 所以就改为 HNO₃ 3mL, H₂O₂ 1mL, HF 1mL 的酸体系, 结果消解完全、无沉淀且消解液无色透明。

微波消解: 将加好茶叶样品的聚四氟乙烯内罐放置于微波消解仪内消解。仪器设定见表 2。

表 2 微波消解体系

步骤	功率 (W)	升温速度时间 (min)	温度保留时间 (min)
1	600	4	5
2	800	4	15

3.2 稀土元素的分析谱线

遵循干扰最少,灵敏度最高,背景低的原则选择元素的分析谱线,见表 3。

表 3 稀土元素分析谱线的选择

稀土元素	Dy	Er	Eu	Gd	Ho
分析谱线(nm)	353.1	323.0	412.9	335.0	345.6
稀土元素	La	Lu	Nd	Pr	Sc
分析谱线(nm)	408.6	291.1	430.3	417.9	363.0
稀土元素	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
分析谱线(nm)	359.2	332.4	313.1	324.2	328.9

3.3 基体酸浓度的选择

取其中一组茶叶样品消解后分别用 10% 的 HNO_3 和 10% 的 HCl 定容至刻度,用仪器检测发现消解之后用不同的 HNO_3 和 HCl 定容,对测定结果并无明显的影响,见表 4。考虑到一般茶叶的微波消解残留的酸浓度比较高和实际情况的操作,所以选择了 HNO_3 作为样品溶液和校准曲线溶液的基体。

表 4 基体酸浓度的影响

稀土元素	含量(mg/kg, 以 10% 的 HNO_3 为基体)	含量(mg/kg, 10% 的 HCl 为基体)
Dy	16.290	16.700
Er	138.217	142.115
Eu	4.881	4.959
Gd	2.297	2.188
Ho	0.346	0.343
La	1.841	1.896
Lu	5.109	5.267
Nd	3.119	3.119
Pr	15.201	15.631
Sc	1.816	1.811
Sm	24.195	25.635
Tb	0.746	0.764
Tm	0.479	0.453
Y	1.388	1.353
Yb	0.163	0.173

3.4 方法的检出限

检出限是指产生一个能可靠地被检出的分析信号所需要的某元素的最小浓度或含量,检出限一般有仪器检出限、分析方法检出限之分。方法检出限不但与仪器噪音有关,而且还决定于方法全部流程的各个环节,如取样,分离富集,测定条件优化等,即分析者、环境、样品性质等对检出限均有影响,实际工作中应说明获得检出限的具体条件。本研究采取在仪器最佳测定条件下对试剂空白连续测定 11 次,以标准偏差的 3 倍为计算方法计算检出限,见表 5。本方法的 15 种稀土元素的检出限在 0.0009—0.0435mg/L 范围内。

表 5 方法的检出限

(n= 11)

元素	S	检出限(mg/L)
Dy	0.0030	0.0090
Er	0.0139	0.0417
Eu	0.0129	0.0387
Gd	0.0145	0.0435
Ho	0.0025	0.0075
La	0.0030	0.0090
Lu	0.0021	0.0063
Nd	0.0063	0.0188
Pr	0.0096	0.0288
Sc	0.0008	0.0024
Sm	0.0137	0.0411
Tb	0.0057	0.0171
Tm	0.0018	0.0054
Y	0.0015	0.0045
Yb	0.0003	0.0009

3.5 回收率和样品测定结果

为了检验方法的准确度和可靠性,用本底值较低的茶叶样品进行加标回收试验,加标准溶液 2mg/kg,测定稀土元素各 7 次,结果见表 6。

表 6 方法的回收率

(n= 7)

稀土元素	原含量(mg/kg)	加标量(mg/kg)	回收值(mg/kg)	回收率(%)
Dy	1.617		3.659	102.1
Er	0.330		2.246	95.8
Eu	0.099		2.096	99.8
Eu	0.683		2.685	100.1
Gd	1.469		3.351	94.1
Gd	3.668		5.496	91.4
Ho	1.866		3.710	92.2
In	1.596		3.618	101.1
La	1.213	2.000	3.179	98.3
Lu	0.599		2.521	96.1
Nd	0.787		2.653	93.3
Pr	0.610		2.544	96.7
Sc	1.300		3.130	91.5
Sm	1.855		3.705	92.5
Tb	0.386		2.240	92.7
Tm	0.429		2.283	92.7
Y	1.033		2.837	90.2
Yb	0.143		2.005	93.1

由表可以看出,本研究实验中稀土元素加标回收率为 90.2%—102.1% 范围内,结果比较满意,说明所测茶叶中的 15 种稀土元素含量反映了它的真实含量。

4 结论

对茶叶中稀土元素含量的比较,发现各种茶叶的稀土元素含量不同,有的相差大,有的相差小,这主要是因为不同品种的茶叶来自不同的茶场,它的土壤中无机盐含量和土壤的成分有些不同,再加上采茶的时间和采摘加工过程以及工艺的不同等原因造成的。

参考文献

- [1] 陈大勇, 吴新民, 陈平. ICP-AES 法测定茶叶及其浸泡液中的 Cu、Zn、Fe、Mn、Pb 等微量元素[J]. 饮料工业, 2007, 10(11): 37—40.
- [2] 李崇勇, 徐晖, 朱瑜. 微波消解-紫外分光光度法测定茶叶中的稀土含量[J]. 福建分析测试, 2009, 18(3): 69—70.
- [3] 徐子刚, 姚琪, 林少美. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的稀土元素[J]. 浙江大学学报(理学版), 2007, 34(2): 197—200.
- [4] 任乃林, 李丹, 黄钦莲. 凤凰茶中微量金属元素的测定[J]. 光谱实验室, 2005, 22(1): 137—139.
- [5] 庄晓娟, 杨宏伟, 庄明. 六种茶叶中微量元素含量的调查及分析[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2006, 37(2): 237—240.

Determination of Rare Earth Elements in Tea by ICP-AES with Microwave Digestion

GUO Wu-Xue CAI Yue-Ping LI Rui-Fen

(Analysis and Testing Center, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, P. R. China)

Abstract The tea was digested with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ mixed system by wet digestion and microwave digestion. The organic composition was removed, and the element of determinands were reserved. The 15 rare earth elements, such as Sc, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb, were determined by ICP-AES. The additional standard recoveries of rare earth elements were 90.2%—102.1%, while the detection limits were 0.0009—0.0435 mg/L.

Key words ICP-AES; Tea; Rare Earth Elements; Microwave Digestion

17 种科技期刊单篇论文的平均售价

刊名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 的平均 售价(元)	单篇论文平 均售价高低 的排序 ^①
福建分析测试	季	大 16	80	6	20	0.30	1
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
光谱实验室	双月	16	496	60	104	0.56	7
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

2011 年《光谱实验室》 征订启事

《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 496 页, 发表论文约 104 篇, 单月 25 日出版。单价: 60 元/册; 年价: 360 元/卷。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)的排序, 在 17 种科技期刊中为 7(右表), 居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系直接订阅。

《光谱实验室》编辑部