

ICP-OES 法同时测定茶叶中 La、Ce、Pr、Sm、Nd 五种稀土元素

石元值¹, 冯启华², 马立峰¹, 韩文炎¹, 阮建云¹, 王 方¹

(1. 中国农业科学院茶叶研究所, 农业部茶叶化学工程重点实验室, 浙江 杭州 310008

2. 绍兴御茶村茶业有限公司, 浙江 绍兴 312037)

摘 要: 本实验建立了一种用 ICP-OES 同时测定茶叶样品中的 La、Ce、Pr、Sm 和 Nd 五种稀土元素的方法。采用干灰化与微波消煮两种前处理方法处理绿茶与乌龙茶茶叶样品, 结合 ICP-OES 法测定, 结果精度与准确度良好, 其回收率都在 87%~103% 之间, 相对标准偏差都在 10% 以内。

关键词: La; Ce; Pr; Sm; Nd; 茶叶; ICP-OES

Simultaneous Analysis of La, Ce, Pr, Sm and Nd in Tea with ICP-OES

SHI Yuan-zhi¹, FENG Qi-hua², MA Li-feng¹, HAN Wen-yan¹, RUAN Jian-yun¹, WANG Fang¹

(1. Key Laboratory of Tea Chemical Engineering, Ministry of Agriculture, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China; 2. Shaoxin Yuchacun Tea Co. Ltd., Shaoxin 312037, China)

Abstract: A method is established for five rare earth elements which named La, Ce, Pr, Sm, Nd analysis in tea samples using inductively coupled plasma spectrometry. By the cineration and microwave digestion techniques for pretreatment of samples, tea samples can be analyzed with good accuracy and precision by ICP-OES. The recoveries for green teas and Oolong teas are both within 87% to 103%, and the relative standard deviations (RSD) are no more than 10%.

Key words: La; Ce; Pr; Sm; Nd; tea; ICP-OES

中图分类号: TS201.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)04-0310-04

稀土元素目前已广泛应用于地质调查、医疗卫生、农业微肥、食品、激光晶体、超导与储氢材料和原子能工业等各个领域。稀土是指元素周期表中钪、钇及镧系元素的总称。稀土金属因能促进植物抗旱抗涝抗倒伏而渐渐添加在肥料中使用, 特别是在叶面肥上使用较多。农业中稀土微肥的普及使得稀土元素大量进入了各种茶叶中。因此 2005 年 10 月 1 日起, 国家卫生部要求茶叶检测执行新的有关食品卫生标准《食品中污染物限量》(GB2762-2005)。该新标准中, 对茶叶中 La、Ce、Pr、Sm、Nd 这五种地质样品中丰度最高的稀土元素含量(以氧化物总量计)提出了限量要求, 茶叶中的稀土氧化物限量为 $\leq 2\text{mg/kg}$, La、Ce、Pr、Sm、Nd 这五种稀土元素的氧化物总量已成为茶叶的必检项目之一。而目前茶叶中的稀土氧化物含量超标已有所报道, 如北京市质量技术监督局网站报道称, 北京市质监局于 2006 年 12 月 1 号共抽查了 17 家茶叶生产、经销企业的 21 种

茶叶产品, 合格 17 种, 抽样合格率为 81%, 抽查中发现的质量问题全部是稀土氧化物总量超标。因此茶叶中的稀土氧化物的含量状况也日益引起人们的关注。

目前, 国内外主要的分析手段有: 分光光度法、中子活化、质谱、ICP-AES、ICP-质谱及 X-荧光光谱等, 因为中子活化、MS、ICP-MS 设备昂贵及对仪器使用与分析要求高, 都难以推广。而目前 GB2762-2005《食品中污染物限量》标准所引用的检测方法为 GB/T5009.94-2003《植物性食品中稀土的测定——分光光度法》, 该方法虽适用于谷物粮食、蔬菜、水果、茶叶中的稀土测定, 但该方法对分析人员的动手能力要求比较高, 其前处理比较繁琐复杂, 而且干扰相对比较严重、重现性与灵敏度都不高, 方法的检出限为 0.02mg/kg 。相对于传统的分光光度法, 采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)测定茶叶样品中稀土元素含量来求得茶叶中这五种稀土元素的氧化物总量, 不仅操作

收稿日期: 2007-05-31

基金项目: 农业部行业专项项目 (nyhyzx07-021); 农业部 948 项目 (2006-G16); 浙江省科技项目 (ZJ2006C22071)

作者简介: 石元值(1971-), 男, 副研究员, 硕士, 主要从事茶树营养与生理及污染控制研究。E-mail: shiyz@mail.tricaas.com

简单，而且具有灵敏度高、检出限低、选择性好、线性动态范围宽、能够进行多元素同时测定等优点，且仪器价格比 ICP-MS 便宜得多。目前用 ICP-MS 来分析测定稀土元素的方法已有一些报道，但仅用 ICP-OES 法来分析稀土元素的报道并不多，而且多集中在金属冶炼方面，在植物样品的稀土元素含量检测方面并不多。本实验将比较干灰化与微波消煮两种前处理方法结合 ICP-OES 法对茶叶样品中 La 等五种稀土元素的同时检出方法的准确性与精确度等。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶叶标准样品购自中国地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所(GB W07605—GSV—4, 茶样取自江西婺源); 浙江杭州市售绿茶; 福建安溪市售乌龙茶。

浓硝酸、浓盐酸均为优级纯试剂; 实验用水为石英亚沸水; 各稀土元素的标准溶液均为市售国家标准溶液, 浓度为 100 mg/L, 使用时逐级稀释配制。

1.2 仪器与工作条件

IRIS/AP 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪购自美国 TJA 公司, 配备有 CID 二维电荷注入式固体检测器、中阶梯光栅交叉色散系统、可拆式石英炬管、蠕动泵、玻璃同心雾化器、旋流雾化室、计算机配备 Thermo Spec/CID V2.10.09 软件、打印机。波长范围为 175~900 nm。测定时对试剂背景进行自动扣除, 并采用仪器中设置的离峰法进行校正。光谱仪的工作参数见表 1。

MarS5 型微波消煮仪购自美国 CEM 公司微波消煮仪。方法设定如下: 最大功率为 1200 W; 温度控制爬坡 20 min, 最高控制温度为 170℃; 最大压力为 800 PSI, 保持 10 min。

AE240 万分之一电子天平购自梅特勒-托利多仪器有限公司。

表 1 IRIS/AP 型光谱仪的工作参数
Table 1 Working condition of instruments

功率 (W)	频率 (MHz)	雾化器 压力	辅助气 (L/min)	泵转速 (r/min)	积分时间(s) ≥ 265 nm
1150	27.12	28	1.0	100	5

表 2 五种稀土元素分析波长、级数及方法检出限
Table 2 Wavelengths of analytical spectral lines, type of spectral line and detection limit of determination method for five rare earth elements

元素	Ce	La	Nd	Pr	Sm
波长(nm)	446.0	408.6	401.2	410.0	359.2
谱线类型*	II	II	II	II	II
LOD(μg/ml)	0.003	0.001	0.001	0.005	0.009

注: * II 为一次电离的离子谱线。

1.3 各元素的分析波长

根据各元素含量高低, 选择共存元素谱线干扰小, 检出限低和信背比高的谱线(见表 2)。

1.4 标准曲线的配制

各元素按照元素性质及在茶叶中的含量特点配成两组混合测定标准, 其浓度梯度如下: La、Ce、Pr、Sm、Nd 分别按 0、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 梯度配制。

1.5 样品处理

茶叶样品分别采用如下两种方法进行。

1.5.1 干灰化法

称取研磨的茶叶粉末 1.00 g 左右, 放入 50 ml 瓷坩埚中, 充分搅拌均匀, 在可调式电炉上低温碳化(110~130℃)后, 置于马弗炉中, 逐步升温, 并保持在 550℃ 下干灰化处理 4 h, 至样品完全灰化, 呈灰白色为止。若个别试样灰化不彻底, 加数滴 HF 蒸至冒白烟后加 1 ml 混合酸(硝酸:高氯酸为 4:1, V/V)在可调式电炉上小火加热, 反复多次, 直到消化完全, 放冷, 试剂空白同时操作。灰渣用 5 ml 蒸馏水湿润, 再加入 5 ml 1:1 硝酸溶解后用蒸馏水洗入 25 ml 容量瓶中, 待测, 同时做试剂空白实验。

1.5.2 微波消解法

称取研磨的茶叶粉末 0.50 g 左右于 Teflon 高压消解罐中加浓 HNO₃ 5 ml, 静置半小时后, 采用温度控制分阶段消解。第一阶段, 在 1200 W 功率下加热 8 min 使消解罐内温度达到 150℃, 压力控制在 1241 kPa 以下, 并保持 5 min; 第二阶段, 在 600 W 功率下加热 10 min 使消解罐内温度达到 200℃, 压力控制在 2068.5 kPa 以下, 并保持 10 min。试样消解后冷却, 开罐后为无色或浅黄绿色透明溶液, 用蒸馏水定容至 25 ml, 待测, 同时做试剂空白实验。

1.6 样品测定

按表 1、2 中的分析线及工作条件, 分别测定标准系列, 试剂空白及样品溶液。经光谱干扰校正及仪器分析软件减去空白测定值, 换算为茶叶样品中所测元素的含量。

2 结果与分析

2.1 共存元素的干扰及波长的选择

用上述两种样品前处理方法处理茶叶样品后, 茶叶中的有机成分基本得到分解, 溶样用的试剂影响也通过试剂空白加以扣除、加上方法的背景自动扣除及仪器中设置的离峰法校正等手段保证对测定不会造成影响。本实验过程中对每个稀土元素先选择 2~3 条谱线同时测定, 并用待测元素的最高标准溶液在各分析线波长处进行扫描, 得到这些元素分析线的扫描轮廓图, 然后输

入待测样品溶液,得到相应的扫描峰形图。计算机同时显示各稀土元素谱线及背景轮廓和强度值,可很直观地看到干扰的类型和程度,便于选择干扰较小的谱线作为分析线,也有利于有效地设置背景校正条件。通过数据分析本实验最后选择表2所列的波长。

2.2 方法的准确度及样品不同消解方法对测定结果的影响

通过对同一茶叶标准样品在不同时间分别进行两种不同消煮方法处理,然后用ICP-OES法对其进行测定,其测定统计结果见表3。从检测结果看,采用两种前处理方法然后用ICP-OES法测定茶叶中的五种稀土元素含量基本与标准推荐值相吻合,测定精密度RSD基本上在10%以内,而且不同时间段分析测定的各稀土元素结果十分接近,重现性良好。两种前处理方法的基体效应都较低。干灰化与微波消煮方法的基体效应都比较小,都具有快速、完全,且待测元素不易受污染的特点,而且微波消煮方法还具有易挥发元素不易损失的优点。因此可以认为,干灰化与微波消煮都是比较适合用来处理茶叶中的五种稀土元素的前处理方法。用这两种前处理方法结合ICP-OES法来测定茶叶样品中的五种稀土元

素是准确可靠的,且重现性好。由于ICP-OES所具有的同时多检出特性,显然,在处理好背景干扰与谱线干扰的情况下,该方法还可延伸到其他稀土元素或大量元素、微量元素的同时多检出。

2.3 方法的回收率实验

对随机抽取的两份绿茶及两份乌龙茶样品分别用干灰化与微波消煮进行加标回收实验。从实验结果看,微波消煮与干灰化前处理方式结合ICP-OES法分析所得的加标回收结果都比较理想,不论是绿茶还是乌龙茶,微

表3 不同消解处理的茶叶标准物GBW07605(ASV-4)测定结果(标准品在5次不同时间测定的统计结果)

Table 3 Comparison of determination results of tea standard materials by different digest ways (n=5)

元 素	Ce4460	La4086	Nd4012	Pr4100	Sm3592
Sep-2006(干灰化)(mg/kg)	1.092	0.6013	0.434	0.1163	0.0873
Oct-2006(微波消煮)(mg/kg)	1.107	0.5976	0.4858	0.09781	0.0902
Nov-2006(微波消煮)(mg/kg)	1.21	0.6203	0.4181	0.1102	0.0877
Dec-2006(干灰化)(mg/kg)	1.021	0.5881	0.4255	0.0977	0.06313
Jan-2007(干灰化)(mg/kg)	1.156	0.618	0.4603	0.1297	0.0681
五次平均值(mg/kg)	1.117	0.605	0.445	0.110	0.079
标准样品推荐值(mg/kg)	1.0±0.2	0.60±0.04	(0.44)	(0.12)	0.085±0.023

表4 微波消煮-ICP-OES法测五种稀土元素的加标回收结果

Table 4 Results about precision and recoveries of five rare earth elements in green tea and Oolong tea samples prepared with microwave digestion technique

元 素	Ce4460		La4086		Nd4012		Pr4100		Sm3592	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
绿茶 1mg/L	0.068	0.067	0.031	0.024	0.012	0.011	0.019	0.010	0.023	0.038
加标 0.5mg/L	0.547	0.521	0.549	0.484	0.478	0.458	0.486	0.472	0.500	0.482
回收率(%)	95.73	90.78	103.69	92.07	93.19	89.26	93.46	92.30	95.53	88.86
平均回收率(%)	93.25		97.88		91.22		92.88		92.19	
RSD(%)	3.50		8.22		2.78		0.82		4.72	
乌龙茶 1mg/L	0.099	0.109	0.000	0.000	0.031	0.046	0.018	0.021	0.046	0.033
加标 0.5mg/L	0.548	0.549	0.518	0.502	0.484	0.467	0.488	0.462	0.491	0.466
回收率(%)	89.86	88.02	103.64	100.48	90.69	84.26	93.91	88.27	89.02	86.63
平均回收率(%)	88.94		102.06		87.48		91.09		87.83	
RSD(%)	1.30		2.24		4.55		3.99		1.69	

表5 干灰化-ICP-OES法测五种稀土元素的加标回收结果

Table 5 Results about precision and recoveries of five rare earth elements in green tea and Oolong tea samples prepared with cineration technique

元 素	Ce4460		La4086		Nd4012		Pr4100		Sm3592	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
绿茶 2mg/L	0.028	0.023	0.036	0.032	0.006	0.004	0.008	0.008	0.028	0.030
加标 0.5mg/L	0.531	0.511	0.501	0.490	0.449	0.450	0.485	0.439	0.493	0.483
回收率(%)	100.52	97.64	92.96	91.54	88.58	89.22	95.30	86.36	92.99	90.48
平均回收率(%)	99.08		92.25		88.90		90.83		91.73	
RSD(%)	2.04		1.00		0.45		6.32		1.77	
乌龙茶 2mg/L	0.060	0.042	0.013	0.014	0.038	0.038	0.191	0.186	0.044	0.050
加标 0.5mg/L	0.513	0.498	0.505	0.526	0.508	0.476	0.661	0.626	0.484	0.494
回收率(%)	90.60	91.06	98.58	102.40	94.04	87.76	93.98	87.91	88.16	88.66
平均回收率(%)	90.83		100.49		90.90		90.95		88.41	
RSD(%)	0.33		2.70		4.44		4.29		0.35	

波消煮处理 ICP-OES 法测定的五种稀土元素加标回收率都在 87%~103% 之间, 且其 RSD 均小于 10% (表 4); 干灰化处理 ICP-OES 法测定的五种稀土元素加标回收率都在 88%~101% 之间, 其 RSD 也都小于 10% (表 5)。这进一步说明了干灰化与微波消煮前处理技术结合 ICP-OES 法测定茶叶中的五种稀土元素是准确可靠的。

参考文献:

- [1] GB/T 5009. 94—2003 植物性食品中稀土的测定[S].
- [2] LIU H S, WANG N F, XUE B, et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2002, 23(2): 96-99.
- [3] 幸仁轩, 宋崇立. 电荷注入检测器电感耦合等离子体光谱仪的稀土元素分析性能[J]. 分析化学, 2000, 28(8): 978-981.
- [4] 林松. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶样品中稀土含量[J]. 福建轻纺, 2006(8): 30-33.
- [5] 孙振华, 李冰, 孙大海, 等. 稀土元素原子发射光谱及其谱线干扰的高分辨率 ICP-AES 研究——VI. 镧、铈、钕、钇基体对其他稀土元素的光谱干扰[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(1): 57-61.
- [6] 肖华, 周宁波. 生物样品中微量稀土元素的测定[J]. 湖南理工学院学报: 自然科学版, 2003, 16(4): 56-59.