

## 茶叶中稀土元素检测方法研究进展

郝伟,李 烨,陈 雪,柯建明\*

(北京市环境保护科学研究院 国家城市环境污染控制工程技术研究中心,北京 100037)

**摘要:**简要概述了茶叶的前处理方法和稀土元素质量分数测定的主要方法,包括灰化法、湿法消解法和微波消解等前处理法,以及分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和中子活化法等检测方法.综合比较,在检测不同类型茶叶中稀土质量分数时,微波消解-ICP-MS技术具有操作简单、准确度高的优点.

**关键词:**茶叶;稀土元素;前处理方法;检测方法

**中图分类号:**TS272.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2015)03-0038-04

**DOI:**10.14091/j.cnki.kmxyxb.2015.03.009

### Research and Progress of Analytical Method of Rare Earth Element in Tea

HAO Wei, LI Ye, CHEN Xue, KE Jian-ming\*

(National Engineering Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing Municipal  
Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The brief overview of the pretreatment method of tea and analytical method of rare earth elements are introduced, including ashing method, wet digestion method and microwave digestion method; spectrophotometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and neutron activation analysis (NAA). Comparatively, the method based on microwave digestion and ICP-MS, which is precise and simple for determining rare earths in different type tea, is the main analysis method recommended.

**Key words:** tea; rare earth elements; pretreatment method; analytical method

作为世界主要的茶叶生产国和出口国,我国具有深刻的茶叶文化内涵和悠久历史.茶叶中含有丰富的生物碱、茶多酚以及微量元素,可见茶叶的质量安全同时关系着消费者的身体健康,以及生产经营者甚至是国家的声誉.近些年,多次发现茶叶中重金属超标以及农药残留的问题,以及在部分茶叶中存在稀土元素超标的现象,对茶叶的品质造成了严重威胁<sup>[1]</sup>.

稀土元素由15种镧系元素组成,包括镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)、钷(Pm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铈(Sm)、铽(Tb)、铈(Ho)、铒(Er)、镱(Yb)、镱(Lu),以及与这些元素密切相关的钪(Sc)和钇(Y).在自然界,这些元素以含氧酸盐矿物或氧化物形式存在,其中钷(Pm)具有放射

性,是由人工从铀的裂变物质中产生,在自然界中不会单独存在,因此,一般情况下不检测该元素.在其余检测的16种稀土元素中,La, Ce, Pr, Nd, Sm的含量(质量分数,以下同)约占稀土总量的85%<sup>[2]</sup>.

当稀土元素适量时,植物的抗病性和抗逆性可以得到增强,种子萌发和生根发芽得到促进,植物的产量得到提高,植物的品质得到改善.适量摄入稀土元素,对人体有一定的积极作用,主要表现为抗炎、抗突变、抗肿瘤、抑菌、治疗烧伤等.但长期摄入,即使每次摄入量较低,可能也会给人体健康产生不良后果,如破坏免疫功能、损害大脑功能、加重肝肾负担、损坏心脏和肺功能进而改变血液成分、影响女性生殖功能、以及引起多种急性中毒现象等<sup>[3]</sup>.现

收稿日期:2015-05-04

作者简介:郝伟(1983—),女,河南南阳人,助理工程师,硕士,主要从事环境样品中元素的分析检测与研究.

\*通讯作者:柯建明(1962—),男,浙江绍兴人,副研究员,主要从事分析检测研究, E-mail:kejianming@cee.cn.

行国家标准 GB 2762—2012《食品中污染物限量》<sup>[4]</sup>规定:在茶叶中,以稀土氧化物总量计的稀土限量值为 2.0 mg/kg. 因此,需要准确的测定茶叶中的稀土元素含量,这样才可以更好地研究稀土元素生理学效应,控制其环境污染,并确保茶叶品质.

本文拟通过对茶叶样品的前处理方法及茶叶中稀土元素含量(质量分数,下同)的检测方法进行总结,旨在为以后茶叶中稀土元素的研究提供科学依据.

## 1 前处理方法

常用的茶叶样品的前处理方法有灰化法和湿法消解法(敞开式消解和密闭式消解). 近年来,微波消解是湿法消解中使用较多的一种方法,特别在茶叶的稀土检测中获得了广泛应用<sup>[5]</sup>.

### 1.1 干法灰化

所谓干法灰化,是指通过高温将样品中的有机质除去,剩余的灰分利用酸来溶解,据此制备待测样品. 此方法比较适合分析植物样品和食品等有机物含量高的样品,不宜于分析矿质和土壤样品. 干灰化法可用于分析大多数金属元素的含量,但当温度较高时,由于低沸点元素(As, Hg, I, Se 等)<sup>[6]</sup>会发生挥发损失,导致加标回收率偏低. 这一方法的主要优点是能处理较大样品量、简单易操作、样品分解完全、无试剂沾污、空白值小<sup>[7]</sup>. 董思思<sup>[8]</sup>利用干法灰化、常规湿法消解和微波消解处理 2 种不同茶叶样品,检测结果接近,充分说明利用这 3 种前处理方法对茶叶样品进行处理,均可达到检测要求.

### 1.2 敞开式消解方法

敞开式湿法消解方法是目前元素分析的较为有效、直接和经济的样品前处理手段. 它是用强酸并在加热条件下分解样品,针对不同样品选择酸体系不同. 比较常用的有  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ <sup>[9-11]</sup>,  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ <sup>[12]</sup> 或者只用  $\text{HNO}_3$ <sup>[13-14]</sup>, 一般情况下使用多酸比单酸消解效率高. 利用这一方法,分解茶叶的速度较快,所需时间较短,消化也较完全. 然而,在消化初始阶段,消化液反应剧烈,产生泡沫量大,在消化中期,有出现碳化现象的可能性. 另外,在进行消化时,其过程会产生大量的有害气体,必须在通风橱中操作. 由于消化一般在敞开的空间进行,空白值偏高,容易影响测定的准确性. 现在也有研究<sup>[15]</sup>使用密闭的容器,比如带有配套消解盖的聚四氟乙烯或者超

纯石英容器等.

### 1.3 微波消解法

近年来,利用微波消解法对样品进行前处理,受到了广泛的关注,这是一种集微波快速加热性能与高压消解于一体的方法,其特点是加热均匀且速度快、自动化程度高、人力成本低等. 另外,由于消化是在密封状态下进行,避免了样品沾污和挥发损失,提高了分析的精密度与准确度,降低了试剂的消耗量,同时具有低废气排放和低能耗等显著优势. 谭和平等<sup>[16]</sup>采用微波消解和电热板消解处理土壤和茶叶样品,利用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)检测了稀土、重金属以及 I, Te 和 Rb 等元素,结果表明,相较于电热板消解,利用这一方法,可以更好地对茶叶和土壤进行消解,进而对其中的稀土元素和重金属进行分析. 钱聪等<sup>[17]</sup>采用微波消解( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ )和湿法消解( $\text{HNO}_3$ )两种前处理方法,通过加标试验和国家标准物质茶叶 GBW 10016 的测定分析,利用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)与电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)对茶叶中 5 种稀土元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm)进行测定,结果表明,采用微波消解-ICP-MS 测定茶叶中的稀土元素,具有选择性和灵敏度好、回收率高、重现性好、定量准确的优势.

## 2 稀土元素检测方法

目前茶叶中稀土元素的检测方法主要有分光光度法、ICP-OES 法、ICP-MS 法、中子活化法(NAA)等. 尤以 ICP-OES 和 ICP-MS 两种无机痕量分析技术方法最为成熟,应用范围相对较广,被国内茶叶质检机构广泛采用.

### 2.1 分光光度法

分光光度法是最早用来检测茶叶中的稀土元素含量的方法,《植物性食品中稀土的测定》(GB/T 5009.94—2003)<sup>[18]</sup>中,规定了用分光光度三波长法测定茶叶中的稀土总量. 但这一方法具有干扰比较严重,重现性与灵敏度不高,样品前处理过程比较复杂的不足,而且只能检测稀土元素的总量,无法实现多元素的同时测定,此方法在准确度和效率方面已不能满足现代检测技术的需要<sup>[19]</sup>.

### 2.2 电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)已经在分析化学中得到广泛应用,是目前主要检测稀土元素的方法之一,其优点是具有较高的灵敏度、较低检出

限、较好的选择性、相对简单的操作、较宽的线性动态范围、可同时测定多种元素等. GB/T 23199—2008<sup>[20]</sup> 利用 ICP-OES 测定茶叶中稀土元素含量曾经被列入国家标准. 也有相关文献报道, 用 ICP-OES 法检测稀土元素, 如 NING Peng-bo 等<sup>[21]</sup> 为了评价普洱茶的安全性, 使用 ICP-OES 分析了 150 个云南普洱茶样品中的稀土元素 (La, Ce, Pr, Nd, Sm); 郭武学等<sup>[22]</sup> 在  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  消解体系中, 对茶叶进行微波消解和湿法消解, 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, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 的含量, 检出限为  $0.9 \sim 43.5 \mu\text{g/L}$ , 加标回收率为  $90.2\% \sim 102.1\%$ ; LIN Dan 等<sup>[23]</sup> 运用微波等离子体炬-原子发射光谱 (MPT-AES) 分析了茶叶中的 Nd, Eu 和 Yb, 此方法在优化仪器条件后 Nd, Eu 和 Yb 检出限分别为  $1.07, 0.83, 1.47 \mu\text{g/L}$ , 加标回收率为  $81.2\% \sim 109.2\%$ .

### 2.3 电感耦合等离子体质谱法

近年来发展最快的元素检测方法是电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS), 其通过独特的接口技术, 将四极杆质谱仪快速灵敏扫描与 ICP 的高温电离特性相结合, 可以同时分析大部分元素. 具有检出限低, 较 ICP-OES 通常低 2~3 个数量级, 一般在  $\mu\text{g/L}$  或者  $\text{ng/L}$  级别, 且干扰少、分析精度高、分析速度快、线性范围宽及可以进行同位素分析等特征. 利用 ICP-MS 测定稀土元素, 已经列入到了国家现行标准中<sup>[24]</sup>, 有许多研究者也利用 ICP-MS 方法测定了茶叶样品中的稀土元素, 如向丽萍等<sup>[25]</sup> 采用 ICP-MS 分析了贵州地区 144 个绿茶样品中 16 种稀土元素含量特征; 范雅莉等<sup>[26]</sup> 使用高压密闭微波消解 ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) 前处理技术, 采用 ICP-MS 测定茶叶样品中 16 种稀土元素 (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), 仪器检出限为  $0.0023 \sim 0.6924 \mu\text{g/L}$ , 加标回收率为  $93.1\% \sim 117.5\%$ ; 郭庆魁等<sup>[27]</sup> 利用微波消解进行前处理, 采用 ICP-MS 对不同类型茶叶中的稀土元素进行检测, 方法检出限为  $0.3 \sim 18.3 \text{ ng/L}$ ; 刘垚等<sup>[28]</sup> 利用微波消解对茶叶样品进行前处理, 利用 ICP-MS 检测铅、砷、铬、汞、镉和 16 种稀土元素, 方法检出限为  $0.002 \sim 0.581 \mu\text{g/L}$ , 方法回收率为  $94.6\% \sim 104.8\%$ , 加标回收结果满意. 由此可见, ICP-MS 已成为目前茶叶稀土检测中最为普遍采用的检测手段.

### 2.4 中子活化法

中子活化法 (NAA) 是利用中子进行照射, 通过

核反应, 将元素转变为放射性的核素. 通过研究这些核素的放射性特点, 来确定样品中元素的含量. 活化分析主要包括 5 个过程, 分别为: 1) 试样及标准的制备; 2) 活化; 3) 放射化学分离; 4) 核辐射测量; 5) 数据处理. 这一方法的优点是具有较高的准确度、精密度和灵敏度, 并且可以同时分析多个元素, 可以很好地分析微量的稀土元素<sup>[7]</sup>. Lagad 等<sup>[29]</sup> 采用中子活化分析测定印度茶叶样品中 19 种元素, 茶叶样品来自印度的阿萨姆、大吉岭、蒙纳和坎格拉, 而且对这些样品中不同元素之间相关性的变化进行了讨论. 国内利用该技术检测稀土元素, 如姜怀坤等<sup>[30]</sup> 研究确定了地学样品中微量稀土元素的化学前处理方法和中子活化测量条件, 相对标准偏差在  $3.4\% \sim 10.0\%$  之间, 回收率为  $92\% \sim 105\%$ , 利用国家标准物质进行准确度实验, 结果符合要求. 但是目前中子活化技术在检测国内茶叶中稀土元素的研究比较少.

### 2.5 其他方法

除上述方法, 近年来又涌现出了一些新的检测技术. Desideri 等<sup>[31]</sup> 利用偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDP-XRFS) 分析茶叶样品中的 23 种元素 (K, Mg, Ca, P, S, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Cr, Cl, Br, I, Al, Rb, Sr, As, Cd, Sn, Pb, Hg); 李小莉等<sup>[32]</sup> 采用粉末样品压片制样, 使用波长色散 X 射线荧光光谱仪 (XRFS) 对土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 个稀土元素 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 进行测定. 可见, 随着不同分析方法的发展, 稀土含量检测技术也会越来越丰富.

## 3 结论

茶叶中的稀土元素对人体健康具有重要影响, 因此需要准确地检测茶叶中的稀土元素含量, 对茶叶质量进行评价. 为此, 需要开发检测结果准确、分析灵敏且速度快的分析方法, 同时也能进一步推动各种新型检测技术的应用和普及. 微波消解-ICP-MS 法是目前测定茶叶中稀土含量的主要手段.

### [参考文献]

- [1] 骆和东, 王文伟, 王婷婷, 等. 福建省地产茶叶中稀土元素残留状况的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(6): 609-615.
- [2] 黎进堂, 卿云光, 杨舒清. 都匀毛尖茶中稀土元素的调查结果分析[J]. 广州化工, 2014, 42(18): 166-167, 174.
- [3] 杨秀芳, 孔俊豪, 高玉萍, 等. 我国茶叶稀土问题现状与

- 研究[J]. 中国茶叶加工,2012,11(1):4-7.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB 2762—2012 食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [5] 王勇,周凤娟,刘庆,等. 茶叶中稀土元素分析方法研究进展[J]. 广州化工,2013,41(22):14-16.
- [6] MAJA W, ANNA S M, PAWEL P. A comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods[J]. Food Research International, 2013, 53:922-930.
- [7] 骆和东,王文伟,王婷婷. 我国茶叶中稀土元素检测技术的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志,2013,23(12):2706-2710.
- [8] 董思思. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中稀土元素[J]. 安徽农学通报,2010,16(22):106-107,119.
- [9] AKSUNER N, HENDEN E, AKER Z, et al. Determination of essential and non-essential elements in various tea leaves and tea infusions consumed in Turkey[J]. Food Additives and Contaminants: Part B, 2012, 5(2):126-132.
- [10] PILGRIM T S, WATLING R J, GRICE K. Application of trace element content and stable isotope signature to determine the provenance of tea (Camellia sinensis) samples[J]. Food Chemistry, 2010, 118:921-926.
- [11] SALAHINEJAD M, AFLAKI F. Toxic and essential mineral elements content of black tea leaves and their tea infusions consumed in Iran[J]. Biological Trace Element Research, 2010, 134:109-117.
- [12] GORUR F K, KESER R, AKCAY N, et al. Radionuclides and heavy metals concentrations in Turkish market tea[J]. Food Control, 2011, 22:2065-2070.
- [13] CAO H, QIAO L, ZHANG H, et al. Exposure and risk assessment for aluminium and heavy metals in Puerh tea[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408:2777-2784.
- [14] IPEAIYEDA A R, DAWODU M. Leaching of manganese, iron, copper and zinc from tea (Camellia sinensis) in tea mug[J]. Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 2011, 10:2240-2247.
- [15] ZHANG N, FU N, FANG Z, et al. Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves[J]. Food Chemistry, 2011, 124:1185-1188.
- [16] 谭和平,吕昊,高杨,等. 微波消解在茶叶和土壤稀土元素与重金属元素分析中的应用[J]. 中国测试,2010,36(2):37-40.
- [17] 钱聪,郭启雷. 茶叶中五种稀土元素的测定[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(10):3238-3242.
- [18] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.94—2003 植物性食品中稀土的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [19] 林丽容. 茶叶中稀土元素含量的研究现状[J]. 化学工程与装备,2012(11):154-155.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 23199—2008 茶叶中稀土元素的测定:电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [21] NING P B, GONG C, ZHANG Y M, et al. La, Ce, Pr, Nd and Sm concentrations in Pu'er tea of Yunnan, China[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(4):636-640.
- [22] 郭武学,蔡月萍,李瑞芬. 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[J]. 光谱实验室,2011,28(1):388-391.
- [23] LIU D, LV X J, ZHANG J L, et al. Polymer monolith microextraction coupled to microwave plasma torch-atomic emission spectrometry for the determination of Nd, Eu and Yb in tea samples[J]. Analytical Methods, 2012, 4:2970-2976.
- [24] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.94—2012 植物性食品中稀土元素的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [25] 向丽萍,王奥,罗砚文,等. 贵州绿茶中的稀土元素含量特征[J]. 湖北农业科学,2014,53(1):197-199.
- [26] 范雅莉,范稚莲,闫飞燕,等. ICP-MS法测定茶叶中的16种稀土元素含量[J]. 宁夏农林科技,2014,55(3):62-65,99.
- [27] 郭徐魁,黄志良,陈其忠,等. ICP-MS测定不同类别茶叶中的稀土元素[J]. 农产品加工:学刊,2014(5):65-66,77.
- [28] 刘垚,赵喜红,谭贵良,等. 微波消解-ICP-MS同时检测茶叶中的铅、砷、镉、铬、汞和16种稀土元素[J]. 安徽农业科学,2014,42(20):6793-6795.
- [29] LAGAD R A, ALAMELU D, ACHAIYA R, et al. Instrumental neutron activation analysis for multi-elemental determination in Indian tea samples[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 288(2):613-620.
- [30] 姜怀坤,吕振生,成学海,等. P507负载泡塑吸附分离-中子活化法测定地质样品中的稀土元素[J]. 分析实验室,2014,33(6):737-740.
- [31] DESIDERI D, MELI M A, ROSELLI C, et al. Polarized X ray fluorescence spectrometer (EDPXRF) for the determination of essential and non essential elements in tea[J]. Microchemical Journal, 2011, 98:186-189.
- [32] 李小莉,张勤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析,2013,33(7):35-40.