

# 快速溶剂萃取—离子色谱法 测定茶叶中的 6 种阳离子

何咏, 张雁, 郝伟, 孙建伶

(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:**建立了一种快速溶剂萃取—离子色谱抑制法测定茶叶中 6 种无机阳离子的方法. 该方法将茶叶样品粉碎过筛后, 经快速溶剂萃取仪在 100 °C 下, 以水作为溶剂进行提取, 提取后由离子色谱仪检测, 选用 Dionex IonPac CS12A 柱对样品进行分离, 20 mmol/L 甲基磺酸等度淋洗, 电导检测器检测, 15 min 内同时测定茶叶中的阳离子. 各离子的线性  $r > 0.999$ , 加标平均回收率在 81.0% ~ 92.6% 之间, 相对标准偏差  $< 5\%$ .

**关键词:**快速溶剂萃取; 离子色谱; 茶叶; 阳离子

中图分类号: TS272.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-5639(2016)03-0049-04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.03.010

## Determination of Six Cations in Tea Samples by Accelerated Solvent Extraction-Ion Chromatography

HE Yong, ZHANG Yan, HAO Wei, SUN Jian-ling

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

**Abstract:** A method was developed to analyze six inorganic cations in tea samples by accelerated solvent extraction-ion chromatography as preparation. The tea samples were crushed and sieved at first, and then extracted with water as solvent at 100 °C. The Dionex IonPac CS12A column was applied to separate the cations with 20 mmol/L methyl sulfonic acid as the gradient elution and conductive detector as the detector. The six cations in tea samples can be separated in 15 min. The method has a good linearity with the relative coefficient of more than 0.999, the average recovery rate of 81.0%—92.6%, and the relative standard deviation of less than 5%.

**Key words:** accelerated solvent extraction; ion chromatography; tea; cation

近年来, 茶叶中无机离子的含量(质量分数, 下同)及其对身体的危害已逐渐引起了人们的关注, 适当的摄入无机离子对健康是有益的, 但摄入过多便会对身体造成潜在的影响<sup>[1]</sup>. 测定茶叶中无机离子的方法有滴定法、比色法、离子选择电极法、离子色谱法及毛细管电泳法等<sup>[1-6]</sup>, 其中离子色谱法具有快速、便捷和多组分同时测定的优势, 随后越来越多的学者将离子色谱法(Ion Chromatography, IC)应用于茶叶中多种无机阴离子的测定<sup>[7-9]</sup>. 茶叶中无机离子的提取方法主要有浸泡法、回流法和超声提取法, 这些提取方法都具有耗时较长、重复性低、提取效率较低等缺陷, 而加速溶剂萃取技术(Accelerated Solvent Extraction, ASE)则克服了这些不足, 该技术通过精确控制高温

与高压, 使用常规溶剂将固体或半固体中的待测物从基体上快速解吸和溶解, 具有简便、省时、萃取率高以及良好重复性等优势, 已被美国环保总署批准为 US EPA 3545A 标准方法<sup>[10-11]</sup>.

将 ASE 与 IC 技术联用对固体或半固体中的待测物进行萃取、分离与检测分析得到了越来越多的应用, 均取得了较好的结果. 章剑扬等<sup>[12]</sup>采用快速溶剂萃取—离子色谱法测定了茶叶中的有机酸, 9 种有机酸的检出限为 0.009 ~ 0.160  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 加标回收率为 93.4% ~ 99.2%; 周晓红等<sup>[13]</sup>采用 ASE-IC 法测定了土壤中的 6 种阴离子, 检出限为 6.0 ~ 26.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为 93.82% ~ 103.13%. 目前, 尚未发现用 ASE-IC 法对茶叶中阳离子的测定研

收稿日期: 2016-05-04

作者简介: 何咏(1985—), 女, 湖南涟源人, 助理研究员, 主要从事环境分析测试研究.

究.因此,本文通过对 ASE 提取条件与 IC 检测方法进行试验研究,在选定条件下实现了 ASE-IC 技术对茶叶中的 6 种无机阳离子的快速提取与检测,并分别对红茶、绿茶、普洱茶 3 种茶叶进行了检测.

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器材料及参数

快速溶剂萃取仪:美国赛默飞, ASE 350 型;不锈钢萃取池:34 mL;玻璃纤维滤膜:30 mm;收集瓶:250 mL.

离子色谱仪:美国赛默飞, ICS - 900 型;阳离子分析柱: IonPac CS12A, 4 mm × 250 mm;保护柱: IonPac CG12A, 4 mm × 50 mm;电化学循环再生抑制器: CSRS 300;电导检测器: DS6;自动进样器: AS-DV.

样品净化材料:微孔滤膜, 0.22 μm;预处理柱: Dionex Oguard RP 柱, 1.0cc.

### 1.2 试剂与标准品

实验中所用到的溶液均采用去离子水 ( $\rho \geq 18.25 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ) 配置;各离子标准溶液购于中国计量科学研究院.

### 1.3 实验方法

根据标准 GB/T 8302—2013<sup>[14]</sup> 与 GB 19965—2005<sup>[15]</sup> 取茶叶样品 20 g 粉碎过 40 目筛,并于 80 °C 烘干至恒定质量,存贮于干燥器中.

准确称取 1.000 g 粉碎后的样品,与萃取填料进行混合,倒入垫有玻璃纤维膜的萃取池中,采用水作为溶剂,对不同萃取温度、静态萃取时间与循环次数依次进行考察.萃取后的萃取液定容至 50 mL,然后经 0.22 μm 滤膜过滤去除杂质、Dionex Oguard RP 柱去除有机物后,待离子色谱分析.

离子色谱条件采用 Dionex IonPac CG12A (4 mm × 50 mm) 阳离子保护柱, Dionex IonPac CS12A (4 mm × 250 mm) 阳离子分析柱对无机阳离子进行分离,淋洗液为甲基磺酸,电化学循环再生抑制、电导检测,自动进样器自动进样,进样体积为 10 μL.各阳离子均采用单个离子标准溶液定性,再配制混合标准溶液进行分离度与定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ASE 萃取条件的优化

#### 2.1.1 ASE 萃取填料的选择

ASE 萃取池装填样品的过程中,由于样品量较

少,一般需要再加入部分填料以保证系统压力,有机萃取一般选用石英砂或硅藻土,可同时作为样品的干燥剂或分散剂,本实验为降低样品中待测离子的背景值,选用 3 mm 玻璃微珠作为辅助填料.实验对比了经超纯水清洗并烘干后的石英砂与玻璃微珠的背景值,如下图 1 所示.由图 1 可知,经清洗后的石英砂仍具有较高含量(质量浓度)钠离子与钙离子,而玻璃微珠的背景值基本没有或较少,因此更适于作为本实验的辅助填料.

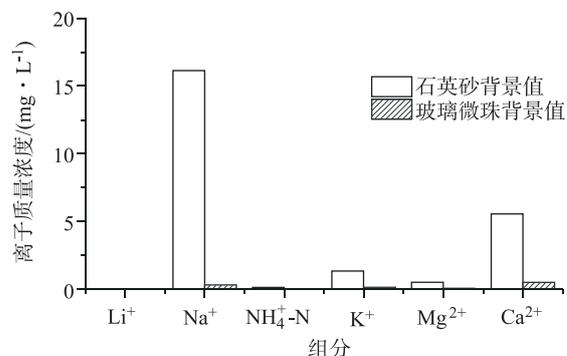


图1 石英砂与玻璃微珠背景值对比

#### 2.1.2 ASE 萃取温度

温度是影响 ASE 萃取效率的最重要的参数之一.实验考察了 4 种不同温度(60, 80, 100, 120 °C)对 6 种阳离子萃取量的影响.结果表明,各离子萃取量均随温度升高而有所增加.考虑到人们日常的饮茶温度,本实验最终选用 100 °C 为萃取温度.

#### 2.1.3 ASE 静态萃取时间与循环次数

分别考察了 ASE 的 4 种静态萃取时间(3, 5, 8, 10 min)及不同循环次数(1, 2, 3 次)对茶叶中阳离子提取率的影响.结果表明,离子提取率会随着静态萃取时间的增加有所增长,而循环次数对离子提取率影响不大.实验考虑到节约提取时间,采用 5 min 静态萃取时间,循环次数 1 次.

综上,通过实验得出本实验提取条件如表 1 所示.

表 1 快速溶剂萃取仪提取条件

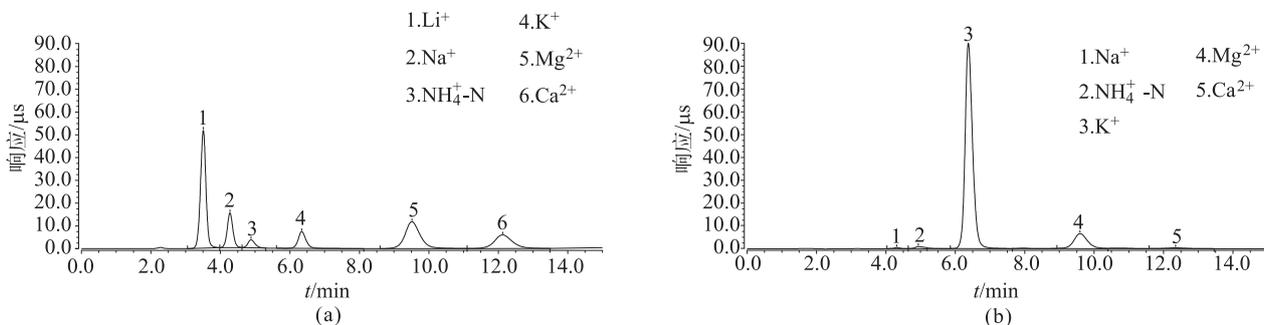
萃取条件	仪器参数	萃取条件	仪器参数
萃取填料	玻璃珠	静态萃取时间	5 min
萃取试剂	水	Rinse volum	60%
加热时间	5 min	吹扫时间	90 s
萃取温度	100 °C	循环次数	1 次

### 2.2 色谱条件

实验采用 Dionex IonPac CG12A (4 mm × 50 mm)

阳离子保护柱与 Dionex IonPac CS12A (4 mm × 250 mm) 阳离子分析柱进行无机阳离子的分离. Dionex IonPac CS12A 是一款大容量阳离子交换色谱柱,柱容量高达 2 800 μmol/柱,功能基为羧酸和膦酸<sup>[16]</sup>,能够对阳离子在等度淋洗条件下进行快速有效分离.在色谱柱分离过程中,淋洗液的流速与浓度是对各离子分离检测的主要影响因素,淋洗液流速的增加会缩

短各离子的保留时间,而淋洗液浓度的变化对离子洗脱速度与顺序均会产生影响.实验考察了在流速为 1.0 mL/min 的流速下,3 个不同淋洗液浓度(15, 20, 25 mmol/L)对各离子的分离情况,结果表明,当淋洗液浓度为 20 mmol/L、流速为 1.0 mL/min,样品在 13 min 内得到了 6 种阳离子组分的有效分离,标准溶液与茶叶样品的色谱图如图 2 所示.



1.(a)标准溶液; 2.(b)茶叶样品.

图2 标准溶液离子与茶叶样品离子色谱图

2.3 方法工作曲线与检出限

配制混合标准工作溶液,其中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度为 20 mg/L, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 质量浓度为 50 mg/L. 将混合标准溶液逐级稀释,配制阳离子

混合标准工作溶液系列,以峰面积为 Y 轴,离子质量浓度为 X 轴进行线性回归,6 种无机阳离子的线性关系良好, r 均大于 0.999, 检出限较低,如表 2 所示.

表2 工作曲线与检出限

被测离子	线性范围/(mg · g <sup>-1</sup> )	线性方程	相关系数	检出限 (n = 11)/(μg · g <sup>-1</sup> )
Li <sup>+</sup>	0.0 ~ 2.5	y = 0.359 4c + 0.007 6	0.999 4	0.81
Na <sup>+</sup>	0.0 ~ 10.0	y = 0.120c - 0.047	0.999 3	1.35
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.0 ~ 0.5	y = 0.129c <sup>2</sup> - 0.010c - 0.003	0.999 8	1.13
K <sup>+</sup>	0.0 ~ 15.0	y = 0.076c - 0.018	0.999 9	1.72
Mg <sup>2+</sup>	0.0 ~ 10.0	y = 0.226c - 0.062	0.999 9	4.25
Ca <sup>2+</sup>	0.0 ~ 10.0	y = 0.134c + 0.017	0.999 8	8.33

注: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 离子由于分解平衡关系,其标准曲线为二次曲线.

2.4 样品回收率与精密度

称取茶叶样品 3 份,加入混合标样,以 ASE 萃取后检测,样品的加标回收率在 81.0% ~ 92.6% 之

间,相对标准偏差在 2.72% ~ 4.40% 之间,样品加标回收率具体数据如表 3 所示.

表3 样品加标回收率

被测离子	本底值/(mg · g <sup>-1</sup> )	加标量/(mg · g <sup>-1</sup> )	检测结果/(mg · g <sup>-1</sup> )	回收率/%	RSD/%
Li <sup>+</sup>	N. D	0.050	0.041 ~ 0.046	84.8 ~ 92.2	4.40
Na <sup>+</sup>	0.024 ~ 0.026	0.050	0.065 ~ 0.069	82.0 ~ 87.2	3.39
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.047 ~ 0.049	0.050	0.091 ~ 0.095	88.8 ~ 92.6	2.72
K <sup>+</sup>	17.600 ~ 19.100	5.000	22.300 ~ 23.600	82.0 ~ 90.0	4.39
Mg <sup>2+</sup>	0.950 ~ 1.020	1.000	1.850 ~ 1.900	88.0 ~ 91.0	3.57
Ca <sup>2+</sup>	0.101 ~ 0.108	0.100	0.182 ~ 0.198	81.0 ~ 90.0	3.43

## 2.5 样品测定

选取了红茶、绿茶、普洱茶3种不同品种茶叶样品进行萃取测定,结果如表4所示。

表4 3种茶叶样品离子测定结果 mg/g

被测离子	绿茶	红茶	普洱茶
Li <sup>+</sup>	N. D	N. D	N. D
Na <sup>+</sup>	0.025	0.030	0.130
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.048	0.043	0.037
K <sup>+</sup>	18.500	16.400	16.900
Mg <sup>2+</sup>	0.980	0.715	0.775
Ca <sup>2+</sup>	0.105	0.061	0.195

## 2.6 ASE提取与超声波提取方法对比

对ASE提取与固体样品离子传统提取方法—超声波提取的结果进行比较。超声波提取时间与ASE提取时间相同,均为30 min;提取试剂含量等同于ASE对样品定容后含量50 mL。实验结果表明,ASE较超声波提取具有时间、温度和提取效率方面的优势,其中在时间方面,超声波提取后样品需静置一段时间或离心后方可取上清液净化处理,而ASE提取方法可以在提取结束后直接取样,缩短了样品前处理时间;提取温度方面,超声波提取过程中,温度会随超声时间而上升,具有温度不可控的缺陷;提取效率方面,对于含量较低的离子两种提取方法提取率接近,而对于含量高的离子ASE的提取率高于超声波提取10%~15%左右。

## 3 结语

本文采用ASE对茶叶中的6种无机阳离子进行萃取、IC进行分离检测,并对方法精密性与回收率等进行了验证,结果表明,该方法在节约时间与简便操作的同时兼具了较好重现性与回收率,能够准确检测茶叶样品中6种无机阳离子的含量。

### [参考文献]

- [1] 谭和平,周黎黎,王智等. 茶叶中无机阴离子测试与标准的研究进展[J]. 中国测试技术,2008,34(2):9-12.  
[2] MARGARET L. Suppression of interfering ions in the analy-

sis of plants to determine fluoride using the fluoride ion-selective electrode[J]. Analyst,1976,1203(101):445-454.

- [3] MCQUAKER N R. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique[J]. Analytical Chemistry,1977,49(1):53-56.  
[4] 张光军,许建文,丁明玉. 离子交换色谱法同时分析绿茶中有机酸和无机阴离子的含量[J]. 新乡医学院学报,2002,19(1):36-38.  
[5] 农业部茶叶质量监督检验测试中心. 茶叶中氟含量的测定方法 氟离子选择电极法:NY/T 838—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.  
[6] 张效伟,张召香,杨月英. 茶叶中无机阴离子的毛细管电泳分离间接检测方法的研究[J]. 分析测试学报,2007,26(2):264-266.  
[7] 张新中,廖峰,罗世元. 低压离子色谱法分析茶水中的无机阴离子[J]. 化学研究与应用,2001,3(13):321-323.  
[8] RAJMUND M. Simultaneous determination of common inorganic anions in black and herbal tea by suppressed ion chromatography[J]. Journal of Food Quality,2006,29(6):607-616.  
[9] 江锦花,蔡郁蓓. 离子色谱法测定茶叶中阴离子含量的研究[J]. 光谱实验室,2005,22(2):404-406.  
[10] 刘静. 戴安公司ASE快速溶剂萃取技术:解决您化学实验样品前处理的最新技术[J]. 检验检疫科学,2003,13(2):58.  
[11] 仪器信息网. EPA. Method 3545a-Pressurized Fluid Extraction (PFE) [EB/OL]. [2015-12-10]. <http://www.instrument.com.cn/download/shtml/002321.shtml>.  
[12] 章剑扬,刘新,车金水,等. 快速溶剂萃取:离子色谱法测定茶叶中的有机酸[J]. 化学分析计量,2012,21(1):43-45.  
[13] 周晓红,戚荣平,孟琪,等. 快速溶剂萃取:离子色谱法测定土壤中的6种阴离子[J]. 浙江预防医学,2015,27(7):754-756.  
[14] 中华人民共和国卫生部. 茶 取样:GB/T 8302—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.  
[15] 中华人民共和国卫生部. 砖茶含氟量:GB 19965—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.  
[16] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2012:41.