

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 ℃ 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 ℃. 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^[1]. 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^[1-6],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^[7-9]. 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^[10-11].

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^[12]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 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率为 93.4% ~ 99.2%;周晓红等^[13]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 $\mu\text{g/kg}$,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 Onguard 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^[14] 与 GB 19965—2005^[15] 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 Onguard 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.

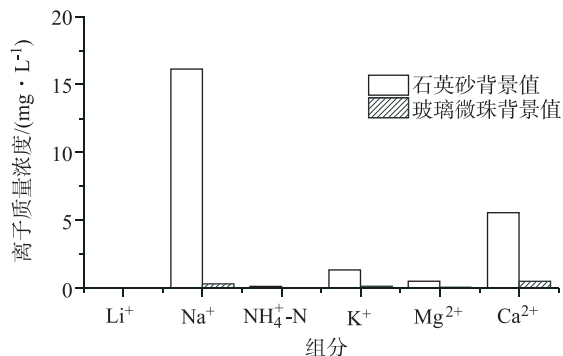


图1 石英砂与玻璃微珠背景值对比

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

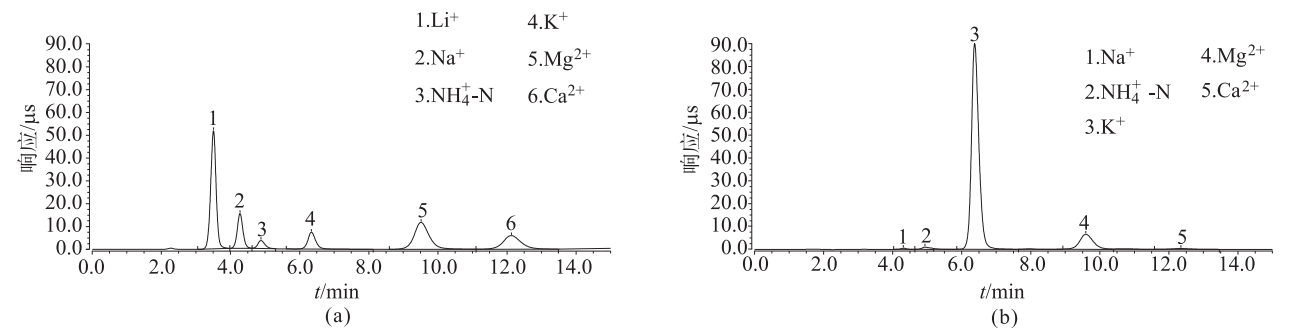
萃取条件	仪器参数	萃取条件	仪器参数
萃取填料	玻璃珠	静态萃取时间	5 min
萃取试剂	水	Rinse volum	60%
加热时间	5 min	吹扫时间	90 s
萃取温度	100 °C	循环次数	1 次

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 是一款高容量阳离子交换色谱柱,柱容量高达 2 800 μmol/柱,功能基为羧酸和磷酸^[16],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 NH₄⁺-N 质量浓度为 20 mg/L, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 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 ⁻¹)	线性方程	相关系数	检出限(n = 11)/(μg · g ⁻¹)
Li ⁺	0.0 ~ 2.5	y = 0.359 4c + 0.007 6	0.999 4	0.81
Na ⁺	0.0 ~ 10.0	y = 0.120 c - 0.047	0.999 3	1.35
NH ₄ ⁺ -N	0.0 ~ 0.5	y = 0.129 c ² - 0.010 c - 0.003	0.999 8	1.13
K ⁺	0.0 ~ 15.0	y = 0.076 c - 0.018	0.999 9	1.72
Mg ²⁺	0.0 ~ 10.0	y = 0.226 c - 0.062	0.999 9	4.25
Ca ²⁺	0.0 ~ 10.0	y = 0.134 c + 0.017	0.999 8	8.33

注: NH₄⁺-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 ⁻¹)	加标量/(mg · g ⁻¹)	检测结果/(mg · g ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
Li ⁺	N. D	0.050	0.041 ~ 0.046	84.8 ~ 92.2	4.40
Na ⁺	0.024 ~ 0.026	0.050	0.065 ~ 0.069	82.0 ~ 87.2	3.39
NH ₄ ⁺ -N	0.047 ~ 0.049	0.050	0.091 ~ 0.095	88.8 ~ 92.6	2.72
K ⁺	17.600 ~ 19.100	5.000	22.300 ~ 23.600	82.0 ~ 90.0	4.39
Mg ²⁺	0.950 ~ 1.020	1.000	1.850 ~ 1.900	88.0 ~ 91.0	3.57
Ca ²⁺	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^+	N. D	N. D	N. D
Na^+	0.025	0.030	0.130
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.048	0.043	0.037
K^+	18.500	16.400	16.900
Mg^{2+}	0.980	0.715	0.775
Ca^{2+}	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 analysis 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.