

全自动消解—ICP-MS 法检测不同茶叶中的稀土含量

郝伟,何咏,陈雪,李烨*

(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:运用全自动消解—ICP-MS 对 5 种不同茶叶 16 种稀土元素(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)进行检测.结果表明,方法相关系数为 0.999 7~0.999 9,检出限低,一般都在 ng/L 级别,加标回收率和精密度(RSD)分别为 92.9%~110.7%和 0.24%~4.41%.5 种茶叶稀土氧化物总量为 0.749~3.486 mg/kg,其中轻稀土元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm)和 Y 含量较高,占稀土总量的 80%以上.此方法操作简便,准确度和精密度高,是检测不同茶叶中稀土元素含量的一种可行性方法.

关键词:茶叶;稀土;ICP-MS;全自动消解

中图分类号:TS272.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2016)03-0039-04

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.03.008

Determination of Rare Earth Elements in Different Types of Tea by ICP-MS with Full Automatic Digestion for Preparation

HAO Wei, HE Yong, CHEN Xue, LI Ye*

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

Abstract: Five different types of tea were decomposed with full automatic digestion, and 16 REEs (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) were analyzed by ICP-MS. The results showed that the correlation coefficients are 0.999 7—0.999 9 with low detection limit at the level of ng/L. The recoveries and precisions are 92.9%—110.7% and 0.24%—4.41% respectively. The contents of the rare earth oxides are 0.749—3.486 mg/kg in tea samples, and the content of LREEs (La, Ce, Pr, Nd and Sm) and Y is relatively high, accounting for more than 80% of the total REEs. This is a simple and feasible method with high accuracy and high precision to analyze the content of REEs in different kinds of tea.

Key words: tea; REEs; ICP-MS; full automatic digestion

稀土是钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、铈(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镱(Lu)等 17 种元素的统称.我国具有较为丰富的稀土资源,且稀土肥料已被广泛应用于农作物生产中,以提高其产量和改善品质.研究表明,使用适量的稀土元素,不会对环境、农产品以及人类健康造成危害,而且稀土特有的化学性质可以抑制生物体内癌细胞的生成和诱变.也有研究^[1]认为,稀土可以在农作物内富集,通过食物链进入人体,积累

到一定的量会对肝脏、大脑和免疫功能等造成伤害.

茶叶是我国非常重要的经济作物之一,在茶叶生产过程中,不可避免地会用到稀土肥料,因此,导致茶叶中稀土元素的含量也会越来越高^[2].现行国家标准(GB 2762—2012)^[3]规定,茶叶中稀土元素的含量(质量分数)不得超过 2 mg/kg.近年来,我国已有不少茶叶被确定为稀土超标.本文采用全自动消解—ICP-MS 法分析市售几种茶叶中的稀土元素总量,以期为进一步研究茶叶中稀土的安全剂量提供重要的实验数据.

收稿日期:2016-05-04

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:李烨(1974—),女,内蒙古商都人,副研究员,主要从事环境污染物迁移转化与分析检测研究, E-mail: liye@cee.cn.

1 实验部分

1.1 主要仪器与工作条件

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7700e), 工作参数: 等离子体射频 (RF) 功率为 1 550 W, 采样深度 8.0 mm, 雾化室温度 2 ℃, 载气流速 1.03 L/min (Ar 气), He 碰撞气流速 4.3 mL/min; 全自动消解仪 (北京普立泰科仪器有限公司)。

1.2 材料与试剂

选取市售的 5 种茶叶作为试样, 分别为: 绿茶、白茶 (安吉芳羽)、铁观音、大红袍 (武夷岩茶)、正山小种 (武夷红茶)。16 种稀土元素混合标准溶液 (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 以及调谐溶液 (Li, Co, Y, Ce, Tl) 均购自安捷伦科技有限公司; 内标溶液 (Rh, Re) 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。所用化学试剂均为优级纯, 实验用水为超纯水。

1.3 样品消解

茶叶样品在 85 ℃ 烘 2 h, 磨碎, 混匀, 过筛 (100 目), 装入瓶中, 放入干燥器备用。称取处理好的试样 0.5 g, 置于消解罐中, 加 10 mL 浓硝酸, 加盖放置过夜。然后在全自动消解仪上设置 140 ℃ 恒温消解, 直至溶液澄清, 无悬浊物, 去盖赶酸至近干后, 冷却,

然后用 2% 硝酸溶液自动定容到 50 mL, 摇匀待测, 同时做全程序空白试验。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线分析和加标回收试验

对 16 种稀土元素配置了标准系列, 质量浓度范围为 0 ~ 10 μg/L, 具体分析结果见下表 1。由表 1 可知, 16 种稀土元素的标准曲线线性比较好, 相关系数为 0.999 7 ~ 0.999 9, 检出限低, 一般都在 ng/L 级别。之后选取绿茶样品, 做加标回收和精密度实验, 加标质量浓度为 5 μg/L, 试验结果见下页表 2。从表 2 可以看出, 使用该方法分析茶叶中的稀土含量 (质量浓度), 具有很好的回收率和精密度, 加标回收率和精密度 (*RSD*) 分别为 92.9% ~ 110.7% 和 0.24% ~ 4.41%, 充分说明该方法切实可行。

2.2 样品测定结果

采用操作简便, 且全程自动化消解的全自动消解仪对样品进行处理, 利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定绿茶、白茶 (安吉芳羽)、铁观音、大红袍 (武夷岩茶)、正山小种 (武夷红茶) 5 种不同茶叶中的 16 种稀土元素含量, 进而换算出稀土氧化物含量, 结果见下页表 3。

表 1 16 种稀土元素的标准曲线分析结果

元素	质量数	线性方程	相关系数	检出限/(ng · L ⁻¹)
Sc	45	$Y = 8.9655 \times 10^{-4}X + 3.3705 \times 10^{-5}$	0.999 9	35.6
Y	89	$Y = 0.0051X + 4.1382 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.2
La	139	$Y = 0.0243X + 3.2237 \times 10^{-5}$	0.999 9	0.7
Ce	140	$Y = 0.0271X + 6.3973 \times 10^{-5}$	0.999 9	0.2
Pr	141	$Y = 0.0284X + 9.5972 \times 10^{-6}$	0.999 9	0.4
Nd	146	$Y = 0.0051X + 4.4305 \times 10^{-6}$	0.999 8	1.6
Sm	147	$Y = 0.0043X + 7.3852 \times 10^{-7}$	0.999 9	0.6
Eu	153	$Y = 0.0161X + 2.7072 \times 10^{-6}$	0.999 9	0.3
Gd	157	$Y = 0.0058X + 1.9683 \times 10^{-6}$	0.999 7	0.7
Tb	159	$Y = 0.0340X + 3.6893 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.3
Dy	163	$Y = 0.0082X + 1.9687 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.2
Ho	165	$Y = 0.0325X + 4.6761 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.2
Er	166	$Y = 0.0109X + 2.2148 \times 10^{-6}$	0.999 7	0.4
Tm	169	$Y = 0.0333X + 2.4613 \times 10^{-6}$	0.999 7	0.2
Yb	172	$Y = 0.0074X + 1.2305 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.2
Lu	175	$Y = 0.0262X + 1.7223 \times 10^{-6}$	0.999 8	0.3

表 2 绿茶样品中加标回收和精密度试验结果

元素	本底质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差/%
Sc	0.21	4.86	92.90	0.66
Y	2.44	7.97	110.70	0.14
La	3.26	8.06	95.90	0.93
Ce	2.52	7.31	95.70	3.08
Pr	0.61	5.50	97.80	2.56
Nd	2.32	7.24	98.40	2.56
Sm	0.43	5.53	101.80	3.74
Eu	0.10	5.20	102.00	2.18
Gd	0.42	5.41	99.80	4.41
Tb	0.06	5.11	100.90	2.24
Dy	0.39	5.45	101.10	0.90
Ho	0.09	5.17	101.70	0.82
Er	0.30	5.41	102.20	0.24
Tm	0.05	5.14	101.70	1.35
Yb	0.40	5.37	99.40	1.07
Lu	0.06	5.25	103.70	2.24

表 3 不同茶叶中的稀土氧化物质量分数

元素	茶叶种类及稀土氧化物质量分数/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)				
	绿茶	白茶(安吉芳羽)	铁观音	大红袍(武夷岩茶)	正山小种(武夷红茶)
Sc	32.90	14.50	48.70	86.70	38.10
Y	310.00	79.40	259.00	705.00	432.00
La	382.00	168.00	201.00	1 236.00	276.00
Ce	310.00	300.00	472.00	553.00	270.00
Pr	73.30	27.10	39.00	92.90	58.40
Nd	271.00	96.20	137.00	347.00	218.00
Sm	50.40	17.60	27.10	72.20	50.50
Eu	11.30	3.88	5.21	15.90	13.00
Gd	48.10	16.40	27.00	79.50	51.60
Tb	7.41	2.23	4.47	13.70	9.12
Dy	44.90	11.10	28.70	86.20	57.90
Ho	9.91	2.06	6.59	19.80	12.90
Er	34.00	5.60	23.90	66.80	43.70
Tm	6.00	0.74	4.51	11.70	7.59
Yb	45.30	4.21	34.60	84.70	56.00
Lu	7.16	0.68	5.97	14.00	9.04
总量	1 643.00	749.00	1 324.00	3 486.00	1 605.00

由表 3 可以看出,5 种轻稀土元素(La,Ce,Pr,Nd,Sm)和稀土元素 Y 含量(质量分数,下同)较高,占稀土总量的 80% 以上.已有不少研究^[4-7]指出,轻稀土元素占稀土总量的百分比很高,在一定程度上可以体现稀土的总含量水平,可作为茶叶产地判别的一个重要指标.

表 3 中显示 5 种茶叶的稀土氧化物质量分数为

749~3 486 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中大红袍(武夷岩茶)超出了国家规定的稀土标准限值,认为此茶叶不合格.根据标准 GB 2762—2012^[3],已有研究发现许多茶叶中的稀土含量超过限值.向丽萍等^[8]对贵州地区 144 个绿茶样品的 16 种稀土元素进行分析,发现不合格率为 25%;骆和东等^[9]2011~2012 年在福建省主要产茶地区随机抽取 145 份样品进行分析测定,发现

稀土氧化物总量不合格率为 46.2% ;肖涵等^[10]分析了产自云南普洱的 43 种茶叶样品,发现稀土元素超标的样品占 23.26% ,其中以普洱熟茶最多.关于这一标准,也有不同的意见,有研究人员^[11]认为国家规定的 2 mg/kg 这一限值对茶叶生产者有些苛刻.茶叶一般是用来冲泡饮用的,而稀土不容易溶于水中,冲好的茶水中只有少量的稀土会浸出,这些剂量一般对人体是安全的^[12-13].

3 结论

利用全自动消解仪进行茶叶样品前处理,ICP-MS测定 5 种茶叶中的 16 种稀土元素(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu),方法操作简便且自动化,线性好,检出限低,可以得到很好的回收率和精密度,是检测茶叶中稀土元素含量的一种可行性方法.另外,结果表明,5 种轻稀土元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm)含量高,基本上可以表征总的稀土氧化物含量水平,可用于茶叶产地判别的研究.针对普遍存在的稀土超标现象,有必要对现行的茶叶稀土限值进行重新评估,制定更合理、更科学的标准.

[参考文献]

- [1] 章剑杨,王国庆,陈利燕,等.茶叶中稀土研究进展[J]. 广州化工,2015,43(21):13-15,33.
- [2] 郭徐魁,黄志良,陈其忠,等. ICPMS 测定不同类别茶叶中的稀土元素[J]. 农产品加工(学刊),2015(5):65-66,77.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量:GB2762—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [4] 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.
- [5] 聂刚,梁灵,李忠宏,等. 陕南茶叶稀土元素产地特征研究[J]. 中国稀土学报,2014,32(6):758-763.
- [6] 刘宏程,林昕,和丽忠,等. 基于稀土元素含量的普洱茶产地识别研究[J]. 茶叶科学,2014,34(5):451-457.
- [7] 杨婉秋,葛丹丹,刘丹丹. 云南省保山市不同种类茶叶中轻稀土元素分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(3):25-29.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 肖涵,冯雷,李焱. 云南省普洱市茶叶中轻稀土元素含量调查[J]. 昆明学院学报,2015,37(6):44-48.
- [11] 彭传燧,李大祥,苑晓春,等. 茶叶中稀土元素的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2015,6(4):1199-1204.
- [12] 石元值,韩文炎,马立峰,等. 茶叶中稀土氧化物总量现状及其溶出特性研究[J]. 茶叶科学,2011,31(4):349-354.
- [13] 徐清. 浸泡法测茶叶中稀土氧化物的溶出量[J]. 福建轻纺,2013(4):38-41.

