

湿法消解 ICP-AES 法测定茶叶中稀土元素

ICP-025

摘要: 茶叶样品经酸消解后, 赶酸定容, 用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定其中镧、铈、镨、钕、钇等多种稀土元素含量。本文方法简便、快速, 可满足工业分析要求。回收率在 92.0%~116.0% 范围内, 相对标准偏差 <6%(n=6), 方法检出限均 <0.013 mg/L。

关键词: ICP-AES 稀土 茶叶

稀土不是生命必需元素, 但由于其在低剂量条件下对生物生长具有一定的促进作用而在农业、畜牧业和养殖业中作为一项增产措施被广泛应用。中国是茶叶主要生产国、出口国和消费国。近年来, 随着茶叶生产新技术的不断推出, 特别是稀土的广泛应用, 使得茶叶的产量得到了显著提升。国家标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》对各类食品中稀土含量规定了限量指标, 其中茶叶中稀土元素的限量指标为 ≤ 2.0 mg/kg。为了更好地执行此标准, 有必要测定分析茶叶中稀土元素的含量, 这不仅对茶叶质量控制有指导意义, 而且能为茶叶的种植、加工提供科学依据。

有报道称: 在茶叶叶面喷施硝酸稀土有增产提质的作用, 值得应用推广。土在植物的增产增效方面已经得到广泛的应用, 但稀土元素的毒理及生理效应作用机理尚不完全清楚, 且使用超量将导致突变性等负面效应。而且残留的稀土对人类的健康构成潜在的威胁。

电感耦合等离子发射光谱法可以简便、快速地进行多元素测定。本文利用硝酸、高氯酸消解样品, 以岛津全谱型电感耦合发射光谱仪 ICPE-9000 进行测定。结果稳定, 可靠, 令人满意。

结果与讨论

2.1 仪器参数和分析线的选择

仪器稳定后, 按表 1 仪器工作条件, 将混合标准溶液依次测定, 制定工作标准曲线。

表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品; 实验所用酸均为电子级别试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 校准曲线的配制

100 mg/L 的稀土元素混合标准溶液, 经过逐级稀释, 得到 0 μ g/L, 20 μ g/L, 50 μ g/L, 100 μ g/L 系列标准溶液。

1.4 样品制备

称取 1.0 g 样品于 100 mL 玻璃烧杯中, 加 15 mL 硝酸, 静置 1 小时, 进行预消解; 加入 3 mL 高氯酸, 放置于电热板上, 220 $^{\circ}$ C 消解。待白色烟冒尽后, 继续加热赶酸至近干, 静置降温, 再加入 5 mL 纯水, 继续在电热板上加热至近干, 静置至室温。用 1% HNO₃ 将样品残渣转移至 25 mL 容量瓶, 定容待测。同时制备样品空白溶液。

岛津 ICPE-9000 软件“方法开发助手”功能可自动进行测定元素的波长选择，选择共存元素谱线干扰小，检出限和信背比高的谱线（见表 2）

表2 分析线波长

元素	波长(nm)	元素	波长(nm)	元素	波长(nm)
Ce	416.560	La	379.082	Sm	360.949
Er	349.910	Lu	350.739	Tb	350.917
Eu	381.967	Nd	406.109	Tm	345.366
Gd	303.406	Pr	440.884	Y	360.073
Ho	345.600	Sc	361.384	Yb	328.937
Dy	340.780				

2.2 标准曲线

部分稀土元素的标准曲线如下：

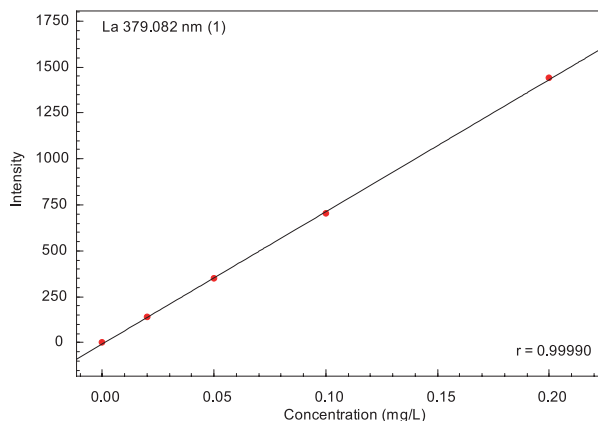


图1 La标准曲线

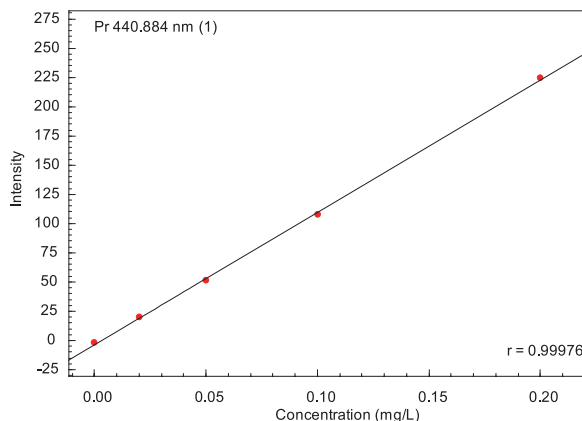


图2 Pr标准曲线

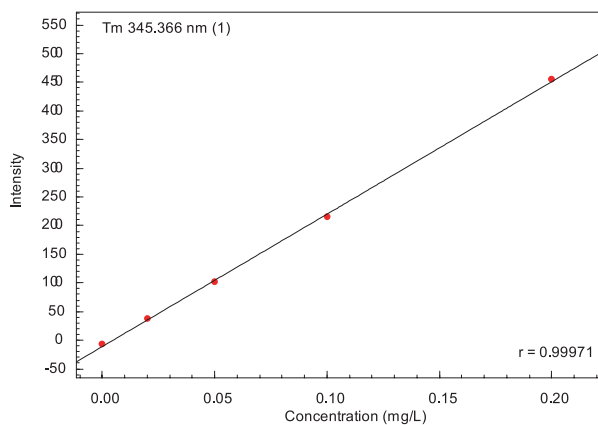


图3 Tm标准曲线

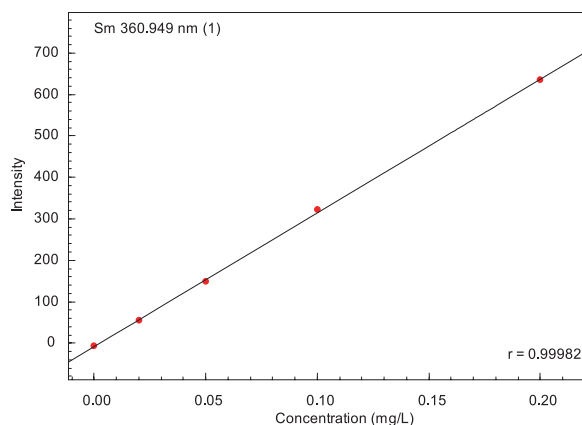


图4 Sm标准曲线

2.3 光谱轮廓图

部分稀土元素的光谱轮廓图如下（建议谱峰轮廓中分别标注一下标准溶液和样品）：

La 379.082 Best
条件1

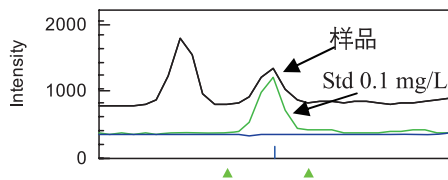


图5 La的谱峰轮廓图

Sm 360.949 Best
条件1

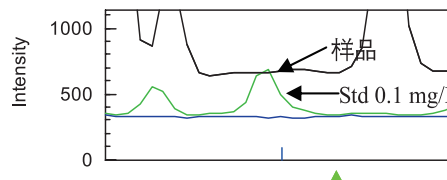


图6 Sm的谱峰轮廓图

Pr 440.884 Best
条件1

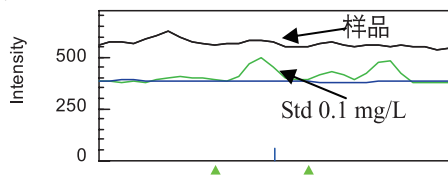


图7 Pr的谱峰轮廓图

Yb 328.937 Best
条件1

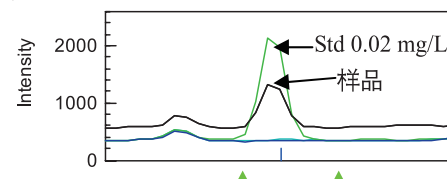


图8 Yb的谱峰轮廓图

2.4 方法的检出限

对阴性样品溶液进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的方法检出限，其结果见表 3。

表3 方法检出限

元素	检出限 (mg/L)	元素	检出限 (mg/L)	元素	检出限 (mg/L)
Ce	0.013	La	0.0041	Sm	0.0068
Er	0.0029	Lu	0.0050	Tb	0.0045
Eu	0.00076	Nd	0.0077	Tm	0.0090
Gd	0.012	Pr	0.013	Y	0.0012
Ho	0.0032	Sc	0.00072	Yb	0.00020
Dy	0.0096				

2.5 测定结果

按实验方法对茶叶样品进行分析，其结果见表 4。

表4 样品分析结果

元素	溶液测定结果 (µg/mL)	样品结果 (µg/g)	RSD (% , n=3)	元素	溶液测定结果 (µg/mL)	样品结果 (µg/g)	RSD (% , n=3)
Ce	N.D	N.D	-	Pr	N.D	N.D	-
Er	N.D	N.D	-	Sc	N.D	N.D	-
Eu	N.D	N.D	-	Sm	N.D	N.D	-
Gd	N.D	N.D	-	Tb	N.D	N.D	-
Ho	N.D	N.D	-	Tm	N.D	N.D	-
La	0.0644	1.61	1.3	Y	0.069	1.73	2.2
Lu	N.D	N.D	-	Yb	0.0084	0.21	2.1
Nd	0.0467	1.04	5.1	Dy	N.D	N.D	-

2.6 回收率和测定精密度

在样品中加入待测元素标准溶液，按实验方法及测定条件测定，计算回收率。结果见表 5。

表5 样品分析精密度和回收率结果

元素	溶液测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加入值 ($\mu\text{g/mL}$)	添加后测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
Ce	0.0066	0.04	0.0524	114.5
Dy	0.0085	0.04	0.0503	104.5
Er	-0.0007	0.04	0.0392	99.8
Eu	0.0003	0.04	0.0372	92.3
Gd	0.001	0.04	0.0457	111.8
Ho	-0.0028	0.04	0.0355	95.8
La	0.0113	0.04	0.0567	113.5
Lu	0.0031	0.04	0.0407	94.0
Nd	0.0093	0.04	0.0557	116.0
Pr	0.0173	0.04	0.0606	111.3
Sc	0.0015	0.04	0.0375	90.0
Sm	-0.0028	0.04	0.0346	93.5
Tb	-0.0031	0.04	0.0384	103.8
Tm	0.0043	0.04	0.0417	93.5
Y	0.0064	0.04	0.0503	109.8
Yb	0.0015	0.04	0.0383	92.0

结论

从以上分析结果可以看出：在本方法所采用的分析条件下，样品经过湿法消解处理后，用岛津全谱型电感耦合等离子光谱仪检测其稀土元素含量。本方法有较低的检出限，添加回收率在 92.0%–116.0% 之间，可以满足对茶叶样品中稀土含量的检测要求。