超声波雾化 ICP-AES 法测定茶叶中稀土元素

ICP-087

摘要：茶叶样品经酸消解后，赶酸定容，采用超声波的雾化的方式，电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定其中镧、铈、镨、钐、钇等多种微量稀土元素。本文方法简便、快速，与 ICP-AES 主机测定相比，得到更低的检出限，各元素方法检出限均 <0.0043 mg/L。回收率在 91.0 %~106.0 % 范围内，相对标准偏差 <7 %。

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，所以曾作为一项增产措施在农业、畜牧业和养殖业中广泛应用。有报道称：在茶树叶面喷施硝酸稀土有增产提质的作用。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。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。准确测定分析茶叶中微量稀土元素的含量，对茶叶质量控制有重要的指导意义。

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，超声波雾化 -ICPE-9000 系统进行测定，标准加入法定量分析，得到稳定可靠的结果。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪；超声波雾化器 UAG-1。超声波雾化器 UAG-1，可以提高样品溶液雾化效率，从而大大提高检测灵敏度。

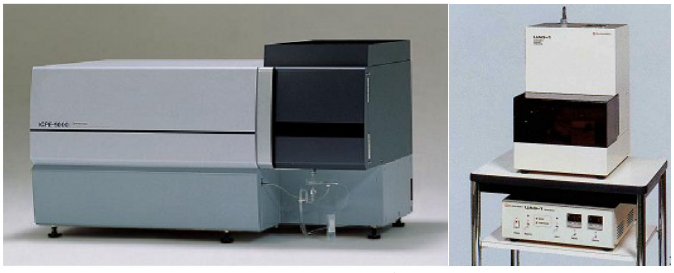

图1 ICPE-9000 和 UAG-1

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 分析用溶液配制

将国家标准物质茶叶 GBW10016 和绿茶、普洱茶等样品按照如下方法处理。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；再加入 3 mL 高氯酸，放置于电热板上，220℃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 %HNO_3 将样品残渣转移至 25 mL 容量瓶，定容待测。配制各元素标准加入法曲线。同时制备样品空白溶液。

溶液清亮后 (约 15min)，移入 25 mL 容量瓶中，准确加入 1.0 mL 250 g/mL 的 Cd 溶液作为内标，用 5 % 的王水稀释至刻度，摇匀备用。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用纵向观测方式，可获得较大线性范围，并可更有效去除基体干扰。本试验的仪器工作条件如表 1 所示。

结果讨论

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，制定标准加入法曲线。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	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

将 15 个稀土元素 2 mg/L 的单标进样、空白溶液、混标溶液与样品溶液依次进样，观察并选择没有光谱干扰，且灵敏度足够的谱线。使用阴性样品溶液进行 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 2。

表 2 各元素分析波长和检出限

元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)	元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)
Ce	413.380	0.0022	Nd	406.109	0.0035
Dy	387.212	0.0028	Pr	440.884	0.0043
Er	349.910	0.0018	Sm	360.949	0.0016
Eu	381.967	0.00034	Tb	350.917	0.0011
Gd	342.247	0.0019	Tm	346.220	0.00079
Ho	345.600	0.00040	Y	360.073	0.00053
La	408.672	0.0014	Yb	328.937	0.00011
Lu	350.739	0.00091	-	-	-

2.2 定量方法的讨论

超声波雾化器可以大大提高样品溶液的雾化效率，并由此得到较低的检出限。但样品基体中的盐分会会在一定程度上抑制雾化效率。茶叶样品中通常含有一定量的盐分，如硫酸盐、磷酸盐等。为了消除茶叶样品中盐分带来的干扰，本文选用标准加入法对茶叶样品进行测定。

2.3 标准加入法曲线和谱峰轮廓图

部分稀土元素的标准加入法曲线和谱峰轮廓图如下：

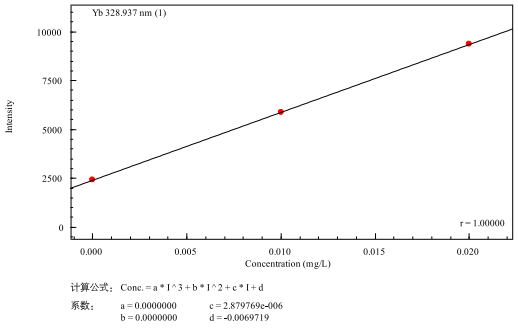

图 2 Yb 标准加入曲线

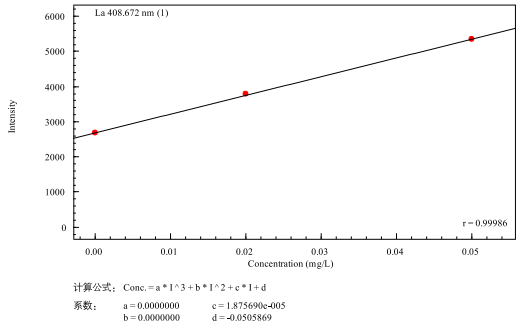

图 3 La 标准加入曲线

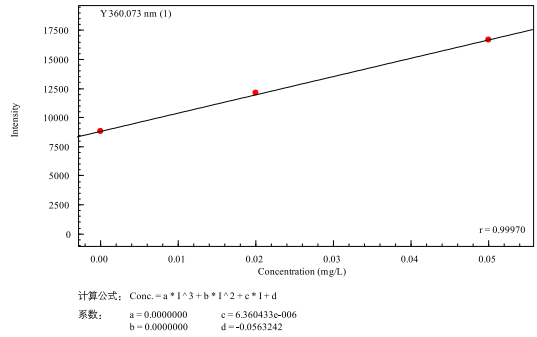

图 4 Y 标准加入曲线

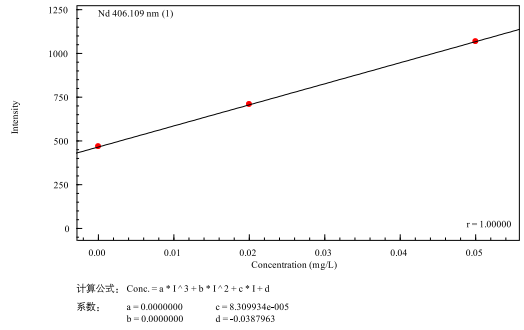

图 5 Nd 标准加入曲线

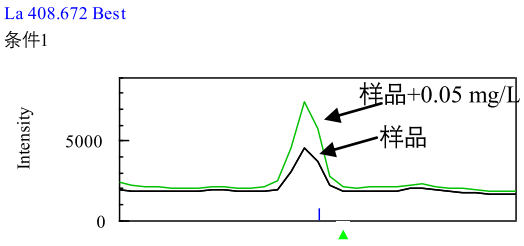

图 6 La 的谱峰轮廓图

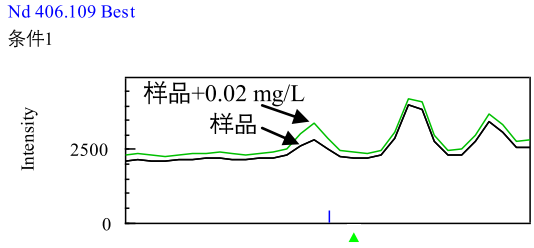

图 7 Nd 的谱峰轮廓图

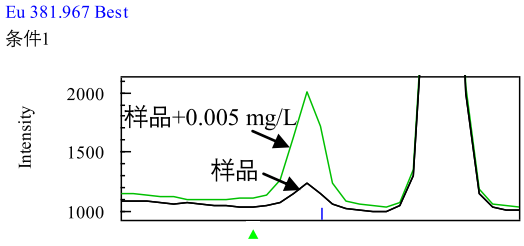

图 8 Eu 的谱峰轮廓图

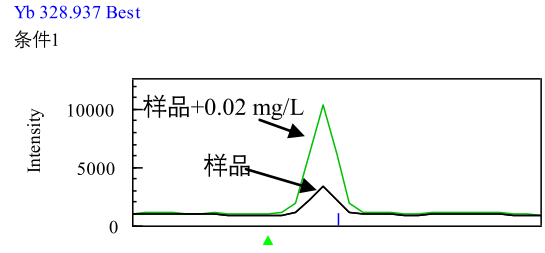

图 9 Yb 的谱峰轮廓图

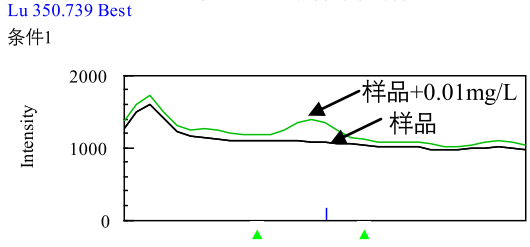

图 10 Lu 的谱峰轮廓图

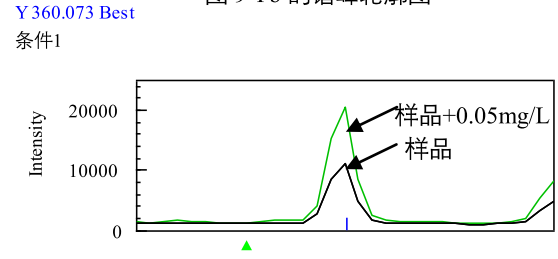

图 11 Y 的谱峰轮廓图

2.4 标准样品的测定

为了验证方法的可靠性，对国家标准物质茶叶 GBW10016 样品溶液进行测定，其结果与标准值吻合。（见表 3）

表 3 GBW10016 标准值

元素	GBW10016标准值	GBW10016测定结果	单位	RSD(%)
Ce	0.39±0.05	0.39	μg/g	6.51
La	0.25±0.02	0.248	μg/g	1.95
Nd	0.15±0.02	0.15	μg/g	6.41
Y	0.23±0.03	0.208	μg/g	0.52
Yb	0.018±0.004	0.02	μg/g	2.88

2.5 样品测定结果

按实验方法对普洱茶和绿茶样品进行分析，其结果见表 4。

表 4 样品分析结果

元素	普洱茶 (μg/g)	RSD (%)	绿茶 (μg/g)	RSD (%)	元素	普洱茶 (μg/g)	RSD (%)	绿茶 (μg/g)	RSD (%)
Ce	1.865	2.66	N.D	-	Nd	0.973	1.41	N.D	-
Dy	N.D	-	N.D	-	Pr	N.D	-	N.D	-
Er	0.1475	3.03	N.D	-	Sm	N.D	-	N.D	-
Eu	0.035	3.24	N.D	-	Tb	N.D	-	N.D	-
Gd	N.D	-	N.D	-	Tm	N.D	-	N.D	-
Ho	N.D	-	N.D	-	Y	1.45	0.51	0.04	3.33
La	1.24	1.39	N.D	-	Yb	0.173	0.90	N.D	-
Lu	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	添加前浓度 (mg/L)	添加量 (mg/L)	添加后浓度 (mg/L)	回收率 (%)	元素	添加前浓度 (mg/L)	添加量 (mg/L)	添加后浓度 (mg/L)	回收率 (%)
Ce	0.0032		0.0219	93.5	Nd	0.0024		0.0212	94.0
Dy	-0.0004		0.0181	92.5	Pr	-0.003		0.0182	106.0
Er	-0.0006	0.02	0.0183	94.5	Sm	-0.0004	0.02	0.0185	94.5
Eu	-0.0001		0.0182	91.5	Tb	-0.0003		0.0184	93.5
Gd	0.0011		0.0194	91.5	Tm	0.0003		0.0185	91.0
Ho	-0.0002		0.0182	92.0	Y	0.0016		0.0198	91.0
La	0.0015		0.0207	96.0	Yb	0.0001		0.0182	90.5
Lu	-0.0007		0.018	93.5	-	-		-	-

结论

在本方法所采用的分析条件下，样品经过湿法消解处理后，使用超声波雾化器 UAG-1 与岛津全谱型电感耦合等离子光谱仪 ICPE-9000，检测茶叶稀土元素含量。各元素的检出限 <0.0043 mg/L，添加回收率在 91.0 %~106.0 % 之间，可以满足对茶叶样品中微量稀土含量的检测要求。