

茶叶中五种稀土元素的测定

钱 聪, 郭启雷*

(国家食品质量监督检验中心, 北京 100094)

摘要: **目的** 建立一种简单、快速、灵敏的同时测定茶叶中 5 种稀土元素的电感耦合等离子体质谱方法。**方法** 比较了微波消解和湿法消解两种前处理方法, 比较了电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)和电感耦合等离子质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)两种测定方法。优化了微波消解程序和 ICP-MS 的仪器条件, 通过加标试验和国家标准物质茶叶 GBW10016 的测定分析其准确性。**结果** ICP-MS 检测灵敏度高, 仪器检出限为 0.06~0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 微波消解的加标回收率较高, 为 97.65%~103.28%($n=6$), 其测定国家标准物质茶叶的准确度为 91.4%~108.6%。**结论** 对于茶叶中稀土元素的检测, 采用微波消解、ICP-MS 测定的方法, 选择性和灵敏度高、回收率高、重现性好、定量准确, 更适用于茶叶中稀土元素的测定。

关键词: 茶叶; 稀土; 微波消解; 电感耦合等离子质谱

Determination of 5 sorts of rare earth elements in tea

QIAN Cong, GUO Qi-Lei*

(National Food Quality & Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid and sensitive method which can determine 5 sorts of rare earth elements in tea by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method. **Methods** The samples were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and ICP-MS with microwave digestion and wet digestion. Microwave digestion procedure and ICP-MS instrument condition were optimized. **Results** The recoveries of rare earth elements determined by ICP-MS with microwave digestion were 97.65%~103.28% ($n=6$), while the detection limits were 0.06~0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** Determination of rare earth elements in tea by ICP-MS with microwave digestion had many advantages, such as high sensitivity and high selectivity, accurate quantification, high precision and accuracy, high reproducibility and high recovery rate, which was suitable for the detection of rare earth elements in tea.

KEY WORDS: tea; rare earth elements; microwave digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry

1 引言

茶叶含有多种茶多酚、生物碱和微量元素, 因其

具有多种保健功能, 又富有深厚的文化内涵, 深受我国人民的喜爱。正是因为茶叶产品的独特性, 其质量安全一直受到消费者的关注。茶叶中存在所有的 15

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项(2012104003)

Fund: Supported by the Special Public Welfare Industry Research of the State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2012104003)

*通讯作者: 郭启雷, 研究员, 主要研究方向为食品、化妆品检测技术。E-mail: guo-ql@163.com

*Corresponding author: GUO Qi-Lei, Professor, National Food Quality & Safety Supervision and Inspection Center, NO.17, Fengde East Road, Yongfeng Industrial Base, Haidian District, Beijing 100094, China. E-mail: guo-ql@163.com

种天然稀土元素, 其中 La、Ce、Pr、Nd、Sm 5 种元素的含量约占稀土总量的 85%以上^[1]。茶叶中的稀土含量与茶树鲜叶原料老嫩度关系密切, 茶树通过根茎吸收稀土元素并在叶片、芽梢等部位积累, 叶龄愈长, 其富集量愈大。同时, 茶叶中的稀土含量与培育的土壤有一定的关系^[2]。有研究^[3]表明, 稀土元素可以提高植物的叶绿素含量, 增强光合作用, 促进根系发育, 增加根系对养分吸收。有报道^[4]称在茶树叶面喷施硝酸稀土有增产提质作用。近年来, 随着稀土矿的开发和利用, 富含稀土污泥农用的增加和稀土微肥农用面积的扩大, 稀土元素进入环境的数量急剧增加, 导致茶叶中稀土含量不断增加。茶叶中稀土元素对人体的营养价值和安全性逐渐引起人们的注意。

20 世纪 80 年代, 以北京市劳动卫生职业病防治研究所为首的 8 个单位组成稀土卫生学专业研究组, 开始了农用稀土毒理学研究。根据实验和调查研究^[5]结果, 推算出了人的日容许摄入量为 14~24 mg(以稀土氧化物计), 植物食品中的最高容许残留量标准为 4 mg/kg^[5]。在国家自然科学基金重大项目“稀土农用的环境化学行为及生态、毒理效应”基础研究课题中, 对农用稀土化合物低剂量长期作用的毒理效应及其作用机制进行了研究。通过系统研究稀土元素的细胞毒性、胚胎毒性、神经毒性、内分泌毒性、遗传毒性及肝毒性等, 提出稀土的最低毒作用剂量为 2 mg/kg, 同时还指出小于 0.05 mg/kg 剂量下可以观察到有益于人体健康的作用^[6]。

目前, 我国食品安全国家标准 GB 2762-2005《食品中污染物限量》^[7]中规定的茶叶中稀土元素的含量上限为 2 mg/kg, 而且在茶叶的市场准入发证检验项目中规定了必须检测茶叶中的稀土含量。目前, 茶叶中稀土元素检测的前处理方法主要有微波消解和湿法消解等, 测定方法多采用电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱等。本研究比较研究了 2 种前处理方法和 2 种测定方法, 在优化的条件下, 对茶叶中 5 种主要稀土元素进行了同时测定。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS, 美国 Agilent 公司), 雾化器: Babington 高盐

雾化器; 雾化室: 石英双通道, Piltier 半导体控温于 (2.0±0.1) °C; 矩管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 样品锥: Ni 材质锥。Optima 2000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES, 美国 Perkin Elmer 公司)。CEM-MARS 5 微波消解仪(美国 CEM 公司), 包括微波炉、聚四氟乙烯-四氟乙烯高压消解罐以及固定装置。有可编程温度/压力-时间监控功能, 可以在消解过程中检测温度。Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

硝酸(HNO₃), MOS 级(德国 Merck 公司); 双氧水(H₂O₂), GR 级(北京化工厂)。单元素标准储备液: La、Ce、Pr、Nd、Sm 等标准储备液, 浓度为 1000 μg/mL。标准调谐溶液: 浓度为 10 ng/mL 的 Li、Y、Tl、Co 混合标准溶液(2% 硝酸介质)(Agilent, Part# 5184-3566)。在线内标溶液: 浓度为 10 ng/mL 的 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、B(Agilent, Part#5183-4680)以及浓度为 1000 μg/mL 的 Rh 单元素标准储备液; 国家一级标准参考物质茶叶 GBW10016。

2.2 样品前处理方法

2.2.1 微波消解

准确称量制备均匀的茶叶样品 0.5 g(准确称至 0.0001 g)于酸煮洗净的聚四氟乙烯(PTFE)消解罐中, 加入 4 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂ 按照优化的微波消解程序进行消解。消解完后冷却至室温, 将样品消解液以超纯水少量多次转移合并至 50 mL PET 瓶中, 得到的样液定重至 25 g, 混匀。

2.2.2 湿法消解

准确称量制备均匀的茶叶样品 0.5 g(准确称至 0.0001 g), 置于 50 mL 烧杯中, 加入硝酸 10 mL, 在可调式电热板上进行消解直至冒出白烟, 液体呈透明, 将试样消化液洗液合并至 PET 瓶中, 定重至 25 g, 混匀。

2.3 仪器条件

2.3.1 ICP-MS 工作条件

仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出, 满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。功率: 1250 W; 冷却气流速: 15 L/min; 辅助气流速: 1 L/min; 载气流速: 1.1 L/min; 采样深度: 8 mm。分析模式: 全定量; 氧化物: CeO⁺/Ce⁺<0.5%; 双电荷: Ce²⁺/Ce⁺<3%。

2.3.2 ICP-AES 工作条件

Optima 2000DV ICP-AES, 十字交叉雾化器, 石英矩管, 1.8 mm 陶瓷中心管, 功率: 1300 W, 进样速率: 1.5 mL/min, 载气流量: 0.8 L/min, 辅助气流量: 0.2 L/min, 冷却气流量: 15 L/min。波长: La 398.852 nm、Ce 413.764 nm、Pr 414.311 nm、Nd 406.109 nm、Sm 359.260。

2.4 标准曲线的绘制

采用 5%硝酸配置系列浓度的 5 种稀土元素混合标准溶液系列。将标准系列工作液分别注入仪器中, 以 5%硝酸作为空白, 在优化的试验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线。

3 结果与分析

3.1 样品前处理的选择

本实验分别采取微波消解和湿法消解进行前处理, 并对结果进行比较。湿法消解依靠强酸来分解样品, 其分解茶叶的速度快, 所需时间短, 消化比较完全。但在消化初期消化液反应剧烈, 常产生大量泡沫, 消化过程也可能出现碳化。消化过程中易产生有害气体, 危险性较大, 操作必须在通风橱中进行, 同时空白值偏高, 这些都容易影响测定的准确性。

微波消解技术近年来在茶叶的稀土检测中获得了广泛应用, 它集合了高压消解和微波快速加热的性能, 具有加热速度快、加热均匀、无滞后效应等特点。消化在密封状态下进行, 避免了挥发损失和样品的沾污, 提高了分析的准确度和精密度, 同时降低了试剂用量, 又减少了废酸废气的排放, 改善了工作环

境。在本实验中微波消解条件优化后的程序见表 1。

表 1 微波消解程序
Table 1 The microwave digestion program

步骤	程序		
	升温时间(min)	升至温度(°C)	保温时间(min)
1	5	120	5
2	5	150	10
3	5	180	20

3.2 回收率与线性关系

为了检验方法的准确度和可靠性, 用本底值较低的茶样进行加标回收试验($n=6$), 加标准溶液, 测定各稀土元素, 结果见表 2, 各元素的线性关系见表 3(线性范围 5~50 $\mu\text{g/L}$)。

本研究采取在仪器最佳测定条件下对试剂空白连续测定 11 次, 以标准偏差的 3 倍(3σ)为计算方法计算检出限。ICP-MS 对所测定元素的灵敏度高, 检出限均达 $\mu\text{g/kg}$ 级以下, La 0.08 $\mu\text{g/kg}$; Ce 0.09 $\mu\text{g/kg}$; Pr 0.06 $\mu\text{g/kg}$; Nd 0.08 $\mu\text{g/kg}$; Sm 0.18 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.3 标准物质分析

为进一步验证方法的准确性及可靠性, 采取国家标准参考物质茶叶 GBW10016, 按照上述微波消解和湿法消解的样品前处理方法进行操作, 采用 ICP-MS 的实验方法测定, 与其参考值相比较, 符合性较好, 且其重现性也较为令人满意。具体结果如表 4 所示。

表 2 加标回收($n=6$)
Table 2 The recovery tests ($n=6$)

元素	ICP-MS					ICP-AES				
	微波消解					微波消解				
	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
La	0.359	0.295	0.661	102.32	2.06	0.714	0.296	1.051	114.02	2.28
Ce	0.639	0.592	1.218	97.87	2.74	0.485	0.591	1.137	110.33	2.55
Pr	0.071	0.059	0.131	102.25	0.25	/	/	/	/	/
Nd	0.283	0.296	0.572	97.65	1.42	0.309	0.295	0.619	105.21	2.12
Sm	0.06	0.059	0.121	103.28	0.36	0.127	0.059	0.221	160.12	2.01

续表 2

元素	湿法消解					湿法消解				
	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
La	0.334	0.794	0.998	83.52	2.26	0.617	0.756	1.47	112.84	2.06
Ce	0.474	1.192	1.239	64.24	0.52	0.499	1.142	1.75	109.59	2.17
Pr	0.077	0.199	0.265	94.66	0.46	/	/	/	/	
Nd	0.229	0.596	0.647	70.20	1.25	0.354	0.565	0.99	112.5	1.78
Sm	0.058	0.991	0.898	84.51	0.13	0.169	0.095	0.29	126.79	2.04

表 3 线性回归方程

Table 3 The calibration curves

元素	ICP-MS		ICP-AES	
	线性回归方程	相关系数(<i>r</i>)	线性回归方程	相关系数(<i>r</i>)
La	$Y=7.208 \times 10^{-3}X+2.258 \times 10^{-5}$	0.9999	$Y=469.7X-130.4$	0.9997
Ce	$Y=8.461 \times 10^{-3}X-4.123 \times 10^{-5}$	1.0000	$Y=213.26X+37.42$	0.9983
Pr	$Y=9.664 \times 10^{-3}X-1.619 \times 10^{-5}$	1.0000	$Y=323.16X-43.54$	0.9999
Nd	$Y=1.628 \times 10^{-3}X+3.405 \times 10^{-5}$	0.9999	$Y=247.05X-2.72$	0.9993
Sm	$Y=1.393 \times 10^{-3}X+2.0048 \times 10^{-5}$	1.0000	$Y=120.81X+41.18$	0.9995

表 4 准确性验证实验(*n*=6)Table 4 Determination results of tea certified reference material (*n*=6)

元素	标准值 μg/kg	微波消解			湿法消解		
		测定值(μg/kg)	准确度(%)	相对标准偏差(%)	测定值(μg/kg)	准确度(%)	相对标准偏差(%)
La	250	252	100.8	4.4	238.8	95.5	3.9
Ce	390	405	103.8	0.2	355.8	91.2	3.8
Pr	42	45	107.1	3.4	39.2	93.3	2.3
Nd	150	163	108.6	3.4	142.2	94.8	4.3
Sm	29	26.5	91.4	2.9	27.1	93.4	3.6

4 结 论

综上所述, 本实验选择了微波消解和湿法消解进行样品前处理、ICP-MS 法作为分析手段, 优化了微波消解与 ICP-MS 的条件, 实现了对茶叶中 5 种主要稀土元素的测定。该方法具有快速准确、灵敏度高、检出限低等优点。通过测定标准参考物质以及加标回收实验进行方法验证, 结果令人满意。

国家标准 GB 2762-2005^[7]中规定了茶叶中稀土含量不高于 2 mg/kg, 按此限量近年来茶叶中稀土超标的情况时有发生^[8]。2011 年 11 月, 国家质检总局

公布 37 类产品质量国家监督抽查结果, 在 19 个不合格乌龙茶样本中, 17 个因稀土超标而不合格^[9]。对于国家标准的限量要求, 许多专家持有不同意见。茶叶是一种特殊的食品, 通过冲泡后饮用其茶水。实验表明通过沸水冲泡, 原茶中的稀土可少量进入茶汤; 浸出率试验表明, 稀土溶出量从高到低依次为乌龙茶、红茶、绿茶、花茶, 且茶叶浸泡液中稀土含量远小于茶叶中的稀土总含量, 一般都小于总量的 20%, 茶粉的稀土浸出率高于整叶茶, 大部分稀土元素经过冲泡后仍残留在茶渣中^[1,2,10,11]。但部分地区也有“吃茶”的习俗, 因此, 需要对原有的茶叶中稀土元素

的限量谨慎审视,在对稀土进行安全评估的基础上,制定适当的限量要求。

参考文献

- [1] 汪东风, 赵贵文, 叶盛. 茶叶中稀土元素的组成及存在状态[J]. 茶叶科学, 1999, 19(1): 41-46.
Wang DF, Zhao GW, Ye S. Composition and existing state of rare earth elements in tea[J]. J Tea Sci, 1999, 19(1): 41-46.
- [2] 杨秀芳, 孔俊豪, 赵玉香, 等. 不同稀土含量水平茶叶中稀土浸出率研究[J]. 中国茶叶加工, 2012(1): 14-17.
Yang XF, Kong JH, Zhao YX, *et al.* Study on rare-earth oxides leaching rate of tea samples differed by content levels[J]. China Tea Proc, 2012(1): 14-17.
- [3] 骆和东, 王文伟, 王婷婷. 我国茶叶中稀土元素检测技术的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(12): 2706-2710.
Luo HD, Wang WW, Wang TT. Advances in detection technology of rare earth elements in tea in China[J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(12): 2706-2710.
- [4] 郭勇全, 肖萍, 李文蕊, 等. 茶叶中稀土元素及其健康效应[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(5): 65-69.
Guo YQ, Xiao P, Li WR, *et al.* Rare earth elements in tea and its health effects[J]. Food Ferment Technol, 2010, 46(5): 65-69.
- [5] 纪云晶, 崔明珍. 稀土农用毒性评价及抑癌作用机理的研究[J]. 卫生毒理学杂志, 1997, 11(4): 238-242.
Ji YJ, Cui MZ. Rare Earth Farm toxicity evaluation and research of mechanism of antitumor[J]. J Health Toxicol, 1997, 11(4): 238-242.
- [6] 郑伟. 国家自然科学基金重大项目“稀土农用的环境化学行为及生态、毒理效应”取得重大进展[J]. 稀土信息, 2002, (11): 2-6, 9.
Zheng W. The Major Program of the National Natural Science Foundation of China “The environmental chemical behavior of rare earth agricultural and ecological, toxicological effect” has made significant progress[J]. Rare Earth Inf, 2002, (11): 2-6, 9.
- [7] GB 2762-2005 《食品中污染物限量》[S].
GB 2762-2005 Maximum levels of contaminants in foods [S].
- [8] 胡书玉, 林长虹, 黎绍学, 等. 茶叶中稀土污染调查研究[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 83-84, 87.
Hu SY, Lin CH, Li SX, *et al.* An elementary study on rare elements pollution of tea[J]. Guangdong Chem Ind, 2011, 38(4): 83-84, 87.
- [9] 杨秀芳, 孔俊豪, 高玉萍, 等. 我国茶叶稀土问题现状与研究[J]. 中国茶叶加工, 2012, (1): 4-7, 11.
Yang XF, Kong JH, Gao YP, *et al.* Investigation and current situation of rare-earth elements issues in Chinese Tea[J]. China Tea Proc, 2012(1): 4-7, 11.
- [10] 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.
Xu Q. Determination of rare earth oxides disoluted from teas by soaking treatment[J]. Light Text Ind Fujian, 2013,(4): 38-41.
- [11] 王瑾, 邹新武, 周卫龙, 等. 不同茶类冲泡过程中稀土浸出率试验分析[J]. 中国茶叶加工, 2012, (1): 12-13, 52.
Wang J, Zou XW, Zhou WL, *et al.* The preliminary study on rare-earth oxides leaching rate of the different tea brewing process[J]. China Tea Proc, 2012(1): 12-13, 52.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



钱 聪, 工程师, 主要研究方向为食品检测技术。
E-mail: 41522572@qq.com



郭启雷, 研究员, 主要研究方向为食品、化妆品检测技术。
E-mail: guo-ql@163.com