

# 绿茶中 28 种元素含量测定的消解条件比较

童成英<sup>1,2</sup> 丁虎<sup>2,\*</sup> 何守阳<sup>1</sup> 郭盛<sup>2</sup> 杨军<sup>2</sup> 杨菲<sup>2</sup> 叶润成<sup>1</sup> 潘科<sup>3</sup>

(1. 贵州大学 国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

3. 贵州省农业科学院, 贵阳 550006)

**摘要:** 前处理条件对准确测定样品中多矿质元素含量至关重要, 本研究设置 4 种酸消解体系 ( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ ) 及 5 组消解温度 (100~120 °C、100~120~140 °C、100~130~150 °C、100~130~160 °C、100~120~140~160~180 °C) 探究不同消解条件对绿茶标准物质 GBW10052 中 28 种多元素浓度的影响。结果表明, 不同酸消解体系及消解温度下的各元素浓度均有差异, 相比 Ca、K、Fe、Mg、Na 等主量元素, As、Cr、Cs、Cd、Li、Ni、Se、Rb、Tb、Th、Tl、U、V、Y 等微量及痕量元素浓度变化更显著。 $\text{HNO}_3$  中各元素浓度最低, 14 个元素的相对误差 (Relative error, RE) 大于 25%; 混合酸消解效果较好, 相比于  $\text{HNO}_3$ , 混合酸中大部分元素浓度更接近参考值。 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  中除 Mo、U、Se、V、Si、Pb 外, 其余元素浓度增大, RE 减小;  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  中 U、V、Si、Li、Zn、Sr、Cr 等浓度继续增大, RE 持续减小, As、Pb、Cd 等浓度减小, RE 增大;  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$  中 As、Pb、Cd 等持续更减小, RE 增大, 其余元素浓度更接近参考值, 与  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  相比,  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$  中各元素 RE 减小, 但变化不显著。升温能促进溶液中部分多元素消解, 以  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$  为例, 消解温度为 100~140 °C 的体系对获取主量元素更有利; 高温消解对微量及痕量元素影响较大, 尤其是 As、Pb、Cd、Cr 等易挥发元素, 当温度超过 140 °C 时, As、Pb、Cd、Cr 亏损严重, RE 均高于 25%。因此, 应该根据目标元素选择相应的消解条件, 从而提高分析结果的准确性。

**关键词:** 绿茶; 多矿质元素; 酸消解体系; 消解温度; 含量

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)05-0752-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.101

茶叶作为典型的经济作物, 在全球贸易中占据重要地位, 具有重要的市场价值及保健功能。中国是茶叶主要产区之一, 茶叶种植地面积及茶叶产销位居世界首位, 中国名优茶产品深受广大消费者喜爱<sup>[1]</sup>。茶叶饮品的健康价值不容忽视, 除氨基酸、咖啡碱、茶多酚外, 还包含多种矿质元素, 其中 Ca、Fe、Zn、Se 等与人体健康关系密切, Zn、Mg、Mn、As、Pb、Cr 等与茶叶产量及营养价值息息相关<sup>[2]</sup>。多矿质元素是植物生态及地球化学研究的重要指标, 被用于指示地域生态特性, 在农业<sup>[3-4]</sup>、地质<sup>[5]</sup>、环境<sup>[6]</sup>等领域应用广泛, 茶叶的元素特征已引起国内外专家高度关注。

样品的前处理条件与元素测试结果息息相关, 消解是获得样品多元素溶液, 进行无机元素分析的重要环节, 消解条件的不同可能导致多元素测试结果的差异, 选择能准确获取目标元素的消解条件,

在元素地球化学的研究中至关重要。以往大多数研究常以岩石或沉积物等标准物质作为研究对象, 选择不同消解方法(微波消解法<sup>[7]</sup>、干化灰化法<sup>[8]</sup>、热板消解法<sup>[9]</sup>等)消解样品, 结合已知参考值和不同消解方法下的多元素测试结果, 计算相对误差 (relative error, RE) 和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD), 反映不同消解方法的优劣<sup>[10-13]</sup>。一般以 RSD 小于 10% 作为衡量仪器参数条件稳定的标准<sup>[14-15]</sup>, 在此基础上, 测试值越接近参考值, 则相对误差越小, 表明分析结果越精确<sup>[16]</sup>; 也有一些研究采用一定的消解方式处理样品后, 选择不同的分析手段, 如电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)<sup>[17-18]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)<sup>[19-20]</sup>、原子吸收法 (AAS)<sup>[21]</sup> 等多种测试方法测定样品中多元素浓度, 探究测定值与参考值间的差异, 并比较不同仪器的测试精度<sup>[22-24]</sup>。当待

收稿日期: 2018-07-05; 改回日期: 2019-02-15

基金项目: 贵州省社会发展科技攻关计划项目(黔科合 SY 字[2013]3118 号)资助。

第一作者简介: 童成英(1994-) 女, 在读硕士研究生, 研究方向为环境地球化学。E-mail: Tone1214910327@163.com.

\* 通讯作者: 丁虎(1982-) 男, 博士, 副研究员, 研究方向为环境地球化学。E-mail: dinghu@vip.skleg.cn.

测的无机元素包括主量、微量及痕量元素时,选择 ICP-OES 分析主量元素,ICP-MS 分析微量及痕量元素,能够取得比较理想的测试结果<sup>[25-26]</sup>,但少有研究基于不同酸消解体系和温度条件,探究绿茶标准物质中的多元素浓度变化。本研究以茶叶标准物质(GBW10052)为研究对象,系统比较了不同消解液及消解温度下 28 种多元素的测试结果,以期寻求适宜的消解条件,为准确分析绿茶的多元素构成提供可靠依据。

## 1 实验部分

### 1.1 标准物质和主要试剂

绿茶标准物质 GBW10052(中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所)、经一次蒸馏的 HNO<sub>3</sub>(苏州晶瑞化学股份有限公司,工艺超纯)、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(沪试,V/V,优级纯),HF(沪试,优级纯,经一次蒸馏);实验用水为经 Milli-Q 装置纯化后的超纯水(电阻率:18.2 MΩ·cm,温度≤25℃,TOC≤5 μg/kg),所有实验器皿均用 10% HNO<sub>3</sub> 浸泡一夜后用蒸馏水冲洗 2 次,超纯水冲洗 3 次后烘干备用。

### 1.2 实验仪器及工作条件

电子天平(DENVER INSTRUMENT,精确到 0.0001 g);恒温干燥箱(天津市通利信达仪器厂);Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司,Milli-Q® Reference A+ 系统);Auto Dig Block 全自动消解仪(LabTech 公司生产)。

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES):射频功率 1 200 W,冷却气流速 20 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化器压力 34 psi,测量曝光时间 15 s,测量次数 3 次,轴向监测模式。选择灵敏度较高,其他元素干扰最小的谱线作为分析线。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):选择光谱模式,RF 功率 1 550 W,雾化温度 2℃,采样深度 8 mm,载气流量 0.95 L/min,等离子体气流量 15 L/min,辅助气流量 0.10 L/min。

ICP-OES 测定主量元素,在质量浓度 0~200 mg/L 范围内,线性相关系数处于 0.999 5~1.000 0 之间;ICP-MS 测定微量及痕量元素,在质量浓度 0~100 μg/L 范围内,线性相关系数处于 0.999 6~1.000 0 之间,多元素测试情况见表 1。

### 1.3 实验方法

称取 25.0 mg(称量精确至 0.000 1 g)绿茶标准

表 1 ICP-OES 及 ICP-MS 测定元素  
Table 1 Elements suitable to be determined by ICP-OES and ICP-MS

仪器	待测元素
ICP-OES	Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、Si、Sr
ICP-MS	As、B、Ba、Cd、Cr、Cs、Cu、Li、Mo、Ni、Pb、Rb、Se、Tb、Th、Tl、U、V、Y、Zn

物质(GBW10052),每种不同体系下设置空白组,溶液转移至 100 mL 的特氟龙管。为防止溶液因在高温区密闭加热喷出,实验设置预消解,预消解过程产生的气体经流盖中央小孔排出,后续的消解,赶酸,浓缩,定容过程均由全自动消解仪联机完成。

实验设置 4 组不同消解液,见表 2;为进一步探究温度对消解结果的影响,本研究以 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系为例,设置 5 组不同的温度梯度(表 3),每个体系含 6 个相同浓度的标准样品,测试 28 种元素浓度。根据扣除空白后的 6 次测量值,计算平均值及相对标准偏差( $n=6$ )和元素相对误差(RE%) (相对误差 = (测量值 - 参考值) / 参考值 × 100%)<sup>[27]</sup>。研究考虑相对误差,相对误差的计算应参照参考值范围,即当测量值 > 参考平均值时,取最大参考值;当测量值 < 参考平均值时,取最小参考值<sup>[28-29]</sup>。所有实验均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同酸消解体系的影响

在固定消解温度(100~130~150℃)的基础上,设置 HNO<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>-HF 及 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 共 4 组酸消解体系,探究 28 种元素在不同酸消解体系下的浓度变化。4 组酸消解体系中,除易挥发元素外,其余元素的 RSD 均低于 10%,表明元素测试结果理想。结合各元素参考误差和仪器分析误差,设置 RE < 10%,10% ≤ RE ≤ 25%,RE > 25% 共 3 组相对误差范围,统计各元素在 4 组酸体系下的 RE 范围,比较不同酸体系对 28 种元素的消解效果,RE 越小,表明酸体系对该元素的消解效果越好<sup>[30]</sup>;酸体系中 RE 值小的元素越多,表明该体系越适合用来获取绿茶标准物质中的多矿质元素。

28 种元素在 4 组酸消解体系下的 RE 范围见表 4,结果表明,HNO<sub>3</sub> 体系的消解效果不算理想,除 Ca、K、Mg、Mn、Na 等主量元素 RE 小于 10% 外,该体系下共有 14 个元素的 RE 大于 25%,主要为 Si、Sr、Cd、Cu、Zn、Cs、Ni、Pb、Tl、Y 等微量及痕量元素,结

表2 不同消解液下的全自动消解仪消解程序

Table 2 Automatic digestion instrument procedure for different digestion solutions

消解液	实验步骤
HNO <sub>3</sub>	运行消解程序,添加3 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至120 °C保持4 h,140 °C赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,添加2%的HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至120 °C保持4 h后开盖,加液器自动添加1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,手动拧紧盖子后120 °C保持2 h,140 °C赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,添加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。
HNO <sub>3</sub> -HF	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至120 °C保持4 h后手动开盖添加1 mL HF,拧紧盖子后120 °C保持2 h,140 °C赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,添加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。
HNO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至120 °C保持4 h后手动开盖添加0.5 mL HF,拧紧盖子后加热至120 °C(2 h),添加0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,120 °C保持2 h后,140 °C赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。

表3 不同温度条件下的全自动消解仪消解程序

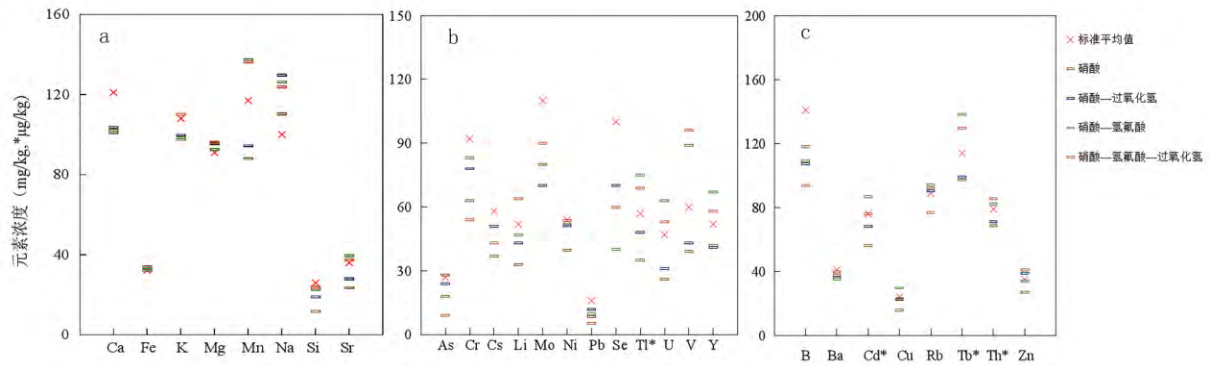
Table 3 Automatic digestion instrument procedure for different temperature conditions

消解温度/°C	实验步骤
100~120	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至100 °C保持2 h后手动开盖添加0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,拧紧盖子后加热至120 °C(2 h),手动开盖添加0.5 mL HF,120 °C保持2 h,赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。
100~120~140	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至100 °C保持1 h后手动开盖添加0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,拧紧盖子后加热至120 °C(1 h),手动开盖添加0.5 mL HF,140 °C保持4 h,开盖趁热赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。
100~130~160	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至100 °C保持1 h后手动开盖添加0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,拧紧盖子后加热至130 °C(1 h),手动开盖添加0.5 mL HF,160 °C保持4 h后开盖,趁热赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。
100~120~140~160~180	运行消解程序,添加2 mL HNO <sub>3</sub> ,80 °C预消解5~6 h,升温至100 °C保持1 h后手动开盖添加0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,拧紧盖子后升温至120 °C(保持1 h),140 °C(保持2 h)手动开盖添加0.5 mL HF,升温至160 °C保持2 h,持续升温180 °C保持1 h后开盖,趁热赶酸至溶液呈体积小于0.5 mL的水滴状,加2% HNO <sub>3</sub> 定容至25 mL。

合图 1a、1b 可知, HNO<sub>3</sub> 中大多数元素值为 4 组酸体系下最小值,且均低于参考值。HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系下,各微量及痕量元素的 RE 减小,RE ≥ 25% 的元素减至 6 种,元素测试结果明显改善。结合图 1b、1c 可知,Ca、K、Mg、Mn、Na 等主量元素浓度呈小幅增长趋势,Sr、Cd、Cu、Cs、Pb、Tl、Th、Zn、Ni 等微量及痕量元素浓度显著上升,测试值接近参考值,RE 降至 25% 或 10% 以下,表明 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系有利于这些元素的获取。但随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 受热分解,消解液浓度降低,阻碍了 Mo、U、Se、V、Si、Pb 等元素的进一步获取<sup>[31]</sup>,因此这些元素的 RE 仍高于 25%。相比于 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系,HNO<sub>3</sub>-HF 体系中 RE 大于 25% 的元素数量进一步降低至 4,分别为 Mo、Se、As、Cd,其中 Mo、Se 小幅增长,变化不显著,易挥发元素 As、Cd 因体系温度升高亏损。Ca、K、Mg、Mn、Na 等主量元素无明显差异,U、V、Si、Pb 的 RE 减小至 25% 以下,Li、Cr、Sr、Zn 被进一步获取,RE 降至 10% 以下,元素浓度更接近参考值;HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系下 RE 大于 25% 的元素增至 7 个,包括 As、Pb、Cr、Cd 等易挥发元素及 B、V、Se 等痕量元素,可能因体系温度

上升,造成易挥发元素及部分痕量损失<sup>[32-37]</sup>。主量元素 RE 与 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系下的 RE 相差不大,但优于 HNO<sub>3</sub>-HF 体系。该体系下 Ba、Rb、Zn、Li、Ni、V、Y 等微量及痕量元素小幅度增长,测试值更接近参考值,并获得 4 组酸体系下的最大值。

总体上,与 HNO<sub>3</sub> 体系相比,3 种混合酸体系下 RE ≥ 25% 的元素不超过 7 个,至少有 21 种元素的 RE 值小于 25%,表明混合酸的消解效果更好。4 组酸消解体系下,Ca、K、Mg、Mn、Na 等主量元素的 RE 变化不大,RE 值均保持在 25% 内,大部分微量及痕量元素的 RE 范围波动大,说明酸消解体系对微量及痕量元素的浓度影响更显著<sup>[38-39]</sup>。HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 Sr、Cd、Cu、Cs、Pb、Tl、Th、Zn、Ni 精度提高,HNO<sub>3</sub>-HF 体系在 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 基础上进一步提高了微量及痕量元素的精度,但 As、Cd 等易挥发元素亏损,RE 增大,HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系除 As、Pb、Cr、Cd 等易挥发元素进一步亏损外,其余元素 RE 减小,元素浓度更接近参考值,表明 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系更适合获取绿茶标准物质中的非挥发元素。



Ca、K、Si 元素浓度=测定值 $\times 10^{-2}$  Fe、Mg 元素浓度=测定值 $\times 10^{-1}$ ; B、Ni、Pb、Tb 元素浓度=测定值 $\times 10$  As、Cr、Cs、Li、V、Yi 元素浓度=测定值 $\times 10^2$ , Mo、Se、Tl、U 元素浓度=测定值 $\times 10^3$  其余元素浓度均为测定值 各元素浓度范围参照参考值及仪器分析误差。Cd、Tb、Th、Tl 为  $\mu\text{g}/\text{kg}$  其余均为  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

图 1 不同消解液中 28 种元素浓度

Fig.1 Concentrations of 28 elements in different digestion solutions

表 4 28 种元素在不同消解液中的相对误差

Table 4 The relative errors of 28 elements in different digestion solutions

项目	RE>25%	10% ≤ RE ≤ 25%	RE<10%
HNO <sub>3</sub>	Si、Pb、Mo、U、Se、Tl、Li、 V、Cu、Sr、Cr、Ni、Cd、Cs	Mn、Zn、Y、B、Tb、Th、Na、Ca	K、Ba、Mg、Fe、Rb、As
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mo、U、Se、V、Si、Pb	B、Sr、Y、Li、Tl、Cr、Ca、Tb、Cs、Ba、As、Cd、Zn、Mn、Na	Th、Cu、Ni、Rb、Fe、Mg、K
HNO <sub>3</sub> -HF	Se、Pb、Mo、As	B、Ca、Ba、Si、Cd、Mn、Tb、Cu、Na、Y、Tl、U、Cs、V	Li、Ni、Fe、Mg、Zn、Th、Rb、K、Sr、Cr
HNO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pb、As、Cr、Se、B、Cs、V	Mo、Ca、Rb、Y、U、Tb、Mn、Zn	Si、Cu、Ba、Cd、Ni、K、Sr、Mg、Fe、Th

## 2.2 不同消解温度的影响

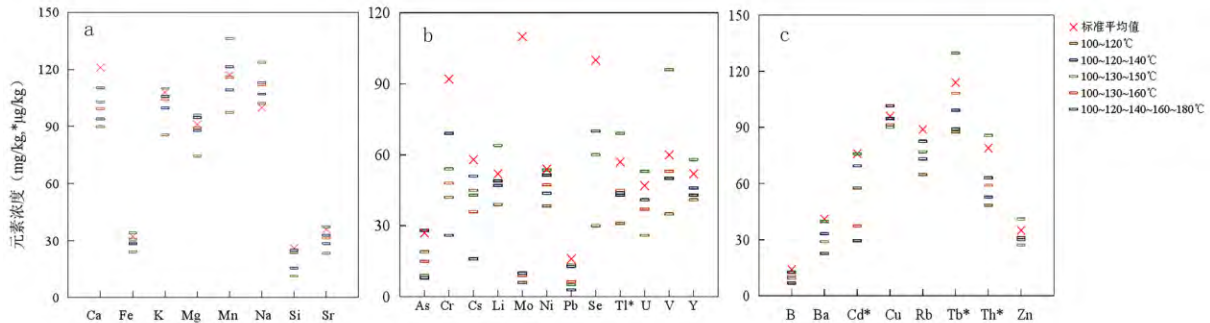
消解体系温度高于 120 °C 时, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液易因升温喷溅, HNO<sub>3</sub>-HF 在高于 140 °C 温度下的消解效果较好<sup>[38]</sup>, 故选择 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为消解液, 探究绿茶标准物质(GBW10052) 在 100~120 °C、100~120~140 °C、100~130~150 °C、100~130~160 °C、100~130~160~180 °C 共 5 组温度条件下的多元素含量差异, 分别记为温度 1~5。由表 5 知, 与温度 1 (100~120 °C) 相比, 温度 2、3、4、5 条件下至少有 20 种元素 RE ≤ 25%, 表明升温能促进各元素离子态转化。温度 2 (100~120~140 °C) 体系下 RE ≤ 25% 的元素多达 25 种, 其中 10% < RE ≤ 25% 及 RE ≤ 10% 的元素分别有 15、10 种, Ca、K、Mg、Mn、Na、Si 等主量元素及 Sr、Ba、Rb、Th、As、Pb、Cr 等微量元素浓度显著增大, Li、Ni、V、Y 等痕量元素浓度小幅上升, 表明升温加速基体分解, 促进溶液中多元素的离子态过程。温度 3 (100~130~150 °C) 下 RE ≤ 25% 的元素有 21 种, 由图 2 知, RE 增大主要归因于 Pb、As、Cr、Cd 等易挥发元素损失, 以及 B、V 等痕量元素浓度增长(图 2b/2c), 表明升温不一定能促进所有元素消解。温度 4 (100~130~160 °C) 下 RE ≤ 25% 的元素有 19 种, RE 值增大归因于 Sr、Rb、Tb、Th、Ni、

Ca、Fe、Ba 浓度的变化, 其中 Sr、Rb、Tb、Th、Ni 等元素损失则因试管温度高于 150 °C 所致, Ca、Fe、Ba 浓度减小可归因于它们在溶液中形成过饱和盐类<sup>[40]</sup>。当体系温度为温度 5 (100~130~160~180 °C) 时, RE ≤ 25% 的元素有 20 种, 与温度 3、4 体系相比, RE ≤ 25% 的元素数量相差不大, 但优于温度 1 体系。由图 2a 和图 2b 知, 与温度 4 的消解体系相比, 除 As、Pb、Cr、Cd 等易挥发元素及 Ca 外, 温度 5 中 K、Mg、Mn、Na 等主量元素值无明显变化, 其余各微量及痕量元素浓度增加, RE 进一步减小, 表明高温消解易使易挥发元素损失, 却有利于非挥发性微量及痕量元素的获取。

总体来看, 不同的消解温度将导致多元素的测试结果差异, 体系温度不超过 140 °C 时, 各元素浓度随温度升高而增大, Ca、K、Mg、Mn、Na、Si 等主量元素的增长速率高于微量及痕量元素; 当体系温度高于 140 °C 时, 升温导致的多元素浓度差异表现为: 除 Ca 外的主量元素变化不明显; Fe、Ba、Sr、Rb、Tb、Th、Ni 等浓度减小, As、Cr、Cd、Pb 等易挥发元素严重亏损, 其余微量及痕量元素浓度随体系温度升高而增加, 表明升温并非能促进消解体系中所有元素浓度增长, 消解温度的设置应视目标元素而定。

表5 28种元素在不同温度下的相对误差  
Table 5 The relative errors of 28 elements in different temperatures

项目	RE>25%	10%≤RE≤25%	RE<10%
100~120℃	As、B、Ba、Ca、Cd、Cr、 Cs、Pb、Se、Th	Na、Sr、Mo、Ni、Tl、U、V、Y、Zn	Fe、K、Mg、Mn、Si
100~120~140℃	Se、Si、Th	Ba、Cs、Fe、Mo、Na、Ni、Pb、 Rb、Sr、Tb、Tl、U、V、Y、Zn	As、B、Ca、Cd、Cu、K、Li、Mg、Mn
100~130~150℃	Pb、As、Cr、Se、B、Cs、V	Mo、Ca、Rb、Y、U、Tb、Mn、Zn、Tl、Li、Na	Si、Cu、Ba、Cd、Ni、K、Sr、Mg、Fe、Th
100~130~160℃	As、B、Ba、Cd、Cr、Cs、Pb、Se、Th	Ca、Na、Sr、Mo、Ni、Tl、U、V、Y、Zn	Fe、K、Mg、Mn、Si、Rb、Tb、Cu、Li
100~120~140~160~180℃	As、B、Ba、Cd、Cr、Cs、Pb、Se	Ca、Fe、Tb、Th、Tl、U、V、Y、Zn	K、Mg、Mn、Na、Si、Sr、Cu、Li、Mo、Ni、Rb



Ca、K、Si 元素浓度 = 测定值 $\times 10^{-2}$  , Fe、Mg 元素浓度 = 测定值 $\times 10^{-1}$  ; B、Ni、Pb、Tb 元素浓度 = 测定值 $\times 10$  , As、Cr、Cs、Li、V、Yi 元素浓度 = 测定值 $\times 10^2$  , Mo、Se、Tl、U 元素浓度 = 测定值 $\times 10^3$  , 其余元素浓度均为测定值 , 各元素浓度范围参照参考值及仪器分析误差。Cd、Tb、Th、Tl 为  $\mu\text{g}/\text{kg}$  , 其余均为  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

图2 HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 5 种不同温度下 28 种元素的平均含量分布

Fig.2 Distribution of average concentrations of 28 elements measured by HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> digestion systems at different temperatures

### 3 结论

本研究以绿茶标准物质(GBW10052)为研究对象,设置4种酸消解体系及5组温度条件,选择全自动消解仪处理样品,结合ICP-OES/ICP-MS法测定28种元素含量,比较不同酸消解体系及温度条件下的多元素浓度差异,结论如下:

1) 不同酸消解体系和温度条件下测定的多元素浓度存在差异,相比主量元素,微量及痕量元素的浓度变化更显著,故应深入探究能满足大多数微量及痕量元素精准获取的消解条件。

2) 温度一定的前提下,混合酸试剂比纯硝酸体系的消解效果更好,相对于主量元素,不同酸体系下的微量及痕量元素变化更显著,如Zn、Cu、Si、Sr、

Li、Ni、Tb、Th、Tl等。As、Cd、Cr、Pb等易挥发元素在HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中精度最高,RE表现为:RE(HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)≤RE(HNO<sub>3</sub>-HF)≤RE(HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)≤RE(HNO<sub>3</sub>)。

3) HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中,温度差异导致多元素浓度变化主要体现在:当温度低于140℃时,该体系对主量元素的获取效果更好;当体系温度高于140℃时,升温主要导致微量及痕量元素波动,其中As、Pb、Cr、Cd等易挥发元素的亏损率最高。

4) 消解液及温度应视目标元素而定,实际研究应重视因消解条件不同导致的多元素浓度差异,优选测试精度更高的消解方式。此外,在进行相关元素含量对比研究和统计分析时,应该充分考虑消解条件对测试结果的影响,以保证分析结果的可靠性。

### 参 考 文 献

- [1] 董成英,何守阳,丁虎. 茶叶产地与品质的元素、同位素鉴别技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2018(5): 1574-1583.
- [2] Shen F M. Element composition of tea leaves and tea infusions and its impact on health[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 80(3): 300-304.
- [3] 谭和平,张苏敏,陈能武,等. 茶叶中稀土元素的电感耦合等离子体质谱检测方法研究[J]. 中国测试, 2008, 34(2): 85-88.
- [4] 郭丽萍. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. 食品科技, 2013(5): 303-307.
- [5] 刘藏吉良,李志伟,赵伟,等. 风冷回流消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定植物样品中46个元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2):

- 247-252.
- [6] 韩恒斌,刘淑琴,张淑贞,等. 环境标样茶叶、茶树叶的制备及均匀性测定[J]. 环境化学,1988(6):17-23.
- [7] 唐爱玲. 微波消解-四级杆电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中有益和有害金属[J]. 安徽农业科学,2017,45(31):91-93.
- [8] Welna M. Comparison of samples preparation strategies in the multi-elemental analysis of tea by spectrometric methods[J]. Food Research International,2013,53(2):922-930.
- [9] Gao Y, Oshita K, Lee P A, et al. Development of column-pretreatment chelating resins for matrix elimination/multi-element determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Analyst,2002,127(12):1713-1719.
- [10] Isegawa J, Hayashi T, Matsuda A, et al. Study of a microwave digestion method ( pretreatment for trace element-analysis) using biological standard reference materials[J]. Biomedical Research on Trace Elements,1998,9(3):175-176.
- [11] 石元值,马立锋,韩文炎,等. 茶叶重金属元素检测中样品采集及其前处理[J]. 中国茶叶,2008,30(1):6-7.
- [12] Chen L, Lin D L, Gao Z P, et al. The distribution of rare earth elements in tea garden soil and oolong tea[J]. Journal of Fujian Agriculture & Forestry University,2011,40(6):595-601.
- [13] Bian K, Ruilian Y U, Gongren H U, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in the vertical profile of soil of the tea garden in anxi area, China[J]. Earth & Environment,2017,2(45):145-150.
- [14] Xu H Z, Chen Z W, Fang L. Study on the regional characteristics of the rare earth elements distribution in tea[J]. Hubei Agricultural Sciences,2007,46(5):779-781.
- [15] Li F, Shan X, Zhang T, et al. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis[J]. Environmental Pollution,1998,102(2-3):269-277.
- [16] Lagad R A, Dasari K B, Alamelu D, et al. Evaluation of soil to tea plant elemental correlation using instrumental neutron activation analysis[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry,2014,302(3):1507-1512.
- [17] Yabutani T, Ji S, Moury F, et al. Multielement determination of trace elements in coastal seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with aid of chelating resin preconcentration[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan,1999,72(10):2253-2260.
- [18] Costal M, Gouveia S T, Nóbrega J A. Comparison of heating extraction procedures for Al, Ca, Mg, and Mn in tea samples [J]. Analytical Sciences,2002,18(3):313-318.
- [19] Yang Y. Application of high pressure hermetic seal technique for the digestion and analysis of salt scale in power plants[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2001,29(8):961-963.
- [20] Lamble K. Determination of trace metals in tea using both microwave digestion at atmospheric pressure and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Analyst,1995,120(2):413-417.
- [21] Gregory E, Filippo C, Andrea R, et al. Statistical analysis of drainage density from digital terrain data[J]. Geomorphology,2001,36(3):187-202.
- [22] Adrian W J. A comparison of a wet pressure digestion method with other commonly used wet and dry-ashing methods[J]. Analyst,1973,98(1164):213-216.
- [23] 张雨桐,张文,周迎楠,等. 全自动消解仪-电感耦合等离子体质谱法对食品生物成分中多种金属元素的分析[J]. 食品安全导刊,2015(36):171-172.
- [24] 李国傲,何咏,陈雪,等. 全自动消解测定土壤/沉积物中的有机碳[J]. 环境工程,2016,34(5):152-155.
- [25] 高婧,刘利亚,李雪春,等. 全自动消解-超声处理技术在测定谷物中总汞的应用[J]. 中国卫生检验杂志,2015(18):3072-3074.
- [26] 张更宇,洪涛,薛健,等. 全自动消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤16种元素[J]. 化工环保,2018(54):428-432.
- [27] 国家食品质量监督检验中心. GB/T 23199-2008 茶叶中稀土元素的测定-电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京:国家食品质量监督检验中心,2008.
- [28] 中国测试技术研究. GB/T 30376-2013 茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 杭州:中华全国供销合作总社杭州茶叶研究院,2013.
- [29] 中华人民共和国浙江出入境检验检疫. SN/T 2056-2008 进出口茶叶中铅、砷、镉、铜、铁含量的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 浙江:中华人民共和国浙江出入境检验检疫局,2008.
- [30] 唐尚明. 污染植物的预处理-植物试样的消解[J]. 农业环境科学学报,1982,(4):20-23.
- [31] 李刚,高明远,诸堃,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试,2010,29(1):17-22.
- [32] 孙长霞,吴成亮,黄广远,等. 预处理方法对可食性植物样品中微量元素测定结果的影响[J]. 食品工业科技,2009,(10):314-317.
- [33] Donkoh A, Moughan P J, Smith W C. Comparison of the slaughter method and simple T-piece cannulation of the terminal ileum for determining ileal amino acid digestibility in meat and bone meal for the growing pig[J]. Animal Feed Science & Technology,1994,49(1-2):43-56.
- [34] 孟时贤,邓飞跃,杨远,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锌矿中15个主次量元素[J]. 岩矿测试,2015,34(1):48-54.
- [35] 张玉玲,王松君,王璞瑛,等. 微波消解植物灰分与环境土壤中微量元素的 ICP-AES 方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(8):2240-2243.
- [36] 孙德忠,安子怡,许春雪,等. 四种前处理方法对电感耦合等离子体质谱测定植物样品中27种微量元素的影响[J]. 岩矿测试,2012,

- 31(6): 961-966.
- [37] 马生凤,温宏利,巩爱华,等. 大试管回流消解-等离子体发射光谱/质谱法测定植物样品中多元素[J]. 岩矿测试,2007,26(3): 183-187.
- [38] Sastre J, Sahuquillo A, Vidal M, et al. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 462(1): 59-72.
- [39] Costal L M, Santos D C, Hatje V, et al. Focused-microwave-assisted acid digestion: evaluation of losses of volatile elements in marine invertebrate samples[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2009, 22(3): 238-241.
- [40] Liu L X. Determination of calcium, barium and zinc in lube additives by noncomplete digestion-flame atomic spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2005, 25(4): 10-17.

## Effects of Digestion Conditions on Measuring Contents of 28 Elements in a Green Tea Standard

TONG Chengying<sup>1,2</sup>, DING Hu<sup>2</sup>, HE Shouyang<sup>1</sup>, GUO Sheng<sup>2</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>,  
YANG Fei<sup>2</sup>, YE Runcheng<sup>1</sup>, PAN Ke<sup>3</sup>,

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China)

**Abstract:** Pretreatment conditions are of great importance to measure contents of mineral elements in samples precisely. This study employed four acid digestion systems of different acid reagents ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  and  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ ) and five digestion temperature setups (100-120°C, 100-120-140°C, 100-130-150°C, 100-130-160°C and 100-120-140-160-180°C) to explore effects of different digestion conditions on test results of contents of 28 elements in a standard green tea substance (GBW10052). The results showed that measured contents of elements in the standard sample varied notably under different digestion systems or/and digestion temperatures, variations of minor elements, such as As, Cr, Cs, Cd, Li, Ni, Se, Rb, Tb, Th, Tl, U, V and Y, were more significant than those of major elements, such as Ca, K, Fe, Mg and Na. Briefly, measured concentrations for all elements were the lowest and relative errors of 14 elements were higher than 25% in the pure  $\text{HNO}_3$  digestion system while measured element concentrations by mixed acid digestion systems were more closely equal to the reference values, implying mixed acid digestion systems provided better results than the single acid digestion system did. It was found that, compared to the single acid digestion system, the  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  mixed acid digestion system reduced relative errors of all elements except Mo, U, Se, V, Si and Pb; measured concentrations of U, V, Si, Li, Zn, Sr and Cr increased while corresponding relative errors decreased in the  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  digestion system; the digestion system measured concentrations more closer to their reference values for all elements except volatile elements such as As, Pb and Cd. Raising digestion temperature promoted the digestion efficiency of target elements. Take the  $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$  digestion system as the example, the digestion temperature range of 100-140°C was optimum for major elements, when the temperature was set above 140°C, it impaired the results of minor and trace elements, especially the volatile elements such as As, Pb, Cd and Cr. In summary, we suggest that the appropriate digestion condition should be selected on comprehensively considerations of object elements to improve the analytical precision.

**Key words:** green tea; mineral elements; acid digestion; temperature; content