

ICP-MS2000 测定茶叶中 16 种稀土元素

摘要：参考食品安全国家标准 GB/T 5009.94-2012，采用微波消解法消解茶叶样品，以内标法进行 ICP-MS 测定。计算方法检出限、加标回收率、短期稳定性及重现性，结果表明：各元素的方法检出限在 0.00005ug/L~0.00152ug/L，加标回收率在 90%~120%之间，短期稳定性小于 10%（除西湖龙井中 Yb 元素为 13.33%），重现性小于 10%（除含量接近或小于 10ug/kg 的元素）。

关键词：电感耦合等离子体质谱、茶叶、稀土、干扰校正

1 实验：

1.1 仪器试剂

电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS2000，江苏天瑞仪器股份有限公司）

微波消解仪（上海屹尧科技发展有限公司 WD-8000）

硝酸（A.R., Scharlau）

过氧化氢（G.R., 国药集团）

元素标准溶液（单元素标液：10mg/L, inorganic ventures；稀土混标：1000mg/L，国家有色金属及分析测试中心）

试验所用水均为二次去离子水（电阻率达 18.25MΩ·cm），所用器皿均用 20%HNO₃ 溶液浸泡过夜。

1.2 样品前处理

原样：

所用样品为北京远东正大客户所送，实验分别取绿茶、半发酵茶及全发酵茶三份（分别为西湖龙井、大红袍及正山小种），参考食品安全国家标准 GB/T 5009.94-2012^[1]。准确称取 0.5g（精确至 0.1mg）样品于微波消解罐中，加入 3mL HNO₃ 及 1mL H₂O₂ 预反应约 1h，再加入 2mL HNO₃ 及 1mL H₂O₂，密闭后进行微波消解，消解程序见表 1。待消解完成，冷却取出，样品溶液转移至 50mL 容量瓶中，同时加入 Rh、In、Re 元素标液，使其定容后浓度均为 10ug/L。（消解时间为 12.10 及 12.17）

加标样：

加标样消解过程与原样一致，且在消解前加入 25uL 1mg/L 稀土混标，即定容后加入的稀土混标浓度为 5ug/L（消解时间为 12.10）。或在消解前加入 50uL 1mg/L 稀土混标，即定容后加入的稀土混标浓度为 10ug/L（消解时间为 12.17）。

表 1 微波消解程序

	温度/°C	压力/atm	保温时间/min	功率/w
1	80	20	10	1000
2	150	25	15	1000
3	180	30	15	1000
4	200	35	10	1000

1.3 标液的配制

调谐液：分别取 0.25mL 10mg/L Co、In、Ba、Ce、U 单元素标液至 250mL 容量瓶中，以 1% HNO_3 (v/v) 定容。

待测元素标液：分别取一定量 1000mg/L 稀土混标，逐级稀释后用 5% HNO_3 (v/v) 定容，配制成浓度梯度为 0、0.5、1、2、5、10 及 20 $\mu\text{g/L}$ 的元素标液；同时加入 Rh、In、Re 单元素标液使其定容后浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

1.4 样品测试

利用 10 $\mu\text{g/L}$ 调谐液优化仪器工作参数，使其灵敏度最佳，同时确保氧化物及双电荷产率低于 3%，具体工作参数见表 2。在仪器最佳工作参数条件下，以内标法进行测试。

表 2 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	雾室冷却温度/°C	2
辅助气流量/L/min	0.75	扫描方式	片扫
载气流量/L/min	0.9	采集点数	10
RF 功率/W	1200	重复次数	3

2 结果与讨论

2.1 实验数据

2.1.1 检出限

在仪器最佳工作参数条件下，对样品空白溶液平行测定 7 次，计算其标准偏差 (SD)，并以 3SD 所对应的浓度为检出限，详细数据见表 3。

表 3 检出限测试数据

	^{45}Sc	^{89}Y	^{139}La	^{140}Ce	^{141}Pr	^{146}Nd	^{147}Sm	^{153}Eu
1	0.000720	0.001235	0.001124	0.002378	0.000694	0.000287	0.003311	0.002994
2	0.000436	0.001028	0.001050	0.001985	0.000669	0.000272	0.003382	0.002852
3	0.000629	0.001510	0.001150	0.002027	0.000685	0.000289	0.003267	0.003948

4	0.000561	0.001410	0.001151	0.002293	0.000673	0.000221	0.003975	0.003064
5	0.000365	0.001315	0.001149	0.001749	0.000648	0.000279	0.003107	0.003322
6	0.000651	0.001158	0.001081	0.002011	0.000687	0.000284	0.003708	0.002870
7	0.000539	0.001049	0.001184	0.001936	0.000701	0.000283	0.003442	0.003186
ave.	0.0005573	0.0012436	0.0011270	0.0020541	0.0006796	0.0002736	0.0034560	0.0031766
SD	0.0001241	0.0001805	0.0000464	0.0002146	0.0000178	0.0000238	0.0002936	0.0003790
D.L. /ug/L	0.0003724	0.0005415	0.0001391	0.0006439	0.0000534	0.0000715	0.0008807	0.0011369
	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
1	0.006720	0.004743	0.000532	0.001116	0.002184	0.001045	0.000407	0.000988
2	0.006941	0.005356	0.000488	0.001145	0.002143	0.000927	0.000469	0.001086
3	0.006892	0.004761	0.000505	0.001110	0.002183	0.001001	0.000504	0.001338
4	0.005588	0.004877	0.000452	0.000952	0.002012	0.000989	0.000480	0.001183
5	0.005929	0.004406	0.000520	0.001104	0.002127	0.001043	0.000481	0.001155
6	0.006491	0.004769	0.000531	0.001046	0.001967	0.001069	0.000471	0.001224
7	0.006238	0.004447	0.000446	0.001383	0.001939	0.000927	0.000425	0.001252
ave.	0.0063999	0.0047656	0.0004963	0.0011223	0.0020793	0.0010001	0.0004624	0.0011751
SD	0.0005087	0.0003142	0.0000358	0.0001315	0.0001040	0.0000569	0.0000341	0.0001142
D.L. /ug/L	0.0015262	0.0009426	0.0001073	0.0003946	0.0003119	0.0001707	0.0001023	0.0003426

2.1.2 氧化物干扰确认

对各样品溶液进行定性扫描（120-180amu）（图 1、图 2 及图 3），由定性谱图可知主要考虑氧化物多原子离子干扰（表 4）。根据定性谱图配制一定浓度的稀土单元素标准溶液，分别测定其氧化物产量，计算其氧化物产率（表 5 及图 4），并计算稀土氧化物占被干扰稀土元素的百分比，数据数据见表 6。

根据定性谱图，分别配制 50、100ug/L Ba 标准溶液，测定其对 ¹⁵³Eu 的影响，详细数据见表 7。

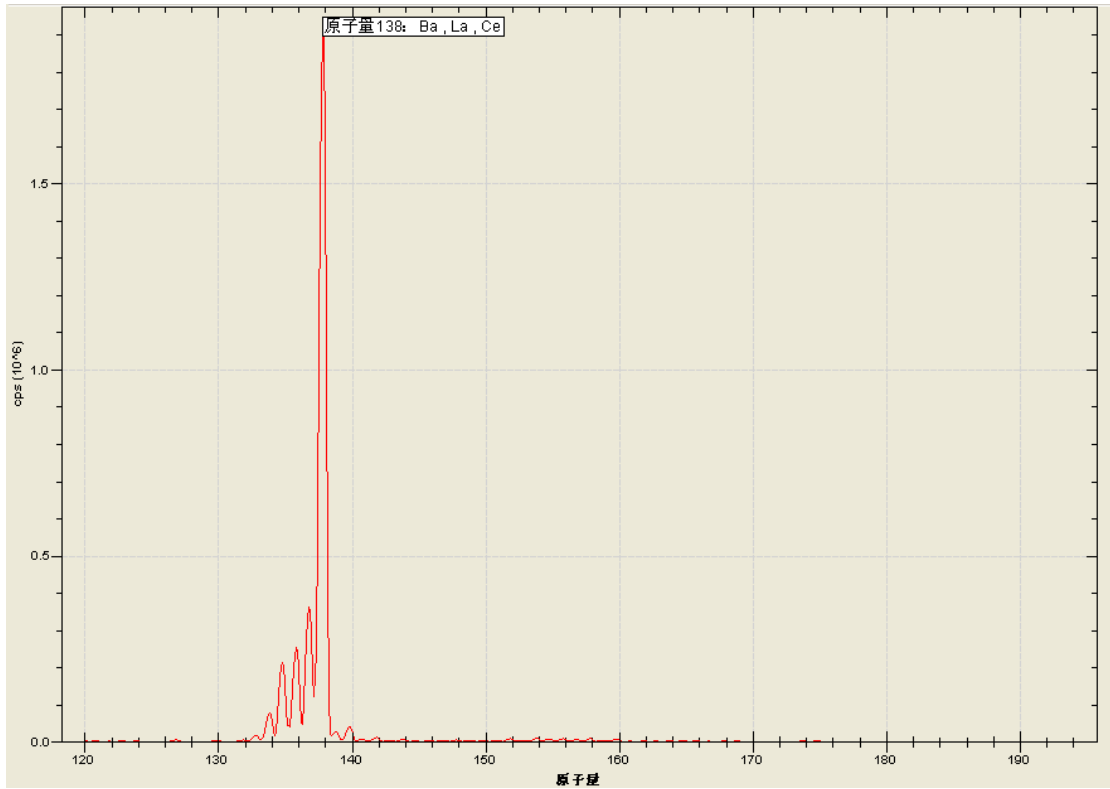


图1 西湖龙井定性谱图

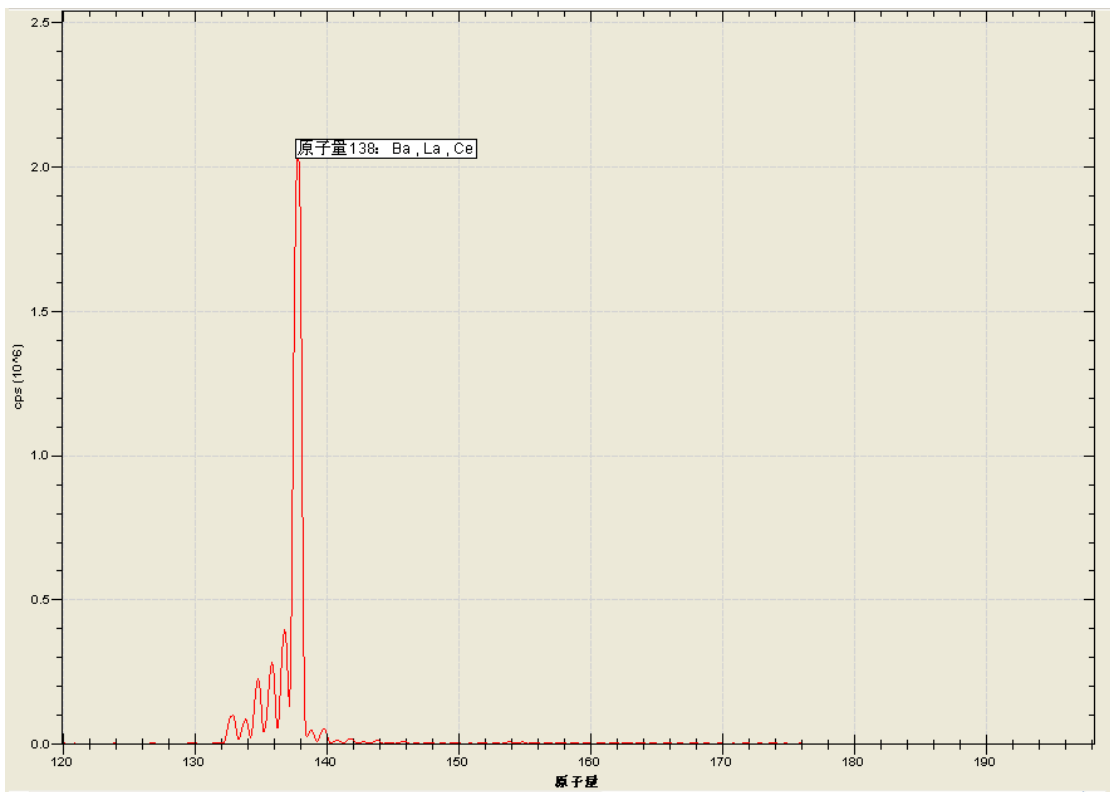


图2 正山小种定性谱图

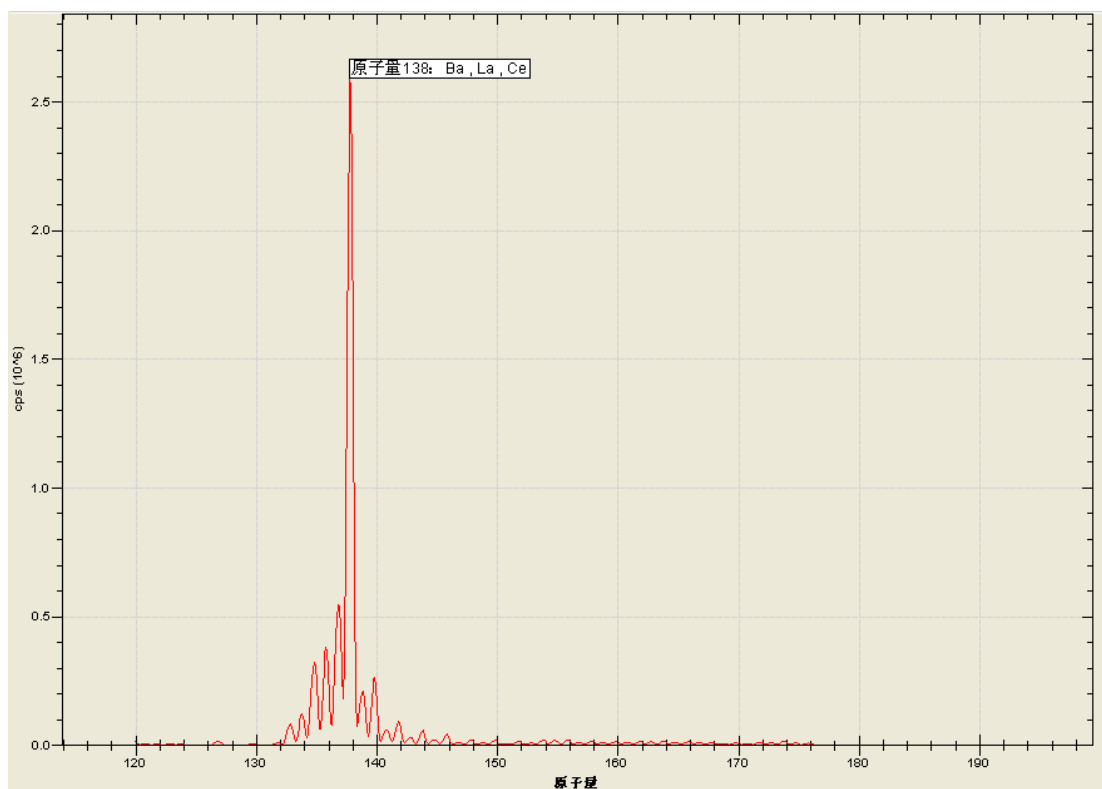


图 3 大红袍定性谱图

表 4 氧化物干扰离子

同位素	多原子干扰离子	同位素	多原子干扰离子
^{139}La		^{159}Tb	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$
^{140}Ce		^{163}Dy	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$
^{141}Pr		^{165}Ho	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$
^{146}Nd		^{166}Er	$^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$
^{147}Sm		^{169}Tm	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$
^{153}Eu	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$	^{172}Yb	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$
^{157}Gd	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$ 、 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$	^{175}Lu	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$

表 5 稀土元素氧化物产量

元素	氧化物产率/%	元素	氧化物产率/%
Sc	0.1	Gd	0.5
Y	0.37	Tb	0.74
La	3.59	Dy	0.44
Ce	2.97	Ho	0.41
Pr	1.71	Er	0.36
Nd	1.46	Tm	0.23
Sm	0.2	Yb	N.D.
Eu	0.04	Lu	0.34

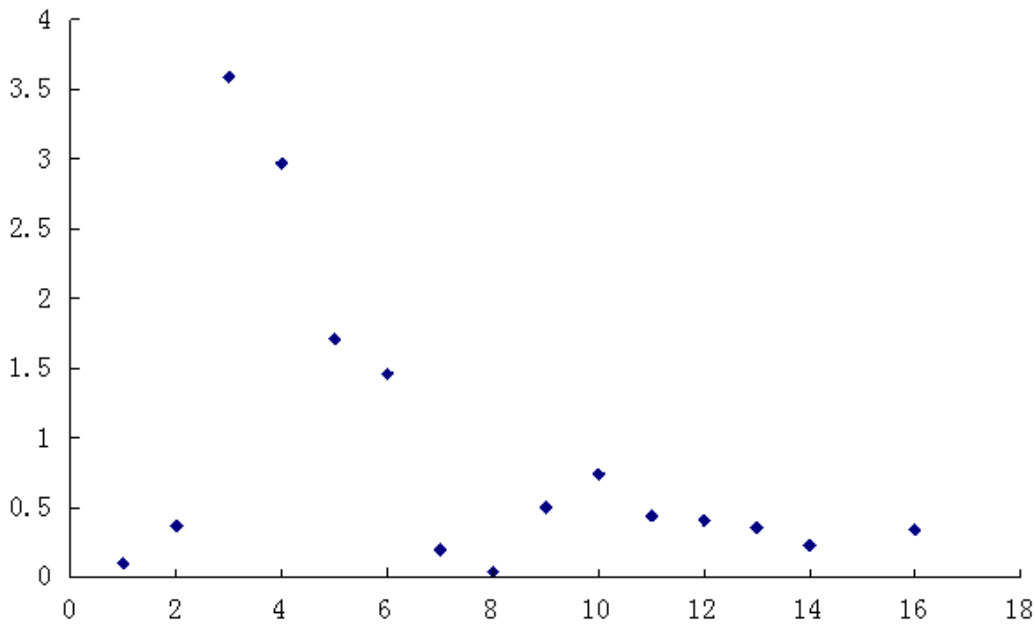


图 4 稀土元素氧化物产量分布

表 6 稀土氧化物占被干扰元素的百分比(单位: %)

$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{157}\text{Gd}$	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}/^{157}\text{Gd}$	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}/^{159}\text{Tb}$	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}/^{172}\text{Yb}$	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}/^{175}\text{Lu}$	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}/^{165}\text{Ho}$	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}/^{169}\text{Tm}$	$^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}/^{166}\text{Er}$
0.48	9.67	1.77	0.41	0.64	0.02	0.02	0.04

表 7 钡氧化物占 ^{153}Eu 响应信号的百分比 (单位: %)

浓度/ $\mu\text{g/L}$	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{153}\text{Eu}$
50	0.07
100	0.12

2.1.3 加标回收率数据

对 12.10 消解的样品溶液及 12.17 消解的样品溶液平行测定 3 次后取其平均值, 分别计算三份样品中各元素加标回收率, 详细数据见表 8 及表 9。

表 8 西湖龙井测试数据 (单位: mg/kg)

	^{45}Sc	^{89}Y	^{139}La	^{140}Ce	^{141}Pr	^{146}Nd	^{147}Sm	^{153}Eu
本底值 12.12	0.04412	0.090135	0.154725	0.217235	0.024215	0.08307	0.060015	0.002755
加标量 12.12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值	0.64725	0.67831	0.62062	0.67419	0.53161	0.58418	0.461	0.51275

12.12								
加标回收率/%	120.63	117.64	93.18	91.39	101.48	100.22	80.20	102.00
本底值 12.13	0.042645	0.08895	0.15232	0.21933	0.016695	0.08799	0.0576	0.008325
加标量 12.13	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.13	0.59073	0.66599	0.63963	0.69531	0.5526	0.58458	0.4585	0.49181
加标回收率/%	109.62	115.41	97.46	95.20	107.18	99.32	80.18	96.70
本底值 12.16	0.046345	0.08572	0.15405	0.22109	0.02435	0.090135	0.065425	N.D.
加标量 12.16	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.16	0.62012	0.6775	0.62949	0.68449	0.53876	0.60488	0.55871	0.51425
加标回收率/%	114.76	118.36	95.09	92.68	102.95	102.95	98.66	103.01
本底值 12.18	0.04348	0.074915	0.151845	0.211275	0.016645	0.08604	0.025645	-0.004975
加标量 12.18	10	10	10	10	10	10	10	10
测量值 12.18	1.123	1.2266	1.18607	1.25955	1.13164	1.19813	1.15819	1.01514
加标回收率/%	107.95	115.17	103.42	104.83	111.50	111.21	113.25	102.01
	¹⁵⁷Gd	¹⁵⁹Tb	¹⁶³Dy	¹⁶⁵Ho	¹⁶⁶Er	¹⁶⁹Tm	¹⁷²Yb	¹⁷⁵Lu
本底值 12.12	0.02797	0.00118	0.01197	0.001925	0.006955	0.00006	0.00691	0.0011
加标量 12.12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.12	0.39257	0.52645	0.52375	0.51647	0.52397	0.51485	0.50494	0.52563
加标回收率/%	72.92	105.05	102.36	102.91	103.40	102.96	99.61	104.91
本底值 12.13	0.02392	0.000555	0.012355	0.002905	0.00655	0.00092	0.003165	0.00018
加标量 12.13	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.13	0.39267	0.51481	0.5205	0.51041	0.52652	0.51033	0.52273	0.51914
加标回收率/%	73.75	102.85	101.63	101.50	103.99	101.88	103.91	103.79
本底值	0.02333	0.001205	0.009095	0.00275	0.008825	N.D	0.005215	N.D.

12.18								
测量值 12.18	1.1326	1.42588	1.26487	1.33675	1.1353	1.25436	1.15959	1.03988
加标回 收率/%	107.21	116.25	98.16	100.91	109.12	106.80	112.1	103.86
	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
本底值 12.12	0.04602	0.00221	0.03565	0.00655	0.02297	0.00213	0.02413	0.00281
加标量 12.12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.12	0.43099	0.52902	0.55424	0.52331	0.54273	0.52277	0.53469	0.52281
加标回 收率/%	80.47	105.36	103.72	103.35	103.95	104.13	102.11	104.00
本底值 12.13	0.04057	0.00202	0.0383	0.00776	0.02423	0.00262	0.02028	0.00234
加标量 12.13	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.13	0.40887	0.51362	0.55282	0.52467	0.5427	0.51841	0.54266	0.52946
加标回 收率/%	73.66	102.32	102.90	103.38	103.69	103.16	104.48	105.42
本底值 12.16	0.046615	0.00244	0.03358	0.00748	0.02604	0.00151	0.02387	0.00154
加标量 12.16	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测量值 12.16	0.58945	0.53635	0.56739	0.53567	0.55702	0.5337	0.53778	0.53838
加标回 收率/%	113.62	106.78	106.76	105.64	106.20	106.44	102.78	107.37
本底值 12.18	0.04768	0.00396	0.035135	0.004885	0.022405	0.000225	0.02304	0.002165
加标量 12.18	10	10	10	10	10	10	10	10
测量值 12.18	1.19237	1.02503	1.08224	1.04608	1.08121	1.04299	1.05338	1.05789
加标回 收率/%	114.47	102.11	104.71	104.12	105.88	104.28	103.03	105.57

2.1.4 短期稳定性数据

对三份样品溶液分别平行测定 7 次，时间间隔 2min，计算其相对标准偏差 RSD，详细数据见表 10、表 11 及表 12。

表 10 西湖龙井短期稳定性测试数据 (单位: mg/kg)

	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
1	0.04562	0.08713	0.14357	0.20456	0.02206	0.08716	0.03449	N.D.
2	0.04707	0.08762	0.14304	0.20201	0.02255	0.0855	0.03252	N.D.
3	0.04325	0.08839	0.1425	0.19907	0.02207	0.08187	0.033	N.D.
4	0.04408	0.09064	0.14214	0.20374	0.02135	0.08457	0.0326	N.D.
5	0.04606	0.0876	0.14241	0.20005	0.0222	0.08198	0.03277	N.D.
6	0.04864	0.08791	0.14131	0.20216	0.02235	0.08482	0.03296	N.D.
7	0.04348	0.08863	0.14122	0.20105	0.02199	0.08437	0.03199	N.D.
ave.	0.04545714	0.0882742	0.1423128	0.2018057	0.0220814	0.0843242	0.0329042	/
SD	0.00199160	0.0011591	0.0008547	0.0019421	0.0003763	0.0018819	0.0007768	/
RSD/%	4.38	1.31	0.60	0.96	1.70	2.23	2.36	/
	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
1	0.0234	N.D.	0.00799	0.0016	0.00857	N.D.	0.00412	N.D.
2	0.02332	N.D.	0.00829	0.0016	0.00823	N.D.	0.00572	N.D.
3	0.02367	N.D.	0.00918	0.00173	0.00893	N.D.	0.00408	N.D.
4	0.02669	N.D.	0.00754	0.00155	0.00878	N.D.	0.00479	N.D.
5	0.02272	N.D.	0.00933	0.0017	0.0088	N.D.	0.00408	N.D.
6	0.02505	N.D.	0.00868	0.00147	0.0089	N.D.	0.00424	N.D.
7	0.02512	N.D.	0.00904	0.00173	0.00966	N.D.	0.00439	N.D.
ave.	0.02428142	/	0.0085785	0.0016257	0.0088385	/	0.0044885	/
SD	0.00139094	/	0.0006655	0.0000988	0.0004347	/	0.0005983	/
RSD/%	5.73	/	7.76	6.08	4.92	/	13.33	/

表 11 大红袍短期稳定性测试数据 (单位: mg/kg)

	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
1	0.20959	0.98807	1.08581	1.33271	0.23334	0.81784	0.1724	0.02412
2	0.21775	1.00921	1.07658	1.33286	0.23528	0.81317	0.17351	0.024
3	0.22177	1.006	1.08621	1.3246	0.23449	0.80236	0.16554	0.02515
4	0.22321	1.01882	1.06503	1.29919	0.23037	0.79395	0.17188	0.02437
5	0.22705	1.04516	1.07342	1.30738	0.23187	0.80201	0.17213	0.02442
6	0.22288	1.02318	1.07172	1.32302	0.2327	0.80802	0.17113	0.02562
7	0.23004	1.01805	1.06978	1.2987	0.23207	0.80353	0.1709	0.02448
ave.	0.22175571	1.0154985	1.0755071	1.3169228	0.2328742	0.80584	0.17107	0.0245942
SD	0.00663436	0.0175044	0.0079908	0.0149272	0.0016619	0.0079159	0.0025857	0.0005820
RSD/%	2.99	1.72	0.74	1.13	0.71	0.98	1.51	2.37
	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
1	0.17624	0.02081	0.14748	0.03093	0.10553	0.01398	0.11448	0.0172
2	0.18151	0.02125	0.14337	0.03074	0.10383	0.0136	0.11694	0.01622
3	0.18743	0.0211	0.14659	0.03075	0.10465	0.01408	0.11658	0.01675
4	0.17261	0.02144	0.14381	0.03005	0.10409	0.01415	0.1177	0.01699
5	0.18641	0.02146	0.14776	0.03149	0.10446	0.01413	0.11546	0.01716
6	0.17951	0.02167	0.14782	0.03159	0.10577	0.01364	0.11743	0.01795
7	0.17984	0.01985	0.14577	0.03143	0.10574	0.01399	0.11358	0.01657
ave.	0.18050714	0.0210828	0.1460857	0.0309971	0.1048671	0.0139385	0.1160242	0.0169771

SD	0.00525655	0.0006106	0.0018557	0.0005493	0.0008071	0.0002271	0.0015604	0.0005508
RSD/%	2.91	2.90	1.27	1.77	0.77	1.63	1.34	3.24

表 12 正山小种短期稳定性数据 (单位: mg/kg)

	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
1	0.06586	0.27014	0.2915	0.32197	0.04364	0.18193	0.03867	N.D.
2	0.05832	0.26718	0.29227	0.32571	0.0414	0.17678	0.03876	N.D.
3	0.05838	0.27586	0.29285	0.32108	0.04339	0.17773	0.03838	N.D.
4	0.05881	0.27317	0.29354	0.32407	0.0435	0.17675	0.03869	N.D.
5	0.05914	0.27145	0.2922	0.32486	0.04315	0.17758	0.0378	N.D.
6	0.05986	0.26822	0.29213	0.32203	0.04349	0.18024	0.03641	N.D.
7	0.06055	0.27186	0.29204	0.32305	0.04313	0.17894	0.03804	N.D.
ave.	0.060131429	0.2711257	0.2923614	0.3232528	0.0431	0.1785642	0.0381071	/
SD	0.002650261	0.0029501	0.0006533	0.0016927	0.0007725	0.0019329	0.0008302	/
RSD/%	4.41	1.09	0.22	0.52	1.79	1.08	2.18	/
	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
1	0.04582	0.00207	0.03514	0.00332	0.02187	N.D.	0.02124	N.D.
2	0.04639	0.00219	0.03422	0.00363	0.02125	N.D.	0.02198	N.D.
3	0.04949	0.00197	0.03591	0.00383	0.02231	N.D.	0.02221	N.D.
4	0.04645	0.00209	0.03524	0.00387	0.0223	N.D.	0.02228	N.D.
5	0.04865	0.00244	0.03676	0.00366	0.02232	N.D.	0.02172	N.D.
6	0.04798	0.00207	0.03551	0.00394	0.02116	N.D.	0.02329	N.D.
7	0.04874	0.00212	0.03475	0.00382	0.02112	N.D.	0.02247	N.D.
ave.	0.047645714	0.0021357	0.0353614	0.0037242	0.0217614	/	0.02217	/
SD	0.001417684	0.0001494	0.0008184	0.0002099	0.0005700	/	0.0006405	/
RSD/%	2.98	7.00	2.31	5.64	2.62	/	2.89	/

2.1.5 重现性实验

分别于 12.12、12.13 及 12.16 测定 12.10 消解的三份样品溶液；于 12.18 测定 12.17 消解的样品溶液，并与 05.08 测定的数据相比较，详细数据见表 13、表 14 及表 15。

表 13 西湖龙井重现性数据 (单位: mg/kg)

时间	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
05.08	0.0821	0.0388	0.1532	0.2111	0.0289	0.1002	0.0130	0.0108
12.12	0.0441	0.0901	0.1547	0.2172	0.0242	0.0831	0.0600	0.0028
12.13	0.0426	0.0890	0.1523	0.2193	0.0167	0.0880	0.0576	0.0083
12.16	0.0463	0.0857	0.1541	0.2211	0.0244	0.0901	0.0654	N.D.
12.18	0.0435	0.0749	0.1518	0.2113	0.0166	0.0860	0.0256	N.D.
RSD/% (12.12- 12.16)	3.43	2.11	0.66	0.72	16.44	3.40	5.36	/
RSD _{total} /%	32.91	28.38	0.78	2.13	24.17	7.30	52.87	/
时间	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
05.08	0.0208	0.0025	0.0126	0.0038	0.0071	N.D.	0.0040	N.D.

12.12	0.0280	0.0012	0.0120	0.0019	0.0070	0.0001	0.0069	0.0011
12.13	0.0239	0.0006	0.0124	0.0029	0.0066	0.0009	0.0032	0.0002
12.16	0.0233	0.0012	0.0091	0.0028	0.0088	N.D.	0.0052	N.D.
12.18	0.0217	N.D.	0.0093	N.D.	0.0038	N.D.	0.0038	N.D.
RSD/% (12.12- 12.16)	1.25	36.93	15.20	2.74	14.80	/	24.46	/
RSD _{total} /%	11.73	60.10	15.68	27.01	27.26	/	31.89	/

表 14 正山小种重现性数据 (单位: mg/kg)

时间	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
05.08	0.0436	0.1340	0.2810	0.3665	0.0485	0.1831	0.0372	0.0115
12.12	0.0563	0.2774	0.2626	0.3097	0.0464	0.1706	0.2402	0.0004
12.13	0.0529	0.2727	0.2646	0.3144	0.0408	0.1726	0.2316	0.0069
12.16	0.0554	0.2774	0.2666	0.3132	0.0471	0.1733	0.2817	N.D.
12.18	0.0605	0.2634	0.2833	0.3277	0.0441	0.1863	0.0395	0.0013
RSD/% (12.12- 12.16)	2.58	0.80	0.61	0.63	6.28	0.68	8.71	/
RSD _{total} /%	11.71	25.43	3.59	7.20	6.63	3.98	71.12	/
时间	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
05.08	0.0400	0.0075	0.0392	0.0088	0.0262	0.0030	0.0232	0.0028
12.12	0.0460	0.0022	0.0357	0.0066	0.0230	0.0021	0.0241	0.0028
12.13	0.0409	0.0020	0.0383	0.0078	0.0242	0.0026	0.0203	0.0023
12.16	0.0466	0.0024	0.0336	0.0074	0.0260	0.0015	0.0239	0.0015
12.18	0.0477	0.0040	0.0351	0.0049	0.0224	0.0002	0.0230	0.0022
RSD/% (12.12- 12.16)	8.48	9.42	6.57	2.32	3.60	26.88	8.13	20.62
RSD _{total} /%	7.98	63.36	6.38	20.74	7.10	57.38	6.70	22.52

表 15 大红袍重现性数据 (单位: mg/kg)

时间	⁴⁵ Sc	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu
05.08	0.3308	0.4961	1.1062	1.3008	0.2203	1.0488	0.1519	0.0424
12.12	0.2289	0.9993	1.0372	1.2459	0.2242	0.7807	0.1457	0.0280
12.13	0.1994	0.9937	1.0640	1.2819	0.2251	0.7844	0.1403	0.0329
12.16	0.2087	1.0055	1.0392	1.2539	0.2263	0.7812	0.1666	0.0235
RSD/% (12.12- 12.16)	5.79	0.48	1.16	1.22	0.39	0.21	7.52	13.62
RSD _{total} /%	25.00	28.82	3.02	1.99	1.17	15.71	7.52	25.51
时间	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
05.08	0.1701	0.0251	0.1520	0.0338	0.1035	0.0168	0.1174	0.0186
12.12	0.1288	0.0212	0.1465	0.0314	0.1006	0.0155	0.1173	0.0183
12.13	0.1247	0.0198	0.1488	0.0319	0.1014	0.0157	0.1163	0.0177

12.16	0.1620	0.0211	0.1451	0.0311	0.1034	0.0146	0.1167	0.0171
RSD/% (12.12- 12.16)	13.14	3.30	1.24	1.24	0.99	3.91	0.20	1.66
RSD _{total} /%	15.72	10.54	2.03	3.78	1.42	5.89	1.44	3.62

2.2 讨论

2.2.1 标准溶液

此次标液浓度梯度为 0、0.5、1、2、5、10、20ug/L，对于样品溶液中含量低的元素，需采取低浓度梯度标液，如 0-5ug/L；

2.2.2 氧化物干扰

由图 4 可知，La、Ce、Pr、Nd 氧化物产率大于 1%，其余 12 种稀土元素的氧化物产率在 0-1% 之间；

由表 6 及表 7 可知， ^{141}Pr 对 ^{157}Gd 干扰明显，需进行干扰校正，即扣除 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ 对 ^{157}Gd 的影响。Gd、Tb、Sm、Eu 所形成的氧化物在相应的被干扰元素响应强度所占比例均小于 1%，且 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$ 对 ^{157}Gd 、Sm 对 Ho 及 Er、Eu 对 Tm 干扰几乎可以忽略。Ba 浓度在 50-100ug/L 时，所形成的氧化物对被干扰元素无明显影响。实际测试过程中，应注意以下几点：

1) 干扰元素与待测元素浓度相当时，重点关注 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ 对 ^{157}Gd 的影响；

2) 干扰稀土元素比待测元素浓度高时，需根据样品定性谱图做具体分析，以决定是否需要对干扰离子做相应校正；

3) 对比同等浓度时干扰元素对待测元素的影响，可发现 $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 在 153amu 处所占强度比与其它稀土元素的强度比小一个量级，这可能与 BaO 及 CeO 解离能有关（BaO 解离能为 5.96eV，CeO 解离能为 7.82eV）。研究显示，氧化物产率与解离能近似成正比关系，且氧化物解离能小于 4.4eV 时，氧化物产率几乎为 0^[2]。

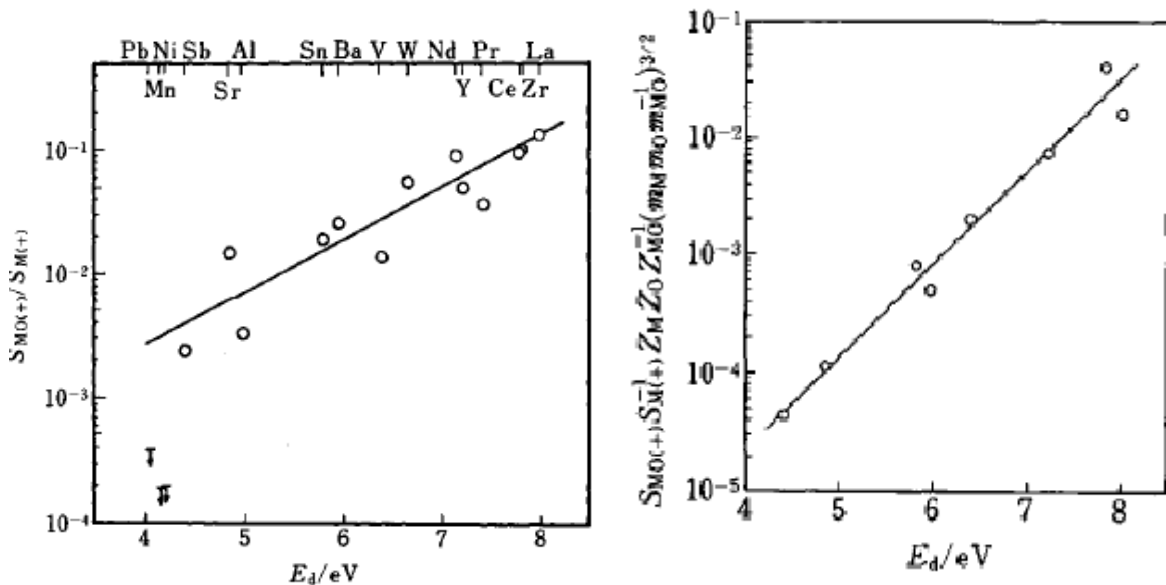


图5 元素电离能及其氧化物产率图示^[2]

2.2.3 检出限

对样品空白溶液平行测试7次后，计算其标准偏差，以三倍标准偏差对应的浓度为检出限，结果为各元素检出限在0.00005ug/L~0.00152ug/L之间（见表3）；

2.2.4 加标回收率

三份样品中待测元素加标回收率普遍处于80%~120%之间，部分元素不在此范围（见表8及表9中Sm、Gd测试数据）；对于Sm、Gd，12.12及12.13测试结果回收率偏低，绘制标液过程中发现异常点，故重新配制系列标液后于12.16进行测试，西湖龙井样品中Sm、Gd回收率正常，正山小种中Gd回收率正常，Sm回收率仍偏低，疑是样品污染所致；于12.17重新消解后进行测试，Sm回收率为112.1%（见表9）。

2.2.5 短期稳定性

对三份样品溶液平行测试7次，间隔时间为2min，计算其短期稳定性（以RSD表示），结果为三份样品中各元素的RSD均小于10%，除西湖龙井中的Yb（RSD为13.33%），正山小种中的Lu（RSD为20.28%），原因是元素自身含量低（见表10、表11、表12）。

2.2.6 重现性

1) 12.12、12.13及12.16对同一份样品溶液进行测试，分别计算各元素RSD，结果为：

西湖龙井中Sc、Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Ho的RSD均小于10%，Pr、Dy、Er的RSD在10%~20%之间，Tb、Yb的RSD大于20%；

正山小种中除Tm及Lu元素以外其余13种元素的RSD均小于10%；

大红袍中除Eu及Gd以外其余14种元素的RSD均小于10%；

对于元素 RSD 较大，原因是元素自身含量较低；

2) 对比 05.08 及 12.12-12.16 测试数据，发现 Sc、Y、Sm 测试结果偏差较大，故于 12.18 重新消解样品，赶酸处理后再次进行测试，结果表明 Sc、Y 应采用 12 月份测试数据，Sm 应采取 05.08 或 12.18 测试数据（即微波消解完成后需进行赶酸处理）；这也可用于解释 Sc、Y、Sm 的 RSD_{total} 整体较大；

3) 部分元素的 RSD_{total} 大于 10%（见表 13、表 14 及表 15 红色字体部分），可能的原因有：元素自身含量较低（接近或小于 10ug/kg），或前处理带来的误差（参考第 2）点说明）。

2.3 结论

通过对茶叶中 16 种稀土元素的检出限、加标回收率、短期稳定性及重现性实验，表明 ICP-MS2000 能够满足茶叶中稀土元素的分析测试要求。

参考文献

[1] GB/T5009.94-2012 食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定

[2]Masaaki Kubota, Noriko Fudagawa, Akira Kawase,monoxide ion signals in inductively coupled plasma mass spectrometry, analytical sciences,1989,5:701-706。