

XRF与ICP-MS法在福建省安溪县和华安县的铁观音茶中元素含量测定的应用研究

郭小华¹, 赵鹏¹, 吴雅清¹, 唐雪平³, 耿颀^{2*}, 翁连进^{2*}

1. 华侨大学分析测试中心, 福建 厦门 361021
2. 华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021
3. 厦门市环境科学研究院, 福建 厦门 361021

摘要 安溪是铁观音茶的源产地, 茶叶总产值每年数亿元, 但不同品质的铁观音茶价格参差不齐, 市场上存在以次充好的现象。福建省安溪县和华安县为铁观音主要的茶产地, 两县市的茶叶产量市场占有率较高, 地理位置毗邻, 但茶叶品质和风味各有不同, 造成茶叶市场的困扰。铁观音中微量元素种类和含量的检测, 对产地的溯源具有重要的意义。采用X射线荧光光谱无标样半定量分析法(XRF)和微波消解/电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对福建省主要茶产区安溪(感德、西坪、祥华)和华安(良村、华丰、仙都)的30份铁观音进行元素含量对比分析。XRF法检测出两县茶样中存在的元素种类有K, Ca, S, P, Mg, Al, Si, Cl, Fe, Mn, Rb, Zn, Na和Sr, 但含量上存在一定的差异。根据XRF法检测结果进行快速、准确稀释茶样用于ICP-MS法对比测定金属元素, 优化样品前处理方法以满足痕量检测要求。对比发现当测定Ca, Mg, Al, Fe, Mn和Zn金属元素时, 相关性系数 R^2 在0.8248~0.8928, 趋势线斜率在0.8060~0.9449, XRF法和ICP-MS法的可比性较好, 说明检测这六种元素采用这两种方法皆适合。同一份安溪铁观音茶样采用XRF法的相对标准偏差皆 $<6.0\%$, ICP-MS法的相对标准偏差皆 $<3.0\%$ 。相对于ICP-MS法, XRF法前处理更简单, 耗时少, 因此需低成本、快速、简便检测茶样中的Ca, Mg, Al, Fe, Mn和Zn元素含量时, 可选择XRF检测法。采用ICP-MS检测出的K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Rb, Zn, Na和Sr金属元素进行逐步判别分析, 通过建立Fisher判别模型对安溪县和华安县铁观音茶样实现有效区分, 模型建立的判别函数的产地检验判别率为96.7%, 交叉检验判别率为96.7%, 对测试样品的识别正确率为100%。ICP-MS法检测金属元素结合逐步判别-Fisher判别分析, 对安溪县和华安县铁观音茶样产地溯源具有较强的可行性。

关键词 铁观音茶; X射线荧光光谱技术; 电感耦合等离子体质谱法; 元素分析; 逐步判别分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3124-06

引言

铁观音茶是最受欢迎的健康饮品之一, 其含有丰富的维生素、矿物质、茶多酚、营养元素(如钙、铁、锌、锰等元素), 有防患疾病等功效^[1]。安溪是铁观音的源产地, 茶叶年产量高, 茶叶总产值数亿元, 市场需求量大, 但不同品质的铁观音价格参差不齐, 市场上存在以次充好的现象。福建省铁观音主要的茶产地有安溪县和华安县等, 两县市的茶叶产

量市场占有率较高, 在地理位置上毗邻, 但茶叶品质和风味各有不同, 造成茶叶市场和客户的困扰。检测铁观音中微量元素的种类和含量, 对产地的溯源具有现实经济上的意义。目前茶叶产地鉴别的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法^[2]、近红外光谱法^[3]、多元素稳定同位素法^[4]、电感耦合等离子体质谱法^[5]、X射线荧光光谱法^[6]。选择合适的分析手段, 有助于缩短分析时间, 提高检测效率。电感耦合等离子体质谱法采用微波消解法前处理样品, 步骤繁琐, 但对元素含量的测定具有较低的检出限、良好的

收稿日期: 2021-08-17, 修订日期: 2021-11-25

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21702066), 福建省重大科技项目(2017N0018), 华侨大学2019年实验教学与管理改革课题(SY2019Z004)资助

作者简介: 郭小华, 女, 1992年生, 华侨大学分析测试中心助理实验师 e-mail: xiaohuaguo@hqu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: gengdi@hqu.edu.cn; ljweng6907@163.com

准确度和精确度,用于检测各类样品中的痕量和超痕量元素^[7];X射线荧光光谱法采用压片法制样,具有无损、快速检测的特点,在元素含量检测的应用越来越广泛^[8]。判别分析是多变量统计学分析方法之一,该分析方法根据 Wilk's λ 最小值原则对变量进行降维筛选,通过选择有显著影响的变量,以提高判别函数的准确率。有报道采用 ICP-MS 法结合逐步判别分析对湖南安化黑茶开展原产地判别研究,进行了有效判别^[9]。

从福建省安溪县和华安县采集铁观音茶样,先采用 XRF 半定量法对其元素种类和含量进行快速分析,再根据其分析结果对元素含量较高的试样进行高效稀释,使样品中待测元素的含量范围快速满足 ICP-MS 定量法的测试要求,通过对不同产地茶样的金属元素进行测定,对实验结果采用 Fisher 逐步判别法进行评价,为铁观音茶样中金属元素分析手段的选择、产地判断提供数据支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(7800 型,Agilent);微波消解仪(Multiwave PRO 型,Anton Paar),X 射线荧光光谱仪(ARL PERFORM'X 4200 型,Thermo Scientific)。

标准溶液浓度为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Ca, Fe, K, Mg, Na; $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Sr; $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Al, Mn, Zn 的混标和 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Rb(Agilent Technologies 公司)。

取 1 mL 标准溶液用 2% 的稀硝酸溶液进行逐级稀释,最终配置成浓度分别为 100, 50, 25, 12.5, 5, 2.5 和 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Ca, Fe, K, Mg, Na, Sr, Al, Mn, Zn, Rb 溶液,以绘制校准曲线,校准曲线回归方程及相关性等见表 1。

表 1 ICP-MS 测定各元素校准标准曲线及相关性

Table 1 Calibration curve and correlation of each element by ICP-MS

元素	回归方程	相关性系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
K	$Y=0.005\ 4X+0.301\ 3$	1.000 0	2.541
Ca	$Y=4.151\ 7\times 10^{-4}X+0.011\ 9$	1.000 0	28.71
Mg	$Y=0.014\ 0X+0.020\ 0$	1.000 0	0.822
Al	$Y=0.002\ 8X+0.019\ 7$	0.999 8	1.323
Fe	$Y=0.002\ 5X+0.005\ 2$	1.000 0	1.001
Mn	$Y=0.027\ 8X+0.003\ 9$	1.000 0	0.061
Zn	$Y=0.007\ 1X+0.004\ 5$	1.000 0	0.318
Sr	$Y=0.012\ 1X+0.002\ 3$	0.999 9	0.049
Na	$Y=0.028\ 0X+13.953$	1.000 0	48.05
Rb	$Y=0.002\ 8X+0.006\ 2$	0.999 7	0.994

安溪县(感德 A、西坪 B、祥华村 C)和华安县(良村 D、华丰镇 E、仙都 F)为福建主要铁观音茶产区,地理位置相近,选取上述产地 2018 年秋茶正味,各 5 个茶样(图 1)。

1.2 方法

1.2.1 XRF 法

将茶样研磨成粉末,过 200 目筛,干燥至恒重,准确称取 2.000 0 g 茶样,置于压片机的加样杯中,用硼酸垫底和镶边,压制成待测圆片,用于 XRF 配置无标样半定量分析,元素测定范围为 F—U。

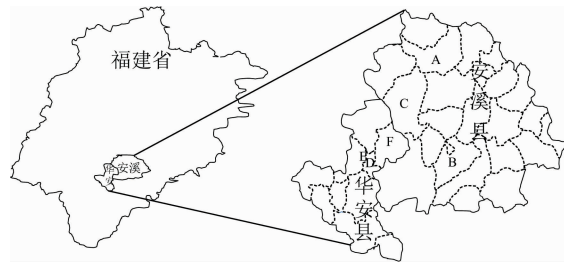


图 1 安溪县和华安县铁观音样品采样分布

Fig. 1 Sampling sites of Tieguanyin tea in Anxi and Hua'an counties

1.2.2 ICP-MS 法

准确称取 0.200 0 g 茶样置于聚四氟乙烯消解罐,分两次共加入 6 mL 硝酸溶液,待反应 5 分钟后,消解罐转移到 $130\ ^\circ\text{C}$ 加热器进一步加热 30 min,随后,将消解罐转移至微波消解仪(表 2 为工作参数)进行消解。样品完成消解后赶酸 2 h,观察到溶液体积只有黄豆粒大小时,用超纯水定容至 50 mL。以 2% 的稀硝酸溶液作为测试中的空白对照。

表 2 微波消解工作参数

Table 2 Operating parameters for microwave digestion

步骤	参数	功率 /W	温度 / $^\circ\text{C}$	时间 (hh:mm:ss)	搅拌速度	风扇高度
1	功率上升	500		8:00	关	1
2	功率保持	500		5:00	关	1
3	功率上升	1 000		8:00	关	1
4	功率保持	1 000		25:00	关	1
5	冷却		70		关	3

ICP-MS 的试验条件:射频功率为 1 550 W,等离子气流体量 $15.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,载气气流、辅助气流和补充气流皆为 $1.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;雾化室的温度为 $2\ ^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRF 法对茶样中元素含量的测定

用 1.2.1 方法分析研究 2 个产地的 30 个茶样,XRF 法检测出茶样中含量在 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上共同含有的 12 个元素分别是 K, Ca, S, P, Mg, Al, Si, Cl, Fe, Mn, Rb 和 Zn,各元素含量见图 2(a—h),部分茶样检出 Na 和 Sr。其中:安溪铁观音茶样 P, Fe 和 Mn 元素平均含量高于华安县铁观音茶样, K, Ca, S, Mg, Al, Si, Cl, Rb 和 Zn 元素平均含量低于华安县铁观音茶样,两个产地的铁观音在元素含量上存在显著差异,对元素含量进行 ICP-MS 全定量分析,根据铁观音茶样的元素含量建立判别模型,对铁观音茶样进行产地判别。

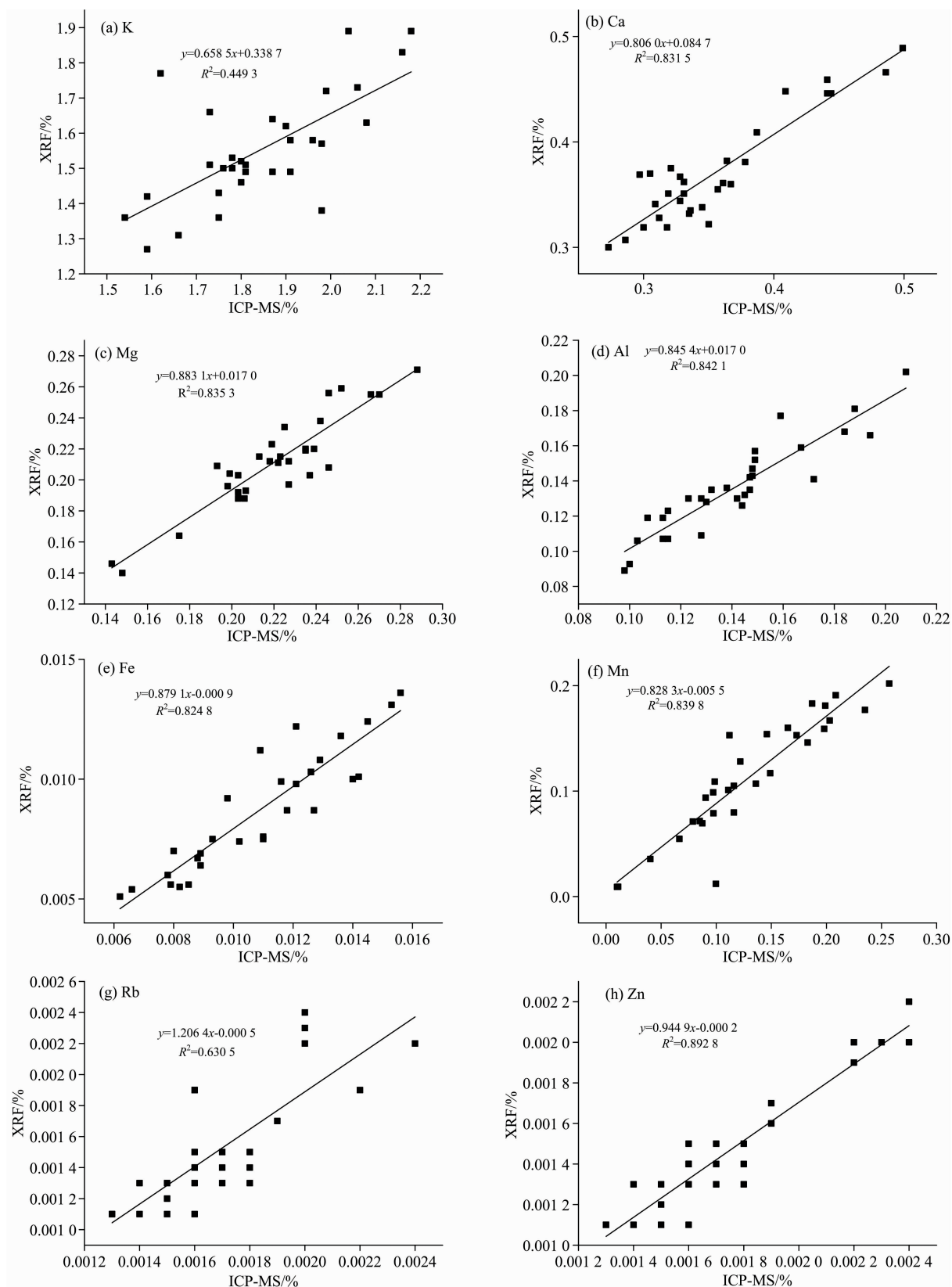


图 2 XRF 和 ICP-MS 测量结果的相关性分析

Fig. 2 Correlation Analysis of results by XRF and ICP-MS

2.2 ICP-MS 法对茶样中元素含量的测定

ICP-MS 定量法检测元素含量需提供相应的标准曲线,且样品元素含量需在线性范围内方可准确定量,大部分样品的元素含量范围无法在测试前确定,造成标准曲线的重复配制或试样浓度的多次稀释,耗费大量的测试时间、影响测试准确度、减少 ICP-MS 的使用寿命。结合 XRF 半定量法快速检测出的元素种类和含量,针对性的进行高效稀释以满足 ICP-MS 测试要求,优化样品前处理方法。本试验采用 ICP-MS 法分析由 XRF 所检测出的 10 个金属元素,在 30 个茶样中皆检测出了 Na 和 Sr,这两种元素的含量较低,而 ICP-MS 的检出限较低,因此能够检测出 XRF 没有检测出的元素。

以散点图添加趋势线的形式与 XRF 法进行对比,结果如图 2。趋势线的斜率和相关性系数 r 趋近 1.000 0,说明 2 种方法检测的数据匹配度高,具有一定可比性^[10]。

结果表明,采用 XRF 法和 ICP-MS 法检测 Ca, Mg, Al, Fe, Mn 和 Zn 元素时,相关性系数 r 在 0.824 8~0.892 8,趋势线斜率在 0.806 0~0.944 9,说明 ICP-MS 和 XRF 法具有可比性,检测这六种元素采用这两种方法皆适宜;采用这两种方法进行测定 K 元素的相关性系数 r 为 0.449 3,趋势线斜率为 0.658 5,测定 Rb 元素的相关性系数 r 为 0.630 5,趋势线斜率为 1.206 4,相关性都比较差,说明 K 和 Rb 用 ICP-MS 法和 XRF 法测定时结果差异较大,K 含量较高更适合用 XRF 的常量检测,而 Rb 含量较低,响应度低更适合用 ICP 的痕量检测。

2.3 精密度

按照 XRF 法和 ICP-MS 法分别对同 1 份安溪铁观音茶样进行平行测定 6 次,由表 3 可知,其测定值的平均值和相对标准偏差。XRF 无标样半定量法得到的结果 RSD 皆 <6.00%,ICP-MS 全定量法得到的结果 RSD 皆 <3.0%,说明两种方法的精密度均较高,符合分析化学精密度要求。

表 3 XRF 法和 ICP-MS 法精密度试验结果

Table 3 Results of tests for precision

元素	XRF 法		ICP-MS 法	
	平均值/%	RSD/%	平均值/%	RSD/%
K	1.693 3	1.10	1.756 7	1.28
Ca	0.321 2	0.89	0.317 5	1.30
S	0.243 5	1.06	—	—
P	0.190 5	2.07	—	—
Mg	0.211 2	1.10	0.217 2	0.79
Al	0.125 5	2.35	0.124 5	2.72
Si	0.021 6	2.96	—	—
Cl	0.033 7	1.76	—	—
Fe	0.011 3	1.63	0.011 2	1.36
Mn	0.113 5	2.96	0.113 1	2.09
Rb	0.002 4	5.12	0.002 0	2.06
Zn	0.001 5	3.53	0.001 5	1.60
Na	—	—	0.006 4	2.89
Sr	—	—	0.001 4	2.95

2.4 逐步判别-Fisher 判别

通过对不同产地铁观音茶样的多元素含量进行 t 检验结果表明:K, Ca, Al, Fe, Rb 和 Zn 等元素含量在安溪和华安两个产地之间都存在显著性差异($p < 0.05$);Sr 元素含量在两个产地之间存在极显著差异($p < 0.01$)。

对安溪和华安茶样中的金属元素采用 t 检验结果表明,利用 ICP-MS 法所检测出的金属元素对两个不同产地茶样建立 Fisher 逐步判别模型是可行的。Fisher 逐步判别法是将高纬度空间的样品通过投影到低纬度空间的方式,投影得到的新样品数据在新的子空间上呈现最小的类内距离及最大的类间距离,剔除无关变量,保留特异性指标,使得在该子空间上有最佳的可分离性^[11]。采用 K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Rb, Zn, Na 和 Sr 共 10 个元素建立判别模型,根据 Wilk's λ 最小值原则筛选得到五个有效判别指标分别是 K, Ca, Fe, Rb 和 Na, 建立安溪县和华安县的判别函数为

$$Y_{(安溪)} = 112.214K + 141.700Ca + 1595.447Fe + 7956.902Rb - 53.749Na - 143.390$$

$$Y_{(华安)} = 129.562K + 177.493Ca + 518.137Fe + 9530.027Rb - 1174.211Na - 177.109$$

对得到的判别函数进行有效性检测,其中 Wilk's λ 的数值越小,说明两个判别函数组间差与组内差之比越大,检验结果为 Wilk's $\lambda = 0.225$, $p < 0.000 1$,结果表明两组判别函数效果均具有极显著意义。

表 4 铁观音茶样逐步判别分析结果

Table 4 Discriminant analysis of Tieguanyin samples

	归属地	判属类别		正确分类
		安溪铁观音	华安铁观音	
回代检验	计数/份	安溪 华安	0 14	29
	比例/%	安溪 华安	0 93.3	96.7
交叉验证	计数/份	安溪 华安	0 14	29
	比例/%	安溪 华安	0 93.3	96.7
预测样品验证	计数/份	安溪 华安	0 5	10
	比例/%	安溪 华安	0 100	100

30 份已分组铁观音茶样相关数据代入建立的判别函数进行产地判别,有 15 份安溪铁观音茶样能够被正确分类,安溪县的茶样判别成功率达到 100%,有 1 份华安县的茶样被错误的预测为安溪茶样,对华安县茶样判别成功率只有 93.3%。采用交叉验证法(留一法)用于茶样回代判断,通过内部交叉验证,得到所建立的函数的准确性数据。建立的判别函数的产地检验判别率为 96.7%,交叉检验判别率为 96.7%(表 4)。说明采用 K, Ca, Fe, Rb 和 Na 元素建立的模型能有效的对安溪县和华安县茶样进行判别。为了检验所建

立的模型对未包含茶样的判别正确率,分析了预留的 10 个测试茶样,模型对测试茶样的识别正确率高达 100%,说明此判别模型可以对安溪县和华安县铁观音茶样进行很好地识别。

3 结 论

XRF 无标样半定量法测试结果表明,安溪县和华安县铁观音 30 个茶样的元素种类基本一致,检出含量在 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的微量元素有 K, Ca, S, P, Mg, Al, Si, Cl, Fe, Mn, Rb 和 Zn, 部分检出 Na 和 Sr 元素。根据 XRF 法检测出的元素含量快速、准确的稀释以满足 ICP-MS 的痕量检测要求,优化样品前处理方法。ICP-MS 全定量法对比检测金属元素,结果表明 Ca, Mg, Al, Fe, Mn 和 Zn 这六种元素采用这两种方法具有可比性;XRF 法对样品具有无损检测的优

点,采用压片的前处理方式,大大减少了前处理的耗时,因此需低成本、快速、简便检测茶样中的这六种元素含量时,可选择 XRF 检测法。对两种检测方法进行精密度测试,结果表明 XRF 法的相对标准偏差皆 $< 6.0\%$, ICP-MS 法的相对标准偏差皆 $< 3.0\%$,符合分析化学精密度要求。利用 ICP-MS 全定量法测定 2 个产地的 30 个茶样的金属元素含量用于建模,10 个茶样作为测试样品,采用逐步判别-Fisher 判别分析,获得 K, Ca, Fe, Rb 和 Na 作为有效判别指标,从而建立区分安溪县和华安县铁观音茶样的有效判别模型,得到的两个判别模型对产地检验的判别率达到 96.7%,交叉检验判别率同样高达 96.7%,对预测样品的识别正确率达到 100%。当建模的样品数量和产地数量达到一定数量级之后,所建立的判别模型对铁观音茶样的产地鉴别将具有更强的适用性和准确性。

References

- [1] Sun J W, Hu G R, Liu K K, et al. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(3): 1291.
- [2] Fang S M, Ning J M, Huang W J, et al. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(9): 4344.
- [3] Meng W J, Xu X N, Cheng K K, et al. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(11): 3508.
- [4] Zhou P, Li Z Y, Ouyang L Q, et al. *Analytical Methods*, 2019, 11(3): 346.
- [5] Ma G C, Zhang J Y, Zhang L, et al. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, 82: 103246.
- [6] Rajapaksha D, Waduge V, Padilla-Alvarez R, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2017, 46(4): 220.
- [7] MA Chong-xian, LIU Jie, LIU Wei(马冲先, 刘洁, 刘巍). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2019, 38(6): 732.
- [8] FANG Ping, ZOU Wen, SHI Xian-xiao, et al(方萍, 邹雯, 史先肖, 等). *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志)*, 2017, 37(7): 1280.
- [9] YANG Chun, YAN Hong-fei, LÜ Xiao-yuan, et al(杨纯, 颜鸿飞, 吕小园, 等). *Food Science(食品科学)*, 2020, 41(16): 286.
- [10] LIU Chang, YUAN Zhi-qian, XUE Li-dong, et al(刘畅, 苑芷茜, 薛荔栋, 等). *Environmental Science & Technology(环境科学与技术)*, 2018, 41(4): 66.
- [11] CHEN Yu-e, SUN Yang-yang, ZHONG Hui-yi, et al(陈玉娥, 孙杨杨, 钟慧怡, 等). *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志)*, 2020, 40(3): 562.

Application of XRF and ICP-MS in Elements Content Determinations of Tieguanyin of Anxi and Hua'an County, Fujian Province

GUO Xiao-hua¹, ZHAO Peng¹, WU Ya-qing¹, TANG Xue-ping³, GENG Di^{2*}, WENG Lian-jin^{2*}

1. Instrumental Analysis Center, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

2. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

3. Xiamen Academy of Environmental Sciences, Xiamen 361021, China

Abstract Anxi is the origin of Tieguanyin, with hundreds of millions of gross output values yearly. However, the price of Tieguanyin with different quality is uneven, and the counterfeit and shoddy phenomenon exists in the market. Anxi County and Hua'an County in Fujian Province are the main tea producing areas of Tieguanyin. Although these two counties have a relatively high market share in tea-production and are geographically adjacent, the quality and flavor of tea are different, causing troubles for the tea market. Detecting the types and contents of microelements in Tieguanyin is of great significance in tracing its origin. In the study, standard less semi-quantitative X-ray fluorescence spectrometry (XRF) analysis and microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is used to quantitative analyze the element contents of 30 Tieguanyin samples from Anxi (Gande, Xiping, Xianghua) and Hua'an (Liangcun, Huafeng, Xiandu) counties. The element types detected by XRF are K, Ca, S, P, Mg, Al, Si, Cl, Fe, Mn, Rb, Zn, Na, Sr, and there are certain differences in element content. For comparison, we use the ICP-MS method to detect the metallic elements found by XRF. According to the results of the XRF method, tea samples were diluted quickly and accurately for ICP-MS to meet the requirements of trace detection. When detecting Ca, Mg, Al, Fe, Mn and Zn metal elements, the correlation coefficient R^2 of the XRF and ICP-MS methods is between 0.824 8 and 0.892 8, and the slope of the trend line is between 0.806 0 and 0.944 9, which shows good comparability. It shows that the XRF and ICP-MS methods are suitable for detecting these six elements. XRF and ICP-MS determined one Tieguanyin sample, the relative standard deviations were less than 6.0% and 3.0%, respectively. Compared with the ICP-MS method, the XRF method is simpler and less time-consuming in the pretreatment. Therefore, when low-cost, fast and easy detection of the content of Ca, Mg, Al, Fe, Mn and Zn in tea samples is required, the XRF detection method is preferred. K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Rb, Zn, Na and Sr metal elements detected by ICP-MS were used for stepwise discriminant analysis, and the Fisher discriminant model was established to realize the recognition of Tieguanyin tea samples in Anxi County and Hua'an County. The discriminant rate of origin test, cross-validation and test samples established by the model was 96.7%, 96.7% and 100%, respectively. ICP-MS combined with stepwise discriminant analysis is feasible for Tieguanyin tea samples in Anxi County and Hua'an County.

Keywords Tieguanyin; XRF; ICP-MS; Elemental analysis; Stepwise discriminant analysis

(Received Aug. 17, 2021; accepted Nov. 25, 2021)

* Corresponding authors