

“自主设计实验”教学模式在仪器分析实验中的应用 ——ICP-OES 检测茶水中的金属含量

高敏莉^{1,3}, 何博锐^{1,3}, 董佳欣^{1,3}, 费澄莹^{1,3}, 傅舒帆^{1,3}, 丁佳欣^{1,3}, 顾思奕^{1,3}, 李瀚洋^{1,3}, 李嘉媛^{1,3}, 丁祖旺^{1,3}, 丁敬康^{1,3}, 衡幸睿^{1,3}, 丁飞^{1,2}, 陈朗星¹, 朱义州¹, 王京^{1,2,*}

¹南开大学化学学院, 天津 300071

²化学国家级实验教学示范中心(南开大学), 天津 300071

³天津大学化工学院, 天津 300072

摘要: 仪器分析实验是重要的实践课程, 是培养学生创新意识和提高学生综合素质的关键基础课程之一。“自主设计实验”坚持学生主体地位, 引导学生查阅文献、拟定实验方案, 在教师辅助指导下, 将知识要点有效融入实验过程, 深化理论学习和实践应用。本实验利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)测定不同种类茶水中的金属元素含量, 并且考察了浸泡时间和浸泡次数对金属元素溶出量的影响, 鉴定其是否符合国家标准要求, 对比现有的文献数据作出补充和改善, 为人们选取泡茶方式提供理论依据和指导建议。“自主设计实验”将化学和日常生活紧密联系在一起, 激发学生的学习热情和探索精神, 强化实验操作能力及自主学习能力, 提升学生的创新意识和实践能力。

关键词: 仪器分析实验; 教学改革; 自主设计实验; 电感耦合等离子体发射光谱法; 茶; 金属

中图分类号: G64; O63

The Application of “Self-Designed Experiment” Teaching Mode in the Instrumental Analysis Experiment: Determination of Metal Elements in Tea by ICP-OES

Minli Gao^{1,3}, Borui He^{1,3}, Jiaxin Dong^{1,3}, Chengying Fei^{1,3}, Shufan Fu^{1,3}, Jiaxin Ding^{1,3}, Siyi Gu^{1,3}, Hanyang Li^{1,3}, Jiayuan Li^{1,3}, Zuwang Ding^{1,3}, Jinggang Ding^{1,3}, Xingrui Heng^{1,3}, Fei Ding^{1,2}, Langxing Chen¹, Yizhou Zhu¹, Jing Wang^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, Nankai University, Tianjin 300071, China.

³ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China.

Abstract: Instrument analysis experiment is an important practical course. It's the basis for cultivating students' innovative awareness and improving students' comprehensive quality. “Self-designed experiment” adheres to the principal position of students, guides students to consult literature and formulate experimental plans by themselves. It effectively integrates the key points of knowledge into the experimental process under the assistance and guidance of teachers, so as to deepen the theoretical learning and the practical application. In this experiment, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine the content of metal elements in different

收稿: 2023-01-28; 录用: 2023-03-01; 网络发表: 2023-03-29

*通讯作者, Email: wangjing844@nankai.edu.cn

基金资助: 南开大学本科教育教学改革项目(NKJG2020335); 南开大学2022年实验课程改革项目(22NKSYSX08)

kinds of tea. The influence of soaking time and the number of soaking on the dissolution of metal elements was investigated to identify whether it met the requirements of national standards, and the existing literature data were compared to supplement and improve. It provides the theoretical basis and guidance for people to choose the way of brewing tea. "Self-designed experiment" closely links chemistry with daily life, stimulates students' learning enthusiasm and exploration spirit, aims to strengthen students' experimental operation ability and autonomous learning ability, and enhance students' innovative awareness and practical spirit.

Key Words: Instrumental analysis experiment; Teaching reform; Self-designed experiments; Inductively coupled plasma optical emission spectrometry; Tea; Metal elements

在双一流建设的大背景下,培养创新型人才是人才培养的重要内容,采用基于科教融合的探索式教学模式对培养创新型和应用型人才具有重要战略意义。传统的仪器分析实验教学内容大多是围绕理论课教材,实验内容比较陈旧,且大多为验证性实验,侧重于实验内容与理论知识的衔接,与实际生产生活脱节,导致学生对实验课程很难产生学习兴趣和主动性^[1,2]。自主设计实验是启发学生从日常生活或科研热点中发现问题,理论联系实际,根据现有的实验条件,从实验方案设计、实施,到分析处理数据结果都由学生自主完成的实验教学模式。实施过程以学生为主体,注重培养学生的创造性、灵活性和实践能力,提高学生的学习主动性、独立思考能力和创新意识^[3-5]。

中国人自古就有喝茶的习惯,至今已经有四五千年的历史,茶叶中含有丰富的营养物质以及多种人体所必需的微量元素,然而在茶叶的种植过程中由于大气沉降、土壤污染等原因,茶叶中一些重金属的含量可能超标。重金属元素会随着浸泡析出,并通过饮用被人体摄入,若摄入量超过一定限度可能会引发重金属中毒,危害人体健康。国家标准规定了生活饮用水中各重金属元素的限量值:铅 $\leq 0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,铜 $\leq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,铬 $\leq 0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,镉 $\leq 0.0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,铁 $\leq 0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6]。因此,模拟日常生活泡茶习惯,通过科学的方法研究不同浸泡时间、浸泡次数和茶叶种类对重金属浸出量的影响值得研究与探索,进而对如何选择最佳泡茶方式提供参考性意见和理论指导。

随着现代仪器分析技术的不断发展,用于检测茶水中金属离子含量的方法也多种多样,如电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)、原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法等。其中ICP-OES由于具有灵敏度高、干扰小、线性宽、可同时测定多种金属元素的特点被更广泛应用于此类检测研究工作。本实验基于南开大学化学学院仪器分析实验课程学习和农业部的标准——《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》^[7],在教师的辅助指导下设计并完成实验——ICP-OES检测茶水中的金属含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验仪器: ICP-OES光谱仪(美国Thermo ICAP 7400),万分之一电子天平,容量瓶,移液枪,烧杯,一次性滤膜及注射器。

实验试剂: 硝酸(优级纯),超纯水(Millipore,电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),Ca、Mg、Na、Cd、Cr、Fe、Cu、Mn、Ni、Zn、Pb、Sn标准溶液(国标(北京)检验认证有限公司)。茶叶样品包括龙井(浙江),肉桂茶(广东),子竹茶(四川),富硒茶(湖北),铁观音(福建安溪县),毛峰(安徽黄山),金骏眉(福建武夷山),碧螺春(江苏)。

1.2 仪器检测条件

射频功率 1150 W ,冷却气流量 $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流量 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化器流量 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,泵速 $50 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,短波积分时间 15 s ,长波积分时间 5 s ,积分次数为3次,Ca、Mg、Na采用垂直观测方式,Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Sn、Zn、Pb、Cd采用水平的观测方式。

1.3 标准曲线的线性方程和检出限

依据表1中标准曲线浓度配制Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sn、Zn、Ca、Mg、Na的系列混合标准溶液，其中硝酸体积含量为5%。将配制好的标准溶液引入光谱仪，进行三次重复测定，以各元素标准溶液的浓度为横坐标，以发射的谱线强度为纵坐标绘制校准曲线。其标准曲线线性回归方程及相关系数见表1，线性要求均达到0.999以上，符合检测要求。

表1 各元素标准曲线表

元素	标准曲线浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数
Cd	0、0.10、1.00、10.00	$y = 2155.8x + 4.4731$	0.99994
Cr	0、0.10、1.00、10.00	$y = 4271.6x + 6.0331$	0.99997
Cu	0、0.10、1.00、10.00	$y = 661.71x - 0.25668$	0.99997
Fe	0、0.10、1.00、10.00	$y = 2125.9x + 0.27291$	0.99975
Mn	0、0.10、1.00、10.00	$y = 20497x - 1.4854$	0.99993
Ni	0、0.10、1.00、10.00	$y = 807.93x + 2.8516$	0.99998
Pb	0、0.10、1.00、10.00	$y = 32.454x + 1.9616$	0.99994
Sn	0、0.10、1.00、10.00	$y = 491.44x - 3.7556$	0.99912
Zn	0、0.10、1.00、10.00	$y = 833.14x + 1.1915$	0.99966
Ca	0、1.00、10.00、100.00	$y = 475.14x + 1.5861$	0.99993
Mg	0、1.00、10.00、100.00	$y = 225.02x - 0.46450$	0.99914
Na	0、1.00、10.00、100.00	$y = 1078.2x + 507.73$	0.99972

对空白溶液进行11次测定，以3倍标准偏差计算检出限(limit of detection, LOD)，与文献^[8-11]报道检出限基本一致(表2)，说明仪器参数设置合适，可以用于检测分析。

表2 检出限对照表

元素	实验LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	文献LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Cd	0.0006	0.0010
Cr	0.0021	0.0060
Cu	0.0036	0.0150
Fe	0.0036	0.0014
Mn	0.0009	0.0078
Ni	0.0045	0.0042
Pb	0.0066	0.0070
Sn	0.0237	0.2000
Zn	0.0012	0.0018
Ca	0.0093	0.0150
Mg	0.0201	0.0150
Na	0.0276	0.0340

1.4 样品制备

1.4.1 不同种类的茶水样品

分别准确称取约3.000 g龙井、肉桂茶、子竹茶、富硒茶、铁观音、毛峰和金骏眉于7个烧杯中，加入100.0 mL 100 °C的超纯水浸泡30 min，过滤后待检测。

1.4.2 不同浸泡时间的茶水样品

分别准确称取约3.000 g碧螺春茶叶于7个烧杯，加入100.0 mL 100 °C的超纯水分别浸泡1、3、5、10、30、50 min，过滤后待检测。

1.4.3 不同浸泡次数的茶水样品

准确称取3.000 g铁观音茶叶于烧杯中，加入100.0 mL 100 °C的超纯水浸泡30 min后过滤，滤液待检测。随后茶渣中再次加入100.0 mL 100 °C超纯水进行第二次浸泡，30 min后过滤，滤液待检测。再加入100.0 mL 100 °C超纯水浸泡第三次，30 min后过滤，滤液待检测。

2 实验结果与讨论

2.1 不同种类茶水中金属含量

使用ICP-OES对不同种类茶水样品进行定量检测，数据结果列于表3，其中Cd、Cr、Pb、Sn的含量均很低，符合国家标准对生活饮用水中各重金属元素的限量要求^[6]。分析发现，金骏眉和毛峰中Cu含量较高，肉桂茶和金骏眉含Fe量较多，子竹茶和毛峰含Ni量较多，铁观音含Zn和Mg量较少，肉桂茶和铁观音中含Mn较少，金骏眉含Na量较多，Ca含量均一(图1)。

表3 不同种类茶水中金属元素含量(μg·mL⁻¹)

元素	龙井	毛峰	富硒茶	子竹茶	肉桂茶	铁观音	金骏眉
Cd	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0.0043	0.0035	0.0046	0.0035	—	—	0.0052
Cu	0.0224	0.0921	0.0416	0.0445	0.0255	0.0097	0.1084
Fe	0.0039	0.0141	0.0104	0.0164	0.0872	0.0165	0.0388
Mn	13.24	5.228	6.603	7.138	1.345	1.312	6.529
Ni	0.1503	0.2703	0.1644	0.3937	0.0398	0.0282	0.0386
Pb	—	—	0.0074	0.0099	—	—	0.0080
Sn	—	—	—	—	—	—	—
Zn	0.6367	0.8161	0.6625	0.6797	0.2370	0.0968	0.5414
Ca	4.474	3.565	3.773	4.213	4.066	3.171	2.502
Mg	28.11	41.95	33.09	31.68	13.43	7.244	24.69
Na	1.164	0.9480	0.9050	1.443	0.5490	0.2540	17.33

“—” 低于检出限

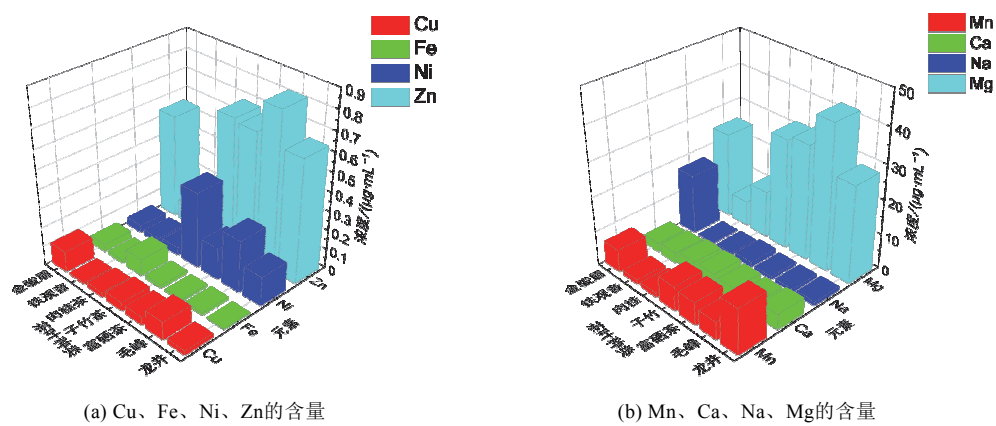


图1 不同种类茶水中的金属含量
电子版为彩图

查阅相关研究文献^[12-19], 不同种类茶叶固体中的金属含量列于表4, 与实验值基本吻合。综上, 金骏眉不失为缺铁人群和普通人群的优先选择。

表4 茶叶固体中的金属含量(mg·kg⁻¹)^[12-19]

元素	龙井	毛峰	富硒茶	子竹茶	肉桂茶	铁观音	金骏眉
Fe	121.1	1.945	150.88	106.6	192.34	3.410	111.427
Cu	10.98	10.42	12.68	2.01	9.40	6.69	16.204
Mn	767.4	190	311.57	118.87	762.05	363	655.64
Ni	8.27	3.0815	10.08	—	3.69	1.26	1.527
Zn	43.21	40	103.84	45.93	54.07	9.5	24.736
Cd	0.03	0.007	0.144	—	—	0.0025	0.049
Pb	2.072	0.212	0.375	—	—	0.115	0.861

“—” 无报道数据

2.2 浸泡时间对金属溶出量的影响

使用ICP-OES对不同浸泡时间的茶水样品进行定量检测, 数据结果列于表5。分析发现, Cd、Cr、Pb、Sn元素几乎不存在, 其他元素浓度在浸泡10 min时达到一个小高峰, 30 min后趋势变平缓。其中Mn和Mg的含量随浸泡时间的增加上升幅度较大, Ca和Na的含量高但增幅较小, Cu、Fe、Ni和Zn的含量低增幅也小(图2)。综上, 建议泡茶时间在10–30 min为佳。

表5 不同浸泡时间的金属溶出量(μg·mL⁻¹)

元素	1 min	3 min	5 min	10 min	30 min	50 min	元素	1 min	3 min	5 min	10 min	30 min	50 min
Cd	—	—	—	—	0.0022	0.0013	Pb	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0.0074	0.0062	Sn	—	—	—	—	—	—
Cu	0.0152	0.0171	0.0202	0.0320	0.0387	0.0428	Zn	0.0794	0.1182	0.1459	0.1833	0.4563	0.4547
Fe	—	0.2016	0.0313	0.0410	0.1197	0.0639	Ca	2.870	3.094	4.630	5.283	13.02	15.32
Mn	0.2723	0.8333	1.125	2.407	12.87	12.71	Mg	1.994	5.880	8.128	13.59	55.50	61.70
Ni	0.0107	0.0228	0.0283	0.0366	0.1556	0.1364	Na	1.291	2.951	1.494	2.265	2.634	4.743

“—” 低于检出限

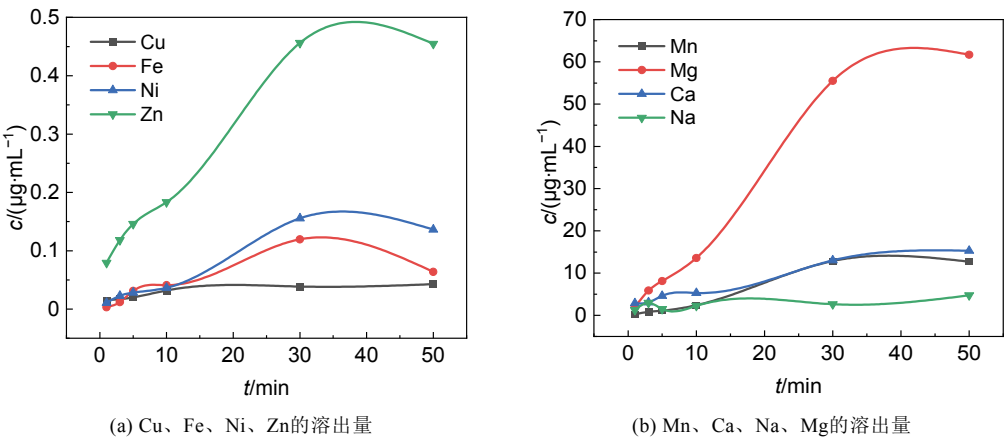


图2 不同浸泡时间的金属溶出量

2.3 浸泡次数对金属溶出量的影响

使用ICP-OES对不同浸泡次数的茶水样品进行定量检测, 数据结果列于表6。分析发现, 浸泡次数对于茶叶中Mn、Ca、Mg、Na的影响较大, 第一次浸泡浸出的Mn、Ca、Mg、Na最多, 此后浸出量逐渐下降, 到第三次后Fe等人体必需微量元素已经低于检出限, 其余元素含量变化也趋于平缓。综上, 建议泡茶次数不要超过三次(图3)。

表6 不同浸泡次数的金属溶出量($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

元素	第一次浸泡液	第二次浸泡液	第三次浸泡液
Cd	—	—	—
Cr	—	—	—
Cu	0.0892	0.0553	0.0285
Fe	0.0191	0.0055	—
Mn	3.645	0.8591	0.2503
Ni	0.1863	0.0477	0.0115
Pb	—	—	—
Sn	—	—	—
Zn	0.6403	0.1974	0.0634
Ca	2.182	0.5610	0.1610
Mg	31.56	8.478	2.300
Na	0.6300	0.1170	0.0490

“—” 低于检出限

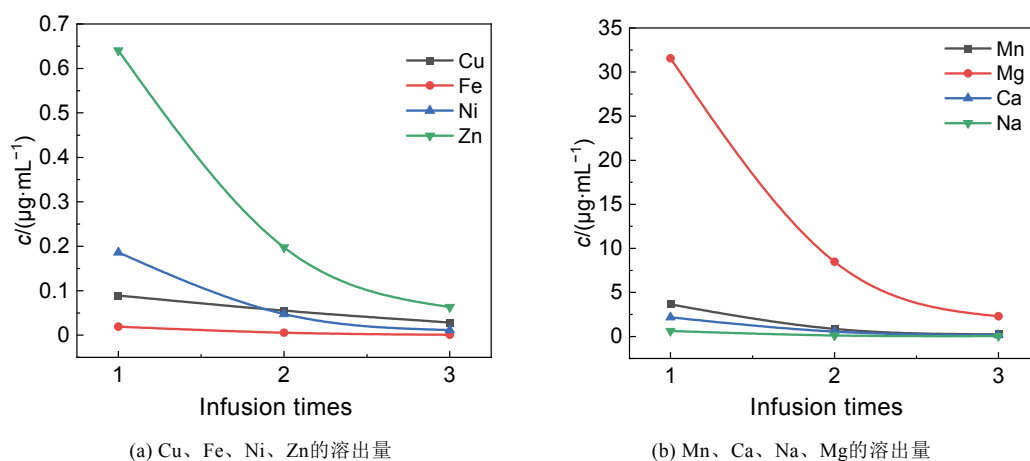


图3 浸泡次数对金属溶出量的影响

3 自主设计实验教学

自主设计实验已纳入南开大学化学学院仪器分析实验教学计划, 结合仪器分析实验的规定实验项目, 对各类仪器有了初步了解后, 根据自身兴趣设计实验内容, 组成10–12人实验小组, 在授课教师的指导下完成实验。

自主设计实验由前期调研论证、中期实验操作、后期总结汇报三部分组成, 具体实验教学方法见图4。前期通过理论学习和文献调研完成选题和实验方案初拟, 同授课教师集中讨论后, 确定实验目的、实验原理、实验试剂和仪器、实验步骤和注意事项。实验操作过程由样品前处理和仪器检测两部分组成, 授课教师除了协助学生顺利完成实验和规范实验操作, 还对仪器工作原理、仪器参数

设定、标准曲线范围、检出限计算等相关知识要点进行提炼和扩展。后期学生完成数据处理、实验结果讨论和实验报告书写,授课教师对工作进行系统梳理,总结工作特色和不足,完成实验成绩的评定。



图4 “自主实验设计”教学方法

4 结语

本实验利用ICP-OES检测茶水中的金属含量,将实验教学与生活实际相结合,为泡茶方式提供理论依据和指导建议,可增强学生的实验能力与科研兴趣。学生在实验过程中进一步加强学习仪器工作原理、仪器基本操作、标准曲线定量分析方法和检出限的测量计算。本实验样品制备简单,实验安全,无危险化学试剂,实验成本低廉,实验操作中样品前处理约耗时1.5 h,样品检测2 h,能确保4 h内完成实验,符合实验教学的课时要求,可作为常规的ICP-OES实验教学项目。

自主设计实验旨在拓展大学生仪器分析实验理论学习的实际应用价值,将所学到的理论知识不断巩固并灵活地运用于复杂问题的处理上,不仅训练了学生的思考能力和实验能力,同时也锻炼了学生对知识的应用能力,让学生意识到生活中处处有化学,增强对化学专业的认同感和荣誉感,更好地应用所学知识指导生活。自主设计实验改变了传统的教学方式,将教学重点由“教”向“学”转化,充分体现学生在学习过程中的主体地位,增强学生的科研能力和严谨的科学意识,培养新时期的创新型和应用型人才。

参考文献

- [1] 黄军,周颖琳,吕占霞,高珍,李美仙. 大学化学, 2022, 37 (4), 2110023.
- [2] 赵华绒,秦敏锐,蔡黄菊. 实验室研究与探索, 2016, 35 (9), 165.
- [3] 周瑶瑶,龙江爱,王颖,张伟. 大学化学, 2023, 38 (2), 154.
- [4] 李莲花,吴莉,李英秀,陈凤娟,梁永民. 大学化学, 2017, 32 (7), 28.
- [5] 种瑞峰,常志显,冯彩霞. 实验科学与技术, 2021, 19 (4), 51.
- [6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB5749-2022 生活饮用水卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 2022: 5-6.
- [7] 中华人民共和国农业部. NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量. 北京: 中国标准出版社, 2003: 1.
- [8] 国家标准化管理委员会,国家质量监督检验检疫总局. 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. 北京: 中国标准出版社, 2013: 2-6.

-
- [9] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.57-2003 茶叶卫生标准的分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2003: 461.
- [10] 叶毓琼, 邓跃全. 四川大学学报(自然科学版), **1995**, 32 (3), 329.
- [11] 陶锐, 高舸. 中国卫生检验杂志, **1999**, No. 5, 323.
- [12] 石伊凡, 吴连成, 石元值. 浙江农业科学, **2017**, 58 (9), 1541.
- [13] 商燕, 龚淑英, 章剑扬, 袁海波. 浙江农业科学, **2015**, 56 (12), 2031.
- [14] 任广涛. 吉林蔬菜, **2015**, No. 10, 29.
- [15] 郑铭旻, 王晓彤, 白月, 刘耀珊, 胡小梅, 侯熙彦, 金黎明. 保鲜与加工, **2020**, 20 (6), 194.
- [16] 高航, 王啸, 姜菲, 张娜. 化学分析计量, **2022**, 31 (6), 59.
- [17] 尹爱武, 田润, 李探芳. 食品工业科技, **2013**, 34 (5), 344.
- [18] 叶江华, 张奇, 刘德发, 刘扬, 贾小丽, 李奇松, 徐斌, 暨小红, 张渤. 茶叶通讯, **2021**, 48 (1), 105.
- [19] 侯冬岩, 回瑞华, 李铁纯, 吴寒, 刁全平, 刘俊会. 中国无机分析化学, **2012**, 2 (2), 52.