

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

唐爱玲 (上海市环境监测中心, 上海 200235)

摘要 [目的]全面迅速了解茶叶中微量元素含量,提高我国茶叶品质并指导合理科学饮茶。[方法]采用 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系微波消解茶叶样品,四级杆电感耦合等离子体质谱法(Q-ICP-MS)测定了茶叶中As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Tl、V和Zn 11种有益和有害金属元素。通过优化Q-ICP-MS仪器测定条件和选择合适的同位素进行测定,克服了质谱干扰;通过采用在线加内标校正、减小取样量至0.04 g和控制微波消解温度大于180℃,消除了有机碳引起的基体效应。[结果]在最优的试验条件下,重复测定茶叶标准物质(GBW10052)中11种元素的相对误差为-18.50%~14.30%,精密度的1.5%~8.9%,说明该方法准确可靠。同时,对市售5种茶叶中11种金属元素进行测定,结果与文献报道的中国茶叶重金属元素平均值基本一致,并且与文献报道一样,显示出中国茶叶重金属含量高于日本的趋势。[结论]该方法操作简便、快速、准确,适合推广应用。

关键词 茶叶;金属元素;微波消解;四级杆电感耦合等离子体质谱法

中图分类号 TS207 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)31-0091-03

Determination of Beneficial and Harmful Metals in Tea by Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Combined with Microwave Digestion

TANG Ai-ling (Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235)

Abstract [Objective] To understand the content of trace elements in tea comprehensively and rapidly, to improve the quality of Chinese tea and to guide rational and scientific tea drinking. [Method] Tea samples were digested with $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ in microwave system, and then eleven elements including As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl, V and Zn were determined by a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. In order to avoid mass interferences, an optimized mass system and interference-free isotopes were chosen. On-line internal standard, decreasing sample mass to 0.04 g and setting microwave temperature greater than 180℃ eliminated matrix effect caused by organic carbon. [Results] Under optimized experimental condition, determine errors of a tea standard material (GBW10052) were ranging from -18.50% to 14.30%, and precisions ranged from 1.5% to 8.9%, which showed that using this method to determine metals in tea samples could achieve accurate and reliable results. Measurement results of eleven metals in five marketed tea samples were almost the same with reported average level of Chinese tea, both of which were higher than Japanese tea. [Conclusion] This method is suitable to spread considering the simple and fast procedure and accurate results.

Key words Tea; Metals; Microwave digest; Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry

茶叶是人们喜爱的保健饮品,含有多种人体必需的微量元素,但由于环境污染及茶叶品质标准的日渐提高,茶叶重金属超标已成为影响我国茶产业发展的又一重要问题^[1]。准确测定茶叶中重金属元素的含量对确保茶叶品质、控制茶叶重金属污染至关重要^[2]。

茶叶中金属元素的测定方法一般有原子吸收法(AAS)^[3]、原子荧光光谱法(AFS)^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[5]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]几种。多元素同时测定的需求使得原子吸收法逐渐淡出;原子荧光法仅适用于测定硒、汞、砷、铋等易生成氢化物的元素^[7];而ICP-OES法检出限无法满足茶叶中某些痕量甚至超痕量元素的测定需求。ICP-MS法检出限低(可达 10^{-9} 级),分析速度快,线性范围宽,稳定性好,是目前公认最有效的多元素同时分析技术。

采用ICP-MS测定茶叶中的重金属元素已有许多报道,关注的元素大多集中在Pb、Cr、Cd、As等部分毒性较大的重金属元素^[8-9],同时关注有益元素(如Mn、Co、V等)和有害元素的较少。笔者采用普通四级杆ICP-MS(Q-ICP-MS)同时测定了茶叶中11种有益和有害元素,并对检出限、测定下限、准确度和精密度进行了研究,有助于全面迅速了解茶叶中微量元素含量,对提高我国茶叶品质及指导合理科

学饮茶具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂与标准品。高纯浓 HNO_3 ,德国Merck公司; H_2O_2 (A.R.),国药集团化学试剂有限公司;超纯水, Milli-Q Element, Millipore;多元素标准储备液(100 mg/L),美国SPEX CertiPrep公司;绿茶标准物质(GBW10052),中国地球物理地球化学勘查研究所。

1.1.2 主要仪器。四级杆电感耦合等离子体质谱仪(NexION 300),美国PerkinElmer公司,配PFA微量同心雾化器、旋流石英雾化室;电热石墨消解仪,美国Lab-Tech公司;微波消解仪(Multiwave PRO),奥地利Anton Paar公司,配16HF100高压转子(含100 mL PTFE-TEM反应内管及陶瓷压力套管),反应内管加入6 mL浓 HNO_3 按内置清洗程序清洗后置于鼓风干燥箱105℃烘干2 h方可使用。

1.2 样品处理 茶叶样品经鼓风干燥箱105℃处理2 h后,用玛瑙研钵研磨并过60目尼龙筛,备用。

准确称取茶叶样品0.040 0 g于PTFE-TEM消解管中,依次加入3.0 mL HNO_3 、0.5 mL H_2O_2 ,混匀后浸泡过夜,置于陶瓷压力套管中,立即旋紧盖子及排气阀,并置于16位高压转子中,按表1的程序进行消解。消解结束后,取出消解罐,自然冷却后转移至50 mL PP试剂瓶中,用超纯水定容至25 mL,待测。每批样品消解均做相应的空白和平行样。

1.3 样品测定 样品经预处理后,采用多元素储备液配制的校准曲线测定茶叶中各元素含量,同时在线加入内标校正

仪器漂移和基体效应。仪器最佳工作条件:等离子体气流量 16 L/min;雾化气流量 0.9 L/min;辅助气流量 1.2 L/min;射频功率 1 100 W;测定模式 Standard;每原子质量上停留的时间 50 ms;扫描模式跳峰;积分时间 1 000 ms。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Steps	功率 Power W	升温时间 Ramp time//min	保持时间 Remaining time//min	风扇水平 Fan level	工作温度 Working temperature//℃
1	400	10	5	1	65 左右
2	1 300	10	25	1	190 左右
3	0	0	40	3	70 左右

2 结果与分析

2.1 干扰及消除 ICP-MS 中的干扰可分为质谱干扰和非质谱干扰(或基体效应)两大类^[10]。针对质谱干扰,每次分析之前均用调谐溶液优化仪器参数,使氧化物和双电荷离子干扰低于限定值:CeO < 0.025, Ce⁺⁺ < 0.030;通过选择合适的同位素进行测定,以避免同量异位素重叠干扰。对于基体效应,一方面在测定时采用内标法进行校正,另一方面通过一定的措施降低基体效应的影响:首先将称样量从传统的 0.50 g 减小到 0.04 g 以降低总溶解性固体含量,其次通过设定微波消解功率使消解温度达到 180 ℃ 以上,以增强有机碳的分解效果,最大可能降低有机碳对测定的影响^[11]。

2.2 样品消解 茶叶样品的消解一般有干灰化法、电热板湿法消解和微波消解几种技术^[12]。干灰化法和电热板湿法消解是国家标准规定的茶叶样品前处理方法^[13],但灰化法耗时长、易挥发元素损失,电热板湿法消解效率低、易沾污;而微波消解技术高效、快速、试剂用量低,经过多年的发展已经成为多种复杂样品前处理的首选方式^[9,14-15],因此该试验采用微波消解技术处理茶叶样品。

茶叶基体复杂,其有机物含量高达 97%^[16],对茶叶中重金属含量分析最大的干扰是来自有机碳引起的基体效应^[17]。研究表明,采用含 H₂O₂ 的体系可以最有效地分解茶叶中的有机碳^[11],因此采用 HNO₃ 和 H₂O₂ 的组合消解茶叶样品。试验发现,3.0 mL HNO₃ 和 0.5 mL H₂O₂ 的混合液在常温下即可将茶叶样品完全溶解,并且经微波消解后的溶液澄清透明,说明消解完全。

2.3 方法的检出限 根据该方法样品分析的全部步骤,对全程空白样品重复测定 11 次,以 3 倍标准偏差(3σ)得出方法的检出限,以 10 倍标准偏差得出方法的定量下限。按 0.04 g 取样量计,并定容至 25 mL,得出测定实际样品的检出限和定量下限,见表 2。

2.4 准确度和精密度 对绿茶标准物质(GBW10052),按该方法研究的方法测定标准物质中的金属含量,测定结果如表 3 所示。茶叶标准物质中各元素相对误差为 -18.50% ~ 14.30%,均在分析要求范围内;同时重复 3 次的精密度为 1.5% ~ 8.9%,说明该方法具有良好的准确性和精密度,科学可靠。

表 2 方法及实际样品的检出限

Table 2 Method and sample detection limit

元素 Elements	方法检出限 Method detection limit//μg/L	实际样品检出限 Sample detection limit//mg/kg
As	0.030	0.019
Cd	0.006	0.004
Co	0.013	0.008
Cr	0.178	0.075
Cu	0.290	0.181
Mn	0.210	0.131
Ni	0.041	0.026
Pb	0.211	0.132
Tl	0.009	0.006
V	0.031	0.019
Zn	0.773	0.483

2.5 实际样品测定 采用该方法,对市面上购买的银针、铁观音、大红袍、普洱和台湾高山茶 5 种茶叶中的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Tl、V 和 Zn 重金属含量进行分析,测定结果见表 4。从结果可以看出,茶叶中 11 种元素含量高低为 Mn > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Co > V > As > Tl > Cd,与王小平等^[18]测定的茶叶中 23 种金属元素含量水平一致,5 种茶叶中 Mn、Cu、Ni、Cr、Co 和 As 含量的平均值与王小平等^[18-19]的研究结果基本一致,进一步说明该研究的测定方法准确可靠。此外,Zn、Pb 和 Cd 含量的平均值较王小平等^[18]研究的结果低,并且 Zn、Pb、Cr、Co、As 和 Cd 均比日本茶叶中含量高。由于 Pb、Sb 等元素主要来源是燃烧排放,由此可判断我国大气重金属污染程度较日本严重。

表 3 微波消解法处理茶叶标准样品(GBW10052)的测定结果(n=3)

Table 3 Results of a tea standard material (GBW10052) by microwave digestion

元素 Elements	标准样品测定结果 Results of standard material mg/kg	RSD %	标准值 Standard values mg/kg	相对误差 Relative errors %
Co	0.245	2.0	0.3 ± 0.2	-18.50
Cd	0.074	8.9	0.076 ± 0.004	-4.37
Ni	6.170	6.9	5.4 ± 0.4	+14.30
Pb	1.520	8.5	1.6 ± 0.2	-4.73
Tl	0.049	4.8	0.057 ± 0.011	-13.90
V	0.646	5.3	0.6 ± 0.15	+7.74
Cr	0.920	1.5	0.92 ± 0.2	+0.41
Mn	1 167.000	1.6	1 170 ± 60	0.00
Cu	25.100	1.8	24 ± 1	+4.38
Zn	36.400	6.4	35 ± 2	+3.87
As	0.240	8.4	0.27 ± 0.05	-11.00

国家强制性标准 GB 2762—2012《食品中污染物限量》规定了茶叶中 Pb ≤ 5 mg/kg、Cu ≤ 60 mg/kg;农业部强制性标准 NY 659—2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》中限定 Cr ≤ 5 mg/kg、Cd ≤ 1 mg/kg、As ≤ 2 mg/kg,而对其他重金属并未做限量规定。从表 4 可见,5 种市售茶叶中有毒重

金属元素 As、Cd、Cr、Cu 和 Pb 的含量均未超出国家最大限量标准;而对人体有益的 Mn 与一般食物相比含量丰富^[20]。此外,银针中 Co、Cu、Ni、Zn 等元素含量明显高于其他茶叶,可

能是因为其叶片表面有细长绒毛,更容易吸附来自大气沉降带来的重金属。

表 4 市售 5 种茶叶中 11 种金属元素含量

Table 4 11 kinds of metal elements contents in 5 kinds of marketed tea samples

mg/kg

元素 Elements	茶叶中各元素测定值 Results of tea samples						文献值 ^[18-19] Reported values	
	银针 Yinzhen	铁观音 Tieguanyin	大红袍 Dahongpao	普洱 Pu'er	台湾高山茶 Taiwan high mountain tea	平均 Average	中国 China	日本 Japan
Mn	935.000	854.000	985.000	1 072.000	465.000	862.000	833.000	—
Zn	75.300	15.700	28.700	31.800	25.000	35.300	41.800	21.700
Cu	23.400	7.100	10.500	19.700	11.500	14.400	13.400	—
Ni	15.300	2.700	2.800	7.600	4.500	6.580	9.590	—
Pb	0.746	0.712	1.250	1.010	0.591	0.863	1.700	0.310
Cr	0.362	0.422	0.448	1.040	0.355	0.525	0.513	0.185
Co	1.320	0.173	0.165	0.286	0.223	0.434	0.412	0.163
V	0.154	0.115	0.244	0.860	0.083	0.291	—	—
As	0.087	0.056	0.125	0.287	0.051	0.121	0.126	0.036
Tl	0.008	0.274	0.081	0.051	0.020	0.087	—	—
Cd	0.037	0.033	0.051	0.070	0.035	0.045	0.073	0.016

3 结论

该试验采用微波消解技术预处理茶叶样品、Q-ICP-MS 法测定了茶叶中 11 种有益和有害元素,通过减少取样量和选择最佳的微波消解条件消除了有机碳引起的基体干扰,茶叶中 11 种元素的检出限在 0.004 ~ 0.483 mg/kg,茶叶标准物质的测定结果与标准值基本一致,并用此方法成功测定了市售 5 种茶叶中重金属元素的含量。采用 HNO₃-H₂O₂ 体系微波消解茶叶、Q-ICP-MS 法测定重金属元素含量,操作简便快速、污染损失少、准确度高,适合广泛推广。

参考文献

- [1] 向素雯,刘素纯. 茶叶中重金属铅、镉的研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(15): 386-389.
- [2] 钱一华. 火焰原子吸收法测定茶叶中的铜元素[J]. 现代农业科技, 2016(23): 239-241.
- [3] 李云,张进忠,董华荣. 茶园土壤和茶叶中重金属的监测与污染评价[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 71-75.
- [4] 韩英. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测茶叶中铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(9): 2052-2054.
- [5] 徐艳秋,陈国娟,董浩,等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定茶叶中多种微量元素[J]. 饮料工业, 2011, 14(8): 46-48.
- [6] 王瑾,尹利辉. ICP-MS 法测定茶叶中微量金属元素含量[J]. 药物分析, 2007, 27(3): 386-388.
- [7] 范宝磊,张健. 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1008-1011.
- [8] 李俊伟,马利,周芳,等. ICP-OES 轴向观测法测定茶叶中五种有害重

- 金属含量[J]. 黑龙江科学, 2010, 1(1): 30-32.
- [9] 陈红梅,张滨. ICP-MS 法测定茶叶中铅、镉、砷、铜等重金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2(4): 193-197.
- [10] 尹明,李冰. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京:原子能出版社, 1992.
- [11] 鲁照玲,姚洪,陈建敏. ICP-MS 对茶叶中 6 种重金属定量分析方法的验证[J]. 分析仪器, 2012(4): 65-70.
- [12] 石元值,马立锋,韩文炎,等. 第二讲: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(1): 6-7.
- [13] 侯芳. 茶叶中重金属检测研究概述[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2010, 20(1): 14-17.
- [14] 张明霞,周铁军,贺欲里,等. 茶树特征信息研究进展[J]. 现代商贸工业, 2007, 19(2): 170-171.
- [15] 王晓晖,张玉玲,刘娜,等. 微波消解-ICP-MS 测定土壤样品中的重金属离子[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1183-1187.
- [16] KUMAR A, NAIR A G C, REDDY A V R, et al. Availability of essential elements in Indian and US tea brands[J]. Food chemistry, 2005, 89(3): 441-448.
- [17] ZBINDEN P, ANDREY D. Determination of trace element contaminants in food matrices using a robust, routine analytical method for ICP-MS[J]. Atomic spectroscopy, 1998, 19(6): 214-219.
- [18] 王小平,马以瑾,伊藤光雄. 密封消解 ICP-AES 和 ICP-AES 测定中日两国茶叶中 23 中矿质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1703-1707.
- [19] 王小平,马以瑾,徐元春. 原子荧光光谱法测定不同产地茶叶中 As、Se、Hg、Bi 四种元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1653-1657.
- [20] 施踏青,何辉,黄德兰,等. 茶叶及浸泡液中锰含量的测定[J]. 井冈山学院学报(自然科学), 2005, 26(2): 13-14.

科技论文写作规范——引言

扼要地概述研究工作的目的、范围、相关领域的前人工作和知识空白、理论基础和分析、研究设想、研究方法和实验设计、预期结果和意义等。一般文字不宜太长,不需做详尽的文献综述。在最后引出文章的目的及试验设计等。“引言”两字省略。