

ICP-OES 法测定茶叶中多种微量元素和有害重金属

叶伟 (岭南师范学院, 广东湛江 524048)

摘要 不同来源的茶叶样品经过微波消解和浸泡后, 采用 ICP-OES 法测定茶叶中 13 种人体必需微量元素和有害重金属的含量。结果表明, 元素的检出限为 0.000 214~5.578 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.000 714~18.593 $\mu\text{g/L}$, 回收率为 87.96%~103.20%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.78%~4.58%。说明该方法满足试验要求, 通过采用 ICP-OES 能有效测定各种微量元素和金属元素, 从而保证数据的准确性。试验对 8 种不同产地不同加工方式茶叶进行金属元素分析, 发现不同茶叶含有不同的微量元素及不同的含量, 从而为茶叶品质的鉴定提供可靠标准。

关键词 ICP-OES; 微波消解; 微量元素; 有害重金属; 茶叶

中图分类号 TS 272.7 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)12-0209-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.12.055



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of Trace Elements and Harmful Heavy Metals in Tea by ICP-OES

YE Wei (Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048)

Abstract After microwave digestion and soaking of tea samples from different sources, the contents of 13 essential trace elements and harmful heavy metals in tea were determined by ICP-OES. The results showed that the detection limit of the element was 0.000 214~5.578 $\mu\text{g/L}$, the quantitative limit was 0.000 714~18.593 $\mu\text{g/L}$, the recovery rate was 87.96%~103.20%, and the relative standard deviation (RSD) was 0.78%~4.58%. It showed that the method met the requirements of the experiment, and the accuracy of the data is ensured by using ICP-OES to determine the certain elements in tea. The experiment conducted metal element analysis on eight teas with different processing methods from different origins, and found that different teas contained different trace elements and different contents, thus providing a reliable standard for the identification of tea quality.

Key words ICP-OES; Microwave digestion; Trace elements; Harmful heavy metals; Tea

我国是生产茶叶的大国, 也是茶叶出口大国, 茶叶作为饮品和食品原料在日常生活中起着重要的作用。茶叶中含有许多有益人类健康的微量元素, 在人体组织中发挥着抗癌、抗氧化、增强人体免疫力、预防疾病的功能^[1]。如茶叶中含有硒、锌、铁等有益微量元素, 其中硒元素对于茶叶的抗衰老及抗癌功能至关重要。但是由于地域差异、环境污染、产品加工等原因, 茶叶中也含有许多对人体有害的重金属, 如 Cd、Ni 和 Pb 等。长期饮用有害重金属含量高的茶叶, 会导致重金属积累而引起重金属中毒, 严重危害人类健康, 因此, 有必要对茶叶中的有益微量元素和有害重金属进行分析, 为控制茶叶品质提供有效的科学依据。

目前茶叶中重金属元素的测定方法主要有原子吸收法 (FAAS/GAAS)^[2]、原子发射光谱法 (ICP、ICP-OES)^[3-5]、原子荧光法 (FS)^[6]、电化学方法^[7]、近红外光谱法^[8]等。采用的样品预处理方法主要有湿法消解、干法灰化、微波消解等。笔者采用微波消解前处理方法对样品进行处理, 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-OES) 法测定茶叶中的元素含量, 经过对方法检出限、回收率、精密度的研究, 建立 ICP-OES 法测定茶叶中有益微量元素 (硒、锌、铁、铜、锰、钴、铬、镓和银) 以及有害重金属 (铅、镉、镍、铝) 的方法, 从而分析茶叶品质。

1 材料与方法

1.1 试剂材料及标准溶液 浓硝酸 (分析纯); 超纯水 (Waters 纯水仪); 浓度为 10 mg/L 的 25 种元素混标 (购自 O2Si); 带刻度的 50 mL PP 材质离心管; 7 种商品茶叶及一种

自制茶叶; 玛瑙研钵。

1.2 仪器设备和仪器条件 Plasma2000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (钢研纳克)、微波消解仪、电子天平。采用 Plasma2000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测定, 仪器参数如表 1 所示。

表 1 Plasma2000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪运行参数
Table 1 Operating parameters of Plasma2000 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer

元素 Element	检测方式 Detection method	检测波长 Detection wavelength//nm
Zn	径向	213.856
Cd	径向	214.438
Pb	径向	220.353
Ni	径向	231.604
Fe	径向	238.204
Co	径向	238.892
Mn	径向	257.610
Cr	径向	267.716
Ga	径向	294.364
Al	径向	308.215
Cu	径向	327.396
Ag	径向	328.068

1.3 标准曲线的绘制 利用浓硝酸和超纯水配制体积比为 2% 的稀硝酸溶液, 以此为基体, 10 mg/L 的 25 种元素混标为母液, 配制浓度为 0、100、500、1 000、2 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准曲线溶液, 根据不同浓度溶液及吸光度绘制标准曲线。

1.4 样品前处理方法

1.4.1 微波消解样品前处理。 茶叶在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘烤 3 h, 冷

作者简介 叶伟 (1986—), 男, 湖南常德人, 副研究员, 博士, 从事植物成分分析研究。

收稿日期 2020-11-10

却后在玛瑙研钵中研碎,准确称取磨碎样 0.50 g(精确到 0.000 1 g)于消解罐中,加入 7.0 mL 硝酸,再加 2 mL 过氧化氢,放入消解仪微波消解。一档 0.5 MPa,2 min;二档 1.0 MPa,1 min;三档 1.5 MPa,1 min;四档 2.0 MPa,2 min;待压力回至常压后,开罐后为无色或浅黄绿色透明溶液,茶叶样品消解完全后,用超纯水定容至 25 mL,待测,同时做试剂空白。

1.4.2 茶叶浸提液样品前处理。按照人们饮茶习惯,称取4 g 茶叶于烧杯中,加入 100 mL 100 ℃水,静置 30 min ,取 50 mL 茶汤,加入 0.5 mL 浓硝酸,ICP-OES 测试茶汤中微量金属元

素的含量。

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线 对 0、100、500、1 000、2 000 μg/L 的标准曲线溶液进行测定,以标准溶液浓度为横坐标、吸光度为纵坐标作图,线性方程和线性相关系数如表 2 所示。从表 2 可以看出,各元素浓度在 0~2 000 μg/L 与吸光度呈现良好的关系。在选定的工作条件下,按试验方法对 2%硝酸空白溶液平行测定 11 次,取 11 次测定结果的 3 倍标准偏差作为各元素的检出限。由表 2 可知,各元素的检出限为 0.000 214~5.578 μg/L,定量限为 0.000 714~18.593 μg/L。

表 2 元素工作曲线线性相关性 & 检出限

Table 2 Linear correlation and detection limit of element working curve

元素 Element	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit // μg/L	定量限 Quantitative limit // μg/L
Zn	y=7.515x-79.508	0.999 7	0.034 1	0.113 6
Cd	y=19.103x-148.24	0.999 9	0.009 7	0.032 2
Pb	y=0.777 8x-1.472 6	0.999 6	5.578	18.593
Ni	y=1.634x-6.313	0.999 5	2.287	7.624
Fe	y=6.562x-17.434	0.999 8	0.328	1.095
Co	y=7.296x-65.345	0.999 9	0.102 5	0.341 8
Mn	y=46.363x+3 668.4	0.991 7	0.000 214	0.000 714
Cr	y=10.062x-69.360	0.999 8	0.059 4	0.198 0
Ga	y=5.836x+98.888	0.999 8	0.076 8	0.256 0
Al	y=0.212 6x-61.215	0.998 9	0.986	3.285
Cu	y=4.943 6x+30.159	0.999 9	0.379	1.262
Ag	y=7.345x-177.00	0.999 6	0.055 4	0.184 5

2.2 精密度分析 选择一种茶叶样品,按试验方法重复测试 6 次,根据 6 次结果计算精密度,测试结果如表 3 所示。结果表明,该分析方法精密度较高,RSD 相对较低,为 0.78%~4.58%,对 Pb 元素的精密度最低。

表 3 样品精密度和加标回收率试验

Table 3 Sample precision and standard recovery test %

元素 Element	RSD	回收率 Recovery rate
Zn	1.74	94.06
Cd	1.94	93.74
Pb	0.78	90.80
Ni	2.13	100.80
Fe	1.63	101.60
Co	1.84	91.32
Mn	4.58	100.70
Cr	1.85	99.85
Ga	1.93	103.20
Al	4.56	102.90
Cu	2.38	91.28
Ag	2.84	87.96

2.3 加标回收率试验 选择一种茶叶样品,加入元素标准溶液,按试验方法消解后测各元素的加标回收率,回收率结果见表 3。结果表明,该分析的加标回收率较高,为 87.96%~

103.20%,对 Ga 元素的加标回收率最高,为 103.20%,对 Ag 元素的加标回收率最低,为 87.96%。

2.4 不同茶叶样品中微量元素的含量 该试验选用市购的 3 种不同产源地的富硒绿茶分别标示为 1、2、3,同一产源地的芽茶、云雾茶、红茶以及自制绿茶分别标示为 4、5、6、7,广东地区某款红茶(标示为 8)作为研究对象,按照以上方法测试 8 种茶叶中元素含量。结果表明(表 4),6 号红茶茶叶中 Zn 元素含量最高,而同一产地的 4 号芽茶中 Zn 元素含量最低,说明红茶制备工艺过程对茶叶中 Zn 元素有影响。2、3 号富硒绿茶中的 Cd、Pb 含量较低,暗示这两地的生态环境较好,重金属污染较少。4 号芽茶中的 Fe 元素含量最高(134.70 mg/kg),其次为 6 号茶叶,然后为 3 号茶叶。因此,3 号茶叶的有害总金属少,且有益重金属含量较高,品质较好。

2.5 不同茶叶样品浸泡液中溶出的元素含量 按照人们饮茶习惯,称取 5 g 茶叶于烧杯中,加入 200 mL 100 ℃水,静置 30 min ,取 50 mL 茶汤,加入 0.5 mL 浓硝酸,测试茶汤中元素含量,结果见表 5。从表 5 可以看出,1 号茶叶溶出物中 Zn 元素含量最高,为 43.09 μg/L,其次为 8 号茶叶。3 号和 6 号茶叶溶出物中未检出 Cd 和 Pb 元素,且 Ni 元素的含量也较低,分别为 29.13 和 39.98 μg/L。因此 3 号茶叶溶出物的重金属污染较少,因此适用于人体饮用。

表 4 不同茶叶样品中元素含量
Table 4 Element content in different tea samples

样品 Sample	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Ga	Al	Cu	Ag
1	31.64	0.485 7	0.820 3	10.930	96.38	0.628 0	827.4	1.637	1.654	0.334 9	10.70	1.405
2	24.16	0.430 3	0.106 4	6.509	54.54	0.512 3	881.9	1.077	1.118	1.456 2	10.67	1.288
3	43.11	0.397 5	0.026 0	10.050	113.60	0.743 1	541.5	1.367	1.299	2.012 4	15.75	1.623
4	33.43	0.440 7	0.481 7	4.561	134.70	0.310 2	1 931.0	1.891	1.906	5.242 0	12.73	1.424
5	40.41	0.410 9	1.751 0	4.286	63.19	0.528 9	1 095.0	1.027	1.064	0.864 5	27.01	1.389
6	50.85	0.483 1	1.746 0	14.600	115.50	0.456 1	616.7	5.743	5.717	0.274 2	17.52	1.252
7	47.34	0.478 5	0.322 3	12.530	89.48	0.685 0	800.8	2.477	2.467	1.159 0	14.65	1.489
8	49.54	0.491 1	1.003 0	16.350	101.60	0.589 9	265.3	1.669	1.850	2.381 0	13.73	1.083

表 5 不同茶叶样品中元素的溶出含量
Table 5 The dissolved content of elements in different tea samples

样品 Sample	Zn	Cd	Pb	Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Ga	Al	Cu	Ag
1	43.09	27.40	0.176 8	84.98	0.547 5	57.50	29.480	15.670	0.205 0	—	17.260	0.444
2	19.05	2.10	—	44.79	0.415 6	37.24	3.417	10.010	0.078 6	—	8.796	6.311
3	13.54	—	—	29.13	0.007 5	14.58	8.146	0.545	0.011 8	—	6.894	8.087
4	19.93	4.93	0.016 1	57.16	0.806 2	20.65	6.212	9.033	0.228 4	—	16.560	0.272
5	17.57	16.21	—	41.01	0.622 5	32.09	20.160	17.120	0.148 1	—	8.066	4.607
6	14.79	—	—	39.98	0.164 9	21.51	12.910	2.531	0.183 4	—	19.200	14.330
7	11.88	0.52	0.562 5	34.22	0.021 8	42.10	7.115	5.518	0.098 2	—	9.608	7.074
8	21.81	60.49	0.048 2	61.05	0.065 6	32.52	14.400	10.190	0.006 7	—	22.110	14.160

3 结论

该研究为测定茶叶中有益及有害重金属提供了一种简便快速的方法,采用微波消解法对茶叶样品进行前处理,ICP-MS 进行元素测定,能更精确、更准确地测定茶叶中元素含量,经过方法验证,其试验结果符合要求。该研究对 8 种不同茶叶中的元素含量进行测定,结果显示,采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中有机硒灵敏度高、回收率高、重复性好,为茶叶中硒元素的分析提供了可靠的方法,能指导人们了解茶叶中的有益重金属和有害重金属含量^[9-15],从而为消费者选择优质茶叶提供可靠的科学依据。

参考文献

[1] 励建荣,陆海霞.茶叶产品开发现状与进展[J].食品科学,2004,25(2): 193-199.
[2] 谢立群.火焰原子吸收法测定茶叶中的金属元素[J].北华大学学报(自然科学版), 2000,1(6):470-471.
[3] 郑书华,蔡萍.电感耦合等离子质谱法测定茶叶中的多种微量元素[J].分析仪器,2018(5):40-44.
[4] 石元值,冯启华,马立峰,等.ICP-OES 法同时测定茶叶中 La、Ce、Pr、Sm、Nd 五种稀土元素[J].食品科学,2008,29(4):310-313.

[5] 陈聪,黄龙,胡艳,等.ICP-OES 检测茶叶及其浸出物中微量元素的研究[J].安徽农学通报,2018,24(9):123-126.
[6] 刘耀华.微波消解-原子荧光法测定茶叶中的微量汞和砷[J].环境科学与管理,2009,34(3):141-142.
[7] 赵广英,吴艳燕.电化学方法检测茶叶中痕量铅的前处理方法比较[J].食品科技,2008,33(7):221-224.
[8] 蔡健荣,吕强,张海东,等.利用近红外光谱技术识别不同类别的茶叶[J].安徽农业科学,2007,35(14):4083-4084.
[9] 许秋梅,王林霞,李秀东,等.茶叶中微量元素的检测与分析[J].绍兴文理学院学报,2012,32(7):67-69.
[10] 李非非,何文,高燕,等.茶叶中微量元素的检测与分析[J].山东化工,2019,48(22):74-76,80.
[11] 王嫣红,彭光宇,郑国灿,等.贵州道真自治县茶叶主要矿质元素分析[J].食品工业科技,2013,34(10):124-128.
[12] 孙杰,陈志海,汪伦,等.稀释放微波消解辅助分析红茶茶叶中微量元素[J].食品与生物技术学报,2018,37(11):1166-1172.
[13] 赵意娜,孙飞燕.食品中重金属元素检测方法研究进展[J].现代农业科技,2018(1):239-240.
[14] 彭传燧,朱晓慧,奚建军,等.安徽茶园茶叶中四种大量元素和七种微量元素的含量分析及生物富集研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(6):1980-1986.
[15] 吴祖军.保健食品中重金属元素测定方法研究进展[J].应用预防医学,2018,24(2):160-163.

(上接第 208 页)

[14] 秦明友.快速溶剂萃取-分子筛脱水净化-气质联用法测土壤有机氯农药[J].中国环境监测,2015,31(5):134-139.
[15] 何小青,李攻科,熊国华,等.微波碱解法消除土壤样品多氯联苯测定中有机氯农药的干扰[J].分析化学,2000,28(1):26-30.
[16] 张桢,董亮,史双昕,等.土壤样品有机氯农药残留 GC/MS 测定方法的优化[J].环境科学研究,2010,23(8):1055-1061.

[17] 刘文长,陶文靖,程丽娅,等.超声提取-固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤中 14 种有机氯农药[J].岩矿测试,2009,28(6):541-544.
[18] 陈蓓蓓,李冰清,朱观良,等.超声波萃取-SPE 净化-双柱双检测器测定土壤和沉积物中的 20 种有机氯[J].分析试验室,2012,31(9):99-105.
[19] 朱恒怡,柳文媛,丁曦宁,等.气相色谱-双柱双电子捕获检测器测定土壤及沉积物中 23 种有机氯农药[J].色谱,2011,29(8):773-780.