

## 悬浮液进样—石墨炉原子吸收 光谱法测定茶叶中的铅

陈雪,郝伟,何咏,李烨\*

(北京市环境保护科学研究院 国家城市环境污染控制工程技术研究中心,北京 100037)

**摘要:**建立一种快速测定茶叶样品中铅的石墨炉原子吸收的方法.茶叶样品经浓硝酸快速消解,采用曲拉通 X-100 定容制成悬浮液直接进样测定铅含量.结果表明,茶叶样品中铅的检出限为  $3.55 \times 10^{-2}$  mg/kg;4 个不同产地茶叶样品中铅的加标回收率在 86%~118% 之间;相对标准偏差在 4% 以内;该方法简便、快速、准确,明显提高工作效率,可实现茶叶样品中铅的快速分析.

**关键词:**石墨炉原子吸收光谱法;铅;茶叶;悬浮液进样

**中图分类号:**TS272.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2016)03-0058-04

**DOI:**10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.03.012

### Determination of Lead in Tea Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Slurry Injection

CHEN Xue,HAO Wei,HE Yong,LI Ye\*

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection,National Engineering  
Research Center of Urban Environmental Pollution Control,Beijing 100037,China)

**Abstract:** In this paper a graphite furnace atomic absorption spectrometry method was proposed as a quick way to analyze Pb content in teas with slurry injection. The tea samples were digested rapidly with HNO<sub>3</sub> and the constant volume of triton X-100 was applied to form slurry injection to determine lead. The result showed that the detection limit is  $3.55 \times 10^{-2}$  mg/kg; the recoveries of the lead in the tea samples from four different producing areas are 86%—118% and RSD is less than 4%. This is a simple, rapid and accurate method with high efficiency to analyze lead in tea samples.

**Key words:** graphite furnace atomic absorption spectroscopy;lead;tea;slurry injection

茶叶饮品是世界三大饮品之一,富含多种人体必需的微量元素,比如钾离子可促进血钠排出,防止高血压,而氟离子具有防止蛀牙的功效.近年来,由于茶园土壤重金属污染,使得茶树在生长过程中富集吸收大量重金属元素,铅就是其中一种,其含量水平可直接影响到人类的健康,铅在人体内累积可引起贫血、痉挛等.因此,茶叶中铅的测定在痕量分析中占有重要地位,也是茶叶质量安全的热点问题.

石墨炉原子吸收光谱法广泛应用于茶叶中重金属元素的测定<sup>[1]</sup>,样品前处理主要有干灰化法、湿

法消解、微波消解等方法<sup>[1-5]</sup>.干灰化法是利用高温去除茶叶中的有机质,剩余灰分可用酸溶解后待测,灰化温度一般为 450~500℃,灰化时间长达 5~6 h<sup>[3]</sup>;湿法消解过程约 2~4 h<sup>[4]</sup>;微波消解虽然缩短了消解时间,但仍需进行赶酸,赶酸过程中酸的挥发会影响工作人员的身体健康与安全.综上所述,上述 3 种方法都较为繁琐复杂、耗时费力,用酸量大、对环境有污染.而悬浮液进样技术是一种快速溶样技术,消解速度快,已在食品、植物和环境样品前处理中得到应用<sup>[6-9]</sup>.本文探讨浓硝酸将茶叶样品快

收稿日期:2016-05-04

作者简介:陈雪(1988—),女,北京人,助理工程师,硕士,主要从事环境样品中元素的分析检测与研究.

\* 通讯作者:李烨(1974—),女,内蒙古商都人,副研究员,主要从事环境污染物迁移转化与分析检测研究,E-mail:liye@cee.cn.

速消解后制备成悬浮液,直接进样,采用石墨炉原子吸收光谱法测定其中铅含量(质量分数,下同)的方法,以期快速、准确地测定茶叶中的重金属含量。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

石墨炉原子吸收光谱仪(PinAAcle 900T型,Perkin Elmer公司),配有纵向塞曼效应背景校正器,自动进样器,THGA 横向加热石墨炉原子化器,铅空心阴极灯,热解涂层平台石墨管;国家铅标准物质,购于环保部标样所(GSB 07—1282—2000,500 mg/L),用0.2% HNO<sub>3</sub> 逐级稀释至铅质量浓度为20,100 μg/L 标准使用液;磷酸二氢铵(GR,Perkin Elmer公司);硝酸(GR,国药化学试剂);曲拉通X-100(国药化学试剂);采用1%磷酸二氢铵溶液为基体改进剂;使用超纯水为试验用水,用体积分数为10%的稀硝酸溶液浸泡所用器皿,再用超纯水洗净后备用。

1.2 仪器工作条件

石墨炉原子吸收仪的狭缝宽度为0.7 nm,灯电流10 mA,保护气为高纯氩气,流量为250 mL/min,原子化阶段停气;进样量为20 μL,铅的测定波长选择283.3 nm. 石墨炉升温程序见表1。

表1 石墨炉原子化器的升温程序

步骤	温度/℃	升温时间/s	保持时间/s
干燥	110	1	30
干燥	130	15	50
灰化	850	10	20
原子化	1 800	0	5
除残	2 450	1	3

1.3 试验方法

本试验选取4个不同产地的绿茶,分别编号为1~4,茶叶样品需事先粉碎过100目筛,称取适量过筛后的样品,用少量试验用水湿润后加入0.5 mL浓硝酸,120℃加热30 min后冷却,用0.1%曲拉通X-100溶液定容至10 mL. 测定的进样体积20 μL,基体改进剂5 μL,按设定程序测量信号的峰面积。

标准曲线的制备. 将20 μg/L和100 μg/L的铅标准使用液加入到样品杯后置于样品盘中,经仪器自动稀释为0,5,10,25,40,50 μg/L,自动加入基体改进剂5 μL,在仪器工作条件下测量,自动绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

试验采用悬浮液进样,石墨炉原子吸收直接测定法,称取一定量的茶叶样品用试验用水湿润后,加入0.5 mL浓硝酸,摇匀后120℃加热30 min,由于浓硝酸有较强氧化性,可用于植物样品的消解,并且加热有助于快速完成消解过程. 样品冷却后用0.1%曲拉通X-100溶液稀释定容至10 mL,待悬浮液稍稳定后取20 μL用石墨炉进样分析. 同时做空白试验。

2.2 悬浮剂的选择

悬浮液的均匀性和稳定性是影响试验结果是否准确的重要因素,已有研究表明丙三醇<sup>[6]</sup>、琼脂<sup>[7-8]</sup>和曲拉通X-100<sup>[9]</sup>等均可作为悬浮剂用于测定生物样品和环境样品中的微量元素. 本试验选择曲拉通X-100作为悬浮剂,一般情况下,悬浮剂粘度越高,样品的稳定时间就越长,但是粘度过高会降低悬浮液的流动性,影响进样,并且容易粘附在器皿内壁上,影响测量精度. 而且干燥过程中会发生暴沸,影响测定准确性. 曲拉通X-100在含量(体积分数,下同)较高时也易产生大量气泡,导致定容出现误差,试验表明,曲拉通X-100的体积分数为0.1%时,其流动性和对样品的悬浮能力比较理想。

2.3 硝酸用量与基体改进剂的选择

使用石墨炉进行测定时,由于在干燥加热的过程中硝酸可以将样品中的有机质成分消解,并使待测离子保持在氧化态,进而减少了待测组分在灰化过程中的损失. 然而,高含量的硝酸会导致石墨管使用寿命的缩短,因此,试验中通常选择体积分数为0.2%硝酸5 μL作为稀释液。

由于茶叶样品基体较复杂,测定过程中有背景吸收干扰,尤其未经消解直接进样,其基体干扰更加严重. 铅也是易挥发的元素,通过加入基体改进剂可减少损失. 已有标准<sup>[10]</sup>和文献[11~12]中采用磷酸二氢铵和硝酸镁混合溶液作为基体改进剂. 经试验,茶叶样品采用质量分数为1%的磷酸二氢铵溶液作为基体改进剂也能取得较好的结果,与其他研究结论一致<sup>[7]</sup>. 使用购买的磷酸二氢铵溶液直接稀释而成,也可减少配制基体改进剂过程中引入的污染。

2.4 干燥、灰化和原子化过程

经浓硝酸快速消解后的茶叶样品溶液,其基体成分较为复杂,且在加入体积分数为0.1%曲拉通

X-100 定容后,样品溶液的粘度会提高,因此有必要适当延长干燥时间,并采用多步干燥.本试验的干燥程序为:110 ℃,保持 30 s;再斜坡升温至 130 ℃,保持 50 s.该干燥程序适用于茶叶样品的测定.在干燥过程中应注意防止温度突然增高引起样品暴沸,若出现暴沸可及时调整干燥升温程序.试验表明,以 1% 磷酸二氢铵作为基体改进剂时,灰化温度为 850 ℃,基体成分可被消解而铅不至于损失.横向加热石墨炉原子化温度较纵向加热温度要低,本试验原子化温度升至 1800 ℃,保持 5 s,可得较好结果并且适用于大部分类型样品的测定.

## 2.5 标准曲线与校准方程

在本试验条件下,当铅的质量浓度在 50 μg/L 范围内时,质量浓度与峰面积线性关系良好,回归方程为: $A = 0.0024x + 0.0003$ ,相关系数为 0.9994.可满足检测要求.

## 2.6 样品的测定

### 2.6.1 仪器特征量和方法检出限

由校准曲线计算得到铅的特征质量浓度为 1.7 μg/L,从而得到特征量为  $3.4 \times 10^{-11}$  g.在设定的仪器工作条件下,对质量浓度为 3 μg/L 的铅溶液作 7 次重复测定,得到信号响应值的标准差为 0.00055,若取茶叶样品 0.2 g,快速消解定容至 10 mL,按  $k=3$  计算求得检出限为  $3.55 \times 10^{-2}$  mg/kg.

### 2.6.2 加标回收率与精密度试验

按本试验方法对 4 种不同产地绿茶中的铅含量(质量分数)进行分析,根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2012),茶叶中铅的限量为 5.0 mg/kg.由试验结果可知,4 种茶叶中微量元素铅的含量(质量分数)均在标准限量值以下,并远低于国家标准,完全符合饮用标准,是理想的绿色食品.

对 4 种茶叶样品分别进行低、高两个质量浓度的加标,平均测定 6 次后计算平均值、加标回收率与相对标准偏差.结果见表 2.

表 2 加标回收试验和精密度试验

样品编号	质量浓度/(μg · L <sup>-1</sup> )	均值/(mg · kg <sup>-1</sup> )	加标量/(μg · L <sup>-1</sup> )	回收率/%	RSD/%
1	6.7	0.3	5	97	1.46
			10	88	1.14
2	8.4	0.4	5	111	1.08
			10	113	1.23
3	3.7	0.2	5	118	3.99
			10	118	1.88
4	6.3	0.3	5	117	2.75
			10	86	1.25

由表 2 可知,4 个产地茶叶样品的低、高两个质量浓度的加标试验,加标回收率均在 86% ~ 118% 之间,相对标准偏差在 4% 以内,说明此方法重现性好,准确度高,可满足一般检测需求.

## 3 结论

本文建立了茶叶样品经 0.5 mL 浓硝酸快速消解,0.1% 曲拉通 X-100 定容制备成悬浮液进样,采用质量分数为 1% 的磷酸二氢铵作为基体改进剂,石墨炉原子吸收光谱法测定样品中铅含量(质量分数)的方法.与常规方法相比,不仅减少了前处理过程中酸试剂的使用,克服了由于大量试剂的加入而带来的污染,大大缩短了试验时间,而且有效地解决了样品消解时劳动强度大的问题,保障试验操

作人员的安全与健康,测定结果准确可靠,适用于大批量样品的测定,提高了工作效率.利用本方法对 4 个不同产地绿茶中的铅进行测定,样品峰型正常,未见明显背景干扰,不同质量浓度加标回收率在合理范围之内,结果准确可靠,该方法可应用于其他植物类样品中铅的直接测定,具有较广阔的应用前景.

本试验中,茶叶样品铅含量(质量分数)远远低于国家限量,符合饮用标准,属于绿色健康食品.

### [参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部.食品安全国家标准 食品中铅的测定:GB 5009.12—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [2] 魏竞智,段妮.干、湿法消解:石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅镉对比[J].广东微量元素科学,2014,21(3):7-12.

- [3] 陈新焕,肖家勇,易征璇,等. 干灰化法前处理测定茶叶中铅的影响因素[J]. 光谱实验室,2012,29(5):2685-2688.
- [4] 方从权,褚敬东,李春,等. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中的铅[J]. 分析试验室,2007,26(11):112-114.
- [5] 李琳,王立忠,万荫玲,等. 微波消解:石墨炉原子吸收法测定茶叶中的铅[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(10):1811-1812.
- [6] 陈恒初,刘汉东. 悬浮液进样:平台石墨炉原子吸收光谱法测定生物样品中痕量铅[J]. 光谱实验室,1998,15(1):44-46.
- [7] 孙汉文,温晓华,梁淑轩. 悬浮体进样:基体改进效应石墨炉原子吸收光谱法直接测定土壤中的铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(5):950-954.
- [8] 戴秀丽,王沁,李绍南. 悬浮液直接进样塞曼石墨炉平台原子吸收法测定土壤中痕量铅[J]. 中国环境监测,2002,18(1):24-26.
- [9] 周陶鸿,林津,彭青枝,等. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定乳粉中痕量铬[J]. 食品安全质量检测学报,2015,6(4):1478-1482.
- [10] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法 金属指标:GB/T 5750.6—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [11] 马戈,谢文兵,于桂红,等. 石墨炉原子吸收光谱法测定蘑菇中的镉、铅[J]. 分析化学,2003,31(9):1109-1111.
- [12] 马戈,谢文兵,伍一根,等. 横向加热石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(6):1183-1184.

(上接第48页)

#### [参考文献]

- [1] 管曦. 我国茶叶消费相关数据的讨论:基于消费者层面的分析[J]. 中国茶叶,2015(10):11-12.
- [2] KARAK T, BHAGAT R M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review[J]. Food Research International,2010,43:2234-2252.
- [3] SZYMCZYCHA-MADEJA A, WELNA M, POHL P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods[J]. Trends in Analytical Chemistry,2012,35:165-181.
- [4] 瞿燕,高原,杨婉秋. 云南省普洱市茶叶中重金属及稀土总量分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(6):34-38.
- [5] POLECHONSKA L, DAMBIEC M, KLINK A, et al. Concentrations and solubility of selected trace metals in leaf and bagged black teas commercialized in Poland[J]. Journal of food and drug analysis,2015,23:486-492.
- [6] MILANI R F, MORGANO M A, CADORE S. Trace elements in Camellia sinensis marketed in southeastern Brazil: Extraction from tea leaves to beverages and dietary exposure[J]. LWT-Food Science and Technology,2016,68:491-498.
- [7] 张洋婷,马洪波,郝艳丽,等. 茶叶中重金属含量测定及其浸出规律的研究[J]. 食品研究与开发,2015,36(22):11-13.
- [8] 崔莎莎,唐晓萍,王强,等. ICP-OES法测定绿茶中7种重金属元素的溶出量[J]. 化学分析计量,2014,24(5):48-51.
- [9] 张清海,龙章波,林绍霞,等. 贵州云雾茶园土壤高含量重金属和砷在茶叶中的积累与浸出特征[J]. 食品科学,2013,34(8):212-215.
- [10] LI L H, FU Q L, ACHAL V, et al. A comparison of the potential health risk of aluminum and heavy metals in tea leaves and tea infusion of commercially available green tea in Jiangxi, China[J]. Environ Monit Assess,2015,38(5):187-228.
- [11] 杨钦沾,陈孟君,温恒,等. 茶叶中10种重金属浸出率[J]. 福建农业学报,2015,30(4):406-410.
- [12] JESZKA-SKOWRON M, KRAWCZYK M, ZGOLA-GRZEES-KOWIAK A. Determination of antioxidant activity, rutin, quercetin, phenolic acids and trace elements in tea infusions: Influence of citric acid addition on extraction of metals[J]. Journal of Food Composition and Analysis,2015,40:70-77.
- [13] 王阳,李宝刚,章明奎. 大气沉降对茶叶重金属积累的影响[J]. 科技导报,2011,29(21):55-59.