

钯基体改进剂-石墨炉原子吸收光谱法测定 茶叶中的铅和镉

凌程江¹, 贾彦博^{2*}, 陈美春², 洪春来³

(1. 杭州海润泰合检测技术有限公司, 杭州 310004; 2. 杭州市食品药品检验研究院, 杭州 310022;
3. 浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021)

摘要: **目的** 建立石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中的痕量铅和镉。**方法** 采用湿法消解对茶叶样品进行消解, 加入氯化钯、硝酸镁、磷酸二氢铵作为基体改进剂扣除样品中背景干扰的影响, 并优化仪器条件进行石墨炉原子光谱法测定。**结果** 测定茶叶样品中铅的最佳基体改进剂为氯化钯-硝酸镁, 测定镉的最佳基体改进剂为磷酸二氢铵+硝酸镁。铅优化后的条件为: 灰化温度为 900 °C、原子化温度 2000 °C, 镉优化后的条件为: 灰化温度为 700 °C, 原子化温度 1100 °C。**结论** 本方法简便、快速、准确, 可适用于茶叶样品中铅、镉的分析。**关键词:** 茶叶; 铅; 镉; 基体改进剂; 石墨炉原子吸收光谱法

Determination of lead and cadmium in tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry with palladium matrix modifier

LING Cheng-Jiang¹, JIA Yan-Bo^{2*}, CHEN Mei-Chun², HONG Chun-Lai³

(1. Hangzhou Harrens-TH Testing & Technology Co., Hangzhou 310004, China; 2. Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310022, China; 3. Institute of Environment, Resource Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of lead and cadmium in tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** Tea samples were wet digested by adding palladium chloride, magnesium nitrate, and ammonium dihydrogen phosphate as matrix modifier to deduct the influence of background interference in the sample. Instrument conditions of graphite furnace atomic spectrometry were optimized for determination. **Results** The optimal matrix modifiers for determination of lead in tea samples were palladium chloride and magnesium nitrate, and for determination of cadmium in tea samples were ammonium dihydrogen phosphate and magnesium nitrate. The optimal instrument conditions for lead were: the ashing temperature was 900 °C and atomization temperature was 2000 °C. The optimal instrument conditions for cadmium were: the ashing temperature was 700 °C and the atomization temperature was 1100 °C. **Conclusion** The developed method is simple, rapid and accurate, which can be used for determination of lead and cadmium in tea.

KEY WORDS: tea; lead; cadmium; matrix modifier; graphite furnace atomic absorption spectrometry

基金项目: 浙江省国土资源厅项目(2014002-01)

Fund: Supported by the Project of Zhejiang Province Department of Land and Resources (2014002-01)

*通讯作者: 贾彦博, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术. E-mail: 82998580@qq.com

*Corresponding author: JIA Yan-Bo, Senior Engineer, Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310022, China. E-mail: 82998580@qq.com

1 前言

铅、镉是工业上常见的重金属,由于工业“三废”的排放,不可避免地存在铅、镉对食品污染的问题^[1]。茶叶是大众消费品之一。如果茶叶中铅、镉含量过高,那么每天摄取的铅、镉量就会过多,引起慢性中毒。我国规定茶叶中允许的铅含量标准为 5 mg/kg^[2],镉含量标准为 1 mg/kg^[3]。目前,测定茶叶中的铅和镉一般采用国标方法 GB 5009.10-2010《食品中的铅的测定》^[4]和 GB5009.15-2014《食品中镉的测定》^[5],该方法中未涉及不同食品类型的基体改进剂种类和仪器条件,因此本研究应用不同基体改进剂扣除茶叶样品中背景干扰影响,并且优化了石墨炉升温程序,建立了氯化钯基体改进剂石墨炉原子吸收光谱测定茶叶样品中痕量铅和镉的分析方法。

2 实验部分

2.1 仪器及主要试剂

Thermo Scientific iCE 3000 原子吸收分光光度计(美国 Thermo 公司); MILLI2Q A 10 型超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

铅、镉储备液 1000 mg/L (国家标准物质研究中心); HNO₃(GR 级)、HClO₄(GR 级)、氯化钯、磷酸二氢铵、硝酸镁(优级纯),购自华东医药股份有限公司。

2.2 茶叶标准物质来源

购自国家标准物质研究中心,铅含量(1.5±0.2) mg/kg,镉含量(62±4) μg/kg。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的配制

铅标准中间液(200 μg/L): 精确移取铅标准储备液(1000 mg/L)1.00 mL 至 100 mL 容量瓶,并用 2% HNO₃ 定容至刻度线,混匀备用。精确移取上述定容溶液 2.00 mL 至另一 100 mL 容量瓶,并用 2% HNO₃ 定容至刻度线,混匀备用。

铅标准工作液(20 μg/L): 精确移取铅标准中间液(200 μg/L)10.0 mL 至 100 mL 容量瓶,并用 2% HNO₃ 定容至刻度线,混匀备用。

镉标准中间液(200 μg/L): 精确移取镉标准储备液(1000 mg/L)1.00 mL 至 100 mL 容量瓶,并用 2% HNO₃ 定容至刻度线,混匀备用。精确移取上述定容溶液 2.00 mL 至另一 100 mL 容量瓶,并用 2% HNO₃ 定容至刻度线,混匀备用。

镉标准工作液(20 μg/L): 精确移取镉标准中间液(200 μg/L)1.00 mL 至 100 mL 容量瓶,并用 2% HNO₃ 定容至刻度线,混匀备用。

2.3.2 样品前处理

称取样品 0.4000 g 于 100 mL 高脚烧杯中,加入 16 mL 硝酸:高氯酸(4:1, V:V),浸泡过夜。置于电热板上,在 180 °C 温度下进行消解。消解过程中溶液颜色逐渐变浅,调整温度至 190 °C,若变棕黑色,可适量补加混酸。期间可根据溶液消解情况,逐步升高温度,最高升至 230 °C,直至冒白烟至杯口,消化液呈无色透明或略带黄色,溶液体积约 1~2 mL,加适量水进行赶酸,赶至白烟冒到杯肚,加少量水后,取下冷却至室温。将消解液洗入 25 mL 比色管中,用水润洗烧杯 2~3 次,洗液合并于比色管中并定容至 25 mL 刻度。

2.3.3 样品测定

把 20 μg/L 铅或 2 μg/L 镉标准溶液与样品及基体改进剂同时放入原子吸收光度计自动进样器中,调节仪器最佳状态自动测定,用仪器读取结果计算样品中该元素的含量。

2.3.4 仪器工作条件的选择

表 1 仪器工作条件
Table 1 Parameters of instrument

仪器条件	Pb	Cd
灯电流(mA)	10	8
波长(nm)	283.3	228.8
狭缝(nm)	0.7	0.7
样品体积(μL)	15	15
标准系列最高点(ng/mL)	20	2

2.4 基体改进剂的选择

基体改进剂的选择具体见表 2。

表 2 基体改进剂
Table 2 Matrix modifier

基体改进剂	浓度
磷酸二氢铵+硝酸镁	1%+0.1%
氯化钯+硝酸镁	0.5%+0.1%

3 结果与讨论

3.1 基体改进剂的选择及用量

石墨炉原子吸收法测定铅和镉采用的基体改进剂常见的有磷酸二氢铵、氯化钯、酒石酸、抗坏血酸、钨+钯+酒石酸等。基体改进剂引入石墨炉并提高灰化温度,使基体成分形成易挥发化合物,在灰化时除去大部分基体,避免了分析元素共挥发损失,达到减少和消除基体化学干扰和背景吸收影响^[6-15]。

选取茶叶标准物质(GBW10016), 做 6 组平行样品, 经相同前处理后, 分别试验不加基体改进剂和加基体改进剂(磷酸二氢铵+硝酸镁), 在相同仪器条件和升温程序下, 测定铅含量, 结果见表 3。

将这 6 份平行样测定镉含量, 分别试验不加基体改进剂、加基体改进剂(磷酸二氢铵+硝酸镁), 在相同仪器条件和升温程序下测定结果见表 4。

分析表 3 和表 4 结果显示, 在相同仪器条件和升温程序下, 加入基体改进剂可以明显提高回收率, 测定结果更准确。

选用氯化钡、磷酸二氢铵、硝酸镁作为基体改进剂, 每次进样时基体改进剂用量均为 5 μL 。通过对比不同灰化温度、原子化温度下待测原子吸收曲线吸收峰与背景吸收曲线吸收峰的分离情况, 从而确定最优条件。

3.2 茶叶样品中铅的测定时石墨炉升温程序条件优化

3.2.1 灰化温度的优化

以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂, 保证其他条件不变, 灰化温度设计的优化方案与结果见图 1。由图 1 可知, 灰化温度在 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 待测元素吸光度达到最大, 且背景吸光度最小。

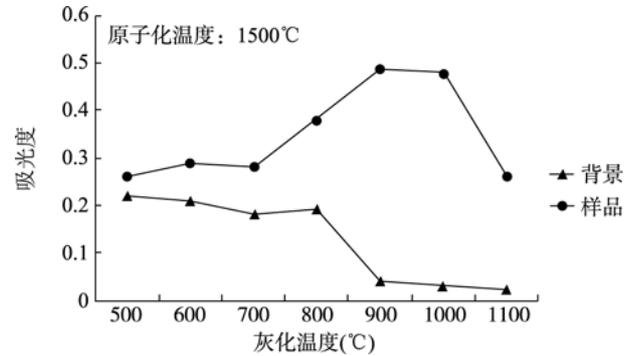


图 1 灰化温度设计的优化

Fig. 1 Optimization of ashing temperature

3.2.2 原子化温度的优化

以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂, 保证其他条件不变, 原子化温度设计的优化方案与结果见图 2 及图 3。由图 2 和图 3 可知, 原子化温度在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 待测元素吸光度达到最大, 背景吸光度最小, 峰型最佳。

3.2.3 以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂测定铅的石墨炉优化条件

茶叶中的铅测定以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂时, 石墨炉升温程序优化后条件如表 5 所示。

表 3 不加基体改进剂和加基体改进剂测铅的结果(n=6)
Table 3 Results of Pb content in the sample with and without matrix modifier (n=6)

茶叶标准物质序号	不加基体改进剂回收率(%)	不加基体改进剂 RSD(%)	加入基体改进剂回收率(%)	加基体改进剂 RSD(%)
1	18.4	7.31	69.9	2.32
2	9.80	6.30	37.5	4.82
3	4.95	6.34	53.6	3.51
4	5.20	5.12	67.9	4.07
5	25.8	5.62	70.1	4.48
6	15.6	6.14	68.2	3.59

表 4 不加基体改进剂和加基体改进剂测定镉的结果(n=6)
Table 4 Results of Cd content in the sample with and without matrix modifier (n=6)

茶叶标准物质序号	标准含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)		RSD(%)	
		无基改剂	加基改剂	无基改剂	加基改剂
1	62 \pm 4	60.7	87.5	6.61	4.28
2	62 \pm 4	55.1	90.3	5.38	4.87
3	62 \pm 4	54.2	92.9	7.66	4.65
4	62 \pm 4	65.1	90.0	6.25	4.33
5	62 \pm 4	60.4	89.5	7.15	3.64
6	62 \pm 4	56.7	93.4	5.26	4.25

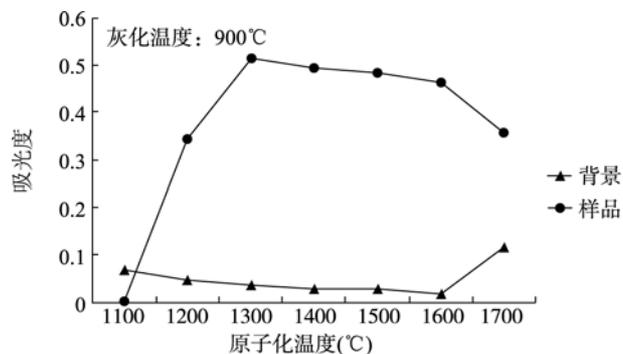


图 2 原子化温度设计的优化

Fig. 2 Optimization of atomization temperature

表 5 以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂的石墨炉优化条件
Table 5 Optimized parameters of graphite furnace temperature program with ammonium dihydrogen phosphate and magnesium nitrate as matrix modifier

步骤	温度/°C	时间/s	保持时间/s	载气流量/(L/min)
干燥温度	150	30	10	0.2
灰化温度	900	20	50	0.2
原子化温度	1400	3	0	Off
除残温度	2500	3	0	0.2

3.2.4 基体改进剂的对比

选用氯化铯+硝酸镁作为基体改进剂,按照以上用磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂时优化步骤对仪器升温程序进行优化,结果如图 4、图 5 所示。从图 4 和图 5 可以看出,优化后的样品背景降低。

根据以上分析,确定茶叶中的铅测定以氯化铯+硝酸镁作为基体改进剂时,石墨炉升温程序优化后条件如表 6 所示。对比 2 种基体改进剂在升温程序优化后,样品出峰结果和峰型对比如图 6 所示。由图 6 可知,氯化铯+硝酸镁作为基体改进剂时,原子化温度更高,出峰时不易出现拖尾,峰型更好。

分别用 2 种基体改进剂及各自的优化方案,磷酸二氢铵+硝酸镁为 A 基改剂,氯化铯+硝酸镁为 B 基改剂,测定茶叶标准物质(GBW10016)中的铅,测得结果如表 7 所示,即用氯化铯测定的回收率比磷酸二氢铵更稳定,精密度更好。

3.2.5 茶叶样品中测定铅含量优化后方法

用石墨炉测定茶叶中的铅时,选用氯化铯+硝酸镁作为基体改进剂,用量为 5 μL ,灰化温度为 900 $^{\circ}\text{C}$,原子化温度 2000 $^{\circ}\text{C}$ 。

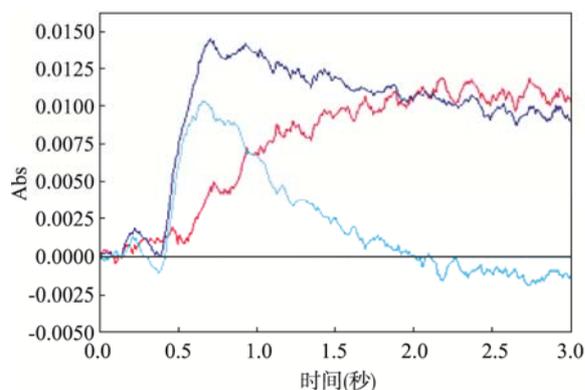
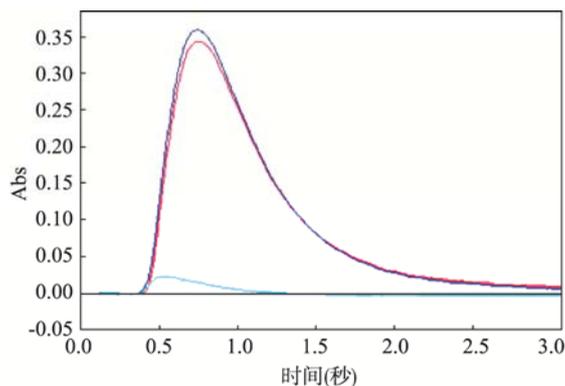
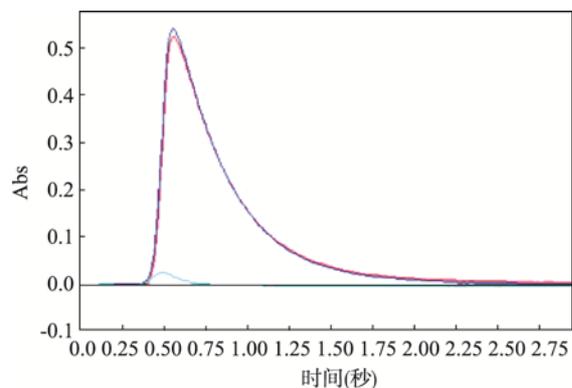
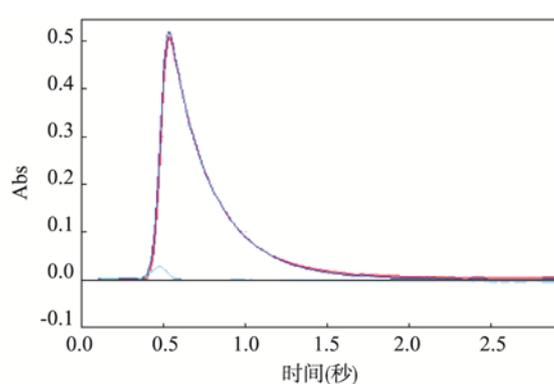
A. 原子化温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ 出峰情况B. 原子化温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ 出峰情况C. 原子化温度 1300 $^{\circ}\text{C}$ 出峰情况D. 原子化温度 1400 $^{\circ}\text{C}$ 出峰情况

图 3 各原子化温度下吸收峰出峰情况

Fig. 3 Absorption peaks under different atomization temperatures

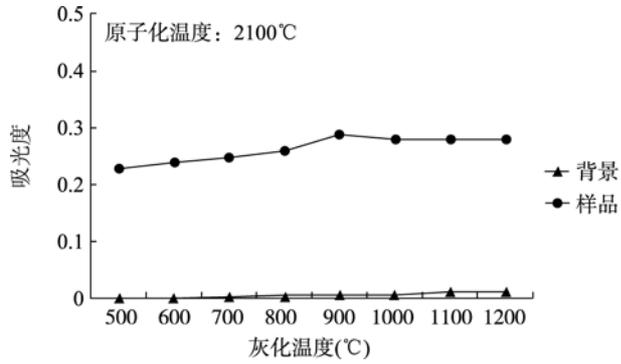


图 4 灰化温度设计的优化

Fig. 4 Optimization of ashing temperature

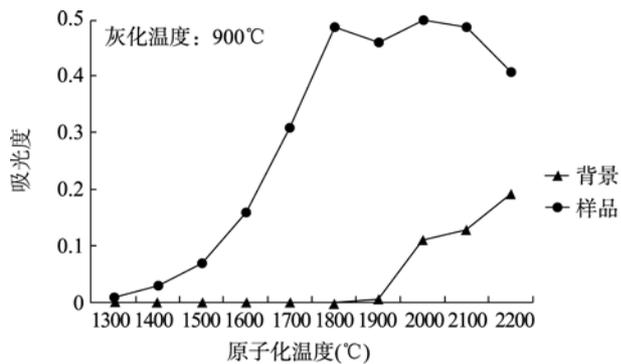


图 5 原子化温度设计的优化

Fig. 5 Optimization of atomization temperature

表 7 选用 2 种基体改进剂测定茶叶标准物质的结果 (n=6)
Table 7 Results of Pd content in GBW10016 with 2 kinds of matrix modifiers (n=6)

茶叶标准物质序号	回收率(%)		RSD(%)	
	A 基改进剂	B 基改进剂	A 基改进剂	B 基改进剂
1	70.0	61.3	5.81	3.45
2	37.3	54.0	6.52	4.26
3	53.3	50.6	7.91	3.62
4	68.0	62.0	8.61	3.14
5	70.5	62.8	7.12	4.12
6	68.4	60.8	6.48	3.85

3.3 石墨炉升温程序测定茶叶样品中镉的条件优化

3.3.1 灰化温度的优化

以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂, 保证其他条件不变, 灰化温度设计的优化方案与结果见图 7。由图 7 可知, 灰化温度在 700 °C 时, 待测元素吸光度达到最大, 且背景吸光度相对较小。

3.3.2 原子化温度的优化

以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂, 保证其他条件不变, 原子化温度设计的优化方案与结果见图 8。由图 8 可知, 原子化温度在 1100 °C 时, 待测元素吸光度达到最大, 背景吸光度相对较小。

表 6 以氯化钯+硝酸镁作为基体改进剂的石墨炉优化条件

Table 6 Optimized parameters of graphite furnace temperature program with palladium chloride and magnesium nitrate as matrix modifier

步骤	温度/°C	时间/s	保持时间/s	载气流量/(L/min)
干燥温度	300	30	10	0.2
灰化温度	900	20	50	0.2
原子化温度	2000	3	0	Off
除残温度	2500	3	0	0.2

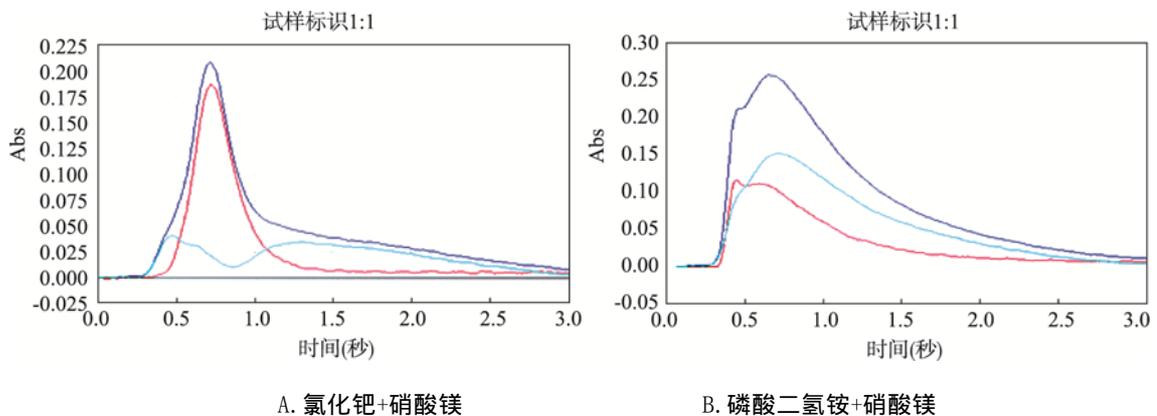


图 6 2 种基体改进剂的出峰情况

Fig. 6 Absorption peaks with two kinds of matrix modifiers

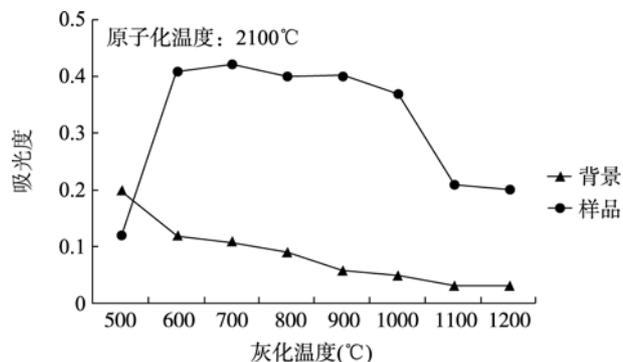


图7 灰化温度设计的优化

Fig. 7 Optimization of ashing temperature

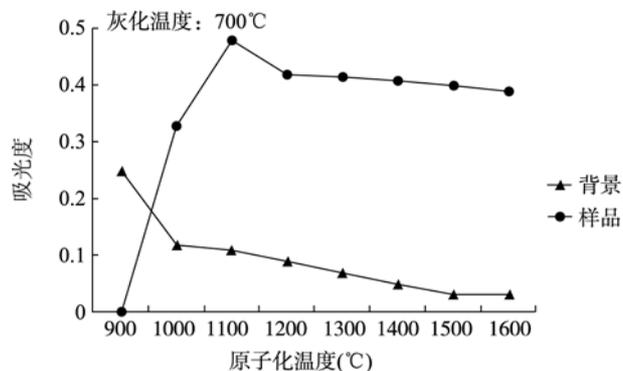


图8 原子化温度设计的优化

Fig. 8 Optimization of atomization temperature

3.3.3 优化后的茶叶样品中镉测定仪器条件

茶叶中镉的测定以磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂时,石墨炉升温程序优化后条件如表8所示。

表8 石墨炉优化后条件

Table 8 Optimized parameters of graphite furnace temperature program

步骤	温度/°C	时间/s	保持时间/s	载气流量/(L/min)
干燥温度	150	30	10	0.2
灰化温度	700	20	50	0.2
原子化温度	1100	3	0	Off
除残温度	2500	3	0	0.2

3.3.4 茶叶样品中测定镉含量优化后方法

用石墨炉测定茶叶中的镉时,选用磷酸二氢铵+硝酸镁作为基体改进剂,用量为5 μL,灰化温度为700 °C,原子化温度1100 °C。

4 结论

用磷酸二氢铵和氯化钾作为基体改进剂测定样品中的铅含量时,扣除样品中的背景干扰效果较好,且最终结果均优于不加基体改进剂。两者相比较而言,用氯化钾测

铅结果回收率更稳定。用磷酸二氢铵和硝酸镁混合基体改进剂测定茶叶样品中镉含量,经过优化后的石墨炉升温程序,回收率在87.5%~93.4%之间。

铅回收率均未达到80%,分析其原因如下:(1)前处理影响。本研究前处理方式为湿法消解,优点是可以批量处理,所需时间短,对实验室设备要求低;缺点是污染大,损失控制相对较难。可采用微波消解进行前处理,效果更佳。(2)实验硬件及其他因素。本研究未对实验用水、定容体积、元素标准溶液和石墨炉所用耗材等因素进行详细分析,这些因素对回收率也存在一定影响。

参考文献

- 徐小艳, 孙远明, 苏文焯, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法连续测定水果和蔬菜中铅铬镉[J]. 食品科学, 2009, 10(30): 206-208.
Xu XY, Sun XM, Su WZ, et al. Continuous determination of lead, chromium and cadmium in fruit and vegetable by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Sci, 2009, 10(30): 206-208.
- GB 2762-2012 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012 National food safety standard Contamination in food [S].
- NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S].
NY 659-2003 The limit of chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride in tea [S].
- GB 5009.12-2010 食品中铅的测定[S].
GB 5009.12-2010 National food safety standard Determination of lead in foods [S].
- GB 5009.15-2014 食品中镉的测定[S].
GB 5009.15-2014 National food safety standard Determination of cadmium in foods [S].
- 胡小玲, 张瑰, 刘志峰. 石墨炉原子吸收法直接测定食盐中铅的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(4): 428-429.
Hu XL, Zhang G, Liu ZF. Determination of lead in salt by GFAAS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2004, 14(4): 428-429.
- 秦樊鑫, 张明时, 胡继伟, 等. 氯化钾作基体改进剂 GFAAS 法测定中药材中微量铅的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2123-2126.
Qin FX, Zhang MS, Hu JW, et al. Determination of trace lead in Chinese medicinal materials by GFAAS with PdCl₂ as a matrix modifier [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2007, 27(10): 2123-2126.
- 许亚夫, 肖汉跃. 两种基体改进剂对山药中铅元素的测定比较[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1670-1673.
Xu YF, Xiao HX. Comparison of determination of lead in *Dioscorea opposita* by two Matrix modifiers [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(3): 1670-1673.
- 肖开提, 阿布力孜, 沙尼亚·托乎提, 阿布力孜·伊米提, 等. GF-AAS 法测定处理污水灌溉土壤中铅最佳基体改进剂的选择及其应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1410-1422.
Shawket A, Saniya T, Tohti AY, Abliz Y, et al. Selection of matrix modifier for GF-AAS determination of trace lead in soil watered with waste water and its application [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2008, 28(6): 1410-1422.

- [10] 王畅, 田泽涵. 石墨炉原子吸收光谱法测定全血中铅含量前处理的改进[J]. 职业与健康, 2012, 28(21): 2612-2613, 2615.
Wang C, Tian ZH. Determination of lead in whole blood of sample pre-treatment improvement by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Occup Health, 2012, 28(21): 2612-2613, 2615.
- [11] 马旭, 丁永生, 庞艳华, 等. 石墨炉原子吸收加基体改进剂测定海水中镉[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 343-346.
Ma X, Ding YS, Pang YH, *et al.* Determination of cadmium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry with matrix modifier [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 33(3): 343-346.
- [12] 韦义拢, 欧松. 石墨炉原子吸收法测定尿中镉的基体改进剂优化[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(6): 1611-1612.
Wei YL, Ou S. Optimization of the determination for cadmium in urine by the graphite furnace atomic absorption method [J]. China J Health Inspect, 2013, 23(6): 1611-1612.
- [13] 陶健, 蒋炜丽, 王晖, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅含量的方法学研究[J]. 中国食品学报, 2010, 10(6): 208-212.
Tao J, Jiang WL, Wang H, *et al.* Study on the determination method of lead in tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry. [J]. Chin Food J, 2010, 10(6): 208-212.
- [14] Araujo, GCL, Nogueira ARA, Nogueira JA. Single vessel procedure for acid-vapour partial digestion in a focused microwave: Fe, an, Co determination in biological samples by ETAAS [J]. Analyst, 2000, 125(10): 1861-1864.
- [15] Rahman L, Cris WT, Bryce DW, *et al.* Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry [J]. Talanta, 2000, 52(5): 833-843.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



凌程江, 学士, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: jasonling@harrens.com



贾彦博, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。

E-mail: 82998580@qq.com