

ICP-MS 法测定茶叶中铅、铬、镉、砷、铜等重金属元素

陈红梅, 张 滨⁺

(长沙环境保护职业技术学院环境科学系 长沙 410004)

摘要: 本文采用微波消解方法处理茶叶样品后,用 ICP-MS 法测定茶叶中铅、铬、镉、砷、铜等重金属元素的含量。通过优化 ICP-MS 仪器测定条件,用内标克服仪器信号漂移及样品基体效应的影响,建立了 ICP-MS 法同时测定茶叶中多种元素。测定茶叶标准物质 GBW 10016 表明,各元素结果与标准值一致。该法可以同时测定茶叶中多种重金属元素,且简便快速,精密度和准确度都较好。

关键词: 茶叶;ICP-MS;重金属;微波消解

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 150.2520

Determination of Lead, Chromium, Cadmium, Arsenic, Copper and other heavy metals in tea by ICP-MS

Chen Hongmei, Zhang Bin

(Department of Environment Science, Changsha Environment Protection Vocation Technique College, Changsha 410004, China)

Abstract: In this paper, microwave digestion approach to tea samples, with the tea leaves by ICP-MS determination of lead, chromium, cadmium, arsenic, copper and other Heavy metal content. By optimizing the conditions for ICP-MS instrument measured using an internal standard to overcome the instrument drift and sample matrix effects, the establishment of the ICP-MS method for simultaneous determination of many elements in tea. Determination of tea reference material GBW 10016 showed that all elements of the same results with standard values. The method can also measure a variety of Heavy metal in tea, and simple and fast, precision and accuracy are better.

Key words: tea; ICP-MS; heavy metals; microwave digestion

1 引言

茶叶富含有的多酚类物质,生物碱和多种微量元素,是世界公认的天然健康饮品。但茶叶中重金属,尤其是铅、镉、砷、铬等重金属对人体会产生毒害。国家强制性标准 GB2762-2005《食品

中污染物限量》对茶叶中铅含量提出了限量要求,不得超过 5 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》中规定铬不得超过 5 mg/kg、镉不得超过 1 mg/kg、砷不得超过 2 mg/kg。目前测定茶叶中微量金属元素的方法主要采用化学法、分光光度法和原子吸收法,这些方法操作繁琐,试剂消耗量大。本文

⁺ 通讯作者

针对茶叶的特点,采用微波消解法处理样品,采用 ICP-MS 测定茶叶消化液中的多种元素。

微波消解采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系,样品消化完全,待测溶液中含有的硝酸介质对 ICP-MS 法的测定干扰少。实验进行了消解条件、仪器工作参数和分析条件的优化;进行了精密度和回收率试验,测定各元素的精密度 RSD 为 1.0% ~ 9.8%,各元素的回收率 90% ~ 110%;各元素工作曲线的相关系数为 0.999 5 ~ 0.999 9。

2 材料与方法

2.1 主要仪器

美国 Thermo 公司 xseries 2 型电感耦合等离

子体质谱仪;美国 CEM 的微波消解装置。

2.2 主要试剂

硝酸为优级纯,所用的水为二次蒸馏水。

各元素标准储备液为国家标准溶液 (1.0 mg/mL);1% 硝酸介质,临用前用 1% 硝酸逐级稀释,所用酸均为优级纯。制备混合标准系列如表 1 所示。

2.3 仪器工作条件

仪器设定参数如下:RF 功率为 1 300 W,冷却气流量为 13 L/min,雾化气流速为 0.92 mL/min,辅助气流速为 0.70 mL/min,进样速度为 0.80 mL/min,采样深度为 7 mm,雾化器为 Barbinton 型,采样锥类型为镍锥。

表 1 混合标准溶液中各元素浓度

Table 1 Concentration of each element in mixed standard solution

元素	STD0/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	STD1/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	STD2/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	STD3/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	STD4/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	STD5/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Pb	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0
Cd	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0
Cr	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0
As	0.0	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0
Cu	0.0	5.0	10.0	50.0	100.0	500.0

内标溶液(Sc、Ge、In、Bi): $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 样品处理

本试验所用的茶叶样品用旋风磨磨碎,过 1 mm 筛,混匀后备用。

称取 0.5 g 茶叶样品于聚四氟乙烯内管中,加 5 mL 硝酸和 0.5 mL 过氧化氢,放置 1 ~ 2 h 后,置微波消解装置中消解,消解程序如表 2 所示。取出后加热赶酸余约 1 mL,冷却,用水将溶液转移至 50 mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀,供 ICP-MS 测定^[14]。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	升温时间/min	控制温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/min
1	5	110	8
2	4	180	15
3	/	冷却	30

3 结果与讨论

3.1 仪器工作参数的选择

使用调谐液调整仪器各项指针,使仪器灵敏度、RSD (%)、氧化物 (%)、双电荷 (%)、峰形以及分辨率等各项指针达到更高精确值,选出如 2.3 所述的仪器工作条件。

3.2 元素分析物质量、内标物的选择

通过试验比较,被测元素分析物质量、内标物的选择,如表 3 所示。

3.3 方法的线性关系与检出限

被测元素铅、铬、镉、砷浓度在 0 ~ 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内和铜浓度在 0 ~ 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内,工作曲线的相关系数分别为 0.999 5、0.999 7、0.999 9、0.999 5 和 0.999 9,线性关系良好。在测定条件

下,用1% HNO₃空白溶液连续测定11次,计算其结果的标准偏差,各元素的检出限如表4所示。方法检出限=3 SD;定量检测限=10 SD。

表3 推荐的分析物质量、内标物

Table 3 The quality and internal standard substance of recommended analyte

元素	分析物质量	内标物
Pb	208	Bi
Cr	52	Sc
As	75	Ge
Cd	111	In
Cu	63	Ge

表4 各元素的检出限和定量限

Table 4 The MDL and LOD of each element

编号	Cr/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Cu/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	As/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Pb/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
1	0.771	1.918	0.217	0.058	7.892
2	0.747	1.927	0.088	0.028	7.894
3	0.772	2.009	0.139	0.051	7.926
4	0.745	1.946	-0.135	0.049	8.021
5	0.812	1.945	0.152	0.055	8.040
6	0.751	2.027	0.042	0.047	8.014
7	0.816	1.885	-0.198	0.039	8.027
8	0.805	1.966	0.094	0.046	8.049
9	0.848	2.024	-0.117	0.045	8.073
10	0.811	2.018	0.104	0.055	8.091
11	0.834	2.068	0.087	0.034	7.897
平均值	0.792	1.976	0.043	0.046	7.993
SD	0.036	0.058	0.133	0.010	0.076
检出限	0.11	0.18	0.40	0.03	0.23
检测限	0.36	0.58	1.33	0.10	0.76

微波消解采用HNO₃-H₂O₂体系,样品消化完全,待测溶液中含有的硝酸介质对ICP-MS法的测定干扰少,实验进行了消解条件、仪器工作参数、分析条件的优化;进行了精密度和回收率试验,测定各元素的精密度RSD为1.0%~9.8%,各元素的回收率90%~110%;各元素工作曲线的相关系数为0.9995~0.9999。相比之下,我们选择微波消解法来测定,实验数据会精确。

3.4 样品前处理方法的选择

对于干灰化法、湿消化法、微波消解法等几种前处理方法进行比较,干灰化法虽然避免了高浓度酸引入、试剂杂质的干扰,但在除样品水分和灰化过程中,会造成部分元素的损失,所耗时间长;湿消化法多使用氧化性混合强酸,需用高氯酸才能消解彻底,试剂用量大、空白值高;微波消解法^[2]是加5 mL硝酸和0.5 mL过氧化氢,置于微波消解装置中消解约30 min,就能彻底破坏有机物,试剂用量少,简单,所测元素无损失,回收率高。采用HNO₃-H₂O₂体系消解样品,耗用酸的量较少(5 mL),同时,HNO₃介质对于测试体系的酸效应影响也较小。

3.5 方法的精密度及回收率实验

对同一样品平行称取9份,按上述样品处理方法和测定条件下,分别进行测定,其相对标准偏差(RSD)在10%以内。添加5种被测元素标准溶液,回收率在91%~108%之间。结果如表5所示。

选取茶叶标准物质GBW 10016进行检测^[5-8],对其检测结果与标准值进行比较,结果如表6所示,测量值均在标准值范围内。

表5 各元素精密度及回收率

Table 5 RSD and recovery rate of each element

元素	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	RSD/%	加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	回收量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	回收率/%
Pb	1.80	1.1	1.0	0.91	91
Cr	0.463	1.9	0.5	0.46	92
Cd	0.051	4.9	0.05	0.048	96
As	0.143	9.8	0.1	0.108	108
Cu	17.95	2.3	5	4.87	97

表6 标准值与测定值比较

Table 6 The comparison of standard value and measured value

元素	茶叶(GBW10016)	
	标准值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	测量值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Pb	1.5 ± 0.2	1.45
Cr	0.45 ± 0.10	0.46
Cd	62 ± 4	63
As	0.09 ± 0.01	0.085
Cu	18.6 ± 0.7	18.1

4 结 论

本文建立了微波消解茶叶样品, ICP-MS 测定茶叶中多种重金属元素的方法。在优化实验条件后, 五种元素的方法检出限在 0.1 ~ 1.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。加标回收率为 91% ~ 108%, 并测定出茶叶标准物质(GBW10016)中的重金属元素含量与标称值相符。该方法采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系微波消化茶叶, 消解快速, 污染损失少。ICP-MS 可同时测定茶叶中多种重金属元素。该方法具有多元素同时测定, 操作简便快速, 灵敏度高, 准确度好等优点, 适合广泛推广。

参考文献

- [1] 侯冬岩, 回瑞华, 李红, 等. 普洱茶中有害元素的 ICP-MS 法分析[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 425-427.
HOU D Y, HUI R H, LI H, et al. Tea harmful elements by ICP-MS analysis [J]. Food Science, 2007, 28(7): 425-427.
- [2] 杨振宇, 唐建民. 开放式微波消化-ICP-MS 法快速

测定食品中多种微量元素[J]. 光谱实验室, 2005, 22(2): 322-328.

YANG ZH Y, TANG J M. Open microwave digestion-ICP-MS method for rapid determination of trace elements in food [J]. Spectroscopy Laboratory, 2005, 22(2): 322-328.

- [3] 孙玉岭, 刘景振. 微波溶样在元素检测方面的应用研究[J]. 中国公共卫生, 2002(2): 109-110.

SUN Y L, LIU J ZH. Microwave digestion element detection in applied research [J]. China Public Health, 2002(2): 109-110.

- [4] 陈明生, 王玉萍. 微波溶样 ICP-MS 测定海产品中十六种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1999(4): 90-92.

CHEN M SH, WANG Y P. Microwave digestion ICP-MS determination of seafood in the sixteen kinds of elements [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1999(4): 90-92.

- [5] GB/T 5009.57-1996 茶叶卫生标准的分析方法[S].

GB/T 5009.57-1996 Tea health standard analytical methods[S].

- [6] GB/T23776-2009 茶叶感官评审方法[S].

GB/T23776-2009 Tea sensory evaluation methods [S].

- [7] GB/T 22290-2008 茶叶中稀土元素的测定: 电感耦合等离子体质谱法[S].

GB/T 22290-2008 Determination of rare earth elements in tea by inductively coupled plasma mass spectrometry[S].

- [8] NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量农业行业标准[S].

NY 659-2003 Tea, chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride limit agricultural industry standards[S].

作者简介

张滨,男,博士,副教授,研究方向为:食品营养与
分析检测。

E-mail: xhzhangbin@163.com

Zhang bin, male, Ph. D. , associate professor of Changsha Environment Protection Vocation Technique College, and his research interest is food nutrition and analysis.