

混合基体改进剂-石墨炉原子吸收光谱法测定速溶茶中的铅镉铬

叶佩琳^{1,2}, 胡银凤², 朱宏斌¹, 姚射月¹, 岳鹏翔^{1,2*}

(1. 福建省饮料用植物提取加工企业重点实验室(大闽食品(漳州)有限公司), 漳州 363000;

2. 福建省茶叶精深加工产业技术公共服务平台, 漳州 363000)

摘要: **目的** 以微波消解为前处理方式, 建立一种石墨炉原子吸收光谱法测定速溶茶中微量重金属铅、铬、镉的实验方法。**方法** 采用高压密闭微波消解仪对速溶茶进行消解, 加入硝酸铵、硝酸钼等基体改进剂消除样品干扰, 并优化仪器条件进行石墨炉原子法测定。**结果** 测定速溶茶中铅、铬、镉的最佳基体改进剂分别为硝酸铵-硝酸钼混合基体改进剂、硝酸钼基体改进剂、硝酸铵-硝酸钼混合基体改进剂。在最佳实验条件下, 铅、铬、镉的线性范围分别为 0~80 µg/L、0~40 µg/L、0~2 µg/L, 检出限分别为 0.3681 µg/L、0.1268 µg/L、0.0076 µg/L, 铅、镉、铬的标准曲线相关系数分别为 0.9990、0.9978 和 0.9992, 回收率均在 98.64%~101.9%之间, 样品测定相对标准偏差均小于 5%。**结论** 该方法简便、快速、准确, 可作为速溶茶中铅、镉、铬快捷、可靠的检测方法。

关键词: 基体改进剂; 石墨炉原子吸收; 速溶茶; 铅; 镉; 铬

Detection of lead, cadmium and chromium in instant tea by mixed matrix modifier-graphite furnace atomic absorption spectrometry

YE Pei-Lin^{1,2}, HU Yin-Feng², ZHU Hong-Bin¹, YAO She-Yue¹, YUE Peng-Xiang^{1,2*}

(1. Fujian Provincial Key Laboratory for Extracting & Processing Technology of Edible Plant (Damin Foodstuff (Zhangzhou) Co., Ltd.), Zhangzhou 363000, China; 2. Fujian Provincial Industrial Technology Public Service Platform of Tea Comprehensive Processing, Zhangzhou 363000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of heavy metal lead, chromium and cadmium in instant tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) with microwave digestion. **Methods** Solid instant tea powder was slaked in high pressure sealed microwave digestion instrument, with adding ammonium nitrate, nitric acid matrix modifier for eliminating the sample disturbance. Instrument conditions were optimized for graphite furnace atomic spectrometry. **Results** The optimal matrix modifiers for the determination of lead, chromium, cadmium in instant tea were ammonium nitrate and palladium nitrate mixed matrix modifier, palladium nitrate as matrix modifier, ammonium nitrate and palladium nitrate mixed matrix modifier, respectively. Under the optimum experimental conditions, the linear ranges of lead, chromium and cadmium were 0~80 µg/L, 0~40 µg/L, and 0~2 µg/L and their detection limits were 0.3681 µg/L, 0.1268 µg/L, and 0.0076 µg/L. The correlation coefficients of lead, cadmium and chromium standard curve were

基金项目: 福建省茶叶精深加工产业技术公共服务平台项目

Fund: Supported by the Project of Fujian Provincial Industrial Technology Public Service Platform of Tea Comprehensive Processing

*通讯作者: 岳鹏翔, 教授, 主要研究方向为茶叶深加工技术与开发。E-mail: y31y31@qq.com

*Corresponding author: YUE Peng-Xiang, Professor, Damin Foodstuff (Zhangzhou) Co., Ltd., Lantian District, Zhangzhou 363000, China. E-mail: y31y31@qq.com

0.9990, 0.9978 and 0.9992, respectively. The recoveries rate were between 98.64%~101.9% and the relative standard deviation was less than 5%. **Conclusion** This method is simple, rapid and accurate, which can be used as a fast and reliable method for the determination of the lead, cadmium and chromium in instant tea.

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

1 引言

速溶茶是一种能快速溶解于水中的固体茶饮料,是以成品茶、半成品茶、茶叶副产品或鲜叶为原料,通过提取、过滤、浓缩、干燥等工艺过程,加工成的一种易溶于水而无茶渣的颗粒状、粉状或小片状的新型饮料,具有冲饮携带方便的优点。作为原料的茶叶本身含有非常丰富的微量元素,但是由于生长环境、加工等多方面因素的影响,致使加工后的速溶茶粉中可能有微量重金属铅、铬、镉的存在。铅、铬、镉是积累性毒物,可通过食物链不断积累传递使人体产生多种疾病,对人体生命健康带来极大危害。

目前针对固态速溶茶中铅铬镉的检测方法较为鲜有,多数参照国家检验标准《食品中铅的测定》^[1]、《食品中铬的测定》^[2]、《食品中镉的测定》^[3]等方法进行测定。要测定速溶茶中的重金属元素首先要解决速溶茶基体干扰问题,但国家标准适用范围较广,所以需要对部分实验条件进行优化。本试验采用微波消解作为样品前处理方式,加入基体改进剂消除原子化信号干扰,配合石墨炉原子吸收法测定固态速溶茶粉中铅、铬、镉,该方法灵敏度高,精密度和准确度好,有较高的回收率。

2 材料与方法

2.1 仪器与设备

ICE3500 型原子吸收光谱仪(配石墨炉及自动进样器,赛默飞世尔科技公司); AR1140 型电子分析天平(0.0001g, 美国奥豪斯公司); 明澈-D 24UV 纯水/超纯水系统(美国密理博公司); MDS-型 8 多通量密闭微波化学工作站(上海新仪仪器有限公司); EH20A Plus 型可调式电加热板(莱伯泰科有限公司); Omega 石墨管(赛默飞世尔科技公司); 铅、镉、铬空心阴极灯(德国贺利氏公司)。

2.2 试剂及材料

硝酸(优级纯, 默克化工技术(上海)有限公司);

30%过氧化氢(优级纯, 西陇化工股份有限公司)。

铅、铬、镉标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 用 1%硝酸将 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液稀释成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的储备液, 标准储备液应用前再分别用 1%硝酸将标准储备液逐级稀释成 80 $\mu\text{g/L}$ 铅、40 $\mu\text{g/L}$ 铬、2 $\mu\text{g/L}$ 镉工作液)。

基体改进剂分别为硝酸钡溶液(称取 1 g 硝酸钡, 用 2%硝酸溶解, 并稀释定容至 100 mL, 置于棕色瓶中保存); 硝酸铵-硝酸钡混合溶液(称取 1.0 g 硝酸铵和 0.1 g 硝酸钡, 用 2%硝酸溶解, 用水稀释定容至 100 mL, 置于棕色瓶中保存)。

茶叶标准物质(GBW10052, 地球物理地球化学勘察研究所 IGGE)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品消解

准确称取 0.4 g 固态速溶茶粉样品于微波消解罐中, 加入 8 mL 硝酸及 2 mL 过氧化氢, 盖好消解罐内盖, 套上消解罐外罐及罐架, 旋紧, 加入微波消解仪中(消解程序详见表 1)。消解完毕后, 待消解仪显示温度降到室温后, 取出消解罐, 置于可调式电加热板上加热赶走剩余硝酸直至消解液剩下 1 mL 左右(不能将消解液蒸干), 取出冷却至室温后, 将罐内剩余消解液用超纯水转移至 25 mL 容量瓶中, 用少量超纯水冲洗消解罐内壁 3 次以上, 合并洗液, 定容, 摇匀待测。同时做试样空白。

表 1 微波消解程序
Table 1 The procedure of microwave digestion

阶段	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	功率/W
1	90	3	500
2	120	3	500
3	150	4	500
4	180	5	500
5	200	15	500

2.3.2 仪器工作条件

原子吸收光谱仪工作条件见表 2, 基体改进剂为共进方式进样, 铅、镉元素检测选用硝酸铵-硝酸钡混合溶液($V_{\text{硝酸铵}}:V_{\text{硝酸钡}}=10:1$)作为基体改进剂, 铬元素检测选用 1%硝酸钡溶液作为基体改进剂, 样液进样量为 20 μL , 基体改进剂进样量为 5 μL ^[1-3]。

3 结果与分析

3.1 标准曲线

分别将配制好的铅、铬、镉元素标准工作液放入自动进样器中, 每个系列溶液各 20 μL 注入石墨炉中, 由仪器自动稀释得到质量浓度分别为 0、8、16、32、48、64 $\mu\text{g/L}$ 铅标准系列; 0、8、16、24、32、40 $\mu\text{g/L}$ 铬标准系列; 0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 $\mu\text{g/L}$ 镉标准系列, 同时分别加入 5 μL 基体改进剂, 采用表 2 中的石墨炉升温程序, 上机分析, 分别测得各浓度的吸光度值。以吸光度值(A)为纵坐标, 浓度(C)为横坐标做标准曲线, 求得线性回归方程。具体回归方程及线性拟合可见图 1。

3.2 灰化温度和原子化温度的选择

灰化温度和原子化温度是石墨炉升温程序中较重要的参数。灰化的目的是使基体灰化, 要选择能去除试样中基体与其他组分而被测元素不损失的情况下, 尽可能高的温度, 采用阶梯升温方式; 原子化是在特定的温度下将样品溶液中的待测元素转化为自由原子的过程, 原子化温度的选择可达到原子吸收最大吸光值的最低温度^[6]。适当提高灰化温度可以减小或者消除背景峰, 适当提高原子化温度可以使峰型变得对称。

在仪器设置自动灰化原子化程序中选择并确定最佳灰化温度和最佳原子化温度。通过实验结果我们可以从中确定铅、铬、镉四种背景扣除方式分别对应的最佳灰化温度及原子化温度(表 3)。

3.3 基体改进剂的选择

基体改进剂主要是用来提高灰化温度, 减少样品基体的存在, 使基体形成易挥发的化合物在原子化之前驱除, 从而避免待测元素共挥发或降低元素的挥发性, 以防止灰化过程中的损失, 提高灵敏度, 同时获得更好的稳定性和重现性, 消除双峰现象, 或是用来抑制电离干扰、作为元素的释放剂。测定样品溶液中的铅、铬、镉时, 往往由于样本中含有其他成分而对实验结果造成干扰, 致使测定信号不稳定, 选择一种合适的基体改进剂来提高灰化温度, 消除背景干扰, 是获得良好测定准确度和精密度的重要因素^[7]。

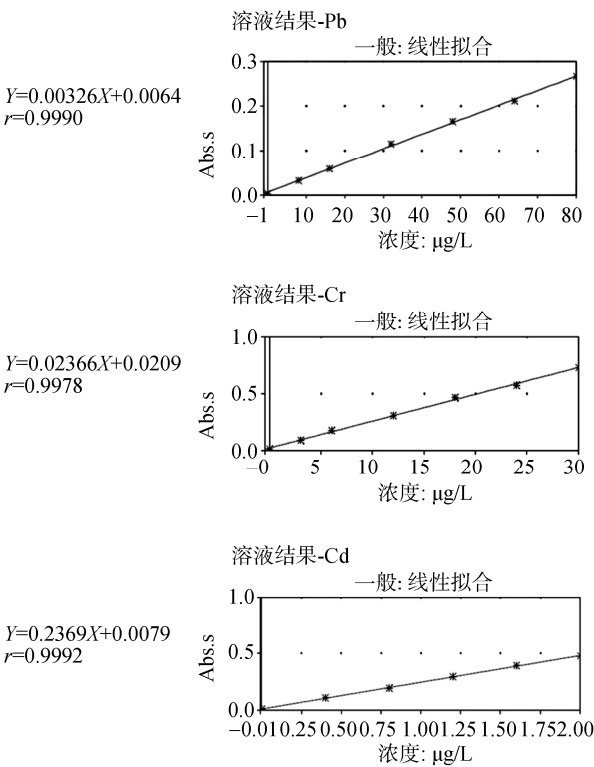


图 1 铅、镉、铬线性回归方程
Fig. 1 Lead, cadmium and chromium linear regression equation

表 2 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件
Table 2 Graphite furnace atomic absorption spectrometer working conditions

元素	波长(nm)	狭缝(nm)	灯电流(mA)	背景校正	升温程序		
					干燥温度(°C)/时间(s)	灰化温度(°C)/时间(s)	原子化温度(°C)/时间(s)
铅	283.3	0.5	10	塞曼	100/40	1200/25	1400/4
铬	357.9	0.5	10	塞曼	100/40	1600/20	2600/5
镉	228.8	0.5	8	塞曼	100/30	700/25	1600/3

本试验分别选用了硝酸铵-硝酸钡($V_{\text{硝酸铵}}:V_{\text{硝酸钡}}=10:1$)、1%抗坏血酸、硝酸铵-硝酸钡-硝酸镁($V_{\text{硝酸铵}}:V_{\text{硝酸钡}}:V_{\text{硝酸镁}}=10:1:1$)^[8]及不加基体改进剂作为铅的基体改进剂; 1%硝酸钡^[9]、0.1%硝酸镁^[10]、1%抗坏血酸及不加基体改进剂作为铬的基体改进剂; 硝酸铵-硝酸钡($V_{\text{硝酸铵}}:V_{\text{硝酸钡}}=10:1$)、硝酸钡-硝酸镁($V_{\text{硝酸钡}}:V_{\text{硝酸镁}}=10:1$)、硝酸钡-磷酸二氢铵($V_{\text{硝酸钡}}:V_{\text{磷酸二氢铵}}=1:20$)及不加基体改进剂作为镉的基体改进剂进行试验研究^[11-15]。

设定基体改进剂的体积为 5 μL , 对铅、铬、镉的标准溶液分别设定最佳灰化原子化温度进行测定。从表 4 可以看出, 基体改进剂的添加可以有效防止元素

的挥发损失。综合各方面因素, 结果以硝酸铵-硝酸钡作为铅基体改进剂、硝酸钡作为铬基体改进剂、硝酸铵-硝酸钡作为镉基体改进剂时效果最佳。

3.4 检出限

在设定的条件下, 对试剂空白进行连续 11 次测定, 以 3 倍标准偏差除以标准曲线斜率确定各元素的检出限。仪器测定结果显示铅、铬、镉的标准偏差分别是 0.0004、0.0010、0.0006, 可得出该方法铅的检出限为 0.3681 $\mu\text{g/L}$, 铬的检出限为 0.1268 $\mu\text{g/L}$, 镉的检出限为 0.0076 $\mu\text{g/L}$ 。标准曲线及检出限详见表 5。

表 3 四种背景消除方式最佳灰化、原子化温度
Table 3 The best ashing and atomization temperature of 4 background elimination ways

元素	基体改进剂	最佳灰化温度($^{\circ}\text{C}$)	最佳原子化温度($^{\circ}\text{C}$)
铅	硝酸铵-硝酸钡	1200	1400
	硝酸铵-硝酸钡-硝酸镁	1100	1400
	抗坏血酸	400	900
	无基体改进剂	800	1200
铬	硝酸钡	1600	2600
	硝酸镁	800	2600
	抗坏血酸	1400	2750
	无基体改进剂	1200	2750
镉	硝酸铵-硝酸钡	700	1600
	硝酸钡-硝酸镁	700	1600
	硝酸钡-磷酸二氢铵	400	1700
	无基体改进剂	500	1200

表 4 不同基体改进剂对吸光度的影响
Table 4 Effect of different matrix modifier on absorbance

元素	背景消除方式	校准后信号	背景	信号/背景
铅	硝酸铵-硝酸钡	0.2892	0.0328	8.8171
	抗坏血酸	0.3833	0.2527	1.5168
	硝酸铵-硝酸钡-硝酸镁	0.3350	0.0411	8.1509
	无基改试剂	0.2004	0.0764	2.6230
铬	硝酸钡	0.6595	-0.0185	-35.6486
	硝酸镁	0.6475	0.0071	91.1972
	抗坏血酸	0.6542	-0.0074	-88.4054
	无基改试剂	0.6560	-0.0167	-39.2814
镉	硝酸铵-硝酸钡	0.4752	0.1497	3.1743
	硝酸钡-硝酸镁	0.2261	0.1366	1.6552
	硝酸钡-磷酸二氢铵	0.2430	0.6780	0.3584
	无基改试剂	0.2492	0.1776	1.4032

注: 三种元素进样量都为 20 μL 。

表 5 铅、铬、镉元素的标准曲线、线性范围和相关系数及检出限
Table 5 Standard curves, the linear range, the correlation coefficient and the detection limit of lead, chromium and cadmium

元素	回归方程	线性范围(μg/L)	相关系数(r)	检出限(μg/L)
Pb	$Y=0.00326X+0.0064$	0~80	0.9990	0.3681
Cr	$Y=0.02366X+0.0209$	0~40	0.9978	0.1268
Cd	$Y=0.2369X+0.0079$	0~2	0.9992	0.0076

3.5 方法的精密度

称取绿茶粉、红茶粉、乌龙茶粉样品, 按 2.3 方法平行测定 6 次, 计算其标准偏差(RSD)。从表 6 可见, 6 份样品中, 铅、镉、铬 3 种元素测定的 RSD 均小于 5%, 表明该方法的精密度良好^[4]。

表 6 样品测定结果
Table 6 The results of the sample

样品	元素	测定平均值(mg/kg)	RSD(%)
绿茶粉	Pb	0.73	4.1
	Cr	0.68	0.8
	Cd	0.04	3.3
红茶粉	Pb	0.78	1.8
	Cr	0.63	0.8
	Cd	0.04	1.9
乌龙茶粉	Pb	0.70	2.3
	Cr	0.66	1.1
	Cd	0.04	1.9

3.6 方法的准确度

在固态速溶茶粉样品中加入一定量的标准物质进行测定, 将其测定结果扣除样品的测定值, 以计算回收率。准确称取样品, 分别加入已知含量的铅、铬、镉元素的标准溶液, 按 2.3 方法进行加标回收实验。从表 7 实验结果中可见该方法检测固态速溶茶粉样品的回收率在 98.64%~101.9% 之间, 说明该方法的回收率良好, 能够满足实际检测的需求^[5]。

表 7 样品加标回收检测结果
Table 7 Spiked recovery test results

样品	元素	本底值(mg/kg)	加标量(μg)	测定值(mg/Kg)	回收率(%)
绿茶粉	Pb	0.73	0.50	1.80	101.7
	Cr	0.68	0.20	1.28	100.0
	Cd	0.04	0.01	0.073	98.64
红茶粉	Pb	0.78	0.50	1.94	101.8
	Cr	0.63	0.20	1.18	101.7
	Cd	0.04	0.01	0.061	99.44
乌龙茶粉	Pb	0.70	0.50	2.08	101.9
	Cr	0.66	0.20	1.23	100.8
	Cd	0.04	0.01	0.06	101.5

4 结 论

本文采用微波消解作为前处理技术, 使用硝酸铵-硝酸钡、硝酸钡、硝酸铵-硝酸钡分别作为基体改进试剂进行石墨炉原子吸收光谱法检测固态速溶茶粉中的铅、铬、镉, 能够有效消除速溶茶粉中基体的干扰, 操作简便快捷, 分析结果准确可靠, 完全能够满足速溶茶中微量铅、铬、镉含量的检测要求。

参考文献

[1] GB 5009.12-2010 食品安全国家标准食品中铅的测定[S].
GB 5009.12-2010 National food safety standard determination of lead in foods [S].
[2] GB/T 5009.123-2003 食品中铬的测定[S].
GB/T 5009.123-2003 Determination of chromium in foods [S].
[3] GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S].
GB/T 5009.15-2003 Determination of cadmium in foods [S].
[4] 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.
- [5] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. GB/T 27404-2008 The laboratory quality control standard-Food physical and chemical testing [S].
- [6] 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.
- [7] 周娅, 杨定清, 谢永红, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定金银花中铅镉的研究[J]. 中国测试, 2009, 35(10): 88–90.
- Zhou Y, Yang DQ, Xie YH, *et al.* Study on the determination of lead and cadmium in honeysuckle by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chin Test, 2009, 35 (10): 88–90.
- [8] 张美琴, 吴光红, 杨洪生. 基体改进剂在石墨炉原子吸收光谱法测定水产品铅含量中的应用[J]. 江苏农业科学, 2007, (5): 232–234.
- Zhang MQ, Wu GH, Yang HS, *et al.* The matrix modifier in the graphite furnace atomic absorption spectrometry method for the determination of lead content in aquatic products [J]. Jiangsu Agric Sci, 2007, (5): 232–234.
- [9] 马玲, 晋玉霞. 石墨炉原子吸收测定植物样品中痕量铬的基体改进剂的研究[J]. 塔里木农垦大学学报, 1997, 9(2): 11–14.
- Ma L, Jin YX. Study on the graphite furnace atomic absorption spectrometry with matrix modifier for determination of trace chromium in plant samples [J]. J Tarim Land Rec Univ, 1997, 9 (2): 11–14.
- [10] 王雯妮. 石墨炉原子吸收法测定山核桃中铅铬镉[J]. 浙江冶金, 2011, (1): 35–36.
- Wang WN. Determination of lead, chromium and cadmium in pecan in graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Zhejiang Metal, 2011, (1): 35–36.
- [11] Filgueiras AV, Capelo JL, Lavilla I, *et al.* Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2000, 53(2): 433–411.
- [12] Araujo GCL, Nogueira ARA, Nogueira JA. Single vessel procedure for acid-vapour partial digestion in a focused microwave: Fe and Co determination in biological samples by ETAAS [J]. Analyst, 2000, 125(10): 1861–1864.
- [13] Rodushkin IL, Ruth T, Hunhtasaari A. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques [J]. Anal Chim Acta, 1999, 378(1/2/3): 191–200.
- [14] Rahman L, Crns 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.
- [15] 向艳, 薛金花, 马会会. 基体改进剂石墨炉原子吸收测定发铜的研究[J]. 分析测试, 2010, 39(10): 1590–1593.
- Xiang Y, Xue JH, Ma HH. Determination of cadmium in hair by graphite furnace atomic absorption spectrometry with matrix modifier [J]. Anal Test, 2010, 39 (10): 1590–1593.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



叶佩琳, 本科, 检验员, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: belongypl@163.com

岳鹏翔, 博士, 教授, 主要研究方向为茶叶深加工技术与开发。

E-mail: y31y31@qq.com