

茶叶中铅含量的测定

张雯*, 胡文

(国家煤化工产品质量监督检验中心(安徽), 淮南 232001)

摘要: **目的** 建立高效、准确的茶叶中铅含量测定方法。**方法** 采用干法灰化、湿法消解和微波消解 3 种方法处理茶叶样品, 并使用石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-OES)分别对茶叶样品中铅含量进行检测, 并对各检测方法进行比较分析。**结果** 在铅含量的检测区间内, ICP-OES 法的最低检出限比石墨炉法高 20 多倍。使用石墨炉法检测, 3 种消解方法的加标回收率顺序为: 微波消解法 > 湿法消解 > 干法灰化。**结论** 微波消解-石墨炉法高效、准确、可靠, 可用于茶叶中铅含量进行检测。

关键词: 茶叶; 铅含量; 检出限; 加标回收率

Determination of lead content in tea

ZHANG Wen*, HU Wen

(National Center of Coal Chemical Products Quality Supervision & Inspection (Anhui), Huainan 232001, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a method for determination of lead content in tea. **Methods** The tea samples were treated by three methods of dry incineration, wet digestion and microwave digestion, and the lead contents were detected by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). **Results** In the detection of lead content in the interval, the lowest detection of the ICP-OES was over 20 times higher than that of GFAAS. In the detection of lead content by GFAAS, the recovery rates in ascending order of three methods were as follows: microwave digestion, wet digestion and dry incineration. **Conclusion** The method of microwave digestion-GFAAS is efficient, accurate and reliable, which can be used for the determination of lead contents in tea.

KEY WORDS: tea; lead content; limit of detection; spiked recovery rate

1 引言

随着茶业的兴起与茶文化的传播, 我国茶业发展面临巨大的机遇与挑战, 茶叶重金属含量超标已经严重威胁到我国茶业的发展, 其中最主要是铅超标^[1-4]。我国对茶中铅含量的检测与限制先后发布了相关的标准和规定, 如 GB 2762-2012 等对茶叶中铅含量做出了不大于 5 mg/kg 的规定, 检测标准也不断调整^[5-9]。

2017 年 10 月, 新标准 GB 5009.12-2017 实施, 铅含量的检测方法有了较大的调整: 前处理方法中, 删除了 GB 5009.12-2010 中沿用多年的干法灰化消解, 增加了微波消解, 保留了湿法消解; SN/T 2056-2008《进出口茶叶中铅、砷、镉、铜、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》于 2017 年 6 月废止, 被 GB 5009.268-2016 替代, 铅含量的检测部分删除了电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,

*通讯作者: 张雯, 工程师, 主要研究方向为食品类产品质量检验及标准化技术。E-mail: 531777116@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Wen, Engineer, National Center of Coal Chemical Products Quality Supervision & Inspection (Anhui), Huainan 232001, China. E-mail: 531777116@qq.com

ICP-OES)法^[8-11]。

本文采用石墨炉原子吸收法和 ICP-OES 法分别对 3 种消解方法(干法灰化、湿法消解和微波消解)消化处理后的茶叶样品中铅含量检测, 并比较分析, 以期建立一种高效、准确的茶叶中铅含量测定方法。

2 材料与方法

2.1 实验样品

样品为市售绿茶: 霍山黄芽(茶叶 A)、铁观音(茶叶 B)和黄山毛峰(茶叶 C), 购自本市凤台县红府超市。分别使用干法灰化、湿法消解和微波消解进行消化处理, 前 2 种方法加标量(以 Pb 计)为 3.0 μg, 微波法加标量(以 Pb 计)为 0.5 μg。

2.2 仪器与试剂

ZEEnit700P 型火焰-石墨炉原子吸收光谱仪(德国耶拿公司); ICAP 6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国赛默飞公司)。

硝酸(优级纯, 欧盟 ANPEL Laboratory Technologies Inc 公司); 铅单元素溶液标准物质(GBW08619, 中国计量科学研究院, 浓度(以 Pb 计)1000 μg/mL, 载液为 5%硝酸溶液)。

2.3 实验方法

2.3.1 石墨炉法

载气为高纯氩气, 燃气乙炔流量为 50 mL/min, 助燃气空气流量为 100 mL/min, 背景校正采用塞曼磁场效应, 积分模式使用峰高, 经系统调试和优化后, 最佳实验条件为: 波长 283.3 nm, 狭缝: 0.5 nm, 灯电流 2 mA。

石墨管类型为涂层管, 样品进样量 20 μL。石墨炉升温曲线为: 干燥温度 110 ℃, 持续 20 s; 灰化温度 900 ℃, 持续 15 s; 原子化温度 1700 ℃, 持续 4 s; 除残温度: 1950 ℃, 持续 1 s。配制铅含量为 20 ng/mL 的铅标准使用液, 由自动进样系统按程序设置的条件自动稀释。

2.3.2 ICP-OES 法

使用高纯氩气作为载气, 蠕动泵冲洗泵速 100 r/min, 分析泵速 50 r/min, 稳定时间 5 s, 雾化器气体流量为 0.7 L/min, 样品冲洗时间 30 s, 等离子检测采用垂直模式。

2.3.3 检出限与加标回收率^[12-15]

仪器的检出限以 D 计, 单位 μg/mL, 是通过对空白溶液的质量浓度值 20 次重复测定, 按(式 1)计算所得:

$$D = 3 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{式 1})$$

式中, n —测定次数;

x_i —空白溶液单次测定值, μg/L;

$\bar{x}$ —空白溶液测定平均值, μg/L;

D —仪器的检出限, μg/L。

加标回收率以 A 计, 按(式 2)计算:

$$A = \frac{(\rho - \rho_0)V}{m} \times 100\% \quad (\text{式 2})$$

式中, m —加入待测元素标准溶液的质量, μg;

A —加标回收率, %;

V —定容后容量瓶体积, mL;

ρ —加标后样品的质量浓度, μg/mL;

ρ_0 —加标前样品的质量浓度, μg/mL。

3 结果与分析

3.1 石墨炉法

使用石墨炉法对标准溶液进行检测, 得到铅含量在 0~10.0 μg/L 范围内的标准曲线(图 1)线性相关系数 $r^2=0.99957$, 对空白溶液的检测结果如图 2 所示。根据(式 1)计算得出, 使用石墨炉法测定茶叶中铅含量的最低检出限 $D=0.095 \mu\text{g/L}$ 。

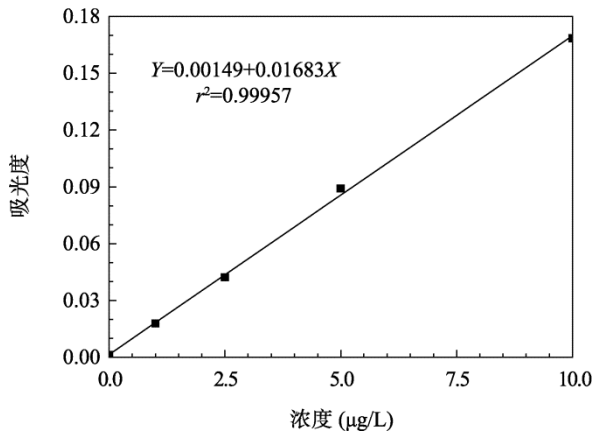


图 1 标准溶液线性曲线(石墨炉法)

Fig. 1 Linear curve of standard solution (graphite furnace method)

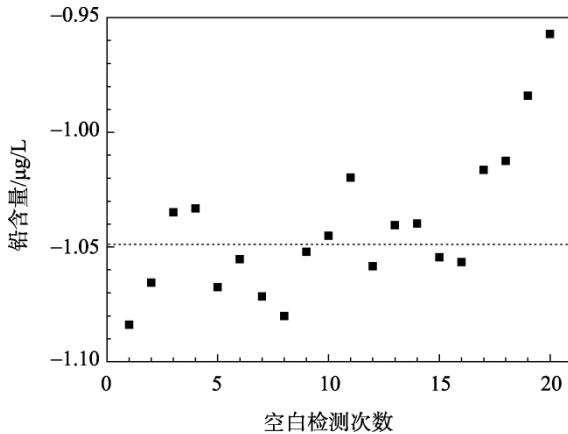


图 2 检出限实验结果(石墨炉法)

Fig. 2 Test results of minimum detection limit (graphite furnace method)

当样品质量为 0.5 g, 定容体积 10 mL 时, 仪器检出限为 0.0019 mg/kg, 标准 GB5009.12-2017 方法定量限的 1/20; 实际定容体积 100 mL, 干法和湿法消解样品质量为 1.5 g 左右, 检出限为 0.0063 mg/kg, 微波法消解样品质量为 0.5 g 左右, 检出限为 0.019 mg/kg。

使用石墨炉法对茶叶样品中铅含量检测结果如表 1 所示。

根据表 1 中结果, 使用石墨炉法测得 3 种茶叶样品的铅含量在 1~2 mg/kg 范围内, 3 种消解方法的加标回收率均在 90%~115% 区间内, 数据均准确可靠。使用干法灰化的

加标回收率为 90%~115%, 标准方差在 0.010~0.013 mg/kg 范围内; 湿法消解的加标回收率为 94%~115%, 标准方差在 0.006~0.008 mg/kg 范围内; 而使用微波法消解, 回收率在 98%~103% 区间内, 标准方差在 0.005~0.006 mg/kg 范围内, 且检测结果比干法消解高 16%~25%。可见, 虽然不同消解方法均可得到准确的检测结果, 但方法的不同会导致样品消解结果的不同, 进而对检测结果产生很大影响。湿法消解和干法消解的准确性和平行实验误差相差不大, 微波消解具有明显的优势。

表 1 茶叶中铅含量检测结果(石墨炉法)
Table 1 Test results of lead content in tea (graphite furnace method)

消解方法	样品	样品质量 (m, g)	消化液铅浓度* (c_1-c_0)($\mu\text{g/L}$)	铅含量 X (mg/kg)	标准方差 S (mg/kg)	报告值** (mg/kg)	回收率 (%)
干法灰化	茶叶 A	1.5975	2.094	1.3106	0.0097	1.31	111.8
		1.5713	2.088	1.3288		1.33	92.5
		1.5787	2.093	1.3256		1.33	108.1
		1.5286	2.089	1.3665		1.37	112.6
	茶叶 B	1.5048	2.083	1.3842	0.0127	1.38	93.1
		1.5321	2.083	1.3596		1.36	93.1
		1.5205	1.804	1.1866		1.19	91.2
		1.5108	1.804	1.1941	0.0129	1.19	90.2
	茶叶 C	1.5129	1.820	1.2033		1.18	114.7
		1.5059	2.323	1.5428		1.54	115.0
		1.4917	2.317	1.5533	0.0056	1.55	94.3
		1.5032	2.322	1.5446		1.54	110.2
湿法消解	茶叶 A	1.4625	2.461	1.6830	0.0083	1.68	116.7
		1.4485	2.455	1.6949		1.69	95.3
		1.4651	2.460	1.6789		1.68	111.3
		1.5246	1.931	1.2667		1.27	95.4
	茶叶 B	1.5077	1.931	1.2808	0.0081	1.28	94.8
		1.5114	1.936	1.2807		1.28	110.1
		0.4444	0.736	1.6568		1.66	102.7
		0.4417	0.736	1.6663	0.0048	1.67	98.2
	茶叶 C	0.4453	0.736	1.6532		1.65	102.8
		0.4936	0.855	1.7323		1.73	101.5
		0.4903	0.855	1.7438	0.0060	1.74	98.6
		0.4930	0.855	1.7279		1.73	103.7
微波消解	茶叶 A	0.4539	0.624	1.3750		1.38	100.5
		0.4495	0.624	1.3882	0.0066	1.39	99.0
		0.4520	0.624	1.3809		1.38	103.1
	茶叶 B						

注: *消化液铅浓度为茶叶样品消化液稀释 10 倍测得; **检测结果依据 GB/T 8170-2008 进行修约^[16], 按 GB 5009.12 要求^[8,9], 保留 3 位有效数字。

这是由于在实验过程中, 湿法消解则需 4~6 h, 干法灰化需耗时 8 h 以上, 样品在这 2 种消解过程中长时间暴露在空气中, 受环境等影响较大; 而微波消解法消解过程仅需 1 h 左右, 不仅时间短, 还在全密闭环境中受热均匀、消解彻底。此外, 微波消解法在样品和试剂消耗量等方面还具有明显优势。

3.2 ICP-OES 法

通过 ICP-OES 法检测, 得到铅含量在 0~2.0 μg/mL 范围内的标准曲线(图 3), 线性相关系数 $r^2=0.99991$ 。对空白溶液进行 20 次检测, 结果如图 4 所示。根据(式 1) 计算得出, 使用 ICP-OES 法测定铅含量的最低检出限 $D=2.23\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

实验中消化液定容体积 100 mL, 干法和湿法消解样品质量为 1.5 g 左右, 仪器检出限为 0.149 mg/kg, 为标准 SN/T 2056-2008 检出限的三分之一; 微波法消解样品质量为 0.5 g 左右, 检出限为 0.446 mg/kg, 略低于与标准检出限。

使用 ICP-OES 法对茶叶样品中铅含量检测结果如表 2 所示。

根据表 2 中结果, 使用 ICP-OES 法测得 3 种茶叶样品的铅含量在 0.7~1.9 mg/kg 区间内, 干法灰化的加标回收率在 85%~93%之间, 标准方差为 0.1 mg/kg 左右; 湿法消解的加标回收率为 90%~113%, 标准方差在 0.06~0.09 mg/kg 之间, 比干法略低; 而使用微波法消解, 回收率只有 80%, 标准方差仅为 0.02~0.03 mg/kg, 结果的稳定性很好。这是由于 ICP-OES 的检测限较高, 同时微波消解的样品量和加标量均很小, 其值和检出限非常接近, 相对误差被放大。可见, 由于 ICP-OES 法的测量精度相对较低, 对铅含量较小的食品类样品(如茶叶)并不适用, 会导致较大的误差。

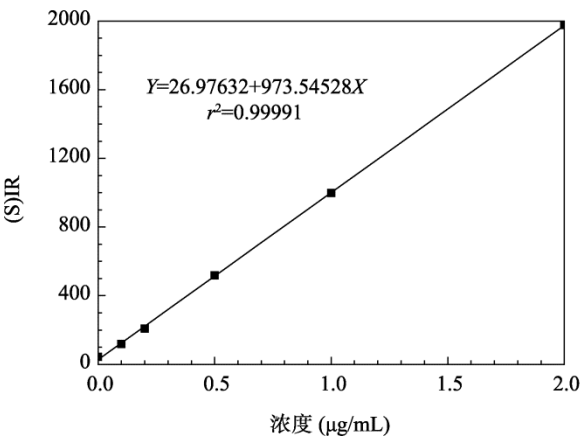


图 3 标准溶液线性曲线(ICP-OES)
Fig. 3 Linear curve of standard solution (ICP-OES)

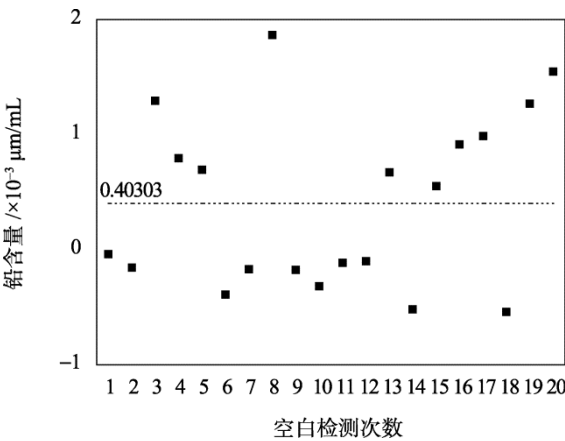


图 4 最低检出限实验结果(ICP-OES)
Fig. 4 Test results of minimum limit of detection (ICP-OES)

表 2 茶叶中铅含量检测结果(ICP-OES 法)
Table 2 Test results of lead content in tea (ICP-OES method)

消解方法	样品	样品质量 (m, g)	消化液铅浓度* (c_1-c_0)(μg/mL)	铅含量 X (mg/kg)	标准方差 S (mg/kg)	报告值 (mg/kg) ¹	回收率 (%)
干法灰化	茶叶 A	1.5742	0.016	0.9978	0.1009	1.00	90.7
		1.5713	0.017	1.0819		1.08	86.7
		1.5795	0.019	1.1987		1.20	87.2
		1.5147	0.020	1.3148		1.31	91.2
	茶叶 B	1.5048	0.021	1.3955	0.1160	1.40	90.0
		1.5238	0.024	1.5435		1.54	86.7
		1.5153	0.014	0.9084		0.91	85.7
		1.5108	0.011	0.7281		0.73	93.3
湿法消解	茶叶 C	1.5225	0.011	0.6996	0.1132	0.70	88.9
		1.5115	0.020	1.3351		1.34	111.4
	茶叶 A	1.4917	0.019	1.2737	0.0601	1.27	90.0
		1.5091	0.018	1.2148		1.21	91.2

续表 2

消解方法	样品	样品质量 (m, g)	消化液铅浓度* (c_1-c_0)($\mu\text{g/mL}$)	铅含量 X (mg/kg)	标准方差 S (mg/kg)	报告值 (mg/kg)	回收率 (%)
微波消解	茶叶 B	1.4502	0.027	1.8922	0.0882	1.89	109.3
		1.4485	0.025	1.7259		1.73	93.3
		1.4546	0.026	1.7583		1.76	91.5
	茶叶 C	1.5232	0.013	0.8380	0.0742	0.84	108.8
		1.5077	0.011	0.7296		0.73	90.0
		1.5246	0.013	0.8715		0.87	112.7
	茶叶 A	0.4451	0.007	1.6105	0.0323	1.61	80.0
		0.4417	0.007	1.5848		1.58	80.0
		0.4443	0.007	1.6490		1.65	80.0
		0.4921	0.009	1.8291		1.83	80.0
	茶叶 B	0.4903	0.009	1.8356	0.0175	1.84	80.0
		0.4930	0.009	1.8026		1.80	80.0
		0.4519	0.004	0.8492		0.85	80.0
	茶叶 C	0.4495	0.004	0.8899	0.0209	0.89	80.0
		0.4495	0.004	0.8610		0.86	80.0

注: *检测结果依据 GB/T 8170-2008 进行修约^[16], 参照 GB 5009.12-2017 的要求^[9], 当铅含量 < 1.00 mg/kg 时保留 2 位有效数字, 当铅含量 ≥ 1.00 mg/kg 时保留 3 位有效数字。

4 结 论

分别使用干法灰化、湿法消解和微波消解 3 种消解方法和石墨炉原子吸收法、ICP-OES 法 2 种检测方法分别对茶叶样品中铅含量进行检测, 结果表明:

(1)2 种检测方法在铅含量的检测区间内均具有很好的线性(线性相关系数 $r^2 > 0.9995$), 但 ICP-OES 法的最低检出限比石墨炉法高 20 多倍, 测量精度远不及石墨炉法。

(2)使用石墨炉法检测, 3 种消解方法的加标回收率按从大到小的顺序分别为: 微波消解法 > 湿法消解 > 干法灰化, 即使用微波消解-石墨炉法检测茶叶中铅含量精度和准确度均最高。

(3)ICP-OES 法的测量精度相对较低, 对铅含量较小的食品类样品(如茶叶)并不适用, 会导致较大的误差。

参考文献

[1] 陶健, 蒋伟丽, 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.* Methodology study on the determination of lead in tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2010,10(6): 208–212.
[2] 陈雪, 郝伟, 何咏, 等. 悬浮液进样-石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中的铅[J]. 昆明学院学报, 2016, 38(3): 58–61.

Chen X, Hao W, He Y, *et al.* Determination of Lead in tea samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry injection [J]. J Kunming Univ, 2016, 38(3): 58–61.
[3] 刘美秀. 茶叶产品中铅含量的抽样检测及分析[D]. 雅安: 四川农业大学, 2016.
Liu MX. Sampling inspection and analysis of lead content in tea products [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2016.
[4] 陈美珠, 张声灿, 陈惠琴, 等. 不同消解方法处理茶叶铅的结果比对[J]. 疾病监测与控制, 2017, 11(6): 51–52.
Chen MZ, Zhang SC, Chen HQ, *et al.* Comparison of the results of lead contents in tea treatment with different digestion methods [J]. J Dis Monit Control, 2017, 11(6): 51–52.
[5] GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012 National food safety standard-Limit of contaminants in food [S].
[6] NY/T 288-2013 绿色食品 茶叶[S].
NY/T 288-2013 Green Food-Tea [S].
[7] SN/T 3133-2012 进出口茶叶检验规程[S].
SN/T 3133-2012 Rules for inspection of tea for import and export [S].
[8] GB/T 5009.12-2010 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
GB/T 5009.12-2010 National food safety standard-Determination of lead in foods [S].
[9] GB/T 5009.12-2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
GB/T 5009.12-2017 National food safety standard-Determination of lead in foods [S].
[10] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].

- GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in food [S].
- [11] SN/T 2056-2008 进出口茶叶中铅、砷、镉、铜、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].
- SN/T 2056-2008 Determination of lead, arsenic, cadmium, copper, iron content in tea for import and export-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method [S].
- [12] GB/T 15337-2008 原子吸收光谱分析法通则[S].
- GB/T 15337-2008 General rules for atomic absorption spectrometric analysis [S].
- [13] GB/T 4470-1998 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析术语[S].
- GB/T 4470-1998 Analytical spectroscopic methods-Flame emission, atomic absorption and atomic fluorescence-Vocabulary [S].
- [14] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- Deng B. Principle, technology and application of atomic absorption spectrometry [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004.
- [15] 周彦飞. 食品检测分析结果的准确性分析[J]. 商品与质量, 2014, (1): 263-264.
- Zhou YF. Analysis of the accuracy the of food detection and analysis results [J]. Merch Qual, 2014, (1): 263-264.
- [16] GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定[S].
- GB/T 8170-2008 Rules of rounding off for numerical values & expression and judgment of limiting values [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介



张 雯, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品类产品质量检验及标准化技术。
E-mail: 531777116@qq.com

“食品中持久性有机污染物研究”专题征稿函

当前, 生态环境持续恶化问题已经引起国际社会的高度重视, 从全球范围内看, 环境污染问题的加剧, 给人类的身体健康带来了极大的威胁, 在此背景下, 各国政府针对环境污染对人类身体健康所带来的危害与影响问题加大了研究力度, 并以专门机构与部门的设置为进一步解决环境问题探寻出路。而持久性有机污染物(POPs)在农药中的运用, 使得农产品农药污染问题加剧, 并引起了社会的高度重视。

鉴于此, 本刊特组织“食品中持久性有机污染物研究”专题, 由湖北省疾病预防控制中心 闻胜 老师担任专题主编, 主要围绕持久性有机污染物的分析鉴定方法、化学与生物检测技术、迁移转化降解机制、累积机理和演化规律、生态毒理效应、生物标志物技术和风险评价方法、控制、消减与消除技术等或您认为本领域有意义的问题进行论述。本专题计划在 2018 年 5 月出版。

鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, 专题主编闻胜教授及主编吴永宁研究员特别邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 **2018 年 4 月 10 日** 前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部