

超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法与 测汞仪法测定茶叶中总汞含量的比较

李 琼, 林毅韵, 李 樑, 霍霖霖, 何 霜*

(广州检验检测认证集团有限公司, 国家加工食品质量检验中心(广东), 广州 510000)

摘 要: **目的** 比较超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和测汞仪法测定茶叶中总汞(Hg)的含量情况。**方法** 第一法采用超级微波进行消解, ICP-MS 检测, 外标法定量。第二法为测汞仪法, 无需消解前处理, 采用直接进样方式, 外标法定量。**结果** 在最优仪器条件下, 超级微波消解-ICP-MS法测定的 Hg 在 0~2 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数为 1.0000, 方法检出限为 1 µg/kg。方法成功用于 40 个茶叶样品(包括红茶、绿茶、白茶、黄茶、花茶、乌龙茶、袋泡茶、紧压茶和黑茶)中 Hg 的测定, 样品加标回收率在 95.5%~106.4%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均不超过 3.86%。测汞仪法测定 Hg 在 0~20 ng 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9997, 方法检出限为 0.05 µg/kg。测汞仪法同样用于 40 个茶叶中 Hg 的测定, 样品加标回收率在 93.2%~103.7%之间, RSD 不超过 6.65%。**结论** 两种测定方法简便快速、准确、灵敏度高, 均能为快速测定茶叶中总汞元素提供有效的分析方法。测汞仪法相对波动较大, 但是能满足检验检测需求。

关键词: 超级微波; 电感耦合等离子体质谱法; 测汞仪; 汞; 茶叶

Comparison of determination of total mercury content in tea by ultra microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry and mercury vapourmeter method

LI Qiong, LIN Yi-Yun, LI Liang, HUO Pei-Lin, HE Shuang*

(National Centre for Quality Inspection of Processed Food(Guangdong), Guangzhou Inspection and Certification Group Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

ABSTRACT: Objective To compare the determination of total mercury in tea by ultra microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) and mercury vapourmeter method. **Methods** In the first method, the sample was digested by ultra microwave, detected by ICP-MS and quantified by external standard method. The second method was mercury vapourmeter method, which did not need digestion pretreatment and injected the sample directly, with quantification by external standard method. **Results** Under optimal instrument conditions, Hg had good linear relationships in the range of 0~2 ng/mL by ultra microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry with the correlation coefficient was 1.0000, and the limit of detection was 1 µg/kg. This method was successfully applied to the determination of Hg in 40 tea samples (including black tea, green tea, white tea, yellow tea, flower tea, oolong tea, teabag, squeeze tea and dark tea), and the recoveries

*通讯作者: 何霜, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品检测技术研究。E-mail: scutheshuang@163.com

*Corresponding author: HE Shuang, Master, Senior Engineer, National Centre for Quality Inspection of Processed Food, Guangzhou Inspection and Certification Group Co., Ltd., Guangzhou 510000, China. E-mail: scutheshuang@163.com

were between 95.5%–106.4% with the relative standard deviations no more than 3.86%. Hg elements showed good linear relationships in the range of 0–20 ng by mercury vapourmeter method with the correlation coefficients was 0.9997, and the limit of detection was 0.05 $\mu\text{g/kg}$. This method was also used for the determination of Hg in the same 40 tea samples, and the recoveries were 93.2%–103.7% with RSD less than 6.65%. **Conclusion** This two methods are simple, rapid, accurate and sensitive, which can provide effective analytical methods for the rapid determination of total mercury in tea. Mercury vapourmete method fluctuates greatly, but it can meet the requirements of inspection and detection.

KEY WORDS: ultra microwave; inductively coupled plasma mass spectrometry; mercury vapourmeter; mercury; tea

1 引言

中国是产茶大国,拥有悠久的历史,国内茶叶产品种类甚多^[1],包括绿茶、红茶、乌龙茶、白茶、黄茶、黑茶等 6 大类。茶叶作为世界饮料之首,深受国人和世界各地的人们喜爱,是生活中不可或缺的重要食品。有关研究表明,适当的饮茶对人的身体有益,茶叶中含有多种对人体有益的物质,茶叶已成为现代人重要的保健饮品,同时只有遵循适时适度的饮茶原则,才能最大发挥饮茶的功效^[2,3]。由于茶树生长环境的土壤存在差异性,以及在生产加工过程中使用的食具、管道材质质量不同等因素,均可能出现重金属富集或污染等风险,严重影响了茶叶质量。汞是常见有毒重金属的一种,具有显著的生物毒性,在生物体内无法自行降解,可通过食物链进行富集,进而与蛋白质激酶等发生强烈的相互作用,使其失去活性,汞也可在人体的某些器官中累积,造成慢性中毒^[4],影响人的身体健康。近年来,食品相关监管部门已逐渐加大对茶叶中重金属元素的监督抽查与风险监测的力度,因此,监测茶叶中汞含量是十分必要的。

目前,汞元素的检测方法有很多种,也有一些文献报道^[5,6]。我国国家标准 GB 5009.17-2014《食品安全国家标准 食品中总汞和有机汞的测定》^[7]规定以原子荧光光谱分析法和冷原子吸收光谱法测定食品中的总汞,标准 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[8]中第一法采用电感耦合等离子体质谱法测汞元素。测定过程中采用普通微波进行消解,其消解耐受压力不高,有时会出现消解不彻底的现象。超级微波化学平台^[9,10]在消解过程中,采用对温度和压力的耐受性更高的反应釜,反应温度最高可达 280 $^{\circ}\text{C}$,压力可达 200 Bar,同等取样量情况下,能将样品消解的更加彻底。超级微波消解技术正逐渐应用于各个领域^[11-14],包括食品、化妆品等。

本研究采用超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)、测汞仪法测定茶叶的总汞含量,并对 2 种检测方法进行综合比较,旨在建立总汞含量的快速、准确的检测方法,并对茶叶中总汞含量进行监测分析。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Agilent 公司); Ultra Clave 超级微波化学平台(意大利 Milestone 公司); DMA-80 全自动测汞仪(意大利 Milestone 公司); A11 型粉碎机(德国 IKA 公司); Milli-Q 去离子水发生器(德国 Millipore 公司)。

Hg 标准溶液(浓度 1000 mg/L, 批号为 18A010-3, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)为实验室自制; 硝酸(BV-III级, 北京化学试剂研究所)。

40 个市售茶叶样品购买于实体超市和网络平台。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

由于 Hg 元素存在较强的记忆效应,为了避免仪器污染,实验中取 Hg 标准溶液 1000 mg/L,采用体积分数为 5% 的 HNO_3 逐级稀释为低质量浓度 0–2 ng/mL 标准系列。

2.2.2 样品前处理

超级微波-ICP MS 法样品前处理步骤:准确称取经粉碎混匀后的茶叶样品 0.5 g(精确至 0.0001 g)于石英管中,加入 8 mL 硝酸水溶液($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1.25$, V:V)。调节超级微波消解程序进行消解,消解液冷却至室温后用水定容至 25 mL,由 ICP-MS 测定。同时制备空白样品。

测汞仪法样品前处理步骤:准确称取经粉碎混匀后的茶叶样品 0.1 g(精确至 0.0001 g)于样品舟中,样品通过仪器自动送入热解炉中,经加热—干燥—高温氧化分解,分解产物进入催化管,经催化还原后的产物进入金汞齐化器,对 Hg 元素进行选择吸附,仪器对金汞齐化器进行迅速加热,使其吸附的汞释放出来,汞蒸气随载气通过吸收池,在 253.7 nm 处测定其峰高,得出汞含量。

加标样品处理:样品中加入适量浓度的汞标准溶液,混合均匀后,按照上述样品处理方法进行处理并测定。

2.2.3 仪器条件

超级微波化学平台程序升温参数:步骤 1, 温度

110 ℃, 升温 10 min; 步骤 2, 温度 200 ℃, 升温 15 min; 步骤 3, 温度 220 ℃, 升温 5 min; 步骤 4, 温度 220 ℃, 保持 10 min。

ICP-MS 仪器参数: 射频功率 1550 W, 同心圆雾化器, 测定模式为 He 模式, 采样深度 8.0 mm, 等离子体冷却气流速 15.0 L/min, 载气流速 1.0 L/min, 补偿气流速 0.7 L/min, 镍合金采样锥和截取锥, 测量元素积分时间 0.3 s, 积分次数 3 次。分析过程中, 为校正补偿样品的基体效应和信号漂移, 选择 185 Re 作为在线内标。

DMA-80 测汞仪程序升温参数: 升温 0~200 ℃, 爬升 10 s; 干燥温度 200 ℃, 保持 60 s; 分解温度 200~650 ℃, 分解时间 90 s; 齐化温度 650 ℃, 保持 90 s。

DMA-80 测汞仪仪器参数: 载气为氧气, 纯度为 99.95%以上, 载气流量为 200 mL/min, 压力为 0.4 Mbar。检测器为光电倍增管检测器; 检测波长 253.7 nm; 进样量 100 μ L。

3 结果与分析

3.1 工作曲线与检出限

在实验确定的最佳条件下, 采用 ICP-MS 测定系列质量浓度 0~2 ng/mL 的 Hg 标准溶液, 以其响应值对其质量浓度进行线性回归, 得到线性方程, 相关系数为 1.0000。将样品空白溶液重复测定 11 次, 计算样品空白值的标准偏差,

3 倍标准偏差所对应的浓度即为 Hg 的仪器检出限 (instrument limit of detection, ILOD), 结合前处理方法和稀释倍数, 计算得到方法检出限(method limit of detection, MLOD), 计算结果显示该方法检出限为 1 μ g/kg。采用测汞仪测定浓度 0~20 ng 的 Hg 标准溶液校正曲线, 相关系数为 0.9997。将样品空白溶液重复测定 11 次, 以 3 倍信噪比 (S/N)确定检出限, 根据样品的前处理过程, 测汞仪 Hg 的方法检出为 0.05 μ g/kg。

两种方法均表明在相应质量浓度范围内, Hg 的仪器响应与其质量浓度线性关系良好, 检出限较低, 表明两种方法灵敏度高, 均适用于痕量 Hg 元素的检测分析。

3.2 加标回收率和精密度

为验证分析方法的准确性和可靠性, 在优化实验条件下对 9 种茶叶样品分别添加适量浓度水平的 Hg 标准工作液, 按照超级微波-ICP-MS 方法进行前处理和检测, 平行测定 3 次, 计算回收率和精密度。不同茶叶中汞回收率在 95.5%~106.4%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)不超过 3.86%。采用测汞仪法同样对 9 种茶叶样品中总汞测定进行加标回收实验, 回收率在 93.2%~103.7%之间, 相对标准偏差不超过 6.65%。具体数据见表 1。

结果表明两种检测方法精密度较好, 测汞仪法因取样量比超级微波消解-ICP-MS 少, 测定的数据浮动性相对较大, 均可满足样品中总汞的测定要求。

表 1 茶叶加标回收率(n=3)
Table 1 Recoveries of tea sample (n=3)

方法	样品名称	样品测定值/(μ g/kg)			RSD/%	回收率/%
		样品平均值	加标量	加标测定平均值		
ICP-MS 法	红茶	6.96	10	17.6	1.2	106.4
	绿茶	1.13	5	6.09	2.32	99.2
	白茶	1.98	5	6.87	2.45	97.8
	黄茶	1.12	5	6.04	2.65	98.4
	花茶	0.32	5	5.15	3.56	96.6
	乌龙茶	0.81	5	5.98	3.21	103.4
	袋泡茶	10.4	20	29.5	3.86	95.5
	紧压茶	4.66	10	15.1	3.33	104.4
	黑茶	0.86	10	10.7	2.45	98.4
	红茶	2.23	10	12.6	6.65	103.7
	绿茶	1.09	5	6.05	4.54	99.2
	白茶	2.05	5	6.89	3.67	96.8
测汞仪法	黄茶	1.09	5	6.02	4.57	98.6
	花茶	0.31	5	5.43	3.9	102.4
	乌龙茶	2.34	10	12.4	2.34	100.6
	袋泡茶	3.18	20	23.1	4.16	99.6
	紧压茶	2.98	10	12.3	4.28	93.2
	黑茶	0.83	5	5.91	1.33	101.6

3.3 基准物质的方法验证

为了验证本实验方法的准确性和可靠性,采用两种检测方法测定基准物质绿茶(GBW10052)Hg 元素含量。标准物质的证书值和测定值见表 2,测试结果均在其标准值范围内,说明该方法的准确性和重现性均较好,可满足日常样品包括茶叶中 Hg 含量的测定要求。

3.4 实际样品的测定

为验证方法的实用性,采用两种不同方法对从市场购买的 40 个茶叶样品进行测定。样品类别包括红茶(8 个)、绿茶(7 个)、白茶(3 个)、黄茶(2 个)、花茶(4 个)、乌龙茶(5

个)、袋泡茶(4 个)、紧压茶(3 个)和黑茶(4 个),40 个茶叶含量范围分别为(以 ICP-MS 数据示例):红茶 1.64~7.29 μg/kg、绿茶 1.13~2.46 μg/kg、白茶 1.98~2.28 μg/kg、黄茶 1.12~1.56 μg/kg、花茶 0.32~0.34 μg/kg、乌龙茶 0.81~3.18 μg/kg、袋泡茶 0.31~14.3 μg/kg、紧压茶 2.26~4.62 μg/kg 和黑茶 0.86~2.52 μg/kg。表 3 为 40 个茶叶样品 Hg 含量的测定结果统计,显示两种检测方法数据无明显差异,根据农业标准 NY 659-2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》^[15]对茶叶中的汞制定的限量指标 0.3 mg/kg,结果发现,茶叶中汞的含量均低于限量指标值,污染指数低,基本满足国标要求。

表 2 绿茶标准物质的测定结果(n=3)
Table 2 Analytical results of standard material GBW10052(n=3)

名称	证书值/(μg/kg)	ICP-MS 法/(μg/kg)	RSD/%	测汞仪法/(μg/kg)	RSD/%
GBW 10052	8.1±1.5	8.16	3.72	8.24	6.67

表 3 茶样品中 Hg 含量(n=3, μg/kg)
Table 3 Hg content in tea samples(n=3, μg/kg)

样品名称	ICP-MS 法	测汞仪法	样品名称	ICP-MS 法	测汞仪法	样品名称	ICP-MS 法	测汞仪法
红茶 1	2.31	2.23	绿茶 15	1.78	1.82	乌龙茶 29	2.18	2.17
红茶 2	2.46	2.48	白茶 16	1.98	1.96	袋泡茶 30	5.56	5.61
红茶 3	3.25	3.31	白茶 17	2.01	2.05	袋泡茶 31	3.21	3.18
红茶 4	1.64	1.64	白茶 18	2.28	2.32	袋泡茶 32	0.31	0.28
红茶 5	5.35	5.46	黄茶 19	1.12	1.09	袋泡茶 33	14.3	14.1
红茶 6	4.98	5.05	黄茶 20	1.56	1.55	紧压茶 34	2.26	2.32
红茶 7	7.29	7.16	花茶 21	0.33	0.32	紧压茶 35	2.34	2.33
红茶 8	6.78	6.71	花茶 22	0.32	0.31	紧压茶 36	4.62	4.57
绿茶 9	2.29	2.25	花茶 23	0.32	0.34	黑茶 37	1.23	1.21
绿茶 10	1.26	1.22	花茶 24	0.34	0.33	黑茶 38	2.21	2.19
绿茶 11	1.13	1.09	乌龙茶 25	2.31	2.34	黑茶 39	2.52	2.45
绿茶 12	1.45	1.34	乌龙茶 26	0.81	0.83	黑茶 40	0.86	0.83
绿茶 13	2.46	2.34	乌龙茶 27	3.04	3.11			
绿茶 14	2.21	2.25	乌龙茶 28	3.18	3.12			

4 结 论

本研究比较了 ICP-MS 法和测汞仪法测定茶叶中总汞。两种方法在各自曲线范围内线性良好,检出限、精密度的回收率均能满足检测要求。ICP-MS 法处理过程中稀释倍数较高,检出限高于测汞仪,由于茶叶中汞限量指标为 0.3 mg/kg,茶叶中总汞含量一般为 0.010 mg/kg 以下,ICP-MS 的检出限能满足检测要求;测汞仪法取样量相对较少、数据波动性相对较大,但其检测前处理简单,适用

于大批量快速筛查总汞污染物限量风险,也能满足检测要求。结果表明,两种方法准确快速,均适用于茶叶样品中汞含量的检测,可较好地满足茶叶中汞含量的测定。

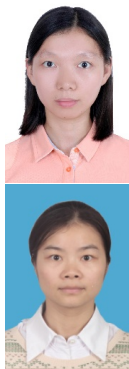
参考文献

[1] 陈宗懋. 中国茶经[M]. 上海: 上海文化出版社, 1992.
Chen ZM. Chinese tea classics [M]. Shanghai: Shanghai Culture Press, 1992.
[2] 邹本草, 刘焕奇, 邹明. 盐酸克伦特罗对小鼠心肌 ATP 酶和抗氧化能力的影响[J]. 中国农学通报, 2009, 25(7): 33-35.

- Zou BG, Liu HQ, Zou M. Effects of clenbuterol on levels of ATP and antioxidant capacity of myocardium in mice [J]. *Chin Agric Sci Bulletin*, 2009, 25(7): 33–35.
- [3] Castelli M, Rossi B, Corsetti F, *et al.* Levels of cadmium and lead in blood: application of validated methods in a group of patients with endocrine/metabolic disorders from the Rome area [J]. *Microchem J*, 2005, 79(1-2): 349–355.
- [4] 李娜, 何霜, 李吉龙, 等. ICP-OES/ICP-MS 测定 15 种鱼肉松中的 30 种矿物质元素含量[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(18): 150–154.
- Li S, He S, Li JL, *et al.* Analysis of 30 mineral elements in 15 fish-meat tloss samples by using ICP-OES and ICP-MS [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(18): 150–154.
- [5] 赵一霖, 霍需霖, 李吉龙, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法高效测定不同基质食品中 27 种矿物质元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(10): 2404–2410.
- Zhao YL, Huo PL, Li JL, *et al.* Determination of 27 elements in different food matrix by super microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(10): 2404–2410.
- [6] 周宇, 贾宏新, 郑凤娥, 等. 测汞仪直接测定食品中总汞[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(3): 5–7.
- Zhou Y, Jia HX, Zheng FE, *et al.* Direct determination of total mercury in food by mercury analyzer [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2015, 5(3): 5–7.
- [7] GB 5009.17-2014 食品安全国家标准食品中总汞及有机汞的测定[S]. GB 5009.17-2014 National food safety standard-Determination of total mercury and organic-mercury in foods [S].
- [8] 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 foods [S].
- [9] 卢丽, 刘二龙, 詹业添, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱测定小麦中总铝含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(3): 564–569.
- Lu L, Liu EL, Zhan YT, *et al.* Determination of total aluminum in wheat by ultra wave digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(3): 564–569.
- [10] 刘小云, 刘俊妮, 梁琼, 等. 超级微波消解-ICP/MS 法测定百合干中 17 种无机元素[J]. *疾病预防控制中心通报*, 2017, (2): 84–86.
- Liu XY, Liu JW, Liang Q, *et al.* Determination of 17 inorganic elements in lilium dried by super microwave digestion-ICP/MS [J]. *Endemic Dis Bull (China)*, 2017, (2): 84–86.
- [11] 李浩洋, 汪海滨, 张宪臣. 超级微波消解-ICP-MS 法测定人工沉香中的 11 种无机元素[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1685–1687.
- Li HY, Wang HB, Zhang XC. Determination of 11 kinds of inorganic elements in artificial aquilariae resinatum lignum by ultrawave digestion-ICP-MS [J]. *Environ Chem*, 2017, 36(7): 1685–1687.
- [12] 何兵兵, 乔晴, 王向军, 等. 超级微波消解-ICP-MS 法测定食用油中铅、砷、铜[J]. *中国油脂*, 2018, 43(11): 133–136.
- He BB, Qiao Q, Wang XJ, *et al.* Determination of lead, arsenic and copper in edible oil by ultrawave digestion- ICP- MS [J]. *China Oils Fats*, 2018, 43(11): 133–136.
- [13] 何霜, 寻知庆, 黄少漫, 等. 超级微波消解-ICP-MS 法快速测定不同基质化妆品中 8 种重金属元素[J]. *日用化学工业*, 2017, 47(10): 593–597.
- He S, Xun ZQ, Huang SM, *et al.* Determination of eight heavy metal elements in cosmetics by super microwave digestion coupled with ICP-MS [J]. *China Surfact Deterg Cosmetics*, 2017, 47(10): 593–597.
- [14] 沈晓奎, 田勇, 谭智, 等. 超级微波消解-ICP-MS 法测定塑料中锡元素[J]. *广东化工*, 2014, 41(273): 191–192.
- Shen XL, Tian Y, Tan Z, *et al.* Ultra wave digestion-ICP-MS determination of tin in plastic and plastic products [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2014, 41(273): 191–192.
- [15] NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S]. NY 659-2003 Residue limits for chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride in tea [S].

(责任编辑: 徐梅)

作者简介



李 琼, 本科, 助理工程师, 主要研究方向为食品及相关产品检测技术研究。
E-mail: 564852399@qq.com

何 霜, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品检测技术研究。
E-mail: scutheshuang@163.com