聚乙烯亚胺修饰氧化石墨烯材料选择性吸附 分离乌龙茶叶中无机砷的研究

刘皓良,罗杰,高照杰,林艳,郭溪远,程杨,陈嘉慧,蓝荷英,陈团伟* (福建农林大学食品科学学院,福州 350002)

摘 要:目的 将聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)修饰于氧化石墨烯(graphene oxide, GO)表面,制备 PEI@GO 合成材料以实现乌龙茶叶中无机砷的选择性吸附分离,并结合原子荧光光谱法对其进行检测。**方法** 利用傅里叶红外光谱、电镜扫描、Zeta 电位分析对 PEI@GO 进行表征,并建立基于 PEI@GO 的管尖固相萃取 (pipette tip solid phase extraction, PTSPE)体系结合氢化物发生-原子荧光光谱法(hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS)实现乌龙茶中无机砷的选择性吸附分离和准确定量。**结果** 傅里叶红外光 谱图中出现 N-H 特征峰,表明 PEI 成功修饰于 GO 的表面,电镜下 PEI@GO 呈现多孔的山脊山谷结构, Zeta 电位分析其等电点约为 9.7,在 pH 6 下,5 mg PEI@GO 对 As (V)溶液吸附率达 95.84%,所建立的 PTSPE-HG-AFS 法最低检出限为 0.027 µg/L,相对标准偏差为 0.48%,不同品种乌龙茶样品中无机砷含量为 13.00~122.00 µg/kg,回收率在 86.48%~108.98%之间。**结论** 制备的 PEI@GO 材料可有效实现无机砷的选择 性吸附分离,所建立的方法操作简便、灵敏度高,可准确用于实际茶叶样品中无机砷的分析检测。**关键词:** 聚乙烯亚胺;氧化石墨烯;乌龙茶叶;无机砷;选择性吸附分离

Study on selective adsorption and separation of inorganic arsenic from Oolong tea by polyethyleneimine modified graphene oxide material

LIU Hao-Liang, LUO Jie, GAO Zhao-Jie, LIN Yan, GUO Xi-Yuan, CHENG Yang, CHEN Jia-Hui, LAN He-Ying, CHEN Tuan-Wei^{*}

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Objective To achieve the selective adsorption and separation of inorganic arsenic in Oolong tea though a novel material of PEI@GO prepared by modifying the polyethyleneimine (PEI) on the surface of graphene oxide (GO), and detect the inorganic arsenic by atomic fluorescence spectrometry. **Methods** PEI@GO was characterized by Fourier transform-infrared spectroscopy, scanning electron microscope, and Zeta potential analysis, and a PEI@GO-based pipette tip solid phase extraction (PTSPE) system combined with hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) was established to realize selective adsorption separation and accurate quantification of inorganic arsenic in Oolong tea. **Results** The N-H characteristic peak appeared in the Fourier

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目(2019J01392)、国家自然科学基金青年基金项目(31701708)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Fujian Province of China (2019J01392), and the National Natural Science Foundation of China (31701708)

^{*}通信作者: 陈团伟, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与安全控制。E-mail: chentuanwei2005@163.com

^{*}Corresponding author: CHEN Tuan-Wei, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China. E-mail: chentuanwei2005@163.com

transform infrared spectrum, indicating that PEI was successfully modified on the surface of GO, under the electron microscope, PEI@GO showed a porous ridge-valley structure, and its isoelectric point was about 9.7 by Zeta potential analysis. At pH 6, the adsorption rate of 5 mg PEI@GO to As (V) solution reached 95.84%. The minimum limit of detection of the established PTSPE-HG-AFS method was 0.027 μ g/L, and the relative standard deviation was 0.48%, the content of inorganic arsenic in different varieties of Oolong tea samples was 13.00–122.00 μ g/kg, and the recoveries were 86.48%–108.98%. **Conclusion** The prepared PEI@GO material can effectively realize the selective adsorption and separation of inorganic arsenic. The established method is easy to operate and has high sensitivity, which can be accurately used for the analysis and detection of inorganic arsenic in actual tea samples.

KEY WORDS: polyethyleneimine; graphene oxide; Oolong tea; inorganic arsenic; selective adsorption and separation

0 引 言

砷(arsenic, As)是自然界中普遍存在的一种毒性极强 的类金属元素, 主要通过食物链直接或间接对人体皮肤、 肝脏、呼吸、神经等身体器官和系统造成危害^[1-3]。相较于 一甲基砷 (monomethylarsonic acid, MMA)、二甲基砷 (dimethylarsinic acid, DMA)、砷甜菜碱 (arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)等低毒甚至无毒的有机 砷, 以氧化态形式存在的三价 As (III)和五价 As (V)高毒性 无机砷(inorganic arsenic, iAs)已成为我国食品安全重点监 控对象之一^[4-5]。近年来,由于化肥、农药等的大量施用以 及其他人为的污染, 茶园土壤中砷的水平逐渐上升, 并在茶 树的生长过程中被吸收和累积, 使茶叶中的无机砷处于较 高水平,这些导致茶叶及其饮品成为人体无机砷暴露的潜 在威胁,严重影响茶叶及其饮品的质量安全和饮用安全[6]。 但茶叶中的无机砷形态不稳定、易受所处环境体系基质效 应的干扰,成为其分离分析的瓶颈^[7]。当前,高效液相色谱 法是实现食品中砷形态分离的首选方法, 但存在检测成本 高、操作复杂、时间长等缺点,无法满足食品安全分析样 品量大、时效性强的需求^[8]。管尖固相萃取(pipette tip solid phase extraction, PTSPE)以其操作简单、分离快速、萃取效 率高、有机溶剂用量少等优点在分离领域中表现出巨大的 优势,成为样品前处理技术的良好选择之一,而其核心是 设计和制备高选择性的分离材料^[9]。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)以其结构稳定、比表 面积高以及易修饰等特点成为分离分析领域的理想材料, 实现了多种重金属离子的有效吸附分离^[10-11]。但 GO 表面 丰富的羧基、羟基、环氧基等含氧官能团使其在水中水解 带负电,对阴离子形式存在的无机砷难以实现高效选择性 吸附^[12]。聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)作为一种高度 支化结构和富含阳性-NH₂基团的高分子材料,对带负电的 重金属离子具有很强的吸附作用,是一种新型重金属离子 捕集器^[13-15]。通过将具有阴离子交换能力及带正电荷表面 性质的 PEI 修饰到比表面积大、易修饰的 GO 材料上是实现 无机砷阴离子选择性高效分离的有效途径,目前鲜少有关于 PEI 修饰 GO 用于无机砷特异性吸附的研究报道。因此,本研 究拟采用简便的磁力搅拌法将 PEI 修饰到 GO 表面,制备出 PEI@GO 材料,并通过建立 PTSPE 实现对无机砷的高效选择 性吸附分离,最后结合氢化物发生-原子荧光光谱法(hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS)检测 乌龙茶叶中的无机砷,旨在为无机砷选择性分离分析材料 的设计提供科学依据,也可为乌龙茶中砷的风险评估提供 更为真实的数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乌龙茶(黄金桂、武夷水仙、肉桂、本山、铁观音、 大红袍、漳平水仙、永春佛手)购自福建省泉州市、漳州市、 武夷山市等乌龙茶主产区。

石墨粉[纯度 99.95%, Aladin 试剂(上海)有限公司]; PEI、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐[1-(3dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC]、 N-羟基琥珀酰亚胺(N-hydroxysuccinimide, NHS)(纯度 99%, 上海麦克林生化科技有限公司); 砷[As (III)]标准溶液 (CFGG-060033-27-01)、砷[As (V)]标准溶液(CFGG-060033-26-01)(1000 μg/mL, 美国 O2si 标准品公司); 一甲基砷 (MMA)标准溶液(GBW08668)、二甲基砷(DMA)标准溶液 (GBW08669)(1000 μg/mL, 国家标准物质研究中心); 高锰 酸钾(KMnO₄)、硫酸(H₂SO₄)、磷酸(H₃PO₄)、盐酸(HCl)、 氢氧化钠(NaOH)、过氧化氢(H₂O₂)、溴化钾(分析纯, 国药 集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

3100 双通道原子荧光光谱仪(北京海光仪器有限公司); H2050R 台式高速大容量冷冻离心机(湘仪离心机仪器

3861

有限公司); FDU-2110 EYELA 冷冻干燥机(东京理化器械 株式会社); NanoBrook Omni 高灵敏 Zeta 电位分析仪(美国 布鲁克海文仪器公司); S4800 型场发射环境扫描电镜仪[日 本日立(Hitachi)株式会社]; NICOLET6700 傅里叶红外光谱 仪(美国赛默飞世尔科技公司); Microwave Pro 型微波消解 仪(奥地利安东帕有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 PEI@GO 的制备

(1) GO 的制备

参照 MARCSNO 等^[16]的方法。称取 3.0 g 石墨粉、 18.0 g KMnO₄,缓慢倒入 400 mL 浓 H₂SO₄/H₃PO₄混合液 (9:1, V:V),加热至 50℃并搅拌 12 h,反应液倒入装有 400 mL 冰块的 1 L 烧杯,滴加 3 mL 30% H₂O₂,直至溶液变为棕黄 色,将溶液 4000 r/min 离心 20 min 后倒出上清液,沉淀物 先后用去离子水、30% HCl 清洗,重复 4~5 次,最后将洗 脱物真空冷冻干燥 24 h,待用。

(2) PEI@GO 的制备

参照 CAI 等^[17]的方法。称取 0.2 mg 上述制备的 GO 加入 40 mL 去离子水中,超声振荡至完全溶解,随后分别 加入 0.4 g EDC、0.24 g NHS,再逐滴滴入 100 mL 2% PEI 溶液。调整 pH 至 6~7,室温下搅拌反应 24 h 后,离心并用 去离子水清洗 3~4 次,再冷冻干燥 24 h,粉体置于离心管 中保存待用。

1.3.2 GO与 PEI@GO 的表征

(1)傅里叶红外光谱分析

称取 0.0010 g 经冷冻干燥的 GO 和 PEI@GO 分别与 0.1000 g 溴化钾混合于模具中压制成薄片,采用傅里叶变换 红外光谱法(Fourier transform-infrared spectroscopy, FT-IR)对 其进行扫描测定,扫描波长范围设定为 400~4000 cm⁻¹。

(2)电镜扫描分析

分别取 0.0010 g 经冷冻干燥的 GO、PEI@GO 样品切 片后,用导电胶贴于载物台上,喷金后,使用 S4800 型场 发射环境扫描电镜仪在电子加速电压为 20 kV 条件下观察 200、50 μm 下 GO 及 PEI@GO 的表面形貌。

(3) Zeta 电位分析

将合成的 GO、PEI@GO 超声溶解,用浓度为 0.01、 0.10、1.00 mol/L 的 HCl 和 NaOH 分别调节 pH 2~12 的 GO、 PEI@GO 水溶液,通过 NanoBrook Omni 高灵敏 Zeta 电位 分析仪测定 GO、PEI@GO 在不同 pH 下的 Zeta 电位值。 1.3.3 PEI@GO 吸附 As (V)的条件优化

基于 As (V)和 As (III)可以通过氧化还原反应进行转换,所以可在样品消解过程中采用氧化剂如 H₂O₂将 As (III) 转化为 As (V),通过测定 As (V)进而实现总 iAs 的定量,因此,本研究以 As (V)为研究对象,对 PEI@GO 吸附 As (V) 的条件进行优化。

(1)管尖固相萃取流程

装置制作过程: 将 200 μL 和 5 mL 移液枪头套在一起, 塞入适量棉花,并将一定量的 PEI@GO 吸附材填充于棉花 上,作为简易 PTSPE 装置,其装置示意图如图 1 所示。





(2) pH

用去离子水分别配制 20 μg/L 的 As (III)、As (V)、MMA、 DMA 标准溶液 6 mL,用 1.00、0.10、0.01 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调整标准溶液 pH 至 2、3、4、5、6、7、8、9、10、 11、12,过装有 5 mg PEI@GO 的 PTSPE 进行吸附实验,取滤 液并采用 HG-AFS 法测定各形态砷的含量并计算其吸附率^[18], 确定出 PEI@GO 对 As (V)的最佳吸附 pH。HG-AFS 的工作 参数设置和条件为:负高压 280 V,总电流 50 mA,载气流量 300 mL/min,屏蔽气流量 800 mL/min,读数时间为 16 s,延迟 时间为 1 s,原子化器高度为 8 cm。吸附率计算见式(1):

$$R_1 / \% = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100\%$$
 (1)

式中: *R*₁为各形态砷的吸附率, %; *C*_o为各形态砷的初始质 量浓度, µg/L; *C*_e为滤液中各形态砷的质量浓度, µg/L。

(3) PEI@GO 用量

用去离子水配制 20 μg/L 的 As (V)标准溶液 6 mL, 调 整至上述确定的最佳吸附 pH, 分别过装有 1、2、3、4、5、 6 mg PEI@GO 材料的 PTSPE 装置, 后续步骤同 1.3.3 (2), 计算 As (V)的吸附率, 确定出合适的 PEI@GO 用量。

(4)洗脱剂浓度

以 6 mL 的 HCl 为洗脱剂, 考察 PEI@GO 在不同 HCl 浓度(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mol/L)下对 As (V)脱附率的影响,确定出最佳的洗脱剂浓度。脱附率 计算见式(2):

$$R_2^{/\%} = \frac{C_{\rm e}}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: *R*₂为 As (V)的脱附率, %; *C*₀为 As (V)的初始浓度, µg/L; *C*_e为洗脱液中 As (V)的浓度, µg/L。

(5)洗脱剂体积

在上述确定的洗脱剂浓度条件下,分析2、3、4、5、6、7、8 mL 不同洗脱剂体积下 PEI@GO 对 As (V)脱附率的影响,确定出最佳的洗脱剂体积。

1.3.4 分析方法的精密度和准确度分析

用去离子水分别配制 5、10、15、20、25、30 μ g/L As (V) 标准溶液6 mL,在上述确定的最优 PTSPE条件下进行 As (V) 的吸附分离实验,并采用 HG-AFS 对洗脱液中的 As (V)进 行检测,计算该分析方法的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)、检出限。

1.3.5 茶叶样品中无机砷的分离分析

向 8 种乌龙茶(黄金桂、武夷水仙、肉桂、本山、铁 观音、大红袍、漳平水仙、永春佛手)茶叶中分别添加 10、 20、30 µg/kg 3 个浓度水平的 As (V),采用微波辅助酸提取 法^[18]对茶叶样品中的无机砷进行提取,提取液按照上述确 定的最优 PTSPE 条件下进行吸附分离,最后采用 HG-AFS 对茶叶样品中的无机砷进行检测分析,计算样品的加标回 收率和 RSD。

1.4 统计分析

采用 Origin 2018 和 Excel 2010 对所得数据进行统计 分析,每组实验重复 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 GO与PEI@GO的表征

2.1.1 傅里叶红外光谱分析

GO和PEI@GO的傅里叶红外图谱如图 2 所示。由图 2 可知,GO在1076、1388、1481、1627 cm⁻¹处的吸收峰分别 是由C=O、C-OH、C=C、C-O-C振动产生的,而在 3406 cm⁻¹ 处的宽泛吸收峰 O-H 可能来自材料合成过程中的水分子, 以上特征峰表明GO合成成功。PEI@GO在 2856、2927 cm⁻¹ 处的吸收峰是由脂肪族和芳香族的 C-H 拉伸振动产生的, 1629、669 cm⁻¹处的特征峰分别是 N-H 弯曲、摆动产生的, 这是 PEI中的氨基与 GO 表面的羧基发生酰胺化反应导致, 由此说明 PEI 已成功修饰于 GO 的表面^[19-22]。



图 2 GO 和 PEI@GO 傅里叶变换红外光谱图 Fig.2 Fourier transform-infrared spectroscopy of GO and PEI@GO

2.1.2 电镜扫描分析

透过扫描电镜在 200、50 µm 下分别观察到 GO 和 PEI@GO 的表面形貌特征显示, GO 表面呈现不规则多层褶 皱状结构(图 3),这是由于大量的含氧官能团破坏了石墨烯 晶格结构的完整性,导致表层弯曲,出现褶皱^[23]。而 PEI@GO 在 200 µm 电镜下呈片层状,在 50 µm 电镜下呈现 明显的山脊山谷结构,且突出的山脊结构与 PEI 互连,在 GO 层间形成空洞,说明修饰后的 PEI@GO 具有多孔网状结 构,具有较大比表面积并给 As (V)提供了吸附位点,可作为 PTSPE 装置的良好填充吸附材料^[24]。



注: a: GO; b: PEI@GO; c: GO; d: PEI@GO, 方框为 GO 层间形成 空洞。

图 3 GO 和 PEI@GO 的电镜扫描图

Fig.3 Scanning electron microscope images of GO and PEI@GO

2.1.3 Zeta 电位分析

吸附材料的带电情况决定着其吸附性能和选择性。在 pH 2~12 范围下, PEI@GO 和 GO 的 Zeta 电位分析如图 4 所示。由图 4 可知,在全 pH 范围内,GO 的 Zeta 电位均小 于 0,这与 GO 表面带有大量羧基、羟基、环氧基等阴性含 氧官能团有关^[25]。而当 pH 为 2~9.7 时,PEI@GO 的 Zeta 电位大于 0,说明此时材料带正电,这主要是因为在酸性 条件下 PEI@GO 表面上的-NH₂质子化为 NH³⁺, pH 超过 9 后,Zeta 电位急剧下降,这与高 pH 下 PEI@GO 的表面氨基 去质子化且被-OH 覆盖而带负电荷,这说明了 PEI 大量 -NH₂ 被成功修饰到 GO,也印证了 FT-IR 的表征结果^[26-27]。 综上,PEI@GO 的等电点大约为 9.7。

2.2 PEI@GO 吸附 As (V)的条件优化

2.2.1 pH

由于不同形态砷的解离常数 pKa 存在差异(表 1),因此

溶液 pH 的改变会引起体系中砷的存在形式和材料的电负性 发生变化,进而影响 PEI@GO 材料对砷的吸附性能^[28]。不 同 pH下 PEI@GO 对 As (V)、As (III)、MMA、DMA 的 吸附效果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, pH 显著影响 各形态砷的吸附率。当 pH<4 时, PEI@GO 对各形态砷的 吸附率均较低,这是由于各砷形态在低酸性条件下解离 程度小(小于 pKa)而以电中性形式存在,无法发生静电吸 附所致。随着 pH 的升高, 各形态砷开始电离形成带负电 荷的氧化态形式,易与带正电的 PEI@GO 材料发生强静 电吸附,吸附率上升,但当 pH 过高(大于 9),由于 PEI@GO 材料带负电(图 4),静电作用力减弱,吸附率逐 渐降低。综上,当 pH 为 6 时, PEI@GO 对 As (V)的吸附 率达到最大(97.54%), 虽然此 pH 下 MMA 也呈现出较强 的吸附率,可能会对无机砷的吸附分离和定量造成一定 的干扰。基于 MMA 与-NH³⁺结合能力较 As (V)弱的性质, 采用不同极性洗脱剂梯度洗脱方式实现干扰排除^[29],以 浓度为 0.6 mol/L, 体积为 3 mL 的乙酸溶液实现 MMA 的 完全洗脱, 且对 As (V)的脱附率仅为 3.14%, 达到无机砷 和有机砷分离的目的。



图 4 PEI@GO 和 GO 的 Zeta 电位分析图(n=3) Fig.4 Zeta potential analysis diagram of PEI@GO and GO (n=3)

表 1 As (V), As (III), MMA, DMA 的解离常数 Table 1 Dissociation constants of As (V), As (III), MMA, and DMA

种类	pKa1	p <i>K</i> a2	pKa3
As (V)	2.3	6.8	11.6
As (III)	9.2	12.1	13.4
MMA	3.6	8.2	
DMA	6.2		

2.2.2 PEI@GO 用量

在不同 PEI@GO 用量对 As (V)吸附率的影响实验中,

PEI@GO 投入量为 1、2、3、4 mg 时, As (V)的吸附率分别 为 18.37%、28.19%、35.74%、65.52%,随着 PEI@GO 用 量的增加, As (V)的吸附率逐渐增大,当 PEI@GO 投入量 为 5 mg 时, As (V)的吸附率达到 95.84%,而继续增加 PEI@GO 的用量, As (V)的吸附率趋于平缓。这是因为当用 量小于 5 mg 时, PEI@GO 无法铺满 PTSPE 装置的孔隙,导 致 As (V)还未被充分吸附就已被滤出,当 PEI@GO 用量达 5 mg 时,充足的吸附剂用量可为 As (V)提供足够的吸附时 间和吸附位点,使吸附率达到较高水平。因此,在确保吸 附效果的同时,从节约成本角度出发,选取 5 mg 的 PEI@GO 作为后续实验的吸附剂用量。



图 5 pH 对 PEI@GO 吸附 As (V)、As (III)、MMA、DMA 效果 的影响(n=3)

Fig.5 Effects of pH on adsorption ratio for As (V), As (III), MMA, DMA on PEI@GO (n=3)

2.2.3 洗脱剂浓度

在不同 HCl 浓度对 As (V)的洗脱效果实验中。As (V) 的脱附率随 HCl 浓度的增加先上升后下降,当浓度为 0.8 mol/L 时, As (V)的脱附率达到最大,为 91.22%,具有 良好的洗脱效果^[30]。PEI@GO 是通过静电作用来实现对 As (V)的吸附,而 HCl溶液中 Cl 的离子强度要大于 As (V) 离子(AsO₄³),可置换 As (V)实现对 As (V)的洗脱,当 HCl 的浓度过低时,溶液中含有的 Cl 较少,对 As (V)离 子置换能力不足,导致洗脱率较低,而当 HCl 浓度大于 0.8 mol/L 时,多余的 Cl 会对 As (V)荧光值产生干扰,进 而对脱附结果产生影响。因此,在后续研究中 HCl 洗脱剂 的浓度定为 0.8 mol/L。

2.2.4 洗脱剂体积

在 2.2.3 确定的最优洗脱剂浓度下,为了使吸附剂上 的 As (V)尽可能完全被洗脱下来,进一步考察不同体积的 HCl 对 As (V)脱附率的影响。实验结果表明,随着 HCl 体 积增加,充足的 Cl⁻可更好地实现对 As (V)的置换,洗脱率 快速上升,洗脱体积为 6 mL 时,脱附率为 91.08%,而当 HCl 体积过多,多余的 Cl⁻会对 As (V)荧光值产生干扰,导

品种

致其脱附率下降,因此,选择 6 mL HCl 作为后续研究的洗 脱体积。

2.3 方法学验证

在 1~30 μg/L 的 As (V)质量浓度线性范围内,回归方程 为 Y=188.9X+192.29,相关系数 r²为 0.9991, RSD 为 0.48%, 检出限达到 0.027 μg/L,明显优于 GB 5009.11—2014《食品 安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》的最低检出限 (10 μg/L)。因此,基于 PEI@GO 建立的 PTSPE-HG-AFS 体 系可有效实现 As (V)的高灵敏度和高精确性测定。

以采购的茶叶为检测样品,采取加标回收实验考察 本研究所建立方法对 8 个福建省主栽乌龙茶品种茶叶中无 机砷回收率的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可知,不同 茶叶品种中的无机砷含量为 13.00~122.00 μg/kg,加标回 收率在 86.48%~108.98%之间, RSDs 在 0.34%~8.27%之间, 说明本研究所建立的方法可准确用于实际茶叶样品中无机 砷的分析检测。

3 结 论

将 PEI 与 GO 运用简单搅拌法混合并经过冷冻干燥, 制备出 PEI@GO 粉体,作为吸附茶叶中无机砷的材料。 傅里叶红外光谱、电镜扫描、Zeta 电位的结果表明, PEI 中的氨基与 GO 中的羧基形成 N-H 键, GO 表面因 PEI 的 修饰形成多孔的山脊山谷结构,并且 PEI@GO 等电点为 9.7,具有良好的选择性吸附能力。运用移液枪头建立的 PTSPE 装置与 HG-AFS 法联用,对吸脱附条件进行优化, 在最优检测条件下,该方法的最低检出限优于 GB 5009.11—2014,具有较高灵敏度,并可准确用于实际茶 叶样品中无机砷的分析检测,为不同形态无机砷的分离 分析提供依据,对于无机砷的快速检测具有理论和现实 应用价值。

表	ŧ 2	不同品种乌龙茶茶叶中无机砷的含量(n=3)	
Table 2	Co	ontent of inorganic arsenic in different varieties of	of
		Oolong tea (n=3)	

		0 ()		
品种	本底值 /(µg/kg)	加标量 /(µg/kg)	RSDs /%	加标回收率 /%
武夷水仙	52.00±1.00	10.00	1.18	99.11
		20.00	0.93	89.07
		30.00	0.40	86.48
漳平水仙	13.00±3.00	10.00	3.58	104.32
		20.00	3.28	97.36
		30.00	0.34	92.25
武夷水仙 漳平水仙	52.00±1.00 13.00±3.00	20.00 30.00 10.00 20.00 30.00	0.93 0.40 3.58 3.28 0.34	89.07 86.48 104.32 97.36 92.25

ннтт	$/(\mu g/kg)$	$/(\mu g/kg)$	/%	/%
铁观音	45.00±3.00	10.00	1.77	104.49
		20.00	1.14	93.10
		30.00	0.66	99.76
永春佛手	122.00±3.00	10.00	3.52	106.57
		20.00	1.82	94.21
		30.00	2.75	95.07
黄金桂	109.00±1.00	10.00	2.96	100.07
		20.00	5.37	89.63
		30.00	1.62	97.19
大红袍	13.00±1.00	10.00	3.29	108.98
		20.00	2.20	88.62
		30.00	1.08	98.40
本山	50.00±9.00	10.00	2.53	96.67
		20.00	2.94	87.00
		30.00	0.89	95.85
		10.00	8.27	102.99
肉桂	32.00±1.00	20.00	3.64	97.72

本底值

加标量

RSDs

参考文献

 李延川,田怀香,于海燕,等. 多种保健食品原料无机砷含量及加工过 程中迁移规律研究[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(18): 7451-7458.

30.00

6.67

LI YC, TIAN HX, YU HY, *et al.* Study on inorganic arsenic content in various health food raw materials and its migration law during processing [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(18): 7451–7458.

 [2] 张维,齐丽娟,宁钧宇,等.砷的健康危害评估[J]. 毒理学杂志, 2021, 35(5): 367-372.

ZHANG W, QI LJ, NING JY, *et al.* Health hazard assessment of arsenic [J]. J Toxicol, 2021, 35(5): 367–372.

- [3] WU L, ZHANG S, ZHANG Q, et al. The molecular mechanism of hepatic lipid metabolism disorder caused by NaAsO₂ through regulating the ERK/PPAR signaling pathway [J]. Oxid Med Cell Longev, 2022, 2022: 6405911.
- [4] 李丽敏,周如洁,曹帅,等.电感耦合等离子体质谱法在不同药典中的 方法体系和在中药无机成分研究中的应用进展[J].理化检验(化学分)

表 2(续)

加标回收率

103.48

册), 2021, 57(7): 665-672.

LI LM, ZHOU RJ, CAO S, *et al.* Method system in different pharmacopoeias and application progress in study of lnorganic components of traditional chinese medicine of ICP-MS [J]. Phys Test Chem Anal, Part B, 2021, 57(7): 665–672.

- [5] NAWROCKA A, DURKALEC M, MICHALSKI M, et al. Simple and reliable determination of total arsenic and its species in seafood by ICP-MS and HPLC-ICP-MS [J]. Food Chem, 2022, 379: 132045.
- [6] LIU J, LU W, ZHANG N, et al. Collaborative assessment and health risk of heavy metals in soils and tea leaves in the southwest region of China [J]. Int J Environ Res Public Health, 2021, 18(19): 10151.
- [7] 田巍,周明慧,张洁琼,等. 食品中无机砷的前处理技术及快速检测方法研究进展[J]. 食品工业科技,2022,43(3):395-401.
 TIAN W, ZHOU MH, ZHANG JQ, *et al.* Research progress in the extraction and rapid determination of inorganic arsenic in food [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(3): 395-401.
- [8] 李林川,吴建伟,胡建西,等.固相萃取分离-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法测定海产品中的无机砷[J].中国无机分析化学,2021,11(1): 20-25.

LI LC, WU JW, HU JX, *et al.* Determination of inorganic arsenic in seafood by inductively coupled plasma mass spectrometry with solid phase extraction [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2021, 11(1): 20–25.

[9] 许秋月,陈贝贝,何蔓,等.基于巯基功能化磁球的磁固相萃取 -ICP-MS 联用用于环境水样中无机砷形态分析[J].分析测试学报, 2021,40(6):954-959.

XU QY, CHEN BB, HE M, *et al.* Speciation analysis of inorganic arsenic in environmental water samples by ICP-MS with magnetic solid phase extraction based on sulfhydryl functionalized magnetic sorbents [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(6): 954–959.

- [10] 魏瑞丽,曹秦镇,李蓉蓉,等.氧化石墨烯/有机高分子复合吸附材料研究进展[J].山东化工,2021,50(8):52–54.
 WEI RL, CAO QZ, LI RR, *et al.* Research progress of graphene oxide /organic polymer composite adsorbents [J]. Shandong Chem Ind, 2021, 50(8):52–54.
- [11] 阮玉婷,姚平,陈国强,等. 氧化石墨烯基材料吸附重金属离子的研究 进展[J]. 印染助剂, 2022, 39(2): 9–17.
 RUAN YT, YAO P, CHEN GQ, *et al.* Research progress on adsorption of heavy metal ions by graphene oxide-based materials [J]. Text Aux, 2022, 39(2): 9–17.
- [12] YILMAZ MS. Graphene oxide/hollow mesoporous silica composite for selective adsorption of methylene blue [J]. Micropor Mesopor Mater, 2022, 330: 111570.
- [13] 贾晋, 栾胜基, 吴爱华. 聚乙烯亚胺对重金属离子的吸附和应用[J]. 高分子通报, 2014, (11): 34-44.
 JIA J, LUAN SJ, WU AIH. Research advances of polyethyleneimine in adsorption heavy metal ions [J]. Chin Polym Bull, 2014, (11): 34-44.
- [14] 张文学,刘文霞,黄安平,等.聚乙烯亚胺应用、制备方法及生产状况
 [J]. 当代化工,2018,47(2):392–395.
 ZHANG WX, LIU WX, HUANG ANP, et al. Application, synthesis

methods and production status of polyethyleneimine [J]. Contemp Chem Ind, 2018, 47(2): 392–395.

- [15] 陈豪宇,张胜利, 凯橙橙,等. 聚乙烯亚胺改性纤维素纤维对 Cr (VI) 的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(8): 3090–3098.
 CHEN HY, ZHANG SL, KAI CC, *et al.* Polyethyleneimine modified cellulose fiber for Cr (VI) removal from aqueous solution [J]. J Agro-Environ Sci, 2018, 38(8): 3090–3098.
- [16] MARCSNO DC, KOSYNKIN DV, BERLIN JM, et al. Correction to improved synthesis of graphene oxide [J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 4806–4814.
- [17] CAI X, LIN M, TAN S, et al. The use of polyethyleneimine-modified reduced graphene oxide as a substrate for silver nanoparticles to produce a material with lower cytotoxicity and long-term antibacterial activity [J]. Carbon, 2012, 50(10): 3407–3415.
- [18] 丁力杰,罗杰,康彬彬,等.微波辅助消解-固相萃取-氢化物产生-原子 荧光光谱联用检测乌龙茶茶叶中无机砷[J].食品安全质量检测学报, 2018,9(9):2101-2105.

DING LJ, LUO J, KANG BB, *et al.* Determination of inorganic arsenic in Oolong tea leaves by microwave assisted digestion-solid phase extractionhydride generation-atomic fluorescence spectroscopy [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(9): 2101–2105.

- [19] AHMAD H, UMAR K, ALI SG, et al. Preconcentration and speciation of arsenic by using a graphene oxide nanoconstruct functionalized with a hyperbranched polyethyleneimine [J]. Mikrochim Acta, 2018, 185(6): 290.
- [20] KUANG Y, ZHANG ZY, WU DY. Synthesis of graphene oxide/ polyethyleneimine sponge and its performance in the sustainable removal of Cu (II) from water [J]. Sci Total Environ, 2021, 806(P3): 151258.
- [21] 于倩倩,杨建军,吴庆云,等.聚乙烯亚胺修饰氧化石墨烯改性水性聚 氨酯的制备及抗菌性能[J].高分子材料科学与工程,2021,37(2): 124-129.

YU QQ, YANG JJ, WU QY, *et al.* Preparation and antibacterial properties of waterborne polyurethane modified by polyethyleneimine and graphene oxide [J]. Polym Mater Sci Eng, 2021, 37(2): 124–129.

- [22] YANG GH, CAOJT, LI LL, et al. Carboxymethyl chitosan-functionalized graphene for label-free electrochemical cytosensing [J]. Carbon, 2013, 51: 124–133.
- [23] 张鑫韬,徐瑾,王金玉,等. 磁响应氧化石墨烯纳米材料的合成与表征
 [J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(5): 41–47.
 ZHANG XT, XU J, WANG JY, *et al.* Synthesis and characterization of magnetically responsive graphene oxide materials [J]. J Qingdao Univ Sci Technol (Nat Sci Ed), 2021, 42(5): 41–47.
- [24] 孔巧平,李乐利,麻微微,等. 氨基修饰氧化石墨烯-羧甲基纤维素复合吸附剂的制备及其对 Cr (VI)的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2021,41(10):4003-4012.

KONG QP, LI LL, MA WW, *et al.* Preparation of amino modified graphene oxide-carboxymethyl cellulose composite adsorbent and its adsorption performance towards Cr (VI) [J]. Acta Sci Circumst, 2021, 41(10): 4003–4012.

- [25] 温书, 张文娟, 杜海洋, 等. 氧化石墨烯在纳滤膜改性中的应用[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 9.
 WEN S, ZHANG WJ, DU HY, *et al.* Application of graphene oxide in nanofiltration membrane modification [J]. Membr Sci Technol, 2022, 42(2): 9.
- [26] 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 等. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重 金属废水中 Pb²⁺的吸附行为[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 387–397.
 LIAO XF, ZHONG JP, CHEN YN, *et al.* Preparation of functional attapulgite composite and its adsorption behaviors for congo red [J]. Environ Sci, 2022, 43(1): 387–397.
- [27] 赵斌, 欧阳密, 朱宝库, 等. 荷正电聚氯乙烯/聚乙烯亚胺复合超滤膜 制备及性能研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(7): 22-25.
 ZHAO B, OUYANG M, ZHU BK, *et al.* Study on preparation and performance of positively-charged PVC/PEI composite ultrafiltration membranes [J]. Technol Water Treat, 2017, 43(7): 22-25.
- [28] 杨文蕾, 沈亚婷. 水稻对砷吸收的机理及控制砷吸收的农艺途径研究 进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 475–492.
 YANG WL, SHEN YT. A review of research progress on theabsorption mechanism of arsenic and agronomic pathways to control arsenic absorption [J]. Rock Miner Anal, 2020, 39(4): 475–492.
- [29] 郭雅玲, 王果, 罗丹, 等. 福建铁观音茶园土壤中铅、镉、砷、铬、汞、铜、氟的环境质量现状分析[J]. 中国生态农业学报, 2011, 19(3):
 676-681.

GUO YL, WANG G, LUO D, *et al.* Evaluation on the environmental quality about lead, cadmium, arsenic, chromium, mercury, copper and fluorine in the soils of Tieguanyin tea plantation in Fujian Province [J]. Chin J Eco-Agric, 2011, 19(3): 676–681.

[30] BEHERA US, MISHRA PC, RADHIKA GB. Optimization of multiple parameters for adsorption of arsenic (III) from aqueous solution using Psidium guajava leaf powder [J]. Water Sci Technol, 2022, 85(1): 515–534.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



刘皓良,硕士研究生,主要研究方向 为食品加工与安全控制。 E-mail: 1296974954@qq.com



陈团伟,博士,副教授,主要研究方 向为食品加工与安全控制。 E-mail: chentuanwei2005@163.com