

有机碳对茶叶中几种重金属定量分析的影响*

鲁照玲^{1**} 陈建敏²

(1. 华中科技大学分析测试中心, 武汉, 430074; 2. PerkinElmer 公司上海技术中心, 上海, 201203)

日益严重的环境污染,使得茶叶中多种重金属含量严重超标. 茶叶中的矿物质来自茶树生长的土壤,虽然茶叶富含人体必需的有益微量元素,但也同时含有多种毒性较大的重金属,茶叶中重金属的含量水平直接影响到饮茶人群的健康安全.

茶叶基体比较复杂,含有 3.5%—7.0% 的无机物和 93%—96.5% 的有机物^[1],对茶叶中痕量元素定量分析最大的问题是样品基体对待测元素的影响,尤其是有机碳. 微波消解广泛被用于有机基体样品的前处理,但也有学者指出即使经过微波消解,有机样品中残留有机碳仍高达 15%^[2]. 对于诸如生物质和食品等有机质含量比较高的样品中有机碳的测定比较容易实现,但是对于有机物消解液中有机碳的定量则是比较困难的事情. Zbinden 等^[3]在其对食品的研究中也指出很难对消解液中有机碳进行定量.

由于目前尚缺乏茶叶中有机碳对重金属定量分析的研究,本文通过引入外源性有机碳,模拟研究了有机碳对 Cr、Ni、Cu、As、Cd 和 Pb 等几种重金属定量分析的影响,并进一步采用茶叶标准物质,对茶叶中有机碳进行了量化研究,探究了茶叶中有机碳对重金属定量分析的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Elan DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, PerkinElmer 公司), Milestone 1 型微波消解仪(Milestone 公司). 超纯水(Milli-Q Element, Millipore), 多元素混合标准储备液(Spex Certiprep), 高纯硝酸(BV Ⅲ级, 北京化学试剂研究所)、浓 HCl、HF 和 H₂O₂(UP 级, 苏州晶瑞化学有限公司), 甲醇(色谱纯, Fisher Chemical), 茶叶 GBW10016 生物成分分析标准物质(中国地球物理地球化学勘查研究所 IGGE).

1.2 前处理

分别采用 HNO₃ + H₂O₂ (4 mL + 2 mL)、HNO₃ + H₂O₂ + HF (4 mL + 1 mL + 1 mL) 和 HNO₃ + HCl + HF (4 mL + 1 mL + 1 mL) 3 种消解体系, 在 180 °C 和 200 °C 处理茶叶标准物质, 消解程序参考国家标准 GB/T23199—2008^[4], 同时做方法空白.

1.3 实验方法

茶叶中有机碳含量采用 ICP-MS, 利用仪器自带的 Total 分析功能, 通过对茶叶消解液中¹³C 信号强度的测定而实现对有机碳的量化. 以相同浓度的 Cr、As、Ni、Cu、Cd 和 Pb 等重金属的 1% HNO₃ 水溶液作为对照, 通过分别加入 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 体积百分比的甲醇作为外源有机碳, 采用 ICP-MS 定量分析功能, 研究有机碳对 Cr、As、Ni、Cu、Cd 和 Pb 等元素定量分析的影响. 茶叶标准物质经不同体系消解处理后, 采用同样方法研究实际茶叶样品中有机碳对 Cr、As、Ni、Cu、Cd 和 Pb 等元素定量分析的影响.

2 结果与讨论

2.1 外源性有机碳对重金属定量的影响

分别加入 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 体积百分比的甲醇, 对含有 10.0 μg·L⁻¹ Cr、As、Ni、Cu、Cd 和 Pb 等重金属的 1% HNO₃ 水溶液进行定量分析. 从定量结果可知, 有机碳对 As 和 Cr 元素具有显著的增敏效果, 且这种效应与有机碳含量呈正相关性, 特别是 As 元素. 对于 Cd、Ni 和 Cu 等元素而言, 有机碳对 Ni 和 Cu 的定量分析影响不大, 但对 Cd 的定量有显著的影响, 这种增敏效应也呈现正相关性. 有机碳对于 Pb 元素的影响并不显著, 在 0.5%—2.0% 的添加量范围内, 仅导致 Pb 的回收率略有降低, 这与 Zbinden 等人^[3]对食品中 Pb 元素的定量研究结果相一致.

2.2 茶叶中有机碳对重金属定量的影响

2.2.1 不同前处理对茶叶中有机碳的定量

在 180 °C 和 200 °C 条件下, 采用 3 种消解体系处理茶叶标准物质, 通过对其消解液中¹³C 信号强度的定量, 据此评价

2011 年 7 月 11 日收稿.

* 中央高校基本科研业务费专项资金(2011QN100)和华中科技大学实验技术研究项目(0127505801)资助.

** 通讯联系人, E-mail: luzhaoling@mail.hust.edu.cn; Tel: 027-87557451 转 210

茶叶中有机碳的含量. 实验结果表明随着温度从 180℃ 到 200℃, 有机碳含量降低 1 倍多. 不同消解体系茶叶中有机碳含量按以下规律递增: $(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2) < (\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}) < (\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF})$.

2.2.2 茶叶中几种重金属含量的定量

采用茶叶标准物质, 在 180℃ 和 200℃ 采用 3 种微波消解体系处理茶叶, 采用 ICP-MS 对不同茶叶消解液中 Cr、As、Ni、Cu、Cd 和 Pb 等重金属进行定量分析, 结果见表 1.

表 1 茶叶标准物质 (GBW10016) 在 180℃ 到 200℃ 3 种消解体系处理后几种重金属含量的测试结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

温度	消解体系	^{52}Cr	^{75}As	^{60}Ni	^{63}Cu	^{111}Cd	^{207}Pb
180℃	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:2)	423	140	3072	22170	56.9	1350
	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ (4:1:1)	446	409	2926	20899	60.6	1304
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (4:1:1)	651	795	2877	20232	58.4	1304
200℃	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:2)	381	94	2643	18100	52.2	1349
	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ (4:1:1)	420	304	3049	20496	56.8	1491
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (4:1:1)	467	882	3599	19554	60.8	1528
参考值		450 ± 100	90 ± 10	3400 ± 300	18600 ± 700	62 ± 4	1500 ± 200

从以上分析结果可以看出, 对于受有机碳影响比较显著的 As 元素, 采用能有效去除有机碳的 ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) 和 ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$) 体系, As 元素的含量明显较低. 随着温度的升高, 有机碳降低, 采用 ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) 体系测试值基本上与参考值吻合. 对于 Cr 元素而言, 采用相同消解体系处理茶叶, 180℃ 处理后测试结果均明显高于 200℃ 的测试结果, 这与 200℃ 下茶叶中有机碳含量较低有关. 对于去除有机碳能力较低的 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) 体系, Cr 元素测试结果均高于参考值. 茶叶中 Pb 元素的定量, 在任何一种消解条件下均可得到满意的结果. 对于 Cd、Cu 和 Ni 等元素而言, 由于一方面受有机基体中有机碳的影响, 另外由于这些元素的准确测量还与不同消解体系对元素的溶出能力有关, 因此实际的定量结果是多个因素的综合.

3 结论

通过外源性有机碳的定量以及茶叶样品的实际测试, 研究了有机碳对几种重金属定量的影响. 研究表明有机碳对 As 和 Cr 具有显著的增敏效应, Pb 对有机碳并不敏感, 在任何一种消解条件下均可得到满意的结果, 有机碳对 Cd、Ni 和 Cu 等元素的影响是多个因素的综合.

参 考 文 献

- [1] Iwashita Akira, Nakajima Tsunenori, Takanashi Hirokazu, et al. Effect of pretreatment conditions on the determination of major and trace elements in coal fly ash using ICP-AES[J]. Fuel, 2006, 85: 257-263
- [2] Fabiane G Antesa, Fabio A Duarteb, Marcia F Meskoc, et al. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion[J]. Talanta, 2010, 83: 364-369
- [3] Zbinden P, Andrey D. Determination of trace element contaminants in food matrices using a robust, routine analytical method for ICP-MS[J]. Atomic Spectroscopy, 1998, 19(6): 214-219
- [4] GB/T23199—2008. 茶叶中稀土元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S]