

共沉淀分离富集偏最小二乘法在 茶叶重金属测定中的应用

苏 琴

(新疆水文局 水环境监测中心,新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:以铜试剂为共沉淀剂,在 pH 值为 10.0 的条件下,共沉淀分离富集茶叶中痕量金属离子 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} ,并分析了铜试剂与金属离子形成配合物的最佳沉淀条件.用 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)作为这 4 种重金属离子的显色剂进行分光光度测定,采用偏最小二乘-紫外可见光度法同时测定了四组分金属离子的模拟混合试样,并在茶叶中进行上述金属离子含量的测定.方法操作简便、结果可靠,对茶叶中重金属测定有一定实用价值.

关键词:共沉淀分离富集;偏最小二乘法;茶叶;重金属

中图分类号:O657.32

文献标志码:B

文章编号:1006-3757(2016)02-0106-05

DOI:10.16495/j.1006-3757.2016.02.008

Determination of Heavy Metals in Tea Through Coprecipitation Separation and Enrichment Combined with Partial Least Square-Spectrophotometry

SU Qin

(Hydrological and Water Resources Investigation Bureau of Xinjiang, Urumqi 830000, China)

Abstract: Using the copper reagent as the coprecipitator under the alkaline condition of pH 10.0, the rapid coprecipitation enrichment of trace metal ions Ni^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} and Cu^{2+} in tea had been carried out, and the optimal conditions for the formation of complexes of copper reagent with metal ions were analyzed. 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) was used as the color developing agent for the four heavy metals, in the spectrophotometric analysis. Partial least square-UV-visible spectrophotometry was used to determine the simulate mixed sample of the four components of the metal ions at the same time, with those in tea. This method is simple, the result is reliable, and is of certain practical value to the determination of heavy metals in tea.

Key words: coprecipitation separation and enrichment; partial least squares; tea; heavy metal

化学上常把相对密度在 5 以上的金属称为重金属,如:金、银、铜、铅、镍、钴、铬、汞、镉等大约 45 种^[1]. 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^[2]. 虽然有些元素,如铜、铁等是人体不可缺少的微量元素,但大部分重金属元素并非人体生命活动所必需,摄入量过多时会对人体及动植物造成伤害^[3]. 重金属的污染范围广、持续时间

长、污染隐蔽性、无法被生物降解,并可能通过食物链不断地在生物体内富集,甚至可转化为毒害性更大的甲基化合物,对食物链中某些生物产生毒害,或最终在人体内蓄积对健康极为不利^[4]. 因此,准确测量茶叶中重金属含量具有重要意义.

目前重金属检测方法包括原子吸收光谱法、分光光度法、电化学分析法、电感耦合等离子体原子发

射光谱法、电感耦合等离子体质谱分析法等^[5-6]。这些方法具有检出限低、灵敏、准确、选择性好等优点,但有些方法,例如原子荧光法存在测定重金属种类有限等问题^[7]。

在一定条件下,金属离子与铜试剂发生反应,生成沉淀,由此可以分离富集茶叶中的重金属离子。4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)与重金属离子反应生成配合物,其颜色深浅与金属离子的含量成正比。此反应可用于金属离子定性及定量检测。由于金属二价离子 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 与PAR生成配合物的吸收光谱重叠严重,因此,无法直接用分光光度法测定其混合体系的各组分。利用化学计量学中的偏小二乘法结合分光光度法同时测定金属离子配合物中单组分的含量,具有操作简便、富集倍数高的特点,因此被广泛应用于各种样品中痕量元素的分离、富集^[8]。

本文在pH值为10.0的条件下,以铜试剂为沉淀剂,快速共沉淀分离富集茶叶中痕量重金属离子 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} ^[12]。在pH值为9.5的条件下,以PAR为显色剂,选择最佳试验条件,采用偏小二乘法对 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的模拟混合试样和茶叶样品进行同时分析,得到单一成分的含量。

1 试验部分

1.1 样品来源

市售茶叶:苦丁茶(海南五指山),绿茶(湖北省通城县锦山基地茶厂出品),普洱茶(云南),乌龙茶(光山县盛天茶厂),铁观音(厦门周道茶业有限公司),贡菊花茶(黄山市歙县方村茶菊精制加工场厂),黑砖茶(湖南省安化茶厂),茉莉花茶(乌鲁木齐市迪瑞工贸有限公司)。

1.2 仪器与试剂

AL204-IC电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);TU-1810型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);pHS-3C型酸度计(上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂);80-1离心机沉淀器(上海手术机械厂)。

铜试剂;2 mol/LHCl溶液;40%氢氧化钠溶液;硝酸;盐酸;4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)溶液;饱和硼砂-0.02 mol/L氢氧化钠缓冲溶液,以上试剂均为分析纯(AR);实验用水为二次蒸馏水。

1.3 标准溶液制备

Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的储备液(1.0 mg/mL):

准确称取0.496 4 g $\text{Ni}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.183 9 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.275 0 g $\text{Cd}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.393 3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,加水溶解,分别置于100.0 mL容量瓶中,稀释至刻度。

Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分别量取1.0 mg/mL的 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的标准储备液10.00 mL,于100.0 mL容量瓶中,加水稀释至刻度。

铜试剂:称取1 g铜试剂,加入1.0 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解,加水定容至100.0 mL。

PAR溶液:称取0.05 g PAR,于100.0 mL容量瓶中,加水溶解,并稀释至刻度。

饱和硼砂-0.02 mol/L氢氧化钠缓冲溶液:称取0.4 g NaOH溶于水,定容至500.0 mL,加入硼砂至饱和。

1.4 四组分标准混合溶液制备

准确量取单一或四组分100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的标准溶液,置于25.00 mL容量瓶中,依次加入3 mL饱和硼砂-0.02 mol/L氢氧化钠缓冲溶液、0.2 mL PAR,用水稀释至刻度,摇匀,配制溶液为各单组分溶液或四组分混合溶液,待测。以试剂空白作参比,在460~580 nm波长范围内,对各单成分进行光谱扫描,得到吸收光谱,并在此波长范围内,每隔1 nm读取各单组分或四组分混合溶液的吸光度值。

1.5 样品制备

称取烘干至恒重的茶叶样品2 g,各3份,于坩埚中,置于马弗炉300 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化2 h,500 $^{\circ}\text{C}$ 下灰化4 h,使样品完全灰化,呈灰白色为止。待灰渣冷却后,分别加入王水使灰渣充分溶解后水浴挥干。加入去离子水反复冲洗,并移入100 mL容量瓶中稀释至刻度。精取5 mL,置于离心管中,加入氢氧化钠溶液将pH值调至10.0,加入2 mL铜试剂使其充分沉淀,离心20 min弃去上清液,取沉淀加入2滴硝酸使其溶解,将溶液定容至50 mL容量瓶中。精取5 mL,于25.00 mL容量瓶中,分别加入3 mL pH值为9.5的缓冲溶液和0.2 mL PAR,加水定容至刻度,待测。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

2.1.1 检测时酸度的选择

分别考察了4种金属离子在不同pH值下吸光

度的变化情况,试验结果如图 1 所示. 由图 1 可见, pH 值在 9 ~ 10 之间时, 4 种离子吸光度均较大且稳定, 因此本试验检测时, 选取 pH 为 9.5.

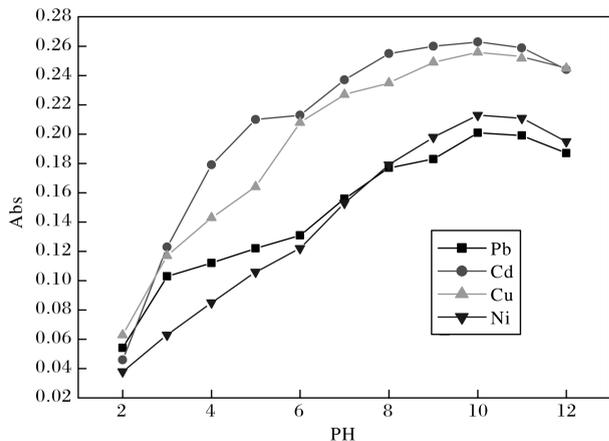


图 1 pH 值对配合反应的影响

Fig. 1 Effect of pH on coordination reaction

2.1.2 显色剂(PAR)用量的选择

依次取 1 mg/mL Pb 标准溶液, 放入标记为 1、2、3、4、5、6 的 25 mL 的比色管中, 分别加入 3 mL 缓冲溶液及 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL 的 PAR 溶液, 加水稀释至刻度, 测定其吸光度. 其余 3 种金属离子也按照以上方法进行测定. 试验结果如图 2 所示. 由图 2 可见, PAR 用量在 0.2 mL 左右时, 4 种重金属的吸光度稳定并且叠加严重, 适用于 4 种金属的叠加测量.

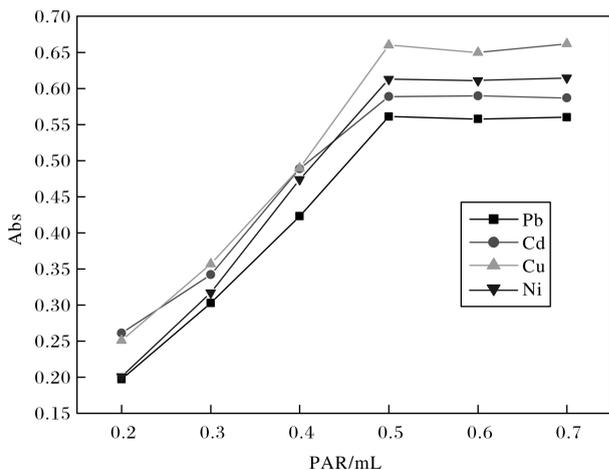


图 2 PAR 加入量对吸光度的影响

Fig. 2 PAR amount vs absorbance

2.2 配合反应的稳定性

取显色后的溶液, 在室温下放置, 每隔 1 h 测定

溶液的吸光度, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 溶液的吸光度在 8 h 内无明显变化, 因此选择 8 h 进行测定即可.

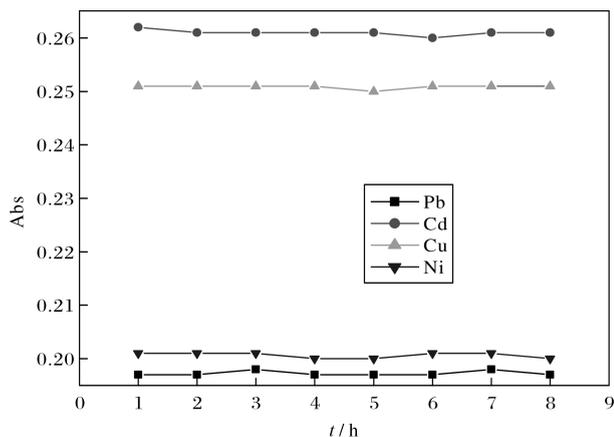


图 3 配合反应的稳定性

Fig. 3 Stability of coordination reaction

2.3 波长范围和间隔

为考察 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸收光谱性质, 配制了各单组分标准溶液, 按同样的测试条件测得配合物吸收光谱如图 4 所示. 由图 4 可见, 四组分重叠较严重. 根据吸收曲线, 采用相同的波长间隔、不同的波长选择范围, 对同一套混合样品进行偏最小二乘法 (PLS) 计算. 由计算结果可知, 对于此类混合体系, 波长范围选择对计算结果产生严重的影响, 选择波长 460 ~ 580 nm 最佳. 比较混合体系吸光度值 A 与四组分纯标准溶液的加合值 A_0 . 在 460 ~ 580 nm 波长范围内, 体系的 $|A - A_0| / A_0$ 均小于 0.1, 表明体系吸光度的加和性较好. 波长间隔的改变对计算结果影响不是太大. 但是间隔太

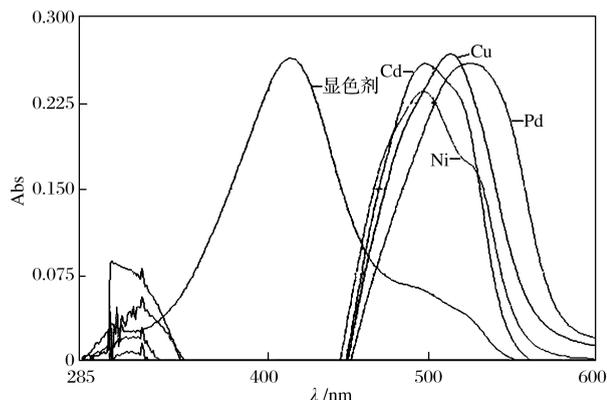


图 4 吸收光谱曲线图

Fig. 4 Absorption spectra

大,误差会较大;间隔太小,会因测量不准确而产生较大误差.为了保证准确度,以间隔 2 nm 的为宜.

2.4 化学计量学处理

试验中为了能同时测定混合样品中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} ,采用正交设计来安排校正组的溶液组成.共配制了 9 个标准混合溶液,在上述确定

的条件下,测定各校正组溶液的吸收曲线,后收集数据,然后通过 PLS 计算确定数学模型,从而确定多元校正人工合成试样的参数如表 1 所列.

将确定的校正人工合成用于解析未知混合物的吸收曲线,即可从预报组(如表 2 所列)中预报出混合物 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的质量浓度.

表 1 人工合成试样校正组质量浓度组成

Table 1 Mass concentration of the rectified group of synthetic sample

样品序号	质量浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)			
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
1	6.00	7.20	8.00	6.40
2	6.00	6.40	7.20	7.20
3	6.00	8.00	6.00	8.00
4	8.00	7.20	7.20	8.00
5	8.00	6.40	6.00	6.40
6	8.00	8.00	8.00	7.20
7	7.20	7.20	6.00	7.20
8	7.20	6.40	8.00	8.00
9	7.20	8.00	7.20	6.40

表 2 人工合成试样预报组质量浓度组成、PLS 预测值及误差分析

Table 2 Mass concentration of the rectified group of synthetic sample, PLS predicted value, error analysis ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

样品序号	预报组质量浓度				PLS 预测值			
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
1	6.40	8.00	6.40	6.00	6.30	8.10	6.31	6.04
2	6.40	6.00	8.00	8.00	6.33	6.00	8.01	7.95
3	6.40	7.20	7.20	7.20	6.41	7.21	7.20	7.10
4	8.00	8.00	8.00	7.20	8.00	8.0	7.93	7.30
5	8.00	6.00	7.20	6.00	8.10	6.10	7.30	5.93
6	8.00	7.20	6.40	8.00	8.15	7.20	6.40	7.94
7	5.60	8.00	7.20	8.00	5.61	7.92	7.20	7.90
8	5.60	6.00	6.40	7.20	5.55	6.10	6.36	7.11
9	5.60	7.20	8.00	6.00	7.10	7.24	7.92	5.93
平均误差/%					37.6	6.98	6.02	10.73
RPEs/%					7.50	0.91	14.52	1.11
回收率/%					103.0	100.5	99.7	99.4

2.3.3 实际样品分析

选择波长范围为460~580 nm,每间隔1 nm,以试剂空白作为参比溶液,测定样品溶液的吸光度.

然后利用PLS算出各组分的质量分数,结果如表3所列.

表3 样品测定结果
Table 3 Analytical results of samples

样品序号	质量分数/(mg/kg)			
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
苦丁茶	37.8	756.5	130.2	未检出
绿茶	51.2	503.5	112.8	1.2
普洱茶	87.8	1 133.0	205.8	3.0
乌龙茶	42.5	405.2	176.0	未检出
铁观音	77.5	1 006.5	203.5	0.8
菊花茶	3.2	485.0	137.5	未检出
砖茶	89.5	1 397.8	159.2	3.5
茉莉花茶	8.8	955.2	120.0	0.8

根据国家强制性标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》^[9],茶叶中 Pb²⁺ 的限量不得超过 5 mg/kg,这 8 种茶叶的 Pb²⁺ 含量均已超标,其中砖茶的 Pb²⁺ 含量超标最严重,高达 16.9 倍.农业部 NY659-2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》^[10] 的标准中规定茶叶中 Cd²⁺ 含量不得超过 1 mg/kg,根据试验结果 Cd²⁺ 含量只有绿茶、普洱茶和砖茶存在不同程度的超标.在这 4 种重金属含量的检测中,除了 Ni²⁺,砖茶的重金属含量均高于其他茶叶,故不建议长期饮用.

3 结论

本文以铜试剂作沉淀剂,快速共沉淀分离富集茶叶中重金属 Pb²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺,并用 PAR 配合反应结合分光光度法,对吸收光谱重叠较严重的重金属 Pb²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 等四组分的模拟混合试样和茶叶样品进行同时分析,用偏小二乘法处理测定数据,得到单个成分的含量.测量体系稳定,成本低,无需分离,操作简便,结果可靠.

参考文献:

[1] 傅冬和,薛志慧,姚亚丽,等.茶叶中重金属及其检测

方法研究概述[J].茶叶通讯,2012,39(3):27-30.

- [2] 鲁照玲,姚洪,陈建敏. ICP-MS 对茶叶中 6 种重金属定量分析方法的研究[J]. 分析仪器,2012,4:65-70.
- [3] 胡留杰,周正科. 茶叶中重金属的含量现状及其控制对策[J]. 南方农业,2010(7):89-92.
- [4] 向素雯,刘素纯. 茶叶中重金属铅、镉的研究进展[J]. 食品工业科技,2015(15):386-389.
- [5] 郭俊明,白红丽,张虹,等. 原子吸收光谱法测定云南野生裂褶菌中的 7 种金属元素[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(8):2289-2290.
- [6] 侯芳. 茶叶中重金属检测研究概述[J]. 洛阳理工学院学报,2010,20(1):14-16.
- [7] 范新峰,张飞,刘海霞. 重金属检测方法研究进展[J]. 环境与发展,2014,26(3):68-71.
- [8] 崔世勇,陈洁,翁少梅. 共沉淀火焰原子吸收法测定水中镉、锰、镍、铅含量[J]. 上海预防医学杂志,2009,21(6):305-306.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GB2762-2012 食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [10] 中华人民共和国农业部. NY659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2003.