

ICP-MS 法测定英德红茶中的 45 种元素

Determination of 45 elements in Yingde black tea by ICP-MS

张先彩^{1,2,3}

张春华²

黄晓兰²

吴惠勤²

ZHANG Xian-cai^{1,2,3} ZHANG Chun-hua² HUANG Xiao-lan² WU Hui-qin²

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650; 2. 中国广州分析测试中心广东省

分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510650, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, Guangdong Institute of Analysis, Guangzhou, Guangdong 510070, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要:采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定英德红茶中的 45 种元素, 试验结果表明, 45 种元素的线性关系良好, 相关系数在 0.999 5 以上, 各元素的检出限为 0.000 1~20.090 0 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 82.58%~119.19%, 相对标准偏差(RSD)为 0.20%~7.03%, 除 Sb 外, 其他元素精密度 RSD 为 0.15%~9.14%, 采用茶叶标准样品(GBW10083)对该方法进行验证, 除 Cd 略低于标准值外, 其他元素的测定值均在标准值范围之内。该方法在线性相关性、检出限、精密度、准确度和加标回收率方面均满足实际样品测定要求, 具有快速简便、准确可靠等优点。

关键词:电感耦合等离子体质谱; 微波消解; 茶叶; 元素

Abstract: The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) combined with microwave digestion was employed in this study for the determination of forty five elements in Yingde black tea. The results showed that 45 elements had good linearity and correlation coefficients all greater than 0.999 5. The limits of detection (LODs) were ranged from 0.000 1 to 20.090 0 $\mu\text{g/L}$. The recovery rates were between 82.58% and 119.19% with the relative standard deviations (RSDs) of 0.20%~7.03%. The RSD of all the elements except Sb was 0.15%~9.14% in precision experiments. The method was validated by standard reference material (GBW10083), the determination values of elements other than Cd are all within the standard value range. It showed that the method had the advantages of rapidness, simplicity and accuracy, which met the requirements of sample determination in terms of linearity, detection limit, precision, accuracy and recovery rate.

基金项目:广东省科技计划项目(编号:2015A030401065)

作者简介:张先彩, 女, 中国科学院广州化学研究所在读硕士研究生。

通信作者:吴惠勤(1961—), 男, 中国广州分析测试中心研究员, 学士。E-mail: 13802959756@139.com

收稿日期:2018-01-03

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); microwave digestion; tea; element

茶叶不仅富含儿茶素、胆甾烯酮、咖啡碱等有机成分^[1-2], 还含有多种对人体健康有益的微量元素, 被誉为“世界三大饮料之一”。研究^[3-5]表明茶叶在抗癌、消炎杀菌及预防病毒感染等方面有一定的作用。茶叶等农产品中无机元素的含量与其生长的土壤有关, 不同地区土壤中无机元素的含量存在一定的差异, 通过测定茶叶中无机元素的含量, 可以实现不同产地茶叶的区分^[6-7]。因此, 需要建立一种快速、简便、准确可靠、灵敏度高的茶叶中无机元素测定方法, 进而根据无机元素含量信息建立茶叶产地鉴别的方法。

茶叶中无机元素的检测方法主要有电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)^[8-10]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)^[11-13]和原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)^[14-16]等。ICP-AES 由于测定过程中所需样品用量大以及不能测定同位素等原因限制了其使用^[17]; AAS 的检出限高, 不适合痕量元素的分析, 而且每次只能测 1 种元素, 应用效率较低^[18]。ICP-MS 由于具有操作简单、检出限低、测定范围广、灵敏度高以及多元素同时分析等优点^[19], 逐渐成为无机元素分析的常用方法。在样品前处理方面, 干灰化法样品灰化时间长, 耗能高且不适合挥发性元素的测定^[20]; 湿法消解酸用量大, 样品易受污染且消解过程对环境污染严重^[21]。相比于干灰化法和湿法消解, 微波消解法操作简单、消解速度快、所需时间短、污染小、挥发性组分损失少^[22-23]。

目前, 对于英德红茶的研究主要集中在保健功能和香气

成分方面^[24-26],而在无机元素方面的研究较少,且存在分析元素种类少的问题^[27],不能真正反映茶叶中的元素信息。本研究以英德红茶为研究对象,综合了微波消解预处理方法与电感耦合等离子体质谱的优势,对茶叶中的 45 种元素进行快速检测,以期对英德红茶的产地保护提供新的依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶叶标准物质(GBW10083):中国计量科学研究院;

英德红茶:广东省农业科学院茶叶研究所;

Sc,Hg,Se,P 单元素标准溶液:1 000 μg/mL,国家钢铁材料测试中心;

Ca,K,Mg 多元素标准溶液:100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

Al,As,B,Ba,Be,Bi,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,Li,Mn,Ni,Pb,Sb,Sn,Sr,Ti,Tl,V,Zn 多元素标准溶液:100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y 多元素标准溶液:100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

Rh,In,Re 内标溶液:1 000 μg/mL,国家钢铁材料测试中心;

Ge 内标溶液:1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

68% HNO₃:UP 级,苏州晶瑞化学股份有限公司;

超纯水:电阻率为 18.2 MΩ·cm,实验室自制。

1.2 仪器与设备

ICP-MS:Agilent 7700X 型,美国安捷伦公司;

微波消解仪:WX-8000 型,上海屹尧仪器科技发展有限公司;

实验电热板:HT-200 型,中国广州分析测试中心;

食物搅拌机:HX-390 型,佛山市海迅电器有限公司;

电子天平:TP-214 型,美国丹佛仪器有限公司;

纯水仪:Millipore-Q 型,美国 Millipore 公司。

1.3 样品前处理

将茶叶粉碎并混合均匀,作为试样。精确称取 0.3 g 样品,加入 6 mL 浓硝酸,放置于微波消解罐中消解,消解程序见表 1。微波消解完成后放置到 230 ℃电热板上赶酸约 20 min,将消解罐取下冷却,用超纯水将溶液转移到 25 mL 比色管中,冲洗 3~5 次微波消解罐和盖子并将洗液转移到比色管内,定容到刻度后摇匀,取比色管中的溶液各稀释 20

倍,原液与稀释后的溶液一起保存待测。

1.4 ICP-MS 仪器条件

1.4.1 ICP-MS 工作条件 等离子气体:15.0 L/min;辅助气体:0.9 L/min;载气:0.8 L/min;补偿气体:0.35 L/min;雾化室温度:2 ℃;采集模式:质谱图;峰型:3 个点;重复采集次数:3 次;蠕动泵转速:0.1 r/s;射频功率:1 550 W。

1.4.2 仪器工作曲线 将元素标准溶液制成相应系列标准工作液。用 2% HNO₃ 将 Ca,K,Mg 标准溶液逐级稀释成 0.0,0.1,0.5,1.0,5.0,10.0,20.0 μg/mL;将 Al,As,B,Ba,Be,Bi,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,Li,Mn,Ni,Pb,Sb,Sn,Sr,Ti,Tl,V,Zn 标准溶液稀释成 0.0,0.5,1.0,5.0,10.0,50.0,100.0,200.0,500.0 ng/mL;将 La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y 标准溶液稀释成 0.0,0.5,1.0,5.0,10.0,50.0,100.0 ng/mL;将 Sc 标准溶液稀释成 0.0,0.5,1.0,5.0,10.0,50.0,100.0 ng/mL;将 Se 标准溶液稀释成 0.0,1.0,5.0,10.0,50.0,100.0 ng/mL;将 P 标准溶液稀释成 0.1,5,10,50 μg/mL;将 Hg 标准溶液稀释成 0.0,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 ng/mL。在 1.4.1 所示的 ICP-MS 工作条件下,对上述系列标准溶液进行测定,绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 内标元素的选择

由于茶叶样品中 Mg,Al,P,K,Ca,Mn,Fe,Zn,Cu,Ba 等元素的含量较高,会造成一定的基体干扰,引起检测元素信号的短期或长期漂移,因此通常选择内标元素进行校正。在选择内标元素时应使其分布在待测元素的整个质量范围内,选择质量数和电离能与待测元素相近的元素作为内标元素。除此之外,内标元素应在样品溶液中不存在或含量极低,且与待测元素在溶液中化学性质相似。在本试验中选择元素 ⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹¹⁵In、¹⁸⁷Re 作为内标,采用在线方式加入内标,较好地校正了基体效应引起的测量偏差。

2.2 ICP-MS 的干扰及消除

ICP-MS 存在的干扰主要有物理性干扰、基体性干扰和质谱型干扰。物理性干扰主要与溶液的黏度大、盐分高有关,通过稀释可有效降低其干扰;基体性干扰主要是基体通过抑制或增强待测元素的信号,导致信号产生短期和长期的漂移,采用在线方式加入内标,可以较好地校正基体效应引起的测量偏差;质谱型干扰主要包括同量异位素峰重叠、多原子离子干扰和分子离子干扰,针对同量异位素峰重叠引起的干扰,应尽量选择丰度大的同位素;在本次试验中通过扣除试剂空白校正多原子离子的干扰。

2.3 各元素的线性相关性和检出限

连续测定 11 次 2% HNO₃ 的试剂空白溶液,以测定结果值的 3 倍标准偏差对应的浓度值计算检出限。各元素的线性方程、相关系数及检出限见表 2。由表 2 可知,45 种元素的标准曲线具有良好的线性关系,相关系数在 0.999 5 以上。由于 K 在水中存在较大的干扰,其检出限高达 20.09 μg/L,远远高于其他元素,通过内标校正体系,可以很

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedures of microwave digestion

步骤	温度/℃	保温时间/min	压力/MPa
1	120	2	3.5
2	150	3	3.5
3	180	25	3.5

表 2 元素的线性回归方程、相关系数及检出限
Table 2 Linear regression equations, correlation coefficients and detection limit of elements

元素	线性回归方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素	线性回归方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Li	$y=0.003\ 1x+0.000\ 173\ 29$	0.999 9	0.168 0	Cd	$y=0.004\ 2x+0.000\ 027\ 592$	0.999 7	0.002 2
Be	$y=0.003\ 2x+0.000\ 095\ 721$	0.999 9	0.112 4	Sn	$y=0.008\ 8x+0.000\ 337\ 87$	0.999 9	0.022 3
B	$y=0.002\ 4x+0.001\ 7$	1.000 0	0.672 2	Sb	$y=0.009\ 6x+0.000\ 096\ 858$	0.999 9	0.006 9
Mg	$y=20.269\ 1x+0.027\ 8$	0.999 9	0.925 2	Ba	$y=0.003\ 7x+0.000\ 325\ 88$	0.999 6	0.073 6
Al	$y=0.008\ 9x+0.022\ 0$	0.999 8	0.457 8	La	$y=0.042\ 7x+0.001\ 3$	0.999 7	0.005 2
P	$y=0.497\ 6x+0.005\ 3$	1.000 0	3.780 0	Ce	$y=0.050\ 6x+0.000\ 158\ 85$	0.999 7	0.000 4
K	$y=17.672\ 3x+2.643\ 8$	0.999 9	20.090 0	Pr	$y=0.053\ 8x+0.000\ 032\ 49$	0.999 7	0.001 0
Ca	$y=0.877\ 8x+0.015\ 2$	0.999 8	3.543 0	Nd	$y=0.009\ 9x+0.000\ 023\ 99$	1.000 0	0.004 4
Sc	$y=0.062\ 1x+0.000\ 578\ 07$	1.000 0	0.011 1	Sm	$y=0.008\ 4x+0.000\ 007\ 118\ 8$	0.999 7	0.001 8
Ti	$y=0.005\ 2x+0.000\ 191\ 96$	1.000 0	0.082 8	Eu	$y=0.031\ 8x+0.000\ 019\ 884$	0.999 6	0.001 5
V	$y=0.138\ 3x+0.001\ 5$	1.000 0	0.008 5	Gd	$y=0.012\ 7x+0.000\ 032\ 098$	0.999 8	0.001 8
Cr	$y=0.171\ 7x+0.013\ 5$	0.999 9	0.023 9	Tb	$y=0.071\ 0x+0.000\ 016\ 84$	0.999 6	0.000 2
Mn	$y=0.115\ 5x+0.014\ 0$	1.000 0	0.045 3	Dy	$y=0.017\ 2x+0.000\ 006\ 122\ 9$	0.999 7	0.000 5
Fe	$y=0.157\ 9x+0.549\ 6$	0.999 8	0.587 2	Ho	$y=0.070\ 0x+0.000\ 010\ 702$	0.999 6	0.000 1
Ni	$y=0.060\ 3x+0.007\ 7$	0.999 9	0.025 4	Er	$y=0.024\ 1x+0.000\ 018\ 343$	0.999 5	0.000 6
Co	$y=0.243\ 8x+0.007\ 3$	0.999 9	0.011 3	Tm	$y=0.074\ 7x+0.000\ 013\ 811$	0.999 6	0.000 6
Cu	$y=0.149\ 5x+0.017\ 7$	0.999 9	0.037 7	Yb	$y=0.017\ 1x+0.000\ 016\ 796$	0.999 7	0.001 7
Zn	$y=0.027\ 6x+0.030\ 9$	0.999 8	0.225 4	Lu	$y=0.051\ 2x+0.000\ 018\ 357$	0.999 6	0.000 8
Ga	$y=0.092\ 1x+0.002\ 2$	1.000 0	0.010 2	Hg	$y=0.006\ 9x+0.003\ 9$	1.000 0	0.031 4
As	$y=0.015\ 7x+0.000\ 558\ 81$	0.999 9	0.013 2	Tl	$y=0.044\ 4x+0.000\ 119\ 37$	0.999 9	0.002 0
Se	$y=0.001\ 8x+0.000\ 151\ 88$	0.999 9	0.129 9	Pb	$y=0.032\ 5x+0.005\ 3$	0.999 9	0.011 2
Sr	$y=0.120\ 8x+0.004\ 4$	1.000 0	0.008 7	Bi	$y=0.046\ 6x+0.026\ 8$	0.999 9	0.036 0
Y	$y=0.012\ 9x+0.000\ 016\ 898$	0.999 6	0.001 4				

好地校正基体带来的干扰。除 K 外,其他各元素的检出限为 0.000 1~3.780 0 $\mu\text{g/L}$,对于含量较低的稀土元素,除 Sc 外,检出限均低于 0.005 $\mu\text{g/L}$,说明仪器具有较高的灵敏度。

2.4 精密度及样品测定结果分析

准确称取 6 份同一茶叶样品各 0.3 g,按 1.3 样品前处理的条件处理茶叶样品,平行测定 6 次茶叶中 45 种元素的含量,计算平均值及相对标准偏差,由于 Sb 浓度太低,相对标准偏差为 13.34%也是能够接受的,结果表明除 Sb 外,其余元素的相对标准偏差为 0.15%~9.14%,说明方法的重复性比较好。

表 3 测定结果表明,英德红茶中不同元素含量之间存在明显差异,含量较大的元素有 Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Sr、Ba 等,重金属元素中 Hg、As、Cd、Pb 的含量较低,Cr 的含量最高,Pb、As、Cd、Cr、Hg 5 项重金属的含量均低于国家标准限量值,其中,Pb 含量符合 GB 2762—2017《食品安全国家标

准 食品中污染物限量》的要求,As、Cd、Cr、Hg 的含量均低于 NY 659—2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》。英德红茶中含量较高的稀土元素有 Y、La、Ce、Pr、Nd,与陈雄等^[28]的研究结果相符。

2.5 准确度

为验证方法的准确度,对茶叶标准样品(GBW10083)平行测定 6 次,计算标准样品元素含量的平均值,并比较测量元素含量平均值与标准值的大小,结果见表 4。表 4 中 Cd 的检测值为 0.021,略低于标准值 0.023,其他元素的检测值均在标准值范围之内,满足试验测定要求。

2.6 加标回收率试验

为了进一步检验方法的准确度,对以下各元素进行加标回收率试验,结果见表 5。表 5 表明,各元素的加标回收率范围为 82.58%~119.19%,RSD 为 0.2%~7.03%,说明该方法准确可靠,满足茶叶样品中元素的分析要求。

表 3 英德红茶样品中元素含量测定结果及精密度[†]

Table 3 Analytical results of element content and precision in Yingde black tea

元素	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	平均值	RSD/%	元素	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	平均值	RSD/%
Li ^a	47.51	44.00	43.90	40.48	46.98	47.42	45.05	6.18	Cd ^a	52.31	51.04	52.74	51.20	52.89	52.86	52.17	1.62
Be ^a	8.079	9.601	9.848	9.413	8.787	10.06	9.298	7.95	Sn ^a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	—
B ^b	10.42	10.74	10.49	11.03	10.16	10.80	10.61	2.94	Sb ^a	3.448	3.667	4.672	3.971	3.275	4.197	3.872	13.34
Mg ^b	1 798	1 782	1 784	1 793	1 787	1 792	1 790	0.34	Ba ^a	9 703	9 711	9 746	9 948	9 632	9 784	9 754	1.10
Al ^b	253.6	251.9	248.3	258.1	249.1	257.7	253.1	1.65	La ^a	93.13	80.26	97.57	87.22	81.27	97.44	89.48	8.65
P ^b	3 735	3 707	3 779	3 770	3 776	3 787	3 759	0.83	Ce ^a	142.3	140.8	142.9	140.1	143.6	140.3	141.6	1.02
K ^c	20.78	20.29	20.69	20.17	20.40	20.14	20.41	1.30	Pr ^a	14.29	14.35	14.68	14.06	14.55	14.56	14.41	1.55
Ca ^b	3 589	3 598	3 594	3 550	3 531	3 623	3 581	0.95	Nd ^a	53.20	54.18	51.26	51.32	53.58	52.60	52.69	2.28
Sc ^a	10.33	12.29	12.06	10.76	10.67	10.61	11.12	7.50	Sm ^a	9.413	9.407	9.325	9.338	9.469	9.234	9.364	0.88
Ti ^a	1 159	1 048	1 072	1 138	1 199	1 079	1 116	5.24	Eu ^a	3.139	3.061	3.188	3.102	3.053	3.163	3.118	1.77
V ^a	26.07	26.02	24.63	25.93	27.31	26.44	26.07	3.33	Gd ^a	7.123	6.410	6.590	7.216	7.031	7.188	6.926	4.93
Cr ^a	306.3	314.0	345.3	324.1	336.8	320.8	324.6	4.44	Tb ^a	1.517	1.405	1.505	1.444	1.455	1.466	1.465	2.80
Mn ^b	809.7	805.0	801.7	805.4	800.4	802.9	804.2	0.41	Dy ^a	10.64	10.65	10.77	10.13	10.57	10.61	10.56	2.10
Fe ^b	59.32	58.12	58.76	59.02	60.32	59.30	59.14	1.23	Ho ^a	2.250	2.272	2.294	2.298	2.241	2.242	2.266	1.14
Ni ^a	3 135	3 111	3 136	3 197	3 166	3 185	3 155	1.04	Er ^a	7.652	7.735	7.654	7.492	7.800	7.471	7.634	1.71
Co ^a	281.1	282.0	282.1	283.0	284.3	286.4	283.2	0.69	Tm ^a	1.304	1.362	1.315	1.335	1.312	1.268	1.316	2.38
Cu ^b	12.54	12.57	12.55	12.58	12.54	12.55	12.56	0.15	Yb ^a	8.776	8.794	8.906	8.767	8.654	8.759	8.776	0.92
Zn ^b	20.05	20.61	20.52	20.43	20.11	20.32	20.34	1.10	Lu ^a	1.372	1.467	1.378	1.386	1.384	1.366	1.392	2.69
Ga ^a	2101	2081	2124	2175	2107	2100	2115	1.53	Hg ^a	22.57	18.88	20.04	21.58	23.03	23.16	21.54	8.10
As ^a	22.48	23.29	22.02	25.14	24.88	22.82	23.44	5.51	Tl ^a	60.58	60.73	59.48	60.93	59.17	59.21	60.02	1.36
Se ^a	84.30	73.11	87.17	96.68	89.69	82.96	85.65	9.14	Pb ^a	151.5	167.0	161.3	151.1	161.6	171.8	160.7	5.14
Sr ^a	5111	4924	4956	4928	4921	5094	4989	1.79	Bi ^a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	—
Y ^a	75.11	75.48	76.68	75.58	76.56	75.39	75.80	0.86									

[†] a. 元素含量的单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$; b. 元素含量的单位为 mg/kg ; c. 元素含量单位为 g/kg ; —. 未检出。

表 4 标准物质的标准值与测定值[†]

Table 4 Standard values and measured values of certified reference material

元素	质量分数	标准值	检测值	RSD/%	元素	质量分数	标准值	检测值	RSD/%
Ce	10^{-6}	0.457 ± 0.022	0.436	6.54	Fe	10^{-6}	126.000 ± 4.000	127.000	4.00
P	10^{-3}	3.020 ± 0.070	2.95	2.84	Zn	10^{-6}	19.000 ± 0.400	19.300	3.14
K	10^{-2}	1.730 ± 0.040	1.71	2.71	Cu	10^{-6}	5.690 ± 0.130	5.690	1.95
Mg	10^{-3}	2.030 ± 0.050	2.01	2.93	Ba	10^{-6}	3.930 ± 0.120	3.870	3.43
Ca	10^{-3}	3.530 ± 0.080	3.48	2.90	Ni	10^{-6}	3.610 ± 0.140	3.540	3.93
Al	10^{-6}	991.000 ± 22.000	1 006.000	3.33	Pb	10^{-6}	1.430 ± 0.060	1.410	8.54
Mn	10^{-6}	552.000 ± 12.000	560.000	1.72	Cd	10^{-6}	0.026 ± 0.003	0.021	4.40

[†] 10^{-2} 为 $10\text{ mg}/\text{g}$; 10^{-3} 为 mg/g ; 10^{-6} 为 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

表 5 英德红茶样品的加标回收率

Table 5 The spiked recoveries of Yingde black tea

元素	测量值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %	元素	测量值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
Li	572.50	0.00	500.0	114.50	6.01	Ce	233.90	138.50	100.0	95.40	0.70
Be	517.60	0.41	500.0	103.44	6.60	Pr	114.10	12.69	100.0	101.41	0.66
B	16 000.00	10 610.00	5 000.0	107.80	2.66	Nd	151.40	48.32	100.0	103.08	1.23
Sc	142.70	23.51	100.0	119.19	2.64	Sm	111.60	9.68	100.0	101.92	0.59
Ti	6 397.00	1 116.00	5 000.0	105.62	1.47	Eu	99.93	4.71	100.0	95.22	0.58

续表 5

元素	测量值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	本底值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
V	620.30	26.07	500.0	118.85	0.63
Cr	864.60	324.60	500.0	108.00	0.33
Co	829.70	275.30	500.0	110.88	1.50
Ga	8 054.00	2 115.00	5 000.0	118.78	1.35
As	483.90	19.40	500.0	92.90	0.80
Se	242.50	54.00	200.0	94.25	5.35
Sr	10 990.00	5 086.00	5 000.0	118.08	0.89
Y	174.50	72.10	100.0	102.40	0.20
Cd	477.80	51.20	500.0	85.32	0.81
Sn	484.40	3.10	500.0	96.26	1.16
Sb	456.90	0.06	500.0	91.37	1.59
La	156.20	73.62	100.0	82.58	1.30

元素	测量值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	本底值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
Gd	109.20	11.44	100.0	97.76	0.85
Tb	101.30	1.64	100.0	99.66	1.00
Dy	107.80	9.43	100.0	98.37	0.41
Ho	102.70	2.31	100.0	100.39	0.27
Er	108.30	7.71	100.0	100.59	1.89
Tm	102.00	1.15	100.0	100.85	0.89
Yb	109.10	8.86	100.0	100.24	1.12
Lu	103.60	1.56	100.0	102.04	1.01
Hg	89.98	5.54	100.0	84.44	5.92
Tl	552.50	60.18	500.0	98.46	1.26
Pb	630.90	154.20	500.0	95.34	2.45
Bi	467.80	0.00	500.0	93.56	7.03

3 结论

采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定英德红茶中的 45 种元素,该方法在线性相关性、检出限、精密度、准确度及加标回收率试验方面均取得较好的效果,表明该方法在茶叶无机元素测定方面具有较好的应用性,具有操作简便、准确可靠、灵敏度高、污染少等优点。测得英德红茶中含量较大的元素有 Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Sr、Ba 等,重金属 Pb、As、Cd、Cr、Hg 的含量均低于国家标准限量值,稀土元素含量较高的有 Y、La、Ce、Pr、Nd。应进一步利用该方法检测更多产地茶叶中无机元素的含量,为茶叶的产地溯源提供帮助。

参考文献

[1] YANG Jun, LIU Rui-hai. The phenolic profiles and antioxidant activity in different types of tea[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2013, 48(1): 163-171.

[2] YAO L H, JIANG Y M, CAFFIN N, et al. Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets[J]. Food Chemistry, 2006, 96(4): 614-620.

[3] KHAN N, MUKHTAR H. Tea polyphenols for health promotion[J]. Life Sciences, 2007, 81(7): 519-533.

[4] MCKAY D L, BLUMBERG J B. The role of tea in human health: an update[J]. Journal of the American College of Nutrition, 2002, 21(1): 1-13.

[5] BUTT M S, SULTAN M T. Green tea: nature's defense against malignancies[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2009, 49(5): 463-473.

[6] PILGRIM T S, WATLING R J, GRICE K, et al. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (Camellia sinensis) samples[J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 921-926.

[7] ZHAO Hai-yan, ZHANG Shuang-ling, ZHANG Zhi-wei. Relationship between multi-element composition in tea leaves and in provenance soils for geographical traceability[J]. Food Control,

2017, 76: 82-87.

[8] 王洁, 伊晓云, 倪康, 等. 基于稀土元素指纹的扁形茶产地判别分析[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(7): 1 118-1 124.

[9] PENG Chuan-yi, ZHU Xiao-hui, XI Jun-jun, et al. Macro-and micro-elements in tea (Camellia sinensis) leaves from anhui province in China with ICP-MS Technique: Levels and bioconcentration[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37: 1 980-1 986.

[10] ZHOU Zhou, GUO Jun-fang, DUAN Tai-cheng, et al. Fast determination of rare earth elements in tea samples by ICP-MS with modified oxygen flask combustion[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44: 1 359-1 364.

[11] 谭和平, 张玉兰, 高杨, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定茶叶中钾、钠、磷、硫、铁、锰、铜、锌、钙、镁方法研究[J]. 中国测试, 2012, 38(6): 34-37.

[12] 刘爱丽, 沈燕, 龚慧鸽, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定泰顺茶叶中的微量元素[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 186-189.

[13] ZHAO Li-yan, CAO Chan-yue, CHEN Gui-tang, et al. Determination of mineral elements in two grades of three green tea varieties by ICP-AES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(4): 1 119-1 121.

[14] 刘坚. 微波高压消解/AAS 测定茶叶中的铅、铜[J]. 热带农业工程, 2001(2): 25-25.

[15] JUNIOR J B P, DANTAS K G F. Evaluation of inorganic elements in cat's claw teas using ICP OES and GF AAS[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 331-337.

[16] UÇAR G, BAKIRCIOGLU D, KURTULUS Y B. Determination of metal ions in water and tea samples by flame-AAS after preconcentration using sorghum in nature form and chemically activated [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2014, 69(5): 420-425.

[17] 王洁, 伊晓云, 马立锋, 等. ICP-MS 和 ICP-AES 在茶叶矿物质元素分析及产地溯源中的应用[J]. 茶叶学报, 2015, 56(3): 145-150.

[18] L'VOV B V. Fifty years of atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2005, 60(4): 382-392.

(下转第 96 页)

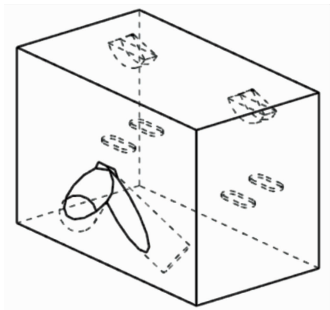


图 9 三维仿真模型图

Figure 9 Three dimensional simulation mode

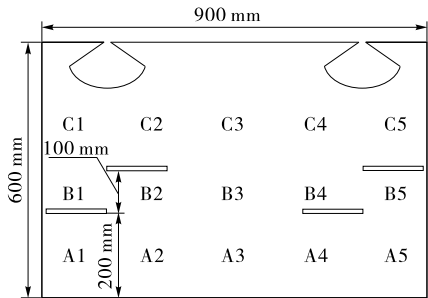


图 10 三维仿真数据选点图

Figure 10 3D simulation data points map

表 3 三维仿真速度、温度、水蒸气分布数据

Table 3 Three dimensional simulation of velocity, temperature, and water vapor distribution data

选点	速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水蒸气 分布	选点	速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水蒸气 分布	选点	速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水蒸气 分布
A1	0.50	41.5	0.65	B1	0.76	46.9	0.97	C1	1.60	47.6	0.99
A2	0.35	38.5	0.54	B2	0.50	47.4	0.98	C2	1.50	47.7	0.99
A3	0.33	44.5	0.82	B3	0.63	47.9	1.00	C3	0.20	47.0	1.00
A4	0.40	41.4	0.95	B4	0.40	45.5	0.98	C4	1.18	46.5	1.00
A5	0.65	47.9	1.00	B5	0.30	47.5	0.99	C5	1.12	46.0	1.00

均匀分布到整个仓内。这表明加热仓内的流场得到了很好的改善,尤其是喷头下方有食物处的位置,其余空间略有减弱,但已能达到烟熏需求。

3 结论

仿真分析表明,经过改进的加热仓,在短时间内可以使食物上下分布的温度和水蒸气更加均匀、合理,巧妙地利用了风扇,使加热仓内的流场往所需的方向流动,既让食品充分接触加热,又能充分地利用能源。

本研究基础是带食品加热仓仿真模型,与加热仓工作状态还是有差别的。后续的研究将考虑加热仓工作状态气流场分析,以便改善烟熏气流场。

参考文献

[1] 孔令明,李芳,徐洁洁,等.熏马肠制作过程中腌制工艺优化

[J].食品与机械,2013,29(4):176-181.
[2] 朱建军,王晓宇,胡萍,等.黔式腊肉加工过程中挥发性风味物质的变化[J].食品与机械,2013,29(4):20-23.
[3] 汤定明.肉制品加工中的烟熏技术[J].肉类研究,2007(2):36-38.
[4] 刘红,杨哲人,蒋兰芳,等.基于CFD的U型管换热器温度降模型[J].食品与机械,2015,31(2):152-156.
[5] 闪建平,张雷,陈雪静.U型管式换热器的设计与校核[J].河北化工,2010,33(6):55-57.
[6] 张勇,胡京明,李航,等.基于CFD技术的某管式换热器结构改进[J].湖南工业大学学报,2012,26(4):97-100.
[7] 陈斐奇,祝高永,刘红,等.烟熏炉换热器进口主流道流动性改进[J].轻工机械,2014,32(6):101-103.
[8] 施明,刘红,李伟国,等.烟熏炉加热仓流动性能研究[J].轻工机械,2016,34(4):79-82.

(上接第 66 页)

[19] MILLOUR S, NOËL L, KADAR A, et al. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2011, 24(1): 111-120.
[20] 刘亚轩,李晓静,白金峰,等.植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J].岩矿测试,2013,32(5):681-693.
[21] 魏琳丰.不同消解方法在测定样品中重金属含量的应用[J].河南化工,2016,33(3):12-15.
[22] 沈宇,张尼,高小红,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钼铬镍钴砷[J].岩矿测试,2014,33(5):649-654.
[23] 王佩佩,李霄,宋伟娇,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J].分析测试学报,2016,35(2):

235-240.
[24] 王秋霜,吴华玲,陈栋,等.广东英德红茶代表产品的香气成分鉴定研究[J].茶叶科学,2012,32(5):448-456.
[25] 戚康标,郑宇晴.英红九号红茶的品质特征及抗氧化活性研究[J].广东茶业,2014(5):15-21.
[26] ZHOU Hua, LI Hai-mei, DU Yang-min, et al. C-geranylated flavanones from YingDe black tea and their antioxidant and α -glucosidase inhibition activities[J]. Food Chemistry, 2017, 235: 227-233.
[27] 余煜棉,黄绍铨,李增禧,等.英德红茶、绿茶及其浸出液中的微量元素研究[J].微量元素,1985(1):69-73.
[28] 陈雄,方宣启,戴璇,等.微波消解/ICP-MS法测定黑茶中5种重金属元素及15种稀土元素[J].食品与机械,2016,32(8):55-57.