

空气-乙炔原子吸收法测定 茶叶和茶汤中的部分无机元素

吴绍祖 黄启源* 苏雷霖*

(华侨大学化学系)

摘 要

采用空气-乙炔原子吸收法测定茶叶和茶汤中的K、Na、Ca、Mg、Mn、Cu、Zn和Pb。考察了茶和茶汤叶中共存的无机元素和有机成分对测定的影响,在选定的条件下,钾浓度大于 $0.80\mu\text{g/ml}$ 时不存在电离干扰。铝锰比大于2和硅锰比大于1时,铝和硅干扰锰的测定,可加入释放剂 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 予以消除。

对茶叶中无机元素的分析,有助于了解茶叶的营养价值和促进茶叶生产提供有用的数据。竹尾忠一^[1]用ICP-AES法测定过茶汤中某些无机元素。张建州等^[2]用中子活化法测定茶叶,因其设备复杂昂贵,不便推广。王凯雄等^[3]把茶叶灰化后测定其中的Cu、Fe、Zn、Mn,他们主要侧重于灰化条件的选择,没有测定茶汤。

本文用原子吸收法测定了茶叶和茶汤中的K、Na、Ca、Mg、Mn、Cu、Zn和Pb。研究了钾的电离干扰与其浓度及工作条件的关系;硅和铝对锰的干扰及其消除方法;以及共存无机元素和有机成分对测定的影响。结果表明,茶具有富集无机元素的能力,饮茶汤可摄取钾、锰、镁、锌等多种营养元素。

1. 仪器和试剂

310原子吸收分光光度计, XWT-100型记录仪。

标准溶液(2.00mg/ml): 分别由CaO、MgO、Mn粉、CuO、ZnO、Pb粉、KCl、NaCl配制。用作干扰试验的金属离子多为氯化物或硝酸盐。

释放剂 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (150mg/ml): 称取200g分析纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶于200ml离子水中,加热至 70°C 左右,趁热过滤,对滤液进行浓缩、冷却、静置待结晶析出,抽滤烘干,于干燥器中冷至室温。

2. 工作条件

应用三维表方法^[4,5]选定各元素的工作条件(表1),测定高含量或扩大测量范围时可用旋转燃烧器的转角、选用次灵敏线和稀释样品溶液等办法^[6]。

* 黄启源、苏雷霖是我系85届毕业生

表 1 工作条件

元素	分析线 (Å)	灯电流 (mA)	测量高度 (mm)	乙炔流量 (l/min)	空气流量 (l/min)	单色器通 带宽度 (Å)	增 益	负高压 (V)	燃烧器转角度
Mg	2852	8	3	0.80	6.0	1.3	1:1	400	90
Na	5890	8	3	0.80	6.0	1.3	1:1	300	10
Cu	3247	8	9	0.60	6.0	1.3	1:1	500	0
Zn	2139	14	3	0.80	6.0	1.3	1:1	600	0
Ca	4226	8	6	1.5	6.0	1.3	1:1	400	8
Mn	2795	12	3	1.0	6.0	1.3	1:1	500	8
Pb	2833	8	3	0.80	6.0	1.3	1:1	500	0
K	4044	14	3	0.60	6.0	1.3	1:1	500	10

3. 样品分析

3.1 工作曲线的绘制

称取茉莉花茶及铁观音茶叶 2.0g, 用 100ml 沸水冲泡 5min, 倒出清液为第一遍茶汤, 再用 100ml 沸水冲泡 5min, 倒出清液为第二遍茶汤。分别用标准加入法和标准曲线法测 K、Na、Zn 含量, 测定 Ca、Mg、Mn 时, 需加入释放剂 8mg/ml $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 各元素的测定结果列于表 2。实验表明, 用标准加入法获得的结果与标准曲线法一致。此外, 还测量了茉莉花和铁观音茶汤及标准溶液的雾化器吸取率均为 2.7ml/min, 可见茶汤中的有机物及其他成分不影响测定, 故可用人工合成的标样制作标准曲线进行测定。

表 2 标准加入法和标准曲线法测定结果比较

元素 及含量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	浸出量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	一级茉莉花				一级铁观音			
		第一次冲泡浸出量		第二次冲泡浸出量		第一次冲泡浸出量		第二次冲泡浸出量	
		标 准 加入法	标 准 曲线法	标 准 加入法	标 准 曲线法	标 准 加入法	标 准 曲线法	标 准 加入法	标 准 曲线法
K	50—400	274	275	120	120	290	290	88	88
Mg	2—20	11.6	11.6	5.2	5.2	6.8	6.8	1.4	1.4
Na	0.5—12	1.20	1.20	1.00	1.00	0.56	0.56	0.44	0.44
Ca	2—200	3.65	3.63	2.50	2.53	3.21	3.25	1.65	1.65
Zn	0.1—2.0	0.38	0.38	0.15	0.15	0.19	0.20	0.11	0.11
Mn	1—20	2.78	2.75	1.10	1.09	2.39	2.37	0.54	0.53

3.2 茶汤的测定

取茶叶 2.0g 用沸水冲泡 5min, 倒出清液为第一遍茶汤, 再用 100ml 沸水冲泡 5min, 倒出为第二遍茶汤, 测定 Ca、Mg、Mn 时需加入释放剂 8mg/ml $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 其结果见表 3。

3.3 茶叶的测定

将茶叶在 105℃ 烘箱中烘干, 取出研细, 称取 1.0g 于 20ml 磁坩埚中, 置于马福炉内 250℃ 灰化 20min, 待烟尽, 升温 550℃ 灰化 3h, 取出坩埚, 加 8ml 1N HNO_3 , 2 滴 3% H_2O_2 , 盖上表面皿, 沙浴加热, 保持微沸半小时, 然后移入 25ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 然后按测定茶汤的方法进行分析, 结果见表 3。

表 3 样品分析结果

元 素	一 级 茉 莉 花				特 级 铁 观 音				一 级 铁 观 音						
	茶 叶 ($\mu\text{g/g}$)	第 一 次 茶 浸 出 量 ($\mu\text{g/g}$)	第 二 次 茶 浸 出 量 ($\mu\text{g/g}$)	第 一 次 茶 浸 出 率 (%)	第 二 次 茶 浸 出 率 (%)	茶 叶 ($\mu\text{g/g}$)	第 一 次 茶 浸 出 量 ($\mu\text{g/g}$)	第 二 次 茶 浸 出 量 ($\mu\text{g/g}$)	第 一 次 茶 浸 出 率 (%)	第 二 次 茶 浸 出 率 (%)	茶 叶 ($\mu\text{g/g}$)	第 一 次 茶 浸 出 量 ($\mu\text{g/g}$)	第 二 次 茶 浸 出 量 ($\mu\text{g/g}$)	第 一 次 茶 浸 出 率 (%)	第 二 次 茶 浸 出 率 (%)
K	2.20×10^4 CV ¹⁾ 0.69%	1.39×10^4 CV ¹⁾ 0.69%	5.9×10^3 CV 0.71%	63.2	26.7	2.12×10^4 CV 1.05%	1.41×10^4 CV 1.05%	3.70×10^3 CV 0.72%	66.5	17.4	2.15×10^4 CV 0.58%	1.43×10^4 CV 0.73%	4.47×10^3 CV 0.94%	66.3	20.8
Na	199 CV 1.53%	60.0 CV 1.53%	27.5 CV 2.97%	30.0	13.7	191 CV 0.96%	53.0 CV 0.96%	23.6 CV 0.81%	27.9	12.3	198 CV 0.76%	47.2 CV 0.67%	22.0 CV 1.37%	23.9	11.1
Zn	49.5 CV 2.16%	18.9 CV 2.16%	7.55 CV 2.00%	38.2	15.3	27.0 CV 2.02%	6.40 CV 2.02%	1.77 CV 6.42%	23.9	6.58	28.2 CV 0.92%	9.60 CV 1.13%	5.95 CV 1.10%	34.1	21.4
Mn	368 CV 1.17%	138 CV 1.17%	54.5 CV 2.06%	37.5	14.8	466 CV 1.60%	89.0 CV 1.60%	11.7 CV 4.37%	19.1	2.50	431 CV 1.10%	120 CV 1.27%	27.3 CV 3.80%	27.8	6.33
Mg	1.34×10^3 CV 2.13%	565 CV 2.13%	263 CV 0.79%	42.1	19.6	1.46×10^3 CV 0.67%	570 CV 0.67%	164 CV 1.13%	39.0	11.2	1.39×10^3 CV 0.55%	339 CV 1.34%	66.5 CV 2.64%	24.3	4.78
Ca	2.50×10^3 CV 3.99%	182 CV 3.99%	127 CV 6.33%	7.28	5.08	3.99×10^3 CV 2.50%	268 CV 2.50%	148 CV 0.35%	6.70	3.70	3.69×10^3 CV 1.27%	164 CV 2.74%	81.5 CV 7.02%	4.44	2.20
Cu	16.6 CV 3.82%	4.57 CV 3.82%	—	27.5	—	17.5 CV 3.21%	4.90 CV 3.21%	—	28.2	—	18.7 CV 1.31%	5.42 CV 2.81%	—	29.1	—
Pb	<1.5 ²⁾	—	—	—	—	<1.5 ²⁾	—	—	—	—	<1.5 ²⁾	—	—	—	—

1) CV 表示变动系数, 每个结果均是 8 次测定值计算的, 没有标上 CV 符号, 都是三次结果平均值。2) 称取 5g 茶叶经消化后溶解, 于 10ml 容量瓶中定容后测定。

3.4 茶汤冲泡浸出率

表3结果表明,各元素的冲泡浸出率中钾最高,钙最低,而且茶叶种类不同冲泡浸出率也有所不同。

3.5 回收率

称取研细后的茶叶四份,每份 0.50g,一份不加入,另三份(平行三份)分别加入一定量的 K、Na、Ca、Mg、Mn、Zn、Cu,在电热板上烘干,然后按茶叶测定步骤进行测定,结果见表4,各元素的回收率均达到97%以上。

表 4 回收率

元 素	Ca	Cu	Na	Mn	Zn	K	Mg
含 量 (μg)	1.84×10^3	4.63	99.0	217	14.0	1.07×10^4	698
加 入 量 (μg)	1.88×10^3	10.0	150	250	12.5	1.13×10^4	875
	1.88×10^3	10.0	150	250	12.5	1.13×10^4	875
	1.88×10^3	10.0	150	250	12.5	1.13×10^4	875
测得总量 (μg)	3.70×10^3	14.3	245	461	26.3	2.19×10^4	1.56×10^3
	3.70×10^3	14.4	244	457	26.6	2.18×10^4	1.56×10^3
	3.70×10^3	14.3	246	459	26.5	2.18×10^4	1.56×10^3
回 收 率 (%)	99.2	97.1	97.4	98.1	98.4	99.7	99.0
	99.2	97.7	96.9	96.6	101	98.5	99.0
	99.2	97.1	97.7	97.3	100	98.5	99.0

4. 共存元素的影响

表5列出可能共存元素及其允许量,测定 Ca、Mg、Mn时需加入释放剂 $8\text{mg}/\text{mL}$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 。

表 5 共存元素的影响

待测元素及其浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	共存元素浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)											
	P	Al	K	Ca	Mg	Si	Na	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn
K*(2.0)		100		400	400	100	100	100	100	100	100	500
Mg(0.30)	100	80	1000	500		100	100	100	100	100	100	500
Ca(8.0)	100	100	1000		500	100	100	100	100	100	100	500
Mn(2.0)	100	100	1000	500	500	100	100	100	100	100	100	
Na(0.50)	100	100	1000	500	500			100	100	100	100	500
Zn(0.50)	100	100	1000	500	500	50	100	100		100	100	500
Cu(2.0)	100	100	1000	500	500	100	100	100	100		100	500
Pb(2.0)		100	1000	500	500	100	100	100	100	100		500

* 其中Ca、Mg的允许量为上限,其余为下限。

5. 钾的电离干扰

以 $\text{K}7665\text{\AA}$ 为分析线,考察测量高度及乙炔流量对不加和加消电离剂氯化钠 ($5\text{mg}/\text{mL}$) 的影响,图1表明加入NaCl的钾标准曲线是通过原点的直线,而不加NaCl时钾的标准曲线均弯向纵轴,这说明钾存在电离干扰。在测量高度为3mm时,电离干扰随乙炔流量

的增加而增大(图1曲线2、3、4), 这是由于乙炔流量增加时, 火焰温度升高电离度增大的缘故。测量高度小于3mm和乙炔流量低(0.60L/min)时, 电离干扰影响小些(图1曲线2)。图2表示在不同测量高度和乙炔流量时, 相对吸光度(不加NaCl与加NaCl时钾吸光度之比)与钾浓度关系的实验结果, 图2表明钾的电离度随钾浓度的增加而减少, 即电离干扰随浓度增加而减少。当钾浓度小于 $0.80\mu\text{g/ml}$ 时, 存在电离干扰, 必须加入消电离剂予以消除; 钾浓度大于 $0.80\mu\text{g/ml}$ 时, 没有电离干扰(见图1曲线2或图2曲线1)。由于茶叶和茶汤中钾浓度远大于 $0.8\mu\text{g/ml}$, 所以可直接测定钾而不必加消电离剂。

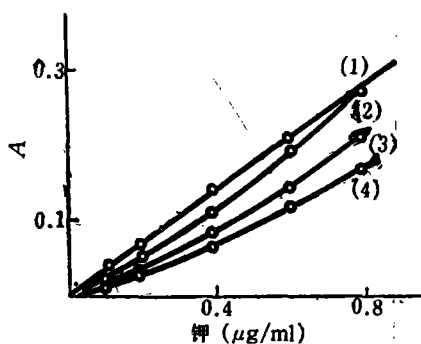


图1 钾的标准曲线

1. 测量高度3mm, 乙炔流量0.6L/min, 加入NaCl 5mg/ml
2. 测量高度3mm, 乙炔流量0.6L/min, 不加NaCl
3. 测量高度3mm, 乙炔流量1.0L/min, 不加NaCl
4. 测量高度3mm, 乙炔流量1.5L/min, 不加NaCl

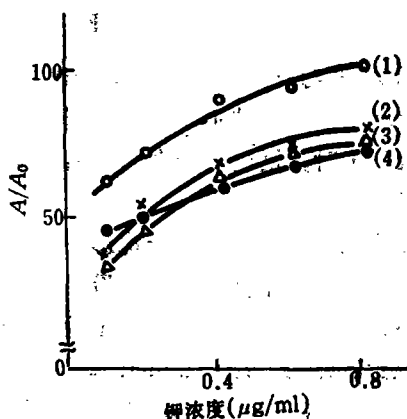


图2 钾的电离度与钾浓度的关系

1. 测量高度3mm, 乙炔流量0.60L/min
2. 测量高度6mm, 乙炔流量0.60L/min
3. 测量高度3mm, 乙炔流量1.0L/min
4. 测量高度3mm, 乙炔流量1.5L/min

6. 铝和硅对锰的干扰

图3示出铝对锰干扰的实验结果。由图3A可知, 随铝含量的增加锰的吸光度逐渐下降, 锰含量低时吸光度下降的多, 而锰含量高时吸光度下降的少。图3B表示铝对锰干扰与铝锰原子数比的关系, 显然铝对锰的干扰与铝和锰的绝对量无关, 而与铝锰比有关。铝锰比小于2时, 铝不干扰锰的测定, 铝锰比大于2时, 锰的吸光度随铝锰比值的增加而降低, 在铝锰比 ≥ 14 时, 锰的吸光度降低了26.3%, 且恒定不变; 若加入铝使铝锰比大于14以上, 就可直接测定锰。

图4示出硅对锰干扰的实验结果, 由图4A可知, 锰含量高而硅量低时, 硅不干扰锰的测定; 而硅量高时, 随硅量增加锰的吸光度下降, 锰含量高时吸光度下降得少, 锰量低时吸光度下降得多。硅对锰的干扰与硅锰

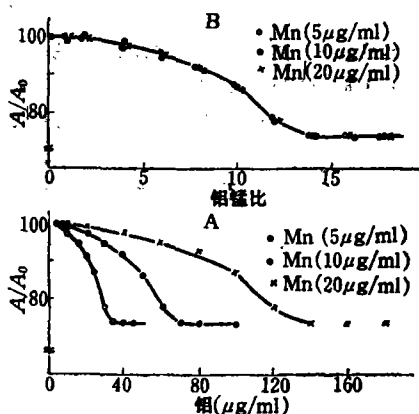


图3 铝对锰的干扰

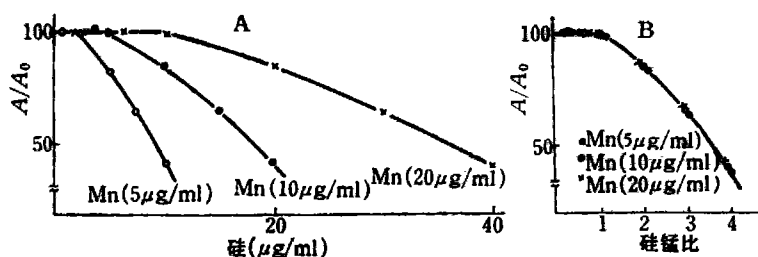


图 4 硅对锰的干扰

绝对量无关,而与硅锰比值有关(见图4B)。当硅锰比小于1时,硅不干扰锰的测定,而硅锰比大于1时,锰的吸光度随硅锰比值的增加而迅速降低。

图5表明铝和硅对锰的干扰影响随测量高度不同而不同,干扰影响随测量高度的增加而减小。测量高度为9—15mm时铝不干扰锰的测定;测量高度为9mm时,硅不干扰锰的测定,测量高度为15mm时,硅使锰吸光度降低了3.4%。之所以在测量高度9mm处铝和硅不干扰锰的测定,可能是由于在燃烧器之上9mm处火焰温度较高,使之形成的铝锰和硅锰化合物完全解离为锰原子的缘故。

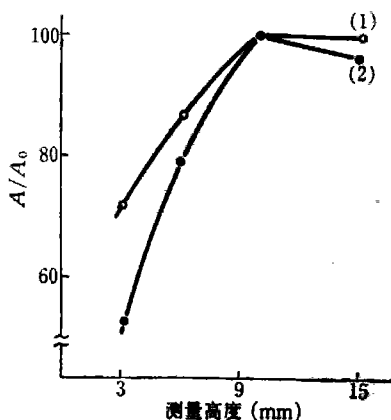


图 5 铝和硅对锰干扰测量高度的影响

1. $\text{Mn } 12\mu\text{g/ml, Al } 60\mu\text{g/ml}$
2. $\text{Mn } 12\mu\text{g/ml, Si } 50\mu\text{g/ml}$

诚然,可用许多种方法消除铝和硅对锰的干扰,但为了与钙、镁一起测定,故采用加入释放剂($8\text{mg/ml Sr}(\text{NO}_3)_2$)的办法予以消除。

参 考 文 献

- [1] 竹尼忠一, 1984. 用等离子发射光谱分析法进行茶汤中无机元素的直接定量. 茶叶, 1:15
- [2] 张建洲, 李凤翔, 1985. 中子活化分析法测定茶叶和茶汤中的微量元素. 中国茶叶, 1:6
- [3] 王凯雄, 谢旭一, 周志瑞, 1981. 茶叶中微量营养元素的原子吸收光谱分析. 高等学校化学学报, 2(1):112
- [4] 胡丰, 刘群柱, 王瑞陵, 钱国英, 1981. 火焰光谱研究中的三维表法. 分析化学, 9(4):392
- [5] 吴绍祖, 1984. 色心晶体氯化钾中锂、氯化钾中钠及氯化钾中锂和钠的原子吸收光谱测定. 华侨大学学报, 2:49

1985年10月21日收到。

DETERMINATION OF SOME INORGANIC ELEMENTS IN TEA AND TEA-WATER BY AIR-ACETYLENE FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Wu Shaozu Huang Qiyuan Su Leilin

(Department of Chemistry, Hua Qiao University)

ABSTRACT

A method for the determination of K, Na, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn and Pb in tea and tea-water by air-acetylene flame atomic absorption spectrophotometry has been developed. For tea, the determination was made after it was digested. Elements in tea-water were directly determined without digestion and separation. The effects of coexistent inorganic elements and organic components in the samples, as well as the ionic interference of potassium on the determination have been studied. The interference of aluminum and silicon on the determination of manganese has been shown to be eliminated by adding $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.