

环境标样茶叶、茶树叶的制备 及均匀性测定*

韩恒斌 刘淑琴 张淑贞 张永兰

吴涤尘 金龙珠 倪哲明

(中国科学院生态环境研究中心)

栗德永

(中国科学院西北植物所)

摘 要

本文报导环境标准物质茶叶、茶树叶的制备和均匀度的评价。茶叶和茶树叶采集于陕西黄家山茶园,样品经过空气干燥、研磨、过60目筛、混匀和装瓶等步骤处理,然后用钴60照射灭菌(2Mrd)。照射后的样品随机抽样采用中子活化和原子吸收分析方法,测定其中,Zn,Cu,Fe,Mn,Ca,K,Al,S和P等元素的含量,测定结果用F和t检验法处理,结果表明样品的均匀度达到标准物质的要求。

标准物质是一种应用最广的实物标准,它主要用于仪器校准、测量方法准确度评价和质量控制工作中。目前,全世界已有上千种标准物质,分为17大类^[1],其中环境标准物质已有近百种。属于植物类标样有橄榄叶(BCR-CRM62)、柠檬叶(NBS-1575)、针叶(NBS-1575)、水生植物(BCR-CRM60—61)、小球藻(NIES No3)、胡椒叶(NIES-No1)、和桃叶(GBWO 8501)等。最近日本国立公害研究所研制出茶叶(NIES No7)^[2]标样,其中定值元素:K, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Na, Cu, Ni, Pb和Cd 11个元素。

我国环境标样的研制工作起步较晚,从1980年开始我们首先研制出河流沉积物(GBWO8301)、煤飞灰(GBWO 08401)、桃叶(GBWO 8501)和西藏土壤(GBWO 8302)四种国家一级标准物质^[3,4]。此外,国内有关单位相继研制出大米粉、小麦粉、甘蓝、猪肝等环境标样。然而国内的环境标准物质不论数量和质量上都远满足不了日益发展的环境科学的需要,因此研究多种类、质量高的环境标准物质,仍是今后的重

* 国家自然科学基金资助项目

要研究课题之一。

本工作是根据国内有关科研单位和商检部门的需要,研制国内的茶叶标准物质。

茶叶作为一种饮料在我国历史悠久,某些名茶还驰名于世界。根据食品卫生法和进出口贸易的要求,科学的研究食品饮料已提到日程上来,此外,对分析茶叶中各种痕量无机元素及饮茶与人体健康关系的研究工作,迫切需要茶叶标样。

本研究的目的在于要研制出我国的茶叶、茶树叶标准物质,它既可作为茶叶中痕量元素的标准,又可作为对基体相类似的环境样品元素分析方法可靠性的质控标准。

1. 样品的采集

采样点在陕西南镇黄家山茶园,该茶园是新建茶场,无农药污染。本标样的茶叶和茶树叶原始样品均采集于该茶场。不同部位的茶叶样品是根据一般制茶要求,采摘于茶树顶部第二、三片嫩叶。采摘下来的茶叶按制茶工艺:清洗→杀青→揉捻→炒干等最后制成绿茶50kg。茶树叶采摘于同一茶园茶树的第40—60片老叶,采摘下来的茶树叶,水洗后放在竹蓆上自然风干,装包运回实验室。

2. 样品的制备过程

(1) 干燥与挑选 将采集的茶叶和茶树叶在清洁实验室里摊开让其自然风干,然后挑选弃去异物。

(2) 球磨粉碎 采用10L氧化铝质球磨罐和氧化铝球(99% Al_2O_3 , 上海第二耐火材料厂)。球磨罐第一次使用前用稀硝酸洗,然后用自来水、蒸馏水反复冲洗,晾干后,向罐内装入待研样品和球,研磨一段时间,然后再倒入另一罐里研磨,如此将所有要使用的罐和球都经待粉碎的样品处理过,以尽可能减少来自球和罐表面的污染。正式研磨时,样品与球重之比以1:2为宜,样品与球的总体积为罐容量的三分之二左右。每罐盛样3—4kg,每次4个罐同时研磨,研磨时间为2—3h。取下过筛,筛余部分与未研磨样品混在一起进行研磨。

(3) 过筛 使用尼龙网筛子,通过机械振荡筛选通过60目,最后过筛的样品共分装10个袋。

(4) 混样 采用格式混样器,将筛选的样品由混样器上方倒入,在混样器里样品被分成16份,继续又将16份混合,在混样器最后出口处分成两部分,如此重复30余次,混合后的样品分装成10个袋,从每袋取一个样作均匀性预检验,

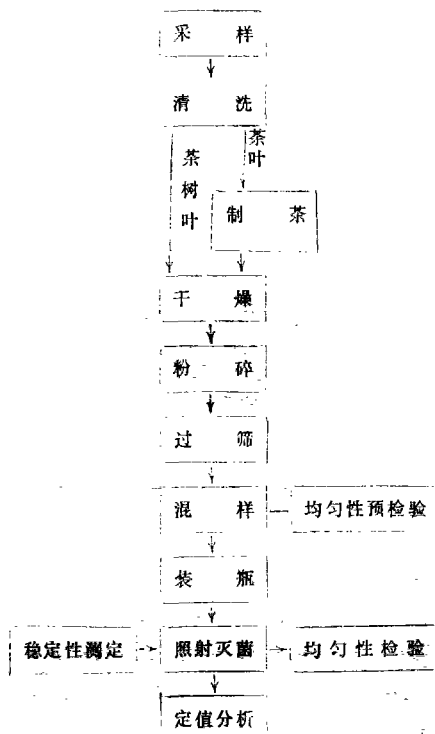


图1 样品制备工艺流程示意图

Fig.1 Production of tea and tea leaves reference materials

表 1 茶叶均匀性预检验结果 (X-荧光法)

Table 1 Homogeneity of tea preliminary test by X-ray fluorescence spectroscopy

分 析 元 素		Zn		Cu		Fe		Mn		Ca	
检查数	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	
测量端值计数×10 ³	0.74170	0.7775	0.64585	0.63835	5.68875	5.70745	5.05415	5.06805	70.16505	71.34285	
平均值 (X)	0.63020	0.64895	0.57945	0.57685	5.23460	5.32155	4.71710	4.84975	68.93240	68.80329	
标准偏差 (S)	0.710	0.733	0.622	0.608	5.569	5.680	4.871	4.986	69.531	69.477	
相对标准偏差(CV %)	0.0344	0.0360	0.0194	0.0169	0.1316	0.1062	0.0978	0.0602	0.3620	0.6936	
	4.84	4.92	3.12	2.77	2.36	1.90	1.97	1.20	0.52	0.998	
F _{0.05} 实验值	0.91		1.32		1.54		2.64		0.27		
F _{0.05} 查表值	2.98		2.98		2.98		2.98		2.98		
t _{0.05} 实验值	1.46		1.72		0.58		0.69		0.22		
t _{0.05} 查表值	2.83		2.83		2.33		2.33		2.33		
均匀性评价	合格		合格		合格		合格		合格		

分 析 元 素		K		A1		S		P	
检查数	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	
测量端值计数×10 ³	66.98592	68.65185	1.00630	1.06375	2.71085	2.77815	2.34632	2.35097	
平均值 (X)	66.01242	65.2042	0.97020	0.95872	2.64880	2.62105	2.28147	2.28937	
标准偏差 (S)	66.514	66.449	0.991	1.010	2.681	2.693	2.313	2.314	
相对标准偏差(CV%)	0.3510	0.3005	0.0111	0.0241	0.225	0.0415	0.0171	0.0204	
	0.53	1.21	1.13	2.38	0.84	1.54	0.74	0.880	
F _{0.05} 实验值	0.19		0.21		0.29		0.70		
F _{0.05} 查表值	2.98		2.98		2.98		2.98		
t _{0.05} 实验值	0.24		2.27		0.80		0.12		
t _{0.05} 查表值	2.33		2.33		2.33		2.33		
均匀度评价	合格		合格		合格		合格		

表 2 茶叶均匀性预检结果 (X-荧光法)

Table 2 Homogeneity of tea leaves preliminary test by X-ray fluorescence spectroscopy

分 析 元 素		Zn		Cu		Fe		Mn		Ca	
检查数	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	
测量端值计数 $\times 10^3$	0.70975 0.64235	0.69862 0.61832	0.62780 0.58480	0.62800 0.57310	6.49070 6.26370	6.50885 6.11835	4.96890 4.82430	5.05480 4.74770	72.05270 69.46670	73.07085 69.46670	
平均值 (X)	0.680	0.660	0.603	0.598	6.345	6.363	4.865	4.908	70.025	70.845	
标准偏差 (S)	0.0203	0.0285	0.0150	0.0151	0.0651	0.1075	0.0413	0.0776	0.7409	0.8115	
相对标准偏差 (CV%)	2.98	4.30	2.49	2.52	1.03	1.69	0.85	1.58	1.06	1.15	
Fe: 实验值	0.51		0.89		0.37	0.28			0.83		
Fe: 标准值	2.98		2.98		2.98	2.98			2.98		
Fe: 实验值	1.8		0.75		1.54	1.54			2.33		
Fe: 标准值	2.33		2.33		2.33	2.33			2.36		
均匀度评价	合格		合格		合格	合格		合格		合格	

分 析 元 素		K		Al		S		P	
检查数	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	检查点 10	对比点 10	
测量端值计数 $\times 10^3$	71.07037 67.80967	72.28100 68.80842	0.99180 0.91042	1.02830 0.92705	2.80450 2.66985	2.86525 2.67080	2.37932 2.28280	2.42950 2.29185	
平均值 (X)	69.722	69.524	0.948	0.957	2.715	2.741	2.309	2.335	
标准偏差 (S)	0.8846	1.039	0.0222	0.0285	0.0451	0.0518	0.0280	0.0385	
相对标准偏差 (CV%)	1.29	1.49	2.34	2.98	1.66	1.89	1.21	1.65	
Fe: 实验值	0.72		0.61		0.76		0.53		
Fe: 标准值	2.98		2.98		2.98		2.98		
Fe: 实验值	1.86		0.81		1.18		1.73		
Fe: 标准值	2.33		2.33		2.33		2.33		
均匀度评价	合格		合格		合格		合格		

表 3 茶叶标样中子活化分析均匀度检验结果 (取样量 250mg)
Table 3 Homogeneity of tea test by X-fluorescence spectroscopy

分 析 元 素		La		Br		K		Cr	
检查数	对比点 17	检查点 17	对比点 17	检查点 17	对比点 17	检查点 17	对比点 17	检查点 17	对比点 17
测量值 (端值)	5447 	5204 	5629 	5673 	10249 	10172 	382.7 	347.0 	
(脉冲数/g·min)	4914	4813	5439	5369	9790	9757	300.0	288.4	
平均值 (X)	5089	5023	5653	5570	10041	9943	318.1	315.4	
标准偏差 (S)	174.19	120.15	149.76	104.75	143.25	139.02	11.60	15.90	
变异系数 (CV%)	3.4	2.4	2.6	1.9	1.4	1.4	3.7	5.0	
Fe _{0.05} 实验值	2.10			2.04		1.06		1.88	
Fe _{0.05} 临界值	2.36			2.36		2.36		2.36	
Fe _{0.05} 实验值	1.29			1.87		2.02		0.136	
Fe _{0.05} 临界值	2.04			2.04		2.04		2.04	
均匀度评价	合格			合格		合格		合格	
分 析 元 素		Rb		Fe		Zn		Co	
检查数	对比点 17	检查点 17	对比点 17	检查点 17	对比点 17	检查点 17	对比点 17	检查点 17	对比点 17
测量值 (端值)	1294 	1300 	1298 	1353 	2972 	2932 	476.5 	483.5 	
(脉冲数/g·min)	1223	1280	1218	1231	2791	2763	480.3	456.0	
平均值 (X)	1256	1269	1265	1284	2847	2842	489.3	468.3	
标准偏差 (S)	23.17	24.49	22.92	32.06	42.88	48.16	5.68	6.99	
变异系数 (CV%)	1.8	1.9	1.8	2.5	1.5	1.7	1.2	1.5	
Fe _{0.05} 实验值	1.12			1.96		1.26		1.51	
Fe _{0.05} 临界值	2.36			2.36		2.36		2.36	
Fe _{0.05} 实验值	1.59			1.89		0.320		0.458	
Fe _{0.05} 临界值	2.04			2.04		2.04		2.04	
均匀度评价	合格			合格		合格		合格	

表 4 茶叶叶标样中子活化分析均匀度检验结果 (取样量250ng)
Table 4 Homogeneity of tea leaves test by X-ray fluorescence spectroscopy

分析元素	La		Br		K		Cr		Rb		Fe		Zn	
检查数	对比点	检查点	对比点	检查点	对比点	检查点	对比点	检查点	对比点	检查点	对比点	检查点	对比点	检查点
	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
测量值(端值) (脉冲数/ g·min)	1473	1472	1487	1520	8960	8887	1574	1735	1625	1611	1752	1784	11123	11631
	1355	1346	1389	1371	8517	8570	1598	1517	1420	1458	1644	1615	10187	10336
平均值 (X)	1393	1401	1437	1461	8670	8719	1668	1634	1511	1593	1695	1716	10644	10740
标准偏差(S)	38.80	37.75	31.41	39.94	109.2	97.14	49.43	66.99	47.25	38.14	29.46	43.46	242.95	314.44
变异系数 (CV%)	2.8	2.7	2.2	2.7	1.3	1.1	3.0	4.1	3.1	2.5	1.7	2.5	2.3	2.9
$F_{0.05}$ 实验值	1.06		1.62		1.26		1.84		1.54		2.18		1.68	
$F_{0.05}$ 临界值	2.36		2.36		2.36		2.36		2.36		2.36		2.36	
$t_{0.05}$ 实验值	0.609		1.95		1.38		1.68		1.90		1.65		0.996	
$t_{0.05}$ 实验值	2.04		2.04		2.04		2.04		2.04		2.04		2.04	
均匀度评价	合格		合格		合格		合格		合格		合格		合格	

(5) 装瓶 待样品均匀性预检合格后, 分装样品, 采用50ml中性玻璃广口瓶装样品。瓶和瓶盖先用洗涤剂刷洗, 然后放入 2N 硝酸溶液中泡一段时间, 再用自来水、蒸馏水冲洗, 烘干备用。为防止沾污, 需在洁净台上的手套箱里分装样品, 每瓶 35g。装好瓶加内外盖, 并加封胶套。

(6) 钴-60照射灭菌 为使样品稳定和出关检验的需要, 装瓶后所有样品经钴-60照射灭菌处理, 照射剂量为2.0Mrd钴-60。

3. 均匀度的检验

标准物质的均匀性是衡量标准物质制备质量的一个重要指标, 也是标准物质传递准确量的物质基础。样品经过粉碎、过筛、混合等步骤, 使样品的形成均匀。但样品是否达到所需要的均匀性, 必须随机抽样测定其中某些代表性元素的量值分布。检验样品均匀性常用的方法, 有化学分析, X-荧光光谱和中子活化法等。本工作采用 X-荧光光谱法和仪器中子活化分析法, 先后对样品做了两次均匀性检验。从混样后分装的10袋的每一袋中取一个样, 共取10个样作为检查点, 其中任取一个样分成10个子样作为对比点。用X-荧光光谱法作样品均匀性预检验, 测定其中Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K, Al, S和P元素的分布, 所得数据, 用F和t检验法处理, 结果证明预检验均匀性合格(见表1和2)。这时将全部样品分装成瓶, 经钴-60照射灭菌处理, 最后抽取样品总数2%左右, 采用仪器中子活化分析测定其中 Cu, Br, K, Cr, Rb, Fe, Zn和Co等元素的分布。所得结果采用F和t检验法处理, 结果表明所制备的茶叶和茶叶叶标样的均匀性均达到要求(见表3, 4)。

考 考 文 献

- [1] ISO, 1982, Directory of Certified Reference Materials, First Edition
[2] Kensaku Okamoto, Keijichiro Fuwa Fresenius 1987 *Z. Anal. Chem.*, 326 (7): 622
[3] 韩恒斌, 华彦文, 1984, 环境化学 3 (6): 3
[4] 韩恒斌等, 1985, 环境化学专辑, 104

1987年11月9日收到.

PREPARATION AND HOMOGENEITY-ASSESSMENT OF TEA AND TEA LEAVES STANDARD REFERENCE MATERIALS

*Han Hengbin Liu Suqin Zhang Suzhen Zhang Yenglan
Wu Dichen Jin Longzhu Li Deyong Ni Zheming*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

The preparation and homogeneity assessment of tea and tea leaves standard reference materials are reported.

The tea and tea leaves for tea reference materials were collected from tea garden (Huangjia Shan, Shanxi). The collected materials were air dried, ground sieved to pass a 60 mesh screen, blended and bottled. Then all bottles were sterilized by Co-60 radiation (2M rad).

The homogeneity-assessment was tested by determining the contents of some elements (Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, K, Al, S, and P) by X-ray fluorescence analysis and atomic absorption spectrometry. By applying F and t testes it was indicated that the prepared tea and tea tree leaves satisfies the homogeneity criteria for a reference material.