

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2026.04.016

付兴兰, 贺攀毓, 王成浩, 等. 茶水中痕量重金属快速富集装置及 LIBS 信号增强方法研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2026, 48(4): 227-238.

茶水中痕量重金属快速富集装置及 LIBS 信号增强方法研究

付兴兰¹, 贺攀毓¹, 王成浩¹, 姬瑞晗¹, 安霆², 李光林¹

1. 西南大学 工程技术学院, 重庆 400715; 2. 中国农业科学院 茶叶研究所, 浙江 杭州 310008

摘要: 针对激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)检测茶水中痕量重金属存在的样品富集速度慢、液体飞溅、光谱信号弱和检测灵敏度低等问题, 研制了一种基于干滴法的茶水痕量重金属快速富集装置, 结合金银纳米粒子(Gold and Silver Nanoparticles, Au-AgNPs)改性的聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)纳米纤维膜, 增强了 LIBS 光谱信号, 提高了茶水中痕量重金属检测的灵敏度。实验结果表明: 茶水痕量重金属快速富集装置供液模块的平均相对误差为 4.6%, 温度控制的平均相对误差为 3.1%。在富集装置最佳参数为加热温度 60 °C、茶水用量 0.6 mL、供液速度 2.0 mL/h 时, Cr 和 Cu 的定标曲线 R^2 分别为 0.994 和 0.996, 检测限(Limit of Detection, LOD)分别为 3 $\mu\text{g/L}$ 和 7 $\mu\text{g/L}$ 。选取我国 7 种不同类型的市售茶(花茶、绿茶、青茶、白茶、黄茶、红茶、黑茶)作为真实样本进行验证, 实验结果表明: Cr 和 Cu 浓度检测的平均相对误差分别为 5.9% 和 6.4%, 与电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)检测结果相当, 可为 LIBS 技术在茶水重金属检测中的应用提供方法支撑。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 静电纺丝; 纳米粒子; 干滴法;

痕量重金属; 装置

中图分类号: TP216

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2026)04-0227-12

Study on Rapid Enrichment Device for Trace Heavy Metals in Tea Infusion and LIBS Signal Enhancement Method

FU Xinglan¹, HE Panyu¹, WANG Chenghao¹,
JI Ruihan¹, AN Ting², LI Guanglin¹

1. College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou Zhejiang 310008, China

收稿日期: 2025-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(32502776); 浙江省自然科学基金项目(LQN25C130009)。

作者简介: 付兴兰, 博士, 高级实验师, 主要从事光学传感技术与智能检测研究。

通信作者: 李光林, 博士, 教授。

Abstract: To address the problems of slow sample enrichment, liquid splashing, weak spectral signals and low detection sensitivity encountered in the determination of trace heavy metals in tea infusion by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), this study developed a rapid enrichment device for trace heavy metals in tea infusion based on the dry drop method. Combined with Au-AgNPs-modified PAN nanofiber membranes for heavy metal enrichment in tea infusion, the device enhanced LIBS spectral signals and improved the detection sensitivity of trace heavy metals in tea infusion. The experimental results showed that the average relative error of the liquid supply module of the developed enrichment device was 4.6%, and the average relative error of temperature control was 3.1%. Under the optimal parameters of the extraction device (heating temperature of 60 °C, tea infusion dosage of 0.6 mL, and liquid supply rate of 2.0 mL/h), the coefficients of determination (R^2) of the calibration curves for Cr and Cu were 0.994 and 0.996, respectively, with limit of detection (LOD) of 3 $\mu\text{g/L}$ and 7 $\mu\text{g/L}$. Seven different types of commercially available tea in China (flower tea, green tea, oolong tea, white tea, yellow tea, black tea, dark tea) were selected as authentic samples for verification. The experimental results demonstrated that the average relative errors of Cr and Cu detection were 5.9% and 6.4%, respectively, which were comparable to the detection results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). This study provides methodological support for the application of LIBS technology in the detection of heavy metals in tea infusion.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; electrospinning; nanoparticles; dry drop method; trace heavy metals; device

茶叶作为我国农业支柱性经济作物,在农业产业体系中具有重要战略地位。国际茶叶委员会的数据显示,2024 年全球茶叶产量为 705 万 t,其中我国茶叶产量高达 374 万 t,占全球总产量的 53.1%,连续 30 年稳居全球第一大产茶国^[1-2]。然而,茶树作为典型的嗜酸性植物,对环境中重金属元素铬(Cr)、铜(Cu)等具有较强的富集能力,这些重金属经代谢迁移累积于叶片中,并通过冲泡浸出至茶水中^[3]。因此,茶水的质量与安全不仅关乎茶产业的可持续发展,更直接影响消费者的生命健康。

在以往研究中,研究者们使用传统的实验室分析方法对茶水中重金属进行检测,例如原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)、电位法、安培法和伏安法等^[4-8]。然而,这些方法不仅耗时费力,还容易造成二次污染。激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)作为一种新兴的元素检测技术,具有快速、原位、多元素同时检测等优点,已被广泛应用于农业、航天、地质和生物领域。例如,李小龙^[9]利用 LIBS 对土壤中重金属 Cr 和 Cd 进行检测,最优定标曲线 R^2 均大于 0.95。Zhao 等^[10]利用 LIBS 对百合中的重金属元素 Cu、Pb、Zn、Al 和 Mg 进行定量分析, R^2 均大于 0.97。Song 等^[11]利用 LIBS 检测土壤中的 Pb 和 Cr, Pb 和 Cr 的检测限(Limit of Detection, LOD)分别为 9.34 mg/kg 和 3.60 mg/kg。Sobral 等^[12]通过液氮将溶液冷却固化,随后利用 LIBS 对固化后的液体进行检测,将 Cu、Pb、Cr 等金属的 LOD 提高了 6 倍。然而,茶水中的 Cr 和 Cu 常以痕量形式存在,使用 LIBS 技术对茶水样本中的 Cr 和 Cu 进行检测时,存在光谱信号弱、液体飞溅和检测灵敏度低等问题,无法满足实际检测需求。

LIBS 技术在检测液体样本时,通常需要对液体样本进行液固转化或富集提取等处理,常见的富集提取方式有吸附法和干滴法 2 种。吸附法主要通过吸附材料对液体样本中目标元素进行吸附,从而将目标元素与液体样本分离。虽然该方法取得了不错的检测效果,但吸附过程时间较长,震荡过程还可能破坏吸附材料,且无法实现原位检测^[13-14]。干滴法主要通过水分蒸发的方式使液体样本在基底表面形成溶质沉积层,不仅能有效去除水分,还能实现目标元素高效富集^[15-16]。干滴法操作流程简单,具有实现茶水样本提取过程标准化、自动化和快速化的潜力,与 LIBS 技术紧密结合还可实现现场原位检测。

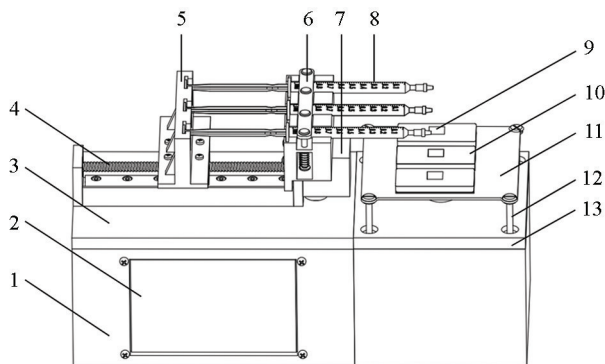
基于此, 本研究以茶水中 Cr 和 Cu 为研究对象, 开展茶水中痕量重金属快速富集装置研制及 LIBS 光谱信号增强方法研究。基于干滴法研制茶水样本快速富集装置, 结合金银纳米粒子(Gold and Silver Nanoparticles, Au-AgNPs)改性的聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)纳米纤维膜增强 LIBS 光谱信号, 并通过实验验证该装置的性能及该方法的检测精度。

1 茶水痕量重金属快速富集装置设计

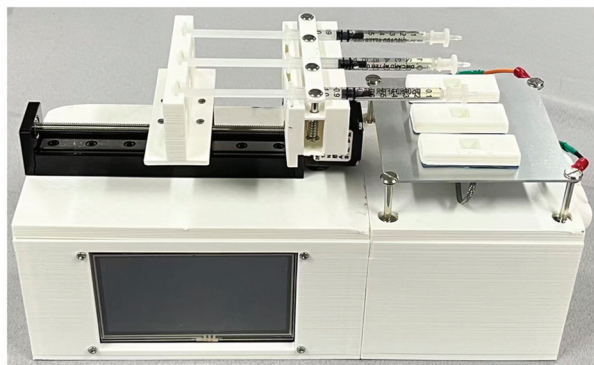
1.1 装置结构设计

1.1.1 整机结构设计

本研究设计的茶水痕量重金属快速富集装置如图 1 所示, 主要由供液模块、加热模块、信号增强卡、支撑模块、电源模块以及控制系统组成。



a. 装置结构体



b. 装置实物图

1. 箱体; 2. 串口屏; 3. 顶盖; 4. 丝杆滑台; 5. 推板; 6. 注射器支架; 7. 步进电机; 8. 注射器; 9. Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜; 10. 信号增强卡外壳; 11. 加热铝基板; 12. 增高支架; 13. 底座。

图 1 茶水痕量重金属快速富集装置

由图 1 可知, 加热模块主要包括加热铝基板和增高支架, 用于调节信号增强卡温度, 加快液固转换速度; 供液模块主要包括步进电机、丝杆滑台、注射器、注射器支架和推板, 用于自动取样和调节液体流速, 保证液体均匀滴落在信号增强卡上; 信号增强卡主要包括 Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜、信号增强卡外壳和导热片, 用于纳米纤维膜的封装, 对液体进行液固转换; 支撑模块主要包括顶盖、箱体和底座, 用于连接和固定装置, 保证装置的稳定性; 电源模块主要包括锂电池和 DC-DC 稳压模块, 为整个装置供电, 保障各模块正常工作; 控制系统主要包括 STM32 单片机和串口屏, 用于监测和控制其他模块, 实现人机交互。装置的主要技术参数如表 1 所示。

表 1 茶水痕量重金属快速富集装置主要技术参数

参数	数值
整机尺寸(长×宽×高)/mm×mm×mm	280×110×140
供液速度调节范围/(mL·h ⁻¹)	0.5~5.0
加热温度调节范围/℃	30~100

1.1.2 信号增强卡设计

本研究设计的信号增强卡如图 2 所示, 外壳分为上下 2 部分, 将 Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜固定在上下 2 部分之间, 外壳底部预留的凹槽可固定导热片。导热片为纯铝板, 其拥有良好的导热系数, 且元素种类单一不会干扰光谱信号。信号增强卡的外壳使用 3D 打印技术, 打印材料为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile Butadiene Styrene Plastic, ABS)。ABS 不仅吸水率低, 还具有良好的热稳定性, 是打印耐热零件的最佳选择之一。

在课题组前期开展的纳米改性纤维膜辅助 LIBS 信号增强方法研究中已发现, Au-AgNPs 改性的 PAN

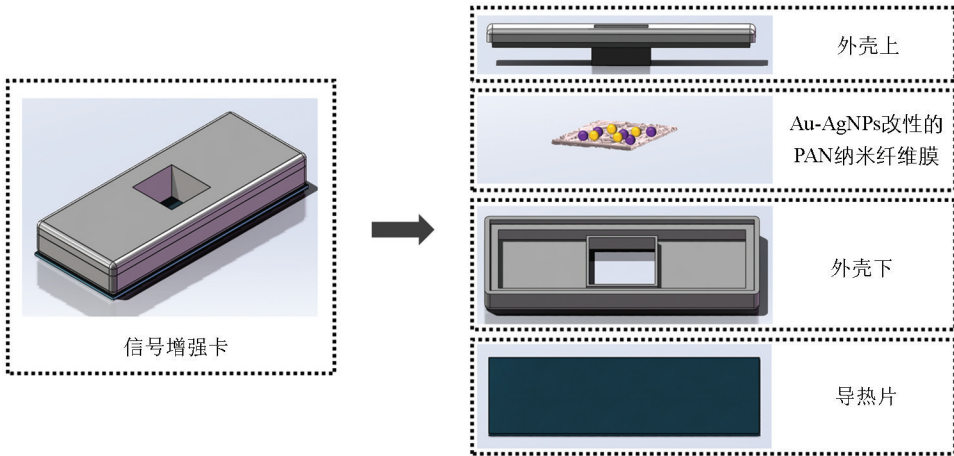


图 2 信号增强卡

纳米纤维膜可显著增强茶水中 Cr 和 Cu 的 LIBS 信号强度^[17], 因此本研究选择 Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜作为基底用于茶水痕量重金属的富集。纤维膜的详细制备流程如图 3 所示, 首先配制前驱体溶液, 然后通过静电纺丝机纺丝得到纳米纤维膜, 最后将纳米纤维膜置入 Au-AgNPs 溶液中进行修饰, 经干燥后得到 Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜(详细的溶液配制方法和参数设置可以参考文献[17])。

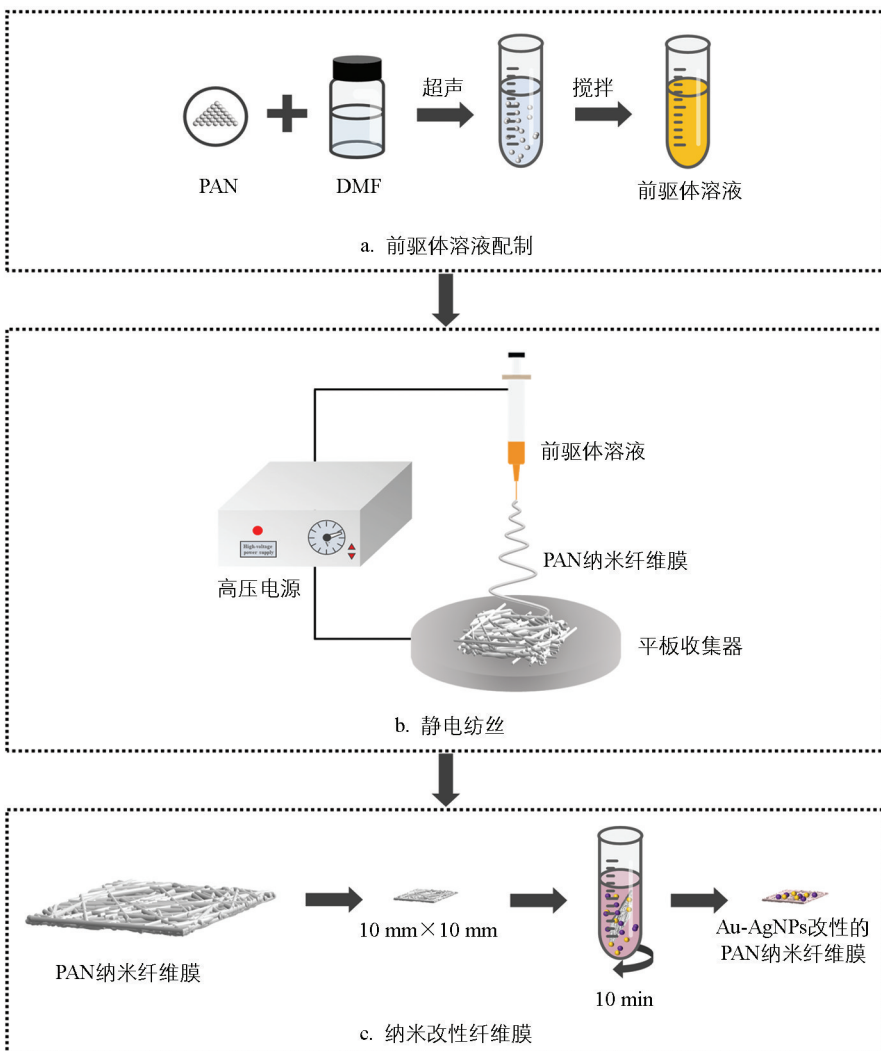


图 3 Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜制备流程

1.2 控制系统硬件设计

控制系统硬件结构框图如图 4 所示, 主要包括主控制器模块、人机交互模块、电源模块、供液模块、加热模块。

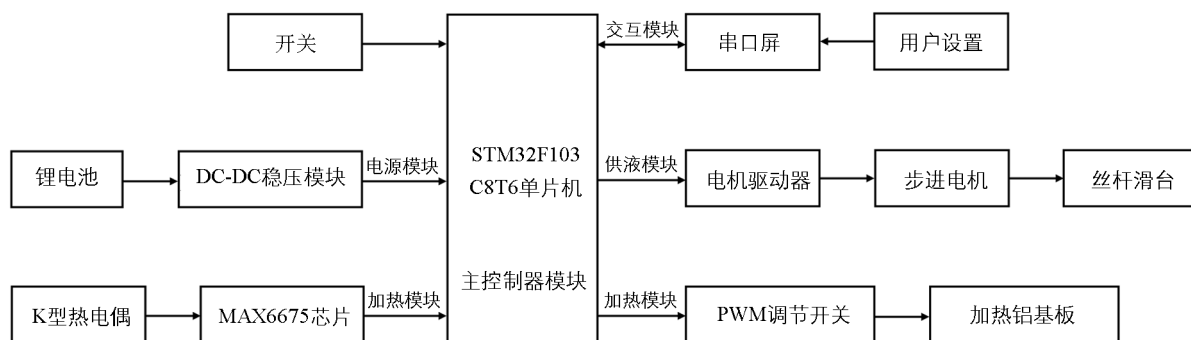


图 4 控制系统硬件结构框图

主控制器模块采用 STM32F103C8T6 单片机, 硬件主要包括步进电机及驱动器、串口屏、K 型热电偶、MAX6675 芯片、DC-DC 稳压模块以及加热铝基板。为了与 STM32 单片机匹配, 解决上位机与下位机的通信问题, 辅助操作者完成各项操作, 选择淘晶驰 X2 系列 4.3 英寸 HMI 串口屏作为上位机, 型号为 TJC4827X243_011N。采用 12 V 锂电池电源给整个系统供电, 并通过 DC-DC 稳压模块将 12 V 电源转换为 5 V 给对应模块供电。为满足供液速度需求, 选择丝杆滑台为 T 型丝杆, 导程 $I=1$ mm, 有效行程为 100 mm, 精度为 0.1 mm; 电机为欧力传动 28 步进电机, 额定电压为 24 V, 电流为 0.6 A, 力矩为 0.1 N·m。由于 STM32 单片机不能直接驱动步进电机, 需使用专门的驱动器让步进电机正常作业, 因此选择型号为 TB6600 的步进电机驱动器。为满足温度调节要求, 设计了一块加热铝基板, 单面板由 3 层结构组成, 依次为铜箔层、绝缘层和金属铝层。为满足温度调节精度要求, 选择 K 型贴片式热电偶与热电偶数字转换芯片 MAX6675 采集加热铝基板温度, 选择 PWM 调节开关控制加热铝基板功率。

1.3 控制系统软件设计

为实现对茶水样本快速富集装置各模块的控制, 对控制系统主程序进行设计, 包括系统初始化和调用供液模块子程序、加热模块子程序、上下机通信子程序, 主程序流程图如图 5 所示。

供液模块子程序主要通过控制电机的转速控制供液速度, 并通过控制工作时间控制供液体积。实验人员通过上位机界面设定供液速度和工作时间, 上位机通过串口通信将参数传输到单片机, 单片机根据参数计算出需要发出的脉冲个数以及频率, 并输出 PWM 信号至步进电机驱动器。步进电机驱动器接收到信号后驱动步进电机运动, 负载滑块带动推板推动注射器开始供液。串口屏实时显示供液速度和剩余工作时间, 当剩余工作时间为 0 时, 单片机不再输出 PWM 信号, 电机停止运动完成供液。加热模块子程序主要通过控制加热板功率控制温度, 从而控制液体蒸发速度。实验人员通过上位机界面设定加热温度, 上位机通过串口通信将预设温度传到单片机。同时热电偶会检测加热板实时温度并生成电信号, 通过 MAX6675 芯片转换为数字信号并传送给单片机。单片机将预设温度和实时温度输入 PID 控制器, 计算出 PWM 占空比, 最后输出 PWM 信号控制加热板功率, 实现加热模块温度调节。

2 分析与讨论

2.1 实验方法

为验证本研究所提出的茶水痕量重金属快速富集装置及 LIBS 光谱信号增强方法的性能, 开展了性能验证实验, 实验流程如图 6 所示。实验中设置了 3 组平行样本, 每个样本采集 5 条光谱, 一共采集 15 条光谱并取平均值作为样本光谱, 茶水参考日常建议泡饮方法制备, 茶叶用量为 5 g。

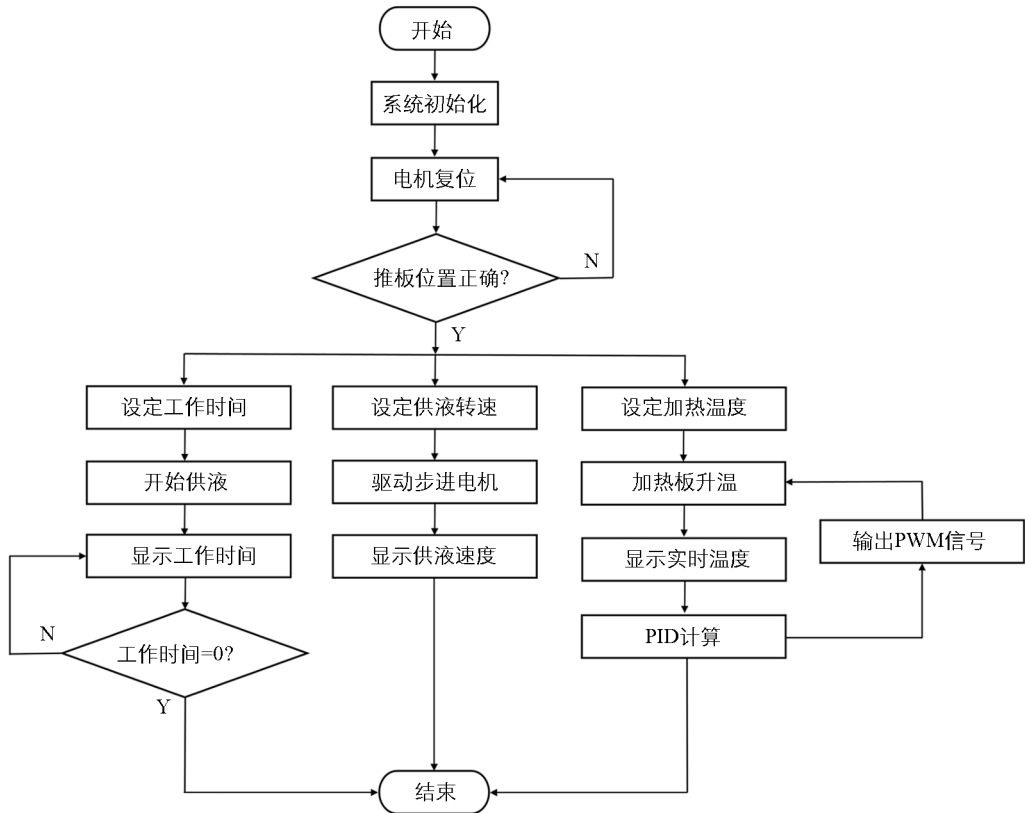


图 5 控制系统主程序

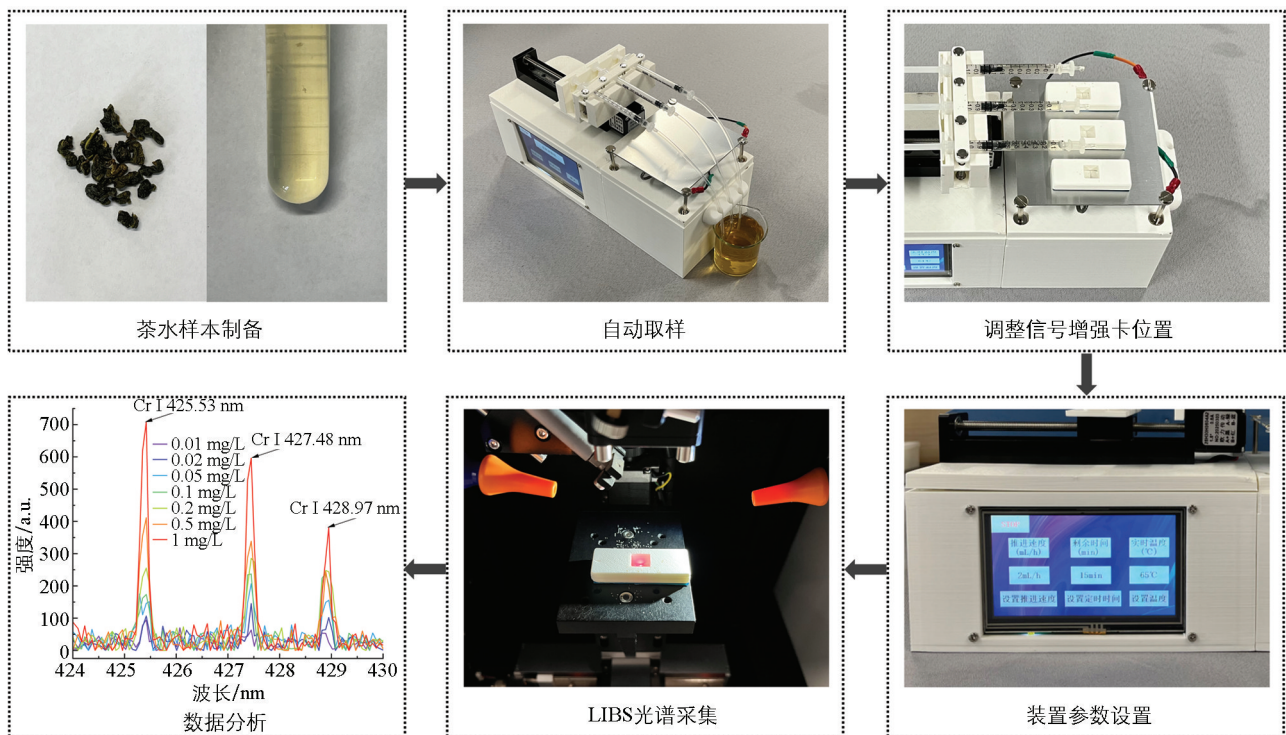


图 6 实验流程图

由图 6 可知, 实验操作流程为: ① 准备待测茶水, 根据检测需求确定注射器的容量规格, 并将注射器固定在支架上; ② 装置通电, 进入装置初始化界面, 通过控制推板实现自动取样; ③ 将信号增强卡平放在加热板上, 调整信号增强卡与注射器之间的位置, 确保茶水能准确滴落在信号增强卡中心; ④ 进入参数设

置界面, 设定供液速度、工作时间以及加热温度, 装置开始工作; ⑤ 预处理完成后, 取下信号增强卡, 利用 LIBS 技术采集光谱数据; ⑥ 对采集的光谱数据进行分析, 建立元素浓度与光谱信号的定量模型。

2.2 茶水痕量重金属快速富集装置性能测试

2.2.1 供液性能测试

为测试装置的供液性能, 设置 3 组不同的供液速度, 分别为 0.5、3.0、5.0 mL/h。每次供液时间均设置为 30 min, 计算 3 组不同供液速度的理论供液量, 并利用移液器对实际供液量进行测量, 每组重复测量 3 次取平均值, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 3 组供液速度下供液量的相对误差分别为 4.0%、5.3%、4.4%, 平均相对误差为 4.6%, 说明茶水痕量重金属快速富集装置具有良好的供液性能。

表 2 供液性能测试

供液速度/(mL·h ⁻¹)	理论供液量/mL	实际供液量/mL	相对误差/%
0.5	0.25	0.24	4.0
3.0	1.50	1.58	5.3
5.0	2.50	2.61	4.4

2.2.2 加热性能测试

为测试装置的加热性能, 设置 3 组不同的加热温度, 分别为 40、60、80 °C。待 3 组不同加热温度达到预设值后, 利用红外测温枪(±0.3 °C)对实际温度进行测量, 每隔 2 min 测量 1 次, 总共测量 15 次, 测量结果如表 3 所示。由表 3 可知, 3 组加热显示温度与实际最高温度差分别为 2.48、2.54、3.42 °C, 相对误差分别为 4.6%、3.0%、1.7%, 平均相对误差为 3.1%, 说明茶水样本快速富集装置具有良好的加热温度控制性能。

表 3 加热性能测试

加热温度/°C	实际最低温度/°C	实际最高温度/°C	15 次平均温度/°C	相对误差/%
40	40.15	42.48	41.83	4.6
60	58.82	62.54	61.79	3.0
80	79.22	83.42	81.34	1.7

2.3 茶水痕量重金属快速富集装置实验参数优化

为获得茶水中 Cr 和 Cu 的最佳检测效果, 对茶水样本快速富集装置参数进行优化。在确定最佳茶水用量与供液速度之前, 首先需确定加热模块温度。加热模块主要功能是对信号增强卡进行加热, 加快液体蒸发干燥速度, 从而提高液固转换效率。其中, 纯铝导热片耐温温度约为 200 °C, ABS 打印的外壳耐温温度约为 90 °C。然而, Au-AgNPs 改性的 PAN 纳米纤维膜耐温温度约为 80 °C, 超过此温度时, PAN 纳米纤维膜会软化并导致结构变形。当加热温度设定过高时, 会导致信号增强卡功能异常; 当加热温度设定过低时, 会影响液固转换效率。为保证茶水样本快速富集装置功能稳定与转换效率, 加热温度设定为 60 °C。

为确定最佳茶水用量, 以花茶为例, 在茶水用量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0 mL 的设定下, 采集了 Cr 和 Cu 的光谱(Cr 和 Cu 的浓度均为 1.0 mg/L), 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着茶水用量的增加, Cr 的光谱强度逐渐增大(茶水用量为 0.2~0.6 mL), 然后趋于稳定(茶水用量为 0.6~2.0 mL); Cu 的光谱强度也逐渐增大(茶水用量为 0.2~0.4 mL), 然后趋于稳定(茶水用量为 0.4~2.0 mL)。为保证检测效果与检测效率, 选择最佳茶水用量为 0.6 mL。

为确定最佳供液速度, 在供液速度分别为 5.0、4.0、3.0、2.0、1.0、0.5 mL/h 的设定下, 采集了 Cr

和 Cu 的光谱, 并计算信噪比(Signal-to-Noise Ratio, SNR), 结果如图 8 所示。由图 8 可知, Cr 和 Cu 的 SNR 均呈现先上升后稳定的趋势, Cr 在供液速度为 2.0 mL/h 时达到最高值, Cu 在供液速度为 1.0 mL/h 时达到最高值, SNR 值越高说明 Cr 和 Cu 的特征谱线越清晰。为保证检测稳定性与检测效率, 选择最佳供液速度为 2.0 mL/h。

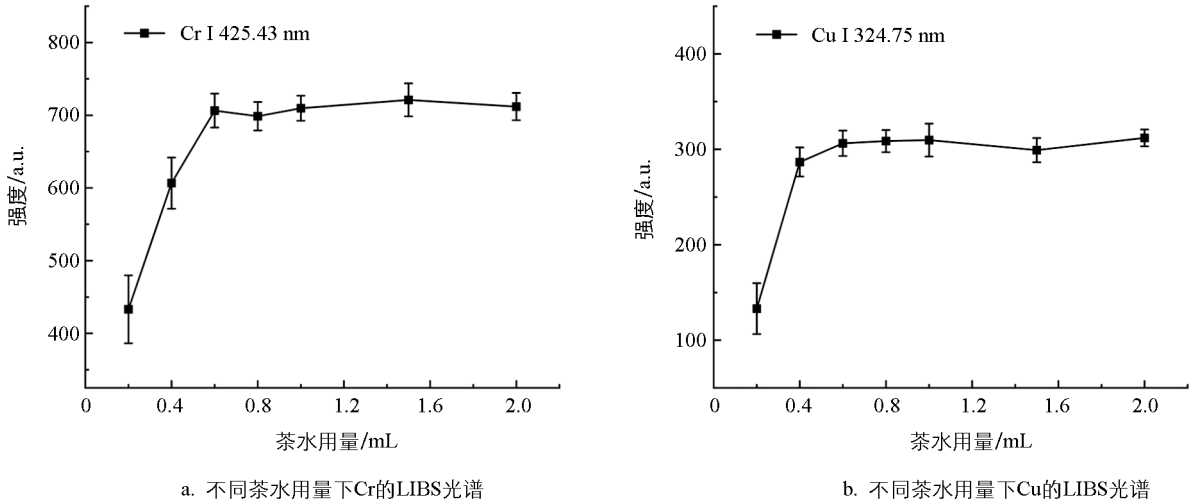


图 7 茶水用量优化

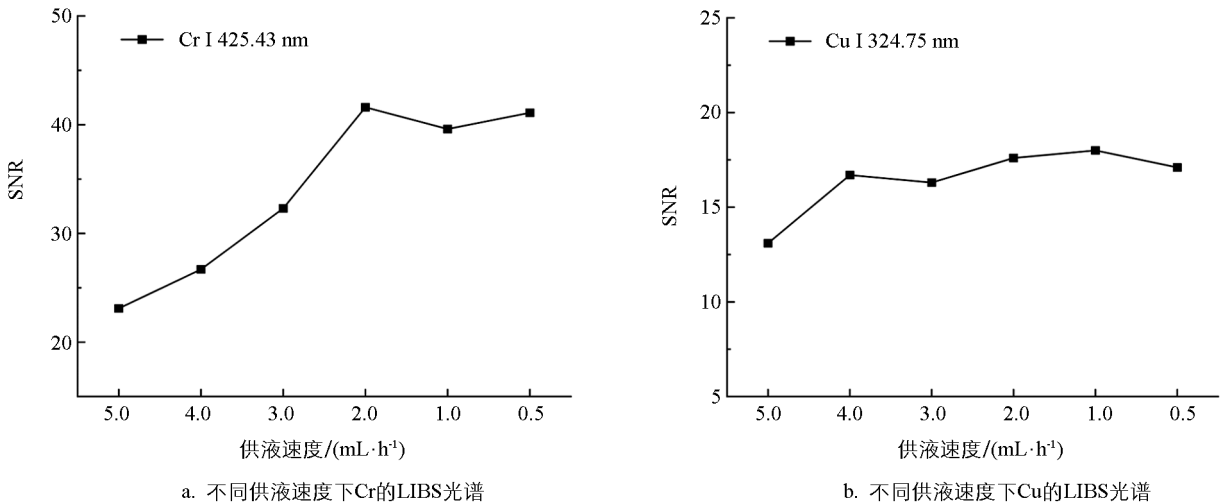


图 8 供液速度优化

综上所述, 确定最佳加热温度为 60 °C, 茶水用量为 0.6 mL, 供液速度为 2.0 mL/h。由此可确定工作时间为 18 min, 茶水样本快速富集装置可同时处理 3 个样本, 平均 1 个样本耗时 6 min, 显著提高了富集预处理速度。

2.4 信号增强卡重复性与稳定性测试

为验证信号增强卡的重复性与稳定性, 以花茶为例, 在最佳实验参数下对其性能进行测试, 茶水中 Cr 和 Cu 的浓度均为 1.0 mg/L。在相同条件下制备了 5 张不同信号增强卡, 并用其对茶水进行预处理, 随后用 LIBS 检测。每张信号增强卡采集 5 条光谱并取平均值, 5 张信号增强卡的 Cr 和 Cu 光谱强度如图 9 所示。经计算得到 Cr 和 Cu 的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)分别为 3.9% 和 4.1%, 说明信号增强卡具有良好的重复性。

将相同条件下制备的信号增强卡分为 2 组, 第 1 组信号增强卡直接对茶水进行预处理, 第 2 组信号增

强卡在室温下(25 ℃)保存 100 d 后对茶水进行预处理,随后用 LIBS 检测。每组设置了 3 个平行样本,每个样本采集 5 条光谱,一共采集 15 条光谱并取平均值,2 组信号增强卡的 Cr 和 Cu 光谱强度如图 10 所示。经计算得 Cr 和 Cu 的 RSD 分别为 3.3% 和 6.1%,说明信号增强卡具有良好的稳定性。

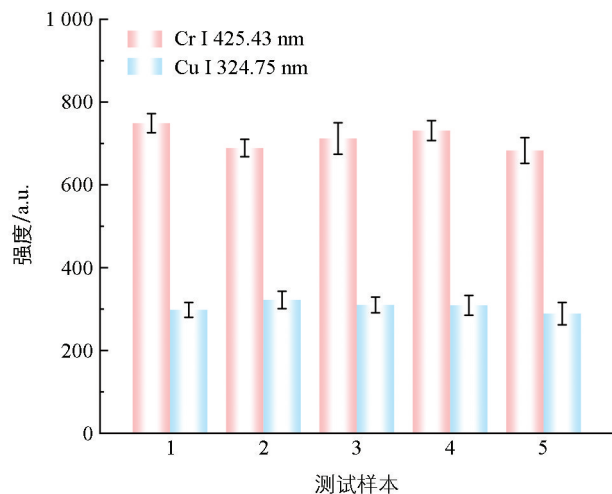


图 9 信号增强卡重复性测试结果

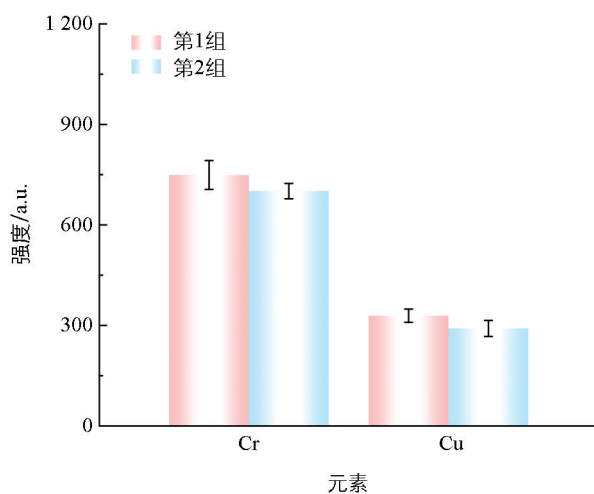


图 10 信号增强卡稳定性测试结果

2.5 茶水中 Cr 和 Cu 定量分析

为验证本研究所提出方法的检测灵敏度,以花茶为例,配置了 7 组不同 Cr 和 Cu 浓度的茶水样本,如表 4 所示。在最佳实验参数的设定下,利用 LIBS 技术对茶水中的 Cr 和 Cu 进行检测。对 Cr I 425.43 nm、Cu I 324.75 nm 特征峰进行分析,结果如图 11 所示。

表 4 茶水样本中 Cr 和 Cu 的浓度

mg/L

元素	浓度						
	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	第 6 组	第 7 组
Cr	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
Cu	0.01	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00

由图 11 可知,随着 Cr 和 Cu 浓度的增加,光谱强度也随之增加。Cr 的定标曲线 R^2 为 0.994, LOD 为 $3 \mu\text{g/L}$; Cu 的定标曲线 R^2 为 0.996, LOD 为 $7 \mu\text{g/L}$,检测结果远低于世界卫生组织《饮用水水质标准》中设定的 Cr 标准限(0.05 mg/L)和 Cu 标准限(2.0 mg/L)。

2.6 真实茶水样本验证

为进一步验证该方法对实际样本的检测精度,选择我国最常见的 7 种市售茶制备的茶水进行检测,这 7 种茶分别为花茶、绿茶、青茶、白茶、黄茶、红茶、黑茶。同时采用 ICP-MS 测定 7 种茶水样本中 Cr 和 Cu 的实际浓度,并使用上述定量模型对 7 种茶水样本中 Cr 和 Cu 的浓度进行预测,结果如表 5 所示。由表 5 可知, Cr 浓度检测的相对误差范围为 3.3%~9.0%,平均相对误差为 5.9%; Cu 浓度检测的相对误差范围为 3.4%~9.5%,平均相对误差为 6.4%,说明该方法对茶水中痕量 Cr 和 Cu 具有较好的检测性能。

将本方法从检测时间、样品处理复杂度、LOD 等方面与其他方法进行对比。与 AAS 法相比,本方法将检测时间缩短至原来的 1/9,无需强酸消解,且可以同时检测 Cr 和 Cu 2 种重金属元素^[18-19]。与电化学方法相比,本方法将 Cu 的 LOD 和检测时间提升了大约 2 倍,且具有更好的稳定性^[20]。与传统 LIBS 检测方法相比,本方法将 Cr 和 Cu 的 LOD 提高了数十倍,且可做到同时自动对多个茶水样本进行快速富集预处理^[21-23]。综上所述,本研究设计的茶水痕量重金属快速富集装置及 LIBS 信号增强方法,可以同时实现茶水中痕量 Cr 和 Cu 的快速、精确、高灵敏检测,操作简单,且不易造成二次污染。

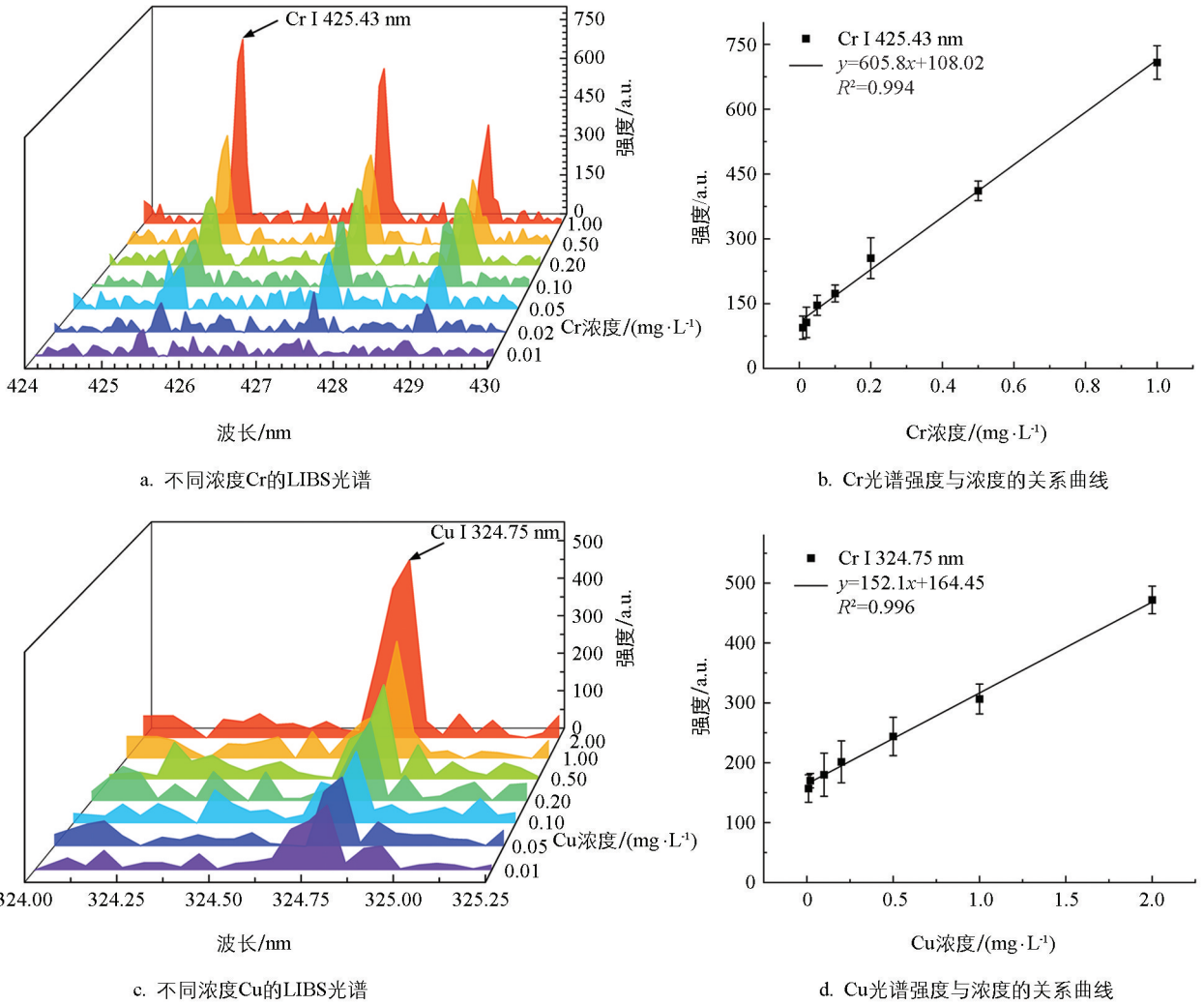


图 11 茶水中 Cr 和 Cu 定量分析结果

表 5 Cr 和 Cu 实际样本检测结果

元素	茶水种类	实际浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	预测浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差/%
Cr	花茶	6.05	6.45	6.6
	绿茶	4.34	4.73	9.0
	青茶	4.36	4.67	7.1
	白茶	5.80	5.99	3.3
	黄茶	4.59	4.32	5.9
	红茶	5.74	5.49	4.4
	黑茶	5.57	5.29	5.0
Cu	花茶	9.43	10.31	9.3
	绿茶	13.28	12.56	5.4
	青茶	11.63	12.36	6.3
	白茶	10.08	9.41	6.6
	黄茶	14.89	16.30	9.5
	红茶	17.74	18.34	3.4
	黑茶	13.66	13.06	4.4

3 结论

本研究研制了一种茶水痕量重金属快速富集装置及 LIBS 信号增强方法,可有效解决 LIBS 检测茶水中重金属时存在的样品富集速度慢、光谱信号弱、液体飞溅和检测灵敏度低等问题。实验结果表明:茶水痕量重金属快速富集装置供液模块的平均相对误差为 4.6%,加热模块的温度控制平均相对误差为 3.1%。在加热温度为 60 °C、茶水用量为 0.6 mL、供液速度为 2.0 mL/h 的最佳提取参数设定下,Cr 和 Cu 的定标曲线 R^2 分别为 0.994 和 0.996,LOD 分别为 3 $\mu\text{g/L}$ 和 7 $\mu\text{g/L}$ 。茶水样本快速富集装置可同时自动处理多个样本,单个样本处理时间仅 6 min。真实样本检测结果表明:该方法检测精确度与 ICP-MS 相当,Cr 和 Cu 浓度检测的平均相对误差分别为 5.9%和 6.4%。本方法显著降低了 Cr 和 Cu 的 LOD,缩短了检测时间,且无需强酸消解,实现了茶水中痕量 Cr 和 Cu 的快速、精确、高灵敏检测,具有良好的稳定性、抗干扰能力以及实用价值,可为茶水中重金属检测提供全新的方法参考。

参考文献:

- [1] 赵青松,郭怡康. 中国茶叶出口贸易特征、问题及对策分析 [J]. 中国茶叶, 2025, 47(1): 29-36.
- [2] SEOW W J, LOW D Y, PAN W C, et al. Coffee, Black Tea, and Green Tea Consumption in Relation to Plasma Metabolites in an Asian Population [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2020, 64(24): 2000527.
- [3] YI X Y, JI L F, HU Z M, et al. Organic Amendments Improved Soil Quality and Reduced Ecological Risks of Heavy Metals in a Long-Term Tea Plantation Field Trial on an Alfisol [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 156017.
- [4] 杨永建,夏莎莎,李红华,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定茶叶中的砷、镉、铜、铅 [J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(12): 1611-1616.
- [5] ŠTÁDLEROVÁ B, SAGAPOVA L, MUSIL S. Chemical Vapour Generation Assisted by Cr^{3+} /KCN Coupled to Atomic Fluorescence Spectrometry for Ultrasensitive Determination of Cadmium in Water and Rice Samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(6): 1213-1223.
- [6] NCUBE N, TANCU Y, MKETO N. A Greener, Rapid and Accurate Microwave-Assisted Hydrogen Peroxide Digestion Method for ICP-OES Determination of Heavy Metals in Pet Food Samples [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 131: 106201.
- [7] 唐宁,杨永贵,熊嘉成,等. 菊花茶中重金属和微量元素溶出特性研究 [J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(7): 995-1005.
- [8] 马蕊,林勇,吴惟筠. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定红茶中 15 种元素含量 [J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(8): 1228-1237.
- [9] 李小龙. 土壤重金属铬和镉元素 LIBS 检测方法研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [10] ZHAO Q, YU Y, CUI P D, et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for the Detection of Exogenous Contamination of Metal Elements in Lily Bulbs [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 287: 122053.
- [11] SONG C B, LIN P, MA S X, et al. Decreasing the Effect of Soil Particle Size on Heavy Metal Measurement Stability Using a Method Involving Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Solid-Phase Conversion [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2024, 39(4): 1087-1093.
- [12] SOBRAL H, SANGINÉS R, TRUJILLO-VÁZQUEZ A. Detection of Trace Elements in Ice and Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 78: 62-66.
- [13] IQHRAMMULLAH M, SUYANTO H, RAHMI, et al. Cellulose Acetate-Polyurethane Film Adsorbent with Analyte Enrichment for in-situ Detection and Analysis of Aqueous Pb Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, 16: 100516.

- [14] ZHU D H, CHEN J P, LU J, et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Determination of Trace Metals in Aqueous Solution Using Bamboo Charcoal as a Solid-Phase Extraction Adsorbent [J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(3): 819-823.
- [15] MA S X, TANG Y, MA Y Y, et al. Stability and Accuracy Improvement of Elements in Water Using LIBS with Geometric Constraint Liquid-to-Solid Conversion [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(5): 967-971.
- [16] KOU Y, YOU Z K, LI X L, et al. Cellulose-Based Homogeneous Method for Suppressing Coffee Ring Effect of Cadmium Detection in Water Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112822.
- [17] HE P Y, FU X L, WANG C H, et al. Rapid and Highly Sensitive Detection of Trace Chromium and Copper in Tea Infusion Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Electrospinning Technology [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 423: 136740.
- [18] DIRIDIRI P N, BODUR S E, BAYRAKTAR A, et al. Determination of Copper Ion at Trace Levels in Apple Tea Samples by Simultaneous Complexation and Spray Assisted Microextraction Method Prior to Detection by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry [J]. *Food Chemistry*, 2024, 441: 138243.
- [19] BARMAN T, BAROOAH A K, GOSWAMI B C, et al. Contents of Chromium and Arsenic in Tea (*Camellia sinensis* L.): Extent of Transfer into Tea Infusion and Health Consequence [J]. *Biological Trace Element Research*, 2020, 196(1): 318-329.
- [20] LI G F, FENG S B, YAN L L, et al. Direct Electrochemical Detection of Cu(II) Ions in Juice and Tea Beverage Samples Using MWCNTS-BMIMPF₆-Nafion Modified GCE Electrodes [J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134609.
- [21] WANG Y T, LI H L, YIN X L, et al. Research on Water Heavy Metal Element Detection Using Surface-Enhanced LIBS Based on Coffee Ring Enrichment [J]. *Measurement*, 2024, 224: 113869.
- [22] MAJI S, KUMAR S, SUNDARARAJAN K. Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy Signal Intensity in Colloids: An Application for Estimation of Cu and Cr in Aqueous Solution [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 175: 106010.
- [23] YUAN L, WANG Q Y, YU H L, et al. High-Sensitivity Determination of Heavy Metal Elements in Water with Circular Grooves and Nanoparticle-Enhanced LIBS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2024, 39(8): 2097-2105.

责任编辑 柳剑