

液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测茶叶中 “美术绿”的含量

王莹*, 石金娥, 杨波, 王伟, 杨雪

(吉林省食品检验所, 长春 130103)

摘要: **目的** 建立液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测茶叶中“美术绿”的含量。**方法** 茶叶样品经电炉灼烧后用 0.25 mol/L NaOH 和 0.14 mol/L Na₂CO₃ 的混合碱性提取液 95 °C 搅拌提取灰分 10 min。经 Agilent G3268 型阴离子色谱柱分离, 以 50 mmol/L 硝酸铵缓冲盐为流动相等度洗脱。在上机测定前调 pH 值至与流动相接近, 采集 ⁵²Cr 为目标物, 以质谱测定。**结果** 该方法在 5~500 μg/L 范围内线性良好, 相关系数为 0.9996, 3 个添加水平下的回收率在 82.1%~100.9%, 相对标准偏差小于 10%, 检出限为 10 mg/kg。**结论** 该方法测定染色茶叶中的“美术绿”, 准确高效, 适用性强, 可满足市场监管的需要。

关键词: 美术绿; 茶叶; 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

Determination of lead chrome green in tea by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

WANG Ying*, SHI Jin-E, YANG Bo, WANG Wei, YANG Xue

(Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of lead chrome green in tea by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** After the sample was burned in an electric furnace, the ash was stirring extracted with a mixed alkaline extract of 0.25 mol/L NaOH and 0.14 mol/L Na₂CO₃ at 95 °C for 10 min. The samples were separated with Agilent G3268 anion column by isocratic elution using 50 mmol/L ammonium nitrate buffer salt. The pH value was adjusted to be close to the mobile phase before the measurement on the computer. The ⁵²Cr was collected as the target object and then determined by mass spectrometry. **Results** The method had a good linearity in the range of 5-500 μg/L, and the correlation coefficient was 0.9996. The recoveries were 82.1%-100.9%, the relative standard deviation was less than 10%, and the detection limit was 10 mg/kg. **Conclusion** The method for determining lead chrome green in dyed tea leaves is accurate, efficient and applicable, and can meet the needs of market supervision.

KEY WORDS: lead chrome green; tea; liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引言

“美术绿”又名铅铬绿, 是颜料工业中的主要绿色颜料。

国际标准 ISO 3710: 1990^[1]将“美术绿”(铅铬绿)定义为: 用铬酸铅颜料沉淀到铁蓝颜料分散体上或使用铬酸铅颜料与铁蓝颜料混合均能制备出的一种颜料, 主要用于涂料、油

*通讯作者: 王莹, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品、保健品、化妆品中元素的检测。E-mail: wangyingabao@163.com

*Corresponding author: WANG Ying, Master, Senior Engineer, Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China. E-mail: wangyingabao@163.com

墨和搪瓷等的着色。由于其颜色鲜艳,价格低廉,被不法商贩用于茶叶中改善茶叶的色泽,增加卖相,以次充好^[2]。绿茶中添加“美术绿”等,可以使茶叶的颜色变绿,提高茶叶的色泽度。“美术绿”这种颜料只要不到一个指甲盖大小的分量,就可以让至少1 kg茶叶变色。一种添加了工业色素“美术绿”的假碧螺春,其重金属铅含量超标近60倍(GB 2762-2017^[3]规定茶叶里面铅的含量不能超过5 mg/kg)。如果用这样的茶叶泡茶水,人体通过茶水就会摄入大量的铅,长期饮用这样的茶水,会对人造成肝脏或肾脏的损害,或者胃肠道、造血器官的损害。铅、铬在人体中不能降解,据研究,进入人体后主要引起机体的慢性损伤,进入人体的铅、铬要经过较长时间的积累才会显示出毒性,因此往往不易被早期察觉而更加重了其对身体的危害性。贵州、江苏、浙江等省“美术绿”染色绿茶事件被多次曝光。2008年,“美术绿”被全国食品安全整顿办列入可能违法添加的非食用物质黑名单(第一批)^[4]。为此,有必要根据“美术绿”的化学组成,采用科学的手段测定美术绿的主要成分,直接有效判定茶叶中的染色为“美术绿”所致。

已有的“美术绿”测定方法有拉曼光谱法^[5]、红外光谱法^[6]、原子吸收或原子发射光谱法^[7-9],铅、铬同时测定的基础上通过对自制的染色茶叶的感官评价^[10,11]等。通过文献调研,“美术绿”的主要成分为铬酸铅和铁蓝,且无论何种色调及组成,均含有铬酸铅成分,且铬酸铅的比例不低于50%,因此,可首先测定茶叶中的铬酸根(CrO_4^{2-})的含量,通过定量测定茶叶中的铬酸根(CrO_4^{2-})的含量,间接得出茶叶中是否含有铬酸铅(PbCrO_4)及其含量,进而确定茶叶中是否有“美术绿”染色存在。

目前,国内外没有关于茶叶中铬酸根检测的法规及标准。但SN/T 2210-2008《保健食品中六价铬的测定 离子色谱-电感耦合等离子体质谱》^[12]法中,用离子色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定保健食品中的六价铬、部分标准及文献^[13-15]为本方法的建立提供了必要的参考依据。

本研究采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶提取液中染色成分的特征物铬酸根(CrO_4^{2-})的含量,间接得出茶叶中是否含有铬酸铅(PbCrO_4)及其含量,进而确定茶叶中是否有“美术绿”染色存在,可以为保障人民身体健康,维护茶叶市场正常秩序,惩治假冒伪劣提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

PE NexION 350X型电感耦合等离子体质谱仪、Alrus A10型液相色谱仪(美国珀金埃尔默公司);BF51828C-1型马弗炉(美国热电公司);HJS-6型水浴恒温磁力搅拌器(金

坛市仪纯仪器有限公司);2000W万用电炉(北京科伟永兴仪器有限公司);PB-20型pH计(德国塞多利斯有限公司);G3268-80001色谱柱(30 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国Agilent公司)。

浓 HNO_3 (优级纯,德国默克公司);氨水、NaOH、 Na_2CO_3 (优级纯,国药集团);Cr(VI)溶液(100 μg/mL,中国计量科学研究院);Be、Ce、Fe、In、Mg、Pb、U的混合标准溶液(1.0 μg/L,美国珀金埃尔默公司);实验用水为超纯水。

方法优化使用的绿茶为市售龙井绿茶;实际样品测定的茶叶为随机购买的市售茶叶,共计51批次,涉及20个品牌,包括碧螺春、铁观音、高山绿茶、龙井、毛尖、毛峰、云雾等类别,测定样品涵盖一级、二级、三级和特级4类(样品去除杂质及灰尘后,粉碎后过200目筛,装入干净的密封袋中储于干燥器中备用)。

2.2 溶液的配制

标准溶液:100 μg/mL Cr(VI)储备溶液(中国计量科学研究院),标准系列溶液用流动相逐级稀释而成。

质谱调谐液:1.0 μg/L Be、Ce、Fe、In、Mg、Pb、U的混合标准溶液。

碱性提取液:取10.0 g NaOH和15.0 g Na_2CO_3 ,水定容至1 L,得到0.25 mol/L NaOH和0.14 mol/L Na_2CO_3 的混合碱性提取液。

流动相:一定量水中加入3.4 mL硝酸和3.7 mL氨水,定容至1 L,摇匀;用10%硝酸溶液或10%氨水溶液调节pH值在7.0~7.2范围内,得到50 mmol/L硝酸铵缓冲盐溶液。

2.3 实验方法

由于铬酸铅具有不溶于水,溶于碱的性质,于是考虑用碱性提取液来提取“美术绿”染色茶叶中的铬酸铅。 PbCrO_4 在氢氧化钠溶液中反应生成检测目标物 CrO_4^{2-} ,反应方程式为: $\text{PbCrO}_4+4\text{NaOH}=\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]+\text{Na}_2\text{CrO}_4$,本研究参考了EPA 3060A:1996^[15]、SN/T 2210-2008^[12]、SN/T 3821-2014《出口化妆品中六价铬的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》^[16]的提取方法条件,并进行了优化和改进,同时采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱进行检测。

2.3.1 仪器参数

电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)用质谱调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求,优化后的仪器参数为:RF发射功率:1600 W;采样模式:KED;雾化器:漩流;雾化室温度:室温;质谱计数模式:双检测器;采集质量数:52;载气氦气流速:0.94 L/min;检测模式:He碰撞;氦气

流量: 3.5 mL/min。

液相色谱: 柱温: 室温; 流速: 0.6 mL/min; 进样量: 50 μ L; 流动相: 50 mmol/L 硝酸铵缓冲盐溶液。等度洗脱。

2.3.2 样品前处理

准确称取粉碎均匀的茶叶样品 1.000 g(精确到 0.001 g) 于 100 mL 坩埚中, 将坩埚置于万用电炉上灼烧至无白烟。冷却至室温后加入 50 mL 碱性提取液, 置于恒温磁力搅拌水浴锅中, 在 95 $^{\circ}$ C 温度下不间断搅拌 10 min, 取出后冷却至室温, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容并混匀, 从中取 1.0 mL 至 50 mL 小烧杯中, 加流动相 45 mL, 用 10% HNO_3 调 pH 值至 7.5~8.0, 转移定容至 50 mL 容量瓶中, 过微孔滤膜, 待上机测定。

2.3.3 测定

在优化的仪器条件下编辑测定方法, 依次引入标准溶液、样品空白、样品溶液。编辑校准文件, 选择 ^{52}Cr 为测量质量数, 并根据校准方程计算样品中 Cr(VI) 浓度并乘以系数 2.23 得到溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度。超出校准方程范围的样品进行适当稀释后再行测定。

3 结果与分析

3.1 ICP-MS 仪器条件选择

3.1.1 采集质量数和干扰及消除

铬在自然界中同位素质量数和百分比分别为

50(4.345%)、52(83.79%)、53(9.501%)、54(2.365%), 选择丰度最高的 ^{52}Cr 进行测定, 能得到较好的灵敏度。

ICP-MS 测定 Cr(VI) 的干扰主要是质谱干扰。对铬元素的测定来说, 理论干扰离子很多, 包括 ArO、ArC、ArN、ClO、HClO、ClN、ArNH, 但实际主要干扰离子是 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{17}$, 它的质量数恰好与 ^{52}Cr 相同, 是主要的需要去除的干扰。本实验通过使用碰撞池技术, 并优化仪器条件等措施降低干扰。

实验中采用氦气为碰撞气体, 仪器厂商推荐碰撞气一般不超过 5.0 mL/min, 因此在 2.0~5.0 mL/min 范围内, 分别选择 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mL/min 的氦气流量测定 1 $\mu\text{g/L}$ Ce 调谐溶液, 观察 CeO^+/Ce^+ 即 156/140 的比值。结果表明, 随着氦气流量的增加, 该比值逐渐降低, 当氦气流量达到 3.5 mL/min 后, 该比值可降至 0.5% 以下, 继续增加氦气流量, 待测元素的灵敏度降低过多, 因此确定氦气的碰撞气流量为 3.5 mL/min 为最优。

3.1.2 色谱峰定性

通过测定 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 的峰面积比排除质核比为 52 的多原子离子的干扰, 进行色谱峰定性, 如图 1 和图 2 所示, Cr(VI) 在 m/z 52 和 m/z 53 时的色谱峰面积之比为 $41620/4822=8.63$ (添加回收样品) 和 $44983/5124=8.78$ (50 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液), 接近 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 的自然丰度比 $83.79\%/9.50\%=8.82^{[17]}$, 由此可以判定这 2 个峰对应的是 Cr 离子, 而非其他多原子离子, 可见 ICP-MS 的碰撞反应技术(He 模式)基本可排除多原子离子带来的质谱干扰。

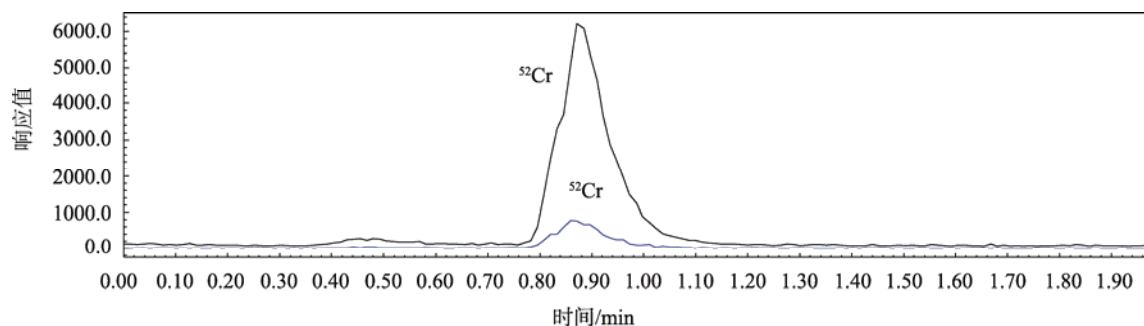


图1 加标回收样品的色谱图

Fig.1 Chromatogram of spiked sample

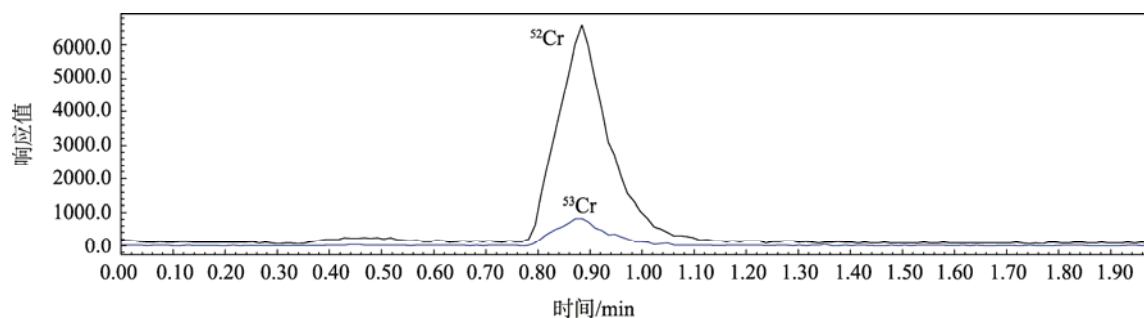


图2 标准溶液色谱图

Fig.2 Chromatogram of standard solution

3.2 液相色谱检测的色谱柱选择

选取5种常用的阴离子色谱柱,按各自推荐的条件进行活化后将20 μg/L标准溶液平行测定6次,计算其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),以5 μg/L标准溶液色谱出峰情况计算其信噪比。

由表1可见, IonPac AG19型色谱柱的信噪比优于所有其他色谱柱,保留时间也最短,但其稳定性较差,其相对标准偏差为5种色谱柱最大值。因此综合考虑保留时间短、信噪比高、稳定性好等几个因素,选择 Agilent G3268型色谱柱为方法确定的最优色谱柱。

另外,每根色谱柱都测定 Cr(VI)浓度为5、10、20、50、100、200、500 μg/L的标准溶液,相关系数都高于0.99,结合保留时间、信噪比、稳定性数据,在没有 Agilent G3268色谱柱时,其他型号色谱柱也都是可以用作 Cr(VI)检测的。

3.3 前处理条件优化

3.3.1 提取方式

参考 EPA 方法^[15],最初尝试采用直接用水提、流动相提取、碱性提取液提取粉碎好的茶叶添加铬酸铅样品,但检测 Cr(VI)时发现全部没有检出。原因可能为碱液体系对 PbCrO₄的提取能力虽然很强,但同样对茶叶样品也有很强的浸泡能力,茶叶中特有的茶碱、茶多酚、茶氨酸等具有还原性的物质很多,可能将提取的 Cr(VI)还原为 Cr(III),同时茶叶为吸附性很强的样品,尤其是粉

碎至粉末状态时,本身可能也会吸附部分 Cr(VI),导致回收率极低。

消除茶叶带来的干扰最彻底的方法即采用干法消解。通过文献^[18,19]和方法验证,确认“美术绿”的主体成分 PbCrO₄在高温条件下稳定,因此,采用干法消解先将茶叶灰化,彻底消除茶叶带来的复杂的基质干扰,再用碱性提取液提取灰分。

3.3.2 样品处理过程

铬是多价态元素,常见价态是三价和六价,防止其相互转化是准确定量的基础。CrO₄²⁻中的铬为六价,碱性条件有利于六价铬的存在,三价铬在碱性条件下也可能转化为六价铬。样品处理过程主要步骤有电炉灼烧、马弗炉煅烧、碱性提取液水浴提取,茶叶样品中添加 Cr(III)溶液,经不同的处理步骤,检测 Cr(VI)的量,发现灼烧后直接碱提, Cr(III)向 Cr(VI)的转化率在3%~4%,而灼烧后煅烧再碱提,转化率在70%~80%,因此取消马弗炉煅烧步骤,同时也节省了前处理的时间和步骤,从之后方法优化得到的回收率(>80%,见表2)来看,仍然是满足检测要求的。

电炉的使用功率会导致灼烧温度不同,进而影响灼烧效果及回收率,因此尝试使用不同灼烧功率处理同一添加量的样品进行加标回收实验。

由表2可以看出灼烧功率需达到2000 W,才能得到较高的回收率,因此在茶叶灰化灼烧步骤中选择2000 W为最优功率。

表1 不同色谱柱效果对比

Table 1 Comparison of effects in different chromatographic columns

色谱柱型号	柱长/(mm)	流速/(mL/min)	保留时间/min	信噪比(S/N)	RSD/%
Agilent G3268	30	0.6	3.05	5.8	3.48
Hamilton X100	150	1.0	8.5	4.8	3.15
IonPac AS19	250	1.0	18.0	3.3	3.67
IonPac AG19	50	0.6	0.94	7.2	5.87
IonPac AS7	250	1.0	11.1	3.3	1.76

表2 不同功率电炉处理后测定结果的回收率(n=3)

Table 2 Recoveries of the measured results after different power furnace treatment (n=3)

加热功率(使用功率/最大功率)	添加含量/(mg/kg)	测定含量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
500/1000	245	123	50.2	4.36
700/1000		149	60.8	4.23
1000/1000		169	69.0	3.84
1000/2000		137	55.9	4.02
1500/2000		186	75.9	3.58
2000/2000		236	96.3	3.71

3.3.3 碱液浓度

PbCrO₄提取溶液依据EPA方法为氢氧化钠和无水碳酸钠的混合物^[15], 但该方法的检测手段为分光光度法, 而本研究的检测仪器为LC-ICP-MS法, 在保证提取效率的前提下, 希望尽量降低碱性提取液的盐浓度以有利于色谱柱的寿命延长和降低采样锥口的盐沉积, 因此尝试使用不同浓度碱性提取液处理同一添加量的样品进行加标回收实验。

由表3可以看出无Na₂CO₃的协同作用, 提取液的回收率有明显降低, 说明Na₂CO₃是必要的提取液组成, 0.25 mol/L NaOH和0.14 mol/L Na₂CO₃的提取液组合回收率已达到较高的回收率, 相比EPA标准可降低一倍的盐浓度, 因此选择该提取液为本研究所确定的碱性提取液。

表3 不同提取溶液的回收率(*n*=3)
Table 3 Recoveries of different extraction solvents (*n*=3)

碱性提取液组成	回收率/%	RSD/%
0.5 mol/L NaOH+0.28 mol/L Na ₂ CO ₃	84.6	1.48
0.25 mol/L NaOH+0.14 mol/L Na ₂ CO ₃	84.2	2.32
0.1 mol/L NaOH+0.056 mol/L Na ₂ CO ₃	78.7	3.29
0.05 mol/L NaOH+0.028 mol/L Na ₂ CO ₃	80.4	3.60
0.5 mol/L NaOH	74.8	2.27
0.05 mol/L NaOH	59.2	4.34

3.3.4 提取温度和提取时间

对铬酸铅添加量为1 g/kg的茶叶样品按照2.3.2的步骤进行样品处理, 仅改变提取温度, 每个提取温度平行检测3次。由表4可以看出随着提取温度升高, 铬酸铅的回收率有缓慢升高, 且从回收率的范围来看, 温度高时, 回收率的稳定性也更好, 最终确定方法的最佳提取温度为95℃。

表4 不同提取温度的回收率(*n*=3)
Table 4 Recoveries of different extraction temperatures (*n*=3)

提取温度/℃	回收率范围/%	RSD/%
室温	75.2~80.2	3.38
50	76.8~83.2	4.09
65	80.5~81.9	0.89
80	81.3~84.2	1.75
95	83.6~86.3	1.62

对铬酸铅添加量为1 g/kg的茶叶样品按照2.3.2的步骤进行样品处理, 仅改变提取时间, 每个提取时间平行检测3次。由表5可以看出随着提取时间的增加, 铬酸铅的回收率无明显提升, 从节能环保提高效率考虑, 最终确定

方法的最佳提取时间为10 min。

表5 不同提取时间的回收率(*n*=3)
Table 5 Recovery of different extraction time (*n*=3)

提取时间/min	回收率范围/%	RSD/%
10	83.6~86.3	1.62
20	82.8~86.7	2.47
30	83.2~88.0	2.83
60	83.6~87.9	2.51

3.3.5 待测溶液 pH 调节

因使用了较强的碱性提取液, 若不调节待测溶液的pH值, 其稀释上机溶液的pH值将大于11, 而流动相pH值为7.0~7.2, 相差较多, 为避免对测定结果产生影响, 在稀释定容供仪器测定前是否需要调节pH值进行6平行实验。

由表6可知, 在稀释上机前调节pH值, 普遍可使测定回收率有所提高, 最大可达5.4%, 因此在测定前调节pH是必要的实验步骤。

表6 不同pH的回收率(*n*=3)
Table 6 Recoveries of different pH (*n*=3)

序号	未调pH回收率/%	RSD/%	调pH回收率/%	RSD/%
1	79.8		80.6	
2	86.0		88.9	
3	82.5	3.62	83.2	4.99
4	77.7		77.7	
5	81.7		87.1	
6	79.2		81.9	

3.4 方法学验证

3.4.1 校准方程

分别测定Cr(VI)浓度为5、10、20、50、100、200、500 μg/L的标准溶液, 其校准方程为 $Y=7.62 \times 10^2 X - 2.31 \times 10^3$ ($r=0.9996$), 表明该方法的校准方程线性良好。

3.4.2 方法精密度和回收率

对茶叶样品添加铬酸铅进行3个水平的加标回收率试验, 同时每个水平进行6次平行实验。由表7可以看出3个添加水平的回收率在82.1%~100.9%之间, RSD均小于10%, 满足检测要求, 回收率和精密度良好。

3.4.3 方法检出限

检出限按3倍的信噪比所产生的信号响应对应的待测元素浓度表示。将空白茶叶样品制备的溶液中添加2 μg/L Cr(VI)标准溶液产生的相应信号约为噪声的3倍, 方法最低检出浓度可定为2 μg/L。按样品处理方法, 当称样

量为1 g,定容体积为100 mL后稀释50倍时,Cr(VI)检出限为10 mg/kg,定量限为30 mg/kg。

3.5 实际样品测定

采用GB 5009.268-2016^[20]及本研究确定的铬酸铅检测方法分别测定51份茶叶样品中的铬及铬酸铅的含量。由表8得知样品中铬含量在0.54~3.74 mg/kg范围内,平均含量为1.49 mg/kg;PbCrO₄均未检出,即无阳性样品。测定结果同时表明在实际检测时,茶叶样品的本底值可忽略,不

会对检测结果造成假阳性的干扰。

表7 精密度和回收率(n=6)
Table 7 Precision and recoveries(n=6)

添加量/(mg/kg)	回收率范围/%	RSD/%
30	82.1~100.9	8.16
60	86.5~98.3	5.24
300	88.2~96.3	4.37

表8 实际样品测定结果
Table 8 Results of practical samples

序号	样品名称	铬/(mg/kg)	PbCrO ₄ /(mg/kg)	序号	样品名称	铬/(mg/kg)	PbCrO ₄ /(mg/kg)
1	铁观音	0.54	—	27	毛峰	1.34	—
2	毛尖	1.45	—	28	绿茶	1.07	—
3	铁观音	0.76	—	29	龙井茶	1.79	—
4	绿碧螺	1.03	—	30	碧螺春	1.48	—
5	绿茶	1.76	—	31	铁观音	1.20	—
6	铁观音	1.74	—	32	绿茶	1.36	—
7	碧螺春	1.27	—	33	毛尖	1.66	—
8	绿茶	1.72	—	34	碧螺春	2.06	—
9	毛尖	1.48	—	35	绿茶	2.54	—
10	绿茶	1.23	—	36	毛峰	1.17	—
11	绿茶	1.66	—	37	毛尖	1.34	—
12	碧螺春	1.51	—	38	绿茶	3.39	—
13	毛尖	2.56	—	39	碧螺春	0.88	—
14	绿茶	1.63	—	40	铁观音	1.02	—
15	龙井茶	3.74	—	41	绿茶	1.92	—
16	碧螺春	1.34	—	42	绿茶	1.22	—
17	毛尖	1.28	—	43	毛尖	1.59	—
18	碧螺春	1.94	—	44	绿茶	1.68	—
19	毛尖	1.06	—	45	绿茶	0.89	—
20	毛尖	1.35	—	46	绿茶	0.94	—
21	龙井茶	2.01	—	47	毛尖	1.77	—
22	绿茶	0.94	—	48	绿茶	0.97	—
23	绿茶	1.21	—	49	碧螺春	0.76	—
24	绿茶	1.39	—	50	毛尖	1.11	—
25	绿茶	2.13	—	51	绿茶	0.87	—
26	绿茶	1.31	—				

4 结 论

本研究建立了采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪测定染色茶叶中铬酸铅的实验方法。优化后的实验过程为: 干法消化茶叶后用 0.25 mol/L NaOH 和 0.14 mol/L Na₂CO₃ 的混合碱性提取液 95 °C 搅拌提取灰分 10 min, 在上机测定前调 pH 值至与流动相接近, 采集 ⁵²Cr 为目标物。该法测定染色茶叶中的铬酸铅, 准确高效, 适用性强, 在 5~500 μg/L 范围内线性良好, 3 个水平下的回收率在 82.1%~100.9%, RSD < 10%, 检出限为 10 mg/kg。可满足市场监管的需要。

参考文献

- [1] ISO 3710: 1990 Lead chrome green pigments: Specifications and methods of test [S].
- [2] 向丽萍, 王兰兰, 穆丽娟. 茶叶中禁用绿色偶氮染料的检测方法研究[J]. 食品工业科技, 2007, (8): 237-238, 242.
Xiang LP, Wang LL, Mu LJ. Study on the detection of prohibited green azo dyes in tea [J]. Sci Technol Food Ind, 2007, (8): 237-238, 242.
- [3] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [4] 食品整治办[2008]3 号, 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加品种名单(第一批)[S].
National crackdown on illegal addition of non-edible substances and abuse of food additives group. List of non-edible substances and easily abused food additives that may be added illegally in food (first batch) [S].
- [5] 李晓丽, 周瑞清, 孙婵骏, 等. 基于共聚焦拉曼光谱技术检测茶叶中非法添加美术绿的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 461-466.
Li XL, Zhou RQ, Sun CJ, *et al.* Detection of lead chrome green illegally added in tea based on confocal Raman spectroscopy [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2017, 37(2): 461-466.
- [6] 浙江大学. 一种茶叶中美术绿添加含量的检测方法: 中国, 105424640A [P]. 2016-03-23.
Zhejiang University. Determination of lead chrome green in tea: CN, 105424640A [P]. 2016-03-23.
- [7] 吴寒, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 茶叶中铅铬绿的 ICP-AES 法分析[J]. 鞍山师范学院学报, 2013, 15(2): 41-43.
Wu H, Hou DY, Hui RH, *et al.* Lead chrome green determination in tea by inductive coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. J Anshan Norm Univ, 2013, 15(2): 41-43.
- [8] 王庆堂, 周伶, 张秋萍, 等. 微波消解火焰原子吸收法测定茶叶中的铅铬绿[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(8): 1925-1925.
Wang QT, Zhou L, Zhang QP, *et al.* Determination of lead chrome green in tea by microwave digestion with atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(8): 1925-1925.
- [9] 刘双德, 史欣媚, 张金环. 茶叶中美术绿的高压罐消解-石墨炉原子吸收测定法[J]. 职业与健康, 2016, 32(2): 172-173.
Liu SD, Shi XM, Zhang JH. Determination of lead chrome green in tea by high pressure digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Occup Health, 2016, 32(2): 172-173.
- [10] 赵馨, 马兰, 王金贤, 等. 绿茶中违法添加铅铬绿染色的判定依据研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(22): 3850-3853.
Zhao X, Ma L, Wang JX, *et al.* Study on the determination basis of illegal addition of lead chrome green in green tea [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(22): 3850-3853.
- [11] 陈利燕, 鲁成银, 刘新. 茶叶中铅铬绿的检测方法研究[J]. 热带农业工程, 2008, 32(1): 38-40.
Chen LY, Lu CY, Liu X. Determination technique for chrome green in tea [J]. Trop Agric Eng, 2008, 32(1): 38-40.
- [12] SN/T 2210-2008 保健食品中六价铬的测定 离子色谱-电感耦合等离子体质谱[S].
SN/T 2210-2008 Determination of hexavalent chromium in health foods—IC-ICP-MS method [S].
- [13] 胡玉军, 覃毅磊, 赖毅东. HPLC-ICP/MS 测定乳制品中的三价铬和六价铬[J]. 现代食品科技, 2014, 30(4): 301-305.
Hu YJ, Qin YL, Lai YD. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in dairy products by HPLC-ICP-MS [J]. Mod Food Sci Technol, 2014, 30(4): 301-305.
- [14] Jing S, Li M, Zhao GY, *et al.* Optimization of species stability and interconversion during the complexing reaction for chromium speciation by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2014, 37: 1944-1950.
- [15] EPA 3060A: 1996 Alkaline digestion for hexavalent chromium [S].
- [16] SN/T 3821-2014 出口化妆品中六价铬的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法[S].
SN/T 3821-2014 Determination of hexavalent chromium incosmeticsforexport-Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [S].
- [17] 王欣, 陈丽琼, 霍巨垣, 等. 深色皮革中六价铬的 HPLC-ICP-MS 测定[J]. 印染, 2014, 40(21): 41-44.
Wang X, Chen LQ, Huo JY, *et al.* Determination of chromium(VI) in deep shade leather with HPLC-ICP-MS [J]. Dye Finish, 2014, 40(21): 41-44.
- [18] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 微波灰化-液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定干食用菌中的三价铬和六价铬[J]. 色谱, 2014, 32(2): 174-178.
Ni ZL, Tang FB, Qu MH, *et al.* Determination of trivalent chromium and hexavalent chromium in dried edible fungi by microwave ashing-liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(2): 174-178.
- [19] 王岩, 宋磊. 离子交换分离-电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中六价铬的含量[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(9): 42-45, 50.
Wang Y, Song L. Determination of chromium (VI) in Vegetables by Ion-exchange separation-ICP-MS [J]. Technol Dev Chem Ind, 2018, 47(9): 42-45, 50.
- [20] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multielements in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



王莹, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品、保健品、化妆品中元素的检测。
E-mail: wangyingabao@163.com