

离子色谱法和分光光度法测定茶叶中的 铅铬绿含量

石金娥^{1*}, 华蕾¹, 李滢倩¹, 王莹¹, 南劲松¹, 李媛媛¹, 吴桐^{1,2}, 刘文竹^{1,2},
张鑫^{1,2}, 杨波¹

(1. 吉林省食品检验所, 长春 130103; 2. 吉林省安信食品技术服务有限责任公司, 长春 130033)

摘要: 目的 建立离子色谱法和分光光度法测定茶叶中的铅铬绿含量的方法。**方法** 分别测定茶叶中的铅和铬酸根, 得到样品中铬酸铅的含量, 当铬酸铅有检出时, 通过测定茶叶中的铁蓝进一步明确茶叶中的染色为铅铬绿所致。铅的测定采用 GB 5009.12《食品安全国家标准 食品中铅的测定》, 铬酸根的测定采用离子色谱法, 铁蓝的测定采用分光光度法。**结果** 本方法采用离子色谱法和分光光度法, 间接测定铅铬绿的主要成分铬酸铅和铁蓝, 实现了茶叶中无机绿色颜料的定量测定。此方法中铬酸铅的检出限为 30 mg/kg, 铁蓝的检出限为 3 mg/kg。**结论** 该方法客观、准确、灵敏, 适合茶叶中铅铬绿的测定。

关键词: 铅铬绿; 铬酸根; 离子色谱法; 铁蓝; 分光光度法; 茶叶

Determination of lead chrome green in tea by ion chromatography and spectrophotometry

SHI Jin-E^{1*}, HUA Lei¹, LI Ying-Qian¹, WANG Ying¹, NAN Jin-Song¹, LI Yuan-Yuan¹, WU Tong^{1,2},
LIU Wen-Zhu^{1,2}, ZHANG Xin^{1,2}, YANG Bo¹

(1. Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China; 2. Jilin Anxin Food Technology Services Limited Company, Changchun 130033, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of lead chrome green in tea by ion chromatography and spectrophotometry. **Methods** The lead and chromate in the tea were separately measured to obtain the lead chromate content in the sample. When the lead chromate was detected, it was further determined that the dyeing in the tea leaves was lead chrome green by measuring iron blue in the tea leaves. Lead was determined by GB 5009.12 *National standard for food safety-Method for determination of lead in foods*. Chromate was detected by ion chromatography. And iron blue was detected by spectrophotometry. **Results** The lead chromate and iron blue (the main components of lead chrome green) was indirectly determined by ion chromatography and spectrophotometry, realizing the quantitative determination of inorganic green pigment in tea. The limit of detection of lead chromate and iron blue was 30 mg/kg and 3 mg/kg, respectively. **Conclusion** This method is objective, accurate and sensitive, which is suitable for the determination of lead chrome green in tea.

KEY WORDS: lead chrome green; chromate; ion chromatography; iron blue; spectrophotometry; tea

*通讯作者: 石金娥, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 370137461@qq.com

*Corresponding author: SHI Jin-E, Ph.D, Professor, Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China. E-mail: 370137461@qq.com

1 引言

铅铬绿又名美术绿,是颜料工业中的主要绿色颜料。原本应用于颜料工业的铅铬绿,由于其颜色鲜艳,价格低廉,被不法商贩用于茶叶中改善其色泽,增加卖相,以次充好。一种添加了工业颜料“铅铬绿”的假碧螺春,其重金属铅含量超标近60倍,GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》^[1]规定,茶叶中铅的含量 ≤ 5 mg/kg。如果用这样的茶叶泡茶汤,人体通过茶汤就会摄入大量的铅,长期饮用这样的茶汤,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加重了其对身体的危害性。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)^[2]。

已有的铅铬绿测定方法有拉曼光谱法^[3]、红外光谱法^[4]、原子吸收光谱法^[5-7],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^[8,9]等。但由于铅铬绿组成复杂,而且茶叶基质复杂,仅限上述方法虽能证明茶叶中铅、铬超标,但却无法断定是铅铬绿导致的铅、铬超标,不利于监管,为此,有必要深入了解铅铬绿的化学组成,采用科学的手段测定铅铬绿的主要成分,直接有效判定茶叶中的染色为铅铬绿所致。

铅铬绿是颜料工业中的主要绿色颜料,国际标准 ISO 3710: 1990^[10]将铅铬绿定义为: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。因铅铬绿是颜料工业中的主要绿色颜料,颜料又属于精细化工产品,因此,除了国际标准外,又查阅了大量国内精细化工行业权威资料,其中,《简明精细化工辞典》^[11]定义的铅铬绿:铅铬黄和铁蓝的混合物,绿色无机颜料,由铅铬黄和铁蓝混合研磨制得,也可先制成铁蓝水浆,再使铅铬黄沉淀制得。其中,铅铬黄又名铬黄,主要成分为铬酸铅(PbCrO_4)。因此,由铅铬绿定义可知,铬酸铅和铁蓝是组成铅铬绿的主要成分,方法围绕铬酸铅和铁蓝展开研究,当铬酸铅检出时,只能说明铅、铬超标,需要进一步检测茶叶中的铁蓝,才可以确认茶叶中的铅、铬超标为恶意添加染色物质铅铬绿所致。

本研究建立了离子色谱法和分光光度法测定茶叶中的铅铬绿含量的方法,以期对茶叶行业的监管提供强有力技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

930型离子色谱仪,配电导检测器,氢氧根淋洗系统

(瑞士万通公司); ME204E型分析天平,感量0.01 g和0.1 mg(美国梅特勒-托利多仪器上海有限公司); DL-1型可调式电阻炉,功率为1000 W或2000 W(北京市永光明医疗仪器厂); HJS-6型磁力搅拌恒温水浴锅(金坛市仪纯仪器有限公司); T6型分光光度计,配1 cm比色池(北京普析通用仪器有限责任公司); HY-4型振荡器(金坛市荣华仪器制造有限公司); TDZ5-WS型离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); 500 mL蒸馏装置,配冷凝器和聚乙烯毛细管。

铬酸铅(CAS号:7758-97-6,纯度 $\geq 99\%$,德国DR.E公司)。

硝酸、无水碳酸钠(优级纯,美国TEDIA公司); 氢氧化钠、氢氧化钾(分析纯,北化公司); 微孔滤膜(0.45 μm ,天津津滕公司); 实验室用水为Milli-Q超纯水。

铁蓝(CAS号:14038-43-8,纯度 $\geq 99\%$,比利时Acros公司)。

氢氧化钠(分析纯,美国Fisher公司); 无水磷酸氢二钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂); 无水磷酸二氢钾(分析纯,北京化工厂); 氯胺T、酒石酸、酚酞、1-苯基-3-甲基-5-吡啶酮、冰乙酸、吡啶、甲基橙(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇(色谱纯,美国TEDIA公司); 实验室用水为Milli-Q超纯水。

茶叶:市售绿茶。

2.2 实验方法

2.2.1 铬酸铅的测定

1) 铅的测定

铅含量的测定采用现行有效的国家标准 GB 5009.12《食品安全国家标准 食品中铅的测定》^[12]方法。

2) CrO_4^{2-} 的测定

(1) 溶液配制

碱性提取液(0.2 mol/L NaOH和0.112 mol/L Na_2CO_3):称取(8.0 \pm 0.05) g NaOH和(12.0 \pm 0.05) g Na_2CO_3 溶解并定容至1 L,将溶液在20~25 $^\circ\text{C}$ 下密封保存于聚乙烯瓶中,使用时pH值必须达到11.5以上,有效期1个月。

CrO_4^{2-} 标准工作液配制:准确称取0.0279 g铬酸铅标准物质,于100 mL烧杯中,加入50 mL碱性提取液置于恒温磁力搅拌水浴锅中,在90~95 $^\circ\text{C}$ 下不间断搅拌30 min,取出后冷却至室温后转移至100 mL容量瓶中,用水定容并摇匀,溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度为100 mg/L,此溶液为标准贮备液。取此标准贮备液10 mL用水定容至100 mL,制得标准中间液,浓度为10 mg/L。分别吸取0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 mL标准中间液于100 mL容量瓶中,用水定容并混匀,过水系微孔滤膜,待上机测定。该标准工作溶液 CrO_4^{2-} 的浓度分别为0.02、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 。该标准工作液现用现配。

硝酸溶液(5 mol/L):取357 mL硝酸用水定容至1000 mL,混匀待用。溶液在20~25 $^\circ\text{C}$ 下避光保存,如溶液

呈黄色需重新配制。

淋洗液使用液(25 mmol/L 氢氧化钾溶液): 称取 1.40 g 氢氧化钾, 用水溶解并定容至 1 L, 混匀经水系微孔滤膜(0.45 μm)抽滤后使用。

(2) 样品前处理

① 采样和试样制备

茶叶样品去杂后, 放入粉碎机中粉碎, 样品全部过标准网筛(425 μm), 储于洁净容器中, 保存备用。

② 净化

称取粉碎均匀的茶叶样品 1 g(精确到 0.01 g)于 100 mL 坩埚中, 将坩埚置于电炉上以最大功率灼烧至无白烟, 冷却至室温。

③ 提取

加入 50 mL 碱性提取液, 置于恒温磁力搅拌水浴锅中, 在 90~95 $^{\circ}\text{C}$ 温度下不间断搅拌 30 min, 取出后冷却至室温, 转移至 100 mL 烧杯中, 用硝酸溶液调 pH 值至 9.0 \pm 0.5 后转移至 500 mL 容量瓶中, 用水定容并混匀。过水系微孔滤膜(0.45 μm), 待上机测定。按同一操作方法做空白试验。

3) 离子色谱条件

色谱柱: Metrosep A Supp 5-150 或相当的阴离子色谱柱; 检测器: 电导检测器; 抑制器: MSM I 化学抑制器; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.7 mL/min; 进样量: 20 μL 。

2.2.2 铁蓝定性测定方法

1) 溶液配制

(1) 试剂配制

NaOH 溶液①(0.1 mol/L): 准确称取 1.0 g NaOH, 用水定容至 250 mL, 摇匀待用。

NaOH 溶液②(0.5 mol/L): 准确称取 5.0 g NaOH, 用水定容至 250 mL, 摇匀待用。

磷酸盐缓冲溶液(pH=7.0): 准确称取 42.6 g 无水磷酸氢二钠和 13.6 g 无水磷酸二氢钾, 加水溶解, 定容至 1 L, 摇匀待用。

氯胺 T 溶液(10 g/L): 准确称取 1.0 g 氯胺 T, 用水定容至 100 mL, 摇匀待用, 现用现配。

酚酞指示液: 准确称取 1.0 g 酚酞于 60 mL 无水乙醇中, 加水 40 mL, 摇匀待用。

吡啶-吡啶啉酮溶液(5 g/L): 准确称取 1.0 g 1-苯基-3-甲基-5-吡啶啉酮, 溶于 200 mL 无水乙醇中, 加 1.2 mL 吡啶, 混匀待用, 现用现配。

乙酸溶液(0.1 mol/L): 准确吸取 1.15 mL 冰乙酸, 用水定容至 200 mL, 摇匀待用。

甲基橙指示剂(0.5 g/L): 准确称取 50 mg 甲基橙, 溶于水, 定容至 100 mL, 摇匀待用。

(2) 参比溶液配制

准确称取 0.0150 g 铁蓝标准物质于 250 mL 高型烧杯中, 准确加入 100 mL NaOH 溶液①, 于室温下振荡 30 min

后, 取 10.0 mL 定容至 100 mL, 取稀释液 1.0 mL 于 500 mL 蒸馏烧瓶中, 加水至液体总量约为 150 mL, 加入 1~2 滴甲基橙指示剂, 再加入 2 g 酒石酸, 溶液由橙黄色变为橙红色, 迅速连接好蒸馏装置, 将冷凝管下端插入盛有 10 mL NaOH 溶液②的 100 mL 容量瓶中, 收集蒸馏液, 调节温度将蒸馏速度控制在 2~3 mL/min, 当蒸馏液接近 100 mL 时, 停止加热, 取下容量瓶, 用水定容至刻度, 摇匀。此标准溶液中铁蓝的浓度为 0.15 mg/L。

(3) 空白溶液

空白溶液除不加 NaOH 溶液①和酒石酸外, 均按样品提取过程操作。

2) 样品前处理

(1) 采样和试样制备

抽取有代表性的样品, 混匀, 用四分法缩减取 200 g, 装入样品瓶中, 避光, 备用。

(2) 提取

准确称取未经粉碎的茶叶样品 10 g(精确至 0.01 g), 准确加入 100 mL NaOH 溶液①于 250 mL 高型烧杯中, 于室温下振荡 30 min 后, 用漏斗滤去茶叶, 滤液于 3000 r/min 离心 5 min。

(3) 净化、收集

准确移取上清液 50 mL 于 500 mL 蒸馏烧瓶中, 加水至液体总量约为 150 mL, 加入 1~2 滴甲基橙指示剂, 再加入 2 g 酒石酸, 溶液由橙黄色变为橙红色, 迅速连接好蒸馏装置, 将冷凝管下端插入盛有 10 mL NaOH 溶液②的 100 mL 容量瓶中, 收集蒸馏液, 调节温度将蒸馏速度控制在 2~3 mL/min, 当蒸馏液接近 100 mL 时, 停止加热, 取下容量瓶, 用水定容至刻度, 摇匀, 待测。

3) 样品测定

准确移取参比溶液、样液溶液、空白溶液及实验用水(仪器零点校正液)各 5.0 mL 置于 25 mL 比色管中, 加入 1 滴酚酞指示液, 用乙酸溶液缓慢调至无色, 加 4.0 mL 磷酸缓冲溶液和 0.3 mL 氯胺 T 溶液, 摇匀, 静置 3 min, 加 5.0 mL 吡啶-吡啶啉酮溶液, 摇匀, 静置 20 min, 加水至刻度, 摇匀。分光光度计于 620 nm 处, 用 1 cm 比色池, 测定吸光度值后比较。

3 结果与分析

3.1 铬酸铅的测定结果

3.1.1 仪器条件优化

选用阴离子色谱柱对铬酸铅(PbCrO_4)进行测定, 选取 Metrosep A Supp 5 mm \times 150 mm、AS-16 4 mm \times 250 mm、ASH-HC 4 mm \times 250 mm、AS-19 4 mm \times 250 mm 等不同厂家、不同型号的色谱柱进行比较, 几种色谱柱除了保留时间略有不同外, 分离效果均较好。

本研究又比较了氢氧根淋洗系统和碳酸盐淋洗系统, 两者均可以将 CrO_4^{2-} 较好的分离, 但因氢氧根淋洗系统在实验室中较为常见, 因此, 最终选用氢氧根淋洗系统以满足方法的适用性。

3.1.2 前处理条件优化

1) 净化条件优化

(1) 净化方式的选择

碱液体系对 PbCrO_4 的溶解性很强, 同样对茶叶样品也有很强的浸泡能力。经碱液浸泡后的茶汤汤色浓重, 为了消除色素及其他物质对测定的干扰, 最直接的方法就是将茶叶样品在提取前就灼烧掉, 而 PbCrO_4 在高温条件下稳定, 高温不会对其产生影响, 因此, 最终确定灼烧的方式, 将茶叶去除, 彻底消除茶叶带来的复杂的基质干扰。

(2) 灼烧温度的控制

实验中发现灼烧温度的控制很重要, 电炉子的功率可以选择 1000 W 或 2000 W, 但是都要在最大功率下进行灼烧, 使其在高温下迅速灰化。否则因不完全燃烧而严重影响回收率, 功率不同对回收率的影响见表 1。

表 1 功率不同对回收率的影响

Table 1 Effect of different power on recovery

加热功率(使用功率/理论功率)	添加浓度/(mg/kg)	测定浓度/(mg/kg)	回收率/%
500/1000	245	123	50.2
700/1000	245	149	60.8
1000/1000	245	238	97.1
1000/2000	245	137	55.9
1500/2000	245	186	75.9
2000/2000	245	236	96.3

2) 提取条件优化

(1) 提取溶剂的选择

由于铬酸铅具有不溶于水, 溶于碱的性质, 于是考虑用碱液来溶解铅铬绿中的铬酸铅。方法参考了 EPA 3060 A:1996 Alkaline digestion for hexavalent chromium^[13]、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法》^[14]的提取条件, 并进行了优化和改进, 最终确定方法的提取溶剂为氢氧化钠和无水碳酸钠的混合溶液。

(2) 提取溶液浓度的选择

PbCrO_4 提取溶液确定为氢氧化钠和无水碳酸钠的混合物, 但提取溶液 pH 值不是越高越好, 因体系 pH 值过高, 对离子色谱及其检测结果有较大的影响, 因此, 需将样品溶液的 pH 值调到 9.0 左右, 因此需向样品溶液中加入一定量的硝酸溶液以中和溶液的碱性。由于加入了大量的硝酸, 硝酸根离子在离子色谱测定过程中有很高的响应, 峰型拖

尾严重, 干扰铬酸根的测定, 因此在不影响样品提取效果的前提下应尽量减少碱液的浓度, 从而消除硝酸根对测定结果的影响。对使用不同浓度碱性提取液处理样品的色谱图进行了比较, 见图 1、图 2。当提取液的浓度调节至 0.2 mol/L 氢氧化钠和 0.112 mol/L 无水碳酸钠混合时, 能够有效地消除干扰物质对 CrO_4^{2-} 的干扰。

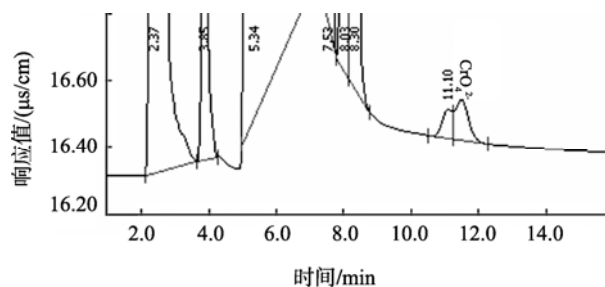


图 1 用浓度为 0.5 mol/L 氢氧化钠和 0.28 mol/L 无水碳酸钠混合液提取后的离子色谱图

Fig.1 Ion chromatogram after extraction with mixed solution of 0.5 mol/L NaOH and 0.28 mol/L Na_2CO_3

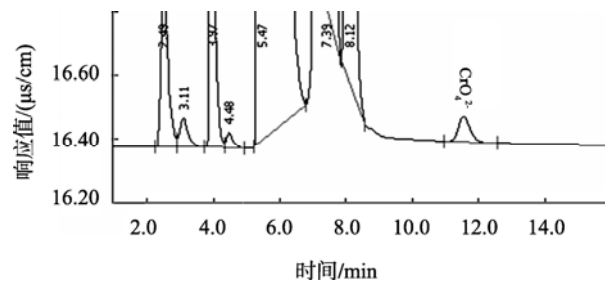


图 2 用浓度为 0.2 mol/L 氢氧化钠和 0.112 mol/L 无水碳酸钠混合液提取后的离子色谱图

Fig.2 Ion chromatogram after extraction with mixed solution of 0.2 mol/L NaOH and 0.112 mol/L Na_2CO_3

3.1.3 线性范围及检出限

将浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 mg/L 铬酸根(CrO_4^{2-})标准系列由低浓度到高浓度上机测定, 以峰面积为横坐标, 铬酸根浓度为纵坐标拟合标准曲线(X 为铬酸根浓度, Y 为峰面积), 其在 0.1~10 mg/L 浓度范围内, 线性关系良好, $r^2=0.9999$ (图 3)。

对电导检测器而言, 将标准溶液稀释进样, 以信噪比为 3($S/N=3$)计算, CrO_4^{2-} 的最低检出质量浓度为 0.02 mg/L, 按样品处理方法, 当称样量为 1 g, 定容体积为 500 mL 时, 茶叶中 CrO_4^{2-} 检出限为 10 mg/kg。

3.1.4 回收率及精密度

对茶叶样品进行加标回收试验, 回收率均在 92.17%~107.57%之间, 同时样品进行 6 次平行进样, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 7.5%, 满足要求^[15], 结果见表 2。

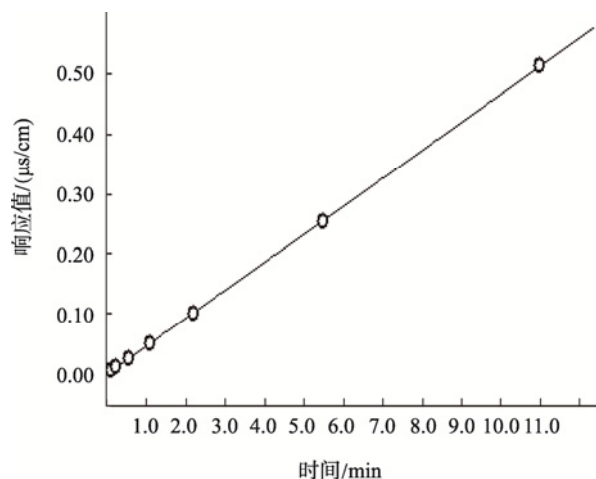


图 3 离子色谱测得铬酸根标准曲线

Fig.3 Standard curve of CrO₄²⁻ by ion chromatography

表 2 离子色谱法测定样品中铬酸根回收率和精密度结果(n=6)
Table 2 Recovery and precision of CrO₄²⁻ in samples by ion chromatography (n=6)

添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度结果/%
30	92.17~107.57	5.61
60	93.96~105.97	4.42
300	95.39~99.84	3.35

表 3 异烟酸-吡唑啉酮的吸收波长

Table 3 Absorption wavelength of isonicotinic acid-pyrazolone

波长/nm	610	620	625	628	630	632	635	640	650
吸光度	0.596	0.603	0.604	0.606	0.611	0.608	0.609	0.608	0.597

表 4 酒石酸加入量对标液吸光度值的影响

Table 4 Effect of tartaric acid addition on absorption value of standard solution

序号	酒石酸加入量	标液吸光度值
1	10 mL	0.243
2	20 mL	0.267
3	30 mL	0.289
4	2 g	0.369
5	3 g	0.368
6	4 g	0.368

2) 氯胺 T 加入量的确定

根据反应原理, 氯胺 T 与氰化物生成氯化氰, 与显色剂生成蓝色染料, 说明氯胺 T 的加入量至关重要, 因此, 要考察氯胺 T 加入量对吸光度值的影响。GB 5009.36-2016《食品安全国家标准 食品中氰化物的测定》标准及《吡啶-吡唑啉酮测定食用盐中微量亚铁氰化钾方法》文献中明确氯胺 T 的浓度为 10 g/L, 因此, 本研究确定氯胺 T 的浓

3.2 铁蓝定性测定结果

3.2.1 最大吸收波长的确定

不同波长下样品的吸光度如表 3 所示, 由结果可确定异烟酸-吡唑啉酮的最大吸收波长为 630 nm。

3.2.2 前处理条件优化

1) 酒石酸加入量的确定

酒石酸在反应过程中提供一个酸性环境, 在 GB 5009.36-2016《食品安全国家标准 食品中氰化物的测定》^[16]标准及《吡啶-吡唑啉酮测定食用盐中微量亚铁氰化钾方法》^[17]文献中提供酸性环境的均为酒石酸, 所以本实验选用酒石酸调节体系的 pH 为酸性。但酒石酸的用量需要确认。

参考文献《吡啶-吡唑啉酮测定食用盐中微量亚铁氰化钾方法》, 配制酒石酸的浓度为 10 g/L 时, 不同的加入量对标液吸光度值的影响如表 4 所示, 随着酒石酸加入量的增加, 回收率呈上升趋势。但由于酒石酸在水中的溶解性有限, 而且 GB 5009.36-2016《食品安全国家标准 食品中氰化物的测定》中明确了酒石酸以固体的形式加入, 加入量为 2 g, 所以本研究将酒石酸的加入形式由液体改为固体。标准中给出当甲基橙作指示剂时, 能够确保溶液的颜色由黄色变为橙红色, 即能确保体系呈酸性。且酒石酸量继续增加时, 吸光度值无变化, 因此, 确定方法中酒石酸的加入量为 2 g。

度为 10 g/L。本研究考察了氯胺 T 加入量与吸光度值的趋势(见表 5)。可见, 浓度为 10 g/L 的氯胺 T 加入量为 0.3 mL 时, 吸光度值最高, 当氯胺 T 加入量增加时, 吸光度值反而下降, 因此明确方法中氯胺 T 的加入量为 0.3 mL。

表 5 氯胺 T 加入量与吸光度值的关系

Table 5 Relation between the amount of chloramine T added and the absorbance value

氯胺/mL /mLT(mL)	0.1	0.2	0.3	0.4
吸光度(A)	0.15	0.23	0.26	0.13

3) 碱性提取液浓度的确定

本研究考察了以水溶液为主要介质的酸性条件对铁蓝的回收率影响。结果显示, 在有茶叶基质存在的情况下, 回收率微乎其微, 但当以碱溶液为主要介质时, 回收率大幅提高, 主要原因为在碱性条件下铁蓝可以释放出亚铁氰根离子, 为下一步亚铁氰根离子在酸性条件下转化为氰化物奠定基础, 但考虑碱液对茶叶的洗脱能力远强于水对茶叶的洗脱能力, 因此, 在保证铁蓝溶解的前提下尽量降低

碱液的浓度。结果显示,当NaOH溶液浓度为0.1 mol/L时,振荡提取时间为30 min时,能够得到满意结果。

表6 碱性提取液浓度与回收率的关系

Table 6 Relation between concentration of alkaline extract and recovery rate

序号	NaOH 溶液 浓度/(mol/L)	变色时间	回收率/%
1	0.01	> 1 h, 30 min 内未变为黄色	23.7
2	0.05	> 45 min, 30 min 内未变为黄色	40.5
3	0.1	30 min 内变为黄色	54.3
4	0.2	30 min 内变为黄色	48.4
5	0.4	30 min 内变为黄色	34.7

4) 茶叶基质状态选择

基质为粉末样品时,铁蓝的回收率只能达到50%左右,考虑尽量减少碱性提取液对茶叶中色素等物质的洗脱,尝试茶叶基质由粉末改成未粉碎之前的茶叶样品,验证相同条件下,茶叶的状态改变是否能提高铁蓝的回收率。结果证明在相同条件下,铁蓝的回收率能高达95%以上,因此铁蓝测定时样品基质为未经粉碎的茶叶样品。

3.2.3 方法定量限

《颜料生产技术》^[18]中说明铅铬黄是由铬酸铅(PbCrO₄)、硫酸铅(PbSO₄)以及碱式铬酸铅(PbCrO₄·PbO)组成。由铅铬黄的化学成分可知,美术绿的成分铅铬黄中,铅的含量是不确定的,而铬的含量是确定的,因此用铬的含量折算铬酸铅的含量是准确的。NY 659-2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》^[19]中明确铬的限量值为5 mg/kg,以铅铬绿定义为依据,当铬含量为5 mg/kg时,换算铬酸铅的含量为31.1 mg/kg,取整为30 mg/kg。《颜料生产技术》一书5.33节关于铅铬绿颜料介绍中明确,一般铅铬绿中铁蓝的质量为铬酸铅质量的8%~28%,在此范围内即呈现深浅程度不同的绿色。据此,当铬酸铅检出限确定为30 mg/kg时,取铁蓝的最小含量为8%计算,折算铁蓝的检出限为2.4 mg/kg,取整为3 mg/kg,即方法的检出限为3 mg/kg。

3.2.4 定性判定

研究发现,铁蓝在水中溶解性有限,需要提供碱性条件使铁蓝中的亚铁氰根释放出来,释放出来的亚铁氰根只有在酸性条件下才能转化为氰化物,进而显色生成稳定的蓝色染料。反之,没有初始的碱性环境和碱性条件到酸性条件的转化,铁蓝中的亚铁氰根转化为氰化物的量则微乎其微,因此,通过限制体系中的酸、碱性来控制亚铁氰根向氰化物的转化作为体系的空白。

参比溶液的浓度即为方法的检出限,即称样量为10.0 g,按样液制备和显色反应进行操作时,样液中的理

论浓度。样品扣除空白的吸光度值与参比溶液的吸光度值比较进行,即可判断样品中是否含有铁蓝。

当扣除空白的样品吸光度值 \geq 参比溶液的吸光度值时,即铁蓝有检出,反之,铁蓝未检出。

3.3 试样中铅铬绿的表达

根据铅铬绿定义可知,铅铬绿的主要成分为铬酸铅和铁蓝,但除了主要成分外,可能还含有氧化铝、硫酸铅、三氧化二铬、氢氧化铬等其他物质,为使定量准确,必须围绕铬酸铅的量来折算。对于铬酸铅而言,Pb和CrO₄²⁻摩尔比为1:1时,CrO₄²⁻含量/Pb含量为0.5597,PbCrO₄含量/Pb含量为1.560,PbCrO₄含量/CrO₄²⁻含量为2.787。方法要对测得的CrO₄²⁻含量和Pb含量进行比较,如果CrO₄²⁻含量/Pb含量 \geq 0.5597时,则要求以铅(取含量低者)的含量进行折算,需乘以换算系数1.560,即得铬酸铅(以PbCrO₄计)的含量;当CrO₄²⁻含量/Pb含量 $<$ 0.5597时,则要求以CrO₄²⁻(取含量低者)含量进行折算,需乘以换算系数2.787,即得铬酸铅(以PbCrO₄计)的含量。

本方法需先测定茶叶中的铅和CrO₄²⁻,用上述方法计算PbCrO₄的含量,当PbCrO₄有检出且定性验证茶叶中含有铁蓝时,即判定该茶叶中添加了铅铬绿,铅铬绿的含量以PbCrO₄计。

4 结论

本研究围绕铅铬绿的2个主要成分-铬酸铅和铁蓝展开研究,分别采用现行有效的国家标准方法测定铅,采用离子色谱法测定铬酸根,当PbCrO₄有检出时,需采用分光光度法测定铁蓝辅助定性,当铁蓝有检出时,可判定茶叶中非法添加了铅铬绿,铅铬绿的含量以铬酸铅计。本方法利用现有的检测手段,实现铅铬绿颜料(一种无机混合物)的定量检测,该方法能够有效识别茶叶中的铅、铬超标是否为铅铬绿所致。该方法具有客观性,可行性,同时具有普适性,便于方法的推广应用,为行业监管提供了强有力的技术支持。

参考文献

- [1] 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-Maximum levels of contaminants in foods [S].
- [2] 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剂品种名单(第一批)[Z]. Food Regulation Office [2008] No. 3. List of non-edible substances and food additives that may be added illegally in food (the first batch) [Z].
- [3] 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 illegally adding lead chrome green in tea based on confocal Raman spectroscopy [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2017, 37(2): 461-466.

- [4] 马从勇. 一种茶叶中美术绿添加含量的检测方法: 中国, 105424640A [P]. 2016-3-23
Ma CY. A method for determining the additive content of lead chrome green in tea: China, 105424640A [P]. 2016-3-23
- [5] 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.* Analysis of lead chrome green in tea by ICP-AES [J]. *J Anshan Norm Univ*, 2013, 15(2): 41-43
- [6] 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.
Wang QT, Zhou L, Zhang QP, *et al.* Determination of lead chromium green in tea by microwave digestion flame atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, 19(8): 1925.
- [7] 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
- [8] 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.
- [9] 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]. *Tropic Agric Eng*, 2008, 32(1): 38-40.
- [10] ISO 3710: 1990 lead chrome green pigments: specifications and methods of test [S].
- [11] 徐如人. 简明精细化工辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2000.
Xu RR. Concise dictionary of fine chemicals [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2000.
- [12] GB 5009.12-2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定方法[S].
GB 5009.12-2017 National food safety standard-Determination of lead in foods [S].
- [13] EPA 3060A:1996 Alkaline digestion for hexavalent chromium [S].
- [14] 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].
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [16] GB 5009.36-2016 食品安全国家标准 食品中氰化物的测定[S].
GB 5009.36-2016 National food safety standard-Determination of cyanide in foods [S].
- [17] 刘志达, 赵毅, 张富生. 吡啶-吡唑啉酮测定食用盐中微量亚铁氰化钾方法[J]. 盐湖盐与化工, 2003, 32(4): 14-17.
Liu ZD, Zhao Y, Zhang FS. Determination of trace potassium ferrocyanide in edible salt by pyridine-pyrazolone method [J]. *Sea Lake Salt Chem Ind*, 2003, 32(4): 14-17.
- [18] 韩长日, 宋小平. 颜料生产技术[M]. 北京: 科学出版社, 2014
Han CR, Song XP. Pigment production technology [M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [19] NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S].
NY 659-2003 Limits of chromium, neptunium, mercury, arsenic and fluoride in tea [S].

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



石金娥, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 370137461@qq.com