

# HPLC-ICP-MS 法测定茶叶中铬酸根含量

## ICPMS-120

**摘要:** 本文参考国家市场监督管理总局发布《茶叶中美术绿(铅铬绿)的测定 BJS 201910》食品补充检验方法,建立了高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)测定茶叶中铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )含量的方法。样品经过处理后,使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用分离测定茶叶样品中铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )含量。实验结果表明:该方法线性范围在 5~500  $\mu\text{g/L}$  范围内回归系数大于 0.9999,铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )加标回收率为 98.6%,浓度和保留时间精密度( $n=6$ )分别小于 2% 和 0.3%,方法定量限为 1.3 mg/kg,小于标准要求的 3.6mg/kg,该方法可适用于茶叶中铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )含量的测定。

**关键词:** HPLC-ICP-MS 铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 茶叶

中国是茶叶的原产地,也是茶叶消费大国。茶叶是历史悠久营养丰富的天然饮料,全球饮茶的人数超过二十亿。美术绿又名铅铬绿,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。美术绿的主要成分为铬酸铅和铁蓝,且铬酸铅的比例不低于 50%。由于工业涂料美术绿具有颜色鲜艳和价格低廉等特点,不法商贩将美术绿用来提高茶叶的色泽,增加卖相,以次充好。经过美术绿处理的茶叶铬和铅严重超标,长期饮用会

对人的肝脏、肾脏、胃肠道、造血器官造成损害,因此,建立一种处理简单、快速、灵敏度高的方法来对茶叶中铬酸根的含量进行测定显得尤为必要。

本文参考国家市场监督管理总局发布《茶叶中美术绿(铅铬绿)的测定 BJS 201910》食品补充检验方法,采用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用对茶叶中铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )的含量进行测定。

## 实验部分

### 1.1 对照品

六价铬(Cr VI)标准溶液。

### 1.2 实验检材

茶叶

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai $\times$ 2 输液泵, DGU-20A<sub>3</sub> 在线脱气机, SIL-20AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪, LabSolutions ICPMS TRM 工作站; AP135W 电子天平(岛津); 恒温加热磁力搅拌器; 组织捣碎机; 35 目筛网(对应粒径为 425 $\mu\text{m}$ )。

### 1.4 试剂

硝酸、氨水、EDTA、氢氧化钠均为优级纯,碳酸钠为分析纯。

## 方法和结果

### 2.1 样品前处理

碱性提取液(0.1 mol/L NaOH 和 0.056 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ): 分别称取 4.0 g NaOH 和 6.0 g 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解于水中,去离子水定容至 1000 mL。

流动相(200 mmol/L 硝酸铵): 一定量去离子水中加入 13.6 mL 硝酸和 14.8 mL 氨水,去离子水定容至 1 L,摇匀,用 10% 氨水溶液调节 pH 在 7.0 - 7.2 范围内。

将茶叶样品去杂后，放入粉碎机中粉碎，将粉碎后的样品过 425  $\mu\text{m}$  网筛，储于洁净 PET 瓶中，至于阴凉干燥处密封保存，备用。

精确称取粉碎后的茶叶样品 0.5 g 于 50 mL 坩锅中，将坩锅置于电炉上以最大功率灼烧至无白烟。冷却至室温后加入 25 mL 碱性提取液，置于磁力搅拌恒温水浴锅中，在 90  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 30 min，取出后冷却至室温，定容至 50 mL 容量瓶中，从中取 1.0 mL 用 200 mmol/L 硝酸铵溶液定容至 50 mL，将稀释后的样品溶液经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后待测。同法制备空白溶液。

## 2.2 标准溶液配制

精密吸取 1000 mg/L 六价铬 (Cr VI) 标准溶液适量，以 200 mmol/L 硝酸铵溶液为稀释剂配制 10 mg/L 的铬酸根 (以铬酸根计) 标准溶液。精密吸取 10 mg/L 的铬酸根标准溶液适量，以 200 mmol/L 硝酸铵溶液为稀释剂配制每 1 mL 各含 5 ng、10 ng、20 ng、50 ng、100 ng、200 ng、500 ng (以铬酸根计) 系列浓度的标准溶液，摇匀，即得。

以 20 mmol/L 的 EDTA (pH=7.0) 稀释剂配制 10 mg/L 三价铬标准溶液，将配制的 10 mg/L 三价铬标准溶液置于烘箱中 50  $^{\circ}\text{C}$  静置一小时，使三价铬与 EDTA 充分络合。以 200 mmol/L 硝酸铵溶液为稀释剂配制一定浓度的三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 的混合标液，用来考察三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 的分离度。

## 2.3 色谱条件

表 1 HPLC 分析条件

参 数	参数设定
色谱柱	Hamilton PRP-X100 Anion Exchange 250*4.1mm
流动相	200 mmol/L 硝酸铵水溶液 (pH=7.1)
流 速	1.0 mL/min
柱 温	40 $^{\circ}\text{C}$
进样量	50 $\mu\text{L}$
洗针液	水
洗脱程序	等度洗脱

## 2.4 质谱参数

表 2 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5 $^{\circ}\text{C}$
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## 结果与讨论

### 3.1 专属性及分离度考察

对空白和形态铬混合标液进样考察，排除系统干扰，并且考察三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图 1。

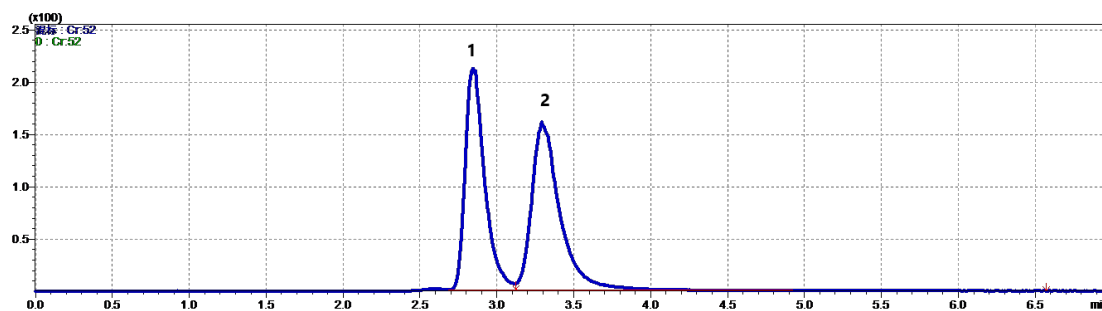


图1 铬元素形态及价态测定图谱  
1. 六价铬 (Cr VI) ; 2. 三价铬 (Cr III)

### 3.2 线性关系考察

按“2.2 标准溶液配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，记录铬酸根的峰面积，以浓度（浓度以铬酸根计）与峰面积做线性回归绘制标准曲线，结果如下所示。

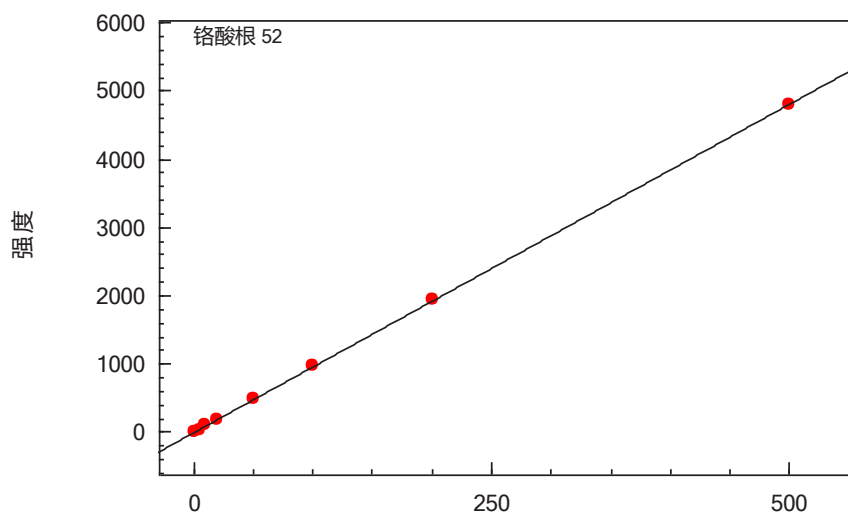


图2 铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 标准曲线  $r=0.99997$

### 3.3 检出限考察

在进样体积为  $50 \mu\text{L}$  时，用浓度为  $5.0 \text{ ng/mL}$  标准溶液考察铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 的信噪比，以三倍信噪比 ( $3S/N$ ) 峰高对应浓度作为检出限，铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )  $5.0 \text{ ng/mL}$  色谱图、基线及检出限结果分别见图3、图4和表4。

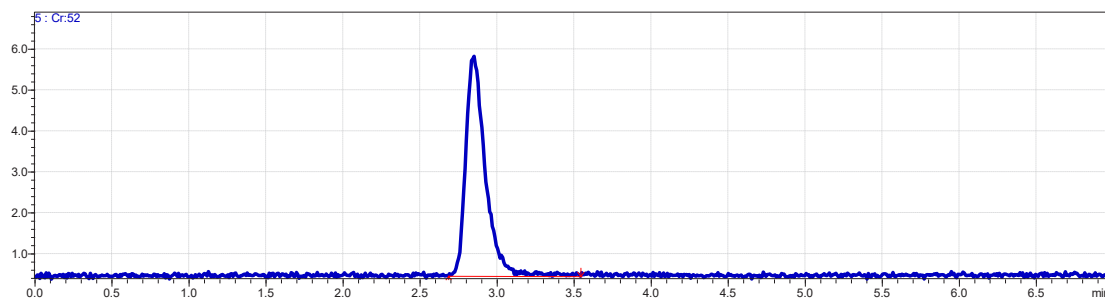


图3  $5.0 \text{ ng/mL}$  铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 标准溶液的色谱图

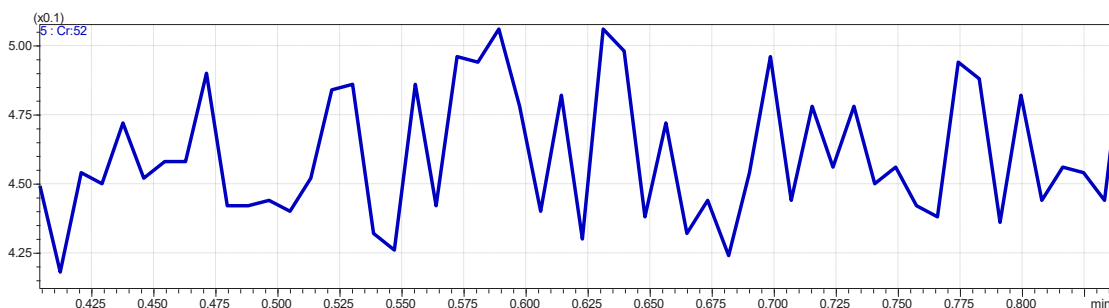


图 4 色谱分离基线

表 4 检出限考察结果

名称	仪器检出限 (ng/mL)	方法检出限 (ng/g)
铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )	0.26	1.3

### 3.4 样品测试结果及回收率考察

将茶叶按“2.1 样品的前处理”进行处理后进 HPLC-ICP-MS 分析,并对茶叶样品进行加标回收试验,测定结果见表 5。

表 5 茶叶测试结果及回收率

名称	测定结果 (ng/mL)	加标浓度 (ng/mL)	加标测定结果 (ng/mL)	回收率 (%)
铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )	ND	10.0	9.86	98.6

ND: 未检出

### 3.5 精密度考察

取 6 份样品溶液,各加入 10.0 ng/mL 的铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 标准溶液并重复 6 次测定,对方法学浓度和保留时间精密度进行考察,结果以 RSD 表示,见表 6。

表 6 浓度及保留时间精密度结果 (n=6)

名称	浓度精密度 RSD (%)	保留时间精密度 RSD (%)
铬酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )	1.34	0.26

## 结论

参考国家市场监督管理总局发布《茶叶中美术绿(铅铬绿)的测定 BJS 201910》食品补充检验方法,建立了高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定茶叶中铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )含量的方法。该方法灵敏度高,铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )加标回收率为 98.6%,满足方法规定回收率为 87.1%~105.9% ( $\text{CrO}_4^{2-}$ 加标浓度要求 30~300 mg/kg,本实验加标浓度为 50 mg/kg)的要求,浓度和保留时间精密度(n=6)分别小于 2% 和 0.3%,仪器检出限为 0.26 ng/mL,方法检出限为 1.3 mg/kg,小于方法要求的 3.6 mg/kg,该方法适用于茶叶中铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )含量的测定。