

石墨炉原子吸收法测定卷烟主流烟气中的 砷、铅、镉、铬、镍

周雯¹, 许锴霖², 岳勇², 徐海涛², 周仕禄^{2*}, 汪东风^{1*}

(1.中国海洋大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003; 2.山东中烟工业有限责任公司 技术中心, 山东 济南 250100)

摘要:通过优化微波消解体系、基体改进剂、灰化温度以及原子化温度,建立了一种微波消解-石墨炉原子吸收法,用于测定卷烟主流烟气中砷、铅、镉、铬、镍的含量。结果表明:该方法对于卷烟主流烟气中砷、铅、镉、铬、镍的检出限为 6.29~8.29 ng/L,相对标准偏差为 0.93%~4.87%,加标回收率分别为 83.44%~115.53%,所测 5 种卷烟样品的主流烟气中,铬含量最高,铅、镉含量居中,镍与砷含量接近,最低。

关键词:卷烟;主流烟气;重金属;微波消解;石墨炉原子吸收

中图分类号:O655.1⁺1 文献标志码:A 文章编号:1007-1032(2012)05-0562-05

Determination of arsenic, lead, cadmium, chromium, nickel in mainstream smoke of cigarette by graphite furnace atomic absorption spectrometry

ZHOU Wen¹, XU Kai-lin², YUE Yong², XU Hai-tao², ZHOU Shi-lu^{2*}, WANG Dong-feng^{1*}

(1. College of Food Science and Engineer, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266003, China; 2. Technology Center, China Tobacco Shandong Industrial Co., Ltd., Jinan 250100, China)

Abstract: A method based on graphite furnace atomic absorption spectrometry after microwave digestion for determining arsenic (As), lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr) and nickel (Ni) in mainstream smoke of cigarette was developed by optimizing microwave digestion, matrix modifier, ashing temperature and atomic temperature. Under the optimized conditions, the detection limits of the method for As, Pb, Cd, Cr and Ni were 0.008 29, 0.008 12, 0.006 29, 0.006 33 and 0.007 23 $\mu\text{g/L}$, respectively. The relative standard deviations were 3.14%-4.17% for As, 2.63%-4.12% for Pb, 0.93%-4.45% for Cd, 3.76%-4.29% for Cr and 1.44%-4.87% for Ni. The recoveries of the method for As, Pb, Cd, Cr and Ni were 97.75%-115.40%, 83.44%-118.43%, 83.71%-113.05%, 101.72%-107.03% and 93.63%-115.53%, respectively. Cr content was the highest, the content of Pb and Cd were moderate and the contents of Ni and As were the lowest in the main stream smoke of five tested cigarette samples.

Key words: tobacco; mainstream smoke; heavy metal; microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry

卷烟的原料烟叶、辅助材料都可能含有一定量的重金属^[1], 卷烟加工过程中所使用的香精香料、黏合剂和卷烟纸等材料中也可能含有微量及痕量

的重金属元素^[2], 这些重金属元素可能通过主流烟气进入人体, 对人体造成潜在的危害。1990 年的 Hoffman 清单将砷、镉、铬、铅、镍、汞等列为烟

收稿日期: 2011-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(30972289)

作者简介: 周雯(1988—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事食品化学与营养研究, 2006sgzw@163.com; *通信作者, zhoushilu2004@126.com, wangdf@ouc.edu.cn

草 44 种有害成分^[3]。准确测定卷烟主流烟气中重金属的含量,对于降低卷烟的危害性,提高卷烟的吸食安全性具有重要意义。

目前测定卷烟中重金属含量主要有柱前衍生富集的高效液相色谱法^[4]、火焰原子吸收法^[5]、电热原子吸收法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7-8]、双硫脲萃取光度法^[9]、离子色谱法^[10]和中子活化分析法^[11]等,其中,高效液相色谱法样品前处理较复杂,且易引起化学干扰^[4];电感耦合等离子体发射光谱法运行成本较高^[7];石墨炉原子吸收法具有灵敏度高、检出限低等优点^[2,12-14],烟用接装纸以及卷烟用香精香料中重金属的检测均采用此法。笔者拟利用微波消解-石墨炉原子吸收法,测定卷烟主流烟气中的砷、铅、镉、铬、镍的含量,旨在建立一种操作简便、灵敏度和准确性高的分析检测方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与方 法

5 种卷烟样品 A、B、C、D、E,均为市售。

主要仪器有 10 孔道直线型吸烟机(英国 Cerulean 公司);AA800 原子吸收光谱仪(美国 PE 公司),配备 THGA 石墨炉和自动进样器,各元素空心阴极灯;MARS5 型微波消解仪(美国 CEM 公司);DKQ-4 型智能控温电加热器(上海微波化学科技有限公司)等。

10.0 mg/L 多元素混合标准液、1 g/L 硝酸钡溶液、1 g/L 硝酸镁溶液,购自美国 PE 公司。

1.2 方 法

1.2.1 样品制备

卷烟样品测试环境条件符合 GB/T16447—2004 的规定,烟支挑选参照 GB5606.3—2005 规定,抽吸在 GB/T19609—2004 规定的条件下进行。用剑桥滤片收集卷烟粒相物,每张滤片收集 3 支卷烟粒相物,用 20 mL 5%硝酸捕集主流烟气体相物。吸毕,取出剑桥滤片,置于 50 mL 微波消解罐中,将 5%的硝酸捕集液倒入消解罐中。依次向消解罐中加入 65% HNO₃、37% HCl 和 40% HF,静置 30 min 后,加盖密闭,移至微波消解仪中,参照文献^[12]进行

密闭微波消解。消解结束后,冷却至室温,向消解罐中加入 5 mL 超纯水,130 °C 赶酸至 0.5 mL。赶酸完毕,待消解罐冷却至室温,将消解液转移至 50 mL 塑料容量瓶中,用超纯水洗涤消解罐 3~4 次,洗涤液并入容量瓶中。定容,摇匀,得待测液。用未收集烟气的剑桥滤片作为空白对照。

1.2.2 样品中重金属含量的测定

主流烟气中重金属的测定采用石墨炉原子吸收法,参照文献^[15]并适当改进。

1) 基体改进剂的选择。采用剑桥滤片捕集主流烟气中粒相物质,这些物质组成复杂,会对主流烟气中重金属的测定产生严重的干扰,故在进行元素测定时常常采用基体改进剂,一方面使得重金属元素在检测中能承受更高的灰化温度;另一方面减少重金属在灰化阶段的损失和原子化阶段基质产生的背景吸收以及共存物对于金属原子化效率的影响^[4,16]。取样品 A 为试验样品,以硝酸钡(1 g/L, 5 μL)或硝酸镁(1 g/L, 3 μL)作为 5 种待测元素的基体改进剂,分别测定单独使用硝酸钡或硝酸镁以及两者共同使用时 5 种待测元素的吸光值,并观察出峰过程中背景吸收情况以及峰型情况,确定不同元素测定中最佳基体改进剂。以不添加任何基体改进剂的样品组作为空白对照组。

2) 灰化温度的选择。取样品 A 为试验样品,分别设定 1 250、900、300、1 100、900 °C 为砷、铅、镉、铬、镍的初始灰化温度,按 100 °C 等梯度升温,分别测定 5 个灰化温度下 5 种待测元素的吸光值。以温度为横坐标、吸光值为纵坐标作图,确定最优灰化温度。

3) 原子化温度的选择。取样品 A 为试验样品,分别设定 2 150、1 900、1 400、2 200、2 100 °C 为砷、铅、镉、铬、镍的初始原子化温度,按 100 °C 等梯度升温,分别测定 5 个原子化温度下 5 种待测元素的吸光值。以温度为横坐标、吸光值为纵坐标作图,确定最优原子化温度。

1.2.3 标准曲线的建立和重复性及回收率试验

采用外标法对 5 种重金属定量,标准溶液的配制采用逐级稀释获得:所使用溶剂为 1%的硝酸溶

液,质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

利用所建立的样吕消解方法,对烟气中砷、铅、镉、铬、镍进行 10 次平行测定,计算相对标准偏差。

取空白剑桥滤片,分别加入目标物标准溶液,按所建立的方法测定上述 5 种元素的含量,计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 微波消化条件

剑桥滤片是一种玻璃纤维滤片,根据剑桥滤片的组成特点,选择硝酸、盐酸、氢氟酸的混合酸体系消解剑桥滤片。硝酸是主要消化剂,预试验结果表明,当硝酸用量小于 5 mL 时,剑桥滤片的消解液中有絮状沉淀,影响测定结果;当硝酸用量高于

5 mL 时,滤片消解液澄清,可以用于测定,且测定结果稳定,因此,选择硝酸用量 5 mL。此外,由于氢氟酸具有腐蚀性,盐酸具有挥发性,因此确定氢氟酸和盐酸的用量各为 1 mL^[17]。

2.2 石墨炉原子吸收测定条件的确定

2.2.1 基体改进剂

研究结果(表 1)表明,基体改进剂的加入,改善了吸收峰形,增强吸光度,减少背景吸收,使得测定结果更加稳定,故选择硝酸钡 5 μL 和硝酸镁 3 μL 作为砷和镉测定的基体改进剂,选择硝酸钡 5 μL 、硝酸镁 3 μL 分别作为铅和铬的基体改进剂,而镍在测定过程中可以不添加基体改进剂。

表 1 不同重金属测定中使用的基体改进剂

Table 1 Matrix modifiers of FAAS for As, Pb, Cd, Cr and Ni

元素	基体改进剂	吸光值	峰型
砷	无	0.049 9	背景吸收大,峰形有严重拖尾
	硝酸钡 5 μL	0.051 3	背景吸收大,峰形有拖尾
	硝酸镁 3 μL	0.050 1	背景吸收大,峰形有拖尾
	硝酸钡 5 μL + 硝酸镁 3 μL	0.052 6	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
铅	无	0.007 9	背景吸收大,峰形有严重拖尾
	硝酸钡 5 μL	0.011 1	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
	硝酸镁 3 μL	0.010 5	背景吸收大,峰形有拖尾
	硝酸钡 5 μL + 硝酸镁 3 μL	0.010 9	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
镉	无	0.166 3	背景吸收大,峰形有严重拖尾
	硝酸钡 5 μL	0.172 5	背景吸收大,峰形有拖尾
	硝酸镁 3 μL	0.171 6	背景吸收大,峰形有拖尾
	硝酸钡 5 μL + 硝酸镁 3 μL	0.182 1	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
铬	无	0.205 1	背景吸收大,峰形有严重拖尾
	硝酸钡 5 μL	0.217 3	背景吸收大,峰形有拖尾
	硝酸镁 3 μL	0.233 2	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
	硝酸钡 5 μL + 硝酸镁 3 μL	0.231 4	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
镍	无	0.053 5	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
	硝酸钡 5 μL	0.052 9	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
	硝酸镁 3 μL	0.053 1	背景吸收小,峰形对称,无拖尾
	硝酸钡 5 μL + 硝酸镁 3 μL	0.053 3	背景吸收小,峰形对称,无拖尾

2.2.2 灰化温度

从图 1 可以看出,镍的吸光值随着温度的升高而增加,在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大。继续升高温度,吸光值反而下降,且在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,镍的吸收峰峰

型尖锐对称,背景吸收小,故选择 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 作为镍的灰化温度。同样,分别选择 1 350、1 000、500 和 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 作为砷、铅、镉和铬的灰化温度。

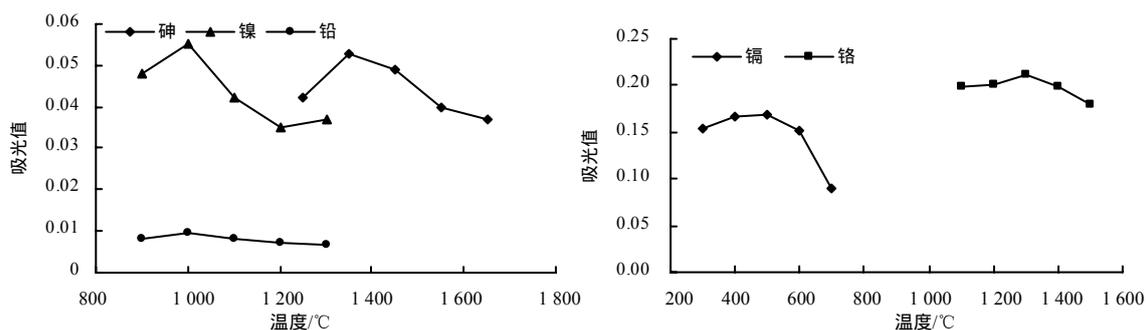


图 1 不同灰化温度下砷、铅、镉、铬和镍的吸光值

Fig.1 Absorption values for As, Pb, Cd, Cr and Ni of different ashing temperature

2.2.3 原子化温度

对于金属镍，随着原子化温度的升高，其吸光值呈先增加后减小的趋势，在 2 200 °C 时达到最大。因在原子化阶段原处于分子或者离子状态的目标元素变为自由原子，而过高的原子化温度使得金属原子在石墨管中停留时间变短而过早逸出，故而使得目标元素的吸光值下降^[2]。因而选择 2 200 °C 作为镍的原子化温度。同样，分别选择 2 250、2 000、1 500 和 2 300 °C 作为砷、铅、镉和铬的原子化温度。

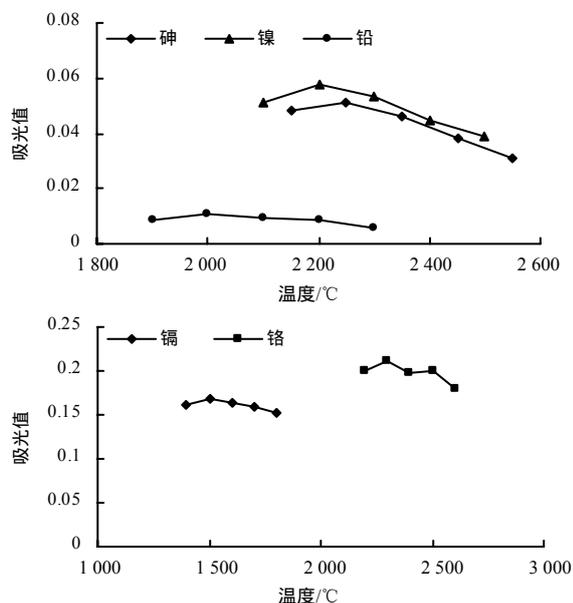


图 2 不同原子化温度下砷、铅、镉、铬和镍的吸光值

Fig.2 Absorption values for As, Pb, Cd, Cr and Ni of different atomic temperature

2.3 标准曲线和检出限

砷、铅、镉、铬、镍的标准曲线方程和检出限列于表 2。该方法对 5 种检测元素的检出限范围为：6.29 ~ 8.29 ng/L。

表 2 标准曲线方程和检出限

元素	回归方程	r ²	检出限/(μg·L ⁻¹)
砷	y = 0.001 2x - 0.000 6	0.997 2	0.008 29
铅	y = 0.001 3x + 0.001 0	0.999 7	0.008 12
镉	y = 0.032 1x + 0.016 4	0.998 3	0.006 29
铬	y = 0.010 0x + 0.012 3	0.997 9	0.006 33
镍	y = 0.002 6x + 0.004 8	0.999 4	0.007 23

y 为吸光值；x 为溶液质量浓度。

2.4 重复性

利用建立的样品消解方法，对卷烟主流烟气中 5 种重金属元素进行 10 次平行测定，其相对标准偏差见表 3。各元素的相对标准偏差均小于 5%，说明该方法的重复性较好。

表 3 砷、铅、镉、铬、镍含量测定的重复性

元素	样品	支均值/μg	RSD/%
砷	A	0.110	4.17
	B	0.111	3.65
	C	0.066	3.48
	D	0.099	3.33
	E	0.073	3.14
铅	A	0.175	4.12
	B	0.164	3.73
	C	0.186	3.13
	D	0.163	2.63
	E	0.161	3.06
镉	A	0.113	0.93
	B	0.135	1.31
	C	0.129	4.24
	D	0.167	4.45
	E	0.122	4.21
铬	A	0.783	3.95
	B	0.310	3.76
	C	0.978	4.13
	D	0.451	4.29
	E	0.209	3.97
镍	A	0.010	4.87
	B	0.091	4.65
	C	0.061	2.78
	D	0.109	2.73
	E	0.071	1.44

2.5 回收率

取空白剑桥滤片,分别加入一定浓度相应的目标物标准溶液,按前述方法进行测定,其结果列于表4。所测5种元素的回收率为80%~120%,回收率良好,说明该方法可行性较好。

表4 砷、铅、镉、铬、镍的回收率

Table 4 Recovery rate of As, Pb, Cd, Cr and Ni				
元素	原含量/ $\mu\text{g/L}$	加标量	加标后	回收率/%
砷	0.456	0.400	0.847	97.75
		0.600	1.111	109.17
		1.000	1.610	115.40
铅	2.239	0.400	2.572	83.44
		0.600	2.827	98.04
		1.000	3.423	118.43
镉	0.183	0.400	0.549	91.68
		0.600	0.843	110.05
		1.000	1.020	83.71
铬	16.825	0.400	17.231	101.72
		0.600	17.467	107.03
		1.000	17.878	105.39
镍	0.464	0.400	0.839	93.63
		0.600	1.097	105.46
		1.000	1.624	115.93

2.6 卷烟样品中砷、铅、镉、铬、镍的含量

用所建立的方法测定市售的5种卷烟样品主流烟气中砷、铅、镉、铬、镍的含量。结果(图3)表明,在这5种卷烟的主流烟气中,铬含量最高,铅含量其次,镉含量居中,镍与砷两者含量最低。铬的含量为每支209~978 ng;铅的含量为每支161~186 ng;镉的含量为每支113~167 ng;镍和砷的含量基本相近,镍为每支10~109 ng,砷为每支11~111 ng。

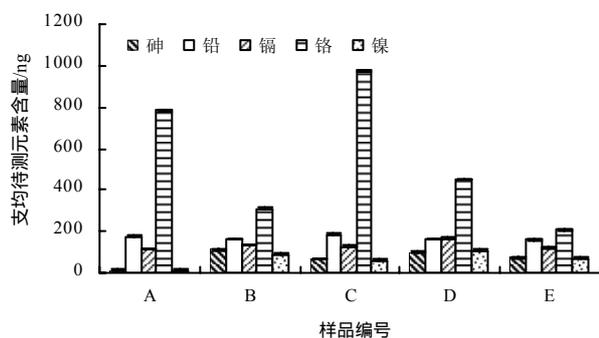


图3 5种卷烟样品中砷、铅、镉、铬、镍的含量

Fig.3 The analytical results of As, Pb, Cr, Cd and Ni contents in 5 cigarette samples

参考文献:

[1] 凌关庭. 食品添加剂手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 203-204.

- [2] 韩云辉, 孙兰成, 宋继炯, 等. 接装纸中汞、砷、铅等8种元素的分析研究[J]. 中国烟草学报, 2001(4): 1-6.
- [3] 张艳玲, 周汉平. 烟草重金属研究概述[J]. 烟草科技, 2004(12): 20-23.
- [4] 刘巍, 杨光宇, 王保兴, 等. 四-(对甲基苯基)-吡啶柱前衍生固相萃取富集高效液相色谱法测定烟草中的痕量铅、镉、汞[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 463-466.
- [5] 杨忠乔, 虞爱旭, 徐子刚. 火焰原子吸收法快速测定烟草中的13种金属元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(8): 935-936.
- [6] Smith M V, Sneddon J. Simultaneous determination of cadmium and lead in cigarettes and cigarette smoke by impaction-graphite furnace and graphite furnace atomic-absorption spectrometry[J]. J Spectrosc Lett, 1999, 32(4): 615-621.
- [7] 黄旭, 徐子刚. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定烟草中的重金属元素[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2007, 34(6): 658-660.
- [8] 崔娅, 王淑华, 李苓, 等. ICP-AES法同时测定烟草及产品16种微量元素[J]. 烟草科技, 1998(8): 25.
- [9] 朱智甲. 双硫脲萃取光度法测定维生素B₁₂、烟草及茶叶中的微量钴[J]. 分析科学学报, 1999, 15(2): 175.
- [10] 夏炳乐, 郑一新, 时亮, 等. 烟草中氨、钾组分的离子色谱法快速分析[J]. 色谱, 2001, 19(4): 378-379.
- [11] Cam N F, Yaprak G, Erduran M N. Determination of sodium, magnesium, aluminum, silicon, potassium, chloride, calcium and iron in cigarette tobacco by fast neutron activation analysis[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1999, 242(2): 273.
- [12] 徐媛媛. 微波消解石墨炉原子吸收法测定香烟中的铅和砷[J]. 广东化工, 2008, 35(4): 77-78.
- [13] 王艳, 姚孝元, 范黎, 等. 8种卷烟材料中铅的GFAAS测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(12): 2191-2193.
- [14] 陆怡峰, 史佳沁, 姚伟, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定卷烟纸、成型纸、接装纸中的砷、铅、铜、镉、铬、镍等六种重金属元素[J]. 上海烟业, 2008(4): 34-37.
- [15] Torrence K M, McDaniel R L, Self D A. Slurry sampling for the determination of arsenic, cadmium, and lead in mainstream cigarette smoke condensate by graphite furnace-atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 372: 723-731.
- [16] 李芳, 谢宏斌, 杨晓峰. 改良基体改进剂用于石墨炉原子吸收测定血铅的研究[J]. 实用预防医学, 2007, 14(4): 1227-1228.
- [17] 侯宏卫, 朱凤鹏, 唐纲岭, 等. 接装纸中镉、铬、镍的石墨炉原子吸收光谱测定[J]. 烟草科技, 2009(5): 34-37.

责任编辑: 罗慧敏