

卷烟工业

领导信箱
ldxx@tobacco.gov.cn


烟草论坛

留言板

电子邮件定制

短信互动

国家烟草专卖局总机

010-63605000

新闻投稿热线:

010-63606303

010-63605947

010-63605142

cx-out@tobacco.gov.cn

卷烟滤嘴材料中汞、砷的HG-AFS测定

2007-11-21

卷烟材料中含有一定量的砷和汞^[1],砷可使人类致癌^[2],汞对脑、肾脏和神经系统等器官有损害^[3-4]。我国已建立食品^[5-6]、饮水^[7]、化妆品^[8-10]中汞、砷的标准分析方法,然而,有关卷烟滤嘴材料如接装纸、成型纸、醋纤(AC)丝束、聚丙烯(PP)丝束、三醋酸甘油酯、PP丝束胶粘剂、白乳胶、热熔胶等中汞、砷的标准测定方法尚未见报道,虽然韩云辉等^[1]曾对接装纸中的汞、砷进行了测定。因此,采用常压加热消解或微波消解和氢化物-原子荧光光谱(HG-AFS)法测定了8种卷烟滤嘴材料:接装纸、成型纸、AC丝束、PP丝束、三醋酸甘油酯、PP丝束胶粘剂、白乳胶和热熔胶195个样品中的汞、砷,旨在为建立这些卷烟滤嘴材料中汞、砷的标准分析方法提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

AFS-1201 原子荧光分光光度计,附专用汞、砷空心阴极灯(北京海光仪器公司);AE-260 电子天平(感量:0.0001 g,上海梅特勒托利多公司);HH.S21-4 水浴锅(北京长安科学仪器厂);Q45 压力自控微波消解系统(加拿大QUESTRON公司);

浓硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$,优级纯)、过氧化氢 [$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$, AR]、浓盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$,优级纯)、硫脲(优级纯)(北京化工厂);1000 $\mu\text{g/mL}$ 汞、砷标准溶液(国家标准物质中心);硼氢化钾(AR,上海精化分析研究所);重铬酸钾(AR,北京红星化工厂);氢氧化钾、辛醇、盐酸羟胺、氯化钠(AR,北京化学试剂公司);抗坏血酸(AR,北京芳草医药化工研制公司);二次去离子

水;8种卷烟滤嘴材料195个样品分别取自安徽、广东、河南、湖北、湖南、江苏、山东、陕西、新疆、云南和浙江等11家中烟工业公司。

1.2 样品的处理与分析

1.2.1 样品处理

1.2.1.1 接装纸、成型纸、AC丝束、三醋酸甘油酯、PP丝束胶粘剂^[10]

用清洁干燥的医用不锈钢剪刀将接装纸和成型纸纸样剪至约1 mm × 1 mm的碎屑。准确称取纸屑(接装纸、成型纸)、AC丝束、三醋酸甘油酯各0.50 g,分别置于50 mL具塞试管中,各加入5.0 mL浓硝酸和2.0 mL 30%过氧化氢,混匀。接装纸和成型纸样品会产生大量泡沫,滴加3~5滴辛醇至泡沫消除。于90℃水浴中加热60 min,取出,冷却后用去离子水定容至25 mL,用中速定量滤纸过滤,滤液备用。准确称取PP丝束胶粘剂0.50 g,置于50 mL具塞试管中,在距管底5 cm以上裹2层无纺布保温,于电热板上低温加热使其有机溶剂挥发,至变成少许浅黄色液体后加入5.0 mL浓硝酸和2.0 mL 30%过氧化氢,混匀。于沸水浴中加热60 min,取出,冷却后用去离子水定容至25 mL,用中速定量滤纸过滤,滤液备用。同时,均随同试样做试剂空白。

1.2.1.2 PP丝束、热熔胶和白乳胶^[10]

用不锈钢剪刀将热熔胶剪至约1 mm × 1 mm的碎屑;准确称取5.0 g白乳胶,置于干燥恒重的∅10 cm培养皿中,铺成一薄层,于烘箱中105℃下烘3 h,称量,研碎至<20目粉末。准确称取PP丝束、热熔胶碎屑和白乳胶粉末各0.20 g,分别置于聚四氟乙烯溶样杯内,加入5.0 mL浓硝酸,于室温下放置过夜,再加入2.0 mL 30%过氧化氢,盖上聚四氟乙烯内盖,将溶样杯晃动几次,使样品充分浸没。将溶样杯放进高压密闭溶样罐中,拧上罐盖(不要拧得过紧)。将溶样罐置于压力自控微波消解系统中按程序(表1)消解,消解完毕,取出,冷却至室温,开罐,将溶样杯放入沸水浴中3 min,驱赶样品中多余的氮氧化物。将溶样杯中的消解液转移至25 mL具塞试管中,分别用约3 mL去离子水洗涤溶样杯2次,合并洗涤液,用去离子水定容至25.0 mL。过滤,滤液备用。同时,随同试样做试剂空白。

同时,随同试样做试剂空白。

1.2.2 HG-AFS 分析及条件

准确移取系列浓度的汞标准溶液、样品溶液和空白溶液(未加样品的处理液)各 10.0 mL,分别加入 1.0 mL 120 mg/mL 盐酸羟胺溶液(12.0 g 盐酸羟胺 + 12.0 g 氯化钠,用二次去离子水溶解并稀释至 100 mL,混匀);准确移取系列浓度的砷标准溶液、样品溶液和空白溶液各 10.0 mL,分别加入 2.0 mL 硫脲 - 抗坏血酸混合溶液(12.5 g 硫脲,加约 80 mL 二次去离子水,加热溶解,冷却后加入 12.5 g 抗坏血酸,用二次去离子水稀释至 100 mL,摇匀)。分别进行 HG-AFS 分析。同一条件下先测定标准溶液,后测定样品液。仪器操作参数为:

光电倍增管负高压:300 V;原子化器温度:300 ℃;高度:8.0 mm;氦气流速:载气 300 mL/min,屏蔽气 700 mL/min;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;读数延迟时间:2 s;读数时间:12 s;进样量:0.8 mL;20 mg/mL 硼氢化钾溶液(20.0 g 硼氢化钾溶于 1L 5 mg/mL 氢氧化钾溶液中)加液量:0.8 mL;汞元素灯电流:15 mA;砷元素灯电流:60 mA。

按下式计算汞、砷的含量:

$$\omega(X) = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V}{m}$$

式中: $\omega(X)$ ——样品中汞、砷的质量分数(mg/kg);
 ρ_1 ——测试液中汞、砷的质量浓度($\mu\text{g/mL}$); ρ_0 ——空白溶液中汞、砷的质量浓度($\mu\text{g/mL}$); V ——样液总体积(mL); m ——样品质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理方法的选择

为选择适宜的样品前处理方法,分别对成型纸、接装纸、AC 丝束、三醋酸甘油酯、PP 丝束胶粘剂等 5 种材料进行了常压加热消解与微波消解法两种前处理方法的试验比较,即同一样品,采用相同品种相同量的消化剂,但分别采用常压加热消解和微波消解法进行前处理,处理后均稀释到 25 mL。结果(表 2)显示,两种前处理方法的测定结果基本相同, t 检验结果表明 P 值都大于 0.20,说明这两种方法无显著性差异。微波消解法虽具有消解速度快,样品受污染机会少等优点,但微波消

解产生高温、高压,有一定的不安全隐患,且微波消解系统价格昂贵,不利于大量样品前处理。因此,这5种滤嘴材料的前处理选用常压加热消解。

对热熔胶、PP丝束和白乳胶也进行了常压加热消解和微波消解的比较试验。由于热熔胶和PP丝束既不溶于 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$,也不能在其中很好地分散,故常压加热消解条件温和,消解不完全,回收率小于50%。而用微波消解法对热熔胶和PP丝束进行前处理,消解条件剧烈,两种试样都能消解完全,平均回收率大于90%(表4)。用微波法直接消解白乳胶,几乎所有的白乳胶都被消解,但其平均回收率($n=6$)只有55.8%。因而,参照《涂料中重金属(总铅、可溶性铅、镉、铬、汞)的测定》^[11],先在105℃下干燥3h,使白乳胶脱水固化,而后研碎微波消解,回收率(表4)较高。

表1 PP丝束、热熔胶、白乳胶微波消解条件

消解步骤	PP丝束		热熔胶、白乳胶	
	功率档	保压时间 (min)	功率档	保压时间 (min)
1 程	低(300 W)	3	低(300 W)	3
2 序	中(450 W)	10	中(450 W)	5
3 1	高(600 W)	1	—	—
4 ¹	取出溶样罐,晃动几次,放置30 min			
5 程	低(300 W)	3	低(300 W)	3
6 序	中(450 W)	5	中(450 W)	10
7 2	高(600 W)	1	高(600 W)	1

表2 常压加热消解和微波消解样品测定结果¹比较

元素	消解方式	测定结果 ¹ 比较					(mg/kg)	
		成型纸	接装纸	AC丝束	三醋酸甘油酯	PP丝束胶粘剂	t值	P值
汞	常压加热 ²	0.012	0.035	<0.005	<0.005	<0.005	—	—
	微波 ³	0.015	0.032	<0.005	<0.005	0.006	—	—
	常压加热 ²	0.032	0.035 ⁴	0.20	0.022	0.027	1.32	0.26
	微波 ³	0.033	0.032 ⁴	0.22	0.027	0.030	—	—
砷	常压加热 ²	0.21	0.499	0.12	0.10	0.16	—	—
	微波 ³	0.20	0.48	40.09	0.12	0.15	—	—
	常压加热 ²	0.41	0.499 ⁴	0.32	0.30	0.36	0.79	0.47
	微波 ³	0.35	0.484 ⁴	0.25	0.32	0.40	—	—

注:①4个平行测定结果的平均值;②未加标;③加标;④因接装纸汞、砷含量较高,故未做加标试验。

2.2 微波消解条件的确定

用硝酸-过氧化氢为混合消化溶剂消解时,取样品量为0.20g,先加入5.0mL浓硝酸,静止过夜,充分作用,以防加热时反应过分激烈;再加入30%过氧化氢2.0mL以完成彻底消化。本试验选择的样品量及浓硝酸、30%过氧化氢用量主要是根据欲测定的卷烟材料中的汞、砷含量和溶样杯的容量而确定的。试验结果表明,采用本条件消解样品,消解较为完全。

微波消解热熔胶、PP 丝束和白乳胶样品时,消解功率和时间的选择对消解效果极为重要。本方法采用间断性微波消解,效果较好。需要注意的是微波消解的功率和时间须根据不同的微波消解系统、试样量、所用消化剂及炉内一次放入的消化罐个数适当调整。

2.3 有机物对测定汞、砷的影响

不管是常压加热消解,还是微波消解,都会有一些未被分解的有机物。这些有机物会对 NaBH_4 的还原反应产生影响。有机物多导致氢化反应产生大量气泡,干扰试验结果。因此,消解时应尽量使有机物完全分解。若有大量气泡产生干扰反应时,可加入少量的辛醇。

2.4 工作曲线及检出限

用重铬酸钾 - 硝酸溶液(取 5 mL 100 mg/mL 重铬酸钾水溶液,加入 50 mL 浓硝酸,用二次去离子水稀释至 1000 mL)和二次去离子水分别将 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞、砷标准溶液逐级稀释成 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞和 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准工作溶液。准确吸取汞、砷标准工作溶液各 0、0.10、0.25、0.50、1.00 mL,分别置于 25 mL 有盖的具塞试管中,加入 2.5 mL 10% (体积分数) 盐酸,用二次去离子水定容,摇匀,得浓度依次为 0、0.20、0.50、1.00 和 2.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 汞系列标准溶液和 0、2.0、5.0、10.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 砷系列标准溶液。将汞、砷系列标准溶液分别进行 HG-AFS 分析,并用峰面积对浓度作图得工作曲线(表 3)。同时,经 10 次空白测定,按 3 倍空白标准偏差计算出方法的检出限和检出浓度(表 3)。由此看出,工作曲线线性好,方法的灵敏度高,适合定量分析。

2.5 精密度和准确度

由于卷烟滤嘴材料中汞、砷含量大多在检出限附近,通过直接重复测定样品的方法评价精密度时,难以对测定数据进行统计分析。因此,本实验采用样品加标法评价方法的精密度,即分别称取接装纸、成型纸、AC 丝束、三醋酸甘油酯、PP 丝束胶粘剂各 6 份,0.5 g/份,接装纸直接进行常压加热消解,其他 4 种样品分别加入 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞和 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准工作溶液各 0.20 mL 后再常压加热消解;称取 PP 丝束、热熔胶各 6 份,0.2 g/份,分别加入 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞和 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准工作溶液各 0.20 mL,微波法消解;称取白

乳胶5.0 g,脱水前加入0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 汞和0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准工作溶液各5.00 mL,脱水后称取6份,0.2 g/份,微波法消解。分别测定消解液中的汞、砷浓度,结果见表4。由表4看出,除三醋酸甘油酯和白乳胶中的汞、三醋酸甘油酯和热熔胶中的砷的相对标准偏差(RSD)略大于5%外,其它材料的RSD都小于5%,说明本方法的精密度较高。

称取8种卷烟材料各12份,接装纸、成型纸、AC丝束、三醋酸甘油酯、PP丝束胶粘剂各0.5 g/份,PP丝束、热熔胶、白乳胶各0.2 g/份,其中6份分别加汞10 ng、砷100 ng,按本方法分别测定样品中汞、砷的本底值及加标后的量,并根据测定数据计算其回收率。结果(表4)显示,各材料的加标回收率都大于95%,说明本法的准确性较高。

2.6 部分卷烟材料样品中汞、砷的含量

采用本方法测定了8种卷烟滤嘴材料195个

表3 汞、砷的标准曲线、检出限和检出浓度

元素	曲线方程	相关系数	检出限 (ng/mL)	检出浓度 (mg/kg)
汞	$Y=0.0014X+0.010$	0.9998	0.1	0.005
砷	$Y=0.1507X+0.047$	0.9999	1.0	0.05

表4 方法的精密度和准确度(n=6) (%)

卷烟材料	汞		砷	
	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率
成型纸	1.14	94.7	2.83	102.3
接装纸	3.71	98.8	4.37	99.6
PP丝束	4.18	93.6	4.76	95.8
AC丝束	3.86	98.2	4.13	97.9
三醋酸甘油酯	5.31	101.5	6.37	95.6
白乳胶	5.16	98.8	4.86	100.6
PP丝束胶粘剂	2.94	95.7	4.48	101.4
热熔胶	4.82	95.2	5.05	96.7

样品中的汞、砷含量,结果见表5。由此看出:①8种卷烟滤嘴材料中汞含量范围为0.002~0.051 mg/kg,与食品中汞含量限值(0.01~0.05 mg/kg)标准相近,可以说这些卷烟滤嘴材料

中的汞不会对吸烟者的健康造成危害;砷含量范围为0.025~0.651 mg/kg,最大值高于植物类食品中砷含量的限值(0.05~0.25 mg/kg)标准^[12],说明应对卷烟滤嘴材料中的砷含量进行控制;②除PP丝束外,其它7种卷烟滤嘴材料中的汞含量均值都小于食品中汞的0.01 mg/kg 限值标准;接装纸、成型纸、PP丝束和热熔胶样品中的砷含量均值大于食品中砷0.05 mg/kg 的限值标准,而三醋酸甘油酯、AC丝束、PP丝束胶粘剂和白乳胶则小于此标准^[12],说明大部分卷烟滤嘴材料的汞、砷含量是安全的。

表5 8种卷烟滤嘴材料中的汞、砷含量

(mg/kg)

滤嘴材料	样本数	汞			砷		
		均值	最小值	最大值	均值	最小值	最大值
接装纸	36	0.008 ± 0.013	0.002	0.051	0.270 ± 0.120	0.101	0.651
成型纸	28	0.004 ± 0.004	0.002	0.021	0.060 ± 0.049	0.025	0.192
AC丝束	24	0.006 ± 0.006	0.002	0.024	0.026 ± 0.006	0.025	0.054
PP丝束	11	0.014 ± 0.012	0.006	0.041	0.090 ± 0.053	0.060	0.200
白乳胶	39	0.003 ± 0.003	0.002	0.020	0.027 ± 0.007	0.025	0.061
PP丝束胶粘剂	16	0.006 ± 0.003	0.002	0.011	0.029 ± 0.013	0.025	0.068
三醋酸甘油酯	21	0.003 ± 0.001	0.002	0.006	0.041 ± 0.046	0.025	0.210
热熔胶	20	0.007 ± 0.003	0.006	0.018	0.099 ± 0.064	0.060	0.250

3 结论

实验结果表明,硝酸-过氧化氢常压加热消解或微波消解和氢化物-原子荧光光谱法测定接装纸、成型纸、醋纤丝束、聚丙烯丝束、白乳胶、热熔胶、三醋酸甘油酯、聚丙烯丝束胶粘剂中的汞、砷,具有操作简单、分析速度快、灵敏度高、准确度高等特点,适用于这些卷烟滤嘴材料中汞、砷含量的测定。

(中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所)

中国烟草标准化研究中心)

王艳 姚孝元 李栋 金鑫 李青常

孙波 韩云辉 范黎 戚其平

摘自《烟草科技》2007年第9期



主管: 国家烟草专卖局办公室
地址: 中国北京西城区月坛南街55号(100045)
建议使用: 800*600分辨率以上, IE5.0以上浏览器
未经许可, 本网站包括图像、图标、文字在内的所有数据不得转载

主办: 国家烟草专卖局信息中心
备案序号: 京ICP备05033420号