

电感耦合等离子体质谱法快速测定烟用接装纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞的研究

侯宏卫,朱风鹏,唐纲岭,李雪,胡清源

国家烟草质量监督检验中心,中国烟草总公司郑州烟草研究院,河南省郑州市高新技术产业开发区枫杨街2号 450001

摘要:建立了电感耦合等离子体质谱法测定烟用接装纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞含量的方法,并采用该方法测定了25个接装纸样品中的砷、铅、镉、铬、镍、汞含量。结果表明:①砷、铅、镉、铬、镍、汞的平均回收率在97.9%~101.6%之间;日内重复性变异系数<2%,日间重复性变异系数<5%;检出限分别为0.001 mg/kg,0.002 mg/kg,0.008 mg/kg,0.004 mg/kg,0.007 mg/kg,0.016 mg/kg。②所测25个接装纸样品中,7个样品超过砷的限量标准1 mg/kg,2个样品超过铅的限量标准5 mg/kg,镉、铬、镍、汞的含量全部低于其限量标准。

关键词:烟用接装纸;电感耦合等离子体质谱法

doi:10.3969/j.issn.1004-5708.2009.04.002

中图分类号:TS761.2

文献标识码:A

文章编号:1004-5708(2009)04-0008-05

Determination of arsenic, lead, cadmium, chromium, nickel, and mercury in tipping paper by inductively coupled plasma mass spectrometry

HOU Hong-wei, ZHU Feng-peng, TANG Gang-ling, LI Xue, HU Qing-yuan

China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Method of determining content of arsenic, lead, cadmium, chromium, nickel, and mercury in tipping paper by inductively coupled plasma mass spectrometry was established and applied in 25 samples of tipping paper. Results indicated that: ① recovery was from 97.9% to 101.6%, RSD of intra-day repeatability was less than 2%, RSD of inter-day repeatability was less than 5%, and the detection limit were 0.001 mg/kg, 0.002 mg/kg, 0.008 mg/kg, 0.004 mg/kg, 0.007 mg/kg, and 0.016 mg/kg. ② Among the 25 samples, content of arsenic of 7 samples was over the limited standard of 1 mg/kg, content of lead of 2 samples was over the limited standard of 5 mg/kg, and content of cadmium, chromium, nickel, and mercury was below the limited standard.

Key words: tipping paper; inductively coupled plasma mass spectrometry

烟用接装纸是将滤嘴和烟支卷接在一起的卷烟接装纸。消费者在抽吸卷烟时,因滤嘴直接接触嘴唇,接装纸中的重金属等有害成分会通过口腔进入体内^[1-2]。世界卫生组织所制定的《烟草控制框架公约》第9款(烟草制品成分管制)规定:“缔约会议应与有关国际

机构协商提出检测和测量烟草制品成分和燃烧释放物的指南以及对这些成分和释放物的管制指南。经有关国家当局批准,每一缔约方应对此类检测和测量以及此类管制采取和实行有效的立法、实施和行政或其它措施”。烟草制品的成分披露和管制中,其中包括砷、铅、镉、铬、镍、汞。为保障消费者的身体健康,建立、健全烟用材料质量管理体系,烟草行业制订了YC171烟用接装纸标准^[3],对接装纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞等有害重金属规定了限量,并采用原子吸收光谱法进行测定,如表1所示。

作者简介:侯宏卫,男,博士,工程师,主要从事烟草化学研究和烟草质量监督检验工作,Tel:0371-67672727,E-mail:hongwei@yahoo.com.cn

基金项目:中国烟草总公司郑州烟草研究院院长基金项目(222006C180)

收稿日期:2008-10-16

表 1 烟用接装纸卫生指标

项目	单位	指标	标准编号	采用方法
砷(以 As 计)	mg/kg	≤1.0	YC/T 268-2008	石墨炉原子吸收光谱法
铅(以 Pb 计)	mg/kg	≤5.0	YC/T 268-2008	
镉(以 Cd 计)	mg/kg	≤1.0	YC/T 279-2008	
铬(以 Cr 计)	mg/kg	≤15.0	YC/T 279-2008	
镍(以 Ni 计)	mg/kg	≤10.0	YC/T 279-2008	
汞(以 Hg 计)	mg/kg	≤1.0	YC/T 278-2008	冷原子吸收光谱法

目前,烟草行业的监督检验对烟用接装纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞含量的测定方法采用原子吸收法。原子吸收使用的光源主要是空心阴极灯,即锐线光源原子吸收。但因每分析 1 个重金属成分就要更换 1 个灯,再加上灯工作电流、波长等参数的选择和调节,使原子吸收分析的速度、信息量和使用的方便性等方面受到了限制。而采用电感耦合等离子体质谱法,具有干扰少、检出限低、测定快速、能同时测定多种重金属等优点^[4]。因此,结合烟草行业监督检验的现状,探讨采用电感耦合等离子体质谱法快速测定烟用接装纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞含量的方法,有十分重要的现实意义。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

Mars 型密闭微波消解仪,配 TFM 微波消解罐(美国 CEM 公司);DKQ-4 型智能控温电加热器(上海屹尧分析仪器有限公司);7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);CP225D 电子天平(感量 0.0001 g, Sartorius AG 公司)。

超纯水;65% 浓硝酸,40% 氢氟酸,37% 盐酸,30% 过氧化氢(质量分数,优级纯,德国 Merck KgaA 公司);10 μg/L 调谐液:Li、Y、Ce、Tl、Co(2% 硝酸溶液中),10 mg/L 内标储备溶液:Li6、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi(5% 硝酸溶液中),10 mg/L 砷、铅、镉、铬、镍混合标准储备液,10 mg/L 汞标准储备液(美国安捷伦公司)。

1.2 标准溶液的制备

1.2.1 砷、铅、镉、铬、镍混合标准工作溶液

准确移取不同体积的砷、铅、镉、铬、镍混合标准储备液至不同的塑料容量瓶中,用 1% 的硝酸稀释定容,得到不同浓度的砷、铅、镉、铬、镍标准工作溶液,其浓度范围应覆盖预计在试样中检测到的各重金属含量。

1.2.2 汞标准工作溶液

准确移取不同体积的汞标准储备液至不同的塑料容量瓶中,用 1% 的硝酸稀释定容,得到不同浓度的汞标准工作溶液,其浓度范围应覆盖预计在试样中检测到的汞含量。

1.3 样品的处理与分析

准确称取 0.2 g 样品,置于微波消解罐中,向微波消解罐中依次加入硝酸 5 mL,氢氟酸 1 mL,盐酸 1 mL,过氧化氢 1 mL,密封后装入微波消解仪,按如下消解程序进行消解。

消解完毕,待微波消解仪温度降至 40℃ 以下后取出消解罐,放入控温电加热器,在 130℃ 条件下,赶酸 2~3 h 至近干。赶酸完毕,将试样溶液转移至 50 mL 塑料容量瓶中,用 1% 硝酸冲洗消解罐 3~4 次,清洗液转移至 50 mL 容量瓶中,然后用 1% 硝酸定容,摇匀后待测。

电感耦合等离子体质谱仪测定条件如表 2。定容后的样品和 1 mg/L 内标溶液(Li6、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi)经自动进样器吸入,经雾化器后形成气溶胶,在高温氩气等离子体环境下电离,电离后的离子经采样锥和透镜提取后进入质量分析器进行分析。在选定的仪器参数下,待测砷、铅、镉、铬、镍、汞含量与离子质量计数成正比,与标准系列比较定量。

表 2 电感耦合等离子体质谱仪测定条件

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1300 w	雾化器	Barbington
等离子体气流速	15.0 L/min	采样锥类型和直径	镍锥 0.8 mm
辅助气流速	1.00 L/min	截取类型和直径	镍锥 0.4 mm
载气流速	1.20 L/min	采集模式	Spectrum,全定量
S/C 温度	1℃	重复次数	3
蠕动泵	0.08 rps	样品提升速度	0.50 rps

2 结果与讨论

2.1 消解酸体系的优化

烟用接装纸中成分为纤维素(主要来源于植物纤维素原料),此外还含有氧化铁红、氧化铁黄、氧化铁黑、氧化钙、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛等无机化合物、溶剂和胶料。针对烟用接装纸的组成特点,选择混合酸体系(硝酸+氢氟酸+盐酸+过氧化氢)来消解烟用接装纸样品。其中,氢氟酸能使烟用接装纸中的二氧化硅、二氧化钛离解,盐酸能与烟用接装纸中的金属氧化物发生反应使之溶解。并且,考虑到氢氟酸的腐蚀性,盐酸的挥发性,最终确定的氢氟酸和盐酸的用量各为1 mL。过氧化氢,作为强氧化剂,在氧化有机物时具有较高的效率,可在消解过程中加快反应速率,用量确定为1 mL。当选择低于4 mL的硝酸时,烟用接装纸样品不能完全消解,消解液浑浊、有颜色,沉淀,不能用于测定。当硝酸用量大于等于5 mL时,消解液澄清、透明、无沉淀,测定结果稳定。综合考虑成

本因素,对于0.2 g烟用接装纸样品,最终确定的消解体系为:硝酸5 mL,氢氟酸1 mL,盐酸1 mL,过氧化氢1 mL。

2.2 赶酸条件的优化

消解之后的样品,在赶酸之后才能进电感耦合等离子体质谱仪测定。其原因有二:其一,过高浓度的酸会腐蚀电感耦合等离子体质谱仪的部件;其二,过高浓度的酸会对待测目标产生干扰。选择某一接装纸样品,分别于100℃、130℃、150℃进行赶酸,结果显示:3种条件下所得回收率相似,但100℃所需赶酸时间较长(>12 h),150℃虽赶酸时间较短(1~2 h),但成本较高,因此赶酸温度选择130℃(赶酸时间2~3 h)。

2.3 线性范围及检出限

在选定的仪器参数下,砷、铅、镉、铬、镍、汞标准溶液的线性范围和相关系数如表3所示。同时消解11个空白样品,然后用电感耦合等离子体质谱仪测定这11个空白样品值,计算其偏差,以偏差值的3倍作为该重金属的检出限,结果见表3。

表3 线性范围及检出限

重金属/质量数	内标/质量数	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	相关系数	检出限/(mg/kg)
砷/75	Ge/72	0-10	0.9999	0.001
铅/208	Bi/209	0-400	0.9999	0.002
镉/111	In/115	0-8	0.9999	0.008
铬/53	Sc/45	0-100	0.9999	0.004
镍/60	Sc/45	0-40	0.9999	0.007
汞/202	Bi/209	0-4	0.9999	0.016

2.4 重复性

选定某一烟用接装纸样品,按照上述方法同时消解6个平行样品,进电感耦合等离子体质谱仪测定,计算方法的日内变异系数,在5个不同的工作日,按照上述方法同时消解样品,进电感耦合等离子体质谱仪测定,计算方法的日间变异系数,结果见表4。由表4可知,砷、铅、镉、铬、镍、汞的日内和日间重复性结果较好。

2.5 回收率

准确称取1个已知含量的烟用接装纸样品0.2 g,分别添加高中低3个不同浓度的标准溶液,按照1.3所示前处理方法消解样品,赶酸,在选定的仪器参数下测定,考察方法的加标回收率,结果见表5。可知,砷、铅、镉、铬、镍、汞的平均回收率在97.9%~101.6%之间。

2.6 部分接装纸样品中的砷、铅、镉、铬、镍、汞含量

采用本方法测定了25个接装纸样品中的砷、铅、镉、铬、镍、汞含量,结果见表6所示。7个样品超过砷的限量标准1 mg/kg ,2个样品超过铅的限量标准5 mg/kg ,镉、铬、镍、汞的含量全部低于其限量标准。

表4 日内、日间重复性结果

重金属	日内		日间	
	\bar{x} /(mg/kg)	RSD/%	\bar{x} /(mg/kg)	RSD/%
砷	0.96	1.07	0.96	4.12
铅	7.88	0.55	7.72	2.70
镉	0.21	1.96	0.22	7.02
铬	1.69	1.71	1.68	4.43
镍	1.84	1.73	1.83	4.84
汞	0.02	0.00	0.02	0.00

表5 加标回收率结果

重金属	原含量/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	回收率/%	平均回收率/%
砷	0.80	0.40	98.8	98.1
		0.80	99.4	
		1.50	96.0	
铅	1.79	0.50	94.0	97.9
		2.00	100.8	
		5.00	99.0	
镉	0.11	0.05	100.0	100.8
		0.10	100.0	
		1.00	102.5	
铬	10.81	5.00	104.0	101.6
		10.00	100.4	
		20.00	100.4	
镍	1.87	1.00	99.5	100.2
		2.00	101.8	
		5.00	99.3	
汞	0.02	0.00	100.0	99.7
		0.02	100.0	
		2.00	99.2	

表6 部分接装纸样品中的砷、铅、镉、铬、镍、汞含量

(mg/kg)

接装纸编号	砷	铅	镉	铬	镍	汞
1#	0.84	7.42	0.20	1.53	1.56	0.02
2#	0.41	0.59	0.02	0.20	0.44	0.03
3#	0.35	0.63	0.02	0.33	0.50	0.04
4#	0.44	0.58	0.10	2.69	1.14	0.02
5#	0.67	2.00	0.13	3.72	1.56	0.03
6#	0.49	1.88	0.14	3.44	1.52	未检出
7#	0.78	1.22	0.14	9.19	1.92	0.02
8#	0.58	0.11	0.02	1.47	0.70	未检出
9#	0.86	0.46	0.11	2.24	1.77	0.21
10#	0.70	0.46	0.20	2.10	1.24	0.02
11#	0.54	0.42	0.14	11.76	1.38	0.06
12#	0.44	0.39	0.12	2.18	1.89	未检出
13#	1.90	1.37	0.13	10.09	2.99	未检出
14#	1.49	1.26	0.11	8.86	2.69	未检出
15#	1.63	1.07	0.04	4.75	1.01	未检出
16#	3.85	1.80	0.08	9.47	3.19	0.02
17#	5.11	1.97	0.07	11.74	2.79	未检出
18#	4.85	2.04	0.06	11.71	2.91	0.42
19#	3.13	1.61	0.06	10.43	1.40	未检出
20#	0.64	2.93	0.20	3.69	1.65	未检出
21#	0.29	6.19	0.27	3.48	3.05	未检出
22#	0.45	0.63	0.22	3.80	2.51	未检出
23#	0.67	2.86	0.21	4.38	2.24	未检出
24#	0.97	3.29	0.26	5.61	2.50	0.04
25#	0.64	2.93	0.20	3.69	1.65	0.20

3 结论

本试验方法能够快速、准确测定烟用接装纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞的含量。该法灵敏度高、分析精度高、分析范围宽、速度快,能同时测定多种重金属,成为多种重金属同时测定的最佳选择。可满足烟草行业市场抽查快速集中的要求,保证接装纸市场抽查工作的顺利开展。

参考文献

- [1] 杨洁彬. 食品安全性[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1991:186-187.
- [2] 韩云辉,孙兰成,朱大恒.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,(74):1-6.
- [3] YC 171-2002 烟用接装纸[s].2002.
- [4] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社 2005:266.

《烟草科技》2009年第7期目次

·烟草工艺	·烟草化学
箱内片烟密度偏差率的无损检测——X-射线检测法	满山红挥发油的分析及在卷烟中的应用
..... 李斌,胡启秀,刘泽等 闫克玉,高远翔,李卫等
卷烟烟气流速对感官舒适度的影响	槐米、金针花浸膏的抗氧化活性及其对卷烟危害性的影响
..... 杨凯,张朝平,余苓等 金劲松,文俊,刘通讯
复合造纸法再造烟叶的制备及效果分析	近红外透射法预测再造烟叶中的5种主要化学成分
..... 钟德义,钟科军,李和平 王维妙,葛炯,张建平
造纸法再造烟叶生产工艺的改进	·烟草农学
..... 唐杰斌,赵传山,韩文佳	烤烟叶片发育过程中的组织学和细胞学研究
·设备与仪器 时向东,方圆,杨双剑等
贝叶斯网在复烤润叶机加水控制系统中的应用	烤烟物理性状与焦油量的相关、途径及回归分析
..... 金钊,金剑 邓小华,陈冬林,周冀衡等
微波重量控制系统的测试与评价	主成分分析和聚类分析在烟叶质量评价中的应用
..... 王时骏,余其旺,胡业伟等 马京民,刘国顺,时向东等
PASSIM80 卷烟机刀头进刀机构的改造	·工作研究
..... 高永亮,王瑞珍,王永生	烟草实验室大气环境检定中的问题及改进
冗余现场总线技术在打叶复烤生产线上的应用 苗芊,张勃,杨荣超等
..... 吴兆敏,张铁荣	

《烟草科技》2009年第8期目次

·烟草论坛	MA和3-HMPMA
调整烟叶等级差价政策是发展现代烟草农业的重要机制创新 杨雪,赵阁,谢复炜等
..... 朱尊权	主成分分析法在烟用香精质量控制中的应用
·烟草工艺 黄世杰,陈志燕,蒋宏霖等
测试参数对卷烟纸机械性能测试结果的影响	白乳胶中乙酸乙烯酯及乙酸乙酯的分析
..... 邢军,刘锋,李晓辉等 夏巧玲,刘惠民,丁丽等
接装纸通风率数学模型在混合型卷烟设计中的应用	FT-NIR法预测陈化烟叶的淀粉、多酚和色素含量
..... 夏平宇,王京武,裴海波等 付秋娟,申国明,高春亮等
制丝过程对再造烟叶物理及化学性质的影响	离子色谱法同时测定卷烟纸中的有机酸根和无机酸根
..... 白晓莉,邹泉,牟定荣等 王娟,郑琴,张华等
·设备与仪器	·烟草农学
条烟装封箱机立式料仓装置的设计与应用	烤烟叶片脉络系统化学成分含量的比较
..... 刘震 张莹元,周冀衡,樊再斗等
硬盒小包转向装置在YB55A型盒外透明纸包装机中的应用	烤烟质体色素含量的品种间差异及其与感官质量的关系
..... 苏克健,王平,苗健 过伟民,尹启生,宋纪真等
轮式商标纸底部分离装置在YB25型软盒包装机上的应用	多酚氧化酶抑制剂对烟叶质量的影响
..... 汤达伟 李玉娥,宋纪真,蔡宪杰等
ZL41复合滤棒成型机料斗系统的改进	·病虫害防治
..... 张海军	抗PVYN烟草突变株SN01的筛选及其生理生化特性
·烟草化学 由书妍,吴元华,赵秀香等
LC-MS/MS法分析尿液中丙烯醛、巴豆醛代谢产物——3-HP-	