

烟用香精中重金属铅和砷的分析研究

廖惠云, 张映, 庄亚东

江苏中烟工业公司技术研发中心 南京市梦都路30号 210019

摘要: 运用湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法, 定量检测烟用香精中重金属铅和砷。实验结果表明, 加入基体改进剂后, 铅和砷的灰化温度分别为 750 °C 和 1600 °C, 原子化温度分别为 1600 °C 和 2000 °C。铅和砷定量曲线的相关系数分别为 0.9997 和 0.9999, 检出限分别为 1.068 $\mu\text{g/L}$ 和 0.394 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差分别为 3.83% 和 3.79%, 回收率分别为 85.27% ~ 95.83% 和 89.93% ~ 91.93%。对 28 个国产烟用香精中的铅和砷含量进行了测定, 其中 24 个样品中铅含量小于 3 mg/kg, 27 个样品中的砷含量小于 1 mg/kg。

关键词: 湿法消解; 石墨炉原子吸收光谱; 烟用香精; 铅; 砷

中图分类号: TS264.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-5708(2008)04-0008-05

Analysis of Pb and As in cigarette flavors

LIAO Hui-yun, ZHANG Ying, ZHUANG Ya-dong

Technology and Research Center of Jiangsu Tobacco Industry Corporation, Nanjing 210019, China

Abstract: Content of heavy metals lead (Pb) and arsenic (As) in cigarette flavors were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) with wet digestion. Results showed that after adding matrix modifiers into the samples, the suitable pyrolysis temperatures of Pb and As were 750 °C and 1000 °C, and the atomic temperatures were 1600 °C and 2000 °C, respectively. The relative coefficients of calibration curve of Pb and As were 0.9997 and 0.9999, respectively. The recoveries of Pb and As were in the range of 85.27% to 95.83% and 89.93% to 91.93% with the RSD of 3.83% and 3.79%, and detection limits of 1.068 $\mu\text{g/L}$ and 0.394 $\mu\text{g/L}$, respectively. Pb and As of 28 domestic cigarette flavors were analyzed with the above method. Pb content of 24 samples were less than 3 mg/kg, and As content of 27 samples were less than 1 mg/kg.

Key words: wet digestion; graphite furnace AAS; cigarette flavor; Pb; As

烟用香精是卷烟烟气中重金属的重要来源之一^[1-2]。对烟草中重金属的研究文献比较多, 而对烟用香精中重金属的研究报道不多^[3-6]。近年来随着对卷烟减害的重视, 对烟用香精中重金属的研究在国内亦受到越来越多关注, 烟用香精重金属的测定及相关研究已有一些报道^[7-8]。在 HOFFMANN 清单列出的几种重金属中, 铅和砷的危害性较大, 因此, 研究烟用香精中重金属铅和砷的含量及其分布对于有效控制卷烟中重金属含量水平, 降低抽烟者的重金属摄取风险具有重要意义。

国内行业主要采用比色限量测定烟用香精中的重

金属铅和砷^[8-10]。这种方法难以定量分析, 比较烦琐。基于此, 本实验采用湿法消解-石墨炉吸收光谱法对烟用香精中重金属铅和砷的测定进行了系统的研究, 以期为我国烟用香精中重金属的检测与控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料、试剂与仪器

1.1.1 供试材料

烟用香精 STJG 和 28 个烟用香精(均取自江苏中烟工业公司所属卷烟厂香精香料库房)。

1.1.2 试剂

铅标准溶液 1 g/L(美国 Fluka 公司); 砷标准溶液 1 g/L(美国 Merck 公司); 70% 高氯酸(美国 Fluka 公司); 65% 硝酸(美国 Fluka 公司); $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (美国 Fluka 公司); $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (美国 Fluka 公司); 实验用水均为超纯水(电阻率 80 万欧姆以上)。

作者简介: 廖惠云, 男, 硕士, 工程师, 从事烟草化学及烟草工艺研究,

E-mail: liaohuiyun@sohu.com

收稿日期: 2007-11-29

1.1.3 仪器

AA800 原子吸收光谱仪(美国 PE 公司); 铅空心阴极灯(美国 PE 公司); 砷无极放电灯(美国 PE 公司); 所用玻璃仪器及聚四氟乙烯烧杯均以硝酸(1 + 5)浸泡过夜, 用水反复冲洗, 最后用超纯水冲洗干净。

1.2 试验方法

1.2.1 样品消化

准确称取 0.3 ~ 0.5 g 烟用香精于 100 mL 的聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10 mL 混酸(8 mL HNO₃ 和 2 mL HClO₄), 同时慢慢摇晃烧杯, 使之与样品充分混合, 可

见黄色烟冒出, 静置过夜。置于电热板上慢慢加热至温度为 100 °C, 进行消化, 如溶液颜色变黑, 继续滴加混酸, 直至颜色变为浅蓝色。升高温度至 150 °C, 待白烟冒尽, 样品蒸发至近干, 停止加热, 冷却至室温, 转移至 50 mL 容量瓶中, 加超纯水定容。同样, 按照上述方法, 不加样品进行空白实验。

1.2.2 结果测定

在下表 1 和表 2 的仪器工作条件下, 分别测定样品溶液和试剂空白溶液中的铅和砷含量。

表 1 铅测定仪器工作条件

元素	Pb		
波长/nm	283.3		
光谱通带/nm	0.7		
灯电流/mA	10		
测定方式	AA-BG		
干燥温度/°C 斜坡/s 保持/s	110	5	30
干燥温度/°C 斜坡/s 保持/s	130	15	30
灰化温度/°C 斜坡/s 保持/s	750	10	20
原子化温度/°C 斜坡/s 保持/s	1600	0	5
净化温度/°C 斜坡/s 保持/s	2450	1	3
氩气流量(mL/min)	250		
原子化方式	停气原子化		
注入体积/μL	20		
基体改进剂/μL	1% NH ₄ H ₂ PO ₄ 和 0.06% Mg(NO ₃) ₂ (5 μL)		

表 2 砷测定仪器工作条件

元素	As		
波长/nm	193.7		
光谱通带/nm	0.7		
灯电流/mA	380		
测定方式	AA-BG		
干燥温度/°C 斜坡/s 保持/s	110	5	30
干燥温度/°C 斜坡/s 保持/s	130	15	30
灰化温度/°C 斜坡/s 保持/s	1000	10	20
原子化温度/°C 斜坡/s 保持/s	2200	0	5
净化温度/°C 斜坡/s 保持/s	2450	1	3
氩气流量(mL/min)	250		
原子化方式	停气原子化		
注入体积/μL	20		
基体改进剂/μL	0.06% Mg(NO ₃) ₂ (5 μL)		

2 结果与讨论

2.1 消化液的选择

为使这2种元素能在同一份制备液中测定和防止微量元素的流失,试验了 HNO_3 、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 4种消化液体系对测定的影响,发现 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化体系速度快,消化完全,回收率高,因此,本次研究采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 作为消化液比较合适。在参考相关文献的基础上,最终确定以4:1的 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 的混合酸做消化液^[11-12]。

2.2 灰化温度的影响

取烟用香精STJG为实验样品,保持其他条件不变,只改变灰化温度,观察其对Pb、As吸光度的影响,结果分别见下图1和图2。从图1可知,温度从400℃升高到750℃时,Pb的吸光度升高,温度继续升高时,吸光度则降低。根据相关原理^[13],灰化温度选择是在除去样品中基体和其它组分而被测元素不损失的情况下,尽可能高的温度,因此,Pb的灰化温度选择为750℃;从图2可知,温度从600℃升高到1000℃时,As的吸光度升高,温度继续升高时,吸光度则降低。同理,As的灰化温度选择为1000℃。

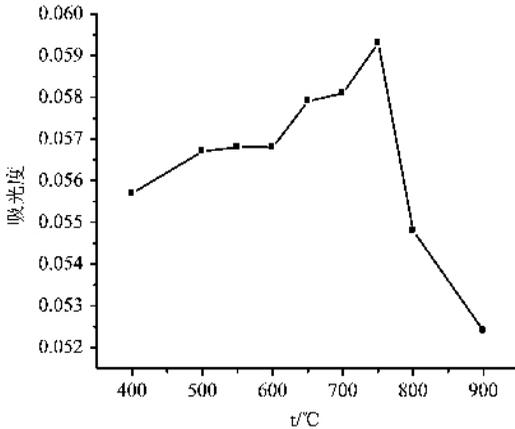


图1 灰化温度对Pb吸光度的影响

2.3 原子化温度的影响

取烟用香精STJG为实验样品,保持其他条件不变,只改变原子化温度,观察其对Pb、As吸光度的影响,结果分别见图3和图4。从图3可知,温度从1300℃升高到1600℃时,Pb的吸光度升高,温度继续升高时,吸光度变化不大,稍微增加。根据相关原理^[13],原子化温度选择可达到原子吸收最大吸光度值的最低温度,同时考虑不同原子化温度下吸收信号的峰形是否尖锐、对称等情况,Pb的原子化温度选择为

1600℃;从图4可知,温度从1800℃升高到2000℃时,As的吸光度升高,温度继续升高时,吸光度变化不大,稍微增加。同理可知,As的原子化温度选择为2000℃。

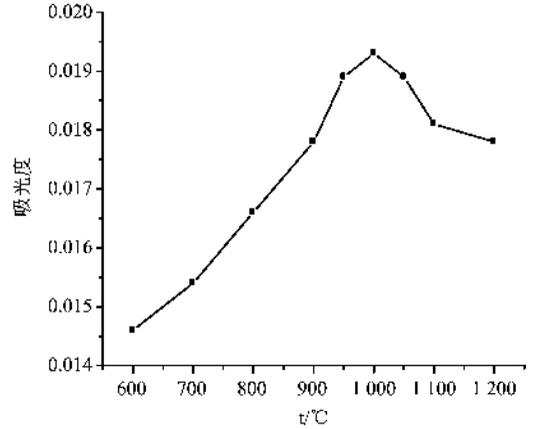


图2 灰化温度对As吸光度的影响

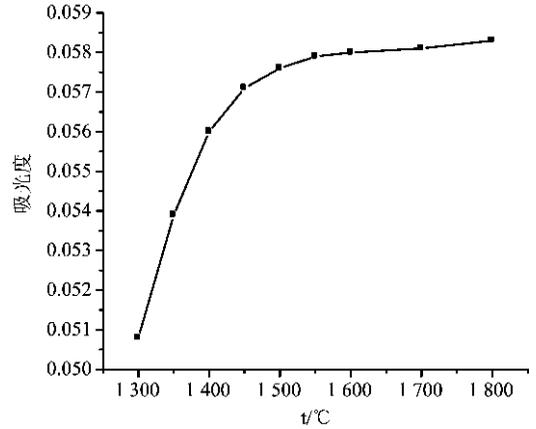


图3 原子化温度对Pb吸光度的影响

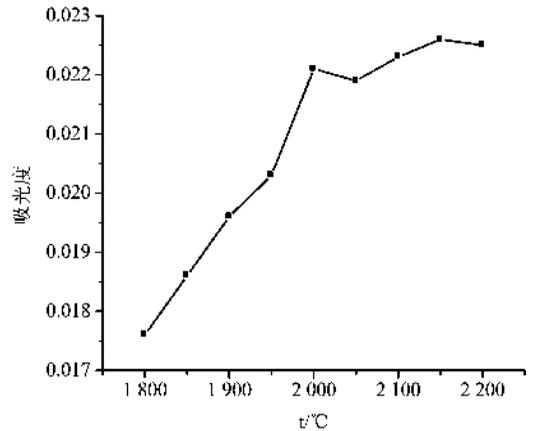


图4 原子化温度对As吸光度的影响

2.4 标准曲线的建立

按表3配置铅和砷的标准溶液,依据上面的条件进行分析,得到回归方程、相关系数及测量范围见表

4 2 种元素的相关系数分别为 0.9997 和 0.9999 ,相关性较好。

2.5 方法检出限

经过对空白样品的 9 次重复测定 ,求其标准偏差 ,以其标准偏差的 3 倍对应的含量作为该元素的检出

限。结果见表 5。从表中可知 ,Pb 和 As 的检测限分别为 1.068 $\mu\text{g/L}$ 和 0.394 $\mu\text{g/L}$,而一般香精中的 Pb、As 含量都介于 mg/L 和 $\mu\text{g/L}$ 级别之间 ,因此 ,对于大多数烟用香精而言 ,该方法完全可以满足其中 Pb 和 As 的分析测定。

表 3 铅和砷的标准溶液

($\mu\text{g/L}$)

元素	空白	标准浓度 1	标准浓度 2	标准浓度 3	标准浓度 4
Pb	0.0	25.0	50.0	75.0	100.0
As	0.0	12.5	25.0	37.5	50.0

表 4 回归方程和相关系数

元素	回归方程	相关系数	测量范围($\mu\text{g/L}$)
Pb	$A = -3E - 05C^2 + 1.0036C - 0.0698$	0.9997	0 ~ 100
As	$A = 2E - 05C^2 + 0.9993C - 0.0012$	0.9999	0 ~ 50

注 : C 为浓度 , A 为吸光度。

表 5 方法检出限

($\mu\text{g/L}$)

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	检出限
Pb	0.0078	0.0072	0.0091	0.0069	0.0078	0.0093	0.0095	0.0070	0.0068	1.068
As	0.0048	0.0052	0.0039	0.0047	0.0042	0.0037	0.0038	0.0041	0.0032	0.394

2.6 重复性

使用上面建立的样品消解方法 ,对烟用香精 STJG 进行 10 次平行样测定 ,结果见表 6。从表 6 可知 ,Pb

和 As 的的 RSD 分别为 3.83% 和 3.79% ,说明该方法的重复性良好。

表 6 方法的重复性

($\mu\text{g/L}$)

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	RSD/%
Pb	0.486	0.502	0.460	0.532	0.497	0.507	0.502	0.513	0.486	0.492	0.498	3.83
As	0.660	0.622	0.669	0.682	0.638	0.695	0.684	0.702	0.684	0.687	0.672	3.79

2.7 回收率

在样品中分别加入 10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的铅、砷标准溶液(经换算 ,实际添加量为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 和 5 $\mu\text{g/L}$) ,使用上面的样品消解方法进行处理 ,处理后各进行 6 次测定 ,结果见下表 7 和表 8。从表 7 可知 ,添加 10 $\mu\text{g/L}$ 铅标样时 ,回收率从 81.2% 至 94.0% ,平均回收率为

85.27% ;添加 20 $\mu\text{g/L}$ 铅标样时 ,回收率从 93.2% 至 99.8% ,平均回收率为 95.83% ,这表明该方法铅的回收率较高。从表 8 可知 ,添加 10 $\mu\text{g/L}$ 砷标样时 ,回收率从 83.2% 至 109.6% ,平均回收率为 91.93% ;添加 20 $\mu\text{g/L}$ 砷标样时 ,回收率从 82.2% 至 93.2% ,平均回收率为 89.93% ,这表明该方法砷的回收率较好。

表 7 铅标样回收率试验

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原值($\mu\text{g/L}$)	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16
实际添加量($\mu\text{g/L}$)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
测得量($\mu\text{g/L}$)	5.35	5.38	5.30	5.34	5.62	5.42	8.06	7.96	8.15	7.89	7.83	7.82
回收率/%	83.20	84.40	81.20	82.80	94.00	86.00	98.00	96.00	99.80	94.60	93.40	93.20

表8 砷标样回收率试验

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原值($\mu\text{g/L}$)	5.13	5.13	5.13	5.13	5.13	5.13	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08
实际添加量($\mu\text{g/L}$)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
测得量($\mu\text{g/L}$)	7.21	7.36	7.38	7.39	7.36	7.87	9.61	9.74	9.66	9.19	9.28	9.68
回收率/%	83.20	89.20	90.00	90.40	89.20	109.60	90.60	93.20	91.60	82.20	84.00	92.00

2.8 样品的测定

运用上面建立的方法,对28个烟用香精中的重金属铅和砷的含量进行了测定,结果见下表9。从表9可以看出,在28个烟用香精中,铅含量在0~1 mg/kg之间的样品有12个,铅含量在1~2 mg/kg之间的样品有10个,铅含量在2~3 mg/kg之间的样品有2个,三者之和

占样品总数的85.71%,可见绝大多数样品中铅含量小于3 mg/kg;同时在这28个样品中,砷含量在0~0.1 mg/kg之间的样品有14个,砷含量在0.1~0.2 mg/kg之间的样品有7个,砷含量在0.2~0.5 mg/kg之间的样品有3个,砷含量在0.5~0.8 mg/kg之间的样品有2个,可见大多数样品中砷含量小于1 mg/kg。

表9 28个烟用香精中重金属铅和砷含量的测定结果

(mg/kg)

编号	铅含量	砷含量	编号	铅含量	砷含量
烟用香精1	6.812	0.393	烟用香精15	3.082	0.123
烟用香精2	1.513	0.087	烟用香精16	1.113	0.091
烟用香精3	1.585	1.609	烟用香精17	1.578	0.125
烟用香精4	1.865	0.091	烟用香精18	2.306	0.246
烟用香精5	5.214	0.462	烟用香精19	4.812	0.393
烟用香精6	1.384	0.071	烟用香精20	1.513	0.087
烟用香精7	0.713	0.045	烟用香精21	1.585	0.609
烟用香精8	0.673	0.592	烟用香精22	0.284	0.095
烟用香精9	0.695	0.044	烟用香精23	0.602	0.190
烟用香精10	1.734	0.073	烟用香精24	0.278	0.052
烟用香精11	1.128	0.038	烟用香精25	0.622	0.059
烟用香精12	0.893	0.059	烟用香精26	0.613	0.125
烟用香精13	0.945	0.049	烟用香精27	0.093	0.178
烟用香精14	2.936	0.112	烟用香精28	0.218	0.143

3 结论

建立了一套湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法定量分析检测烟用香精中重金属铅和砷的方法。结果表明:(1)加入基体改进剂后,铅和砷灰化温度分别为750℃和1600℃,原子化温度分别为1600℃和2000℃;(2)铅和砷校正曲线的相关系数分别为0.9997和0.9999,检出限分别1.068 $\mu\text{g/L}$ 和0.394 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差分别为3.83%和3.79%,回收率分别为85.27%~95.83%和89.93%~91.93%;(3)对28个国产烟用香精中的铅和砷含量进行了测定,其中24个样品中铅含量小于3 mg/kg,27个样品中的砷含量小于1 mg/kg。

参考文献

[1] 陈庆华,陈玉成. 吸烟过程中的重金属来源解析及预防[J]. 微量元素与健康研究,2005,22(5):47-49.

- [2] 马名扬,张朝阳,毕鸿亮. 吸烟过程中重金属挥发量的测定[J]. 光谱实验室,2005,22(4):851-854.
- [3] 张艳玲,周汉平. 烟草重金属研究概述[J]. 烟草科技,2004(12):20-23,27.
- [4] 石杰,李力,胡清源,等. 烟草中微量元素和重金属检测进展[J]. 烟草科技,2006(2):26-28.
- [5] 石杰,李力,胡清源,等. ICP-MS法测定烟草中的铬、镍、砷、硒、镉、汞、钷[J]. 烟草科技,2006(12):29-34.
- [6] 张艳玲,尹启生,周汉平,等. 中国烟叶铅、镉、砷的含量及分布特征[J]. 烟草科技,2006(11):49-52,57.
- [7] 于明芳,李荣. 烟用香精香料中重金属和砷的控制[J]. 烟草科技,1998(6):28-30.
- [8] 肖培. 烟用香精香料中重金属的分析和研究[J]. 烟草科技,1999(4):26-28.
- [9] GB/T 8451-1987,食品添加剂中重金属限量试验法[S].
- [10] GB/T 8450-1987,食品添加剂中砷的测试方法[S].
- [11] 方亚敏,李国强. 食品中锌的湿法消解测定[J]. 广东微量元素与科学,2005,12(4):59-62.
- [12] 韦璐,王洪来,邵建强,等. 进口复合肥中重金属铅、镉、铬的测定[J]. 光谱实验室,2005,19(6):790-794.
- [13] 李安模,魏继中. 原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京:科学技术出版社,2005.