

原子荧光法测定卷烟主流烟气中的汞·砷·铅

孔维松^{1,2}, 汤丹俞^{2,3}, 曾晓鹰^{2,3}, 者为^{2,3}, 施红林², 张峻松^{1*} (1. 郑州轻工业学院, 河南郑州 550002; 2. 云南省烟草化学重点实验室, 云南烟草科学研究院, 云南昆明 650106; 3. 红云红河集团技术中心, 云南昆明 650202)

摘要 研究了用原子荧光法测定卷烟主流烟气中的汞、砷、铅。结果表明, 卷烟主流烟气用剑桥滤片捕集, 用 2% 盐酸超声波浸取滤片上捕集的汞、砷、铅, 然后用原子荧光法测定, 方法相对标准偏差为 2.8% ~ 3.2%, 标准回收率为 91% ~ 95%。

关键词 原子荧光; 卷烟烟气; 汞; 砷; 铅

中图分类号 O657.31 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)21-09837-02

Determination of Mercury, Lead and Arsenic in Mainstream Smoke of Cigarette by Atomic Fluorescence Spectroscopy

KONG Wei-song et al (Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 550002)

Abstract A new method for the determination of mercury, lead and arsenic in cigarette smoke by using atomic fluorescence spectroscopy was studied. The mainstream cigarette smoke was collected by cambridge filter, and mercury, lead and arsenic were collected with 2% hydrochloric acid ultrasonic leaching filter. The mercury, lead and arsenic in digest were determined by atomic fluorescence spectroscopy. Under the optimum determination conditions, the standard relative standard deviations are 2.8% - 3.2% and the recoveries are 91% - 95%.

Key words Atomic fluorescence spectroscopy; Cigarette smoke; Mercury; Arsenic; Lead

烟叶由于受生长环境的污染以及烟叶自身种类特点的影响, 都会含有一定量的重金属元素, 另外, 在卷烟加工过程中, 所使用的香精香料、粘合剂和卷烟纸等材料中也可能含有重金属元素。当卷烟燃烧时, 一些重金属元素也会随烟气进入人体。因此卷烟主流烟气中重金属元素的测定具有重要意义^[1]。重金属元素的测定有分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、等离子体光谱法、等离子体质谱法、液相色谱法等^[1-5]。其中原子荧光法具有基体干扰少, 灵敏度高, 能多元素同时测定的优点, 特别适合用于砷、硒、汞、铅等元素的测定。因此, 笔者研究了用原子荧光法测定卷烟主流烟气中的汞、砷、铅的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器及主要试剂 AFS2202 型双通道原子荧光光度计(北京海光仪器公司); 汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)空心阴极灯(北京真空技术研究所); 20 g/L 的硼氢化钾溶液: 称取 2.0 g 硼氢化钾置于 100 ml 4.0 g/L 的氢氧化钾溶液中(使用时现配); 砷、铅、汞标准液储备液: 100 mg/L, 购于国家标准物质研究中心; 10 g/L 的草酸溶液: 称取草酸 1.0 g, 溶于适当的水中, 用水定容至 100 ml; 100 g/L 的铁氰化钾溶液: 称取 10.0 g 的铁氰化钾, 溶于适量的水中, 用水定容至 100 ml; 抗坏血酸-硫脲混合溶液: 称取 5.0 g 的抗坏血酸和 5.0 g 的硫脲溶于适量的水中, 用水定容至 100 ml, 此溶液即配即用; 其余所用试剂均为分析纯或以上级, 水为石英亚沸蒸馏水并用 Milli-Q50 (美国 Millipore 公司) 超纯水仪处理, 电阻 $\geq 18 \Omega/\text{cm}$ 。

1.2 仪器工作参数 测定 Hg、As、Pb 的仪器工作参数见表 1。

1.3 样品制备 取卷烟样品各 2 条, 在 GB/T16447 规定的条件下进行平衡, 挑选平均重量 $\pm 0.02 \text{ g}$ 和平均吸阻 $\pm 49 \text{ Pa}$ 的卷烟为样品卷烟, 在 YC/T29 规定的条件下用吸烟机进行抽吸, 用石英纤维剑桥滤片收集颗粒物, 每片滤片收集 20 支

卷烟的烟气颗粒物。吸毕, 取出滤片放入 100 ml 锥形瓶中, 用 2% 盐酸 30 ml 浸取, 室温下用超声波振荡仪振荡 30 min, 然后再用 8 ml 2% 的盐酸洗涤滤片 2 次, 合并浸取液并定容到 50 ml; 该溶液可供测定砷、汞用。对于铅的测定, 取 25 ml 该溶液, 加入 10 g/L 的草酸溶液 0.5 ml 和 100 g/L 的铁氰化钾 1.5 ml, 然后再供测定用。

表 1 仪器工作参数

Table 1 The working parameters of atomic fluorescence spectroscopy

仪器工作条件 Working conditions of the instrument	元素 Element		
	Hg	As	Pb
负高压//V	280	300	280
灯电流//mA	35	65	80
原子化器高度//mm	8	8	8
载气流速//ml/min	300	400	400
屏蔽气流速//ml/min	900	1 000	1 000
读数时间//s	10	10	10
延迟时间//s	1	10	10
测定方法	标准曲线法		
读数方式	峰面积		

1.4 标准曲线 砷、汞标准工作液: 储备液(100 mg/L)用 2% 的盐酸逐级稀释成 0.0、0.5、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、0.10 $\mu\text{g/L}$ 的 As、Hg 混合标准工作液, 作工作曲线用; Pb 标准工作液: 储备液(100 mg/L)用 2% 的盐酸稀释成 1.0 mg/L 的稀释液, 再分别取该稀释液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 50 ml 容量瓶中, 加入 10 g/L 的草酸溶液 1.0 ml 和 100 g/L 的铁氰化钾 3.0 ml, 用 2% 的盐酸稀释到刻度, 作工作曲线。

2 结果与分析

2.1 还原剂浓度的影响 氢化物发生、原子荧光法测定 Hg、As、Pb 时一般选择硼氢化钾作为还原剂, 其浓度对测定 Hg、As、Pb 是有影响的, 硼氢化钾的浓度太低, 反应不完全, 浓度太高, 由于产生大量的氢气引起荧光猝灭, 从而使灵敏度降低, 试验结果表明, 对于 Hg 的测定, 硼氢化钾浓度在 10 ~ 20 g/L 荧光强度达到最大值且基本稳定; 对于 As 的测定, 当硼氢化钾的浓度在 18 ~ 40 g/L 时, 荧光强度最大且基

作者简介 孔维松(1975-), 男, 云南昆明人, 工程师, 从事烟草化学研究。* 通讯作者, 博士, 副教授, 硕士生导师。

收稿日期 2009-04-07

本稳定;对于Pb的测定,硼氢化钾的浓度在5~40 g/L时,荧光强度较稳定,综合以上考虑,试验选择20 g/L的硼氢化钾作为还原剂。

2.2 反应介质及酸度的影响 对于氢化物的形成,酸及酸度是原子荧光测定一个重要条件。在较低的酸度下,酸的影响一般很小。但是,酸度太低的溶液中某些共存的金属离子可能产生干扰,而且在低酸度下,容易产生固态氢化物或泡沫状氧的衍生物干扰测定;而酸度太高时又会产生抑制信号干扰,还会产生荧光猝灭而影响灵敏度。该试验对盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸等常用酸作为反应介质对测定Hg、As、Pb荧光强度的影响进行了比较,试验结果表明,盐酸为介质效果最佳,而且测定Hg的盐酸浓度在0.5%~5.0%;测定As的盐酸浓度1.5%~15.0%;测定Pb的盐酸介质浓度在1.5%~2.2%时荧光强度最大且稳定,因此试验选用2%的盐酸为测定介质。

2.3 共存离子的影响 试验了常见元素对Hg、Pb、AS测定的影响,在选定的仪器工作条件下 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 、Hg、 Pt^{2+} 、Se(IV)、Te(IV)、Ge(IV)、Sn(II);常见元素允许量均较大,方法选择性好。

2.4 样品前处理 卷烟烟气冷凝物中的重金属元素只是吸附在石英剑桥滤片的表面,一般用1%硝酸在室温下用超声波浸取或振荡浸取可让剑桥滤片上吸附的重金属元素溶出;由于硝酸介质对荧光强度有负影响,因此试验中用盐酸浸取样品,结果表明:用浓度为1%~5%的盐酸,超声浸取20 min以上可让样品中的Hg、As、Pb完全溶出;因此选择用2%的盐酸超声浸取30 min。

2.5 工作曲线及检出限 在选定的试验条件下,氢化物发生—原子荧光光谱法测定Hg、As、Pb的工作曲线,其线性范围、回归方程、相关系数及检出限见表2。

表2 工作曲线、相关系数、回归方程和检出限

Table 2 The working curve, correlation coefficient, regression equation and detection limit

元素 Element	线性范围 // $\mu\text{g/L}$ Linear range	回归方程 Regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检出限// $\mu\text{g/L}$ Detection limit
Hg	0.1~150	$A=22.43C+2.35$	0.999 5	0.035
As	0.1~200	$A=26.15C+2.84$	0.999 3	0.035
Pb	0.2~120	$A=16.82C-1.86$	0.999 6	0.050

2.6 回收率试验及精密度 取收集相同卷烟烟气的剑桥滤片2份,其中1份加入已知量Hg、As、Pb标样,另1份不加,在相同条件下测定5次,通过加入标准的测出量除以标准加入量计算回收率,并根据5次平行测定的结果计算相对标准偏差,结果见表3。

表3 方法精密度及回收率

Table 3 The precision and recovery of the method

元素 Element	加入量// μg Addition	测出量// μg Measured amount	回收率//% Recovery	RSD//% ($n=5$)
Hg	0.2	0.185	93	3.2
As	0.2	0.181	91	3.0
Pb	0.2	0.190	95	2.8

2.7 样品分析结果 卷烟样品按“2.4”样品前处理的方法处理,按许多仪器条件测定,结果见表4。

表4 样品分析及结果

Table 4 The sample analysis and results

组分 Component	样品//ng/支 Samples			
	卷烟 A1 Cigarette A1	卷烟 S1 Cigarette S1	卷烟 B3 Cigarette B3	卷烟 H5 Cigarette H5
Pb	81.40	77.80	67.80	58.50
As	18.60	11.50	16.40	10.80
Hg	2.86	3.47	5.61	1.87

3 结论

卷烟主流烟用剑桥滤片捕集,用2%盐酸超声波浸取滤片上捕集的Hg、As、Pb,然后用原子荧光法测定,方法相对标准偏差为2.8%~3.2%,标准回收率为91%~95%,结果令人满意。

参考文献

- [1] 索卫国,胡清源,王芳,等. 卷烟烟气中微量和痕量元素研究综述[J]. 中国烟草学报,2007,13(5):61-64.
- [2] 孙楠,薛健. 中药中重金属测定的研究进展[J]. 中草药,2005,36(12):1907-1909.
- [3] 张艳玲,周汉平. 烟草重金属研究概述[J]. 烟草科技,2004,12(12):22-27.
- [4] 祁春健,王瑞,王宏义. 原子吸收光谱法测定香烟烟气中重金属的含量[J]. 分析测试学报,2004,23(4):107-109.
- [5] 谢涛,黄泳彤,徐扬. 用ICP-MS法测定卷烟烟气中的重金属元素[J]. 烟草科技,2003,11(1):27-29.

(上接第9829页)

- [15] GILCHRIST E J, HAUGHN G W, YING C C, et al. Use of ecoTILLING as an efficient SNP discovery tool to survey genetic variation in wild populations of *populus trichocarpa* [J]. *Molecular ecology*, 2006, 15(5): 1367-1378.
- [16] COMAI L, HENIKOFF S. TILLING: practical single-nucleotide mutation discovery [J]. *The Plant Journal*, 2006, 45: 684-694.
- [17] MEJLHEDE N, KYJOVSKA Z, BACKES G, et al. EcoTILLING for the identification of allelic variation in the powdery mildew resistance genes *mlo* and *m1a* of barley [J]. *Plant Breeding*, 2006, 125(5): 461-467.
- [18] HENIKOFF S, TILL B J, COMAI L. Single-nucleotide mutations for plant

- functional genomics [J]. *Plant Physiol*, 2003, 135: 630-636.
- [19] NAITO K, KUSABA M, SHIKAZONO N, et al. Transmissible and non-transmissible mutations induced by irradiating *Arabidopsis thaliana* pollen with γ -rays and carbon ions [J]. *Genetics*, 2005, 169: 881-889.
- [20] 李春寿,阮关海,张琳琳,等. TILLING技术的原理、特点及其在点突变筛选中的应用[J]. 核农学报,2005,19(4):317-321.
- [21] 孙浩,崔海瑞. TILLING技术及其应用[J]. 细胞生物学杂志,2007,29(1):41-46.
- [22] 任卫波,韩建国,张蕴薇,等. 航天育种研究进展及其在草上的应用前景[J]. 中国草地学报,2006,28(5):91-97.