

曹 美,朱 忠. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定烟用水基胶中铅、砷的含量[J]. 江苏农业科学,2013,41(8):301-304.

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定 烟用水基胶中铅、砷的含量

曹 美,朱 忠

(江苏省烟草公司,江苏南京 210018)

摘要:建立了测定烟用水基胶中 Pb 和 As 含量的微波消解-石墨炉原子吸收光谱方法。结果表明:在优化条件下,Pb 和 As 分别在 0~50、0~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内,工作曲线的线性相关系数为 0.999 2、0.999 5,方法的检出限为 0.075、0.037 mg/kg,相对标准偏差为 6.77%、9.86%,回收率为 87.97%~92.35%、93.37%~108.92%。所测水基胶样品中 Pb 和 As 含量分别低于 5、1 mg/kg。说明该方法适合于烟用水基胶中重金属 Pb 和 As 的定量分析。

关键词:微波消解;石墨炉原子吸收光谱;烟用水基胶;铅;砷

中图分类号: O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)08-0301-03

卷烟烟气中的重金属主要来自于烟草、辅助材料及添加物。烟用水基胶作为卷烟中常用的黏接剂,行业对其中的 Pb 和 As 含量均有明确的限定要求。研究烟用水基胶中重金属 Pb 和 As 的含量及其分布,对于有效控制卷烟中重金属含量水平以及降低抽烟者的重金属摄取风险具有重要意义^[1-8]。按照 YC/T 188—2004《高速卷烟胶》的要求,烟用水基胶中重金属 Pb 和 As 的检测方法分别为 GB/T 7532—2008《有机化工产品中重金属的测定 目视比色法》和 GB/T 7686—2008《化工产品中砷含量测定的通用方法》。但是,这 2 种方法都存在一定的不足,前者不能做到精确定量、自动化程度低,后者操作复杂、危险系数高,因此,在行业内应用并不广泛。本研究采用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法^[9-10]测定烟用水基胶中重金属 Pb 和 As 含量,旨在为烟用水基胶中重金属含量的检测与控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

卷烟搭口胶、卷烟包装胶、卷烟接嘴胶及滤棒中线胶各 1 种。

1 g/L Pb 标准溶液(美国 Fluka 公司);1 g/L As 标准溶液(美国 Merck 公司);1 g/L Pd(NO₃)₂ 溶液(美国 Fluka 公司);30%(质量分数)H₂O₂(优级纯,南京化学试剂有限公司);65%(质量分数)HN₃(优级纯,南京化学试剂有限公司);NH₄H₂PO₄(美国 Fluka 公司);Mg(NO₃)₂(美国 Fluka 公司)。

AA800 原子吸收光谱仪、铅空心阴极灯、砷无极放电灯(美国 PE 公司);MARS 微波消解仪(美国 CEM 公司);BHW-09C 控温电加热器(上海博通化学科技有限公司);Milli-Q Reference 超纯水系统(美国 Millipore 公司);AL204-IC 型电子天平(感量为 0.000 1 g,瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.2 样品处理与分析

称取 0.5~1.0 g 试样,置于微波消解罐中,向微波消解罐中依次加入 6.0 mL 65% HN₃、2.0 mL 30% H₂O₂,旋紧密封,置于微波消解仪中。按表 1 的微波消解程序进行消解,至消解完全,溶液透明。消解完毕,待温度降至室温后取出消解罐,置于控温电加热器中,在 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热赶酸至约 0.5 mL。将试样溶液转移至 50 mL 塑料容量瓶中,用超纯水冲洗消解罐 3~4 次,清洗液一并转移至容量瓶中,然后用超纯水定容至 25 mL,摇匀后得试样液。同时进行空白试验。取试样液,按照表 2 所示仪器操作条件,采用纵向塞曼自动背景扣除,标准曲线法定量,分别测定样品溶液和空白溶液中的 Pb 和 As 含量^[10]。

表 1 微波消解升温程序

起始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	升温时间 (min)	终点温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
室温	5	100	5
100	5	130	5
130	5	160	5
160	10	180	20

2 结果与分析

2.1 影响因素研究

2.1.1 消解体系的选择 微波消解中使用的试剂主要有 HN₃、H₂O₂、HCl、HF 等。HN₃ 是原子吸收光谱分析中最好的酸介质,浓 HN₃ 是一种强氧化剂,能溶解除金、铂和锆以外的大多数金属,形成可溶性硝酸盐,且随反应温度、浓度升高,HN₃ 的氧化性增加。HN₃ 常和 H₂O₂、HF 等混合使用,可用于高纯样品的痕量分析。H₂O₂ 是微波消解中常用的一种氧化剂,通常加到 HN₃ 中混合使用,能减少 HN₃ 的使用量。HN₃ 中加入 H₂O₂ 后,可减少氮气的生成和升高消解温度,因而可加速有机样品的消化。HN₃ 与 H₂O₂ 典型的混合比为 2.5~4:1。因此,本次研究采用 HN₃-H₂O₂ 作为消化液比较合适。在参考相关文献的基础上^[11-13],最终确定以 HN₃:H₂O₂=3:1 的混合酸作消化液较理想。

收稿日期:2013-02-01

作者简介:曹 美(1972—),女,江苏南京人,硕士,工程师,从事烟草化学等研究。E-mail:caomei12@163.com。

表 2 石墨炉原子吸收光谱仪测定 Pb 和 As 的操作条件

元素名称	操作条件													基体改进剂 (μL)
	波长 (nm)	光谱通带 (nm)	灯电流 (mA)	测定 方式	干燥 ^①	干燥 ^①	灰化 ^①	原子化 ^①	净化 ^①	氩气流量 (mL/min)	原子化 方式	注入体积 (μL)		
Pb	283.3	0.7	10	AA-BG	110/5/30	130/15/30	750/10/20	1 600/0/5	2 450/1/3	250	停气原子化	20	5 μL 10 g/L $\text{LNH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 3 μL 1 g/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
As	193.7	0.7	380	AA-BG	110/5/30	130/15/30	1000/10/20	2 000/0/5	2 450/1/3	250	停气原子化	20	5 μL 1 g/L $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL 1 g/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	

注:①各阶段的温度($^{\circ}\text{C}$)/斜坡(s)/保持(s)。

2.1.2 消解温度的选择 聚四氟乙烯消解罐的最高使用温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下不能长时间工作,否则会使罐体软化变形,安全性能下降。对于低糖、淀粉、碳水化合物样品,临界分解温度为 140 $^{\circ}\text{C}$;对于蛋白质类样品,临界分解温度为 145 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$;对于多糖类样品,临界分解温度为 150 $^{\circ}\text{C}$;类脂/脂肪类样品,临界分解温度为 160 ~ 165 $^{\circ}\text{C}$ 。水基胶是以水为分散介质的水溶性或水乳液型胶黏剂,因此针对样品的特点,在保证消解罐安全要求前提下,选择 180 $^{\circ}\text{C}$ 为样品的最高消解温度。

2.1.3 HN_3 用量的选择 待测样品溶液中的 HN_3 浓度取决于赶酸后剩余样品溶液体积,0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 mL 分别约对应 0.5%、1%、2%、3%、4% 的 HN_3 体积浓度。由表 3 可以看出,硝酸浓度保持在 0.5% ~ 4% 时,标准溶液的吸光度基本一致。综合考虑蒸发体积太小不利于实际操作和 HN_3 含量偏高会缩短石墨管的使用寿命,因此选择 0.5 mL (HN_3 体积分数为 1%) 为样品蒸发后的体积。

2.1.4 基体改进剂的选择 不加基体改进剂时,Pb 和 As

表 3 HN_3 浓度对含量为 20 $\mu\text{g/L}$ 的 Pb 和 As 标准浓度吸光度的影响

HN_3 浓度 (%)	吸光度	
	Pb	As
0.5	0.066 3	0.056 0
1.0	0.067 1	0.057 7
2.0	0.066 7	0.057 5
3.0	0.065 6	0.056 0
4.0	0.065 9	0.057 0

会与干扰物质形成热力学更稳定的化合物,影响被测元素化合物的解离及原子化,进而造成检测结果的偏差。因此,按照表 2 中基体改进剂的用量,分别加入 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和不加基体改进剂的样品溶液进行分析,检测结果见表 4。由表 4 可知,从吸光度和峰形的角度分析水基胶样品中的 Pb 和 As 时,宜用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 作基体改进剂。

表 4 不同基体改进剂对样品溶液的吸光度及出峰情况的影响

基体改进剂	Pb		As	
	吸光度	峰形	吸光度	峰形
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.034 5	峰形有点拖尾	0.047 8	峰形左右不对称
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.036 0	峰形不平滑	0.053 9	峰形尖锐、平滑、对称
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.044 2	峰形平滑、左右对称	0.040 2	出峰时间早、峰形对称
不加基体改进剂	0.034 0	峰形尚可	0.042 4	峰形左右不对称

2.1.5 灰化温度的影响 在试验过程中,保持其他条件不变,只改变灰化温度,观察其对 Pb 和 As 吸光度的影响,结果见图 1 和图 2。由图 1 可知,温度从 400 $^{\circ}\text{C}$ 升至 750 $^{\circ}\text{C}$ 时,Pb 的吸光度随温度的升高而升高;750 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,继续升高温度时,吸光度则降低。根据原子吸收光谱法的相关原理^[14],灰化温度的确定是在除去样品中基体和其他组分而被测元素不损失的情况下,选择尽可能高的温度,因此,Pb 的灰化温度宜为 650 $^{\circ}\text{C}$ 。由图 2 可知,温度从 600 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,As 的吸光度随温度的升高而升高;1 000 ~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时温度继续升高时,吸光度则降低。同理可知,As 的灰化温度宜选择 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.6 原子化温度的影响 保持其他条件不变,只改变原子化温度,观察其对 Pb 和 As 吸光度的影响,结果见图 3 和图 4。由图 3 可知,温度从 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 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,原子化温度选择可达到原子吸收最大吸光度的

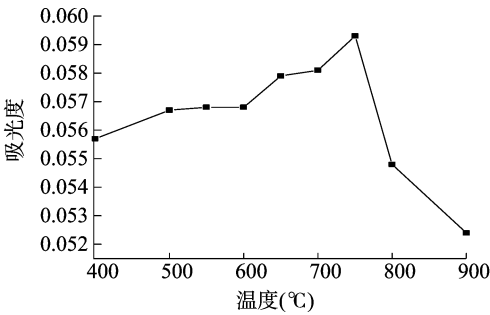


图 1 灰化温度对 Pb 吸光度的影响

最低温度,同时综合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 的原子化温度宜选择 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 。由图 4 可知,温度从 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 升至 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 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 的原子化温度宜选择 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 。

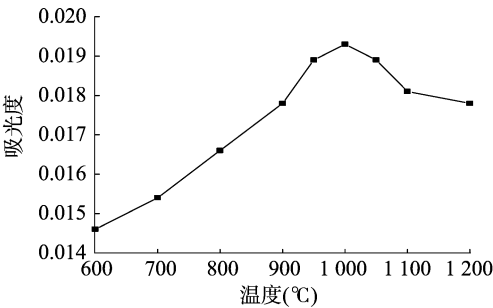


图2 灰化温度对 As 吸光度的影响

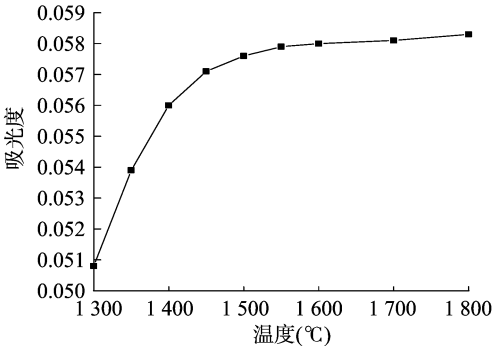


图3 原子化温度对 Pb 吸光度的影响

2.2 标准曲线和检出限

准确移取 1 g/L Pb、As 标准溶液,用超纯水(电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)稀释定容,分别配制 12.5、25.0、37.5、50.0 $\mu\text{g/L}$ 等 4 个不同浓度的 Pb 标准溶液,以及 5.0、10.0、15.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 等 4 个不同浓度的 As 标准溶液。分别对该系列标准溶液进行检测分析,以吸光度 y 对其浓度 $x(\mu\text{g/L})$ 作回归分析,得到标准曲线和相关系数,结果见表 4。

表 5 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定烟用水基胶中 Pb、As 含量的重复性试验

元素	含量(mg/kg)							RSD (%)
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	重复 6	平均值	
Pb	0.359	0.371	0.319	0.373	0.322	0.353	0.350	6.77
As	0.048 6	0.058 2	0.043 2	0.053 4	0.052 4	0.052 9	0.051 5	9.86

分别对水基胶样品进行低、中和高 3 种浓度加标回收测定,结果见表 6。从表 6 中看出, Pb 和 As 的回收率分别为 87.97%~92.35%、93.37%~108.92%,表明该方法 Pb 和 As 的回收率较好。

表 6 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定烟用水基胶中 Pb、As 含量的回收率分析

元素	原含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测定量 (mg/kg)	回收率 (%)
Pb	0.349	0.100	0.407	87.97
		0.500	0.795	89.13
		1.000	1.273	92.35
As	0.0512	0.020	0.067	93.37
		0.050	0.099	96.38
		0.100	0.160	108.92

注: $n=3$ 。

2.4 部分水基胶样品的检测

烟用水基胶是以水为分散介质的水溶性或乳液型胶黏

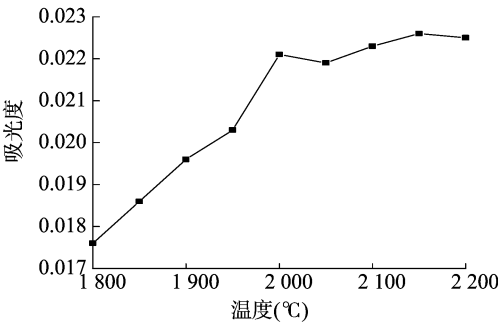


图4 原子化温度对 As 吸光度的影响

以试剂空白溶液进行 6 次平行测定,以其测定结果标准偏差的 3 倍所对应的含量为该元素的检出限。从表 4 中可知, Pb 和 As 的检测限分别为 0.075、0.037 mg/kg,而一般烟用水基胶中 Pb、As 含量的数量级都介于 $\mu\text{g/kg} \sim \text{mg/kg}$ 之间,因此,对于大多数烟用水基胶而言,该方法完全可以满足其中 Pb 和 As 的分析要求。

表 4 回归方程、相关系数、线性范围及检出限

元素	回归方程	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 (mg/kg)
Pb	$y=0.004\ 24x+0.001\ 52$	0.999 2	0~50	0.075
As	$y=0.002\ 84x+0.000\ 87$	0.999 5	0~20	0.037

2.3 重复性和回收率

分别称取烟用水基胶各 6 份,按照上述试验条件进行重复性测定 6 次,结果(表 5)表明, Pb 和 As 的 RSD 分别为 6.77%、9.86%,对于含量的数量级为 mg/kg~ $\mu\text{g/kg}$ 的样品而言,该方法的重复性良好。

剂,用于卷烟搭口、卷烟接嘴、滤棒中线及卷烟包装。按照分类原则,各取接装胶、包装胶、卷烟胶及中线胶样品,依据上述方法进行重金属 Pb 和 As 含量的测定。表 7 表明,样品中 Pb 含量远小于 5 mg/kg, As 含量远小于 1 mg/kg,符合标准 GB 9685—2008《高速卷烟胶》使用卫生要求。

表 7 部分水基胶样品中 Pb 和 As 含量的测定结果

样品名称	含量(mg/kg)					
	Pb			As		
	重复 1	重复 2	平均值	重复 1	重复 2	平均值
接装胶	0.369	0.374	0.372	0.062 9	0.068 6	0.065 8
包装胶	0.332	0.293	0.313	0.061 9	0.066 6	0.064 3
卷烟胶	0.167	0.185	0.176	0.080 5	0.088 9	0.084 7
中线胶	0.242	0.260	0.251	0.097 2	0.101 5	0.099 4

3 结论

建立了测定烟用水基胶中重金属 Pb 和 As 含量的微波消解-石墨炉原子吸收光谱方法。与传统检测方法相比,该方

黄金田,吕 富,吕林兰,等. 江苏省沿海中部地区青蛤重金属含量及食用安全性分析[J]. 江苏农业科学,2013,41(8):304-306.

江苏省沿海中部地区青蛤重金属含量及食用安全性分析

黄金田,吕 富,吕林兰,於叶兵,陈爱辉,郑 清,张 龙

(盐城工学院海洋技术系/江苏省滩涂底栖生物学重点实验室,江苏盐城 224051)

摘要:底栖贝类中富集的重金属会给消费者带来许多危害,为了评估江苏省沿海中部地区青蛤的食用安全性,分别于 2009 年 1 月、4 月、7 月、10 月对江苏省沿海中部地区的响水县陈港、射阳县黄沙港、东台市弶港 3 个地区滩涂养殖青蛤体内的镉、铅、汞、砷含量进行了检测。结果表明:3 个地区所产青蛤体内重金属含量均符合无公害水产品的质量标准;7 月、10 月在 3 个地区所采样品中的 4 种重金属含量均高于 1 月、4 月的;1 月青蛤体内镉、铅、汞、砷的含量在全年范围内最低,除砷外其他 3 种重金属含量均低于仪器检测的下限。将 4 次检测结果相加后比较发现,4 种毒物在 3 个地区青蛤体内的含量大小均表现为砷>铅>镉>汞;响水县陈港地区的样品中除汞含量低于射阳县黄沙港地区外,其他毒物含量均最高;东台市弶港地区所产青蛤除镉含量略高于射阳县黄沙港地区外,其他 3 种毒物的含量均最低;总体看来,重金属含量由高到低依次为响水县陈港地区>射阳县黄沙港地区>东台市弶港地区。

关键词:青蛤;重金属含量;食用安全性

中图分类号:S968.31 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2013)08-0304-03

盐城市地处江苏省沿海中部地区,有着广袤的滩涂和特有的辐射沙洲(总面积 4 570 km²,分别占江苏省、全国滩涂面积的 75%、14.3%),这里生长着闻名国内外的底栖贝类青蛤(*Cyclina sinensis*)。青蛤肉嫩味美,富含人体必需的氨基酸和微量元素^[1-4],而且含有多种药理活性物质,对提高机体免疫力具有重要作用^[5-6],是“药食同源”的佳品,因而长期以来备受国内外消费者的青睐,其市场需求十分旺盛。近年来由于临港工业的高速发展对海洋环境造成的影响,国内外市场对青蛤的食用安全性十分关注,特别是一些生物体非必需有

毒重金属镉、铅、汞、砷等的富集可对消费者的健康造成严重危害^[7-13]。为了评估盐城地区所产青蛤的食用安全性,笔者分别于 2009 年 1 月、4 月、7 月、10 月对江苏省沿海中部地区的响水县陈港、射阳县黄沙港和东台市弶港 3 个地区滩涂养殖的青蛤体内镉、铅、汞、砷的含量进行了检测。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 青蛤样品 检测所用青蛤分别于 2009 年 1 月、4 月、7 月、10 月采样自江苏省中部沿海的响水县陈港、射阳县黄沙港、东台市弶港近海滩涂的青蛤养殖区。要求青蛤的体型规格(青蛤壳宽)在 3 cm 以上,且每个样品量不小于 1 kg,用养殖区的海水洗净后置于冰盒中带回实验室。样品的采集、运输按照 GB 17378.3—2007《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》^[14]中的相关规定进行。

收稿日期:2013-01-28

基金项目:农业部东台青蛤良种场建设项目(编号:农计发[2010]11号)。

作者简介:黄金田(1957—),男,江苏宝应人,教授,主要从事水产养殖、苗种繁育和生物资源开发研究。E-mail:hjt@ycit.cn。

法重复性好、准确度高,适合于烟用水基胶中重金属 Pb 和 As 含量的定量分析。

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、铅[J]. 烟草科技,2006(12):29-34.
- [6] 熊 文,舒云波,张峻松,等. 电感耦合等离子体质谱法测定烟用水基胶中的重金属[J]. 安徽农学通报,2011,17(8):49,88.
- [7] 张灵辉,杨东亚,刘少民. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定烟

用胶黏剂中的铅含量[J]. 畜牧与饲料科学,2010,31(2):10-11.

- [8] 王 艳,姚孝元,范 黎,等. 8 种卷烟材料中铅的 GF-AAS 测定[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(27):2191-2193,2358.
- [9] 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.
- [10] 刘秀彩. 石墨炉原子吸收法测定烟用香精中的镉[J]. 烟草科技,2010(2):35-38.
- [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] 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(1):34-37.
- [14] 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.