

3 种方法捕集卷烟主流烟气中的砷^①

赵立红^② 刘亚丽 吴玉萍 逢涛 孔光辉

(云南省烟草农业科学研究院 云南省玉溪市高新开发区南祥路 14 号 653100)

摘 要 分别采用 10% 盐酸+ 5% 硝酸、10% 盐酸和剑桥滤片捕集主流烟气中的砷, 捕集后 10% 盐酸+ 5% 硝酸和 10% 盐酸用水浴沸腾加热 3 h, 剑桥滤片用 10% 盐酸+ 5% 硝酸超声浸提 1h, 处理后的样品用原子荧光光谱法检测砷, 3 种方法的平均回收率分别为 94. 3%、99. 8%、96. 3%, 3 种方法捕集主流烟气中砷的相对标准偏差在 6. 90%—9. 86% 之间, 同时发现硝酸浓度大于等于 8% 时, 对测定砷产生负效应, 其中采用 10% 盐酸+ 5% 硝酸对测定砷无负效应。

关键词 原子荧光光谱法; 捕集; 卷烟烟气; 砷
中图分类号: O657. 31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2011) 05-2615-05

1 引言

卷烟中的重金属元素是靠吸入燃烧的烟气进入人体的。卷烟燃烧时, 卷烟中的重金属元素可能作为烟气气溶胶的组成部分被吸入人体^[1]。因此, 卷烟烟气中的重金属含量也是吸烟与健康关注的一个方面。准确测定卷烟烟气中的重金属元素对保证烟草安全具有一定意义^[2, 3], 同时卷烟烟气的捕集是对烟气成分进行准确分析的关键^[4]。本文采用原子荧光光谱法测定卷烟主流烟气中的砷, 具有干扰少, 灵敏度高以及溶解捕集最为简便且成本低的优点。因此, 本文研究了用 10% 盐酸+ 5% 硝酸、10% 盐酸和剑桥滤片捕集主流烟气中的重金属元素, 然后用原子荧光光谱法测定砷的方法, 取得令人满意的结果。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 实验试剂

硝酸、盐酸均为优级纯; 硼氢化钾、氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸均为分析纯; 砷的标准储备液(1000μg/mL, 国家标准钢铁材料测试中心研究总院)。实验用水为去离子水。实验所用的玻璃仪器均需 20% 硝酸溶液浸泡 24h 以上, 洗净。

2.1.2 实验仪器

AFS-9800 原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司); 砷高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院); SM 450 常规分析用直线型吸烟机(美国 Cerulean 公司); 100mL 捕集瓶(见图 1, 天津

① 不同香型风格烤烟的特征致香物研究(08A04)

② 联系人, 手机: (0) 13094301989; E-mail: zhaolihong-xp@yahoo. com. cn

作者简介: 赵立红(1967—), 女, 云南省呈贡县人, 助理研究员, 主要从事烟草育种研究和分析测试工作。

收稿日期: 2010-11-17; 接受日期: 2010-12-01

进丰玻璃科技有限公司); XMT-DA 恒温水浴锅(余姚市亚星仪器仪表有限公司); KS-500D 超声波仪(上海科导超声仪器有限公司); MWS-3 微波消解炉(德国 Berghof 公司)。

2.2 试剂和标准溶液的配制

盐酸：硝酸= 10% ：5%(V/V): 移取 100. 0mL 浓盐酸和 50. 0mL 浓硝酸于装有适量水的 1000mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。

10% 盐酸(V/ V): 移取 100. 0mL 浓盐酸于装有适量水的 1000mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。

硼氢化钾溶液(20g/L): 2. 0g 硼氢化钾溶于 0. 5%(w/v) 的氢氧化钠溶液中, 用水定容至 100mL, 若有沉淀, 过滤后使用, 用时现配。

砷标准工作液: 储备液(1000μg/mL) 用 10% 的盐酸逐级稀释成 100ng/mL 的稀释液, 再分别取 0. 0、0. 5、1. 0、2. 0、3. 0、4. 0、5. 0mL 于 50mL 烧杯中, 加入 25mL 的 10% 盐酸溶液, 然后再加入 0. 5g 硫脲和 0. 5g 抗坏血酸溶解后, 用 10% 盐酸溶液定容于 50mL 容量瓶中, 摇匀, 绘制校准曲线, 与样品溶液同时放置 4h。

2.3 仪器工作参数

测定砷的仪器工作参数见表 1。

表 1 砷(As)的仪器工作参数

仪器条件		测量条件	
负高压(V)	300	读数时间(s)	12
总电流(m A)	60	延迟时间(s)	2
辅阴极电流(m A)	30	重复次数	1
载气流量(m L/ min)	300	测量方法	校准曲线
屏蔽气流量(m L/ min)	800	读数方式	峰面积
原子化器高度(mm)	8		

2.4 主流烟气吸收装置

连接参见图 1。

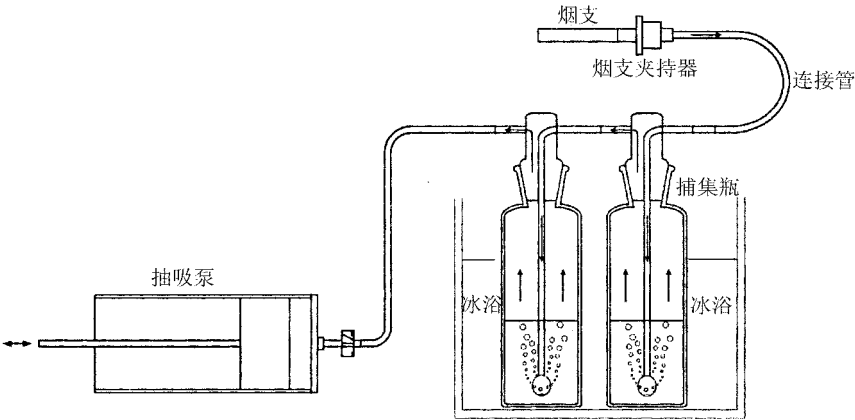


图 1 吸烟系统连接方式示意图

2.5 3 种方法对主流烟气的捕集

2.5.1 10% 盐酸+ 5% 硝酸 溶液和 10% 盐酸溶液作捕集液

按照 GB/T 5606.1 取样, 按照 GB/T 16447 规定的环境条件选取平衡后的卷烟, 按照图 1 安装主流烟气吸收装置, 直线型吸烟机上每孔道抽吸 20 支卷烟, 两个捕集瓶串联, 每个捕集瓶内加入

10% 盐酸+ 5% 硝酸溶液或 10% 盐酸溶液 30mL, 共 60mL 捕集液, 将装有捕集液的两个串联捕集瓶置于冰浴中, 冰浴的液面高于捕集液, 确定不漏气后, 并测试吸烟机抽吸容量满足标准 GB/T 19609 的要求, 对卷烟主流烟气进行捕集。

2. 5. 2 剑桥滤片捕集

按照 GB/T 5606. 1 取样, 按照 GB/T 16447 规定的环境条件选取平衡后的卷烟, 并测试吸烟机抽吸容量满足标准 GB/T 19609 的要求, 在直线型吸烟机上装有剑桥滤片, 每孔道捕集 5 支卷烟, 抽吸完毕, 将 4 张滤片合并为一个样品, 放在 150 mL 的锥形瓶中待处理。

2. 6 样品的处理

将 10% 盐酸+ 5% 硝酸溶液和 10% 盐酸溶液的捕集瓶放在恒温水浴锅中, 沸腾水浴 3h, 在煮沸过程中每 20min 摇一次捕集瓶, 煮沸结束后, 冷却至室温, 将两个捕集瓶的溶液分别转入 100mL 容量瓶中, 用少量去离子水清洗捕集瓶, 洗液全部转入容量瓶中, 溶解后定容并摇匀, 过滤, 移取待测液 25mL, 加入 0. 25g 硫脲和 0. 25g 抗坏血酸溶解后转移至 50mL 容量瓶中, 摇匀, 放置 4h 用原子荧光光谱法测试, 在 24h 内测试完毕, 同时做空白实验。

装有剑桥滤片的锥形瓶中加入 60mL 10% 盐酸+ 5% 硝酸溶液超声浸提 1h, 浸提后的滤片多次用水冲洗, 同时用玻棒按压滤片, 以保证全部砷提取完全, 洗液全部转入 100mL 容量瓶中, 用 10% 盐酸和 5% 硝酸溶液定容并摇匀, 移取 25mL 至 50mL 容量瓶中, 加入 0. 25g 硫脲和 0. 25g 抗坏血酸, 摇匀, 放置 4h 用原子荧光光谱法测试, 在 24h 内测试完毕, 同时做空白溶液。

3 结果与讨论

3. 1 硝酸对砷的影响和稳定性实验

在捕集溶液和浸提溶液中都用到硝酸, 但是硝酸对测定砷有负效应, 因此实验采用 10% 盐酸配制不同浓度(V/ V) 0%、1%、2%、4%、5%、8%、10% 的硝酸溶液测定砷标准 10μg/ L, 同时做砷标准在溶液中的稳定性实验, 测试结果见表 2。

表 2 硝酸浓度对测定砷(10μg/ L) 的影响和稳定性实验

盐酸(%)	硝酸(%)	放置时间				
		0. 5h	4h	4h 测定结果相对变化	24h	24h 测定结果相对变化
		(μg/ L)	(μg/ L)	(%)	(μg/ L)	(%)
10	0	10. 0	10. 1	0. 96	9. 2	- 7. 89
10	1	9. 4	9. 6	1. 54	10. 1	6. 84
10	2	10. 0	9. 9	- 0. 86	9. 5	- 5. 71
10	4	10. 2	10. 0	- 1. 59	9. 7	- 4. 26
10	5	10. 1	9. 9	- 1. 48	9. 8	- 2. 39
10	8	13. 4	3. 6	- 73. 32	3. 9	- 71. 01
10	10	13. 2	3. 2	- 75. 45	3. 1	- 76. 38

从表 2 中的数据表明, 加 0. 25g 硫脲和 0. 25g 抗坏血酸 0. 5、4、24h 后, 10% 盐酸内有 0—5% 的硝酸溶液并没有影响砷的测定, 相对变化的绝对值都小于 10%; 而 8% —10% 的硝酸溶液中加入硫脲和抗坏血酸 0. 5h 增加, 4h 后浓度出现明显降低, 24h 和 4h 砷没有出现明显变化。因此在 10% 盐酸溶液中含有 5% 的硝酸溶液并不影响砷的测定。

3. 2 样品前处理实验

主流烟气用酸溶液和滤片捕集后, 酸溶液选用 10% 盐酸+ 5% 硝酸捕集的样品作为前处理试验, 采用水浴加热 3h 和微波消解, 剑桥滤片采用 10% 盐酸+ 5% 硝酸超声浸提 1h 和微波消解, 处

理后的样品在原子荧光光度计检测, 其检测结果见表 3。

表 3 样品前处理对砷(As)的影响				(ng/支)
主流烟气捕集	10% 盐酸+ 5% 硝酸		剑桥滤片	
	水浴加热 3h	微波消解	10% 盐酸+ 5% 硝酸浸提 1h	微波消解
样品编号				
1	6.69	8.99	5.51	- 17.60
2	5.81	5.07	6.15	24.61
3	6.25	6.35	6.14	- 15.31
平均值	6.25	6.80	5.93	- 2.76
RSD(%)	7.09	29.36	6.15	858.54

从表 3 的数据表明, 10% 盐酸+ 5% 硝酸捕集的样品用水浴加热 3h 和微波消解, 微波消解后样品溶液减少, 而且稳定性不好, 相对标准偏差达到 29.36%, 水浴加热 3h 的相对标准偏差小于 10%, 稳定性较好; 剑桥滤片用微波消解后大部分样品未检出, 而用 10% 盐酸+ 5% 硝酸超声浸提稳定性较好。同时 10% 盐酸+ 5% 硝酸溶液捕集的样品水浴加热 3h 与剑桥滤片用 10% 盐酸+ 5% 硝酸超声浸提的砷平均值含量只相差 0.32ng/支, 这两种方法都能满足主流烟气砷的测定。

3.3 校准曲线及检出限

以荧光强度 A 对组分的质量浓度 C 为 0、0.2、0.6、1.5、10 $\mu\text{g/L}$ 求线性回归方程为 $C=60.996A+10.633$, 决定系数 $r^2(n=7)$ 为 0.9999。取 11 次样品空白溶液结果的 3 倍标准差得出仪器检出限为 0.018 $\mu\text{g/L}$ 。

3.4 方法稳定性实验

分别对 3 种方法进行 5 个平行样品主流烟气捕集的测定, 并计算测定结果之间的相对标准偏差, 结果见表 4。

表 4 主流烟气砷(As)的稳定性				(ng/支)
样品编号	10% 盐酸	10% 盐酸+ 5% 硝酸	剑桥滤片	
1	5.31	6.69	5.51	
2	5.60	5.81	6.34	
3	6.16	5.24	6.68	
4	6.62	6.25	6.15	
5	6.28	6.60	6.14	
平均值	5.99	6.12	6.16	
RSD(%)	8.85	9.86	6.90	
总平均值		6.09		
总 RSD(%)		8.07		

从表 4 的数据表明, 3 种方法捕集后对主流烟气平行测定的相对标准偏差都小于 10%, 3 种方法捕集主流烟气的砷含量基本吻合, 3 种方法所有数据的相对标准偏差小于 10%, 3 种方法具有较好的稳定性。

3.5 方法回收率实验

用 3 种方法捕集主流烟气中的砷, 同时进行加标回收实验, 加入砷标准含量分别为 2.0、4.0 $\mu\text{g/L}$, 测定结果见表 5。

从表 5 的结果表明, 用 10% 盐酸+ 5% 硝酸捕集主流烟气砷的平均回收率为 94.3%, 10% 盐酸捕集主流烟气砷的平均回收率为 99.8%, 剑桥滤片捕集主流烟气砷的平均回收率为 96.3%。

表 5 3 种方法捕集主流烟气砷(As) 的回收率

方法	背景值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
10% 盐酸+ 5% 硝酸捕集	3. 04	2. 0	4. 83	89. 5	94. 3
		4. 0	7. 00	99. 0	
10% 盐酸捕集	2. 95	2. 0	4. 90	97. 5	99. 8
		4. 0	7. 03	102. 0	
剑桥滤片捕集	2. 95	2. 0	4. 83	94. 0	96. 3
		4. 0	6. 89	98. 5	

4 结论

硝酸浓度大于等于 8% 时对测定砷产生负效应, 而方法中 10% 盐酸含有 5% 硝酸对测定砷没有影响, 因此采用 10% 盐酸+ 5% 硝酸、10% 盐酸和剑桥滤片捕集主流烟气中的砷, 捕集后 10% 盐酸+ 5% 硝酸和 10% 盐酸用水浴沸腾加热 3h, 剑桥滤片用 10% 盐酸+ 5% 硝酸超声浸提 1h, 处理后的样品用原子荧光光谱法检测砷, 3 种方法的平均回收率分别为 94. 3%、99. 8%、96. 3%, 3 种方法捕集主流烟气中砷的相对标准偏差在 6. 90%—9. 86% 之间, 3 种方法稳定性和重复性好, 精确性较高, 可操作性强, 易于推广。

参考文献

[1] 谢涛, 黄泳彤, 徐肠. 用 ICP-MS 法测定卷烟烟气中的重金属元素[J]. 烟草科技, 2003, 186(1): 27—29.
[2] 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.
[3] 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.
[4] 殷晓玲, 王亚明, 王岚等. 原子吸收光谱法测定卷烟烟气中重金属元素含量的研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(7): 3427—3428.

Three Methods for Trapping Arsenic in Cigarette Mainstream Smoke

ZHAO Li-Hong LIU Ya-Li WU Yu-Ping PANG Tao KONG Guang-Hui
(Yunnan Academy of Tobacco Agricultural Science, Yuxi, Yunnan 653100, P. R. China)

Abstract The methods for trapping arsenic in cigarette mainstream smoke were established by 10% hydrochloric acid+ 5% nitric acids, 10% hydrochloric acid and in the Cambridge filter leaf. 10% hydrochloric acid + 5% nitric acids and 10% hydrochloric acid were heated for 3h with the water bath ebullition after trapping, and 10% hydrochloric acid + 5% nitric acids for the Cambridge filter leaf was extracted for 1h by supersonic soaks. Then arsenic in the processing samples were detected by atomic fluorescence spectrometry, and the average recoveries for three methods were 94. 3%, 99. 8%, 96. 3%, respectively, while RSD of arsenic in cigarette mainstream smoke was in the range of 6. 90%—9. 86%, when the concentration of nitric acid was great than or equal to 8%, the determination of arsenic had negative effect, but 10% hydrochloric acid + 5% nitric acids did not have negative effect on detection of arsenic.

Key words Atomic Fluorescence Spectrometry; Trapping; Cigarette Smoke; Arsenic. <http://www.c>