

# 氢化物发生-原子荧光光谱法 检测烟草中痕量砷和铋

夏振远 雷丽萍 吴玉萍

(云南省烟草科学研究所 云南省玉溪市聂耳路 47 号 653100)

**摘 要** 用硝酸-高氯酸混合酸消解烟样, 氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定烟草中的砷、铋等重金属, 对前处理酸的用量、样品介质(盐酸)、预还原剂等进行了试验, 平行测定烤烟和杀青烟叶样品 11 次的相对标准偏差为 As: 1.62%—5.01%, Bi: 5.38%—10.13%; 方法的检出限为 As:  $0.079 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , Bi:  $0.381 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 检测的线性范围 As:  $0.0—60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , Bi:  $0—8.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 加标回收率为 As: 86.7%, Bi: 108.0%, 测定结果令人满意。

**关键词** 氢化物发生-原子荧光光谱法, 烟草, 砷, 铋。

中图分类号: O 657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)05-0992-05

## 1 引言

随着人们对健康问题的日益重视, 烟草行业中对烟草和烟草制品的重金属或有毒元素的检测也受到广泛的关注。在我国《食品卫生标准》和《药典》中对砷的含量进行了限量要求, 目前食品中砷和汞的测定方法国家卫生标准有银盐法、硼氢化物还原比色法、氢化物发生-原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法<sup>[1—3]</sup>等。而对于烟草中砷和铋的测定方法目前尚无行业相关标准方法, 为此, 我们采用硝酸、高氯酸混合酸消解试样, 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定烟草中的砷和铋; 且对仪器条件、酸度影响、预还原剂用量等进行了试验, 进行了方法的检出限、精密度和回收率试验, 建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定烟草中砷和铋的分析方法。方法具有灵敏度高, 且检出限低, 线性范围较宽; 操作简便, 准确的特点。

## 2 实验部分

### 2.1 试验材料

实验用水均为去离子水, 实验所用的玻璃仪器均需 20% 硝酸溶液浸泡 24h 以上, 洗净。

#### 2.1.1 试验试剂

硝酸、盐酸、高氯酸, 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、铋的标准储备液  $1000 \text{mg/L}$  (国家标准钢铁材料测试中心, 钢铁研究总院)。

#### 2.1.2 试验仪器

(1) AFS-9800 原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司), 高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

联系人, 电话: (0877) 2053237; E-mail: zyxia@yntsti.com

作者简介: 夏振远(1971—), 男, 内蒙古宁城县人, 副研究员, 主要从事烟草品质研究工作。

收稿日期: 2006-05-26; 接受日期: 2006-06-14

- (2) MW S-3<sup>+</sup> 微波消解炉(德国 Berghof 公司)
- (3) 中压消解罐(60mL 容量);

2 2 试验方法

2 2 1 试剂的配制

硼氢化钾溶液(1.4%): 称取 2.8g 硼氢化钾溶于 200mL 0.5% 的氢氧化钠溶液中, 若有沉淀, 过滤后使用, 用时现配;

硫脲-抗坏血酸混合溶液: 称取 10g 硫脲、10g 抗坏血酸定容于 100mL 水中, 现配现用。

2 2 2 标准溶液的配制

砷、铋标准溶液系列的配制见表 1。

| 表 1 标准溶液表        |    |      |       |       |       |       |       | ( $\mu\text{g/L}$ ) |
|------------------|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|
| 介质               | 元素 | 混标 1 | 混标 2  | 混标 3  | 混标 4  | 混标 5  | 混标 6  | 混标 7                |
| 10% HCl(V/V), 1% | As | 0.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 40.00 | 50.00 | 60.00               |
| 硫脲-抗坏血酸(w/w)     | Bi | 0.00 | 0.10  | 0.40  | 0.60  | 1.00  | 4.00  | 8.00                |

2 3 样品处理

称取 40g 烘干并粉碎过 40 目筛的烟草样品 1g(准确到 0.0001g)放于 150mL 三角烧瓶中, 加入 10mL 硝酸、2mL 高氯酸, 盖上弯颈小漏斗, 浸泡 8h 或放置过夜, 于电热板上加热消解至冒高氯酸烟(白烟), 取下稍冷, 用少许水冲洗瓶壁, 加盐酸 5mL 加热至沸, 取下冷却, 转入 50mL 容量瓶中, 加 5mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液, 用水稀释至刻度, 放置 30—40min, 供原子荧光光度计测定砷、铋, 同时做试剂空白。

2 4 仪器工作条件

As、Bi 的荧光强度受较多因素的影响, 如负高压、灯电流、原子化高度等, 本法仪器参数见表 2。

3 结果与讨论

3 1 酸用量、预还原剂用量的影响

按 2.3 实验方法, 改变盐酸、高氯酸、预还原剂用量, 结果表明: 2.5—15mL 盐酸用量(样品酸度), 1—3mL 高氯酸用量, 2.5—10mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液对 As、Bi 的荧光强度影响不大, 本文选用 10mL 硝酸-2mL 高氯酸处理样品, 样品介质为 10% 盐酸, 预还原剂用 5mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液。

3 2 样品酸度、硼氢化钾浓度、载流酸度的影响

样品酸度、硼氢化钾浓度和载流酸度, 选择三因素、七水平进行正交试验<sup>[4]</sup>, 试验数据(见表 3)进行直观分析,  $R$  显示还原剂硼氢化钾对砷、铋荧光强度影响最大。以  $k$  值作为最佳条件选择的依据, As 的样品酸度为 1.2mol/L, 硼氢化钾浓度 1.4%, 载流酸度 0mol/L; Bi 的样品酸度为 0mol/L, 硼氢化钾浓度 1%, 载流酸度 0.4mol/L。由于砷和铋是同时检测, 硼氢化钾对两个元素的检测影响最大, 但浓度在小于等于 1% 时, 火焰不稳定, 有时会熄火,  $R$  显示样品的酸度和载流酸度对铋的检测基本没有影响。综合考虑, 同时检测砷和铋时的最佳条件选择样品酸度为 1.2mol/L, 硼氢化钾浓度 1.4%, 载流酸度 0.2mol/L, 在此条件测定 GBW 07605 值与给定值相吻合。

| 表 2 仪器条件      |     |     |
|---------------|-----|-----|
| 元素            | As  | Bi  |
| 光电倍增管高压(V)    | 260 | 250 |
| 灯电流(mA)       | 50  | 46  |
| 原子化高度(mm)     | 8   | 8   |
| 屏蔽气流量(mL/min) | 900 |     |
| 载气流量(mL/min)  | 400 |     |

表 3 L<sub>49</sub> (7<sup>8</sup>) 正交试验表和结果

| 试验次数 | 载流 HCl<br>(mol/L) | KBH <sub>4</sub><br>(%) | 样品 HCl<br>(mol/L) | A s<br>(荧光强度) | Bi<br>(荧光强度) |
|------|-------------------|-------------------------|-------------------|---------------|--------------|
| 1    | 0                 | 0.5                     | 0                 | 149           | 37           |
| 2    | 0.2               | 0.5                     | 0.8               | 427           | 57           |
| 3    | 0.4               | 0.5                     | 1.2               | 449           | 58           |
| 4    | 0.6               | 0.5                     | 1.6               | 460           | 67           |
| 5    | 1.2               | 0.5                     | 2                 | 484           | 65           |
| 6    | 2                 | 0.5                     | 2.4               | 512           | 65           |
| 7    | 3                 | 0.5                     | 3                 | 518           | 67           |
| 8    | 0                 | 1                       | 0.8               | 1801          | 77           |
| 9    | 0.2               | 1                       | 1.2               | 1820          | 76           |
| 10   | 0.4               | 1                       | 1.6               | 1804          | 77           |
| 11   | 0.6               | 1                       | 2                 | 1799          | 74           |
| 12   | 1.2               | 1                       | 2.4               | 1841          | 75           |
| 13   | 2                 | 1                       | 3                 | 1845          | 77           |
| 14   | 3                 | 1                       | 0                 | 1079          | 80           |
| 15   | 0                 | 1.4                     | 1.2               | 2040          | 66           |
| 16   | 0.2               | 1.4                     | 1.6               | 2094          | 67           |
| 17   | 0.4               | 1.4                     | 2                 | 2087          | 65           |
| 18   | 0.6               | 1.4                     | 2.4               | 2082          | 65           |
| 19   | 1.2               | 1.4                     | 3                 | 2029          | 68           |
| 20   | 2                 | 1.4                     | 0                 | 1232          | 74           |
| 21   | 3                 | 1.4                     | 0.8               | 2093          | 67           |
| 22   | 0                 | 1.8                     | 1.6               | 2074          | 61           |
| 23   | 0.2               | 1.8                     | 2                 | 2138          | 59           |
| 24   | 0.4               | 1.8                     | 2.4               | 2105          | 57           |
| 25   | 0.6               | 1.8                     | 3                 | 2019          | 59           |
| 26   | 1.2               | 1.8                     | 0                 | 1247          | 68           |
| 27   | 2                 | 1.8                     | 0.8               | 2055          | 57           |
| 28   | 3                 | 1.8                     | 1.2               | 2016          | 58           |
| 29   | 0                 | 2                       | 2                 | 2129          | 56           |
| 30   | 0.2               | 2                       | 2.4               | 2140          | 56           |
| 31   | 0.4               | 2                       | 3                 | 2043          | 55           |
| 32   | 0.6               | 2                       | 0                 | 1129          | 59           |
| 33   | 1.2               | 2                       | 0.8               | 2032          | 53           |
| 34   | 2                 | 2                       | 1.2               | 2679          | 50           |
| 35   | 3                 | 2                       | 1.6               | 2007          | 53           |
| 36   | 0                 | 2.4                     | 2.4               | 1973          | 51           |
| 37   | 0.2               | 2.4                     | 3                 | 1892          | 50           |
| 38   | 0.4               | 2.4                     | 0                 | 1225          | 57           |
| 39   | 0.6               | 2.4                     | 0.8               | 1832          | 45           |
| 40   | 1.2               | 2.4                     | 1.2               | 1826          | 43           |
| 41   | 2                 | 2.4                     | 1.6               | 1871          | 48           |
| 42   | 3                 | 2.4                     | 2                 | 1892          | 46           |
| 43   | 0                 | 3                       | 3                 | 1703          | 40           |
| 44   | 0.2               | 3                       | 0                 | 1165          | 56           |
| 45   | 0.4               | 3                       | 0.8               | 1728          | 57           |
| 46   | 0.6               | 3                       | 1.2               | 1633          | 34           |
| 47   | 1.2               | 3                       | 1.6               | 1673          | 40           |
| 48   | 2                 | 3                       | 2                 | 1690          | 38           |
| 49   | 3                 | 3                       | 2.4               | 1643          | 34           |
| A s  | k1                | 1695.6                  | 428.6             | 1032.4        |              |
|      | k2                | 1667.9                  | 1712.8            | 1709.7        |              |
|      | k3                | 1634.4                  | 1950.8            | 1780.2        |              |
|      | k4                | 1564.9                  | 1950.4            | 1711.9        |              |
|      | k5                | 1590.3                  | 1709.0            | 1745.6        |              |
|      | k6                | 1383.7                  | 1787.3            | 1756.6        |              |
|      | k7                | 1606.9                  | 1605.0            | 1721.2        |              |
|      | R                 | 311.3                   | 1522.2            | 724.2         |              |
| Bi   | k1                | 55.41                   | 59.30             | 61.71         |              |
|      | k2                | 59.59                   | 75.82             | 59.03         |              |
|      | k3                | 60.86                   | 67.47             | 56.55         |              |
|      | k4                | 57.54                   | 59.20             | 58.97         |              |
|      | k5                | 58.77                   | 54.58             | 57.49         |              |
|      | k6                | 58.65                   | 48.69             | 57.63         |              |
|      | k7                | 57.11                   | 42.86             | 59.55         |              |
|      | R                 | 5.45                    | 32.96             | 5.16          |              |

3 3 检出限及线性试验

对试剂空白连续进行 11 次荧光强度的测定, 其标准偏差的 3 倍与校准曲线斜率倒数的积为仪器检出限。以荧光强度  $A$  对组分的质量浓度  $C$  ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 求线性回归方程, 结果见表 4。砷和铋的检出限分别是  $0.079\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.381\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 线性相关系数均大于 0.999。

表 4 检出限及线性关系

| 元素 | 检出限<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 回归方程                 | 线性范围<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 相关系数 $r$<br>( $n=7$ ) |
|----|--------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| As | 0.079                                      | $C=113.755A+159.301$ | 0.0—60.0                                    | 0.9993                |
| Bi | 0.381                                      | $C=231.983A+39.688$  | 0.0—8.0                                     | 0.9993                |

3 4 样品测定和方法精密度试验

检测了烤烟样和杀青烟样, 结果见表 5, 砷和铋在两种样品的检测相对标准偏差分别是 1.62% 和 5.38%、5.01% 和 10.13%, 其测定的精度是较高的。

表 5 样品检测结果和方法精密度

| 样品类型 | 元素 | 测定值<br>( $\text{mg}/\text{kg}$ )                                            | 平均值<br>( $\text{mg}/\text{kg}$ ) | 相对标准偏差<br>(%) |
|------|----|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| 烤烟样  | As | 2.44, 2.43, 2.36, 2.41, 2.50, 2.49, 2.46, 2.44, 2.43, 2.46, 2.49            | 2.45                             | 1.62          |
|      | Bi | 0.038, 0.041, 0.041, 0.039, 0.044, 0.042, 0.043, 0.039, 0.044, 0.044, 0.040 | 0.041                            | 5.38          |
| 杀青烟样 | As | 0.30, 0.31, 0.32, 0.33, 0.34, 0.34, 0.35, 0.34, 0.32, 0.35, 0.32            | 0.33                             | 5.01          |
|      | Bi | 0.050, 0.052, 0.061, 0.045, 0.052, 0.062, 0.059, 0.050, 0.055, 0.056, 0.062 | 0.055                            | 10.13         |

3 5 茶叶标准分析结果和准确度

用本方法对 GBW 07605 进行测定, 结果见表 6, 从表 6 可看出, 用本方法测定植物样(茶叶标样 GBW 07605)中 As、Bi 是可行的, 其测定值与标准值相吻合。

表 6 茶叶标准分析结果和准确度

| 茶叶标样<br>(GBW 07605) | 测定值<br>( $\text{mg}/\text{kg}$ ) | 相对标准偏差<br>(%) | 标准值<br>( $\text{mg}/\text{kg}$ ) |
|---------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|
| As                  | 0.290                            | 4.12          | $0.28\pm0.04$                    |
| Bi                  | 0.066                            | 8.21          | $0.063\pm0.008$                  |

3 6 回收实验

用标准加入法进行加标回收试验, 测得 As 和 Bi 的回收率在 86.7%—108.0% 之间(见表 7), 表明回收结果较好, 方法可行。

表 7 回收率实验结果

| 元素 | 背景值<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 加入量<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 测定值<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 回收率<br>(%) |
|----|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|------------|
| As | 55.4                                       | 20.0                                       | 72.8                                       | 86.7       |
| Bi | 0.60                                       | 1.0                                        | 1.74                                       | 108.0      |

4 结论

用氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定烟草中砷和铋的含量, 方法操作简单, 效率高, 结果准确。方法适合于测定烟草中的砷和铋的含量情况, 为烟草研究者的研究提供重要的科学依据。

参考文献

[1] 中国预防医学科学院标准处编 食品卫生国家标准汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997. 217.  
[2] 王纪阳, 罗红辉, 苏青云, 梁树章. 双道原子荧光光谱法同时测定农产品中的砷和汞[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 1108—1110.  
[3] 中华人民共和国国家标准 食品卫生检验方法理化部分 食品中总砷及无机砷的测定[S]. GB/T 5009.11-2003 北京: 中国标准出版社, 2003.  
[4] 白新桂编著 数据分析与试验优化设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 1986.

## Determination of As and Bi in Tobacco by The Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

XIA Zheng-Yuan LEI Li-Ping WU Yu-Ping

(Yunnan Tobacco Research Institute, Yuxi, Yunnan 653100, P. R. China)

**Abstract** The sample was digested by nitric acid-the high chloric acid admixture, and the arsenic, mercury in the tobacco were determined by hydrogen generation atom fluorescence spectrum method (HG-AFS). The experimental conditions such as amount of acids, reductant, medium, were optimized experimentally. The measurements were carried out with the tobacco leaves sample for 11 times. The relative standard deviations for As and Bi are 1.62%—5.01% and 5.38%—10.13%, the detection limits are  $0.079 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.381 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the detection ranges are  $0.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ — $60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ — $8.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  with the recoveries of 86.7% and 108.0%, respectively. The results are satisfactory.

**Key words** Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry, Tobacco, As, Bi

### 致本期及以往各期每篇论文的联系入 拟赠 2004 年 1- 6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1- 6 期已出版完毕, 共发表论文 349 篇, 涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话, 可以赠送你一套, 净重 2.2kg, 邮资自付(普通印刷品 11 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者请来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006 年 9 月 25 日

电话: (010)62452937, 电邮: gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn.

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095.