

微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定烟草中 27 种元素

胡清源^{1,2}, 李力³, 石杰⁴, 陈再根², 王芳², 王安¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031
2. 国家烟草质量监督检验中心, 河南 郑州 450001
3. 川渝中烟工业公司技术研发中心检测部, 四川 成都 610066
4. 郑州大学化学系, 河南 郑州 450052

摘要 在烟草中的有机和生物活性成分被鉴定出来之后, 分析和鉴别其中的无机元素就变得非常重要。采用电感耦合等离子体质谱法同时测定了烟叶中 Be, Na, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Th 和 U 共 27 种元素。样品的前处理采用硝酸和过氧化氢混合溶液。通过在线加入内标液的方法来校正由于基体效应和信号漂移对测量所造成的影响, 内标选用锆、铟和铋 3 种元素。方法的回收率为 93.64%~108.9%, 检出限为 $0.356\ 3\ \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ~ $1.725\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差 1.28%~9.18%。实验结果表明该方法能满足痕量分析的要求。

关键词 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS); 烟草; 微波消解

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)06-1210-04

引言

烟草中除含有 C, H, O 和 N 等构成烟株的最基本元素外, 还含有 K, Cu, Cr, Hg 和 Tl 等多种元素。这些元素除满足烟草的营养和生殖生长需要外, 对烟叶品质也有一定影响。例如 Cu 含有 Cu 氧化酶的成分, 对烟株生长期的减缓具有重要作用。K 的含量高低对烟叶的颜色、燃烧性和香味吃味等有很大影响。Pb, Cr, Cd, Ni 和 Hg 等重金属易在体内蓄积, 对人体毒害很大。在吸烟过程中, 这些元素可经呼吸道进入人体^[1]。因此, 准确测定这些元素的含量对于判断烟株养分的丰缺情况, 科学管理烟草种植以及鉴别和判断烟叶品质具有重要意义。

对于烟草中无机元素的分析, 通常采用的方法有原子吸收光谱 (atomic absorption spectrometry, AAS)^[2-8]、电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)^[9-13] 和紫外-可见分光光度法^[14-18] 等。ICP-AES 法光谱干扰严重, 分光光度法不适合多元素同时测定, AAS 法线性范围窄且每次只能测定一种元素, 而工作中经常需要同时检测多种元素。电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的一种分析测试技术。其通过独特的接口将 ICP 的高温电离特性与 MS 的灵敏、快速扫描优点相结合, 形成了一种新型的多元素和同位素分析方法。该方法可对质量数从 6~260 的元素进行同时检测, 浓

度线性动态范围达 7~8 个数量级, 可同时测定含量差别较大的各种元素, 因而很快成为元素分析的一个很重要工具。本实验采用微波消解前处理样品, 电感耦合等离子体质谱检测, 同时测定了烟叶中 Be, K, Cu 和 U 等 27 种元素。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS): 美国 Agilent 7500a 型; 微波消解系统: 美国 CEM 公司 Mars 5 型, 配备 HP-500 Plus 型消解罐; 电子天平: Mettler AE 163 型; Millipore Simplicity 型超纯水装置 (美国 Millipore 公司)。

HNO₃ (65%), H₂O₂ (30%) 均为优级纯 (德国 Merck 公司); 高纯氦气 (99.999%, 北京普莱克斯实用气体有限公司)。

ICP-MS 仪器的操作和数据采集参数见表 1。

1.2 标准溶液

安捷伦混合环境标液; Ti, Sr, Cs 和 Sn 和金单元素标准溶液 (国家标准物质研究中心); Hg 单元素标准溶液 (Merck 公司); 内标溶液 (安捷伦公司)。

Ti, Sr, Cs 和 Sn 为一组, 临用前配制成混标, Hg 单独为一组临用前用 Merck 公司 Hg 单元素标液稀释, 其余用安捷伦环境标液稀释。配置方法为, 精密量取一定体积的标准

收稿日期: 2005-12-19, 修订日期: 2006-04-06

基金项目: 烟草行业科研基金项目 (222004C130) 和河南省科技攻关项目 (0496430006) 资助

作者简介: 胡清源, 1965 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: huqy@ztri.com.cn

溶液，置于准确称重的空 50 mL 聚酯 PET 样品瓶中，加入约 50 mL 5 %硝酸，称重后摇匀，计算出所配制的各种标准溶液浓度。为减少记忆效应，Hg 标液配制时加入了 0.1 mL 金标准溶液(20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

Table 1 Instrumental operating conditions and data acquisition parameters

项目	工作条件
射频功率/ W	1 370
载气流速/ (L · min ⁻¹)	1. 23
等离子体气流速/ (L · min ⁻¹)	14. 9
辅助气流速/ (L · min ⁻¹)	0. 90
雾化室温度/ °C	2
蠕动泵采集样品时转速/ rps	0. 1
采样点数	3
积分时间	0. 3
重复次数	3

注：rps 指蠕动泵每秒钟的转数

1.3 样品前处理

将烟叶样品去梗后在 40 °C下烘干，然后粉碎并过 40 目筛。准确称取过筛后的样品 0.3 g，置微波消解炉的 PFA 内罐中，加入 6 mL 65 % HNO₃，2 mL 30 % H₂O₂ 的和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的金标准溶液 0.1 mL，按表 2 所设定的消解程序进行消解。加热结束后，待温度降至低于 60 °C后取出消解罐，在通风橱内将样品转移至预先称重的 50 mL 聚酯 PET 样品瓶中。然后用约 42 mL 水洗涤 PFA 内罐几次，洗液也转移

至样品瓶中，称重后摇匀。用同样的方法制备样品空白。

Table 2 Microwave digestion program of samples

消解步骤	升温时间/ min	设定温度/ °C	保温时间/ min
1	4	100	5
2	3	130	5
3	3	160	5
4	5	190	10

2 结果与讨论

2.1 测试结果

2.1.1 线性关系

这些元素测定后所绘制的标准曲线，线性关系良好，相关系数为 0.999 6~1.000。

2.1.2 方法精密度测试

按 1.3 节所述的方法处理样品，平行实验 7 份，计算其 RSD 值，结果在 1.28 %~9.18 %之间。

2.1.3 加标回收率试验

准确称取上述精密度测试用样品约 0.3 g，置微波消解炉内罐中，加入计算量的标准溶液，然后按 1.3 节所述方法进行实验。测试结果见表 3。

2.1.4 方法检出限(LOD)

按“1.3 节样品前处理”制备样品空白溶液进行测试，平行实验 11 次，根据(7)式计算各元素的检出限(结果见表 3)。

Table 3 Results for the limit of detection and recovery test by adding standard

元素	测量同位素	内标元素	原含量	加入量	检测浓度	回收率/ %	检出限
Be	9	⁷² Ge	37.07 ng · g ⁻¹	26.33 ng · g ⁻¹	68.40 ng · g ⁻¹	107.9	1.163 ng · L ⁻¹
Na	23	⁷² Ge	52.09 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	206.6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	246.6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	95.32	1.725 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Mg	24	⁷² Ge	1.394 mg · g ⁻¹	3.373 mg · g ⁻¹	4.647 mg · g ⁻¹	97.49	210.5 ng · L ⁻¹
K	39	⁷² Ge	16.08 mg · g ⁻¹	3.373 mg · g ⁻¹	18.79 mg · g ⁻¹	96.58	1.268 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Ti	47	⁷² Ge	16.71 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.25 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	28.30 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	94.46	288.3 ng · L ⁻¹
V	51	⁷² Ge	1.461 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.066 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.390 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	96.12	6.008 ng · L ⁻¹
Cr	53	⁷² Ge	2.300 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.066 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	4.200 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	95.54	120.6 ng · L ⁻¹
Mn	55	⁷² Ge	100.4 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	33.43 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	133.3 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	99.60	28.39 ng · L ⁻¹
Fe	57	⁷² Ge	1.089 mg · g ⁻¹	3.373 mg · g ⁻¹	4.255 mg · g ⁻¹	95.37	782.7 ng · L ⁻¹
Co	59	⁷² Ge	0.204 9 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.168 6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.373 1 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	99.89	49.53 ng · L ⁻¹
Ni	60	⁷² Ge	1.974 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.669 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.704 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	101.67	75.12 ng · L ⁻¹
Cu	63	⁷² Ge	6.966 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	6.642 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	12.79 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	93.99	46.18 ng · L ⁻¹
Zn	66	⁷² Ge	44.55 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	33.43 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	73.02 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	93.64	161.6 ng · L ⁻¹
As	75	⁷² Ge	0.378 3 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.166 6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.539 0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	98.92	31.03 ng · L ⁻¹
Se	82	⁷² Ge	0.183 7 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.166 6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.353 2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	100.80	107.1 ng · L ⁻¹
Sr	88	⁷² Ge	45.63 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	49.69 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	92.37 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	96.91	12.77 ng · L ⁻¹
Mo	98	⁷² Ge	0.192 4 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.168 6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.358 4 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	99.28	7.509 ng · L ⁻¹
Ag	107	¹¹⁵ In	7.260 ng · g ⁻¹	26.33 ng · g ⁻¹	33.75 ng · g ⁻¹	100.50	6.820 ng · L ⁻¹
Cd	111	¹¹⁵ In	1.770 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.669 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.334 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	96.95	9.774 ng · L ⁻¹
Sn	120	¹¹⁵ In	94.06 ng · g ⁻¹	65.82 ng · g ⁻¹	164.4 ng · g ⁻¹	102.80	122.9 ng · L ⁻¹
Cs	133	¹¹⁵ In	170.7 ng · g ⁻¹	130.1 ng · g ⁻¹	290.0 ng · g ⁻¹	96.41	0.397 9 ng · L ⁻¹
Ba	137	¹¹⁵ In	24.84 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	33.73 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	57.19 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	97.64	29.82 ng · L ⁻¹

续表 3

元素	测量同位素	内标元素	原含量	加入量	检测浓度	回收率/ %	检出限
Hg	202	²⁰⁹ Bi	0. 139 1 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 130 6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 274 0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	101. 60	78. 60 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
Tl	205	²⁰⁹ Bi	20. 70 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	26. 33 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	50. 89 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	108. 20	1. 871 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
Pb	208	²⁰⁹ Bi	2. 544 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1. 669 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	4. 225 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	100. 30	39. 02 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
Th	232	²⁰⁹ Bi	0. 303 5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 166 6 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0. 473 8 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	100. 80	0. 8133 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
U	238	²⁰⁹ Bi	21. 12 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	26. 33 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	51. 66 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	108. 9	0. 356 3 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

注: (1) As 的干扰方程 $(1. 000) \times (75c) - (3. 127) \times [(77c) - (0. 815) \times (82c)]$ (1)

(2) Mo 的干扰方程 $(1. 000) \times (98c) - (0. 146) \times (99c)$ (2)

(3) Cd 的干扰方程 $(1. 000) \times (111c) - (1. 073) \times [(108c) - (0. 712) \times (106c)]$ (3)

(4) In 的干扰方程 $(1. 000) \times (115c) - (0. 016) \times (118c)$ (4)

(5) Pb 的干扰方程 $(1. 000) \times (206c) + (1. 000) \times (207c) + (1. 000) \times (208c)$ (5)

(6) Sn 的干扰方程 $(1. 000) \times (120c) - (0. 01273) \times (125c)$ (6)

$\text{LOD} = 3 \times \sigma$ 标准曲线斜率 (7)

σ : 为样品空白 11 次测定计数(CPS)的标准偏差

2.2 问题讨论

为防止样品溶液中的悬浮固体堵塞雾化器, 本实验使用了耐高盐的 Babington 雾化器。通过在线加入内标来校正由于仪器漂移和基体效应所造成的测量信号波动。根据实验前的半定量分析结果, 本实验选取 Ge, In 和 Bi 3 种元素作为内标。As, Se, Hg, Zn, Cd, Cr 和 Ag 的积分时间分别为 1, 2, 2, 0. 5, 0. 5, 1 和 1 s。这是因为 As, Se, Hg, Zn 和 Cd 的电离能较高, ⁵³Cr 的同位素丰度较低且易受⁵³ClO⁺多原子离子干扰, Ag⁺的含量低, 因此我们采用了较长的积分时间。由于 ¹²⁰Sn 的同位素丰度较高(32. 58%), ¹²⁰Te 的丰度很低(0. 09%), 而且根据实验前的半定量分析结果, 作者发现烟草中 Te 含量很低, ¹²⁵Te 仅有 10. 000 35 CPS, 因而本实验选

用¹²⁰Sn 进行检测, 并用干扰方程(公式 6)进行校正。As, Mo, Cd, In 和 Pb 的检测采用美国环保署^[19]推荐的干扰方程(公式 1~5)进行校正。用以上设置和优化的调谐参数对消解后的烟叶样品进行检测, 发现 As, Se 和 Hg 等元素的相关系数、检测限、精密度等均能满足痕量分析的要求。

3 结 论

上述实验结果表明, 利用微波消解前处理样品, 电感耦合等离子体质谱检测, 能同时测定烟叶中上述 27 种元素, 而且这种方法精密度高, 操作简便, 分析速度快, 是一种较好的分析方法。本文的研究结果对实际生活有一定的指导意义。近年来也有一些关于烟草研究工作的报告, 例如文献[20]。

参 考 文 献

- [1] Michael J, Chang J D, Nathleen W C, et al. Spectrochimica Acta, Part B, 2003, 58: 1979.
- [2] ZHU Zhi-guo, WANG Gui-xian, CHANG Jing-hua(朱志国, 王桂贤, 程静华). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1999, 19 (2): 210.
- [3] WU Xue-lan(吴学兰). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 1991, (5): 25.
- [4] Schnider G, Krivan V. Inter. J. Environ. Anal. Chem., 1993, 53(2): 87.
- [5] PENG Rui-xing(彭瑞兴). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2004, 21(3): 606.
- [6] Wanger K A, McDaniel R, Self D. J. AOAC Inter., 2001, 84(6): 1934.
- [7] Torrence K M, McDaniel D A, Self M J, et al. Anal Bioanal Chem, 2002, 372: 723.
- [8] Wagner K A, McDaniel R, Self D. J. AOAC Int., 2001, 84(6): 1934.
- [9] CHEN Shi-zhong(陈世忠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 358.
- [10] HE Yur-ping, CUI Ya, WANG Shu-hua, et al(贺与平, 崔 娅, 王淑华, 等). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2001, 37(11): 510.
- [11] WU Yur-ping, LI Tian-fei, LI Qiong-zhen, et al(吴玉萍, 李天飞, 李琼珍, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2002, 19(4): 508.
- [12] WU Yur-ping, WANG Dong-dan, LI Qiong-zhen, et al(吴玉萍, 王东丹, 李琼珍, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(3): 315.
- [13] Jolanta B B, Urszula J, Wieslaw Z, et al. Spectrochimica Acta, Part B, 2004, 59: 585.
- [14] XIE Yue-qin, LIU Shao-min, HU Guo-rong, et al(谢跃勤, 刘少民, 扈国荣, 等). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 1999, (4): 29.
- [15] LIN Jian, LIN Xue-fei, GUO Xue-li, et al(林 坚, 林雪飞, 郭雪莉, 等). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 2003, (2): 29.

- [16] ZHENG Guo-xiang, GUO Zhong-xian, SHAO Yong, et al(郑国祥, 郭忠先, 邵 勇, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 1997, 16 (2) : 21.
- [17] FAN Shao-hua, ZHANG Yin-han, NI Qi-dao(范少华, 张银汉, 倪其道). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 1999, 35(2) : 79.
- [18] YE Cun-ling, FAN Jing, FENG Sur-ling, et al(叶存玲, 樊 静, 冯素玲, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2000, 28 (9) : 1155.
- [19] United States Environmental Protection Agency. Method 200. 8, Revision 5. 5: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Springfield, USA: National Technical Information Service, 1999.
- [20] XIA Bing-le, PENG Dun-geng, LI Min-li, et al(夏炳乐, 彭敦耕, 李敏莉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2) : 239.

Determination of 27 Elements in Tobacco by ICP-MS Using Microwave Digestion for Sample Preparation

HU Qing-yuan^{1,2}, LI Li³, SHI Jie⁴, CHEN Zai-gen², WANG Fang², WANG An¹

1. Anhui Institute of Optics and Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou 450001, China

3. Technical Research and Development Center, China Tobacco Chuanyu Industrial Corporation, Chengdu 610066, China

4. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

Abstract While the organic and biologically active components in tobacco smoke are well characterized, it is also important to know which inorganic elements are contained in tobacco. In the present paper, the determination of Be, Na, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Th and U in tobacco leaves was studied by inductively coupled plasma mass spectrometry. Samples were digested in a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide by closed-vessel microwave digestion. The instrumental operating conditions were optimized for the measurement of above 17 elements. Ge, In and Bi were used as internal standard elements to compensate matrix effect and signal drift. The precision of measurement ranges from 1.28 % to 9.18 % in terms of relative standard deviation. The recoveries for spiking tobacco samples and the limits of detection are in the range of 93.64 %~108.9 % and $0.356\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ~ $1.725\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The results of experiment show that the method can meet the requirements of trace analysis.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Tobacco; Microwave digestion

(Received Dec. 19, 2005; accepted Apr. 6, 2006)