

利用电感耦合等离子体质谱仪分析出口 烟草及烟草制品中6种金属元素

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文验证了禾信ICP-MS 1000对SN/T 4420-2016 《出口烟草及烟草制品中铅、砷、汞、镉、铬的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准方法的适用性。结果显示, 在标准规定的曲线浓度范围内线性关系优异, 加标回收率范围90.6%-117.5%, 精密度范围0.42%-6.06%, 方法检出限范围 $0.10\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $20\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 表明禾信电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 1000) 性能满足SN/T 4420-2016标准方法出口烟草及烟草制品中金属元素的标准测定要求。

关键词: 烟草;金属元素

烟草极易吸收并富集生长环境中的重金属, 在抽吸过程中, 烟草中的重金属以气溶胶、金属氧化物等形式极易被人体吸收, 1990年As、Cd、Cr、Pb、Ni、Se和Hg等已被列为烟草有害成分 (Zhang Y and Zhou H, 2017)。烟草及烟草制品中重金属元素含量的评估关系到烟草品质的监测、人们身体健康等。对于金属分析仪器, ICP-MS无疑是最佳选择, 不仅克服了AAS不能同时检测多种元素的局限及ICP-AES光谱干扰严重、不适宜测定As、Cd和Hg等元素的缺点, 还具有动态线性范围宽、灵敏度高、精密度高、检出限低、谱线简单、干扰少等优点, 适用于痕量元素分析, 是测定烟草制品中重金属含量的重要方法 (陈曦等, 2016)。

本文建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法, 依据SN/T 4420-2016《出口烟草及烟草制品中铅、砷、汞、镉、铬的测定 电感耦合等离子体质谱法》, 并增加Ni元素的测定, 选择常见且具有代表性的卷烟样品进行测试。通过测定检出限、精密度和准确度等指标评估验证, 证明ICP-MS 1000满足烟草制品中重金属元素检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

按照SN/T 4420-2016要求制备样品, 称取0.2g (精确至0.001g) 待测样品置于微波消解仪的消解罐中。加入5ml浓 HNO_3 (国药; GR), 加入Au标准中间溶液 (10ppm) 0.5ml,

摇匀，加盖密闭，移至微波消解仪内。参照表 1 的消解条件，消解程序完成后冷却至室温，将消化液移入 50ml 容量瓶中，用超纯水少量多次洗涤内罐，洗液合并于容量瓶中，用超纯水定容至刻度，摇匀备用。同时不加入样品，按样品消解方法进行空白试验。

1.2 消解条件

表 1 微波消解程序

程 序	温 度	时 间
1	120°C	9 min
2	150°C	11 min
3	165°C	18 min

1.3 仪器条件

表 2 仪器基本设定参数

仪器参数	碰撞模式 (He)
射频功率 (W)	1550
倍增器电压 (V)	1190 (正)、-1820 (负)
载气流速 (L·min ⁻¹)	1.00
碰撞气流速 (mL·min ⁻¹)	1.78
采样深度 (mm)	5.80
提取电压 (V)	-773

1.3 实验操作

1) 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热30 min。首先用1.0 µg/L调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%，然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，调谐元素信号分辨率在10%峰高所对应的峰宽0.75~0.8 amu之间。再开启He碰撞反应气，逐步增加He流量，保证仪器灵敏度在满足要求的条件下，尽量降低⁵⁶Fe、⁸⁰Kr元素的信号。

2) 标准物质信息与标准曲线

6种元素标准物质信息见表3。使用含2%硝酸基质溶液配制标准曲线。内标浓度为100.0 µg·L⁻¹。

表3 6种金属元素标准物质信息表

序号	元素	溶液浓度 (mg·L ⁻¹)	生产厂商
1	铬 Cr	100	AccuStandard
2	镍 Ni	100	AccuStandard
3	砷 As	1000	Aladdin
4	镉 Cd	1000	Aladdin
5	汞 Hg	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
6	铅 Pb	500	Aladdin

2 结果与讨论

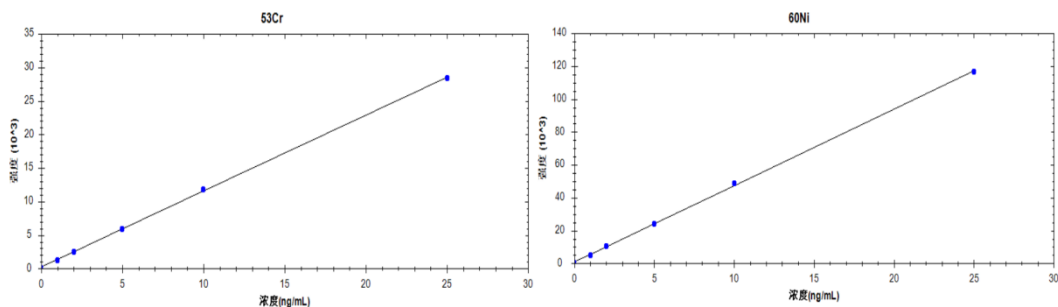
2.1 方法线性关系和检出限

使用 ICP-MS 1000 对 6 种金属元素的线性曲线进行测定分析, 结果见图 1。使用标准三通混合接头自动在线添加内标溶液, 测试 20 个空白溶液, 计算 20 个空白溶液的响应值和标准偏差, 以 3 倍标准偏差除以斜率作为仪器的检出限, 再根据称样量 (0.2g) 和定容体积 (50mL) 计算得出方法检出限。

结果显示, 6 种金属元素的线性相关系数 R^2 均大于 0.999, 方法检出限显著低于标准检出限, 完全满足 SN/T 4420-2016 《出口烟草及烟草制品中铅、砷、汞、镉、铬的测定 电感耦合等离子体质谱法》的测定要求。

表4 标准曲线相关参数及方法检出限

元素	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	实测检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	标准检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
⁵³ Cr	0、1、2、5、10、25	0.9998	20	80
⁶⁰ Ni	0、1、2、5、10、25	0.9998	3.7	-
⁷⁵ As	0、1、2、5、10、25	0.9998	4	70
¹¹⁴ Cd	0、1、2、5、10、25	0.9999	3	75
²⁰² Hg	0、0.08、0.2、0.4、1、2、5	0.9999	0.1	7.5
²⁰⁷ Pb	0、1、2、5、10、25	0.9998	4	15



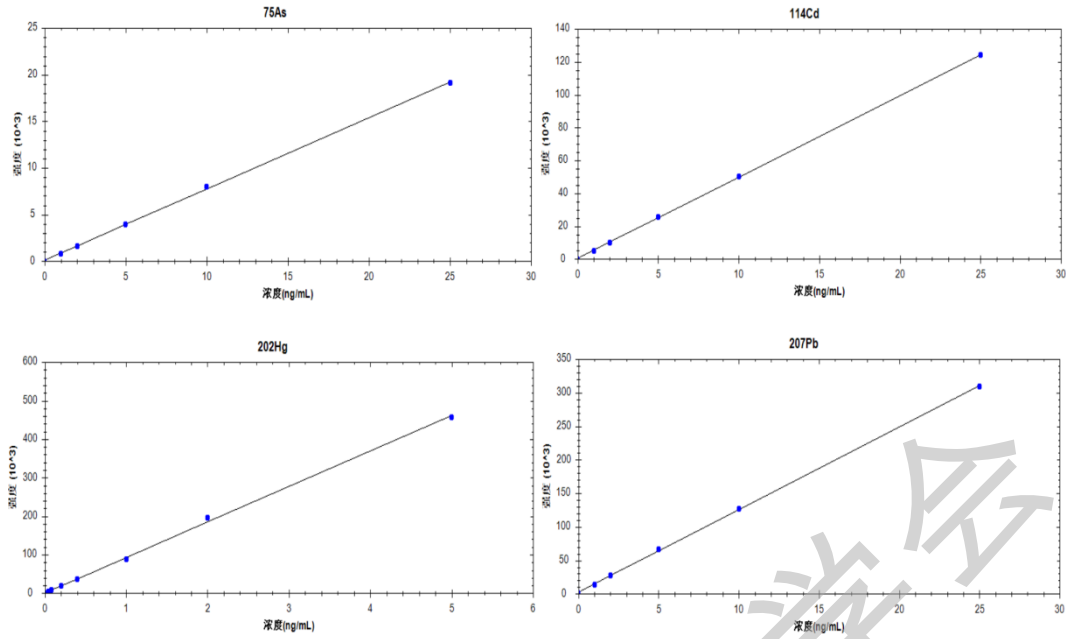


图1 6种金属元素标准曲线图

2.2 方法的精密度和准确度

本文采用实际卷烟样品的加标回收试验进行精密度和准确度评估。按照 SN/T 4420-2016 的方法进行加标，使用微波消解仪进行消解，各 6 个平行。对加标溶液进行分析测试，评估测试结果得到精密度与准确度，结果详见表 5~表 6。

1) 精密度

测试卷烟样品的基质加标溶液，计算其结果的相对标准偏差用于评估精密度。结果显示，卷烟样品的精密度 0.42%~6.06%，精密度结果均低于 10%，实验结果优异，说明仪器的稳定性好。

表5 卷烟样品中6种金属元素精密度结果（样品浓度： $\mu\text{g/L}$ ）

元素	样品	平行次数						平均值	SD	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
^{53}Cr	1	2.618	2.703	2.624	2.639	2.780	2.620	2.664	0.065	2.45
	2	3.073	3.035	3.134	3.060	3.228	3.228	3.126	0.085	2.73
	3	3.787	3.900	3.697	3.814	3.841	3.638	3.780	0.096	2.55
^{60}Ni	1	5.864	5.990	5.963	5.862	5.858	6.074	5.935	0.089	1.50
	2	7.802	7.952	7.887	7.827	7.924	7.937	7.888	0.061	0.78
	3	8.639	8.536	8.559	8.594	8.604	8.589	8.587	0.036	0.42
^{75}As	1	0.881	0.932	0.981	0.858	0.969	0.998	0.937	0.057	6.06

	2	1.172	1.191	1.158	1.253	1.249	1.194	1.203	0.040	3.30
	3	2.006	1.867	2.019	2.032	1.833	1.882	1.940	0.089	4.57
¹¹⁴ Cd	1	9.658	9.678	9.723	9.937	9.847	9.563	9.734	0.136	1.40
	2	9.360	9.405	9.480	9.420	9.299	9.238	9.367	0.088	0.94
	3	11.318	10.789	11.120	10.982	10.958	10.940	11.018	0.181	1.64
²⁰² Hg	1	0.120	0.125	0.121	0.131	0.124	0.126	0.125	0.004	3.16
	2	0.154	0.147	0.155	0.148	0.152	0.148	0.151	0.003	2.29
	3	0.211	0.209	0.208	0.212	0.210	0.207	0.210	0.002	0.89
²⁰⁷ Pb	1	4.620	4.595	4.539	4.495	4.479	4.404	4.522	0.080	1.76
	2	5.946	5.871	5.798	5.910	6.010	5.877	5.902	0.072	1.22
	3	7.380	7.021	6.972	6.997	7.100	7.036	7.084	0.151	2.13

2) 准确度

对卷烟样品的基质加标溶液进行分析测试，计算加标回收率用于评估准确度。结果显示，卷烟样品的加标回收率 90.6%-117.5%，回收率结果在 80%-120%之间，加标实验结果的准确度高，符合标准要求。

表6 卷烟样品中6种金属元素准确度结果

元素	原样浓度/	加标浓度/	加标后浓度/	回收率/(%)
⁵³ Cr	0.587	0.080	0.666	98.8
	0.637	0.16	0.782	90.6
	0.637	0.32	0.945	96.3
⁶⁰ Ni	1.40175	0.08	1.484	102.5
	1.7935	0.16	1.972	111.6
	1.7935	0.32	2.147	110.4
⁷⁵ As	0.161	0.070	0.234	104.3
	0.161	0.14	0.301	100.0
	0.161	0.28	0.485	115.7
¹¹⁴ Cd	2.355	0.075	2.434	104.7
	2.1655	0.15	2.342	117.5
	2.459	0.30	2.755	98.5
²⁰² Hg	0.024	0.0075	0.031	93.3
	0.024	0.015	0.038	92.0
	0.024	0.030	0.053	95.0
²⁰⁷ Pb	1.115	0.015	1.131	103.3
	1.115	0.31	1.476	116.3
	1.115	0.62	1.771	105.8

3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 1000), 依据 SN/T 4420-2016 标准方法的要求, 分析了卷烟样品中的 6 种金属元素。结果表明: 在给定的曲线浓度范围内, 6 种元素均具有优异的线性关系, 卷烟样品的加标回收率 90.6%-117.5%, 仪器测定的准确度高; 卷烟样品的精密度 0.42%-6.06%, 仪器稳定性好; 方法检出限的范围 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 仪器测定的方法检出限低。实验结果均符合标准测定要求, 表明禾信 ICP-MS 1000 仪器性能完全满足 SN/T 4420-2016 对出口烟草及烟草制品中金属元素测定的要求。

参考文献

- [1] SN/T 4420-2016 《出口烟草及烟草制品中铅、砷、汞、镉、铬的测定 电感耦合等离子体质谱法》
- [2] 陈曦,任婷,赵丽娇等.烟草制品及烟气中重金属检测方法的研究进展[J].分析测试学报,2016,35(03):359-366.
- [3] Zhang Y, Zhou H. Summary on Study of Heavy Metal Elements in Tobacco[J]. Tobacco Science and Technology, 2017, 50(4):31-36.