

# 快速测定彩色卷烟纸与接装纸中六价铬的 连续流动分析方法

许永, 杨光宇, 刘欣, 李晶, 王晋, 黄海涛\*

(云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231)

**摘要:** 通过对连续流动分析仪进样杯的改进, 设计了去除彩色卷烟纸和接装纸中色素的快速固相萃取方法, 该法无需转移样品, 大大简化了样品前处理过程, 具有操作简便、灵敏度高、检测速度快、检测自动化等优点。据此建立了测定彩色卷烟纸与接装纸中六价铬的连续流动分析法, 方法检出限为 0.85  $\mu\text{g/L}$ , 定量下限为 2.5  $\mu\text{g/L}$ ; 在 3 个加标水平下, 方法回收率为 88.5%~97.3%; 日内相对标准偏差和日间相对标准偏差均小于 4.0%。采用烟草行业标准方法对分析结果进行验证, 测定结果和标准方法无显著差异。所建立的方法可满足彩色卷烟纸和接装纸中六价铬快速测定的需求。

**关键词:** 连续流动分析仪; 进样杯; 改进; 快速固相萃取; 六价铬; 彩色卷烟纸和接装纸

**中图分类号:** O657.3; O614.611 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2018)12-1480-05

## Rapid Determination of Hexavalent Chromium in Colorful Cigarette Paper and Tipping Paper by Continuous Flow Analytical Method

XU Yong, YANG Guang-yu, LIU Xin, LI Jing, WANG Jin, HUANG Hai-tao\*

(Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

**Abstract:** A continuous flow analytical method with rapid solid phase extraction was developed for the determination of hexavalent chromium in colorful cigarette paper and tipping paper. The pigments in colorful cigarette paper and tipping paper were removed by a rapid solid phase extraction, which improved the sample cups for continuous flow analytical system. The developed method greatly simplified the sample pretreatment process with no need of sample transference, effectively overcoming the shortcomings of traditional methods, such as more pretreatment steps, cumbersome operation and low detection efficiency, etc. Furthermore, the method has the advantages of simple operation, high sensitivity, rapid detection, automation of detection, etc. The detection limit and the quantitation limit of the method was 0.85  $\mu\text{g/L}$  and 2.5  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The recoveries for hexavalent chromium at three spiked levels were in the range of 88.5% - 97.3%. The intra-day and inter-day relative standard deviations were below 4.0%. The results of this method were agreed with those of the Chinese tobacco standard method. The presented method could be successfully used in the rapid determination of hexavalent chromium in colorful cigarette paper and tipping paper.

**Key words:** continuous flow analytical system; sample cups; improvement; rapid solid phase extraction; hexavalent chromium; colorful cigarette paper and tipping paper

随着烟草科技的发展, 现代印刷技术在卷烟制造中得到广泛应用, 特别是在卷烟纸和接装纸方面。合理的色彩印刷能形成强烈的视觉反差, 吸引消费者, 增强品牌形象, 还具有一定的防伪作用。但在印刷过程中, 一些有害成分会被带入卷烟纸和接装纸中, 并可能在卷烟抽吸或与人口部的接触中进入人体, 从而对人体健康产生危害。因此控制彩色卷烟纸和接装纸中外源性污染物对于保障卷烟产品的安全性具有重要意义。

六价铬是彩色卷烟纸和接装纸中重要的外源性重金属污染物, 属吸入性极毒物, 皮肤接触可能致

敏;更可能造成遗传性基因缺陷和致癌,对环境也有持久危险性。六价铬的危害在国内外引起了广泛关注,欧盟对包装材料中六价铬的含量作出了明确限量,美国环保局(EPA)也将六价铬列为高度危险的毒性物质<sup>[1-3]</sup>。因此需要建立卷烟纸与接装纸中六价铬的快速测定方法,为烟草及烟草制品中有害成分的监管提供必要的技术支持。

目前六价铬的检测主要采用原子光谱法、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法、离子色谱法、化学发光法、分光光度法、连续流动分析法等<sup>[4-16]</sup>。其中,连续流动分析法具有自动化程度高、速度快、试剂用量和废液排放少等优点,在六价铬分析中得到了广泛应用。中国烟草总公司于2015年发布了采用连续流动分析法测定六价铬的企业标准(YQ/T 60-2015)<sup>[16]</sup>,样品用缓冲溶液萃取,萃取液经固相萃取柱净化后于流动分析仪中与显色剂1,5-二苯基碳酰二肼在线混合显色,并通过分光光度计进行检测。该方法在样品前处理过程中需数次转移样品,前处理步骤较多,操作繁琐,检测效率低,且转移过程中可能会因杂质的引入影响检测结果的可靠性。

针对企业标准方法的不足,本研究建立了一种固相萃取/连续流动分析法快速测定彩色卷烟纸和接装纸中六价铬的方法,通过改进进样杯,将称样、振荡、样品溶液过滤、固相萃取和进样均在进样杯中完成,无需转移样品,且所采用的固相萃取填料 HLB 稳定性较好,无需活化,使样品前处理过程大为简化,样品分析效率比烟草企业标准方法提高了数倍。此外,转移步骤的减少可有效防止样品前处理中人为误差的引入。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

AA3型连续流动分析仪,540 nm 滤光片(英国 Seal 公司);带固相萃取功能的样品杯(图1,本实验室设计,委托上海安谱科学仪器有限公司加工)。六价铬标准储备溶液(100 mg/L,中国计量科学研究院);磷酸二氢钾溶液(pH 8.0, 0.1 mol/L);硫酸-磷酸混合液(其中磷酸、硫酸、水的体积比为1:1:23);1,5-二苯基碳酰二肼溶液(准确称取0.4 g 1,5-二苯基碳酰二肼溶于200 mL 异丙醇中,加入1滴乙酸,用水定容至1000 mL);其余试剂均为优级纯;实验用水为二次蒸馏水,并经 Milli-Q Academic 超纯水仪处理(美国 Millipore 公司)。

### 1.2 测定方法

准确称取0.2 g 试样(精确至0.001 g)于25 mL 进样杯(图1a)中,将进样杯依次放于连续流动分析仪的进样盘上,放入40个样品,分别准确加入20 mL 磷酸氢二钾缓冲溶液,再依次插入带固相萃取填料的内套管(图1b),以防止振荡萃取过程中溶液溅出。将插好内套管(图1c)的样品盘放至振荡器上,按 YQ/T 60-2015 条件振荡萃取30 min 后,用力下压内套管(图1d),使萃取好的样品溶液通过固相萃取材料进入内套管中,再将样品盘放在连续流动分析仪的自动进样器上。由自动进样器的进样针直接从内套管中吸取固相萃取净化的样品后,按 YQ/T 60-2015 条件进行分析。六价铬检测的连续流动分析仪管路系统见图2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法的设计

为减少前处理过程中样品的转移,设计与流动分析仪自动进样器样品盘匹配的振荡器,可从自动进样器上取下样品盘,装满一盘样品后直接振荡萃取,萃取完毕后压下内套管以完成样品提取液的过滤和固相萃取,最后将整个样品盘放至自动进样器上进行分析。整个操作无需转移样品溶液,大大简化了前处理过程,使得分析效率与已有烟草企业标准方法相比可提高数倍。

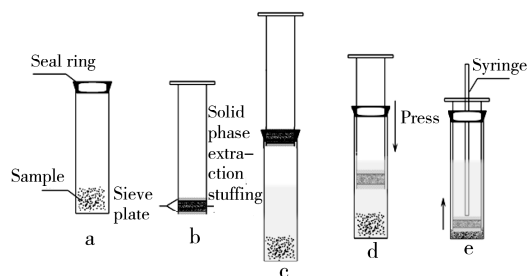


图1 改进的连续流动分析仪样品杯及处理过程  
Fig. 1 Improved continuous flow analyzer sample cup and process

另外,采用企业标准方法对彩色卷烟纸和接装纸中的六价铬进行测定时,用于净化样品溶液的固相萃取柱需先用 3 种溶液进行预处理,样品溶液过柱后还需淋洗固相萃取柱。本实验的固相萃取填料 HLB 稳定性较好,无需活化可直接进行样品溶液的萃取净化,简化了样品的固相萃取操作流程,提高了工作效率。

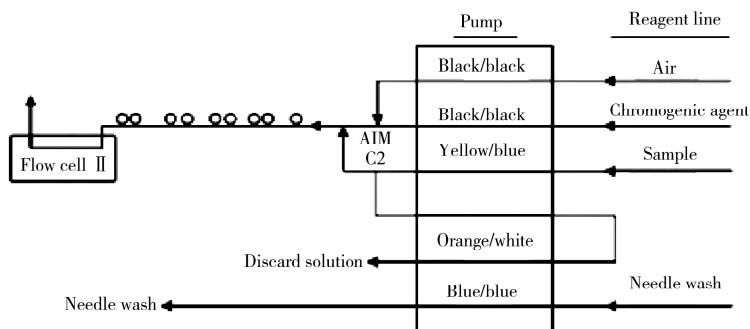


图 2 连续流动分析仪检测六价铬的管路系统

Fig. 2 Continuous flow analyzer piping system of hexavalent chromium detection

## 2.2 萃取条件的选择

六价铬在 pH 值大于 7.0 时通常以铬酸根的形式稳定存在。本实验参照 YQ/T 60 - 2015 条件,选择 pH 8.0 的磷酸氢二钾溶液作为萃取溶剂,振荡萃取时间为 30 min。

由于连续流动分析法样品取样量小,对样品的均匀性要求比常规方法高,进一步考察了样品粉碎粒径对测定结果的影响。取卷烟纸和接装纸样品,分别用碎纸机粉碎至 5.0、2.5、2.0、1.5、1.0、0.5 mm 进行分析。结果表明:在 0.5 ~ 5.0 mm 范围内,测定结果的精密度随样品粉碎粒径的减小而增加,当粒径低于 1.5 mm 时,样品测定结果的精密度趋于稳定,因此本研究选择样品的粉碎粒径为 1.0 mm。

## 2.3 固相萃取条件的选择

考虑到彩色卷烟纸和接装纸基质十分复杂,在样品萃取过程中会有色素溶出,干扰六价铬的测定。参考已有文献消除色素干扰的方法<sup>[17-18]</sup>,本实验对固相萃取材料的种类(活性炭、C<sub>18</sub>、HLB、聚酰胺)进行了考察。结果表明,HLB 具有很好的脱色效果,且过柱后六价铬基本无损失。此外,HLB 为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮单体按一定比例组成的大孔共聚物,对亲水性化合物和亲脂性有机化合物均有较好的保留,且可不经活化直接萃取,因此本研究选择 HLB 为固相萃取材料。样品萃取液经固相萃取净化后均变为无色,说明萃取液中的色素得到较完全的去除。

由于萃取溶液中溶出的色素仅在  $\mu\text{g}$  数量级,采用 30  $\mu\text{m}$  的 HLB 填料,用量为 0.5 g (萃取容量为 40 mg) 时即可完全除去萃取液中溶出的色素。因此实验选择每个内套管装填 0.5 g HLB 填料。

## 2.4 检出限与定量下限

配制系列质量浓度的六价铬标准工作溶液,按选定实验条件测定六价铬的峰高(A),并以峰高对质量浓度( $\rho$ )进行线性回归,得到六价铬的线性回归方程为  $A = 170\ 012.37\rho + 71.39$ ,相关系数  $r = 0.999\ 7$ 。采用逐级稀释样品的方法,根据 3 倍信噪比( $S/N = 3$ )确定方法的检出限为 0.85  $\mu\text{g/L}$ ,根据  $S/N = 10$  确定方法的定量下限为 2.5  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.5 回收率与相对标准偏差

取 3 种彩色卷烟纸和 3 种接装纸样品,同一天内在相同条件下平行测定 7 次,计算日内相对标准偏差(RSD)。另取上述 3 种彩色卷烟纸和 3 种接装纸样品,在相同条件下每隔 3 d 测定 1 次,共测定 7 次,计算日间 RSD。结果显示,6 种样品的日内 RSD 为 2.5% ~ 3.4%,日间 RSD 为 3.1% ~ 3.8%。方法的精密度良好,能满足卷烟纸和接装纸中六价铬的分析要求。

在实际卷烟纸样品中按低、中、高加标水平添加六价铬,进行方法的回收率实验(表 1)。结果表明,对于不同的彩色卷烟纸和接装纸样品,本方法的加标回收率为 88.5% ~ 97.3%,能够满足卷烟纸和接装纸中六价铬的检测需要。

表1 方法回收率的实验结果  
Table 1 Recovery results of the method

Sample	Original ( $\mu\text{g/g}$ )	Added ( $\mu\text{g/g}$ )	Found ( $\mu\text{g/g}$ )	Recovery (%)
Colorful cigarette paper 1(彩色卷烟纸1)	0.653	0.2, 0.5, 1.0	0.835, 1.137, 1.626	91.0, 96.8, 97.3
Colorful cigarette paper 2(彩色卷烟纸2)	0.472	0.2, 0.5, 1.0	0.656, 0.934, 1.439	92.0, 92.4, 96.7
Colorful cigarette paper 3(彩色卷烟纸3)	0.295	0.2, 0.5, 1.0	0.427, 0.762, 1.240	88.5, 93.4, 94.5
Tipping paper 1(接装纸1)	0.852	0.2, 0.5, 1.0	1.041, 1.326, 1.813	94.5, 94.8, 96.1
Tipping paper 2(接装纸2)	0.544	0.2, 0.5, 1.0	0.730, 1.013, 1.494	93.0, 93.8, 95.0
Tipping paper 3(接装纸3)	0.714	0.2, 0.5, 1.0	0.901, 1.190, 1.671	93.5, 95.2, 95.7

## 2.6 与其它方法的比较

选取彩色卷烟纸和接装纸样品,分别按本方法和烟草企业标准 YQ/T 60-2015 法进行六价格的测定(表2),并对两组数据进行  $t$ -检验,得到  $t$  为 0.436,根据自由度  $= n - 1 = 9$ ,查  $t$  值表,得到  $t(9)_{0.05} = 2.262$ 。由于实际计算的  $t$  值(0.436)  $< t(9)_{0.05}$  (2.262),说明两种方法的测定值无显著差异。由表2可知,所检测的卷烟纸和接装纸中六价格含量均较低。

表2 本方法与 YQ/T 60-2015 方法检测结果的对比  
Table 2 Comparison for the determination results of the method with YQ/T 60-2015

Sample	Determination result ( $\mu\text{g/g}$ )	
	YQ/T 60-2015	The method in this paper
Colorful cigarette paper 1(彩色卷烟纸1)	0.674	0.682
Colorful cigarette paper 2(彩色卷烟纸2)	0.491	0.488
Colorful cigarette paper 3(彩色卷烟纸3)	0.282	0.269
Colorful cigarette paper 4(彩色卷烟纸4)	0.634	0.621
Colorful cigarette paper 5(彩色卷烟纸5)	0.339	0.330
Tipping paper 1(接装纸1)	0.846	0.852
Tipping paper 2(接装纸2)	0.563	0.569
Tipping paper 3(接装纸3)	0.722	0.717
Tipping paper 4(接装纸4)	0.417	0.423
Tipping paper 5(接装纸5)	0.773	0.769

## 3 结论

针对中国烟草总公司企业标准(YQ/T 60-2015)用连续流动分析法测定六价格时前处理步骤较多、操作繁琐、检测效率低等不足,本研究对连续流动分析进样杯进行了改进,并设计了快速固相萃取脱除色素的样品前处理方法。改进方法中,整个操作流程无需转移样品,简化了样品前处理过程,具有操作简便、灵敏度高、检测速度快、自动化等优点,可满足卷烟纸和接装纸中六价格快速测定的需求,为彩色卷烟纸和接装纸在卷烟产品中的安全使用提供了技术保障。

### 参考文献:

- [1] Xu J L, Wang B, Xu S Z, Yang J W, Mo L B. *Mod. Food Sci. Technol.* (许洁玲,王勃,许思昭,杨静文,莫玲宾. 现代食品科技), **2009**, 25(9): 1083-1087.
- [2] Xue M G, Wang S F, Huang C X. *CIESC J.* (薛美贵,王双飞,黄崇杏. 化工学报), **2010**, 61(12): 3258-3265.
- [3] Huang C X, Wang Z W, Wang S F, Xue M G. *Packag. Eng.* (黄崇杏,王志伟,王双飞,薛美贵. 包装工程), **2008**, 29(9): 204-206.
- [4] GB 7467-1987. Water Quality Determination of Chromium I, 5-Diphenylcarbohydrazide Spectrophotometric Method. National Standards of the People's Republic of China(水质六价格的测定 二苯碳酰二肼分光光度法. 中华人民共和国国家标准).
- [5] GB 22807-2008. Leather and Fur Chemical Tests Determination of Chromium VI Content. National Standards of the People's Republic of China(皮革和毛皮中六价格含量的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [6] ISO 23913-2006. Water Quality Determination of Chromium(VI) Method Using Flow Analysis(FIA and CFA) and Spectrometric Detection.
- [7] Prachi P, Ajai K P, Vinay K G. *J. Anal. Chem.*, **2010**, 65(6): 582-587.
- [8] Yang Q, Cao X. *Sci. Technol. Innov. Herald*(杨倩,曹珣. 科技创新导报), **2010**, 14: 131-132.
- [9] Huang L, Chen R Q, Yang M. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (黄丽,陈润秋,杨敏. 中国卫生检验杂志), **2004**, 14(6): 680-681.

- [10] McSheehy S, Nash M. *Environ. Chem.* (Shona McSheehy, Martin Nash. 环境化学), **2009**, 28(4): 618 – 620.
- [11] Zhu M, Lin S M, Yao Q, Xu Z G, Zhu Y. *J. Zhejiang Univ. : Sci. Ed.* (朱敏, 林少美, 姚琪, 徐子刚, 朱岩. 浙江大学学报: 理学版), **2007**, 34(3): 326 – 329.
- [12] Yang Z Y, Guo D H, Yang K C, Ge L P. *J. Chin. Mass Spectrom.* (杨振宇, 郭德华, 杨克成, 葛黎萍. 质谱学报), **2008**, 29(2): 92 – 96.
- [13] Lu C Q. *J. Instrum. Anal.* (禄春强. 分析测试学报), **2016**, 35(12): 1639 – 1642.
- [14] SN/T 2210 – 2008. Determination of Hexavalent Chromium in Health Foods IC – ICP – MS Method(SN/T 2210 – 2008. 保健食品中六价铬的测定 离子色谱 – 电感耦合等离子体质谱法).
- [15] YC/T 316 – 2009. Determination of Arsenic, Lead, Cadmium, Chromium, Nickel, Mercury in Tipping Paper and Tipping Base Paper for Cigarette Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(YC/T 316 – 2009. 烟用接装纸和烟用接装纸原纸中砷、铅、镉、铬、镍、汞的测定 电感耦合等离子体质谱法).
- [16] YQ/T 60 – 2015. Determination of Hexavalent Chromium in Tipping Paper Continuous Flow Method(YQ/T 60 – 2015. 烟用接装纸中六价铬的测定 连续流动法).
- [17] Niu Z Y, Ye X W, Wang Y J, Wang Y, Jiao L Z, Wang J T. *Chin. Leather*(牛增元, 叶曦雯, 王英杰, 王岩, 矫丽珍, 王境堂. 中国皮革), **2006**, 35(11): 35 – 38.
- [18] Zhang J L, Wang Q J, Tang K Y. *Chin. Leather*(张见立, 王全杰, 汤克勇. 中国皮革), **2007**, 36(11): 43 – 45.

.....  
(上接第 1479 页)

- [9] Shereema R M, Sankar V, Raghu K G, Rao T P, Shankar S S. *Electrochim. Acta*, **2015**, 182: 588 – 595.
- [10] Zuo J, Jiang T, Zhao X J, Xiong X H, Xiao S J, Zhu Z Q. *J. Nanomater.*, **2015**, 239(3): 385 – 391.
- [11] Yuan M, Zhong R B, Gao H Y, Li W R, Yun X L, Liu J R, Zhao X M, Zhao G F, Zhang F. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 355: 1136 – 1144.
- [12] Dubey P, Tripathi K M, Mishra R, Bhati A, Singh A, Sonkar S K. *RSC Adv.*, **2015**, 5(106): 87528 – 87534.
- [13] Mehta V N, Jha S, Basu H, Singhal R K, Kailasa S K. *Sens. Actuator B*, **2015**, 213: 434 – 443.
- [14] Gurung M, Adhikari B B, Alam S, Kawakita H, Ohto K, Inoue K. *Chem. Eng. J.*, **2013**, 228: 405 – 414.
- [15] Li L B, Yu B, You T Y. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 74: 263 – 269.
- [16] Mosconi D, Mazzier D, Silvestrini S, Privitera A, Marega C, Franco L, Moretto A. *ACS Nano.*, **2015**, 9(4): 4156 – 4164.
- [17] Zheng M, Xie Z G, Qu D, Li D, Du P, Jing X B, Sun Z C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(24): 13242 – 13247.