

高效液相色谱法测定烟用接装纸中的六价铬

周 峰¹, 汤晓东², 葛萍花¹, 唐国方¹, 范宇洪¹, 施 宏²

(1. 江苏大亚新型包装材料有限公司, 江苏 丹阳 212300;

2. 浙江中烟工业有限公司, 浙江 杭州 310024)

摘要: 建立了一种测定烟用接装纸中六价铬的高效液相色谱法。方法以磷酸盐缓冲液萃取试样中的六价铬, 加入二苯卡巴肼与六价铬进行显色配合反应, 生成紫红色配合物, 过滤后滤液经液相色谱柱分离, 二极管阵列检测器分析测定。方法检出限为 0.020 mg/kg, 定量限为 0.067 mg/kg, 回收率为 84.0%~99.8%, 方法准确度和精密度均满足烟用接装纸的检测要求。

关键词: 高效液相色谱法; 烟用接装纸; 六价铬

中图分类号: O657.2

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2018)03-0183-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.03.010

Determination of Chromium(VI) in Cigarette Tipping Paper by High Performance Liquid Chromatography

ZHOU Feng¹, TANG Xiao-dong², GE Ping-hua¹, TANG Guo-fang¹, FAN Yu-hong¹, SHI Hong²

(1. Dareglobal Packaging Material Co., LTD., Danyang 212300, Jiangsu China;

2. China Tobacco Zhejiang Industrial Co., LTD., Hangzhou 310024, China)

Abstract: A method for the determination of chromium VI in the cigarette tipping paper by high performance liquid chromatography (HPLC) was developed. Cr (VI) was extracted using a phosphate buffer. After filtration, chromium VI reacted with diphenylcarbazide to form a purple complex, and the chromium VI content was detected with a diode array detector. The limit of detection (LOD) of Cr(VI) was 0.020 mg/kg, the quantitation limit was 0.067 mg/kg. The recovery was ranged from 84.0% to 99.8%. Results indicated that the accuracy and precision met the requirements of the determination of Cr(VI) content in cigarette tipping paper.

Key words: HPLC; tipping paper; chromium(VI)

自然界中铬主要以三价和六价的形式存在。一般认为,三价铬(Cr^{3+})是人类所需的微量元素,六价铬(Cr^{6+})易通过细胞膜的阴离子通道迅速进入细胞内最终还原为 Cr^{3+} ,但在还原过程中产生许多中产物,对呼吸道、消化道产生刺激作用,是强烈的致癌诱发因子^[1]。烟用接装纸作为卷烟滤嘴包装材料,在实际生产过程中所使用的颜料可能会含有六价铬。吸烟者长期口腔直接接触,可能会进入人体,对身体健康产生影响。

目前,国内六价铬检测方法主要有分光光度法^[2-3]、连续流动分析法^[4-5]、离子色谱与电感耦合等离子体质谱联用法(IC-ICP-MS)、高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)联用法^[6-8]等。分光光度法和连续流动分析法操作简便,成本低,但其容易受样品基体干扰,造成检测结果不准确。离子色谱或高效液相色谱与电感耦合等离子体联用具有高分离能力和高灵敏度的优势,但仪器价格昂贵。高效液相色谱法结合二极管阵列检测器

收稿日期:2018-08-01; 修订日期:2018-09-17.

作者简介:周峰(1989-),男,本科,主要从事烟草包装及其原材料理化指标分析检测,E-mail:zhoufeng1989@yeah.net.

满足了高分辨和高灵敏度的要求,可以大大减少检测设备的投入成本及提高检测效率,已经成功应用于食品、纺织品和皮革等领域六价铬的检测^[9-11],目前尚未有文献报道采用高效液相色谱法测定烟用接装纸中六价铬。本方法建立了一种高效液相色谱二极阵列检测器测定烟用接装纸中的六价铬的方法,方法快速、准确。

1 试验部分

1.1 主要仪器、试剂与材料

设备:Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国Agilent公司),配备二极阵列检测器;恒温水浴振荡器(金坛市精达仪器制造有限公司);Talboys 涡旋振荡器;万分之一电子天平(上海海康电子仪器厂)。

主要试剂与材料:六价铬标准溶液(坛墨质检);磷酸氢二钾三水合物(分析纯,玛雅试剂);二苯卡巴肼(分析纯,玛雅试剂);甲醇和丙酮(色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司);85%磷酸水溶液(ACS级试剂;北京百灵威科技有限公司);水为超纯水。

1#~10#烟用接装纸样品均由江苏大亚新型包装材料有限公司生产提供,其中:河北中烟接装纸(钻石硬红),样品编号1;日本烟草黄色接装纸,样品编号2;奥伦托薄荷绿烫金水松纸,样品编号3;江西中烟68 mm金圣(硬滕王阁)接装纸,样品编号4;好利时平安红底烫金水松纸(QS),样品编号5;ORIS SS 潘通1785U水松纸,样品编号6;古巴哈斑点黄单金线水松纸,样品编号7;米兰诺印刷水松纸,样品编号8;贵州中烟黄果树(长征)接装纸(7.7专用),样品编号9;四川中烟娇子(时代阳光)接装纸,样品编号10。

二苯卡巴肼溶液:因二苯卡巴肼微溶于水,溶于乙醇、丙酮,不溶于乙醚,所以使用丙酮进行溶解。而加入冰醋酸是为了提供一个弱酸性环境,在弱酸性条件下二苯卡巴肼相对稳定。准确称取1.00 g二苯卡巴肼于100 mL容量瓶中,丙酮定容,并加入50 μ L冰醋酸酸化,保存于棕色玻璃瓶中。

磷酸盐缓冲液:准确称取22.80 g三水合磷酸氢二钾于1 000 mL容量瓶中,用超纯水定容,浓度为0.1 mol/L,用磷酸调节pH值为7.5~8.0后用氮气脱气。

流动相^[10]:10.0 mmol/L磷酸水溶液,准确称取1.15 g 85%磷酸于1 000 mL容量瓶中,用超纯水

定容至刻度,pH 1.60。

磷酸水溶液:85%磷酸与超纯水体积比为1:1。

1.2 仪器工作条件

ZORBAX SB-C18 色谱柱(4.6 $\times$ 150 mm, 5 μ m);柱温:30 $^{\circ}$ C;流速:1.0 mL/min;检测波长:540 nm;流动相:A为10.0 mmol/L磷酸水溶液,B为甲醇。采用等度洗脱,A:B=70:30;进样量:20.0 μ L。

1.3 标准曲线制作

配制系列质量浓度(0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 μ g/mL)的六价铬标准溶液,按照本试验方法对其进行衍生处理。将衍生物色谱峰面积对六价铬浓度作图,得到标准工作曲线。

1.4 样品制备

将烟用接装纸试样剪成约0.5 cm $\times$ 0.5 cm的碎片,混合均匀,置于干净的密封袋中备用,每个试样不少于10.0 g。

吸取50 mL磷酸盐缓冲液至250 mL锥形瓶中,向锥形瓶中通入氮气5 min(50 $\pm$ 10 mL/min),通气管插至液面以下,排出氧气。移去通气管,准确称取2.0 g试样于锥形瓶中,盖上盖子。在恒温水浴振荡器上以200 r/min的转速震荡30 min,静置后准确移取10.0 mL萃取液于100 mL容量瓶中,加入0.25 mL磷酸水溶液和1.0 mL二苯卡巴肼溶液,加水定容,摇匀,静置15 min。移取1.0 mL上清液过0.45 μ m滤膜,待测。

1.5 检测

高效液相色谱仪流动相使用前进行超声脱气处理,按照仪器操作说明规定启动仪器,按照1.2编辑仪器工作参数,开启放空阀,赶走管路内的气泡。关闭放空阀,仪器在流动相下稳定30 min后开始检测。

按照选定的仪器工作条件测定衍生后的标准工作溶液,绘制标准工作曲线。线性相关系数大于或等于0.999时,可进行样品溶液的测定,同时每批次样品测定前进行样品空白试验,若相关系数无法达到要求或者空白值较高,需及时排查原因并解决。每个样品平行测定两次,两次平行测定结果的相对平均偏差不大于10%。每20次样品测定后应加入一个中等浓度的标准工作溶液,观测测得值与原值的偏差及前后两次出峰时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 pH值的影响

萃取液的pH值应在7.5~8.0之间。在碱性环

境下,Cr³⁺易被氧化成Cr⁶⁺;在酸性条件下,Cr⁶⁺易被还原为Cr³⁺.因此,在配合显色阶段,加入磷酸水溶液,Cr⁶⁺与二苯卡巴肼反应,生成紫红色配合物.该配合物最大吸收波长为540 nm,如图1所示.目标物的保留时间为4.26 min,如图2所示.

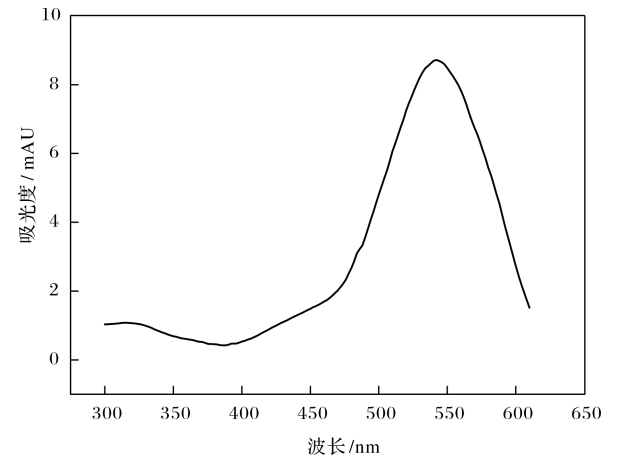


图 1 六价铬络合物光谱图
Fig. 1 Spectrum of Cr⁶⁺ complex

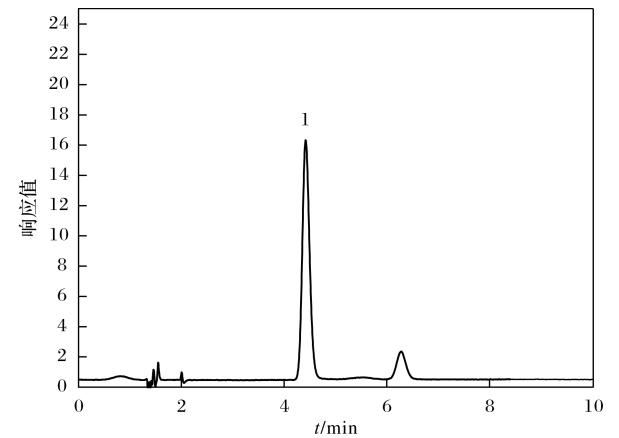


图 2 六价铬络合物色谱图
Fig. 2 Chromatogram of Cr⁶⁺ complex
(1) 目标化合物

试验考察了添加不同浓度的磷酸水溶液对于测定结果的影响.取空白接装纸样品,加入已知浓度的六价铬标准溶液,按1.4进行前处理,分别准确移取10.0 mL萃取液于100 mL不同的容量瓶中,添加不同浓度的磷酸水溶液和1.0 mL二苯卡巴肼溶液显色配合.结果如图3所示.

由图3可以看出,随着溶液中磷酸浓度的增加,峰面积逐渐增大.当磷酸体积分数为0.11%(加入磷酸水溶液体积为0.25 mL)时,结果基本趋于稳

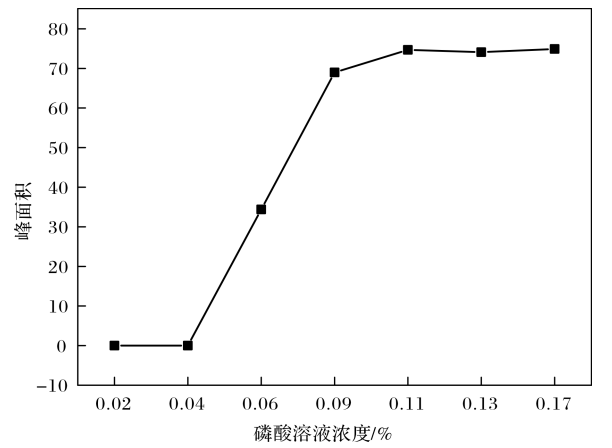


图 3 磷酸溶液浓度对测定结果的影响
Fig. 3 Effect of different phosphoric acid solution concentration on measurement results

定,且色谱峰峰形良好.因此,本试验选择磷酸水溶液的添加体积为0.25 mL.

2.2 不同试验温度对结果的影响

试验考察了不同衍生温度对于检测结果的影响,同一样品在不同温度下进行衍生,结果如图4所示.由图4可知,衍生温度的变化对检测结果影响不大.故本文选取常温进行衍生反应.

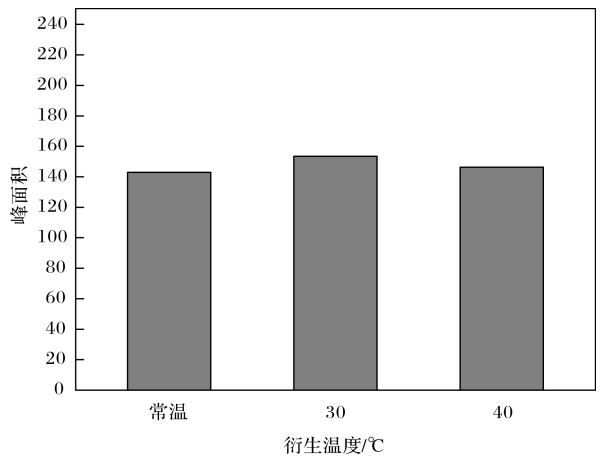


图 4 不同衍生温度对结果的影响
Fig. 4 Comparison of different temperatures

2.3 标准曲线和检出限

以目标化合物峰面积与Cr⁶⁺浓度进行线性回归,得到Cr⁶⁺的工作曲线.取最低浓度标准工作溶液,11次平行测定,计算标准偏差.以3倍标准偏差为检出限,10倍标准偏差为定量限.结果如表1所列.

2.4 方法的稳定性和重现性

为考察方法的稳定性和重现性,将接装纸样品

表 1 Cr⁶⁺的线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, LOD and LQD for Cr⁶⁺

化合物	线性范围/(mg/kg)	线性方程	相关系数(<i>r</i> ²)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Cr ⁶⁺	0.25~12.5	<i>Y</i> =35.02 <i>X</i> -0.95	0.999 9	0.020	0.067

进行萃取,按本试验方法进行衍生,并相隔 1 h 重复进样检测(*n*=6). 结果显示,衍生物色谱峰响应在 6 h 内没有明显变化(*C.V*=0.024),表明该衍生化合物在一定的时间内具有较好的稳定性和重现性.

2.5 方法回收率和精密度

准确称取 2.0 g 烟用接装纸样品于锥形瓶中,在高、中、低 3 个浓度水平进行加标回收率试验,平行测定 6 次,结果取平均值,如表 2 所列. 回收率为

84.0%~99.8%,相对标准偏差为 1.95%~3.75%,可见本方法具有良好的精密度和准确度.

2.6 样品测定

采用本方法对实际接装纸样品进行检测,检测结果如表 3 所列,典型的样品色谱图如图 5 所示. 目前烟草行业 Cr⁶⁺指标限量要求为 0.5 mg/kg,本试验方法定量限远远低于限量要求,能够满足实际样品检测需要.

表 2 Cr⁶⁺加标回收率

Table 2 Recoveries of standard addition for Cr⁶⁺

化合物	背景	加标量/(mg/kg)	回收量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/(%, <i>n</i> =6)
Cr ⁶⁺	0	0.25	0.21	84.0	2.86
		2.50	2.18	87.2	3.75
		10.00	9.98	99.8	1.95

表 3 实际样品测试结果

Table 3 Analytical results of samples / (mg/kg)

序号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
结果	N.D	2.91	1.02	N.D	0.34	1.60	1.17	2.44	N.D	N.D

对 4 个未检出样品(1#、4#、9#、10#)采用连续流动法进行测定. 其中 1#、10#两个样品有检出,结果为 0.34、0.47 mg/kg. 结果表明,连续流动法存在一定的干扰情况,待测目标物的试验结果可能偏高,而通过色谱柱分离的高效液相色谱法可以消除部分干扰物质的影响,使检测更加准确.

3 结论

建立了采用高效液相色谱二极管阵列检测器测定烟用接装纸中六价铬的检测方法,方法检出限为 0.020 mg/kg,定量限为 0.067 mg/kg,回收率为 84.0%~99.8%,方法准确度和精密度均满足烟用接装纸的检测要求,适用于烟用接装纸定量检测.

参考文献:

[1] 武红叶,曾明. 六价铬致癌机制的研究进展[J]. 癌变、畸变、突变,2006, 6: 491-493. [WU Hong-ye,

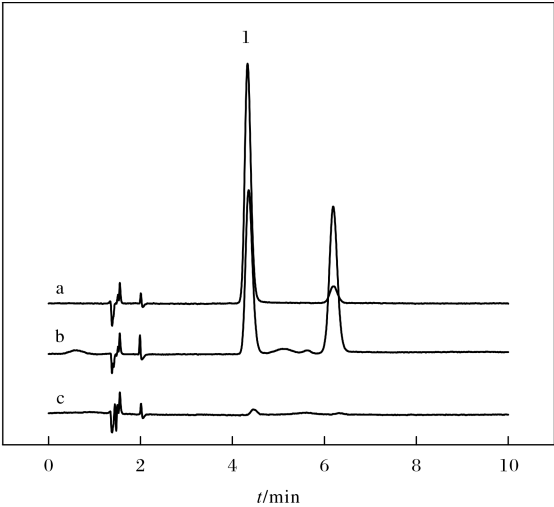


图 5 色谱图

Fig. 5 Chromatograms

(a) 标品色谱图, (b) 加标样品色谱图, (c) 样品色谱图, (1) Cr⁶⁺配合物

- ZENG Ming. Advances in carcinogenesis mechanism of hexavalent chromium research [J]. Carcinogenesis, Teratogenesis and Mutagenesis, 2006,6:491-493.]
- [2] 李玉洁, 焦玉娟. 分光光度法测定土壤中六价铬[J].宁夏农林科技, 2013, 54(1):49-50.[LI Yu-jie, JIAO Yu-juan. Determination of hexavalent chromium in the soil by the spectrophotometric method [J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2013, 54(1):49-50.]
- [3] 杨静, 程健琳, 杨胜园, 等. 快速协同浊点萃取-分光光度法测定水中六价铬[J].中国卫生检验杂志, 2016(22):3217-3220.[YANG Jing, CHEN Jian-lin, YANG Sheng-yuan, et al. Determination of Cr(VI) in water with rapidly synergistic cloud point extraction-spectrophotom [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016(22):3217-3220.]
- [4] 王洪波, 赵乐, 郭军伟, 等. 固相萃取净化-连续流动法测定纸质品中 Cr(VI) [J].包装工程, 2016(1):107-110.[WANG Hong-bo, ZHAO Le, GUO Jun-wei, et al. Determination of Cr(VI) residues in paper-made packaging by continuous flow method after solid phase extraction cleanup [J]. Packaging Engineering, 2016(1):107-110.]
- [5] 葛成岩.连续流动注射法测定地表水中六价铬的研究[J].化工管理, 2014(6):92-92.[GE Cheng-yan. Determination of hexavalent chromium in surface water by continuous flow injection [J]. Chemical Enterprise Management, 2014(6):92-92.]
- [6] 古君平, 施文庄, 刘殷, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同时测定烟用接装纸中三价铬与六价铬的含量[J].理化检验(化学分册), 2017, 53(1):17-21.[GU Jun-ping, SHI Wen-zhuang, LIU Yin, et al. Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in cigarette tipping paper by HPLC-ICP-MS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part A: Physical Testing), 2017, 53(1):17-21.]
- [7] 黄达亮. 烟用接装纸中六价铬的测定[J].化学设计通讯, 2016, 42(4):67-67, 72-72.[HUANG Da-liang. Determination of chromium(VI) in tipping paper [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2016, 42(4):67-67, 72-72.]
- [8] 洪锦清, 陈明, 李敬, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法检测玩具中六价铬[J].检验检疫学刊, 2013(5):7-9.[HONG Jin-qing, CHEN Min, LI Jing, et al. Determination of chromium(VI) in toys using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2013(5):7-9.]
- [9] 罗东辉, 罗海英, 吴文海, 等. 高效液相色谱法测定明胶中的六价铬[J].现代食品科技, 2012, 28(8):1091-1093.[LUO Dong-hui, LUO Hai-ying, WU Wen-hai, et al. Determination of chromium(VI) in the gelatin by high performance liquid chromatography [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(8):1091-1093.]
- [10] 茅文良, 汪磊, 张克和, 等. HPLC 法测定纺织品中可萃取六价铬[J].印染, 2011, 37(14):37-39.[MAO Wen-liang, WANG Lei, ZHANG Ke-he, et al. Determination of extractable hexavalent chromium in textiles by HPLC [J]. Dyeing and Finishing, 2011, 37(14):37-39.]
- [11] 沈兵, 王练, 奚奇辉, 等. 高效液相色谱法测定皮革中的六价铬[J].中国皮革, 2008, 37(11):39-41.[SHEN Bing, WANG Lian, XI Qi-hui, et al. Determination of chromium(VI) in leather by high performance liquid chromatography [J]. China Leather, 2008, 37(11):39-41.]