

固相萃取净化-连续流动法测定纸质品中Cr(VI)

王洪波¹, 赵乐¹, 郭军伟¹, 朱先约², 殷延齐³, 谢玉龙², 刘惠民¹

(1. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450001; 2. 甘肃烟草工业有限责任公司技术研发中心, 兰州 730050; 3. 江苏中烟工业有限责任公司徐州卷烟厂, 徐州 221000)

摘要: **目的** 建立一种固相萃取净化-连续流动法测定纸质品中六价铬残留量的方法。 **方法** 针对样品中的六价铬, 用pH为8.0的磷酸二氢钾缓冲溶液振荡萃取30 min, 经聚酰胺SPE柱净化, 然后用连续流动分析仪进行了六价铬的测定。 **结果** 文中方法的检出限为0.044 mg/kg, 回收率在84.0%~99.0%之间, 相对标准偏差小于8.60%。 **结论** 建立的方法具有操作简便、快速、灵敏度高等优点, 适用于纸质品中六价铬残留量的快速测定。

关键词: 六价铬; 固相萃取净化; 纸质品; 连续流动法

中图分类号: TB484.1; TB206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)01-0107-04

Determination of Cr(VI) Residues in Paper-made Packaging by Continuous Flow Method after Solid Phase Extraction Cleanup

WANG Hong-bo¹, ZHAO Le¹, GUO Jun-wei¹, ZHU Xian-yue², YIN Yan-qi³,
XIE Yu-long², LIU Hui-min¹

(1. Zhengzhou Tobacco Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;

2. Technic R & D Center of Gansu Tobacco Industry Co., Ltd., Lanzhou 730050, China;

3. Xuzhou Cigarette Factory China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Xuzhou 221000, China)

ABSTRACT: The aim of this study was to develop a method for the determination of Cr(VI) residues in paper-made packaging by continuous flow method after solid phase extraction cleanup. Cr(VI) was extracted from the sample by oscillation using the solution of potassium hydrogen phosphate (pH=8.0), cleaned up by solid phase extraction of polyamide, and then determined by continuous flow method. The detection limit of Cr(VI) in the method was 0.044 mg/kg, the recovery was in the range of 84.0%~99.0%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 8.60%. The real sample analysis showed that this simple, fast and accurate method could be used for the determination of the residues of Cr(VI) in paper-made packaging samples.

KEY WORDS: Cr(VI); solid phase extraction cleanup; paper-made packaging; continuous flow method

近年来,纸质品被广泛应用于食品包装领域,已处于食品包装材料的主导地位。由于纸质包装材料中一些化学物质与食品接触时会不同程度地迁移到食品中,因此控制食品纸质包装材料中外源性污染物对保障食品安全具有重要意义^[1-3]。六价铬是纸质包装材料中重要外源性重金属污染物,可致癌,对环境

有持久危险性,其有2个主要来源,一是造纸用的植物纤维在生长过程中从自然界吸收而来,二是再生纸、印刷油墨及碳酸钙填料等残留。该金属材料会对人们的健康带来危害,因此世界各国越来越密切关注六价铬的危害。欧盟包装和包装废物指令明确对六价铬进行限制^[4],而美国环保局(EPA)将其确定为17

收稿日期: 2015-05-07

作者简介: 王洪波(1975—),男,河南孟津人,中国烟草总公司郑州烟草研究院高级工程师,主要研究方向为烟草化学成分分析和烟用材料安全性。

种高度危险的毒性物质之一^[5]。各国都采取措施,更加严格控制水、电子电气、皮革制品、包装印刷品中六价铬的残留量。

目前六价铬的检测主要采用分光光度法^[6-7]、流动注射法或流动分析法^[6-10]、离子色谱法、化学发光法、原子光谱法和液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法(HPLC-ICP-MS联用技术)^[13-17]等。其中分光光度法操作简便、成本低,被水质检测、食品安全、皮革制造等行业广泛采用^[6-17]。流动注射法和流动分析法是自动化的分光光度法逐步代替手工操作的分光光度法,如水质中六价铬测定采用ISO标准方法^[8]。但是应用流动注射法和流动分析法,常常需要进行样品净化处理,以消除样品基质中有色物质的干扰^[11-12]。由于纸质品基质十分复杂,给六价铬的分光光度法测定带来很大困难。文中建立一种固相萃取净化-连续流动法快速测定纸质品中六价铬的残留量方法,为纸质品产品质量安全提供技术保障。

1 实验

1.1 材料与仪器

仪器:连续流动分析仪,AA3型,540 nm滤光片,英国Seal公司;分光光度计,HP 8453,美国Agilent公司;PA固相萃取柱(500 mg/6 mL),上海安谱科学仪器有限公司;活性炭固相萃取柱(500 mg/6 mL),上海安谱科学仪器有限公司。

试剂:Cr⁶⁺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)、硫酸和磷酸混合液(体积比为1:1:23);1,5-二苯碳酰二肼显色剂(配制方法:称取0.4 g 1,5-二苯碳酰二肼溶解于200 mL异丙醇中,加入1滴乙酸,然后用水定容至1000 mL容量瓶中,用水定容。);异丙醇;所用试剂均为分析纯,试验用水为蒸馏水。

1.2 方法

准确称取1.0 g试样(精确至0.001 g),置于100 mL具塞三角瓶中,准确加入50 mL磷酸氢二钾溶液(pH=8.0),振荡萃取30 min,经定性滤纸过滤。滤液经微膜过滤或固相SPE柱净化处理后,以水为参比溶液,用分光光度计测定样品萃取溶液背景吸收值。移取6 mL样品萃取溶液于预处理的SPE小柱中,待样品完全流出后,再加入3 mL磷酸氢二钾溶液淋洗1次,流出液和淋洗液收集于10 mL容量瓶中,用磷酸氢二钾溶

液定容至刻度,摇匀,得到样品制备溶液,然后用图1所示的连续流动分析仪管路进行六价铬的测定。

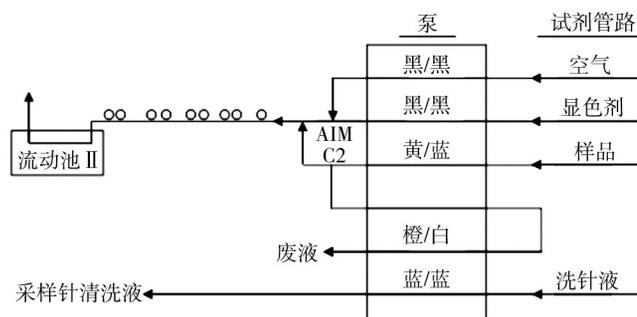


图1 六价铬检测的连续流动分析仪管路系统

Fig.1 A continuous flow analytical system for the determination of Cr(VI)

2 结果与讨论

2.1 萃取溶液的选择

通常情况下,六价铬在pH值大于7.0的环境下以铬酸根的形式稳定存在。试验考察了不同pH值萃取溶液对样品背景吸收值的影响,结果见图2。

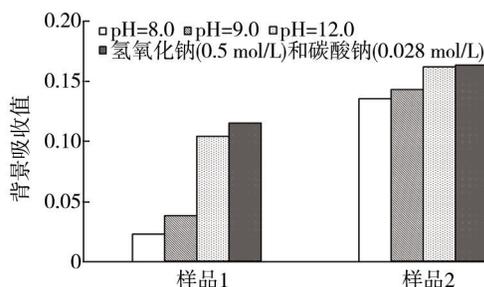


图2 萃取溶液对样品背景吸收的影响

Fig.2 Effect of extraction solution on sample background absorption

从图2可以看出,随着萃取溶液pH值的增加,样品溶液的背景吸收值不断增加。由于连续流动法不能扣除样品的背景吸收,所以萃取溶液的pH值影响六价铬的连续流动法测定。结合相关标准分析方法^[6-8],实验选择pH=8.0的磷酸氢二钾溶液作为萃取溶剂。

2.2 样品净化

由于样品溶液的背景吸收值影响测定结果,方法考察了不同净化方法的净化效果,结果见图3,图3中样品1,3,4的背景吸收值放大100倍。

从图3可以看出,通过0.45 μm厚的水相微膜、0.22 μm厚的水相微膜、活性炭SPE柱和聚酰胺SPE

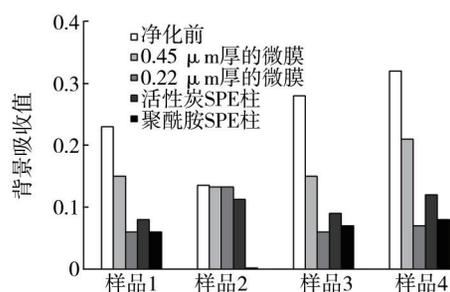


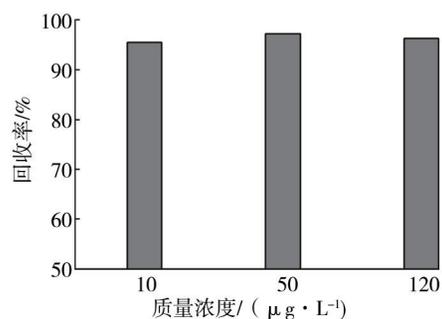
图3 样品净化方式选择

Fig.3 Selection of sample cleaning up method

柱均能降低样品溶液背景吸收值,聚酰胺SPE柱对样品溶液的净化效果最佳。文中选择聚酰胺SPE柱净化样品萃取溶液。

2.3 聚酰胺SPE柱对六价铬的吸附性能

按照试验方法用聚酰胺SPE柱分别对10, 50和120 $\mu\text{g/L}$ 的六价铬标准溶液进行处理,考察聚酰胺SPE柱对六价铬的吸附性能,结果表明聚酰胺SPE柱对六价铬几乎无吸附作用(见图4),可以用于六价铬待测样品溶液的净化。

图4 聚酰胺SPE柱对六价铬的吸附性能($n=5$)Fig.4 Absorbability of polyamide SPE column for Cr(VI) ($n=5$)

2.4 样品萃取时间

按照试验方法采用振荡萃取方式考察萃取时间对六价铬测定结果的影响,结果见图5。从图5可以看出,随着萃取时间的增加,样品溶液的背景吸收值呈逐渐增加趋势,而六价铬检测结果在30 min后不再发生变化。文中选择30 min作为样品萃取时间。

2.5 方法评价

2.5.1 检出限和精密度

按照实验方法用最低浓度标准溶液连续测定20次,计算10次测定结果偏差 δ ,以3倍 δ 为检出限,以10倍 δ 为定量限,得到方法检出限为0.87 $\mu\text{g/L}$,

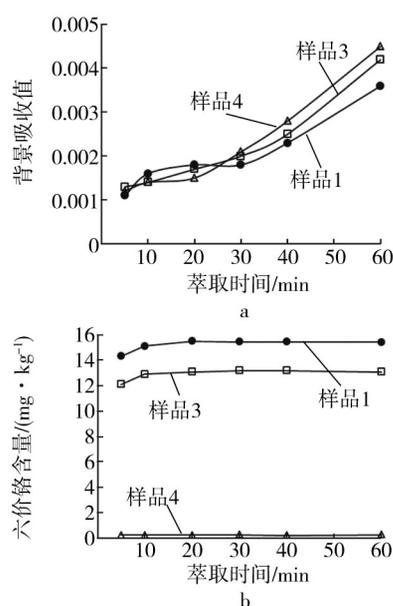


图5 萃取时间选择

Fig.5 Selection of extraction time

定量限为2.90 $\mu\text{g/L}$,并对代表性试验样品分别进行5次测定,得到方法精密度在1.74%~8.60%之间(见表1)。

表1 精密度试验结果($n=5$)Tab.1 Results of precision tests($n=5$)

样品	六价铬含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					精密度/%
	1	2	3	4	5	
1	14.8	15.32	15.11	15.26	15.48	1.74
2	5.62	5.53	5.76	5.34	5.43	2.95
3	12.5	13.04	12.58	12.68	13.05	1.97
4	0.24	0.26	0.27	0.22	0.27	8.60

2.5.2 回收率

按照实验方法考察了低、中、高添加水平下样品重复3次的加标回收率,结果表明文中方法加标回收率在84.0%~99.0%之间(见表2),能够满足样品中六价铬的检测需要。

2.6 样品测定

采用文中建立的六价铬测定方法对部分样品进行测定,同时采用微波消解-ICP-MS法测定样品中总铬残留量^[18],并分析六价铬与总铬残留量的线性关系。结果表明样品中六价铬残留量在0~0.87 mg/kg 之间,总铬残留量在2.0~13.2 mg/kg 之间。由图6可知,六价铬与总铬残留量的线性相关系数 $R^2=0.0389$,表明六价铬与总铬残留量无线性相关关系。

表2 回收率试验结果
Tab.2 Results of recovery tests

样品	样品铬含量/ μg	添加量/ μg	第1次		第2次		第3次	
			测得量/ μg	回收率/%	测得量/ μg	回收率/%	测得量/ μg	回收率/%
1	7.60	0.50	8.07	92.0	8.05	88.0	8.06	90.0
		3.0	10.48	95.7	10.58	99.0	10.44	94.3
		5.0	12.52	98.2	12.35	94.8	12.45	96.8
2	2.77	0.50	3.21	88.0	3.24	94.0	3.22	90.0
		3.0	5.68	97.0	5.62	95.0	5.69	97.3
		5.0	7.56	95.8	7.64	97.4	7.49	94.4
3	5.90	0.50	6.35	90.0	6.37	94.0	6.36	92.0
		3.0	8.67	92.3	8.74	94.7	8.72	94.0
		5.0	10.76	97.2	10.56	93.2	10.63	94.6
4	0.52	0.50	0.97	90.0	1.01	98.0	0.94	84.0
		3.0	3.41	96.3	3.35	94.3	3.44	97.3
		5.0	5.38	97.2	5.44	98.4	5.42	98.0

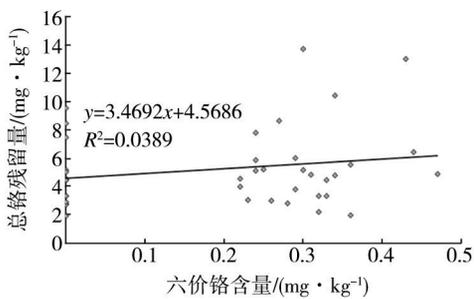


图6 部分样品中六价铬含量与总铬残留量关系

Fig.6 Relationship of Cr(VI) and total residue chromium in part of the samples

3 结语

文中建立了一种利用固相萃取净化-连续流动法分析纸质品中六价铬残留量的方法。该方法采用pH=8.0的磷酸二氢钾溶液萃取样品中的六价铬,萃取液经聚酰胺SPE柱净化,再用连续流动法测定六价铬的残留量。此方法具有操作简便、灵敏度高、检测速度快、检测自动化等优点,可适用于纸质品中六价铬残留量的测定。

参考文献:

[1] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 204—206.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food Contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 204—206.

[2] 许洁玲,王勃,许思昭,等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(9): 1083—1087.
XU Jie-ling, WANG Bo, XU Si-zhao, et al. Analysis of the Harmful Substances in Paper-made Food Packaging Materials [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(9): 1083—1087.

[3] 薛美贵,王双飞,黄崇杏. 印刷纸质食品包装材料中Pb, Cd, Cr及Hg含量的测定及其来源分析[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3258—3265.
XUE Mei-gui, WANG Shuang-fei, HUANG Chong-xing. Determination of Heavy Metals (Pb, Cd, Cr and Hg) in Printed Paper as Food Packaging Materials and Analysis of Their Sources[J]. CIESC Journal, 2010, 61(12): 3258—3265.

[4] Directive 94/62/EC on Packaging and Packaging waste[EB/OL]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=ELEX:01994L0062-20130228&rid=1>

[5] <http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>.

[6] GB 7467—1987, 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].
GB 7467—1987, Water Quality Determination of Chromium 1,5-Diphenylcarbohydrazide Spectrophotometric Method[S].

[7] GB 22807—2008, 皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定[S].
GB 22807—2008, Leather and Fur Chemical Tests Determination of Chromium VI Content[S].

[8] ISO 23913—2006, Water Quality Determination of Chromium (VI) Method Using Flow Analysis (FIA and CFA) and Spectrometric Detection[S].

[9] PRACHI P, AJAI K P, VINAY K G. An Improved Colorimet
(下转第163页)

- Cantilever Beam Type[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2013(37):1—5.
- [12] 张晓艺,安振涛,闫军,等. 电磁屏蔽织物材料研究进展[J]. *包装工程*, 2014, 35(3):102—106.
ZHANG Xiao-yi, AN Zhen-tao, YAN Jun, et al. Research Progress of Electromagnetism Shielding Fabric[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(3):102—106.
- [13] 张军,梅仲豪. 基于物联网技术的物流包装及其应用研究[J]. *包装工程*, 2014, 35(17):135—139.
ZHANG Jun, MEI Zhong-hao. Logistics Packaging and Application Based on the Internet of Things Technology[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(17):135—139.
- [14] 刘振华,刘小平,申晓辰. 论集装单元化包装的作用及对策[J]. *包装工程*, 2014, 35(17):131—134.
LIU Zhen-hua, LIU Xiao-ping, SHEN Xiao-chen. Discussion on Effects of Integrated and United Packaging and Countermeasures[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(17):131—134.
- [15] MIAO Hai-bin, REN Jun-dong, REN Xin-guang, et al. Corrosion of Vacuum Distillation Tower and Control[J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2009, 26(2):32—35.

(上接第110页)

- ric Determination of Micro Amounts of Chromium (VI) and Chromium (III) Using p-aminoacetophenone and Phloroglucinol in Different Samples[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 65(6):582—587.
- [9] 杨倩,曹珣. 用连续流动分光光度法测定水中的六价铬[J]. *科技创新导报*, 2010, 14:131—132.
YANG Qian, CAO Xun. Spectrophotometry Using a Continuous Flow of Hexavalent Chromium in Water[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2010, 14:131—132.
- [10] 黄丽,陈润秋,杨敏. 连续流动分析法测定水质中六价铬的方法研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2004, 14(6):680—681.
HUANG Li, CHEN Run-qiu, YANG Min. Determination of Hexavalent Chromium in Water by Air-segmented Continuous Flow-analysis[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2004, 14(6):680—681.
- [11] 牛增元,叶曦雯,王英杰,等. 固相萃取柱脱色测定染色皮革中的六价铬[J]. *中国皮革*, 2006, 35(11):35—38.
NIU Zeng-yuan, YE Xi-wen, WANG Ying-jie, et al. Determination of Hexavalent Chromium Content in Dyed leather by Decoloration with Solid Phase Extraction[J]. *China Leather*, 2006, 35(11):35—38.
- [12] 张见立,王全杰,汤克勇. 活性炭吸附脱色——分光光度法测定深色革样中的六价铬[J]. *中国皮革*, 2007, 36(11):43—45.
ZHANG Jian-li, WANG Quan-jie, TANG Ke-yong. Cr(VI) Determination with Active Carbon Decoloring and Spectrophotometer in Deep colored Leather[J]. *China Leather*, 2007, 36(11):43—45.
- [13] Shona M S, Martin N. 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬[J]. *环境化学*, 2009, 28(4):618—620.
Shona M S, Martin N. Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Water by High Performance Liquid Chromatography Combined with Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(4):618—620.
- [14] 朱敏,林少美. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测尿样中的三价铬和六价铬[J]. *浙江大学学报:理学版*, 2007, 34(3):326—329.
ZHU Min, LIN Shao-mei. Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Urine by Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2007, 34(3):326—329.
- [15] 杨振宇,郭德华,杨克成,等. 保健食品中的六价铬测定[J]. *质谱学报*, 2008, 29(2):92—96.
YANG Zhen-yu, GUO De-hua, YANG Ke-cheng, et al. Determination of Hexavalent Chromium in Health Foods[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(2):92—96.
- [16] 王华建,黎艳红,丰伟悦,等. 反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水中痕量Cr(III)与Cr(VI)[J]. *分析化学*, 2009, 9(3):433—436.
WANG Hua-jian, LI Yan-hong, WEI Wei-yue, et al. Simultaneous Determination of Trace Cr(III) and Cr(VI) in Water Using Ion Pairing Reversed Phase Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 9(3):433—436.
- [17] 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[S].
SN/T 2210—2008, Determination of Hexavalent Chromium in Health Foods IC-ICP-MS Method [S].
- [18] 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[S].
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[S].