

超声提取-电感耦合等离子体质谱法快速测定 卷烟纸中钾、钠、钙、镁的含量

张国强, 黄朝章, 谢卫*, 黄胜翰, 周跃飞, 刘秀彩, 黄华发

(福建中烟工业有限责任公司技术中心, 厦门 361022)

摘要: 采用超声提取-电感耦合等离子体质谱法能快速测定卷烟纸中钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)含量, 控制卷烟纸的质量稳定性。检出限分别为2.46、0.44、8.84、0.28 $\mu\text{g/L}$; 回收率90.3%~109.0%; 相对标准偏差(RSD) < 5%。

此方法具有操作简单、准确、快速等优点, 适合于卷烟纸中K、Na、Ca、Mg含量的分析。

关键词: 超声提取; 电感耦合等离子体质谱法; 卷烟纸; 钾; 钠; 钙; 镁

中图分类号: S572.01

文章编号: 1007-5119(2014)03-0079-06

DOI: 10.13496/j.issn.1007-5119.2014.03.016

Rapid Determination of Potassium, Sodium, Calcium, and Magnesium in Cigarette Paper with Ultrasonic Extraction-Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy Method

ZHANG Guoqiang, HUANG Chaozhang, XIE Wei*, HUANG Shenghan, ZHOU Yuefei,
LIU Xiucui, HUANG Huafa

(Technology Center of China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: In order to monitor cigarette paper quality, the contents of potassium (K), sodium (Na), calcium (Ca) and magnesium (Mg) in cigarette paper were rapidly detected by ultrasonic extraction-inductively coupled plasma mass spectroscopy method. The LODs of K, Na, Ca and Mg were 2.46, 0.44, 8.84 and 0.28 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recoveries were in range of 90.3%-109.0%, with RSD less than 5%. This method is simple, fast and accurate, and suitable for detecting K, Na, Ca and Mg in cigarette paper.

Keywords: ultrasonic extraction; inductively coupled plasma mass spectroscopy; cigarette paper; potassium; sodium; calcium; magnesium

卷烟纸的理化特性对烟支的燃烧性、吸味和烟气有害成分含量等有一定影响^[1-3]。如柠檬酸钠和柠檬酸钾是卷烟纸中常用的助燃剂; 在一定范围内, 随着助燃剂添加量的增加, 主流烟气中的焦油、一氧化碳和烟碱含量能显著降低。卷烟纸中添加某些无机镁盐后, 可以改善其最大分解温度, 从而降低烟支在燃烧过程中产生的有害物质含量。碳酸钙是生产卷烟纸的重要原料之一, 其性能和含量的高低对卷烟纸的燃烧性、透气度、灰分、匀度和抗张强度等有重要影响^[4-5]。因此, 准确测定卷烟纸中的钾、

钠、钙、镁的含量, 对于评估卷烟纸性能和稳定卷烟质量具有一定意义。

纸制品中钾、钠、钙、镁等元素的测定方法主要有原子吸收光谱法^[6]、火焰分光光度法^[7]、流动注射分析法^[8]和离子色谱法^[9]等。这些方法中火焰分光光度法灵敏度较低, 原子吸收光谱法和流动注射分析法每次只能测定1种元素, 离子色谱法则分析时间长。而电感耦合等离子体质谱技术具有灵敏度高、分析速度快、线性范围宽、多元素同时分析及同位素分析能力等突出特点, 已成为常量元素和

作者简介: 张国强, 男, 本科, 工程师, 主要从事烟用材料研究。E-mail: zhangguoqiang@fjtcc.cn. *通信作者, E-mail: lfl489@163.com

收稿日期: 2012-12-26

修回日期: 2013-10-17

痕量元素分析的主要方法,并广泛应用于食品、生命、环境、临床、新材料、地质、冶金和核技术等领域。本研究探讨了应用电感耦合等离子体质谱技术同时测定卷烟纸中钾、钠、钙、镁,旨在为快速、准确、高效地测定卷烟纸中钾、钠、钙、镁含量提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

NexIon™300X 型 ICP-MS(美国 PE 公司);钾、钠、钙、镁的标准溶液(纯度>99%,西格玛奥德里奇公司);高纯硝酸(Acros 公司);Human 型超纯水系统(Pgeneral 公司);950HTAE 型超声波清洗器(Crest 超声波公司);AG104 电子天平(感量 0.0001 g, Mettler2 Toledo);Mars 型微波消解仪(美国 CEM 公司)。

实验所用器皿,在使用前须用 20%硝酸浸泡至少 12 h,并在使用前用超纯水冲洗干净,避尘晾干备用。

1.2 标准工作曲线配制和测定

准确移取不同体积的钾、钠、钙、镁标准储备液至 100 mL 塑料容量瓶中,用 2%的硝酸稀释定容,得到不同浓度的钾、钠、钙、镁混合标准工作储备溶液,然后用超纯水依次稀释成如下(表 1)的系列标准溶液。

表 1 钾、钠、钙、镁的标准溶液 ng/mL

Table 1 The standard solution of K, Na, Ca and Mg

元素	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6
K	50	100	250	500	1000	2000
Na	10	20	50	100	200	400
Ca	500	1000	2500	5000	10000	20000
Mg	5	10	25	50	100	200

分别吸取适量标准空白溶液、不同浓度的钾、钠、钙、镁混合标准工作溶液和内标溶液分别注入电感耦合等离子体质谱中,在选定的仪器参数下,以待测元素钾、钠、钙、镁含量与对应内标元素含量的比值为横坐标,待测元素钾、钠、钙、镁质荷比强度与对应内标元素质荷比强度的比值为纵坐标,建立钾、钠、钙、镁的工作曲线。对校正数据

进行线性回归,求得钾、钠、钙、镁浓度关系的回归方程, R^2 不应小于 0.999。

1.3 样品前处理

2012 年 8—9 月于厦门烟草工业有限责任公司选取 12 个卷烟纸样品,并按如下步骤进行样品前处理:称取 0.10 g 样品,置于 100 mL 塑料容量瓶中,准确加入 100 mL 10%的硝酸,超声振荡 30 min,取 5 mL 萃取液置于 100 mL 塑料容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇荡容量瓶 5 min 使其混合均匀后直接进样。

2 结果

2.1 样品前处理方法的优化

2.1.1 样品提取方式的选择 测定卷烟纸中元素的样品前处理方法主要有干法和湿法 2 种。干法就是将样品先灰化后酸溶解灰分;而湿法包括湿法消解和浸取法两种,其中浸取法简单、快捷。由于卷烟纸中 K、Na、Ca(以 CaCO_3 形式存在)、Mg 是可用酸溶解的元素,因此,可选择浸取法处理样品。分别选择振荡提取 60 min、超声提取 60 min 和微波消解法(YC/T 274—2008)处理卷烟纸样品,然后测定 K、Na、Ca、Mg 含量。以微波消解的测定结果为 1,进行归一化处理。结果(图 1)表明,超声提取和微波消解都可以用于提取卷烟纸中 K、Na、Ca、Mg,但超声浸取法简单、快速,因此实验选择超声浸取法处理样品。

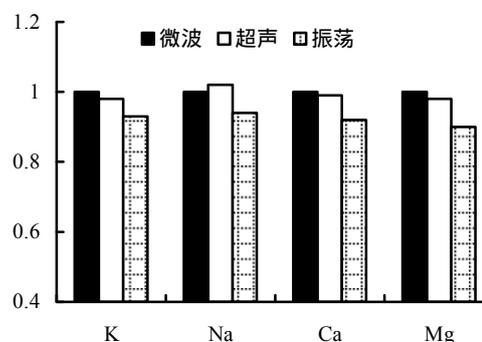


图 1 卷烟纸提取方式的比对结果

Fig. 1 The comparison results of the extraction methods for cigarette paper

2.1.2 硝酸提取液浓度的选择 提取液酸度影响 ICP-MS 法测定 K、Na、Ca、Mg 的灵敏度。实验比较了不同浓度硝酸溶液的超声提取效果,结果(图2)表明,当硝酸浓度达10%后,再增加提取溶液酸度,卷烟纸中的 K、Na、Ca、Mg 测定结果没有明显变化,因此选择10%硝酸溶液作为超声提取液。

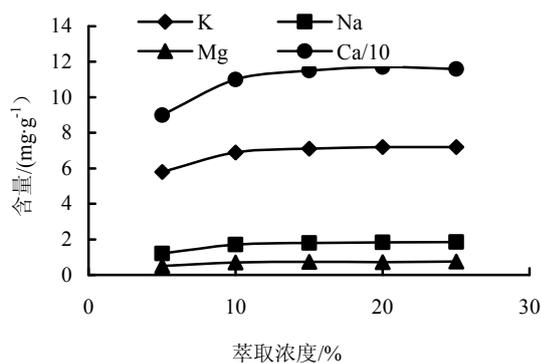


图2 萃取液浓度的比对结果

Fig. 2 The comparison results of the different concentrations of extract

注：“Ca/10”表示Ca浓度的十分之一，下同。

2.1.3 萃取液体积的选择 称取等量的卷烟纸样品,分别加入10%硝酸溶液25、50、75、100 mL 4种不同体积萃取液,超声60 min后进行检测。实验结果表明,当萃取体积>50 mL后,卷烟纸中的 K、Na、Ca、Mg 测定结果没有明显变化,为了兼顾样品萃取的完全和后续Ca离子检测的准确性,实验选择萃取剂体积为100 mL。

鉴于ICP-MS对待测元素具有高灵敏度,同时为了避免高浓度的萃取液对仪器造成污染及损伤,对萃取液进行了稀释。取5 mL萃取液置于100 mL塑料容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇荡容量瓶5 min使其混合均匀后进行ICP-MS测定。

2.1.4 超声萃取时间的选择 对同一样品分别超声萃取10、20、30、40、60 min后进行比较,结果如图3所示。结果表明,超声萃取30 min以后4种元素的萃取效率均达到一个稳定值,为节约时间选择30 min为最终萃取时间。

2.1.5 前处理后样品稳定性 将萃取后的样品置冰箱4℃保存,分别在0、24、48、72 h后进行测试,考察样品溶液的稳定性。实验结果表明,样品

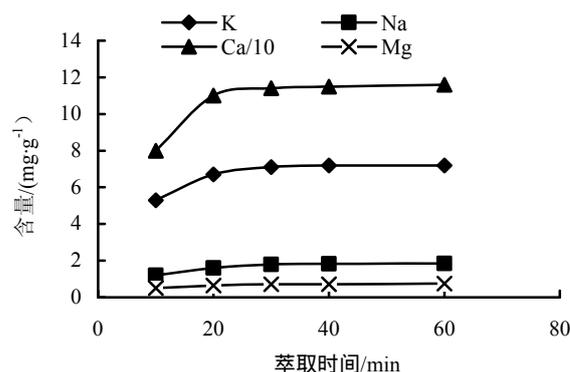


图3 不同超声萃取时间的萃取效率

Fig. 3 The efficiency of various extraction time

萃取处理完48 h内进行测定,4种元素的测试结果相对变化<6%,无显著变化。

2.2 ICP-MS 参数设置

ICP-MS 测定元素时,必须考虑同量异位素重叠,多元子或加合物离子,难溶氧化物离子,双电荷离子等对被测元素的干扰。同时,对于被测元素,在测定时应根据其电离效率不同设定不同的积分时间。

2.2.1 元素同位素的选择 元素周期表中 $m/z < 36$ 的元素不存在同量异位素干扰。本研究所测定的钠、镁和钙的 m/z 都小于36,因此不存在同量异位素干扰;而钾的 m/z 为39(大于36),其存在同量异位素的干扰见表2。从调研的情况,本实验目标元素的测量均不受同量异位素干扰。

表2 K同位素相对丰度 %

Table 2 The relative abundance of the K isotope

元素	原子量			
	37	38	39	41
K			0.933	0.067
Cl	0.25			

注:一般而言,具有奇数质量的同位素不易受同量异位素重叠干扰。

2.2.2 多原子离子干扰 多原子离子干扰主要是由两个或多个原子结合而成的短寿命的复合离子,并进入质量过滤器和检测器。主要来源于大气、水和等离子气,其他的由样品的基体引入。大气、水、消解体系和等离子气引入的元素主要有N、H、O、Ar。结合本实验所用试剂和样品分析,被测元素可能被引入的多元子离子干扰如下表3。因此,在选

表3 被测元素可能被引入的多元离子干扰

Table 3 The potential interference of polyatomic ions on K, Na, Ca and Mg

元素同位素	多元离子干扰
²³ Na	--
²⁴ Mg	C ₂ ⁺
³⁹ K	³⁸ ArH ⁺
⁴⁰ Ca	⁴⁰ Ar
⁴² Ca	--
⁴³ Ca	--
⁴⁴ Ca	CO ₂ ⁺ , N ₂ O ⁺

择测量同位素时应考虑上述元素形成的多原子离子干扰。

2.2.3 难熔氧化物离子和双电荷离子 难熔氧化物离子是由于样品解离不完全或在等离子体尾焰中解离元素再结合而产生的,其结果是在 M⁺峰后 M 加上质量单位为 16 的倍数处出现干扰峰(如:NaO⁺会干扰 ³⁹K 的测定)。等离子体中大多数离子以单电荷离子形式存在,少数由于第二电离能和等离子体平衡条件的影响而产生双电荷离子,双电荷离子会使单电荷离子信号灵敏度损失,同时在母体同位素的 1/2 处出现干扰。在 ICP-MS 调谐时,通过氧化物离子调谐和双电荷离子调谐,控制等离子体中的氧化物离子比例在 2.5%以下,双电荷离子在 3%以下。

2.2.4 电离效率 电感耦合等离子体是大气压下一一种气体的无极放电现象,等离子体的电离电势取决于载气的电离能。Ar 的第一电离能为 15.75 eV,代表了氩等离子体的电离电势。如果元素的第一电离能低于 10 eV 则容易电离;元素的第一电离能高于 10 eV 则难电离。测定元素 K、Na、Ca、Mg 的第一电离能分别为 4.34、5.14、6.13、7.64 eV。从 4 个元素的第一电离能可以看出,K、Na、Ca、Mg 容易电离。为减少其二次电离,测定时应设定较短的积分时间。

2.2.5 内标元素的选择 在分析过程中分析信号的灵敏度可能会发生漂移,选择合适的内标,用内标校正法校正信号的漂移,可以有效提高测定结果的准确性。内标元素的选择必须满足 3 个条件:(1)不能存在于样品中;(2)不受同量异位素或多元离子离子的干扰;(3)与被测元素的质量和电离能应比

较接近。参照文献[10],本实验采用 ⁴⁵Sc 作为实验的内标元素。

2.2.6 ICP-MS 操作参数 综合考虑 2.2.1—2.2.5 各因素,选择 ICP-MS 的工作参数如表 4,被测元素的测定参数如表 5。

表4 ICP-MS 的工作参数

Table 4 The operational parameters of ICP-MS

项目	工作参数
射频功率/W	1100
载气流速/(L·min ⁻¹)	1.21
冷却气流速/(L·min ⁻¹)	14.9
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	0.90
采样深度/mm	7.3
雾化器	Babington
雾化室温度/°C	2
蠕动泵采集转速/(r·min ⁻¹)	0.1
蠕动泵快速提升转速/(r·min ⁻¹)	0.3
蠕动泵快速提升时间/s	40
蠕动泵稳定时间/s	45
干扰消除技术	KED

表5 被测元素的测定参数

Table 5 The operational parameters of polyatomic ions on K, Na, Ca and Mg

元素	测量同位素	内标元素	积分时间	重复次数
K	³⁹ K	⁴⁵ Sc	0.3	3
Na	²³ Na	⁴⁵ Sc	0.3	3
Ca	⁴² Ca	⁴⁵ Sc	0.3	3
Mg	²⁴ Mg	⁴⁵ Sc	0.3	3

2.3 方法检出限和定量限

根据测定检出限的方法,取 10 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次平行测定一定浓度各元素溶液的结果,按下式计算,得出 K、Na、Ca、Mg 的检出限分别为 2.46、0.44、8.84、0.28 μg/L。

$$\text{检出限}(\mu\text{g/L}) = [3\sigma / (S - B)] * C$$

式中:σ 为试剂空白溶液的标准差;S 为各元素标准溶液的 CPS(信号强度);B 为试剂空白溶液的 CPS;C 为各元素标准溶液的浓度。

2.4 精密度和回收率

对同一样品进行 5 次日内和日间平行性测定。结果表明,4 种元素日内、日间测定结果的相对标准偏差分别在 2.10%~4.49%和 2.59%~4.66%,说明该方法的重复性较好。

对同一个卷烟纸样品进行了加标测定,并计算回收率,结果如表 6。

表 6 方法回收率

元素	实际浓度/ (mg·g ⁻¹)	加标浓度/ (mg·g ⁻¹)	测试浓度/ (mg·g ⁻¹)	回收率/%
K	7.23	3.12	10.12	96.8
	7.23	7.03	14.05	97.1
	7.23	15.12	21.72	91.3
Na	1.71	1.05	2.81	102.9
	1.71	2.04	3.69	96.5
	1.71	4.02	5.71	98.8
Ca	117.4	50.1	165.3	98.1
	117.4	101.4	211.7	94.0
	117.4	202.4	330.4	109.0
Mg	0.72	0.51	1.20	95.8
	0.72	1.04	1.73	95.8
	0.72	2.04	2.94	90.3

2.5 与标准方法 (YC/T 274—2008) 的比较结果

采用建立的超声萃取-电感耦合等离子体质谱法与标准方法 (YC/T 274—2008) 测定了同一种卷烟纸中 K、Na、Ca、Mg 的含量, 结果见表 7。经过配对 t 检验, K、Na 和 Ca 的 $|t| < 3.182$ (查表

$t_{0.05(3)}$ 值), $P > 0.05$ 。结果显示, 两种方法对同一种卷烟纸的检测结果无明显差异。

表 7 超声萃取-电感耦合等离子体质谱法与标准方法的比较 mg/g

元素	ICP-MS	标准方法	t 检验
K	7.43	7.55	$t = -1.04,$ $P > 0.05$
Na	1.69	1.72	
Ca	117.30	122.50	
Mg	0.72	-	

2.6 样品检测实验

采用建立的超声萃取-电感耦合等离子体质谱法测定了 12 种卷烟纸中 K、Na、Ca、Mg 的含量, 结果见表 8。4 种元素在卷烟纸中的含量均值大小排序为 $Ca > K > Na > Mg$ 。不同卷烟纸中 4 种元素含量有差异; 其中 Ca 含量差异较小, 最高含量/最低含量 ≈ 3 ; Mg 含量差异最大, 最高含量/最低含量 ≈ 21 。

表 8 不同类型卷烟纸中 K、Na、Ca 和 Mg 的含量 mg/g

Table 8 The contents of K, Na, Ca and Mg in different type of cigarette papers

元素	卷烟纸 1	卷烟纸 2	卷烟纸 3	卷烟纸 4	卷烟纸 5	卷烟纸 6	卷烟纸 7	卷烟纸 8	卷烟纸 9	卷烟纸 10	卷烟纸 11	卷烟纸 12
K	2.65	2.27	10.30	7.43	7.90	3.69	7.35	8.75	12.65	12.60	11.9	8.55
Na	1.75	1.32	1.32	1.69	2.77	1.77	3.38	4.95	1.97	3.51	3.22	2.61
Ca	144.1	121.5	122.5	117.4	117.3	132.4	126.5	280.5	244.6	180.4	246.4	149.2
Mg	0.67	0.34	0.15	0.72	0.47	1.81	2.50	0.61	0.12	0.14	0.41	0.49

3 讨论

钾、钠、钙和镁是卷烟纸重要的理化指标, 其含量间接影响到卷烟的燃烧性能。目前烟草行业科研人员建立了数种分析方法用于测定卷烟纸中 K、Na、Ca、Mg 的含量^[6-9], 但这些方法往往需要消解样品, 样品前处理操作繁琐, 不能同时测定 4 种元素, 检测速度慢。

本研究采用了电感耦合等离子体质谱技术 (ICP-MS) 作为测试手段。在实验过程中, 对 ICP-MS 的相关参数进行了优化; 在最优条件下, 采用 ICP-MS 同时测定单个卷烟纸样品提取液中的 4 个元素仅需 1 min, 测试效率极高。

在前处理技术上, 本实验采用酸浸取法提取卷烟纸中的 K、Na、Ca、Mg, 无需进行消解, 不仅简化了实验步骤, 缩短前处理时间, 而且降低了实

验成本。在超声的条件下, 酸浸取法能完全提取卷烟纸中的 4 种元素, 这与前人的研究相一致^[8]。

将所建立的方法与标准方法 (YC/T 274—2008) 进行了比对实验, 两种方法对同一卷烟纸中 3 种元素的检测结果无明显差异, 说明本方法的数据准确、可靠。

4 结论

通过实验, 建立了超声萃取-电感耦合等离子体质谱法测定卷烟纸中 K、Na、Ca、Mg 的含量。采用 10% 硝酸提取卷烟纸中的 K、Na、Ca、Mg, 进行电感耦合等离子体质谱测定, 以质荷比强度与元素浓度的定量关系, 测定样品溶液中元素浓度, 通过内标法定量。与其他方法相比较, 该方法具有前处理操作简便快捷、可多元素同时测定的优势, 大

大减少样品的检测周期。该方法易于推广应用,具有较强的实用价值。

参考文献

- [1] 于川芳,罗登山,王芳,等. 卷烟“三纸一棒”对烟气特征及感官质量的影响[J]. 中国烟草学报,2001(2): 1-7.
- [2] 李春,向能军,沈宏林,等. 卷烟纸对卷烟烟气有害物质的影响[J]. 光谱实验室,2009,26(6):1464-1469.
- [3] 谢兰英,刘淇,吴名剑,等. 卷烟纸降低卷烟烟气有害成分的研究进展[J]. 纸和造纸,2008,27(4):33-36.
- [4] 李洪艳. 碳酸钙在卷烟纸生产中的应用[J]. 造纸化学品,2008,20(4):42-44.
- [5] 谢涛,黄泳彤. 卷烟纸中钾、氯和硝酸盐含量的测定[J]. 烟草科技,2002(12):17-19.
- [6] 彭丽娟,李苓,杨文凡,等. 卷烟纸灰分的连续流动分析[J]. 烟草科技,2008(6):44-45.
- [7] 王洪波,郭军伟,彭斌,等. 超声提取-连续流动法快速测定卷烟纸中钾、钠和钙的含量[J]. 烟草科技,2011(11):30-35.
- [8] 王宝罗,张安丽,徐坤荣. 火焰光度法同时测定常见水果中的钾钠含量[J]. 淮阴师范学院学报:自然科学版,2007,6(1):61-63.
- [9] 徐祎然,张群芳,李银科,等. 离子色谱法测定卷烟纸中钠、钾、钙、镁[J]. 理化检验,2010,46(11):1313-1315.
- [10] 罗晓茵,叶嘉荣,郭新东,等. 电感耦合等离子体质谱法测定果酒中微量元素的含量[J]. 现代食品科技,2012,28(6):712-715.

《烟草科技》2014年第6期目次

烟草工艺

- 05 不同地区烟梗吸湿性能对加工分组的影响.....李 晓,纪晓楠,姚二民,等
- 08 烟梗、烟末和烟棒的纤维特性.....刘晓峰,李友明,侯 轶,等
- 15 卷烟阴燃过程的数值模拟.....颜 聪,谢 卫,李跃锋,等

设备与仪器

- 21 在线片烟精选系统的开发与应用.....刘 斌,朱文魁,席建平,等
- 26 ZJ17 卷接机组烟丝在线回收装置的研制与应用.....刘禹江,金姝彬,张朝晖,等

信息技术

- 29 SOM聚类方法在卷烟零售户分类中的应用.....朱卫东,汪国珍,李 矿
- 33 烟草商业物流费用定额管理影响因素系统动力学仿真分析.....高晓宁,蒋中民,高树华

烟草化学

- 38 烟叶中多酚含量与储存时间的关系.....庄亚东,朱怀远,曹 毅,等
- 41 电感耦合等离子体质谱法快速测定新鲜烟叶中的9种营养元素.....王洪波,郭军伟,王晓瑜,等
- 45 “干头干尾”烟丝化学成分的变化.....何邦华,朱 勇,邱昌桂,等
- 49 基于粒子群优化BP神经网络的烤烟钾氯比预测模型.....聂 铭,周冀衡,杨荣生,等
- 54 主流烟气颗粒物水溶性组分中烤甜香成分分析.....张启东,刘俊辉,柴国璧,等
- 60 高速喷涂用接装胶的研制.....曹伏军,刘文富,刘 畅,等
- 64 改进随机森林的波长选择用于烟叶近红外稳健校正模型的建立.....秦玉华,宫会丽,宋 楠,等
- 68 基于DE_BPANN的单料烟烟气指标预测方法.....张忠良,汤建国,雒兴刚,等

烟草农学

- 73 烟草 ABF 转录因子基因的克隆与生物信息学分析.....杨 玲,吴玉乾,谢晓东,等
- 82 邵阳植烟土壤有机质含量时空特征及与其他土壤养分的关系.....邓小华,邓井青,宾 波,等
- 87 重庆烟区烤烟感官品质主要影响因子分析.....江厚龙,陈 涛,马红辉,等
- 93 会理县植烟区土壤氯素空间变异特征及其影响因子.....庞 夙,陶晓秋,张 英,等