

烟草与烟气化学

碱熔离子色谱法同时测定烟叶中氯和硫的含量

索卫国, 郭磊, 廖堃, 张世楠, 黄卫东, 樊海燕

江西中烟工业有限责任公司技术中心, 南昌市高新技术产业开发区金圣工业科技园 330096

摘要: 用碱熔-离子色谱法同时测定烟叶中氯和硫的含量。采用三因素三水平正交试验设计法确定了样品前处理的最佳条件: 加入 1% 碳酸钠溶液 3 mL, 马弗炉温度 550℃ 加热 2 h, 样品冷却后用纯水超声浸提。平均回收率 Cl 为 97.4%, S 为 105.7%, 相对标准偏差 Cl 为 1.71%, S 为 0.72%。

关键词: 碱熔; 离子色谱; 正交试验; 烟叶; 氯; 硫

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2011.06.001

中图分类号: TS411.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2011)06-0001-03

Simultaneous determination of chlorine and sulfur in tobacco by
alkali fusion ion chromatography

SUO Wei-guo, GUO Lei, LIAO Kun, ZHANG Shi-nan, HUANG Wei-dong, FAN Hai-yan

Technology Center of Jiangxi Branch of China Tobacco Industry Corporation, Nanchang 330096, China

Abstract: Optimum sample treatment was obtained by orthogonal experiment design of three factors at three levels. Samples were treated with 3 mL 1% Na_2CO_3 in a muffle furnace at 550℃ for 2 h followed by pure water extraction using ultrasound. Chlorine and sulfur in tobacco were determined simultaneously by alkali fusion ion chromatography. The average recovery of chlorine and sulfur were 97.4% and 105.7% respectively with the RSDs of 1.71% and 0.72%.

Key words: alkali fusion; ion chromatography; orthogonal experiment; tobacco leaf; chlorine; sulfur

烟叶中的氯和硫对烟草制品的品质具有很重要的作用,其含量都是影响烟支燃烧性的重要因素^[1]。目前,烟叶中氯含量的检测,一般采用流动分析法^[2],硫酸根的测定主要有硫酸钡比浊法、重量法和沉淀滴定法等^[3-4],这些方法操作复杂,过程冗长,自动化程度不高。而离子色谱法分析这些元素时具有灵敏、简便、准确度高的特点,虞苏行等采用离子色谱法对烟叶中 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等游离阴离子进行了测定^[5],采用离子色谱法对烟叶中氯、全硫含量测定的报道较少,本文以干法灰化将烟叶中的氯、硫转化为离子形态,并采用抑制型离子色谱法测定其含量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ICS-3000 型离子色谱,配 ASRS300 4 mm 抑制器,MODEL DC2 电导检测器, IonPac AS11-HC 4 × 250 mm

作者简介: 索卫国,男,硕士,工程师,主要从事烟草化学成分分析工作,

Tel: 0791-8286946, E-mail: suowg04@126.com

收稿日期: 2010-11-04

阴离子分析柱, IonPac AG11-HC 4 × 50 mm 保护柱(美国 DIONEX 公司); SX-4-10 马弗炉(北京科伟永兴仪器有限公司); AE260 电子天平(感量: 0.0001 g, 美国 METTLER 公司); Millipore Academic 型超纯水发生仪(美国 Millipore 公司); 电炉(余姚市广播电视设备六厂); KQ-800KDE 型超声波发生器(昆山市超声仪器有限公司); Φ13 mm 样品过滤器(尼龙 0.22 μm, 天津市富集科技有限公司); 一次性注射管(5 mL, 江西三鑫医疗器械集团有限公司); 瓷坩埚(去离子水反复清洗后置于马弗炉缓慢升温至 600℃, 保持 2 h 取出冷却, 待用); 常规玻璃仪器。

碳酸钠(分析纯)、无水硫酸钠(优级纯)、氯化钠(优级纯)(均为天津市永大化学试剂开发中心); 氯化钠、无水硫酸钠置于马弗炉缓慢升温至 600℃, 保持 2 h 取出冷却, 待用; 12 个 2008 年峡江产烤烟云烟 87 烟叶样品、12 个 2008 年石城产烤烟 K326 烟叶样品、6 个 2008 年贵州产烟叶样品、去离子水。

1.2 样品的处理与分析

将烟叶样品于 40℃ 下烘 2 h, 粉碎, 过 40 目筛。准确称取 0.5 g 烟粉, 置于瓷坩埚内, 加入 3 mL 1% 碳

酸钠溶液,震荡均匀后静置 5 min,置于电炉上碳化 20 min 待不冒烟,移入马弗炉中升温至 550℃,加热 2 h,取出冷却,转入 100 mL 烧杯中,用 50 mL 水分两次浸提,每次超声震荡 5 min,然后过滤于 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容,摇匀,经水系 0.22 μm 针筒式微孔过滤器过滤后进离子色谱分析。分析条件为:色谱柱: IonPac AS11-HC (4 × 250 mm) 阴离子交换柱;保护柱: IonPac AG11-HC (4 × 50 mm);淋洗液: 20 mmol/L KOH 溶液,流速 1.00 mL/min;抑制器 ASRS300 4 mm;电流: 75 mA;柱温: 30℃;进样量: 25 μL。按下式计算各种阴离子的含量:

$$M = C \times V / W / (1 - q)$$

式中: M—阴离子含量 (μg/g); C—离子浓度 (μg/mL),由工作曲线求得; V—样品定容体积 (mL); q—样品含水率 (%); W—样品质量 (g)。

标准品与样品的谱图见图 1 和图 2。

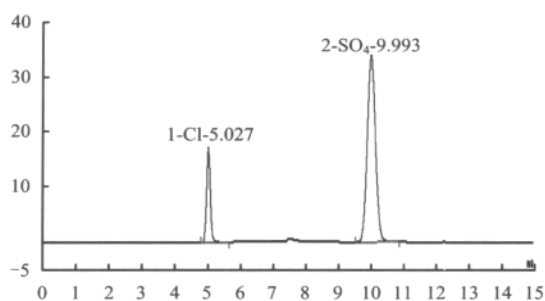


图 1 标准品谱图

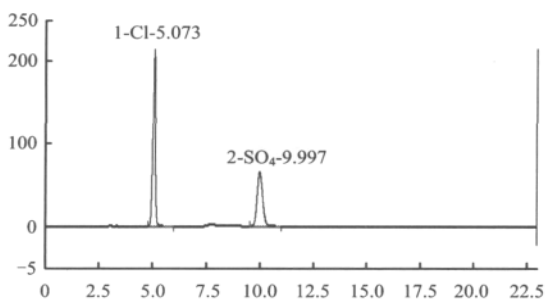


图 2 样品谱图

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

烟叶中的氯、硫以各种形态存在,用碱熔使其中的氯、硫转化为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 进行离子色谱测定。取 K326 烤烟样品应用正交试验设计法对前处理的几个条件进行了优化,具体结果见表 1 和表 2。

从表 1 看出,烟叶中氯含量测定最佳条件为:加入 3 mL 1% Na_2CO_3 溶液,马弗炉温度 550℃,加热 2 h。

表 2 结果显示,烟叶中硫含量测定几个条件测定结果相差较小,综合考虑采用测定氯含量的最佳条件。

表 1 烟叶中氯含量测定正交试验 (L9(3-3)) 结果

	灰化温度/℃	灰化时间/h	加入 1% Na_2CO_3 量/mL	测定结果 ^① / (μg/g)
	450	2	1	2178.7
	450	3	2	2293.2
	450	4	3	2274.8
	550	2	2	2306.8
	550	3	3	2399.7
	550	4	1	2134.2
	650	2	3	2469.9
	650	3	1	1847.7
	650	4	2	1951.3
均值 1	2248.900	2318.467	2053.533	
均值 2	2280.233	2180.200	2183.767	
均值 3	2089.633	2120.100	2381.467	
极差	190.600	198.367	327.934	

注①: 数据为 2 次测定的平均值。

表 2 烟叶中硫含量测定正交试验 (L9(3-3)) 结果

	灰化温度/℃	灰化时间/h	加入 1% Na_2CO_3 量/mL	测定结果 ^② / (μg/g)
	450	2	1	8220.4
	450	3	2	8064.2
	450	4	3	7261.6
	550	2	2	8006.7
	550	3	3	8187.0
	550	4	1	8325.3
	650	2	3	8289.6
	650	3	1	8219.4
	650	4	2	8345.6
均值 1	7848.733	8172.233	8255.033	
均值 2	8173.000	8156.867	8138.833	
均值 3	8284.867	7977.500	7912.733	
极差	436.134	194.733	342.300	

注②: 数据为 2 次测定的平均值。

2.2 工作曲线和检出限

准确称取适量氯化钠和无水硫酸钠,分别置于 100 mL 容量瓶中,纯水定容,得到标准储备溶液。配制不同浓度 Cl^- (1、2、5、10、20、50、100 μg/mL); S^{2-} (2、4、10、20、40、100、200 μg/mL) 工作标准溶液。对工作标准溶液进行离子色谱分析,并对最低浓度工作标准溶液测定 11 次,得到工作曲线和方法检出限,如表 3 所示。

表 3 Cl^- 、 S^{2-} 测定工作曲线和检出限

离子	工作曲线	相关系数	线性范围 / (μg/mL)	检出限 / (μg/mL)
Cl	$Y = 0.2494X$	0.9994	1-100	0.03
S	$Y = 0.5320X$	0.9994	2-200	0.09

2.3 方法精密度和回收率

取 K326 烤烟同一样品 ,进行 6 个平行实验 ,结果 (表 4) 显示 ,Cl , S 测定结果的相对标准偏差(RSD) 为 1.71% 和 0.72% ,表明本方法的重复性良好。

表 4 方法的重复性

离子	样品 1-1/ (μg/g)	样品 1-2/ (μg/g)	样品 1-3/ (μg/g)	样品 1-4/ (μg/g)	样品 1-5/ (μg/g)	样品 1-6/ (μg/g)	RSD/ %
Cl	2573.8	2569.5	2489.1	2503.5	2470.8	2541.3	1.71
S	8315.1	8164.4	8325.9	8310.8	8291.3	8289.0	0.72

取同一样品进行加标回收实验 ,取适量氯化钠和无水硫酸钠加入样品中 ,按照前处理方法进行处理 根据离子加入量和测定值计算其回收率。结果(表 5) 显示 ,Cl , S 的回收率分别为 97.4%、105.7% ,说明方法较准确。

表 5 方法的回收率^③

离子	样品含量/ (μg/g)	加标样品 测定值/ (μg/g)	加标量/ (μg/g)	加标 回收率/ %
Cl	2406.9	5238.2	2907.8	97.4
S	7785.2	12180.1	4157.2	105.7

注③: 数据为 5 次测定的平均值。

2.4 离子色谱法与流动分析法氯含量测定值比较

采用离子色谱法和标准方法^[2] 对不同烤烟分别进行了氯含量测定 ,测定结果见表 6。

表 6 离子色谱法和流动分析法比较^④

烤烟	离子色谱法 测定值/(μg/g)	流动分析法 测定值/(μg/g)	RSD/ %
1	2479.6	2337.3	2.95
2	7555.1	7811.3	1.67
3	18263.4	19173.3	2.43

注④: 数据为 2 次测定的平均值

测定结果(表 6) 显示 ,离子色谱法和流动分析法^[2] 测定不同烤烟烟叶中氯含量结果 RSD 小于 5% ,说明方法准确性较好。

2.5 部分烟叶样品 Cl、S 测定

采用本方法测定了 2008 年峡江、石城和贵州生产的 B3F、C3F 和 X3F 烟叶样品的 S、Cl 含量 ,结果见表 7。从表 7 看出: 在所测烟叶样品中 ,大部分烟叶是下部叶的 Cl 含量最高 ,中部叶次之 ,上部烟最低; 而大部分烟叶 S 含量为上部叶最高 ,中部叶次之 ,下部叶最低。

表 7 部分烟叶样品中氯、全硫测定结果^⑤

烟叶样品	Cl/%	S/%
峡江-马埠-云烟 87-C3F	1.83	0.81
峡江-马埠-云烟 87-B2F	1.52	0.89
峡江-马埠-云烟 87-X2F	2.39	0.77
峡江-戈坪-云烟 87-C3F	0.13	1.22
峡江-戈坪-云烟 87-B2F	0.24	1.29
峡江-戈坪-云烟 87-X2F	0.20	0.96
峡江-罗田-云烟 87-C3F	1.92	0.88
峡江-罗田-云烟 87-B2F	1.69	0.82
峡江-罗田-云烟 87-X2F	2.19	0.91
峡江-马埠-K326-C3F	0.23	1.04
峡江-马埠-K326-B2F	0.30	1.39
峡江-马埠-K326-X2F	0.54	1.10
峡江-戈坪-K326-C3F	0.48	1.06
峡江-戈坪-K326-B2F	1.49	1.00
峡江-戈坪-K326-X2F	0.62	1.16
峡江-罗田-K326-C3F	0.83	1.18
峡江-罗田-K326-B2F	0.47	1.27
峡江-罗田-K326-X2F	0.76	1.12
石城-云烟 87-C3F	0.25	0.54
石城-云烟 87-B2F	0.50	0.73
石城-云烟 87-X2F	0.21	0.46
石城-K326-C3F	0.41	0.59
石城-K326-B2F	0.56	0.73
石城-K326-X2F	0.56	0.62
贵州-石阡-B3-4 采	0.95	0.32
贵州-石阡-B3-4 砍	1.10	0.34
贵州-石阡-B5-6 采	1.14	0.25
贵州-石阡-B5-6 砍	0.99	0.30
贵州-石阡-B7-9 采	0.89	0.28
贵州-石阡-B7-9 砍	0.93	0.29

注⑤: 数据为 2 次测定的平均值。

3 结论

采用正交设计法得到测定烟叶中氯、全硫的最佳前处理条件: 样品加入 3 mL 1% Na₂CO₃ 溶液 ,在 550℃ 马弗炉中灰化 2 h。该方法重复性好 ,准确度较高 ,操作简便、快速 ,适合烟叶样品中氯、全硫含量的测定。

参考文献

[1] 闫克玉. 烟草化学 [M]. 郑州: 郑州大学出版社 ,2002: 232-236.

[2] 全国烟草标准化技术委员会. YC/T 162-2002 155066. 2-14821 [S]. 北京: 中国标准出版社 ,2002.

[3] 李忠 ,刘思远 ,黄海涛 等. 烟草制品中硫含量测定的研究 [J]. 光谱实验室 ,2000 ,17(5) : 534-535.

[4] 林敏抒. 微波消解光度法测定土壤硫的方法研究 [J]. 杭州师范学院学报(自然科学版) ,2002 ,1(3) : 31-33.

[5] 虞苏行 ,吴名剑 ,李辉 等. 离子色谱同时测定烟叶中的 6 种无机阴离子 [J]. 烟草科技 ,2006(11) : 37-41.