

# 基于离子色谱法的助燃剂检测方法研究及其在卷烟中的应用

索卫国<sup>1</sup> 周翔<sup>2</sup> 张玮韬<sup>1</sup> 朱春晖<sup>1</sup> 周孔连<sup>1</sup> 洪玮<sup>1</sup>

1. 江西中烟工业有限责任公司技术中心 江西南昌 330096

2. 江西中烟工业有限责任公司南昌卷烟厂 江西南昌 330096

**摘要:** 采用离子色谱法对卷烟纸中钾离子、钠离子、柠檬酸根离子等助燃剂离子进行了分析,通过考察不同萃取液、前处理方式、样品量对测定卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的影响,优化了离子色谱法测定卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的测试条件,确定最优前处理条件为:样品量0.2g、萃取液为纯水、萃取体积为50mL,超声萃取30min。对建立的方法进行了方法学考察,结果显示:钾离子、钠离子和柠檬酸根离子检出限分别为0.001mg/g、0.017mg/g、0.039mg/g;重复性RSD < 2.8%;回收率在96.9%~102.7%之间。建立的离子色谱法准确、快速、操作简单,适用于卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量测定;采用建立的方法对公司在使用不同批次卷烟纸助燃剂含量进行了分析比较,建立了质控允差阈值。

**关键词:** 离子色谱;助燃剂;卷烟纸

卷烟纸助燃剂是一种添加到卷烟纸中的物质,常见助燃剂为柠檬酸钾,柠檬酸钠,苹果酸钾,苹果酸钠等。其作用是辅助卷烟纸燃烧,提高卷烟纸的燃烧速度,同时助燃剂通过调节烟支的燃烧温度和燃烧状态,对卷烟感官质量、烟气化学成分释放量、包灰状态等都有一定的影响。彭志光等<sup>[1]</sup>发现CO释放量与温度积分显著相关。罗彦波等<sup>[2]</sup>采用偏最小二乘(PLS)回归法建立了卷烟多因素预测模型,发现主流烟气7种有害成分释放量随卷烟纸助燃剂含量增加呈降低趋势。提高助燃剂含量以及钾盐含量比例,可以在一定程度上选择性降低卷烟主流烟气中颗粒物氨的释放量。黄朝章等<sup>[3]</sup>发现卷烟纸助燃剂含量变化对卷烟主流烟气7种有害成分释放量影响最大,其次是助燃剂类型的影响。尹升福等<sup>[4]</sup>研究发现柠檬酸钾可促使主流烟气释放量显著降低,而醋酸锌、醋酸钙、氯化钙和氯化锌可使主流烟气CO释放量显著增加。连芬燕等<sup>[5]</sup>研究发现,CO释放量随着卷烟纸中助燃剂含量、助燃剂中钾/钠比例升高、卷烟纸定量降低及滤嘴通风率增加呈下降趋势;但随着助燃剂用量增加,CO

释放量均呈先下降后缓慢上升趋势,在用量5为1.5%时,释放量下降率最高<sup>[6]</sup>。

目前,国内常用的卷烟纸助燃剂金属盐为柠檬酸盐,杨韧强等<sup>[7]</sup>研究表明,以柠檬酸钾为助燃剂的卷烟总体感官品质较优。企业一般采用控制钾离子、钠离子、柠檬酸根离子含量的方法对卷烟纸助燃剂进行质量控制,常用测定方法有原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法、离子色谱法等检测方法<sup>[8-13]</sup>。采用原子吸收法或电感耦合等离子体法进行检测,需要对样品进行消解,消解过程中须加入浓硝酸、双氧水等强氧化剂,存在安全隐患,而文献报道的离子色谱法检测时间长,效率较低,随着烟草行业对检测方法效率和实验室安全的要求越来越高,亟需建立适用于卷烟纸中钾离子、钠离子、柠檬酸根离子含量测定的准确、快速、操作简单的分析方法。

## 一、仪器及主要材料、试剂

仪器: ICS 3000型离子色谱仪、Dionex Aquion型离子色谱仪; ME204型电子天平(感量0.1mg,瑞士METTLER-TOLEDO公司);水相滤膜,0.45 μm;超声波振荡器;烘箱(德国BINDER公司);各种规格移液管、移液枪、容量瓶、样品瓶、具塞三角瓶、剪刀、一次性手套。

主要材料、试剂: 卷烟纸样品1#、2#、3#、4#;去离子水(符合GB/T 6682中一级水的要求);甲基磺酸(优级纯);50%氢氧化钠水溶液;阳离子混合标准储备

**基金项目:** 江西中烟工业有限责任公司科技项目“卷烟纸助燃剂技术体系的构建”(项目编号:赣烟工科计2021-02)

**第一作者简介:** 索卫国(1981—),男,汉族,硕士,高级工程师,研究方向为烟草化学、烟气化学、烟用材料安全卫生指标分析。

溶液(钾离子、钠离子浓度均为1000mg/L);柠檬酸根离子标准储备溶液(1000mg/L)。

## 二、方法

### 1. 样品萃取

截取适当长度的卷烟纸,剪碎。准确称量0.2g(精确至0.1mg)至100mL的具塞锥形瓶中,准确加入50mL去离子水,超声萃取30min(温度不超过40℃)。取适量溶液过0.45 μm水相滤膜,进离子色谱仪分析。

注:若待测溶液的浓度超出标准工作曲线的浓度范围,则稀释萃取液后重新测定。

### 2. 钾离子和钠离子检测离子色谱仪条件

采用IonPac CG16 5×50mm保护柱和IonPac CS16 5×250mm分析柱;30mmol/L甲磺酸淋洗液;等度洗脱;CDRS 600 4mm抑制器;柱温:40℃;柱流量:1.0mL/min;进样体积:25 μL;满环进样。

### 3. 柠檬酸根离子测定离子色谱仪条件

采用IonPac AG15 4×50mm保护柱和IonPac AS15 4×250mm分析柱;氢氧化钠水溶液淋洗液梯度洗脱,淋洗液梯度为:0min:0mmol/L、2min:30mmol/L、17min:30mmol/L、45min:50mmol/L、50min:50mmol/L、55min:0mmol/L;ASRS 300 4mm抑制器;柱温:30℃;柱流量:1.0mL/min;进样体积:25 μL;满环进样。

## 三、检测方法研究过程及方法学考察

### 1. 实验条件的选择优化

#### (1) 样品萃取液选择

固定卷烟纸样品量为0.2g、萃取体积为50mL、超声萃取30min,以建立的离子色谱法分别测定样品中钾离子、钠离子和镁离子,考察了萃取液为0.05mol/L盐酸溶液和纯水对样品中钾离子、钠离子干基含量测定结果的影响。

结果表明,采用纯水为萃取液时,镁离子测定结果偏低,镁离子萃取不完全;而采用纯水和0.05mol/L盐酸溶液两种萃取液时,样品中镁离子、钾离子、钠离子测定结果一致,表明样品中钾离子、钠离子在纯水萃取液中稳定性好,考虑到测定卷烟纸助燃剂中阳离子时仅测定钾离子和钠离子含量,为提高方法的效率和安全性,选择方法萃取液为纯水。

#### (2) 样品前处理方式选择

固定卷烟纸样品量为0.2g、萃取液为纯水、萃取体积为50mL,以建立的离子色谱法分别测定样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子,考察了振荡萃取30min、超

声萃取30min、浸泡2h后超声萃取30min对样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子干基含量测定结果的影响。

结果表明,振荡萃取30min时,4#卷烟纸样品中钾离子、钠离子、和柠檬酸根离子测定结果均偏小,样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子未充分萃取;采用超声萃取30min和浸泡2h后超声萃取30min时,样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子测定结果一致,表明样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子已被完全萃取,考虑方法的效率,选择前处理方式为超声萃取30min。

#### (3) 样品量的选择

固定前处理方式萃取液为纯水、萃取体积为50mL,超声萃取30min,以建立的离子色谱法分别测定样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子,考察了样品量为0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g对样品中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子干基含量测定结果的影响。

结果表明,不同称样量下,钾离子、钠离子和柠檬酸根离子测定结果差异均不明显,但实验发现,称样量为0.1g时,4#样品平行测定RSD最大达到8%,平行样测定结果差异大,而称样量>0.1g时,所有样品测定结果稳定且平行样测定结果RSD均小于3%,但称样量≥0.4g时,4#样品萃取液中柠檬酸根离子浓度大于最大标液浓度,需对萃取液进行稀释后测定,降低了前处理效率;考虑电子天平精度及样品均匀性,本方法选择0.2g作为称样量进行后续研究。

根据各条件选择实验结果,本方法采用的条件为:萃取液为纯水、萃取体积为50mL,超声萃取30min;称样量0.2g。

### 2. 方法学考察

#### (1) 方法的检出限、定量限

准确配制标准曲线的最低浓度(0.5 μg/mL)10份,分别测定其钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量,计算钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的相对偏差,以3倍和10倍的标准偏差分别为方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的LOD和LOQ分别为0.001mg/g、0.004mg/g;0.017mg/g、0.057mg/g;0.039mg/g、0.130mg/g,钾离子、钠离子和柠檬酸根离子的LOQ远低于卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量,可完全满足卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子测定要求。

#### (2) 方法的重复性

准确称取4#卷烟纸6份,采用本方法分别测定

其钾离子、钠离子和柠檬酸根离子干基含量,平行测定6次,结果显示,样品中钾离子、钠离子、镁离子和钙离子含量测定的RSD分别为0.43%、2.71%、0.44%,方法的重复性好。

### (3) 加标回收率实验

准确称取4#卷烟纸样品2份,0.2g/份,采用本方法测定其钾离子、钠离子和柠檬酸根离子干基含量,再准确称取16份4#卷烟纸样品,0.2g/份,分别按钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量低(50%)、中(100%)、高(150%)的原则添加混合标准溶液,测定含量并计算加标回收率。结果显示,钾离子、钠离子、镁离子和钙离子含量的回收率在96.9%~102.7%之间,说明本方法准确性较好。

### (4) 不同型号仪器分析结果比较

为考察不同仪器是否对钾离子、钠离子和柠檬酸根离子干基含量测定结果有影响,选取Dionex Aquion、ICS-3000和ICS-900型三种离子色谱仪,分别测定4个卷烟纸样品的钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量。结果显示,选取的三种型号仪器对4种卷烟纸样品进行平行测定,钾离子测定结果变异系数 $\leq 6.28\%$ ,钠离子测定结果变异系数 $\leq 7.07\%$ ,柠檬酸根离子测定结果变异系数 $\leq 2.03\%$ ,结果一致性较好,三种型号仪器均可满足卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子测定要求。

通过考察不同萃取液、前处理方式、样品量对测定卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的影响,优化了离子色谱法测定卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的测试条件。测定结果重复性好,准确性高;建立的离子色谱法准确、快速、操作简单,适用于卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量的测定。

## 四、方法应用

采用建立的方法对公司在用20余种多批次在用卷烟纸进行普查分析,结果显示,卷烟纸中钾离子、钠离子和柠檬酸根离子含量分别在0.2~1.4%、0~0.4%、0.5~2.1%之间,多批次含量测定结果变化均在设计值20%以内。结合不同助燃剂含量卷烟感官质量、烟气指标、包灰状态等检测结果及供应商控制水平,确定卷烟纸助燃剂控制允差阈值为 $\pm 15\%$ ,经后续多批次卷烟纸中助燃剂测定,经控制后,所有在供卷烟纸助燃剂检测均合格,卷烟纸助燃剂添加质量稳定。

## 参考文献

- [1]彭志光,银董红,刘建福,等.卷烟纸特性对卷烟燃烧及主流烟气中CO释放量的影响[J],广州化工,2014.42(4):46.
- [2]罗彦波,庞永强,姜兴益,等.PLS回归法分析多因素对卷烟燃烧温度及主流烟气有害成分释放量的影响[J],烟草科技,2014,47(10):56.
- [3]黄朝章,李桂珍,连芬燕,等.卷烟纸特性对卷烟主流烟气7种有害成分释放量的影响[J],烟草科技,2011,49(4):29.
- [4]尹升福,谭蓉,银董红,等.金属盐对卷烟纸裂解致孔及主流烟气中CO释放量的影响[J],烟草科技,2016,49(8):35.
- [5]连芬燕,黄朝章,郑捷琼,等.卷烟纸特性和滤嘴通风对卷烟烟气特征的影响[J],安徽农业科学,2012,40(1):122.
- [6]李旭华.草酸钾添加量对卷烟纸热解性能及主流烟气的影响[J],郑州轻工业学报:自然科学版,2012,27(1):29.
- [7]杨韧强,毛多斌,黄朝章,等.卷烟纸中不同助燃剂类型对卷烟感官品质的影响[J],轻工学报,2018,33(2):50-54.
- [8]张国强,黄朝章,谢卫,等.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[J],中国烟草学报,2014(3):79-84.
- [9]范学忠,张春涛,吴若昕,等.超声/消解-电感耦合等离子体质谱法测定烟丝、卷烟纸及香精中钾钠钙镁元素含量[J].分析科学学报,2018,34(4):573.
- [10]陈伟华,张艳芳,鲍峰伟,等.超声波提取-离子色谱法同时测定卷烟纸中的钾、钠、钙、镁[J].中国测试,2012(6):41.
- [11]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.
- [12]陈志强,钱建华,封彦鹏,等.离子色谱法测定卷烟纸中的6种阴离子[J].安徽农业科学,2016,44(13):89-91.
- [13]YC/T 275-2008,卷烟纸中柠檬酸根离子、磷酸根离子和醋酸根离子的测定 离子色谱法[S].2008.