

连续流动法测定烟草中氨含量的改进方法

章平泉, 杜秀敏, 徐光忠, 张宁, 李青, 于小红

(江苏中烟工业有限责任公司淮阴卷烟厂品质管理处, 江苏 淮安 223002)

摘要: 为了实现烟草中氨含量的快速检测, 采用二氯异氰尿酸钠代替行业标准方法中使用的次氯酸钠, 建立了一种新的烟草中氨含量的连续流动测定法。实验结果表明, 该法重复测定的变异系数小于 3%, 回收率 98.83%~101.97%, 具有较好的重现性和准确性。*t* 检测结果表明本法与行业标准法测试结果之间不存在显著性差异。

关键词: 氨; 烟草; 连续流动分析

中图分类号: S572.01

文章编号: 1007-5119(2014)04-0099-04

DOI: 10.13496/j.issn.1007-5119.2014.04.019

Improvement of Continuous Flow Analyzer Method for Determination of Ammonia in Tobacco

ZHANG Pingquan, DU Xiumin, XU Guangzhong, ZHANG Ning, LI Qing, YU Xiaohong

(Quality Management Department of Huaiyin Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Corporation, Huaian, Jiangsu 223002, China)

Abstract: In order to quickly determinate ammonia content in tobacco, we used dichloroisocyanuric acid sodium salt to replace sodium hypochlorite in continuous flow analyzer method for tobacco ammonia determination, which is an industrial standard method. The results showed the method had good reproducibility and accuracy, the variation coefficient was less than 3% and the recovery ratio was 98.83%-101.97%. There was not significant difference between our method and industry standard method.

Keywords: ammonia; tobacco; continuous flow analytical method

氨是烟草中天然存在的成分, 对卷烟的感官质量有较大的影响。烟气中氨含量过低, 会造成烟气劲头下降, 丰满度不够, 过量的氨会产生强烈的刺激性, 使人鼻腔、喉部有辛辣、刺激感^[1]。氨及其化合物也可用生产烟草薄片的加工助剂和增香剂或香料前体, 在烟草加工和燃吸过程中, 这些含氮化合物能与糖类含氧物质起反应, 形成香味化合物^[2]。因此, 准确测量烟草中的氨对控制卷烟质量有重要意义。目前, 氨的测定方法很多, 有酸碱滴定法^[3], 氨气敏电极法^[4], 离子色谱法^[5-7]、气相色谱法^[8], 但这些方法均存在过程繁琐、检测周期长或线性范围窄等其他缺点。连续流动分析法^[9-10]具有速度快、效率高等特点。烟草行业氨的测试标准^[11]也采用流动分析法, 但行业标准方法中存在化学

试剂种类多, 配制繁琐, 用量较大以及次氯酸钠不稳定、见光易分解的缺点。采用二氯异氰尿酸钠代替次氯酸钠在水质检测中的应用已有报道^[12], 但在烟草中应用少见。因此, 本研究尝试采用二氯异氰尿酸钠代替次氯酸钠测试烟草样品中的氨, 对现行方法进行改进, 探索更好的测定方法。

1 材料与amp;方法

1.1 方法原理

二氯异氰尿酸钠在碱性条件下生成的次氯酸根离子与烟草中的氨反应生成氯化铵, 该氯化铵与水杨酸钠反应, 形成 5-氨基水杨酸钠, 再经氧化和络合后生成靛蓝色络合物, 该物质最大吸收波长为 660 nm, 通过比色我们就可以测定氨的含量。

作者简介: 章平泉, 硕士, 主要从事烟草化学分析研究。E-mail: hy2004020@jszygs.com

收稿日期: 2013-08-07

修回日期: 2013-12-23

1.2 主要仪器、试剂与样品

AA3 连续流动分析仪 (德国, 布朗-卢比), 电子天平 AE 200 (感量: 0.0001 g, 瑞士 Mettler), 旋转振荡器 (上海)。氯化铵 (纯度>99%)、柠檬酸钠、氢氧化钠、水杨酸钠和亚硝基铁氰花钠 (AR, 上海国药集团)、二氯异氰脲酸钠 (AR, 北京华威思科科技有限公司) 和 30% (质量分数) 聚乙氧基月桂醚溶液 (德国 布朗-卢比)。烤烟 (2012 年, 云南), 晒烟 (2012 年, 牡丹江), 香料烟 (2012 年, 新疆)。

1.3 试剂的配制

缓冲溶液: 称取 40 g 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 用去离子水溶解, 定容至 1000 mL, 摇匀, 加 1 mL 30% Brij-35。

水杨酸钠/亚硝基铁氰化钠溶液: 称取 34 g 水杨酸钠 ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$) 和 0.4 g 亚硝基铁氰化钠 ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 用去离子水溶解, 定容至 1000 mL, 摇匀, 加 1 mL 30% Brij-35。

二氯异氰脲酸钠: 称取 0.8 g 二氯异氰脲酸钠 ($\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 用去离子水溶解并加入 50 mL (5 mol/L) NaOH 溶液, 定容至 1000 mL, 摇匀, 即配即用。

标准储备液(100 mg/L NH_3): 称取 0.3145g 的氯化铵 (105 °C 烘干 2 h) 用去离子水溶解, 定容至 1000 mL。按照 (1) 式计算标准储备液中氨质量浓

度, 并分别移取 0.5, 1.5, 3, 5, 8, 10 mL 的标准储备液, 用去离子水稀释, 定容至 100 mL, 摇匀得氨的标准溶液浓度分别为 0.5, 1.5, 3, 5, 8 和 10 mg/L。

$$C = \frac{17(\text{NH}_3)}{53.47(\text{NH}_4\text{Cl})} \times \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C —为标准储备液中氨的浓度, mg/L;
 m —为氯化铵的质量, g;
 V —为定容体积, L。

1.4 样品的处理与分析

按照行业标准 YC/T 31—1996 烟草及烟草制品-试样的制备和水分测定-烘箱法进行样品制备和水分测定。准确称取 0.3 g (精确至 0.0001 g) 烟末, 置于 250 mL 磨口三角瓶中, 加入 50 mL 蒸馏水, 盖上塞子, 在震荡器中振荡萃取 30 min, 用定性滤纸过滤。弃去前几毫升滤液, 收集到的后续滤液即为试样萃取液, 上机进行连续流动分析。流动分析仪测试管路见图 1。氨含量 (干基) 为:

$$\text{NH}_3 / \% = \frac{C \times V \times n}{m(1 - w / 100) \times 10000} \dots\dots\dots (2)$$

式中: C —样品液中氨含量的仪器示值, mg/L;
 V —样品萃取体积, mL;
 n —样品稀释倍数;
 m —试料的重量, g;
 w —试料的水分含量。

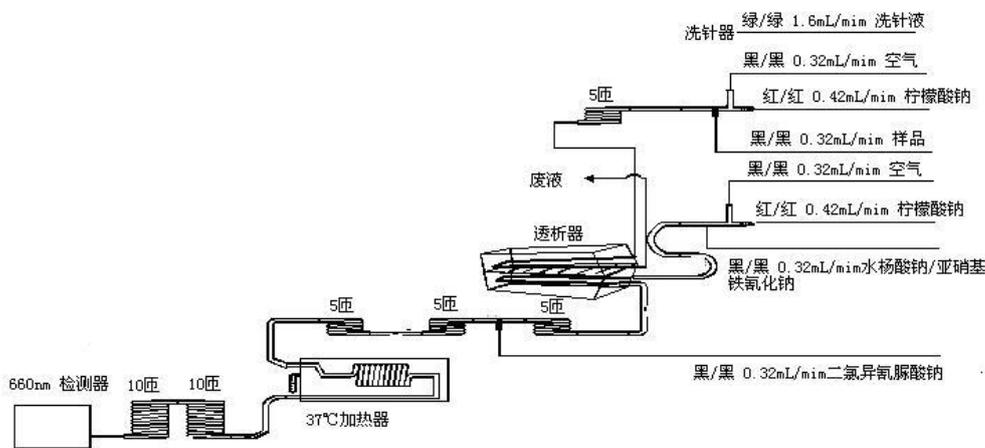


图 1 连续流动分析法测试烟草中氨管路图

Fig. 1 The piping diagrams for testing ammonia in tobacco with continuous flow analyzer method

2 结果与讨论

2.1 萃取时间的选择

参考行业标准^[1], 试验过程中采用水作为萃取剂, 分别对3个试样进行萃取时间试验, 结果见图2。可以看出, 在30 min内即可有效萃取试样中的氨。

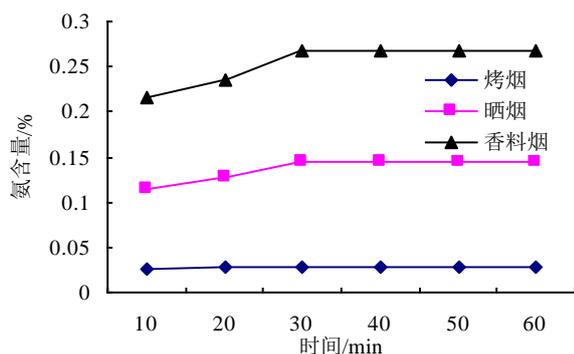


图2 萃取时间的选择

Fig. 2 The selection of extraction time

表1 精密度实验5个样品的氨含量 %

Table 1 The ammonia contents of the precision experiments in five tobacco samples

烟样类型	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	平均	标准偏差	变异系数
烤烟	0.0280	0.0289	0.0275	0.0285	0.0271	0.0280	0.001	2.59
晒烟	0.1406	0.1413	0.1440	0.1459	0.1467	0.1437	0.002	1.89
香料烟	0.2769	0.2624	0.2715	0.2687	0.2655	0.2690	0.004	2.07

2.2 回收率

采用1.4的方法分别对烤烟、晒烟和香料烟样品进行处理, 依据各样品中氨含量的高低, 加入一定量的氨标准溶液, 按照试验条件进行回收率的测定, 结果见表2。样品的回收率在98.83%~101.97%, 平均为100.49%, 说明该方法较准确。

表2 回收率测试结果

Table 2 The results of recovery ratio

烟样类型	实际含量/mg	加入量/mg	测得值/mg	回收率/%
烤烟	0.1100	0.0228	0.1329	100.44
	0.1117	0.0507	0.1621	99.41
	0.1294	0.1278	0.2587	101.17
晒烟	0.2922	0.1002	0.3921	99.70
	0.1607	0.1026	0.2653	101.95
	0.3215	0.317	0.6348	98.83
香料烟	0.3813	0.1036	0.4848	99.90
	0.375	0.1826	0.5612	101.97
	0.4123	0.4023	0.8186	100.99

2.2 工作曲线、检出限和定量限

以响应值对氨浓度作图, 得标准工作曲线, 并利用此工作曲线对氨定量, 得回归方程为: $y=6128.8x-360.78$ ($R^2=0.9999$), 该式中 y 为峰高(A/D, 电信号响应值); x 为氨的质量浓度(单位: mg/L)。从该式可知, 在0.5~10 mg/L质量浓度范围内, 电信号响应值与质量浓度呈现出良好的线性关系, 可以满足定量分析的需要。连续平行测试10次最低标准溶液(0.5 mg/L), 求得标准偏差为0.00621, 分别以3倍和10倍的标准偏差定为该法检出限和定量限, 则检出限和定量限分别为0.01863 mg/L和0.0621 mg/L。

2.3 精密度

在相同的条件下, 对同一个样品进行5次重复测定, 计算测定结果的标准偏差和变异系数。表1的结果表明, 所有样品的变异系数均在3%以内, 说明该方法具有较好的重现性。

2.5 测试结果与标准方法的对比

分别用本方法和标准方法测定, 并对结果(表3)进行 t -检验。 t 临界值为1.78, 查 t 分布表得 $t_{0.05}(12)=2.18$; $t < t_{0.05}(12)$, 表明本方法和行业标准法测试结果之间没有显著差异。

表3 试验方法和标准方法所测氨含量(%)和相对偏差(%)

Table 3 The ammonia contents and relative deviation

样品号	本方法	标准方法	相对偏差
1	0.0384	0.0383	0.26
2	0.0359	0.0361	-0.55
3	0.0269	0.0281	-4.27
4	0.0217	0.0214	1.40
5	0.0354	0.0366	-3.28
6	0.0357	0.0345	3.48
7	0.0352	0.0347	1.44
8	0.0353	0.0369	-4.34
9	0.0408	0.0418	-2.39
10	0.0318	0.0329	-3.34
11	0.1257	0.1238	1.53
12	0.4618	0.4673	-1.18
13	0.2109	0.2181	-3.30

3 结 论

相对行业标准方法,使用的试剂种类由9种减少到4种,试剂配制过程简化,试剂用量降低约41%(以流程图中主要试剂总流量计),在一定程度上减少了对环境的污染。采用该方法测定烟草中的氨含量具有变异系数小,精密度和回收率高。测定结果与行业标准之间没有显著差异,说明该方法有效可行。

参考文献

- [1] 韩敬美,郑奇,翟婷,等.烟草及烟气中氨的分析方法研究进展[J].应用化工,2012,41(5):891-894.
- [2] 谢剑平.烟碱从烟草向吸烟者的转移—关于氨与pH因素的简要综述[J].烟草科技,2001(10):28-31.
- [3] 闫克玉,周献礼,王天奎,等.全国五产区烤烟氨含量的测定及其规律性研究[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2005,20(2):1-3.
- [4] 方力,李樱.烟草中总氮的测定方法研究[J].烟草科技,1996(5):23.
- [5] 赵晓东,谢复炜,赵乐,等.国内外卷烟主流烟气中氨的分析比较[J].中国烟草学报,2010,16(5):1-5.
- [6] 王希琴,蔡继宝,杨艳,等.离子色谱法测定卷烟主流烟气中的氨[J].分析测试学报,2005,24(6):175-182.
- [7] 刘雷,严学军.烟霜的化学成分分析[J].烟草科技,2010(12):40-42.
- [8] Sloan C H, Morie G P. Determination of ammonia in tobacco and tobacco smoke with an ammonia electrode [J]. Anal Chim Acta, 1974(69): 243-247.
- [9] 王芳,张威,王颖,等.连续流动分析法测定烟草中的氨[J].中国烟草学报,2008,14(1):13-15.
- [10] 孔浩辉,沈光林,张心颖,等.烟草中氨的连续流动测定[J].烟草科技,2007(11):49-53.
- [11] 国家烟草专卖局 YC/T 245—2008 烟草及烟草制品中氨的测定-连续流动分析法[S].
- [12] ISO11732:2005 Water quality- Determination of ammonium nitrogen- Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection[S].