**广西地方标准《烟草及烟草制品钠、钾、镁、钙的测定离子色谱法》（征求意见稿）编制说明**

**1任务来源**

该项目出自广西壮族自治区质量技术监督局桂质监函〔2017〕242号文件《关于下达2017年第六批广西地方标准制定（修订）项目计划的通知》，由广西壮族自治区广西烟叶标准化技术委员会提出，由广西中烟工业有限责任公司具体承担制订任务。

**2目的意义**

烟叶中钠、钾、镁、钙含量对卷烟品质有重要影响，其中，钾、镁、钙是烟叶中含量最多的三大矿质元素。钾元素可以提高叶片颜色、身份，含钾量较高的烟叶质量较好，钾对于烟丝燃烧性、阴燃持火力和吸湿性具有重要作用。镁可以保持烟支燃烧后烟灰不易散落，且镁含量高的烟叶其灰分颜色一般较灰暗，这对于卷烟尤其是雪茄烟的品质有重要作用。钙是细胞壁结构的基本成分，钙含量与钾相似或略高于钾，有利于提高烟草的填充性能。此外，钠、钾可以增加卷烟持火力，起助燃作用；镁、钙是烟草重要的灰分元素。对于烟草中钠、钾、镁、钙的测定，烟草行业已颁布的标准有“YC/T 174-2003 烟草和烟草制品钙的测定原子吸收法”、“YC/T 173-2003 烟草和烟草制品钾的测定火焰光度法”、“YC/T 217-2007烟草及烟草制品钾的测定连续流动法”、“YC/T 175-2003烟草和烟草制品镁的测定原子吸收法”、“YQ/T 74-2016再造烟叶钙的测定离子色谱法”、“YC/T 274-2008 卷烟纸中钾、钙、钠、镁的测定火焰原子吸收光谱法”。目前，烟草行业及广西壮族自治区无烟草中钠、钾、镁、钙同时测定的方法。

然而，目前的国家、行业、广西地方标准中，并没有相关测定烟草中钠、钾、镁、钙含量的标准方法。对于卷烟企业来讲，缺乏标准方法对烟草及烟草制品的钠、钾、镁、钙进行含量监测。因此，建立一种适用性强、简便快速、稳定可靠的再造烟草及烟草制品中钠、钾、镁、钙的测定方法十分必要。项目组在充分考虑广西烟草企业现有设备技术状况的基础上，根据相关资料及文献，拟开发一种能同时快速便捷测定烟草中钠、钾、镁、钙含量的方法，以此法作为烟草中钠、钾、镁、钙含量的检测标准方法，用于广西大批量烟草样品的分析测定，力求使标准既具有科学性、先进性，又具有适用性和可操作性，以便于高效指导广西烟草种植及卷烟生产工作。钠、钾、镁、钙作为烟草及烟草制品中的重要矿质元素，准确快速测定其含量，对于烟叶种植、烟叶质量评价、卷烟叶组配方研制及维护等有重要意义。

**3工作概述**

3.1国内外标准对比

钠、钾、镁、钙含量的测定方法主要有滴定法、离子色谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱等。目前已制订的相关检测标准主要有：

（1）GB/T 6436-2002 饲料中钙的测定

（2）GB/T 5009.92-2003 食品中钙的测定

（3）GB/T 8943.4-2008 纸、纸板和纸浆钙、镁含量的测定

（4）GB 11905-89 水质钙和镁的测定原子吸收分光光度法

（5）GB 5413.21-2010婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定

（6）GB/T 30376-2013 茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法

（7）GB/T 14609-2008 粮油检验谷物及其制品中铜、铁、锰、锌、钙、镁的测定火焰原子吸收光谱法

（8）GBT 14636-2007 工业循环冷却水中钙、镁含量的测定原子吸收光谱法

（9）GBT 15452-2009 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA滴定法

（10）GB/T 15454-2009 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定离子色谱法

（11）ISO 777-2001 Paper, board and pulp - Determination of calcium (纸、纸板和纸浆钙的测定)

（12）ISO 7980-1986 Water quality; Determination of calcium and magnesium; Atomic absorption spectrometric method (水质钙和镁的测定原子吸收光谱测定法)

（13）BS EN 12485：2010 饮用水使用碳酸钙测试方法

近年来，国内外有关烟草中矿质元素定量分析的报道较多，主要有滴定法、离子色谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等。采用滴定法测定钠、钾、镁、钙，步骤繁琐，分析周期长，且试样中其他组分可能对测定有干扰和掩蔽效应。原子吸收法测定钠、钾、镁、钙，对仪器状态要求高，线性范围窄，复杂样品中存在干扰和掩蔽效应；同时试样有高背景吸收，测定结果的精密度低，需予以校正。原子发射光谱法测定钠、钾、镁、钙的速度快，检出限低，但对高含量钙的分析准确度差。

钠、钾、镁、钙的提取分离方法主要有灰化法、消解法和溶剂提取法等。干法灰化法无需使用溶剂，空白值低，特别适合微量元素分析，但其操作步骤复杂，耗时长，易造成目标元素的损失，并且操作过程有潜在的危险性。湿法消解法目标物损失小，但试剂用量大，空白值高，也存在潜在的危险性。溶剂提取法主要用于不同形态钠、钾、镁、钙的分离分析中，操作简单，耗时短，其中酸提取法可以使钠、钾、镁、钙形成游离态，有利于进一步分析测定。

离子色谱法的样品前处理简单、仪器操作方便、运行成本低、灵敏度高分析时间短，且可同时测定多种矿质元素。相比其他方法，离子色谱法具有选择性好、快速方便、稳定性好、灵敏度高等特点，适于测定钠、钾、镁、钙含量较高的烟草样品，所以本研究使用离子色谱作为钠、钾、镁、钙的分析仪器。

3.2编制过程

本标准项目在2017年7月正式启动。项目组成立后，首先查阅收集了国内外相关标准资料。在充分考虑广西卷烟企业及相关单位现有技术设备的基础上，通过充分查阅国内外相关参考文献，制订了本方法的起草方案与实施进度。根据国内外相关资料完成标准草稿的编制，对标准草稿进行试验的准备、试验及对试验结果进行分析。在广泛的调查研究和必要的试验验证的工作基础上，根据GB/T 1.1《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》所规定的内容和格式编写完成该标准讨论稿，并验证评价本方法的可行性，形成征求意见稿。项目由广西中烟工业有限责任公司技术中心实施，中心拥有各种大型仪器设备120台（套），通过了广西计量认证，长期从事烟草样品的分析测试工作。

本项目拟建立烟草及烟草制品中钠、钾、镁、钙快速同时测定标准方法，包括前处理、检测方法进一步优化，考察方法的精密度、重复性等系列验证。应用该方法完成对选取样品中钠、钾、镁、钙同时测定，最终形成标准草案。

4标准主要内容及制定依据

4.1主要内容

用一定浓度的盐酸溶液提取烟草及烟草制品中的钠、钾、镁、钙，提取液中的钠、钾、镁、钙离子经阳离子柱CS16（250 mm×5 mm）分离，以0.03 mol/L的甲磺酸水溶液为淋洗液，采用抑制电导-离子色谱法检测，外标法定量，计算出烟草及烟草制品中钠、钾、镁、钙的含量。

4.2样品前处理

准确称取0.1 g样品，精确至0.1 mg，置于50 mL离心管中，准确加入25 mL 0.3 mol/L的盐酸溶液，于室温下以1500 r/min转速涡旋10 min，静置5 min。准确移取上清液1 mL，用水定容至10 mL。取适量定容后的溶液经0.22 μm水相滤膜过滤后，进行离子色谱分析。

若待测液浓度超出标准曲线范围，则用0.03 mol/L的稀盐酸溶液稀释适当倍数，进行离子色谱分析。

4.3色谱条件

以下色谱分析条件供参考，采用其他条件应验证其适用性：

流动相：0.03 mol/L甲基磺酸水溶液；

流速：1.0 mL/min；

流动相梯度：恒速；

进样量：25 μL；

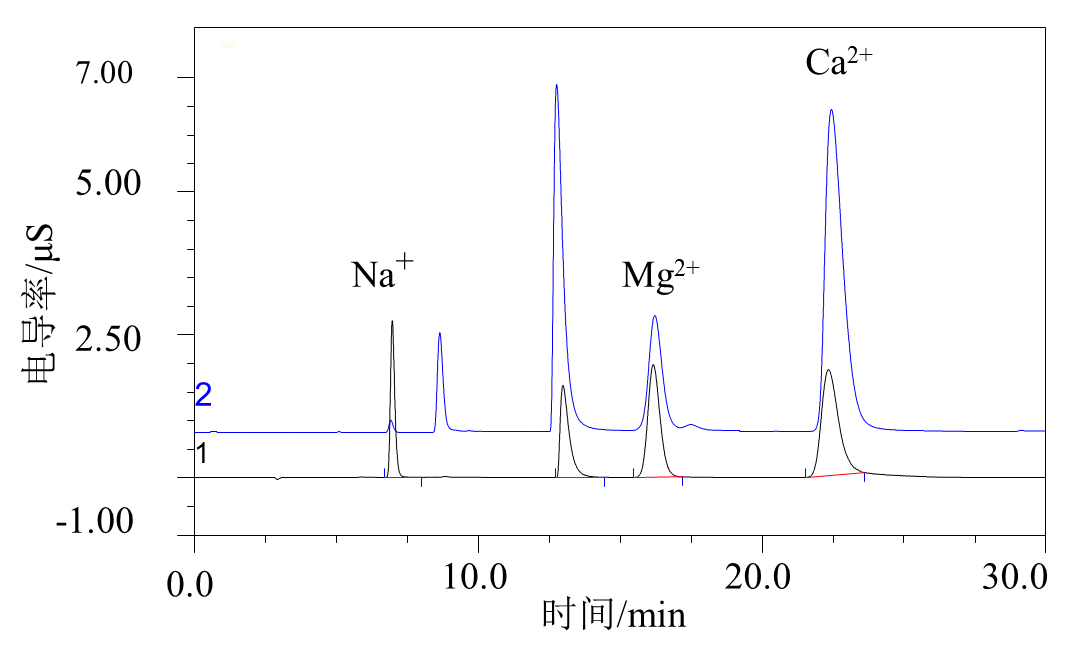
柱温：40 ℃；

抑制器电流：88 mA；

检测时间：30 min。

4.4测定

上述色谱条件下，钠、钾、镁、钙保留时间分别为7.06 min、13.03 min、16.25 min、22.44 min，色谱图见图1。



1.标准溶液；2.典型样品

图1标准样品和典型样品的离子色谱图

4.5方法准确度及精密度

选取1个烟叶样品，进行5次日内和5次日间平行测定，考察方法重复性，结果如表1所示。

**表1方法的日内及日间精密度**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 目标离子 | 测试  次数 | 重复性检结果（%） | | | | | 平均值  （%） | 标准偏差（%） | 变异系数（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 钠 | 日内 | 0.0061 | 0.0068 | 0.0067 | 0.0063 | 0.0065 | 0.006 | 0.0003 | 4.42 |
| 日间 | 0.0069 | 0.0067 | 0.0062 | 0.0063 | 0.0062 | 0.006 | 0.0003 | 4.83 |
| 钾 | 日内 | 2.7422 | 2.6713 | 2.7391 | 2.7581 | 2.7605 | 2.734 | 0.0364 | 1.33 |
| 日间 | 2.7122 | 2.5566 | 2.5797 | 2.6194 | 2.5997 | 2.614 | 0.0599 | 2.29 |
| 镁 | 日内 | 0.5977 | 0.6025 | 0.5387 | 0.6052 | 0.5967 | 0.588 | 0.0279 | 4.74 |
| 日间 | 0.5665 | 0.5997 | 0.5490 | 0.5827 | 0.6101 | 0.582 | 0.0247 | 4.24 |
| 钙 | 日内 | 3.6983 | 3.7364 | 3.7826 | 3.9093 | 3.8863 | 3.803 | 0.0922 | 2.43 |
| 日间 | 3.7230 | 3.7080 | 3.5813 | 3.5758 | 3.5315 | 3.624 | 0.0860 | 2.37 |

表1结果显示，本方法的日内及日间变异系数为1.33～4.83%，均在5%以下，方法的精密度良好。

4.6加标回收率

取1个烟叶样品，分别添加低、中、高三个水平的标准溶液，进行样品回收率实验，结果见表2。

**表2方法回收率**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加标  水平 | 加标量（mg/L） | | | | 检测值（mg/L） | | | | 回收率（%） | | | |
| Na+ | K+ | Mg2+ | Ca2+ | Na+ | K+ | Mg2+ | Ca2+ | Na+ | K+ | Mg2+ | Ca2+ |
| 原检测值 | / | / | / | / | 0.023 | 20.384 | 2.261 | 9.632 | / | / | / | / |
| 低 | 0.01 | 10 | 1 | 5 | 0.034 | 30.403 | 3.255 | 14.258 | 102.0 | 100.2 | 99.4 | 96.5 |
| 中 | 0.02 | 20 | 2 | 10 | 0.043 | 39.588 | 4.241 | 19.958 | 96.5 | 96.0 | 99.0 | 103.2 |
| 高 | 0.04 | 40 | 4 | 20 | 0.062 | 61.246 | 6.378 | 30.046 | 97.2 | 102.2 | 102.9 | 102.1 |

回收率验证结果表明本方法检测钠、钾、镁、钙的回收率在96.0%～103.2%，满足定量分析要求。

**5结论**

本方法的精密度和回收率验证结果表明，本项目提出的快速分析烟草及烟草制品中钠、钾、镁、钙含量方法简单易行、准确可靠、重复性良好，可操作性强，易于推广满足烟草及烟草制品中钠、钾、镁、钙同时快速测定的要求。

标准编写组

2018年11月29日