

电感耦合等离子体质谱法测定口含烟中的钠

李永霞¹, 张琿姿¹, 陆怡峰², 姚鹤鸣², 顾文博², 刘 鸿²

(1. 上海牡丹香精香料有限公司, 上海 201200; 2. 上海烟草集团有限责任公司, 上海 200082)

摘要: 建立了电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定口含烟中钠的方法, 并对影响测定结果的主要因素进行了优化。结果表明, 方法检出限和定量限分别为 0.553 4 和 1.845 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, 平均回收率为 92.00% ~ 97.63%, RSD 低于 5.535% ($n=6$)。应用方法对不同品牌的口含烟样品进行了检测, 结果显示, 不同品牌口含烟中钠含量水平差异明显。

关键词: 钠; 口含烟; 电感耦合等离子体质谱仪

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2016)03-0179-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.03.009

Determination of Sodium in Snus by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Yong-xia¹, ZHANG Hui-zi¹, LU Yi-feng², YAO He-ming², GU Wen-bo², LIU Hong²

(1. *Shanghai Mudan Essence and Spice Co Ltd, Shanghai 201200, China*;

2. *Shanghai Tobacco Group Co Ltd, Shanghai 200082, China*)

Abstract: A method was developed to determine sodium in snus by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the main factors affecting the determination were optimized. The results showed that, the detection limit and the quantification limit of sodium was 0.553 4 and 1.845 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, respectively, the average recovery rate of this method was 92.00% ~ 97.63%, with the relative standard deviation values below 5.535% ($n=6$). This method was applied to determine products of different brands, the results showed that the difference of sodium amount among different brands was obvious.

Key words: sodium; snus; ICP-MS

口含烟是无烟气烟草制品的种类之一。它是由烟草经发酵制成, 以茶包形式分装, 为增加食用厚感和延长风味加入氯化钠, 氯化钠同时也起到杀菌防腐和保湿增润的作用^[1-4]。在食用过程中口含烟直接与口腔接触, 钠则溶于唾液直接影响消费者对其的口感及风味协调评价。因此口含烟中钠含量的检测无论是对于口含烟产品质量的监控还是对于其食用风味的保证都有着积极的作用^[5]。

GB/T 5009.91-2003《食品中钾、钠的测定》中

规定使用湿法消化法处理样品, 经火焰发射光谱法测定食品中的钠含量^[6]。此方法前处理过程中需多次添加混合酸以确保样品完全消化, 操作较为繁琐, 且至今尚无法验证此方法是否适用于口含烟中钠的测定。除国标方法以外, 食品中钠的测定方法主要有原子吸收法^[7-8]、原子发射光谱法^[9]、间接沉淀滴定法、电位滴定法、直接沉淀滴定法、离子色谱法^[10-14]、电感耦合等离子体法^[15-16]。以上方法中, 原子吸收法使用最为广泛, 但此方法只能对单个元

收稿日期: 2016-06-15; 修订日期: 2016-09-12.

作者简介: 李永霞 (1988-), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向: 烟草化学

通信作者: 姚鹤鸣, 男, Tel: 021-61669466, E-mail: yaohm@sh.tobacco.com.cn.

素逐一分析,不能同时对多个元素进行测定。且钠属于易电离碱金属,在火焰中基态原子数减少,导致吸光度下降,从而使工作曲线随浓度的增加而弯曲。而口含烟生产过程中添加了食盐,钠含量较高,使用原子吸收法或者原子发射光谱法不能准确测定口含烟中钠的含量。滴定法检出限较高,结果误差较大。离子色谱法也是近年来广泛用于测定钠离子的分析技术,例如注射剂中钠的测定^[10-11],聚酰胺纤维中钠的测定^[13],白酒中钠的测定^[14]。当测定肉类、蔬菜及调味品等基质较为复杂的样品时,容易出现铵根离子的干扰^[17],可见离子色谱法更适用于测定基质较为“干净”的样品。口含烟是经发酵、调味等多重工艺处理制成,样品基质复杂,如使用离子色谱法作为测定方法,易受到铵根离子干扰,影响测定结果准确性。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是近年来发展迅速的检测方法,已被广泛应用于食品等各种样品中矿物质元素的测定^[18-19]。ICP-MS易于进行多元素同时分析,具有灵敏度高、精密度好、线性范围宽、检测周期短等特点。

综合口含烟样品特点,并考虑此方法可以进一步开发为同时实现口含烟中钾、镁、钙或其他重金属元素检测的新方法,故选取电感耦合等离子体质谱仪为检测仪器,测定口含烟中的钠元素。本文优化了前处理方法,比较了水萃取、稀硝酸萃取和微波消解法对钠的提取效率,最终选取1%(V/V)硝酸溶液作为前处理萃取剂。结果表明本检测方法准确性高,试验操作简便易行。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

7700X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 科技有限公司); Multiwave 3000 48 位微波消解(奥地利 Anton Paar 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); SW12H 超声清洗器(瑞士 SONO SWISS 公司); 0.45 μm 水相针式滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司); 分析天平(瑞士 METTLER-TOLEDO 公司); 9 个北欧地区不同品牌口含烟样品。

65% 浓硝酸(优级纯、德国 Merck 公司); 钠元素标准溶液(美国 AccuStandard 公司, 1 000.0 mg/L); 内标物质混合标准溶液(美国 Agilent 公司, 100.0 mg/L); 30% 双氧水(国药集团)。

1.2 溶液配制

钠标准储备液:用 1% 硝酸作为溶剂,配制钠元素标准储备液,质量浓度为 100.0 mg/L,贮存于 0 ~ 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,可储存 1 个月。

钠工作标准溶液:分别配制 0.1、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L 的钠标准工作溶液,超纯水定容,需即配即用。

内标标准溶液:用 1% 硝酸作为溶剂,配制⁷² 锗的内标标准溶液,质量浓度为 1 000.0 $\mu\text{g/L}$,贮存于 0 ~ 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,可储存 1 个月。

1.3 仪器工作条件

离子源:ICP 源;射频功率:1 550 W;RF 匹配电压:1.8 V;冷却气:氩气,流速:15.0 L/min;气体种类非用户设定;载气:氩气,流速:0.85 L/min;载气补偿气:氩气,流速:0.3 L/min;碰撞/反应池气体:氦气,流速:4.3 mL/min;雾化室温度:2.0 $^{\circ}\text{C}$;雾化气:氩气,流速:1.15 L/min;八极杆偏转电压:-18.0 V;能量歧视:3.0 V;样品进样速率:0.3 rps;重复次数:3;扫描方式:顺序跳峰。

1.4 测试

准确称取 0.200 0 g 口含烟样品于 50 mL 聚丙烯离心管中,精确至 0.1 mg,准确加入 50 mL 硝酸溶液(体积比为 1%),超声萃取 30 min。将萃取液用 0.45 μm 滤膜过滤,定量移取 500.0 μL 过滤后的萃取液于 50 mL 聚丙烯容量瓶中,超纯水定容,进行 ICP-MS 分析,内标法定量。需开罐即测。

2 结果与讨论

2.1 萃取方法的选择

微波消解法具有样品分解完全、消解能力强、易挥发性元素损失小等特点,尤其对于许多传统方法难以消解的特殊金属或者难溶样品有很好的消解作用^[20]。萃取法是传统的预处理方法之一,具有操作简捷、节约能耗的特点,但此法局限于易溶物质的提取,难溶物不适宜使用萃取法提取。口含烟中钠是以氯化钠的形式存在,属于易溶物质,因此理论上上述两种方法都能够完全将其从口含烟样品中提取出。

为筛选出最适合的前处理方法,本文在相同的检测条件下,分别考察了微波消解法消解样品和硝酸溶液(体积比为 1%)萃取口含烟样品两种前处理方式对钠的提取效率。

微波消解法:样品称取完毕后,分别加入 5 mL

(体积比为 65%)浓硝酸,2 mL 双氧水于消解罐,置于微波消解仪进行消解. 微波消解采用程序升温法,升温程序如表 1 所列. 消解完毕,待温度降至室温后取取消解罐,定容消解液至 50 mL,摇匀. 定量吸取 500.0 μ L 已定容消解液于 50 mL 聚丙烯容量瓶中,经超纯水稀释定容,摇匀备用.

溶剂萃取法见 1.4 节测试步骤. 两种前处理方法的回收率和重复性结果如表 2 所列.

表 2 微波消解法与溶剂萃取法回收率与重复性比较($n=6$)

Table 2 Comparison of recovery rates and repeatabilities of microwave digestion and solvent extraction($n=6$)						
	前处理 方法	样品质量分数 /(mg/g)	加标质量分数 /(mg/g)	检测质量分数 /(mg/g)	回收率 /%	RSD /%
空白加标	硝酸溶液*	—	18.44	18.24	98.92	0.325 4
	微波消解法	—	18.44	18.82	102.1	0.968 5
样品加标	硝酸溶液*	27.34	18.44	45.14	96.53	2.597
	微波消解法	27.42	18.44	44.87	94.63	3.982

*:体积比为 1%

由表 2 可知,微波消解法及硝酸溶液(体积比为 1%)萃取法检测结果一致且回收率均在 90% 以上,相对标准偏差(RSD)均小于 5%,酸萃取法相比于微波消解法操作更为简捷易行,适合高通量检测任务. 故本方法使用溶剂萃取法作为样品前处理方法.

2.2 硝酸溶液浓度的选择

选取不同浓度的硝酸溶液萃取剂处理口含烟样品,测得相应的钠检测值及相对标准偏差($n=6$),其结果如表 3 所列.

表 3 不同萃取剂及浓度的萃取效果及重复性($n=6$)

Table 3 Extraction efficiencies and repeatabilities of different extraction agents($n=6$)		
萃取剂	样品质量分数 /(mg/g)	RSD /%
超纯水	25.82	2.931
硝酸溶液(体积比为 1%)	27.34	1.053
硝酸溶液(体积比为 3%)	27.69	5.293
硝酸溶液(体积比为 5%)	27.80	5.489

表 3 结果表明,硝酸溶液的浓度对口含烟中钠

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave digestion			
程序	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	05:00	100	05:00
2	05:00	130	05:00
3	05:00	160	05:00
4	10:00	190	20:00

的测定具有一定的影响. 超纯水作萃取剂萃取效率明显低于硝酸溶液萃取剂. 3 种体积比的硝酸溶液做萃取剂,其萃取效率相差甚微. 从检测值的相对标准偏差及节约资源方面考虑,本方法采用体积比为 1% 的硝酸溶液作萃取剂.

2.3 萃取时间的选择

硝酸溶液(体积比为 1%)作萃取剂,设定不同的超声萃取时间,测定其对应钠的含量,得出口含烟中钠的最佳萃取时间,萃取数据如图 1 所示.

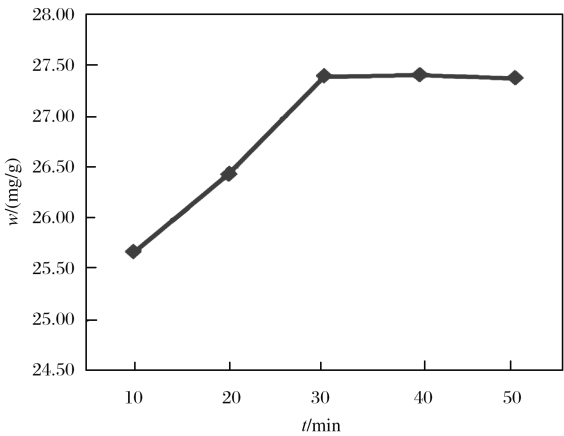


图 1 萃取时间对钠含量测定的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on determination of sodium

由图 1 可看出,萃取时间小于 30 min 时,钠含量值与萃取时间称正比,即萃取时间越长钠的检出值越大.当萃取时间超过 30 min 后,钠的检出值几乎不随时间变化而变化,表明 30 min 萃取时间可充分萃出口含烟中的钠元素.

2.4 检出限和定量限

用工作标准溶液制作标准工作曲线,内标法定量.工作标准溶液共 9 个质量浓度梯度点(0 ~

3.0 mg/L),钠的测试范围为 0 ~ 75 mg/g. 工作曲线线性相关系数 R^2 大于 0.999 9,平行测定标准溶液的最低浓度点 11 份,计算标准偏差,取三倍标准偏差作为检出限,十倍标准偏差作为定量限,本方法的检出限和定量限如表 4 所列. 方法的检出限为 0.553 4 $\mu\text{g/Kg}$,定量限为 1.845 $\mu\text{g/Kg}$,方法具有较低的检出限和定量限,完全满足口含烟中钠元素的检测要求.

表 4 钠元素标准曲线及相关系数
Table 4 Standard curve of sodium and related coefficient

元素	线性公式	线性相关系数	检出限/($\mu\text{g/Kg}$)	定量限/($\mu\text{g/Kg}$)
钠	$y=6.815x+0.0768$	1.000	0.553 4	1.845

2.5 回收率和重复性

选取 2 号口含烟样品,在高(样品实际含量水平)、中(样品实际含量约 2/3 倍)、低(样品实际含量月 1/3 倍)3 个含量水平上进行了样品加标回收

率的测定,并考察了重复性($n=6$),结果如表 5 所列. 由表 5 可知,3 个梯度质量浓度的平均加标回收率较高,相对标准偏差均小于 5.535%,方法具有较好的可靠性与准确性.

表 5 方法回收率与重复性($n=6$)
Table 5 Recovery rate and repeatability of method ($n=6$)

2 号样品质量分数 /(mg/g)	加标质量分数 /(mg/g)	检测质量分数 /(mg/g)	平均回收率 /%	RSD /%
27.34	9.514	36.36	94.77	1.842
	18.44	45.34	97.63	5.535
	38.18	62.46	92.00	4.439

2.6 样品分析

选取 9 个北欧地区不同品牌样品,采用本方法检测口含烟中的钠含量,并对这些产品钠的含量进

行分析,结果如表 6 所列. 从实际样品检测数据看,不同品牌口含烟的钠含量水平差异明显,含量高低不同.

表 6 不同品牌口含烟中钠含量的测定
Table 6 Determination of sodium in snus of different brands

样品	平行测定结果/(mg/g)						平均值	RSD
	1	2	3	4	5	6	/(mg/g)	/%
1	18.79	19.46	18.85	18.57	19.31	18.96	18.99	1.763
2	27.88	28.34	26.89	27.37	26.99	26.54	27.34	2.458
3	28.63	30.89	32.26	29.65	29.47	30.76	30.28	4.255
4	20.12	20.36	21.44	19.06	18.86	19.61	19.91	4.767
5	26.65	27.03	26.00	27.16	25.30	26.16	26.38	2.660
6	23.26	24.22	22.48	23.25	22.60	22.34	23.03	3.059
7	31.46	29.05	29.86	30.48	31.00	31.75	30.60	3.328
8	28.68	28.97	29.82	29.05	27.63	28.01	28.69	2.731
9	32.62	33.35	31.83	32.06	32.54	32.67	32.51	1.633

3 结论

本文建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定口含烟中钠元素的方法.通过优化目标元素提取方案,确定了高效低成本的提取条件.对建立的方法进行了评价,结果显示本方法灵敏度高、准确性好,检测成本低,操作简便,适用于口含烟中钠元素含量的分析.

应用本方法对9个不同品牌口含烟进行了检测,结果显示,9个不同品牌口含烟钠含量总体水平差异较大,这种差异可能来源于不同品牌口含烟的原料来源、生产工艺、口感风味的不同.该对比结果也说明,在生产制作口含烟时,钠作为一种生产后期加入的调味品,其添加浓度不能一概而论,根据生产的原料、工艺、口味的不同,钠的添加浓度也不同.

参考文献:

- [1] 2010 global progress report on the implementation of the WHO Framework Convention on Tobacco Control[C]. FCTC, 1, 2010.
- [2] U.S. Department of Health and Human Services: Smoking and health. A national Status Report[C]. 2nd edition; Washington DC: DHHP Publication Nr. (CDC) 87-8396, Rockville, Maryland, 1986.
- [3] Matthew McKenna M D. Notice regarding revisions to the laboratory protocol to measure the quantity of nicotine contained in smokeless tobacco products manufactured, imported, or packaged in the United States[J]. Centers for Disease and Prevention, Notice, Federal Register, 2009, 74(4): 712-718.
- [4] 陈敏,王申,张浩博.无烟气烟草制品研究进展[C].上海市烟草系统2012年度优秀学术论文集(工程技术类),2012: 250-568.
- [5] Rickert W S, Joza P J. Lauterbach: Chemical and toxicological characterization of commercial smokeless tobacco products available on the Canadian market[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2009(53): 121-133.
- [6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员

- 会. GB/T 5009.91-2003,食品中钾、钠的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [7] 郑羽茜,张丹燕,张慧敏.原子吸收光谱法测定奶茶中钠的含量[J]. 饮料工业,2014(1): 24-29.
- [8] 刘雪梅,宋烨,闫新焕,等.火焰原子吸收光谱法测定红枣中的钠[J]. 食品科技,2014(1): 291-292.
- [9] 黄冬兰,潘丽君.火焰原子发射光谱法测定电解质饮料中钾钠的含量[J]. 韶关学院学报,2015(2): 29-32.
- [10] 徐红珍,蒋维英.红花黄色素氯化钠注射液氯化钠含量测定方法的改进[J]. 中医研究,2002(4): 21-22.
- [11] 贺汉军.肌苷氯化钠注射液氯化钠含量测定方法的改进[J]. 华西药学杂志,2006(6): 620.
- [12] 刘庆.食品中氯化钠含量的测定(离子色谱法)[J]. 生命科学仪器,2012,10: 36-38.
- [13] 王少明.离子色谱法测定芳香族聚酰胺纤维中硫、钠、钾、钙、镁[J]. 理化检验-化学分册,2006,42: 176-178.
- [14] 卢中明,沈才洪,张宿义,等.离子色谱法测定白酒中钠、钾、镁、钙离子含量的研究[J]. 酿酒科技,2009(12): 35-37.
- [15] 庞晋山,宋传旺,黄刚.低功率电感耦合等离子体原子发射光谱直接测定电解质饮料中的钾钠含量[J]. 检验检疫科学,2007(1): 220-221.
- [16] 冯歆轶,郭松年,张耀武.微波消解-电感耦合等离子体光谱法测定预包装食品中的钠含量[J]. 化学分析计量,2014(5): 27-29.
- [17] 穆世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 88-95.
- [18] 倪能,王玉功,和振云,等.电感耦合等离子体质谱法测定农产品土壤中痕量稀土元素[J]. 分析测试技术与仪器,2016,23(1): 42-47.
- [19] 胡家明.电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中钨时对铈的光谱干扰校正[J]. 分析测试技术与仪器,2015,21(3): 171-175.
- [20] 张磊,王晓艳,李波.微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室,2010,27(3): 953-957.