

前 言

本标准等效采用国际 ISO 2881:1992。

依据 ISO 2881:1992 制定本标准时,我们未给出水蒸气蒸馏装置的建议样式,以便于各种装置的使用单位。另外,由于试样制备已另有标准规定,所以在本标准中引用了这个标准。

进行水蒸气蒸馏装置的回收率测定需要使用纯烟碱和烟碱盐。纯烟碱或烟碱盐的纯度测定需要有相应的方法,因此,将 CORESTA39 号推荐方法(1994 年发布)等效采用为附录 A(标准的附录),以便于水蒸气蒸馏装置回收率的测定和其他需要纯烟碱制作标准曲线的分析方法的使用。在制定本标准的附录 A 部分时,我们选择了烧结玻璃坩埚过滤沉淀的方法,取消了滤纸过滤法,这样就消除了由于方法不一致可能造成的测定误差。

本标准从 1997 年 7 月 1 日起实施。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由国家烟草专卖局提出。

本标准由全国烟草标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:国家烟草质量监督检验中心。

本标准主要起草人:刘惠民、王芳、杨进、陈燕、赵明月。

ISO 前言

国际标准化组织(ISO)是一个全球性的国家标准团体(国际标准化组织会员国)联合会。国际标准的制修订一般是通过国际标准化组织的各个技术委员会进行的。对某个已经建立技术委员会的学科感兴趣的会员国均可参加该技术委员会。与国际标准化组织协作的各国际组织、政府和非政府机构也参与国际标准化组织的工作。国际标准化组织与国际电工委员会(IEC)在电工标准化的所有业务上进行密切合作。

已被技术委员会采纳的国际标准草案要发至各会员国投票,应至少有 75%的会员国投赞成票,方可成为国际标准。

国际标准 ISO 2881 是由国际标准化组织第 126 技术委员会(ISO/TC126),即烟草及烟草制品技术委员会制定的。

此次第三版对第二版(ISO 2881:1997)进行了技术修订,废止并代替第二版。

中华人民共和国烟草行业标准

烟草及烟草制品 总植物碱的测定 光度法

YC/T 34—1996
eqv ISO 2881:1992

Tobacco and tobacco products—Determination of alkaloids—
Spectrometric method

1 范围

本标准规定了光度法测定烟草及烟草制品中总植物碱的方法,以烟碱表示。
本标准适用于烟草及烟草制品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 5606.1—1996 卷烟 抽样

YC/T 5—1992 烟草成批取样的一般原则

YC/T 31—1996 烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法

3 原理

试料在强碱性条件下进行水蒸气蒸馏,光度法测定馏出液的吸光值,计算出总植物碱的含量,以烟碱表示。

4 试剂

使用分析纯级试剂,水应为蒸馏水或同等纯度的水。

- 4.1 氢氧化钠,片状。
- 4.2 氯化钠。
- 4.3 烟碱,最低纯度 98%,见附录 A(标准的附录)。
- 4.4 硫酸溶液, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$ 。
- 4.5 硫酸溶液, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.025\text{mol/L}$ 。

5 仪器设备

常用实验室仪器及下述各项。

5.1 水蒸气蒸馏装置^{1]}

以预计在试料中检到的最高烟碱量的纯烟碱按 7.4 试验水蒸气蒸馏系统,回收率应达到 98%以上。否则,应调整蒸馏速度加以改善。

采用说明:

1] ISO 2881:1992 提出了三种建议样式。

国家烟草专卖局 1996-10-07 批准

1997-07-01 实施

- 5.2 光谱仪,具有 230~290nm 的波长范围。
 5.3 匹配的石英比色皿,光径长 1cm。
 5.4 容量瓶,50mL、250mL。
 5.5 单刻度移液管,5mL、10mL。
 5.6 玻璃漏斗,直径约 55mm。
 5.7 定性滤纸,快速。

6 抽样

- 6.1 烟叶
 按 YC/T 5 抽取烟叶作为实验室样品。
 6.2 卷烟
 按 GB/T 5606.1 抽取卷烟作为实验室样品。

7 分析步骤

- 7.1 试样的制备
 按 YC/T 31 制备试样。
 7.2 测定次数
 每个试样应平行测定两次。
 7.3 水分含量的测定
 按 YC/T 31 测定试样的水分含量。
 7.4 总植物碱的测定
 7.4.1 蒸馏

称取 1g 试料于 500mL 蒸馏瓶中,加入 20g 氯化钠和 2g 氢氧化钠^{1]},用 30mL 水将试料冲下,立即将蒸馏瓶连接于水蒸气蒸馏装置(5.1),进行蒸馏,用内含 10mL 硫酸溶液(4.4)的 250mL 容量瓶作接收器,冷凝管末端应浸入硫酸液中。蒸馏过程中蒸馏瓶内的液体体积应保持恒定,必要时可适当加热。收集 220~230mL 馏出液,取下容量瓶,同时用水冲洗冷凝管末端。确认容量瓶处于室温,用水定容至刻度,摇匀。若馏出液不澄清,则将其过滤。

注:若需要过滤,要么将前 150mL 滤液弃去,要么滤纸在使用前用足量水冲洗并干燥。

7.4.2 馏出液中总植物碱的测定

移取一定体积(通常为 10mL)的馏出液于 50mL 容量瓶中,用硫酸溶液(4.5)定容至刻度。以硫酸溶液(4.5)为参比,用光谱仪测定溶液在 236nm、259nm 和 282nm 处的吸光度。若 259nm 处的吸光度超过 0.7,应取较小体积的馏出液重新稀释测定。

8 结果的计算与表述

8.1 计算

总植物碱的质量百分含量,按式(1)进行计算

$$N = \frac{1.059 \times [A_{259} - 0.5 \times (A_{236} + A_{282})] \times 250 \times F}{m \times 34.3 \times (1 - W) \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中: N ——总植物碱的质量百分含量,%;
 F ——稀释倍数;

采用说明:

1] ISO 2881:1992 规定加入 20~40g 氯化钠和 5mL, 8mol/L 氢氧化钠溶液。

A_{236} 、 A_{259} 、 A_{282} ——在 236nm、259nm 和 282nm 处吸光度的实测值；

$1.059 \times [A_{259} - 0.5 \times (A_{236} + A_{282})]$ ——259nm 处的校正吸光度；

m ——试料的质量, g；

W ——试样的水分含量, %。

8.2 结果的表述

以两次平行测定的平均值作为测定结果, 精确至 0.01%。

9 精密度

两次平行测定结果之差不应大于 0.05%。

附录 A

(标准的附录)

烟碱和烟碱盐纯度的测定 硅钨酸重量法

本附录等效采用 CORESTA 推荐方法 39。

A0 CORESTA 引言

自从 1920 年以来,已经提出了几种制作标准曲线用烟碱的纯度测定方法。当时,苦味酸重量法被认为是最专一性的方法,硅钨酸法最为灵敏,但实际上这两种方法都不是完全专一的。60 年代以来,使用最为广泛的方法是紫外光度法和硅钨酸法。

80 年代后期,英国的研究工作表明,谱带宽度大于 2nm 的光谱仪不适合烟碱纯度的测定。他们还发现,使用 Willits 校正系数(见注 1)时,谱带宽度小于 2nm 的光谱仪测得的烟碱含量小于实际值。而且,在进行实验室认证的国家,认证审查人员通常规定基准物质应是可追溯的。这样,只有重量法可以符合认证要求。下述方法报告了英国对美国公职分析化学家协会(AOAC)方法(第十四版,1984 年)中硅钨酸重量法测定烟碱的方法改进结果。

注 1: Willits, c. o. 等, Anal. Chem., 22, 430(1950)

CORESTA 1992~1993 年在 19 个实验室对这个改进方法进行了研究。结果表明,改进方法对烟碱、酒石酸氢烟碱和水杨酸烟碱的测定结果非常一致。即使如此,对这个方法的专一性仍存有疑问,特别是有资料认为其他植物碱和烟碱的降解产物干扰测定。

1993 年, CORESTA 研究了各种贮存条件对烟碱(色谱质量纯高于 99%)降解的影响,以及降解产物对硅钨酸法、气相色谱法和紫外光度法测定烟碱的影响。研究结果表明:

——高纯度烟碱降解缓慢。例如,将烟碱(色谱质量纯高于 99%)暴露于冰箱的空气中贮存 18 个月,纯度降为 97%,在室温下暴露于光和空气中三个月纯度的降低程度与此相同。

——水是贮存过程中的主要污染物,其含量大约为 1%。从理论上讲,测定这种污染物是比较容易的。

——气相色谱/质谱测定表明纯烟碱贮存过程中的主要降解产物是可提因和麦斯明,实验中测到的最大值为 1%。

——上述两种降解产物都不同程度地影响除气相色谱/质谱法以外的所有三种纯度测定方法的测定结果,对硅钨酸法和紫外光度法来讲,这种影响相同,且比较小。

——实际上,在校正了水分之后,硅钨酸法与气相色谱/质谱法的测定结果相同,也就是说,对纯度高于 96%的烟碱,可得到最佳测定值。

——另一方面,紫外光度法的测定结果与“最佳测定值”相同或稍低,这个研究结果支持了英国的研究发现。

CORESTA 关于硅钨酸法的研究表明,最切实可行和妥当的测定纯度高于 96%烟碱的方法是硅钨酸法,在这个纯度下,降解产物的干扰可以忽略不计。

CORESTA 1992 年进行的初步研究显示,虽然用硅钨酸法测定烟碱的精度高,但一些样品的实测纯度超过 100%,用气相色谱法和紫外光度法所作的进一步分析证实,这些样品的烟碱确实超过 100%纯度的化合物所含的烟碱。CORESTA 的资料表明这些盐是被未反应的烟碱所污染。因此,对于烟碱盐,硅钨酸法测定的是烟碱含量而非烟碱盐的纯度。

由于烟碱盐化学性质稳定,贮存对于未反应成盐的烟碱的影响与纯烟碱相比就显得微不足道,因此,硅钨酸法适用于烟碱盐中烟碱的测定。

A1 原理

烟碱与十二钨硅酸(硅钨酸)络合形成不溶性的烟碱硅钨酸盐,将沉淀过滤于烧结玻璃坩埚中测定出沉淀的质量。

A2 试料

A2.1 十二钨硅酸溶液($\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)

将 12g 十二钨硅酸溶于 100mL 蒸馏水中。

注 2: 应避免使用其他形式的硅钨酸,如 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$,因为它们与烟碱不形成晶形沉淀。

A2.2 盐酸溶液,20%(V/V)

将 20mL 盐酸(密度 1.18)用蒸馏水稀释至 100mL。

A2.3 盐酸溶液,0.1%(V/V)

将 5mL 20% 盐酸(A2.2)用蒸馏水稀释至 1L。

A2.4 烟碱溶液($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$)

将烟碱用蒸馏水稀释,制备 25mL 0.1mg 烟碱/mL 溶液。

A3 仪器设备¹⁾

A3.1 实验室常用设备。

A3.2 烘箱,可保持 $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ 温度。

A3.3 烧结玻璃坩埚,G2 型。

A4 分析步骤²⁾

A4.1 于 5 个 250mL 烧杯中各称取约 0.1g 烟碱(或相当烟碱量的烟碱盐),精确至 0.0001g,每个烧杯各配一根玻棒。

A4.2 向每个烧杯中各加入 100mL 蒸馏水,2mL 20% 盐酸(A2.2),搅拌均匀。不要拿掉玻棒。

A4.3 缓慢加入 15mL 硅钨酸溶液(A2.1),边加边持续搅拌。不要拿掉玻棒,盖上表面皿,放置过夜。过滤之前,用玻棒搅拌以确认沉淀能迅速沉降且呈晶形。加几滴硅钨酸溶液(A2.1)检查,应沉淀完全。

A4.4 沉淀过滤

A4.4.1 在 120°C 烘箱(A3.2)中烘干烧结玻璃坩埚直至恒重($\pm 1\text{mg}$),取出放入硅胶干燥器中,冷却至室温。

A4.4.2 称取烧结玻璃坩埚质量,精确至 0.000 1g。将烧结玻璃坩埚置于抽滤装置上,抽滤沉淀,用 0.2% 盐酸溶液(A2.3)洗涤烧杯 3 次,每次 15mL,将烧杯中和玻棒上的沉淀全部洗入烧结玻璃坩埚中,弃去滤液。

A4.4.3 继续用 0.1% 盐酸冲洗沉淀(约需 400mL)。收集滤液,加入几滴烟碱溶液(A2.4)检查,应无乳白色混浊产生,即钨硅酸已被洗涤干净。

A4.4.4 将烧结玻璃坩埚放入烘箱(A3.2)中,烘干 3h,取出放入硅胶干燥器中冷却至室温,称重,精确至 0.000 1g。将烧结玻璃坩埚重新放入烘箱,烘干 1h,取出,放入硅胶干燥器中冷却至室温,重新称重。重复操作直至恒重($\pm 1\text{mg}$)。

采用说明:

1] 本章中所有滤纸操作的仪器设备均被删除。

2] 本章中滤纸过滤沉淀的操作均被删除。

A5 计算

由式(A1)计算烟碱纯度:

$$\text{纯度}(\%) = \frac{0.1012P}{m} \times 100 \dots\dots\dots (A1)$$

式中: P ——沉淀的质量,mg;

m ——试料质量,mg。

结果为 5 次测定的平均值,精确至 0.1%。
