

卷烟纸中钾含量的快速检测

Development of rapid detection technique for potassium content in cigarette paper

陈鹏飞^{1,2,3} 王思露^{1,2,3} 喻赛波⁴ 彭杏^{1,2,3}

CHEN Peng-fei^{1,2,3} WANG Si-lu^{1,2,3} YU Sai-bo⁴ PENG Xing^{1,2,3}

黄家瑛^{1,2,3} 肖阳^{1,2,3} 肖忠良^{1,2,3} 曹忠^{1,2,3}

HUANG Jia-ying^{1,2,3} XIAO Yang^{1,2,3} XIAO Zhong-liang^{1,2,3} CAO Zhong^{1,2,3}

(1. 长沙理工大学化学化工学院, 湖南 长沙 410114; 2. 长沙理工大学电力与交通材料保护
湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114; 3. 长沙理工大学细胞化学湖南省重点实验室,
湖南 长沙 410114; 4. 湖南中烟工业有限责任公司技术中心, 湖南 长沙 410007)

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Materials Protection for Electric Power and Transportation, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 3. Hunan Provincial Key Laboratory of Cytochemistry, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 4. Technology Center, Hunan China Tobacco Industry Co., Ltd., Changsha, Hunan 410007, China)

摘要:目的:为卷烟厂车间提供一种简单、快速测定卷烟纸中钾含量的方法。方法:采用离子选择性电极法,比较卷烟纸样品的预处理方法,比较钾离子选择电极在不同缓冲溶液中的电位响应行为。结果:钾离子选择电极在醋酸锂缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 7.0)中具有优异的响应性能,对 K^+ 的线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L,线性响应斜率为 55.79 mV/dec (25 °C),检测下限可达到 2.14×10^{-6} mol/L。钾离子选择电极对卷烟纸样品的日内测试平均相对标准偏差为 0.55%,日间测试相对标准偏差为 2.8%,均 $\leq 5\%$ 。电极方法与离子色谱法的测试结果一致,平均相对偏差为 4.1% ($n=10$),回收率为 95.0%~101.9%,在连续 1 周的测试过程中展示出良好的时效性。结论:卷烟纸样品预处理方法中,采用 1% 稀醋酸超声萃取 30 min 提取钾离子快速简

单,环保易行,离子选择性电极法准确可靠,适用于卷烟纸中钾含量的快速检测。

关键词:卷烟纸;钾含量;离子选择性电极法;快速检测

Abstract: **Objective:** A method for simple and rapid determination of potassium content in cigarette paper will be built for workshops of cigarette factory. **Methods:** An ion-selective electrode method was used by comparing with the pretreatment methods for cigarette paper samples and potential response behaviors of potassium ion-selective electrodes in different buffer solutions. **Results:** The potassium ion selective electrode possessed excellent response performance for K^+ in lithium acetate buffer solution (0.1 mol/L, pH 7.0) with a linear response range of $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L, a slope of 55.79 mV/dec (25 °C), and a lower limit of detection of 2.14×10^{-6} mol/L. The average relative standard deviations of the K^+ selective electrode on cigarette paper samples were 0.55% for intra-day test and 2.8% for inter-day test, both less than 5%. The test results of the electrode method were in well agreement with that of ion chromatography, with an average relative deviation of 4.1% ($n=10$) and recoveries between 95.0% and 101.9%. It was demonstrated effectively through a consecutive test over one week. **Conclusion:** Among the pretreatment methods for cigarette paper samples, the ultrasonic extraction of potassium ions with 1% diluted acetic acid for 30 min has been found to be fast, sim-

基金项目:湖南省自然科学基金(编号:2020JJ40559);湖南省教育厅科学研究项目(编号:21A0182);国家自然科学基金(编号:21545010)

作者简介:陈鹏飞,男,长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者:喻赛波(1978—),女,湖南中烟工业有限责任公司技术中心副研究员,博士。

E-mail: yusb1125@hngytobacco.com

曹忠(1969—),男,长沙理工大学教授,博士。

E-mail: caoz@csust.edu.cn

收稿日期:2021-05-02

ple and environmentally friendly. The ion-selective electrode method is accurate and reliable, which is suitable for the rapid detection of potassium in cigarette paper.

Keywords: cigarette paper; potassium content; ion-selective electrode method; rapid detection

卷烟纸主要由纤维、填料和助燃剂组成,直接用于烟支的燃烧^[1]。助燃剂(有机钾盐、钠盐)是卷烟纸的重要添加成分,可以提高卷烟纸的燃烧速度,减少抽吸口数,降低卷烟吸入过程中的燃烧温度、CO 量和焦油,减少卷烟的危害性^[2-5]。助燃剂含量直接关系到烟支的燃烧性能、吸味和安全性^[6],其添加量必须控制在一定的水平,以最大限度地保证吸烟者的体验和烟支的安全性能^[7-9]。

根据目前对卷烟纸质量的关注和研究,确定卷烟纸中助燃剂钾、钠的含量是非常重要的^[10-12]。目前测定卷烟纸中钾、钠含量的主要方法有离子色谱法、高效液相色谱法、电感耦合等离子体质谱法、原子吸收光谱法和流动注射分析法等^[13-16]。这些方法需要昂贵的精密仪器和复杂的样品制备流程,限制了其应用。

作为一种用于特定离子选择性测定的指示电极,离子选择性电极(ISE)是发展已久的电化学分析工具,其测量原理主要是利用膜电势测定溶液中的离子活度来进行分析^[17-21]。离子选择性电极具有价廉、选择性好、灵敏度高、使用方便等优点,已被广泛应用于化工、农业、生物医学等领域的定量离子分析^[22-26]。该方法还可以实现连续测量控制和直接分析测定,如溶液中离子的含量可直接用离子选择性电极的简单电位测量来确定^[27-31]。

研究拟采用钾离子选择性电极测定卷烟纸中钾含量,探讨卷烟纸预处理方法的适用性和电极在不同缓冲溶液中的电位响应性能,并将离子选择性电极的结果与离子色谱法进行比较,旨在为卷烟纸的质量控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

卷烟纸样品:湖南中烟工业有限责任公司长沙卷烟厂;

氯化钠、氯化钾、一水合氢氧化锂、乙酸锂、六水合氯化镁、二水合氯化钙、氯化铯、冰醋酸、盐酸、三羟甲基氨基甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水氯化锂:分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司;

氯化钡、氯化锌:分析纯,湖南试剂厂;

结晶氯化铝:分析纯,广东台山化工厂;

氯化铵:分析纯,湖南省株洲市化工原料厂;

硝酸:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

二异丙胺:色谱纯,麦克林试剂有限公司;

蒸馏水:电导率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,广州屈臣氏食品饮料有限公司。

1.1.2 主要仪器与设备

pH 计:PHSJ-4A 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

钾离子选择性电极:pK-1-01 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

双盐桥参比电极:217-01 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

pH 电极:E-201-C 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

集热式磁力加热搅拌器:DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司;

超声清洗仪:KQ-300 型,昆山市超声仪器有限公司;

电子分析天平:PR124ZH/E 型,奥豪斯仪器(常州)有限公司;

离子色谱仪:Dionex ICS-3000 型,美国加利福尼亚州戴安公司;

手动移液枪:Eppendorf 型,德国艾本德股份公司。

1.2 卷烟纸样品的预处理方法

(1) 硝酸消解法^[27,32]:称取卷烟纸样品 0.1~0.2 g,剪成碎片,置于瓷坩埚中,加入 2.0 mL 65% 的硝酸和 0.25 mL 高氯酸,酸化静置 2 h;于高温电炉上消解,待坩埚中溶液近干时停止加热。冷却后移至 50 mL 聚丙烯塑料容量瓶中,用配置好的 Tris 或二异丙胺缓冲溶液调节 pH 至 7.0 左右,稀释至刻度,摇匀,即为待测液,溶液转移至塑料离心管中保存待用。

(2) 醋酸萃取法^[28,33]:称取卷烟纸样品 0.10~0.12 g,剪成碎片,置于塑料锥形瓶中,加入 100 mL 1% 的醋酸水溶液,超声萃取 30 min。准确量取 34.0 mL 处理液,加入 6.0 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 LiOH 溶液,即为待测液,转入塑料离心管中保存。

1.3 缓冲溶液的配制方法

(1) Tris-HCl 缓冲液:准确称取 12.11 g 三羟甲基氨基甲烷(Tris)于塑料烧杯中,加入约 900 mL 蒸馏水,充分搅拌溶解,使用浓盐酸调节 pH 至 7.0 左右,定容,即配成 0.1 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲液,装入塑料试剂瓶中备用。

(2) Tris-CH₃COOH 缓冲液:准确称取 12.11 g 三羟甲基氨基甲烷(Tris)于塑料烧杯中,加入约 900 mL 蒸馏水,充分搅拌溶解,使用冰醋酸调节 pH 至 7.0 左右,定容,即配成 0.1 mol/L 的 Tris-CH₃COOH 缓冲液,装入塑料试剂瓶中备用。

(3) 二异丙胺-醋酸缓冲液:准确量取 14.01 mL 二异丙胺纯溶液,加入 900 mL 蒸馏水,使用冰醋酸调节 pH

至 7.0 左右,定容,即配成 0.1 mol/L 的二异丙胺—醋酸缓冲液,装入塑料试剂瓶中备用。

(4) 醋酸锂缓冲溶液:准确称取 20.98 g LiOH · H₂O 于塑料烧杯中,充分搅拌溶解后转入 500 mL 容量瓶中定容,即配成 1.0 mol/L 的 LiOH 溶液。使用移液枪准确移取 5.0 mL 冰醋酸溶液于塑料烧杯中,充分搅拌溶解后转入 500 mL 容量瓶中定容,即配成 1% 的稀醋酸溶液。使用时准确量取 34.0 mL 1% 的稀醋酸溶液,加入 6.0 mL 1.0 mol/L 的 LiOH 溶液,即为空白缓冲液。

1.4 电极测试方法

采用离子选择性电极(ISE)法。以 PK-1-01 钾离子电极为工作电极,217-01 型双盐桥饱和甘汞电极为参比电极,通过在 40.0 mL 空白缓冲液(醋酸锂空白缓冲溶液为 34.0 mL 1% 的稀醋酸溶液,6.0 mL 1.0 mol/L 的 LiOH 溶液)中加入标准溶液测试一系列已知浓度的钾离子标准溶液的电位值,以电位值对浓度值绘制工作曲线。空白溶液电位稳定 3 min 后,记录此时电位值,然后在空白溶液中每 30 s 依次加入不同浓度的钾离子标准溶液,测试未知浓度钾离子样品溶液(卷烟纸样品)的电位值,通过工作曲线求出样品溶液中钾离子浓度值或含量。

1.5 电极的选择性测试

选择性系数 K_{ij}^{pot} ,作为离子选择性电极的一个重要表征参数,是用于衡量电极在多种干扰物质存在情况下区分出特定离子的能力, K_{ij}^{pot} 越小,表示对于 j 离子,电极对 i 离子具有越强的选择性,即抗 j 离子干扰能力越大。试验采用分别溶液法,将所制备的电极于浓度为 1.0×10^{-2} mol/L 的 KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂、NH₄Cl、CsCl、LiCl、ZnCl₂、BaCl₂、AlCl₃ 溶液中分别进行电位测试。并按式(1)计算选择性系数。

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{E_j - E_i}{(2.303RT/z_i F)} + (1 - \frac{z_i}{z_j}) \lg \alpha_i, \quad (1)$$

式中:

i ——主离子 K⁺;

j ——干扰离子;

E ——待测溶液电位,V;

F ——法拉第常数,取 96 500 C/mol;

R ——气体常数,8.314 J/(K · mol);

T ——热力学温度,K;

z ——离子电荷数;

α ——溶液中离子活度, mol/L。

1.6 卷烟纸中钾元素含量测试

采用钾离子选择性电极对卷烟厂不同时间批次(5#、6# 2020 年 11 月 5 日送样;21#、23#、25# 2021 年 9 月 13 日送样;1#、8#、16#、22#、31# 2021 年 11 月 30 日送样)送样的卷烟纸进行钾含量测试。根据烟草行业标准计算方法,按式(2)计算钾元素含量。

$$\chi = \frac{c \times V \times n}{1\,000 \times 1\,000 \times m \times (1 - \omega)} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

χ ——试样中钾元素含量,%;

C ——试样中钾元素的质量浓度,mg/L;

V ——试样消化液的总体积,mL;

n ——试样消化液的稀释倍数;

m ——试样质量,g;

ω ——试样水分含量,%。

1.7 离子色谱测定方法

参照湖南中烟工业有限责任公司企业标准:《卷烟纸无机阳离子的测定 离子色谱法》(HNZY/JS-CF-CL-0061.00-211103),采用离子色谱(IC)法测定卷烟纸中的钾含量。

2 结果与讨论

2.1 预处理方法的选择

试验发现,通过稀醋酸萃取法预处理的卷烟纸样品的测试结果比使用酸化消解法预处理的相对偏差更小。一方面,为了与卷烟厂实际生产过程中使用的离子色谱法检测卷烟纸中钾含量的预处理方法(稀醋酸萃取法)保持一致,并且醋酸萃取法操作简单、方便,更适宜车间常规处理。另一方面,消解法处理方式较为复杂,操作过程中样品转移、稀释等步骤较多,酸度难以控制,无法使得预处理过程与电极测量过程的酸度保持完全一致,易导致试验误差,从而影响测量结果。而且消解过程中需要加入一定量强氧化剂(硝酸、高氯酸),同时需要加热、蒸发等操作,试验中会产生有毒气体,存在危害性和环境污染问题。因此,选择稀醋酸萃取法作为卷烟纸预处理方法。

2.2 缓冲溶液及其最佳 pH 的选择

由图 1 可知,4 种缓冲溶液中,钾离子电极的响应斜率均在 pH 7.0 时达到最大值,这是因为 pH 7.0 时,H⁺ 和 OH⁻ 的影响最小。因此,选择 pH 7.0 作为后续测试环境的最佳 pH 值。

图 2 为 pH 7.0 时,钾离子选择性电极在 4 种缓冲溶液中的响应性能情况。由图 2 可知,钾离子选择性电极在 0.1 mol/L 的 Tris-HCl、Tris-CH₃COOH 以及二异丙胺缓冲溶液中的线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L,响应斜率分别为 50.94, 51.62, 53.30 mV/dec。在醋酸锂溶液中,钾离子选择性电极的线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L,响应斜率为 55.79 mV/dec,表现出更宽的线性响应范围以及更好的响应情况,根据作图法得到其检测下限为 2.14×10^{-6} mol/L。这是因为醋酸锂缓冲体系为无机盐缓冲溶液,对离子测试体系的影响较小,离子迁移速度较快,有

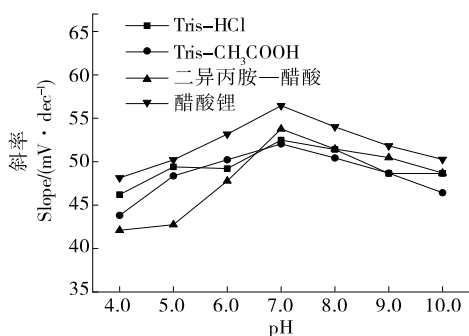


图 1 钾离子选择性电极在不同 pH 值下的响应斜率

Figure 1 Relationship between response slope of potassium ion-selective electrode and pH value of different buffer solutions

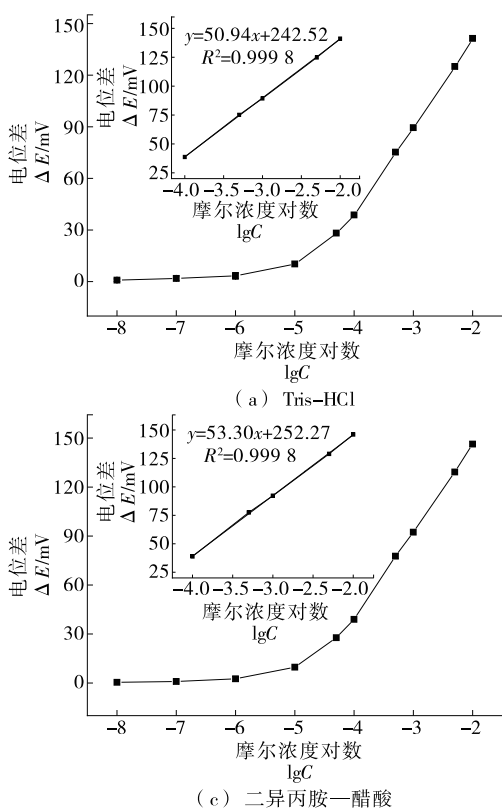
图 2 钾离子选择性电极在 4 种缓冲溶液中对 K⁺ 的电位响应关系曲线Figure 2 Potential response curve of potassium ion selective electrode to K⁺ in four kinds of buffer solution

表 1 钾离子选择性电极对常见干扰离子的选择性

Table 1 Selectivity of potassium ion selective electrode for common interfering ions

干扰离子	选择性系数	干扰离子	选择性系数
Na ⁺	2.24×10^{-4}	Ca ²⁺	7.41×10^{-6}
NH ₄ ⁺	1.47×10^{-2}	Ba ²⁺	5.49×10^{-6}
Mg ²⁺	4.67×10^{-6}	Al ³⁺	8.71×10^{-6}
Li ⁺	5.62×10^{-4}	Zn ²⁺	8.91×10^{-6}
Cs ⁺	3.46×10^{-1}		

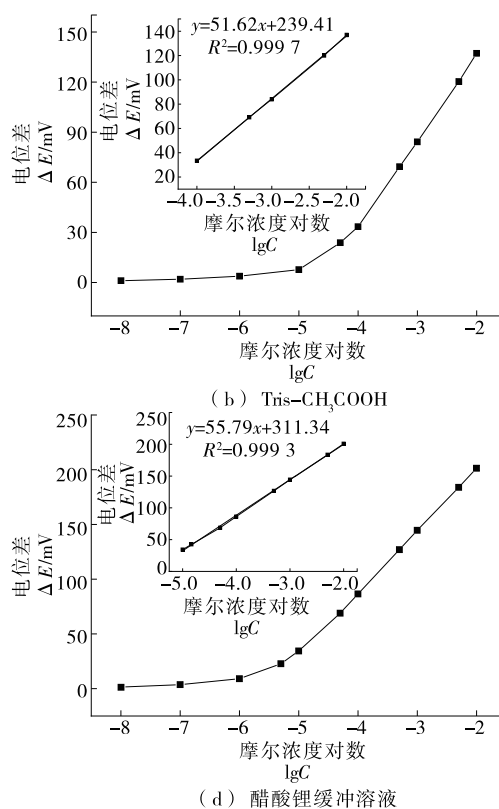
利于提高灵敏度,增大斜率。因此,后续测试过程中选择 0.1 mol/L 的醋酸锂缓冲溶液(pH 7.0)作为电极的最佳测试环境。

2.3 钾离子电极的选择性测试

由表 1 可知,Cs⁺ 在干扰离子中对电极的影响相对较大,是因为 Cs⁺ 与 K⁺ 的标准电极电势非常接近,影响了电极的选择性。另外 NH₄⁺ 对电极的选择性也有一定影响,但卷烟纸中一般不含有这两种离子,总体来说,电极可满足卷烟纸样品的实际测试要求。

2.4 钾离子电极的重现性测试

在恒速搅拌,pH 为 7.0 左右的醋酸锂缓冲溶液条件下,依次测定浓度为 $1.0 \times 10^{-4.3}$, 1.0×10^{-4} , $1.0 \times 10^{-3.3}$, 1.0×10^{-3} , $1.0 \times 10^{-2.3}$, 1.0×10^{-2} mol/L 的钾离子标准



溶液,从低浓度到高浓度连续测试 5 次,对应电位值情况如表 2 所示。由表 2 可知,6 组钾离子标准溶液的平均标准偏差为 ± 0.56 mV,表明钾离子选择性电极在该缓冲溶液中具有较好的重现性。

2.5 卷烟纸中钾元素含量的测试应用

试验发现,不同批次样品的测试结果平均相对偏差均 $\leq 5\%$,其中典型试样 23# 样品(2021 年 9 月 13 日送样)的日内及日间测试结果见表 3。

由表 3 可知,采用离子选择性电极对 23# 卷烟纸样

品中钾含量的日内测试平均相对标准偏差为 0.55% ($n=5$), 日间测试相对标准偏差为 2.76%, 均 $\leq 5\%$, 且测定值与离子色谱法测试结果比较一致(表 4), 说明钾离子选择性电极可以准确地检测卷烟纸中钾离子含量。

间批次送来的卷烟纸样品中钾含量的平均 RSD 为 2.9%, 离子色谱法的为 2.4%, 二者的平均相对偏差(RD)为 4.1% ($n=10$), 即二者测定结果比较一致, 无显著性差异, 说明钾离子选择性电极法用于卷烟厂实际样品的检测精确度和准确度高。

由表 4 可知, 采用钾离子选择性电极法测得不同时

表 2 钾离子选择性电极的重现性[†]

Table 2 Reproducibility of potassium ion selective electrodes ($n=6$)							mV
试验号	$1.0\times 10^{-4.3}$ mol/L	1.0×10^{-4} mol/L	$1.0\times 10^{-3.3}$ mol/L	1.0×10^{-3} mol/L	$1.0\times 10^{-2.3}$ mol/L	1.0×10^{-2} mol/L	
1	-85.3	-67.6	-26.6	-9.0	31.1	48.5	
2	-85.0	-68.4	-27.3	-9.6	30.3	47.9	
3	-85.3	-67.7	-27.5	-9.8	30.5	47.9	
4	-85.9	-68.2	-28.3	-9.2	29.4	46.8	
5	-84.3	-68.2	-28.9	-9.1	30.3	47.7	
平均值	-85.2	-68.0	-27.7	-9.3	30.3	47.8	
标准偏差	0.58	0.35	0.89	0.34	0.61	0.61	

表 3 23# 样品中钾离子含量的日内和日间测试结果[†]

Table 3 Intraday and interday data of potassium ion content in 23# samples determined by potassium ion selective electrode							
样品	含量/%					平均值	相对标准偏差 ^[a] /%
	1	2	3	4	5		
23#-1	0.866 3	0.859 0	0.866 3	0.842 9	0.866 3	0.860 2	1.18
23#-2	0.896 1	0.892 4	0.896 1	0.888 5	0.896 1	0.893 8	0.38
23#-3	0.862 1	0.854 8	0.858 5	0.862 1	0.854 8	0.858 5	0.43
23#-4	0.836 6	0.829 5	0.836 6	0.833 0	0.829 5	0.833 0	0.43
23#-5	0.884 4	0.880 5	0.888 3	0.884 4	0.884 4	0.884 4	0.31
平均值						0.866 0	
相对标准偏差 ^[b] /%						2.76	

[†] a 为钾离子选择性电极日内平行测量 5 次的相对标准偏差; b 为钾离子选择性电极日间平行测量 5 批次的相对标准偏差。

表 4 离子选择电极法与离子色谱法的测试数据对比[†]

Table 4 Comparison of potassium ion content in different samples determined by ion selective electrode method and ion chromatography ($n=10$)							
样品	离子色谱			钾离子选择电极			相对偏差/%
	含量/%	标准偏差	相对标准偏差/%	含量/%	标准偏差	相对标准偏差/%	
5#	0.776 0	0.041 8	5.4	0.729 5	0.026 0	3.6	-6.0
6#	0.733 4	0.008 7	1.2	0.735 4	0.035 7	4.8	+0.3
21#	0.519 3	0.009 1	1.7	0.465 0	0.022 6	4.9	-10.4
23#	0.890 3	0.018 2	2.0	0.866 0	0.023 9	2.8	-2.7
25#	0.478 7	0.010 4	2.2	0.450 0	0.011 0	2.5	-6.0
1#	0.803 4	0.014 6	1.8	0.818 6	0.022 2	2.7	+1.9
8#	1.227 5	0.020 0	1.6	1.199 5	0.019 9	1.7	-2.3
16#	0.601 2	0.024 9	4.1	0.580 5	0.012 2	2.1	-3.4
22#	1.004 1	0.015 8	1.6	1.073 3	0.027 4	2.5	+6.9
31#	0.357 2	0.008 1	2.3	0.353 5	0.005 5	1.5	-1.0

2.6 卷烟纸中钾含量的加标回收率测试

如表 5 所示,电极对卷烟厂提供的 1#、8#、16#、22#、31# 样品进行加标回收率测试,设定卷烟厂提供的样品离子色谱数据为标准值,在测定样品溶液中添加不同标准浓度的氯化钾溶液,利用离子选择性电极测得试样中钾离子含量,求得钾离子选择性电极法的回收率为 95.0%~101.9%,说明钾离子电极可用于卷烟纸中钾含量的测定且准确可靠。

2.7 钾离子电极标准曲线的时效性

在同批次配制的醋酸锂缓冲溶液中,对钾离子选择性电极进行 1 周的连续测试,其电位响应性能曲线如图 3 所示。由图 3 可知,钾离子选择性电极的电位响应值基本稳定,工作曲线重合,在最佳线性范围内的重合性效果较好,因此该电极具有非常好的重现性,电位响应性能稳定,说明电极的标准工作曲线的时效性好,能够满足实际生产中的连续检测要求。

3 结论

利用离子选择性电极测定卷烟纸中钾元素含量,建立了醋酸—氢氧化锂缓冲溶液即醋酸锂缓冲溶液体系

表 5 离子选择电极法测定不同样品中钾离子含量及其回收率

Table 5 Determination of potassium ion content and recovery in different samples by ion selective electrode method

样品	离子色谱/%	加标量/%	测量值/%	回收率/%
1#	0.803 4	0.195 3	1.002 0	101.7
8#	1.227 5	0.353 6	1.588 0	101.9
16#	0.601 2	0.580 8	1.153 0	95.0
22#	1.004 1	0.800 3	1.778 0	96.7
31#	0.357 2	1.002 0	1.364 5	100.5

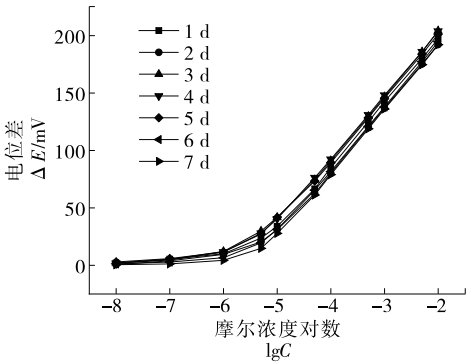


图 3 钾离子选择性电极对 K⁺ 的电位响应关系曲线

Figure 3 Potential response curve of potassium ion selective electrode to K⁺ in lithium acetate buffer solution for one week

(0.1 mol/L, pH 7.0)。在优化的预处理方法和缓冲体系中,电极展现了良好的稳定性及重现性,在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 的浓度范围内呈良好的线性响应关系,响应斜率为 55.79 mV/dec,符合能斯特响应关系,响应下限可达到 2.14×10^{-6} mol/L,即 1.81 mg/L。综上,离子选择电极法操作方便、设备简单,具备高的灵敏度及良好的选择性,有利于车间现场的快速、连续检测,有望实现对卷烟纸中钾元素含量的超灵敏现场检测与实时分析。

参考文献

[1] 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): 35-43.
YIN Sheng-fu, TAN Rong, YIN Dong-hong, et al. Pyrolysis of cigarette paper: effects of metal salts on pore formation and carbon monoxide release in mainstream smoke [J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(8): 35-43.

[2] 杨金龙, 朱萍, 程利侠, 等. 钾盐对卷烟烟气影响的研究进展[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2018, 30(4): 64-67.
YANG Jin-long, ZHU Ping, CHENG Li-xia, et al. Recent advances in influence of potassium salts on cigarette smoke[J]. Journal of Hunan University of Arts and Science (Natural Science Edition), 2018, 30(4): 64-67.

[3] 段瑞海, 李红娟, 冯俊杰, 等. 2 种有机酸钾盐卷烟纸助剂对卷烟热解性能的影响[J]. 西南农业学报, 2021, 34(7): 1 395-1 399.
DUAN Rui-hai, LI Hong-juan, FENG Jun-jie, et al. Effect of two kinds of organic acid potassium salt cigarette paper additives on pyrolysis performance of cigarette[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2021, 34(7): 1 395-1 399.

[4] 杨初强, 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.
YANG Ren-qiang, MAO Duo-bin, HUANG Chao-zhang, et al. Effects of different types of combustion supporting agent in cigarette paper on cigarette sensory quality[J]. Journal of Light Industry, 2018, 33(2): 50-54.

[5] 李欢, 王建民, 王豪礼, 等. 卷烟纸参数对卷烟持灰能力的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(6): 207-212.
LI Huan, WANG Jian-min, WANG Hao-li, et al. Influence of cigarette paper parameters on cigarette ash holding capacity[J]. Food & Machinery, 2021, 37(6): 207-212.

[6] 田志章, 李海霞, 张春涛, 等. 卷烟纸及烟丝钾钠比差异对卷烟主流烟气影响[J]. 食品工业, 2019, 40(9): 170-173.
TIAN Zhi-zhang, LI Hai-xia, ZHANG Chun-tao, et al. Different effects of potassium-sodium ratio variation of cigarette paper and cut-tobacco on mainstream smoke[J]. The Food Industry, 2019, 40(9): 170-173.

[7] 李劲峰, 向能军, 李春, 等. 卷烟纸助燃剂含量对卷烟烟气有害物质的影响[J]. 中国造纸, 2012, 31(6): 32-35.
LI Jin-feng, XIANG Neng-jun, LI Chun, et al. The influence of combustion-supporting additives in cigarette paper on the harmful

- chemicals in mainstream smoke of the cigarette[J]. *China Pulp & Paper*, 2012, 31(6): 32-35.
- [8] ZHAO D, DAI Y, CHEN K, et al. Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102: 114-123.
- [9] 马胜楠, 王建民, 常冰冰, 等. 烟丝和卷烟纸中金属元素对自由燃烧速率的影响[J]. *食品与机械*, 2019, 35(9): 64-68.
- MA Sheng-nan, WANG Jian-min, CHANG Bing-bing, et al. Effects of metal elements on free burning speed in cutrag and cigarette paper[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(9): 64-68.
- [10] SHEN J, LI J, QIAN X, et al. A review on engineering of cellulosic cigarette paper to reduce carbon monoxide delivery of cigarettes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 769-775.
- [11] 刘源, 银董红, 尹升福, 等. 卷烟纸裂解致孔对主流烟气中HCN释放量的影响[J]. *烟草科技*, 2016, 49(12): 46-53.
- LIU Yuan, YIN Dong-hong, YIN Sheng-fu, et al. Effect of combustion improver on combustion behavior of cigarette paper by simultaneous TG/DSC detection [J]. *Tobacco Science & Technology*, 2016, 49(12): 46-53.
- [12] LI H, YI L, LI D, et al. Effect of combustion improver on combustion behavior of cigarette paper by simultaneous TG/DSC detection[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, 28(8): 1 322-1 326.
- [13] 郭英. 离子色谱法测定水样中的钠、钾、镁、钙离子[J]. *环境科学导刊*, 2016, 35(S1): 190-191.
- GUO Ying. Test of sodium and potassium and magnesium and calcium in water by ion chromatography[J]. *Environmental Science Survey*, 2016, 35(S1): 190-191.
- [14] 许永, 李超, 杨乾棚, 等. 连续流动法测定烟草中总糖、还原糖、氯、钾含量的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2017, 33(12): 61-64, 75.
- XU Yong, LI Chao, YANG Qian-xiang, et al. Uncertainty evaluation of the determination of total sugar, reducing sugar, chlorine, potassium in tobacco[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(12): 61-64, 75.
- [15] 冯广林, 李力, 朱立军, 等. 微波消解样品—离子色谱法测定卷烟纸中钠、钾、镁、钙的含量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2012, 48(4): 449-451, 455.
- FENG Guang-lin, LI Li, ZHU Li-jun, et al. IC determination of sodium, potassium, magnesium and calcium in cigarette paper with microwave assisted sample digestion [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2012, 48(4): 449-451, 455.
- [16] 杨皓, 王小平, 严春芳, 等. 原子吸收光谱法与离子色谱法测定卷烟纸中钾钠离子的比较研究[J]. *中国测试*, 2017, 43(S1): 42-47.
- YANG Hao, WANG Xiao-ping, YAN Chun-fang, et al. Comparative study on determination of potassium and sodium in cigarette paper by ASS and IC[J]. *China Measurement & Test*, 2017, 43(S1): 42-47.
- [17] 俞汝勤. 离子选择性电极分析法[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 6-17.
- YU Ru-qin. Ion-selective electrode analysis[M]. Beijing: People's Education Press, 1980: 6-17.
- [18] 韩冰, 徐厚平, 崔波. 小麦粉中溴酸钾检测方法的比较[J]. *食品与机械*, 2012, 28(4): 104-105, 142.
- HAN Bing, XU Hou-ping, CUI Bo. Comparison of detection methods on potassium bromate in wheat flour[J]. *Food & Machinery*, 2012, 28(4): 104-105, 142.
- [19] 林辉概, 柳爱平, 肖丹, 等. 长链烷基脲衍生物用作阴离子选择电极膜载体[J]. *高等学校化学学报*, 1994, 15(3): 352-355.
- LIN Hui-gai, LIU Ai-ping, XIAO Dan, et al. Long-chain alkylthiuronium derivatives as carriers for anion-selective electrode [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1994, 15(3): 352-355.
- [20] 曹忠, 林辉概, 王彬锋, 等. 以不对称长链叔胺为中性载体的PVC膜pH电极的研究[J]. *分析测试学报*, 1995, 14(4): 1-5.
- CAO Zhong, LIN Hui-gai, WANG Bin-feng, et al. Long-chain unsymmetrical tertiary amines as neutral carrier in PVC membrane pH electrode[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1995, 14(4): 1-5.
- [21] CAO Z, GONG F C, LI H P, et al. Approach on quantitative structure-activity relationship for design of a pH neutral carrier containing tertiary amino group[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 581(1): 19-26.
- [22] MOSTAFA I M, MENG C D, DONG Z X, et al. Potentiometric sensors for the determination of pharmaceutical drugs [J]. *Analytical Sciences*, 2022, 38: 23-37.
- [23] PARRILLA M, CUARTERO M, CRESPO G A, et al. Wearable potentiometric ion sensors[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 110: 303-320.
- [24] MIRAS M, GARCÍA M, MARTÍNEZ V, et al. Inexpensive ion-selective electrodes for the simultaneous monitoring of potassium and nitrate concentrations in nutrient solutions [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(31): 3 511-3 520.
- [25] PIETRZAK K, WARDAK C. Comparative study of nitrate all solid state ion-selective electrode based on multiwalled carbon nanotubes-ionic liquid nanocomposite[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 348: 130720.
- [26] 钟平胜, 田春妹, 任佳丽. 电化学修饰电极在食品重金属快速检测中的研究进展[J]. *食品与机械*, 2018, 34(4): 192-196.
- ZHONG Ping-sheng, TIAN Chun-mei, REN Jia-li. Advances in application of electrochemical modified electrode in the fast detection of heavy metal[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(4): 192-196.
- [27] LI X Q, LIANG H Q, CAO Z, et al. Simple and rapid mercury ion selective electrode based on 1-undecanethiol assembled Au substrate and its recognition mechanism[J]. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2017, 72: 26-33.