

烟草及烟草制品总挥发酸的测定连续流动法

于瑞国¹ 王蕾¹ 孟广宇² 郝庭亮² 李荣¹

(1. 澳华达国际香料(广州)有限公司 广州 510530)

(2. 将军烟草集团有限公司 济南 250100)

摘要: 建立了烟草及制品中总挥发酸测定的连续流动法。详细研究了测定条件。结果表明: 最大吸收波长为350nm, 标准乙酸溶液在0.086-4.0ug/ml的范围内服从比尔定律, 摩尔吸光系数为 $1.174 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 最低检出限为0.012mg/g, 相关系数为0.9995, 线形范围为0.012-5.0 (mg/g)。方法具有很好的灵敏度和较高的精密度, 结果满意。

关键词: 烟草及制品 总挥发酸 连续流动

乙酸和甲酸是烟叶挥发酸中的主要挥发酸, 次要挥发酸是由丙酸、 α -呋喃酸、苯甲酸、 α -甲基丁酸、 β -甲基戊酸和许多其它酸类组成的。一般认为戊酸、 β -甲基戊酸和异己酸的羟基衍生物会影响烟气的香气^[1]。燃烧时一部分挥发酸会转移进入烟气中。1985年国际癌症研究机构(IARC)提出, 当烟气的酸碱性变化时, 由于非质子化烟碱的挥发性气相中的烟碱比例也随之改变, 从而影响烟气的吃味特征^[2]。文献报道测定烟草总挥发酸的方法是水蒸气蒸馏——酸碱滴定方法^[3]。尚未有用光度法进行测定的报道。本文采用酸类物质与KI、 KIO_3 在常温下反应生成单质碘显色^{[4][5]}, 采用连续流动分析技术(Continuous Flow Analysis, CFA), 并结合在线蒸馏技术^[6], 建立了测定烟草中总挥发酸的新方法。该方法摩尔吸光系数 $1.174 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 最低检出限0.012mg/g, 相关系数0.9995, 线形范围0.012-5.0 (mg/g)。对同一样品连续进行测定9次, 其变异系数1.82%。本法具有简便、准确、灵敏度高的特点。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

AA3型连续流动化分仪(德国BRAN+LUEBBE公司); 紫外—可见分光光度仪(北京普析通用公司)。

KI溶液: 0.3mol/l。 KIO_3 溶液: 0.014mol/l。 10%磷酸溶液(w/v)。 20%丙三醇溶液(v/v)。

混合KI/ KIO_3 溶液: 0.3mol/l的KI溶液、0.014mol/l的 KIO_3 溶液、10mg/l乙酸本底溶液按1: 8: 8体积比混合。

1000mg/l乙酸储备液。 50mg/l乙酸溶液。 10mg/l乙酸本底溶液。

所有试剂均为分析纯。水为二次重蒸水, 去除 CO_2 后调中性。

1.2 仪器装置及参数

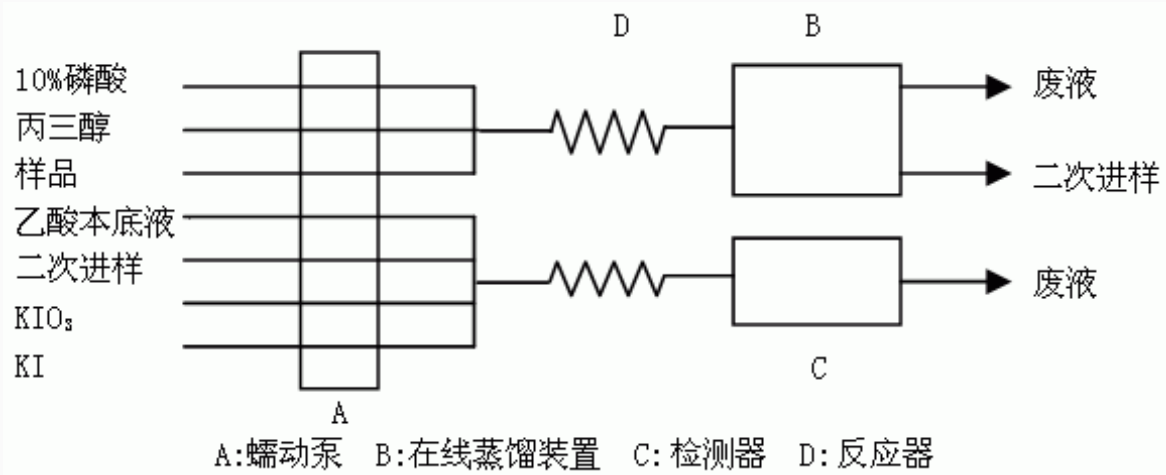


图1 流路简图

1.3 试验方法

将烟草及其制品在低于40℃条件下干燥，粉碎后过40目筛，称取0.25g烟末于50ml具塞锥形瓶中，加入25ml水震荡萃取30分钟，过滤得样品待测液。按图1连接CFA流路并调定参数，分别吸取系列乙酸标准溶液，在350nm测定其吸光度。以吸光度对乙酸浓度作工作曲线。

2. 结果与讨论

2.1 吸收曲线与显色时间的影响

吸取适量的50mg/l的乙酸溶液按实验方法1.3操作，以不加乙酸溶液的空白为参比，测定其在300-1100nm波长范围内的吸光度。（图略）乙酸与混合KI/KIO₃溶液的反应产物单质碘在350nm处有特征峰，因此，选用350nm为测定波长。

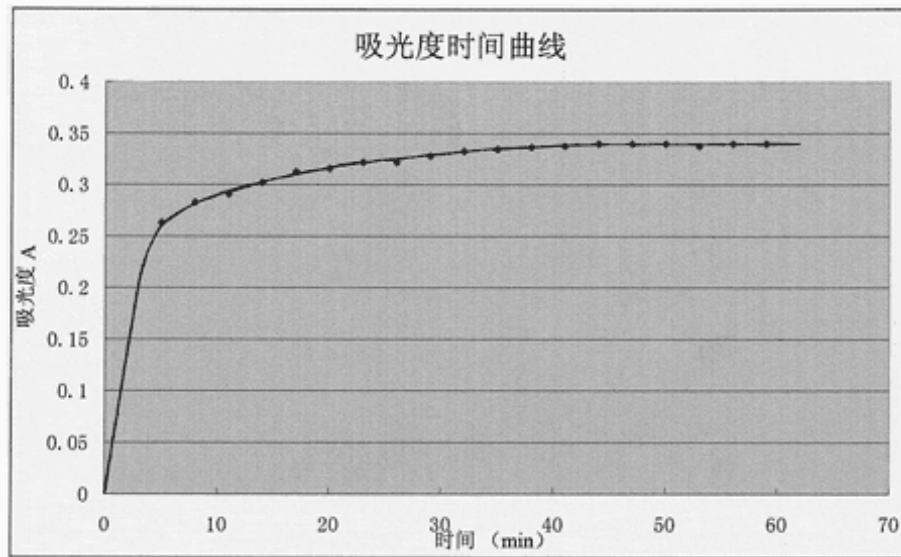


图2 吸光度时间曲线

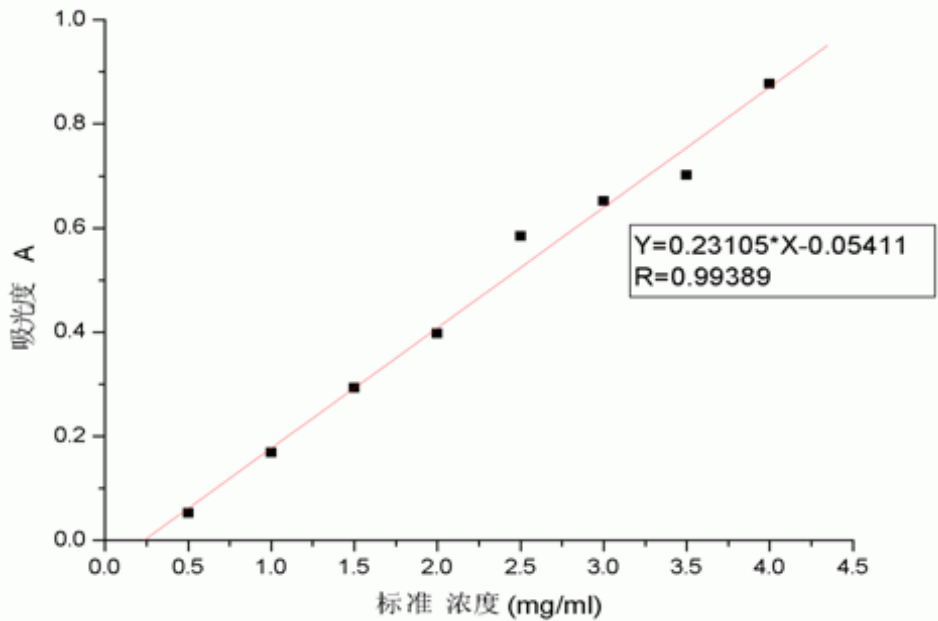


图3 标准曲线

由图2可知，随着反应时间的增加，吸光度也增加，5分钟即达到稳定平台，10分钟后趋于稳定。

2.2 标准曲线

按实验方法1.3分别测定吸光度，结果表明，吸光度A与乙酸浓度 ρ (ug/ml) 呈良好的线性关系，其线性方程为 $A=0.23105*\rho-0.05411$ ，其相关系数r为0.99389，检测限是0.086ug/ml，线性范围是0.086-4.0ug/ml。

2.3 连续流动分析方法的开发

2.3.1 连续流动分析参数的确定：

按照图1所示配置CFA流路，试样在10%磷酸和丙三醇存在的条件下，用135℃在线蒸馏，馏出液经冷凝后在酸性条件与KI、 KIO_3 混合反应，常温下显色、检测。由图2可知该反应在5分钟时即有较大的吸光度，在确保一定的灵敏度的条件下，为了获得较快的测定速度，显色反应的时间选定为13分钟。

2.3.2 工作曲线及重复性

用1000mg/l的乙酸储备液配制成一系列的乙酸标准溶液，按1.3方法配置化分仪，上机运行，其工作曲线的峰高 (mv) 与标准溶液的浓度呈良好的线性关系，线性方程为 $Y=0.1918*\rho+0.0001016$ ，相关系数为0.9995，线性范围为0.012-5mg/g，最低检出限为0.012mg/g。（见图4）

该显色反应具有高度的重现性，对某一浓度的标准乙酸溶液平行测定9次，其变异系数为1.82%，说明该方法的重复性较好。

2.4 干扰实验

该显色反应的紫外吸收特征明显，在磷酸、甘油存在的条件下对试样进行135℃蒸馏时，试样中其他成分被有效的分离，对显色反应无干扰，同时采用10mg/l乙酸溶液做本底液可有效的避免空气中的 CO_2 在溶液中的溶解电离，提供稳定的基线。另外由于KI溶液容易被空气中的 O_2 氧化生成单质碘，会产生带过

(Carryover)，降低检测的灵敏度，同时不利于清洗，因此KI溶液要新鲜配制。

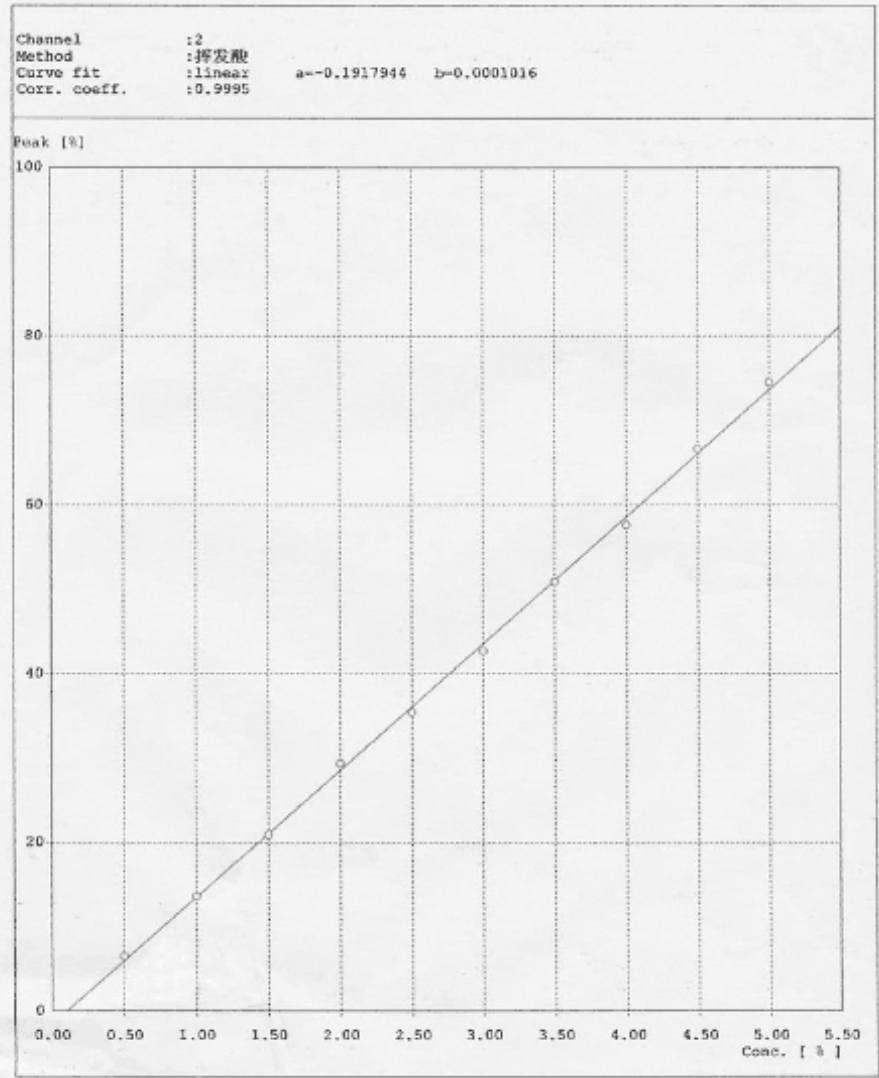


图4 挥发酸工作曲线

2.5 试样的测定及回收率实验

将适量标准乙酸溶液加入到样品中一同萃取，做回收率实验。结果如下所示。

表2 回收率实验

烟草 类型	水蒸气蒸馏 -酸碱滴定		CFA		加入量 (mg/g)	测定总量 (mg/g)	回收率	平均 回收率
	实测值	平均值	实测值	平均值				
	(mg/g)	RSD (%)	(mg/g)	RSD (%)				
烤烟					0.6	1.809	97.8%	97.8%
	1.126		1.224		0.6	1.810	98.0%	
	1.198	1.120	1.232	1.222	0.6	1.799	96.2%	
	1.062	5.17%	1.219	0.66%	0.6	1.807	97.5%	
	1.096		1.213		0.6	1.798	96.0%	
					0.6	1.831	101.5%	
白肋烟					0.4	1.210	100.5%	100.1%
	0.772		0.819		0.4	1.199	97.8%	
	0.720	0.743	0.825	0.808	0.4	1.206	100.3%	
	0.706	4.69%	0.798	2.02%	0.4	1.209	99.5%	
	0.773		0.791		0.4	1.233	106.2%	
					0.4	1.194	96.5%	
香料烟					1	3.356	103.2%	101.6%
	2.230		2.319		1	3.336	101.2%	
	2.089	2.136	2.270	2.324	1	3.325	101.1%	
	2.066	3.46%	2.362	1.73%	1	3.308	98.4%	
	2.158		2.345		1	3.360	103.6%	
					1	3.282	95.8%	

烤烟的平均回收率97.8%，白肋烟平均回收率100.1%，香料烟的平均回收率101.6%。烤烟的回收率偏低是由于其挥发性有机酸主要以甲酸和乙酸组成，而深色烟草（白肋烟、香料烟）的挥发性有机酸除甲酸和乙酸外还含有较高的 β -甲基戊酸、异己酸和苯甲酸等。有机酸的构成不同导致了显色反应灵敏度的差异性。试验结果与文献报道吻合^[1]，表明方法可适用与不同类型的烟草挥发性有机酸测定。

结果显示经典的水蒸气蒸馏——酸碱滴定法的测定结果要稍低于连续流动分析的测定结果，这主要是水蒸气蒸馏的方法蒸馏温度较低，烟草的挥发性有机酸容易与水产生共沸，蒸馏效率低。流动分析方法采用135℃在线蒸馏时，对样品的每一个液流片段均达到了半汽化状态，可以有效的分离烟草中的挥发性酸类物质，测定的结果要高于100℃水蒸气蒸馏的结果。而且测定结果的精密度也要优于传统方法的结果。

3. 结论

试验结果表明，连续流动法是一种较好的烟草总挥发酸的测定方法，本方法可以替代传统的水蒸汽蒸馏-酸碱滴定的方法，对烟草中的总挥发酸进行快速准确的测定。它具有以下几个特点：

1. 采用在线蒸馏的方法代替传统的水蒸气蒸馏，简化了样品的前处理；
2. 分析量大，一小时可测定30-40个样品，试剂耗用少。
3. 灵敏度高，检出限为0.012mg/g。
4. 有较好的线性关系，线性范围宽（0.012-5.0mg/g）。
5. 精度高，回收率理想。
6. 选择性好，测定过程中干扰少。

参考文献：

- [1] 左天觉 烟草的生产、生理和生物化学，上海远东出版社，1993. 379-380
- [2] D.Layten Daviss, Mark T.Nielsen 烟草—生产，化学和技术，化学工业出版社，2003，397
- [3] 付从瑞，范林晖 烟草总挥发酸测定方法研究 烟草科技，1998，4（29-30）
- [4] 黄量，于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用. 科学出版社2003，284-298
- [5] 陈兴国，王克太. 微波流动注射分析. 北京，化学工业出版社2004，214-243

*Determining Total Volatile Acidity(TVA) in Tobacco &Cigarette
by Continuously Flow Analysis*

Yu Rui-guo¹, Wang Lei¹, Meng Guang-yu², Hao Ting-liang², Li Rong¹

(1. OWADA International Flavor & Frangrance (GuangZhou)Limited, GuangZhou, 510530)

(2. JiangJun Cigarette Group Limited, JiNan, 250100)

Abstract: A new method for determination of total volatile acidity(TVA) in tobacco &cigarette extracts by continuously flow analysis, The maximum absorption wavelength of resulting free iodine is at 350nm. Beer's law is obeyed over the concentration range of 0.086-4.0ug/ml of acetic acid the and apparent molar absorbancy index is $1.174 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, the linear relationship is 0.9995, detection limit is 0.012mg/g, Developing continuously flow analysis method from on it, we have found that the concentration range is 0.012-5mg/g. this method has good sensitivity and accuracy, it has to been used to determine total volatile acidity of tobacco & cigarette with satisfactory results.

Keyword: Total Volatile Acidity; Continuously Flow Analysis