

烟草与烟气化学

不同抽吸方式下改进离子色谱法测定卷烟主流烟气中的氨

芦楠, 白若石, 张杰, 刘兴余, 刘冬烨, 周骏

上海烟草集团有限责任公司技术中心北京工作站, 北京通州万盛南街 99 号 101121

摘要: 为测定卷烟主流烟气中的氨, 采用浸润了盐酸-乙醇水溶液的剑桥滤片直接捕集卷烟主流烟气中气、粒两相中的氨, 建立了 ISO 和 Health Canada 两种抽吸方式下离子色谱测定卷烟主流烟气中氨的快速分析方法。结果表明: (1) 省去了接装吸收阱的过程, 提高了实验效率; (2) 检出限为 $0.021 \mu\text{g/mL}$, ISO 抽吸方式下组间精密度和组内精密度分别为 4.25% 和 3.97%, Health Canada 抽吸方式下组间精密度和组内精密度分别为 4.68% 和 4.37%, NH_4^+ 的加标回收率在 95.06% ~ 97.18% 之间; (3) 该方法的测定结果与烟草行业标准 YC/T 377-2010 的测定结果无显著性差异。

关键词: 主流烟气; 氨; 离子色谱**doi:** 10.3969/j.issn.1004-5708.2014.04.001**中图分类号:** TS411 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-5708 (2014) 04-0001-06

Determination of ammonia in mainstream cigarette smoke by improved ion chromatography under different smoking regimes

LU Nan, BAI Ruoshi, ZHANG Jie, LIU Xingyu, LIU Dongye, ZHOU Jun

Beijing Research Station, Technical Center of Shanghai Tobacco Group Co. Ltd, Beijing, 101121, China

Abstract: In order to rapidly determine ammonia in mainstream cigarette smoke, an improved method of ion chromatography was developed by trapping ammonia in gas and particulate phase using a Cambridge filter pad pretreated with ethanol-water solution of hydrochloric acid under both the ISO and Canadian intense smoking regimes. Results showed that this method eliminated the process of installation and removal of impingers so that experiment efficiency was improved. Limit of detection for ammonia was $0.021 \mu\text{g/mL}$. The method achieved excellent reproducibility with inter-assay RSD of 4.25% and 4.68%, whilst intra-assay RSD was 3.97% and 4.37% under ISO and Canadian intense smoking regime. The recovery was in the range of 95.06% - 97.18%. The test data of the same samples using the method showed no significant difference compared with those using standard method of tobacco industry YC/T 377-2010.

Keywords: mainstream cigarette smoke; ammonia; ion chromatography

烟气中的氨是 44 种 Hoffman 有害成分名单中的一种^[1], 中国的卷烟安全性评价指标中也有氨^[2]。氨在新鲜烟叶中的含量较少, 经过调制发酵后, 由于蛋白质、氨基酸的代谢(氧化、脱氧等反应), 其含量增加。烟叶中的氨基酸、蛋白质、硝酸盐和铵盐等是

卷烟烟气中氨的重要前体物^[3]。氨不仅影响卷烟的吃味, 还会刺激人体的视觉及呼吸系统, 长期吸入会对人体造成较严重的危害。卷烟经燃吸后, 氨在烟气气相和粒相中都有存在^[4], 粒相中氨含量占总量的比例超过 80%^[5]。

离子色谱法具有选择性好、灵敏、快速、简便等特点, 是测定卷烟烟气中氨含量应用最为广泛的技术。王希琴等^[6]、赵晓东等^[7]、马雁军等^[8]、施红林等^[9]、徐祎然^[10]等及烟草行业标准 YC/T 377-2010^[11]都采用了离子色谱法测定卷烟主流烟气中的氨。国外烟草公司和机构如 Philip Morris、Reynolds、BAT、Arista、Health Canada 等, 也建立了较成熟的离子色

作者简介: 芦楠(1984—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事烟草及烟气中有害成分分析技术研究, Tel: 010-59028222, Email: lunan07@mails.ucas.ac.cn

通讯作者: 周骏(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要从事卷烟减害降焦技术研究, Tel: 010-59028201, Email: zhoujun100@sohu.com

收稿日期: 2013-12-19

谱法测定卷烟主流烟气中氨的分析方法^[12-17]。各种方法均利用剑桥滤片来收集粒相物中的氨,同时利用加入捕集液的吸收阱来收集气相物中的氨,最终测定了气、粒两相中氨的总量。其中烟气捕集是氨检测工作的首要环节,也是氨检测工作中较为繁琐的步骤,特别是接装吸收阱过程,费时费力,实验效率低,给检测工作带来了不便。本文对 ISO 和 Health Canada 两种抽吸方式下卷烟主流烟气中氨的收集、前处理和仪器分析方法进行了研究,并对两种抽吸方式下卷烟主流烟气中氨的释放量进行了比较。特别是利用浸润了捕集液的剑桥滤片直接捕集卷烟主流烟气中气、粒两相中的氨,省去了接装吸收阱的过程,提高了实验效率,并优化了捕集、萃取和离子色谱分析条件,验证并建立了离子色谱测定卷烟主流烟气中氨的快速分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

SM450 二十孔道吸烟机(英国 Cerulean 公司), CLC707 恒温恒湿箱(德国 Climell 公司), ICS-5000-MSQ 离子色谱-质谱仪(美国 ThermoFisher 公司), Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司), PDS-W11 烟支重量吸阻分选仪(中国 Omerica 公司), OnGuard II RP 样品前处理柱(美国 ThermoFisher 公司), 水相聚醚砷针式过滤器(上海安谱科学仪器有限公司)

NH_4^+ 标准溶液(GBW(E) 080220, 以氮计 $100 \mu\text{g/mL}$, 中国计量科学院), 使用时按比例换算成氨含量。盐酸(分析纯, 质量分数为 36%~38%, 国药集团化学试剂有限公司), 乙醇(99.7%, 百灵威科技有限公司), 甲烷磺酸淋洗液发生罐(MSA, 美国 ThermoFisher 公司), 实验用水均来自 Milli-Q 超纯水系统, 符合 GB/T6682-2008 的一级水要求。

1.2 溶液的配制

0.01 mol/L 盐酸溶液: 移取 1.7 mL 盐酸到 1000 mL 超纯水中, 用超纯水定容至 2000 mL。浓度约为 0.01 mol/L, 每次实验前配制。

0.03 mol/L 盐酸-乙醇水溶液: 移取 5.0 mL 盐酸到 1000 mL 乙醇中, 用超纯水定容至 2000 mL。浓度约为 0.03 mol/L, 每次实验前配制。

流动相: 0.03 mol/L MSA。

1.3 方法

1.3.1 主流烟气的捕集

卷烟样品在温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(60 \pm 2)\%$ 的恒温恒湿箱中平衡 48 h 后, 根据重量和吸阻挑选出合适烟支。取 1 张 44 mm 剑桥滤片置于 100 mL 烧杯中, 加入 2.0 mL 0.03 mol/L 盐酸-乙醇水溶液, 使其完全浸泡, 然后在温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(60 \pm 2)\%$ 的恒温恒湿箱中平衡 2 h。将 2 张 44 mm 剑桥滤片(1 张为盐酸-乙醇水溶液预处理, 1 张为未处理)置于卷烟夹持器中, 其中预处理过的滤片置于卷烟夹持器的前端, 且糙面朝前, 如图 1 所示。用 SM450 二十孔道吸烟机分别按 ISO 和 Health Canada 两种抽吸方式规定进行抽吸, 两种抽吸方式的条件如表 1 所示, 其中 ISO 条件下燃吸后空吸 4 口, Health Canada 条件下燃吸后空吸 5 口。每种抽吸方式均设置 5 个样品平行。

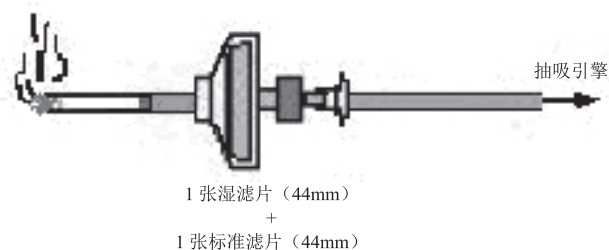


图 1 主流烟气中 NH_3 捕集方法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of trapping methods of NH_3 in mainstream smoke

表 1 ISO 和 Health Canada 两种抽吸方式的条件

Tab. 1 Conditions of two smoking regimes of ISO and Health Canada

抽吸方式	抽烟支数	抽吸容量 /mL	抽吸持续时间 /s	抽吸频率 /s	通风孔	测试大气环境
ISO	4	35 ± 0.3	2 ± 0.05	60 ± 0.5	未封闭	$\text{RH}60\% \pm 5\%$ $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
Health Canada	3	55 ± 0.5	2 ± 0.05	30 ± 0.5	100% 封闭	$\text{RH}60\% \pm 5\%$ $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

1.3.2 烟气样品的萃取和分析

将2张捕集有颗粒物和气相物的剑桥滤片折叠放入50 mL锥形瓶中,准确加入40 mL 0.01 mol/L盐酸溶液,室温下震荡40 min,放置5 min。移取约10 mL萃取液,经过0.45 μm 的水相聚醚砜针式滤器和OnGuard II RP样品前处理柱,弃去前5 mL滤液,剩余滤液供离子色谱分析。

1.3.3 空白样品的制备

取2张空白剑桥滤片按“1.3.1”节所述方法制备,不抽吸卷烟,然后按“1.3.2”节所述方法进行样分析,最后卷烟样品中主流烟气中的氨含量应为样品实际测定值扣除空白样品中的氨含量。

1.3.4 离子色谱条件^[8]

色谱柱: Dionex IonPac CS16A 阳离子交换分析柱(250mm \times 3mm); 预柱: Dionex IonPac CG16A 阳离子交换预柱; 抑制器: CSRS-ULTRA- II (4 mm) 抑制器; 抑制电流: 40 mA; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 柱流速: 0.45 mL/min; 进样量: 25 μL ; 流动相: 0.03 mol/L MSA。洗脱方式: 等度洗脱。

2 结果与讨论

2.1 萃取液的选择及用量

烟草行业标准YC/T 377-2010采用装有20 mL 0.01 mol/L盐酸溶液的吸收阱来捕集主流烟气中气相物中的氨,采用20 mL 0.01 mol/L盐酸溶液来萃取已捕集到剑桥滤片上的主流烟气中颗粒物中的氨,二者相加最后得出卷烟主流烟气中氨的总量。本实验用浸润了捕集液的剑桥滤片在抽吸过程中一次捕集了主流烟气中气相物和颗粒物中的氨,参考烟草行业标准YC/T 377-2010萃取液的用量,选用40 mL 0.01 mol/L的盐酸溶液作为萃取液。

2.2 捕集液的选择及用量

剑桥滤片的预处理须保证施加于滤片上的捕集液分布均匀,且不影响抽吸曲线。捕集液的量过多或过少,都不利于主流烟气中氨的捕获。由于乙醇易挥发且无毒,本实验采用盐酸的乙醇-水(V:V=1:1)溶液作为捕集液来处理剑桥滤片,并对施加体积进行了优化,最后确定的使用条件为采用2.0 mL的盐酸-乙醇水溶液润湿44 mm剑桥滤片,待溶液完全吸收且滤片完全浸透,取出放置于恒温恒湿箱中平衡。

为了确定捕集液的浓度,采用不同浓度的盐酸-乙醇水溶液(0.01 mol/L、0.03 mol/L、0.05 mol/L、0.07 mol/L、0.1 mol/L)来处理剑桥滤片,考察其对氨萃取效率的影响,其它条件不变,实验结果如图2所示。

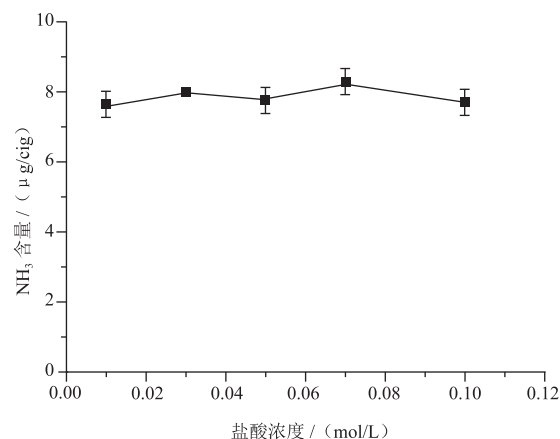


图2 不同浓度盐酸对氨萃取效率的影响 (n=5)

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid of different concentrations on the extraction efficiency of NH₃ (n=5)

由图可见,0.01 mol/L (NH₃=7.61 $\mu\text{g/cig}$)、0.03 mol/L (NH₃=7.98 $\mu\text{g/cig}$)、0.05 mol/L (NH₃=7.74 $\mu\text{g/cig}$)、0.07 mol/L (NH₃=8.23 $\mu\text{g/cig}$) 和 0.1 mol/L (NH₃=7.68 $\mu\text{g/cig}$) 不同捕集液的浓度对氨的捕集结果无明显影响 (RSD=3.25%),考虑到部分卷烟样品进行深度抽吸时可能会含有较高含量的氨,故本方法采用0.03 mol/L盐酸作为捕集液。

2.3 剑桥滤片平衡时间的选择

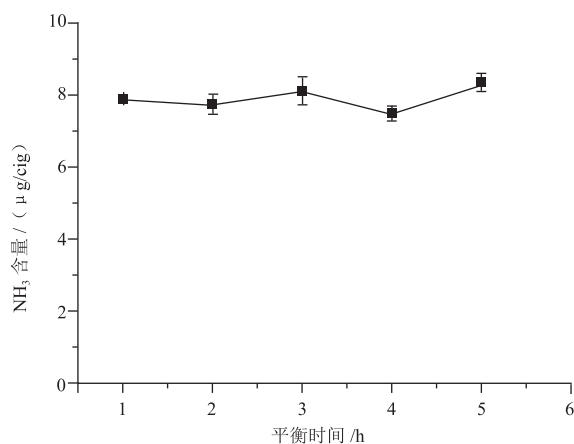


图3 不同平衡时间对氨含量的影响 (n=5)

Fig. 3 Effect of different equilibrium time on the content of NH₃ (n=5)

为使乙醇尽快挥发,滤片湿润均匀,预处理后的剑桥滤片须置于恒温恒湿箱中平衡一定时间。选取不同平衡时间的剑桥滤片,捕集主流烟气中的氨,结果见图3。由图3可以看出,1 h (NH₃=7.91 $\mu\text{g/cig}$)、2 h (NH₃=7.75 $\mu\text{g/cig}$)、3 h (NH₃=8.12 $\mu\text{g/cig}$)、4 h (NH₃=7.48 $\mu\text{g/cig}$) 和 5 h (NH₃=8.35 $\mu\text{g/cig}$) 不同平衡时间对剑桥滤片捕集氨影响不大 (RSD=4.22%)。考

虑乙醇充分挥发和尽量缩短实验时间,选取2 h作为主流烟气剑桥滤片的平衡时间。

2.4 萃取时间的选择

参考文献^[4]中指出氨的含量会随着萃取时间而增大,本方法中样品的稳定性实验在直线型吸烟机上进行,抽吸4支卷烟,用40 mL 0.01 mol/L 盐酸震荡萃取滤片10 min, 20 min, 40 min, 1 h和2 h,考察氨浓度的变化,用同一张滤片进行萃取,在不同的时

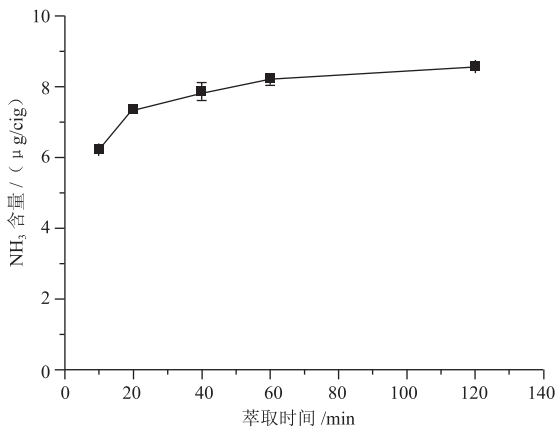


图4 不同萃取时间对氨含量的影响 (n=5)

Fig. 4 Effect of different extraction time on the content of NH_3 (n=5)

间节点抽取5 mL溶液检测,再换算回原体积萃取液中的氨浓度,实验结果见图4。

由图4可见,氨含量会随着震荡时间而变化增大,到20 min后变化趋于平缓,由于20 min时才刚趋于平稳,故本方法选择40 min为萃取时间。由于样品稳定性的问题,所有的样品在抽吸完后应立即按实验方法处理,在12 h之内完成检测,来不及测试的样品放于4 °C冰箱内可保存48 h。

2.5 氨的捕集效率验证

在吸收阱中加入20 mL 0.01 mol/L 盐酸溶液来收集未被捕集到剑桥滤片上的氨,其余按“1.3.2”节所述方法进行样品处理,抽吸结束后,分别采用“1.3.4”节所述条件进样分析,设置5组平行,在ISO和Health Canada两种抽吸方式下分别测定实际样品中的氨含量和吸收阱中捕集到的卷烟气相物中的氨含量。本方法中氨的捕集效率用实际样品中的氨含量与实际样品和吸收阱中氨含量的总和的比值表示,结果如表2所示。ISO和Health Canada两种抽吸方式下的捕集效率均在95%以上,捕集效率较好,说明利用浸润了捕集液的剑桥滤片基本可以完全捕集两种抽吸方式下卷烟主流烟气中气、粒两相中的氨。

表2 ISO和Health Canada抽吸方式下氨的捕集效率 (n=5)

Tab. 2 Trapping efficiency of NH_3 under two smoking regimes of ISO and Health Canada (n=5)

抽吸方案	实际样品中的氨含量 / ($\mu\text{g}/\text{cig}$)	吸收阱中的氨含量 / ($\mu\text{g}/\text{cig}$)	捕集效率 / %
ISO	11.75 ± 0.11	0.23 ± 0.03	98.08
Health Canada	24.55 ± 0.16	1.09 ± 0.02	95.75

2.6 标准曲线、检出限和定量限

用100 mg/L NH_4^+ 标准溶液配制 NH_4^+ 浓度为0.097, 0.195, 0.365, 0.608, 0.853, 1.094 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列标准溶液,按所述方法进行测定,以 NH_4^+ 的色谱峰高Y为纵坐标,以其相应质量浓度X为横坐标进行二次曲线拟合^[8],得二次方程 $Y = -0.0747X^2 + 0.5842X + 0.0166$, $R^2 > 0.999$ 。取最低浓度标准溶液,平行测定10次,计算标准偏差,以3倍标准偏差为检出限,10倍标准偏差为定量限,得出方法的检出限为0.021 $\mu\text{g}/\text{mL}$,定量限为0.070 $\mu\text{g}/\text{mL}$,完全满足卷烟主流烟气中氨测定的灵敏度需要。标样和实际样品主流烟气中 NH_4^+ 的离子色谱图见图5。

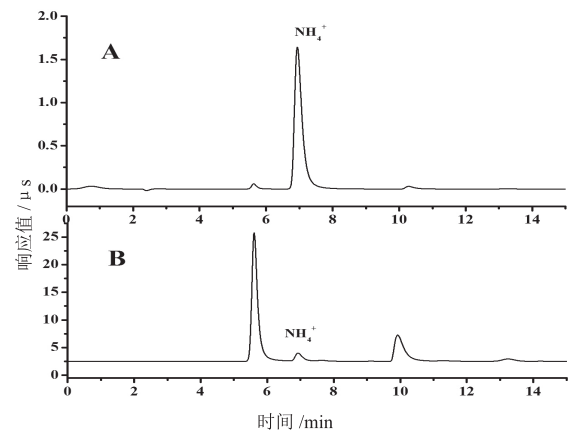


图5 标样(A)和实际样品主流烟气(B)中 NH_4^+ 的离子色谱图

Fig. 5 Ion chromatogram of NH_4^+ in standard samples (A) and mainstream smoke in actual samples (B)

2.7 重复性和回收率

对同一卷烟样品按“1.3.2”节所述方法进行样品处理后,采用“1.3.4”节所述条件进行测定实验。组内测定结果重复性是以同一样品每天重复测定5次,

连续测定3天,计算相对标准偏差来表示的。组间测定结果重复性是以连续3天,每天测定5组样品,计算相对标准偏差来表示的。在ISO和Health Canada两种抽吸方式下稳定性与重复性的实验结果见表3。

表3 氨的稳定性和重复性
Tab.3 Stability and repeatability of NH₃

抽吸方式	组间 Inter-assay (n=15)		组内 Intra-assay(n=15)	
	平均值 / (μg/cig)	RSD/%	平均值 / (μg/cig)	RSD/%
ISO	8.31	4.25	8.22	3.97
Health Canada	24.69	4.68	24.55	4.37

采用标样加入法测定方法的回收率,即在空白滤片上分别加入对应标准曲线的低浓度(0.097 μg/mL)、中浓度(0.365 μg/mL)和高浓度(0.853

μg/mL)的氨标准溶液,按“1.3.4”节所述条件进行定量分析。回收率为测定量和加入量的比值,每个浓度做5组平行,计算平均值,结果见表4。

表4 氨的加标回收率(n=5)
Tab.4 Recoveries of NH₃(n=5)

样品含量 / (μg/mL)	加标量 / (μg/mL)	测定量 / (μg/mL)	回收率 / %	RSD/%
0	0.097	0.094	96.91	4.39
0	0.365	0.347	95.06	4.01
0	0.853	0.829	97.18	3.87

2.8 部分卷烟样品主流烟气中氨含量及不同方法测定结果比较

对6个卷烟样品分别用烟草行业标准YC/T 377-2010和本方法进行测定,结果如表6所示,并对检测数据在0.05的显著水平下进行配对t检验。结果表明:烟草行业标准YC/T 377-2010与本方法的t值

为-0.687, $P=0.261>0.05$,说明方法间差异达不到显著水平,本方法适用于卷烟主流烟气中氨的定量检测。由于目前国际和国内还没有在Health Canada抽吸方式下测定主流烟气中氨的标准测定方法,关于本方法在Health Canada抽吸方式下的测定结果比较暂不作讨论。

表5 ISO和Health Canada抽吸方式下的氨测定结果(n=5)
Tab.5 Measurement results of NH₃ under two smoking regimes of ISO and Health Canada (n=5)

卷烟编号	焦油量/mg	烟气烟碱/mg	烟草行业标准YC/T 377-2010法/(μg/cig)	本方法/(μg/cig)
混合型1	3	0.3	2.34±0.05	2.15±0.03
混合型2	10	0.9	8.22±0.08	7.94±0.11
混合型3	8	0.8	9.90±0.12	10.13±0.09
烤烟型4	8	0.8	10.55±0.06	10.48±0.07
烤烟型5	11	1.1	17.91±0.09	18.53±0.11
烤烟型6	10	0.9	12.33±0.06	12.44±0.07

$t=-0.687, P=0.261$

3 结论

建立了在 ISO 和 Health Canada 两种抽吸方式下, 以盐酸 - 乙醇水溶液为捕集液处理剑桥滤片, 盐酸溶液为萃取液震荡后经离子色谱测定卷烟主流烟气中氨的方法。相对于烟草行业标准 YC/T 377-2010, 省去了接装吸收阱的过程, 简化了操作, 缩短了实验时间, 降低了氨的管路吸附, 避免了由于吸收阱中的溶液反应、容器清洗以及管路吸附等带来的对实验结果准确性的影响。该方法捕集完全, 测定结果准确、可靠, 方法的回收率、准确度和重复性均符合要求, 适合于卷烟主流烟气中氨的日常检测。

参考文献

- [1] Hoffmann D, Hoffmann I. Chemistry and Toxicology[J]. Smoking and Tobacco Control Monograph, 1998(2): 4298-4302.
- [2] 谢剑平, 刘惠民, 朱茂祥, 等. 卷烟烟气危害性指数研究 [J]. 烟草科技, 2009(2):5-15.
- [3] Huang C B, Bassfield R, Dabney B, et al. Determination of Total Ammonia in Mainstream Smoke[J]. Beitr Tabakforsch Int, 2003, 20(6): 389-393.
- [4] Brunnemann K D, Hoffmann D. Gas chromatographic determination of ammonia in cigarette and cigar smoke[J]. J Chromat Sci, 1975(13): 159-163.
- [5] Davis D L, Nielsen M T. Tobacco-Production Chemistry and Technology[M]. Oxford: Black-well Science, 1999: 398-439.
- [6] 王希琴, 蔡继宝, 杨艳, 等. 卷烟主流烟气中氨的捕集及离子色谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 81-84.
- [7] 赵晓东, 谢复炜, 赵乐, 等. 国内外卷烟主流烟气中氨的分析比较 [J]. 中国烟草学报, 2010, 16(5): 1-2.
- [8] 马雁军, 易小丽, 李娜, 等. 改进的离子色谱法用于卷烟主流烟气中氨的测定 [J]. 中国烟草学报, 2012, 18(4): 1-9.
- [9] 施红林, 范逸平, 张承明, 等. 固相萃取 - 离子色谱法测定卷烟主流烟气中的氨 [J]. 因特网上化学杂志, 2008, 10(6): 30-35.
- [10] 徐祎然, 薛景娇, 贺宾, 等. 离子色谱法测定卷烟烟气中氨 [J]. 理化检验 (化学分册), 2010(10): 28-31.
- [11] YC/T 377-2010 卷烟 主流烟气中氨的测定 离子色谱法 [S]. 中国标准出版社.
- [12] Huang C B, Bassfield R, Dabney B, et al. Analysis of Total Ammonia In Mainstream Smoke[C], Coresta, 2000.
- [13] Analysis of mainstream smoke for total ammonia[S]. Philip Morris USA Confidential, 1997. <http://legacy.library.ucsf.edu/tid/vup56c00>.
- [14] Health Canada. Determination of ammonia in mainstream cigarette smoke[S]. 1999. <http://hc-sc.gc.ca/cps-spc/prodtest-essai/method-chem-eng.php>.
- [15] British American Tobacco Group Research & Development Method[S]. 2008. http://www.bat-science.com/groupms/sites/bat_7awfh3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGCL/FILE/medMD7DAE82.pdf?openelement.
- [16] Determination of ammonia yields in mainstream cigarette smoke using the Dionex DX-500 ion chromatograph[S]. UK Smoke Constituents Study, 2002.
- [17] Michael I, Steve P, Martin W, et al. Determination of "Hoffmann Analytes" in Cigarette Mainstream Smoke[J]. The CORESTA 2006 Joint Experiment, International/Contributions to Tobacco Research. 2009, 23(4):186.