

卷烟主流烟气中氨的捕集及其离子色谱法测定

王希琴¹, 蔡继宝¹, 杨艳², 苏庆德¹

(1. 中国科学技术大学 化学系, 安徽 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学
烟草与健康研究中心, 安徽 合肥 230052)

摘要: 设计了高效的烟气捕集装置, 建立了一种稀硫酸吸收、离子色谱法测定的卷烟主流烟气中氨的分析新方法。与早期的比色法、容量法、氨电极法、气相色谱法相比, 该方法快速、简便, 不需要复杂的样品前处理, 完成一次分析只需 12 min。检出限为 0.005 mg/L, RSD 为 3.7%, 空白加标回收率在 87% ~ 102% 之间, 吸烟加标回收率在 98% ~ 106% 之间。测定了国内 50 种主要品牌卷烟, 其主流烟气中氨含量范围为 6.50 ~ 14.22 μg/支烟。

关键词: 离子色谱; 烟气; 氨; 卷烟

中图分类号: O657.75; TS411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)06-0081-04

Trapping of Ammonia in Mainstream Cigarette Smoke and Its Determination by Ion Chromatography

WANG Xi-qin¹, CAI Ji-bao¹, YANG Yan², SU Qing-de¹

(1. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Tobacco and Health Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, China)

Abstract: A new method is developed for the determination of ammonia in mainstream cigarette smoke by ion chromatography with diluted sulfuric acid as absorbent. An absorption vessel has been designed to trap the ammonia in mainstream cigarette smoke. No complicated sample pretreatment was required. The whole procedure of the determination could be completed in 12 min. The detection limit was 0.005 mg/L and the RSD 3.7%. The recoveries of fortified blanks and fortified matrix were 87% - 102% and 98% - 106%, respectively. This method has been applied to the determination of ammonia in mainstream cigarette smoke of 50 kinds of cigarettes of China with satisfactory results.

Key words: Ion chromatography; Cigarette smoke; Ammonia; Cigarette

卷烟主流烟气中氨含量虽然远低于烟草, 但直接作用于人体。氨是卷烟主流烟气中公认的一种主要有害成分^[1]。卷烟烟气中的氨来源于烟草及其它辅助材料中的含氮化合物, 包括蛋白质、氨基酸、硝酸盐、铵盐、酰胺、生物碱及含氮杂环化合物, 适宜的含氮化合物含量可以保持烟气适当的生理强度和浓度, 但过高的含氮化合物含量不仅使烟气粗糙, 产生焦糊味, 而且会产生大量有害成分, 在卷烟抽吸过程中, 这些含氮化合物会不同程度地产生氨^[2]。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。快速准确测定烟气中的氨对吸烟与健康研究, 探索降低烟气有害成分的有效途径具有十分重要的意义。

烟气分析需要对烟气相关成分进行完全捕集, 烟气捕集方法有冷阱捕集、静电沉降捕集、取样袋直接捕集以及溶液捕集等, 以溶液捕集最为简便, 但捕集装置的设计和捕集条件的优化直接影响捕集效果。烟气中氨的分析, 曾经报道的比色法及容量法过程繁琐费时, 干扰较为严重; 氨电极法样品前处理较复杂, 测量易受环境影响; 气相色谱法操作繁琐, 线性范围窄^[3]。离子色谱对阳离子的分离分析较为理想。本文建立的卷烟主流烟气中氨的捕集及其离子色谱测定的方法, 快速、简便、准确。应用此方法测定了国内 50 种主要品牌卷烟, 其主流烟气中氨含量范围为 6.50 ~ 14.22 μg/支烟。

1 实验部分

1.1 试剂及标准溶液

甲磺酸(MSA, 美国 Sigma - Aldrich, 99.5%), 配成 0.02 mol/L 的水溶液作为离子色谱的流动相; 硫

收稿日期: 2004-10-27; 修回日期: 2005-06-10

作者简介: 王希琴(1979-), 女, 安徽淮南人, 硕士研究生; 苏庆德, 联系人, Tel: 0551-3606642, E-mail: qdsu@ustc.edu.cn

酸(上海医药公司), 优级纯, 配成 0.10 mol/L 的水溶液作为烟气吸收液; 硝酸(上海医药公司), 分析纯; Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 6 种阳离子的混标(美国 Dionex), 工作标准由 6 种阳离子的混标稀释而得; 实验用水为 18 M 高纯水。

1.2 仪器

Dionex DX-80 离子色谱仪(美国 Dionex): CGI2A(3 × 30 mm) 保护柱, CS12A(3 × 150 mm) 分析柱, CSRS- 电子抑制器, 电导检测。标准单孔道 RMI/ PLUS 吸烟机(德国 Borgwaldt), KBF 恒温恒湿箱(德国 Binder), DME037E 恒温恒湿机(美国 Libert), Whatman 滤片(英国), HY-2 振荡器(金坛市新航仪器厂)。

1.3 样品制备

卷烟在 GB/T 16447-1996 规定条件下平衡至少 48 h, 经分选后, 在标准条件下抽吸(1 puff/min, 2 s/puff, 35 mL/puff), 每次吸 10 支烟, 用 1 张滤片, 烟气用 60 mL 0.10 mol/L 的硫酸吸收, 吸收器置于滤片夹持器和抽气口之间。吸烟结束后取下滤片放入 150 mL 的锥形瓶中, 将吸收液倒入该锥形瓶, 置于 HY-2 型振荡器上振荡 30 min, 将吸收液转入 100 mL 容量瓶, 滤片用水反复冲洗, 并用镊子用力挤压, 洗液也并入该容量瓶, 定容。样品经 0.45 μm 微膜过滤后直接进离子色谱分析。

1.4 离子色谱操作条件

CGI2A 保护柱(3 × 30 mm), CS12A 分析柱(3 × 150 mm), CSRS- 电子抑制器, 流动相: 0.02 mol/L 的甲磺酸溶液, 流速: 0.50 mL/min, 进样体积: 10 μL, 抑制器电流: 50 mA。

2 结果与讨论

2.1 烟气捕集装置的设计

吸烟者对烟草感受的是吸入的主流烟气, 因此对烟气成分进行分析对吸烟与健康研究尤为重要。烟气分析涉及到烟气捕集方式的选择, 本文采用溶液捕集, 自行设计了一种高效的烟气捕集装置, 见图 1。装置的特点是在直玻璃管下端接有两个半玻璃球体并焊有一块 40 μm 砂芯, 玻璃管下端的玻璃球体既可以增大烟气与吸收液的接触面积, 又可以缓和烟气的逸出, 焊在半玻璃球体底部的 40 μm 砂芯可以增大气体逸出的阻力, 这种设计可保证烟气与吸收液充分接触, 高效吸收。

2.2 烟气捕集条件的选择

比较了 0.12、0.10、0.08、0.05 mol/L 硫酸的吸收效率。通过 3 个吸收器串联吸收烟气, 每个吸收器 30 mL 硫酸, 以第 1 个吸收器中的 NH_4^+ 量占 3 个吸收器 NH_4^+ 总量的百分比表示, 上述 4 种浓度的硫酸的吸收率依次为 84.1%、82.1%、75.8%、68.5%, 0.12 mol/L 硫酸的吸收效率仅比 0.10 mol/L 硫酸高 2%, 而使用 0.12 mol/L 硫酸时样品中 Na^+ 和 NH_4^+ 的分离效果不好。综合考虑吸收效率和分离的影响, 实验选用 0.10 mol/L 的硫酸作为吸收液。

为确保烟气中的氨被完全吸收, 首先 3 个吸收器中的硫酸量均为 30 mL, 然后逐渐加大第 1 个吸收器中的硫酸用量, 当增加到 60 mL 时, 第 2 及第 3 个吸收器中的 NH_4^+ 含量之和小于第 1 个吸收器的 3%, 可以忽略。最终确定烟气捕集条件为用 1 个吸收器, 0.10 mol/L 的硫酸 60 mL。

2.3 流动相选择

甲磺酸(MSA)和矿物酸是阳离子交换色谱常用的淋洗液^[4]。本文以硝酸作为矿物酸的代表, 对比了浓度均为 0.02 mol/L 的甲磺酸和硝酸对 6 种阳离子混标的分离情况。两种流动相均可使各种离子完全分离, 但硝酸的淋洗速度慢, 需 20 min 才能完成, 而甲磺酸只需 12 min, 故选择甲磺酸作流动相。标

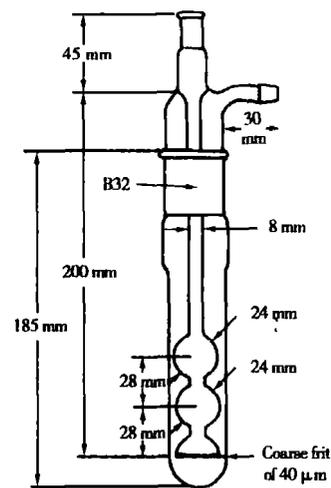


图 1 吸收器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of absorption vessel

样及样品色谱图见图 2。

2.4 样品中 $c(\text{Na}^+)$ 与 $c(\text{NH}_4^+)$ 对分离的影响

CS12A 阳离子交换柱的离子交换功能基为羧基和磷酸基, 在该柱上用 MSA 做淋洗液, 梯度洗脱条件下可使 Na^+ 与 NH_4^+ 的浓度比()为 52.0 : 0.05 的样品获得基线分离。但在等度洗脱条件下, 高钠低铵样品的分离效果不理想, 当样品中 Na^+ 含量较高时, NH_4^+ 就会被 Na^+ 峰的严重拖尾所影响。样品中的 Na^+ 主要来源于吸烟时所用的滤片, 每张滤片 Na^+ 含量在 1.500 mg/L 以下(溶液定容为 100 mL), 分别研究了

Na^+ 含量为 1.50 mg/L 和 3.00 mg/L 情况下不同 NH_4^+ 的定量结果, 考虑到 10 支卷烟可能含有的氨的量, 加入 NH_4^+ 的量从 0.50 mg/L 到与加入 Na^+ 的量相等, 结果见表 1。当 $c(\text{Na}^+)/c(\text{NH}_4^+) > 3$ 时, NH_4^+ 的回收率小于 80%; 当 $c(\text{Na}^+)/c(\text{NH}_4^+) \leq 1.5$ 时, NH_4^+ 的回收率大于 95%。可见要获得准确可靠的定量结果, 就要尽量使样品中的 $c(\text{Na}^+)/c(\text{NH}_4^+) \leq 1.5$, 这就要求烟气捕集时尽量减小 Na^+ 含量, 采用 1 张滤片捕集尽可能多烟气的方法来降低 $c(\text{Na}^+)$, 通过实验发现 1 张滤片最多可以捕集 10 支烟气而不穿透, 所以实验采用 1 张滤片捕集 10 支烟气(此时 $c(\text{Na}^+) \approx 1$)。

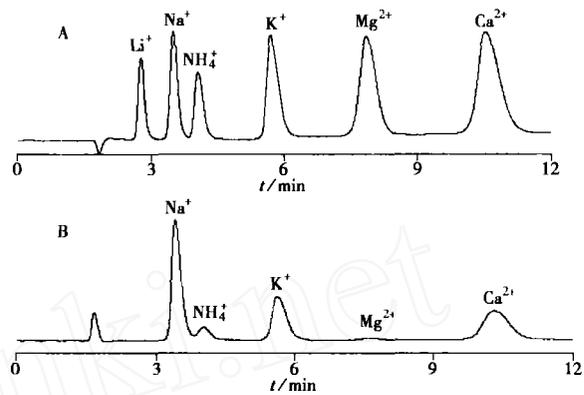


图 2 标样(A)及样品(B)色谱图

Fig. 2 Chromatograms of standard(A) and sample(B)

表 1 不同 $c(\text{Na}^+)/c(\text{NH}_4^+)$ 的定量结果

Table 1 Quantification results of different $c(\text{Na}^+)/c(\text{NH}_4^+)$

No	Added $c_i / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			Found $c_f / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		Recovery $R / \%$
	Na^+	NH_4^+		Na^+	NH_4^+	
1	3.000	0.500	6	3.065	0.346	69
2	3.000	0.750	4	3.200	0.555	74
3	1.500	0.500	3	1.411	0.403	81
4	3.000	1.000	3	3.151	0.835	84
5	1.500	0.750	2	1.417	0.660	88
6	3.000	1.500	2	3.068	1.346	90
7	1.500	1.000	1.5	1.489	1.028	103
8	3.000	2.000	1.5	3.083	2.053	103
9	1.500	1.500	1	1.606	1.434	96
10	3.000	3.000	1	3.210	2.936	98

2.5 回收率及精密度

按照实际样品平均含量的 0.5、1.0、2.0 倍进行空白加标回收率实验, 在 87% ~ 102% 之间。吸烟加标回收率在 98% ~ 106% 之间, 见表 2。

表 2 吸烟加标回收率

Table 2 Recoveries of fortified matrix

No	Original $c_o / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $c_a / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $c_f / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery $R / \%$
1	1.405	1.200	2.654	104
2	1.405	1.200	2.580	98
3	1.405	1.200	2.683	106

将同一样品平行吸烟 5 次(每次吸 10 支烟), 测定结果分别为 1.181、1.267、1.247、1.174、1.177 mg/L, 平均值为 1.209 mg/L, RSD 为 3.7%, 精密度符合检测要求。

2.6 线性范围及检出限

CS12A 柱的高柱容量使得的线性范围很宽, 本方法的线性范围为 0.05 ~ 50 mg/L。有报道^[5]指出抑

制电导检测下分析物的线性范围通常都较宽,然而可以观察到对于在抑制器中形成弱酸或弱碱的分析物,峰面积或峰高对分析物含量的响应会偏离线性。在抑制器中形成弱碱,其离解变化就会导致峰面积或峰高对含量的响应偏离线性。由于弱酸、弱碱的离解与温度相关,为保证良好的重现性,离子色谱仪应在恒温的环境中工作。

检出限以仪器噪声的 3 倍计算为 0.005 mg/L。

2.7 二十孔道转盘吸烟机和单孔道吸烟机的对比实验

本文工作主要是在一台单孔道吸烟机(RM1/ PLUS)上进行的,为检验所建方法对二十孔道转盘吸烟机(RM20)是否适用,做了两组对比实验。除了二十孔道转盘吸烟机使用 92 mm 滤片,单孔道吸烟机使用 44 mm 滤片外,其它实验条件完全相同。多、单孔道吸烟机测定结果分别为 13.94 和 13.90 μg /支烟,测定结果非常吻合,说明方法同样适用于二十孔道转盘吸烟机。

2.8 测定结果

应用此方法测定了国内 50 种主要品牌卷烟,其主流烟气中氨含量范围为 6.50~14.22 μg /支烟。在这 50 种样品中,5 种样品为混合型卷烟,其余 44 种均为烤烟型卷烟。

将 6 种混合型卷烟和 44 种烤烟型卷烟的氨、烟碱、焦油含量分别取平均值进行对比。混合型卷烟的烟碱、焦油含量均明显低于烤烟型卷烟,然而这两种类型卷烟主流烟气中氨含量平均值基本相当,表明卷烟主流烟气中氨含量并不取决于卷烟类型。44 种烤烟型卷烟主流烟气中氨含量相差甚大,表明卷烟主流烟气中氨含量与卷烟的配方有关。

参考文献:

- [1] HOFFMANN D, HOFFMANN I. Risks Associated with Smoking Cigarettes with Low Tar Machine - Measured Yields of Tar and Nicotine[A]. Smoking and Tobacco Control Monographs[M]. Chapter5. 2001. 13.
- [2] ZHU Daheng, LI Caixia, ZHANG Aizhong, *et al.* [J]. Journal of Tobacco Science & Technology(朱大恒, 李彩霞, 张爱忠, 等. [J]. 烟草科技), 1999, 4: 25 - 27.
- [3] SLOAN C H, MORIE G P. [J]. Anal Chim Acta, 1974, (69): 243 - 247.
- [4] MOU Shifen, LIU Kena. Method and Application of Ion Chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press(牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社), 2000. 108.
- [5] TOMAS D H, REYM, JACKSON P E. [J]. J Chromatogr, A, 2002, (956): 181 - 186.

中国化学会关于召开“第 9 届全国分析化学年会暨第 9 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2006 年 10 月中旬在英雄城南昌市召开“第九届全国分析化学年会暨第 9 届原子光谱学术会议”,并委托南昌大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展和加快我国分析化学学科的发展进行学术交流和讨论,热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

一、征文内容

(1) 原子光谱分析法; (2) 分子光谱分析法; (3) 色谱法与分离科学; (4) 电分析化学法; (5) 波谱法(包括顺磁、核磁共振); (6) 质谱分析; (7) 形态、表面及结构分析; (8) 化学计量学; (9) 生物分析化学; (10) 环境分析化学; (11) 联用方法与自动化分析; (12) 临床与药物分析; (13) 痕量分析; (14) 纳米微粒与分析化学; (15) 分析仪器及装置; (16) 其他。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑,包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献 2~5 篇,全文不超过 2 页 A4 纸(标题小三号黑体,全文小四号宋体)、15 cm \times 24 cm,共约 1 000~1 500 字(包括图表)。同时含有英文题目、作者姓名和单位。截稿日期 2006 年 5 月 30 日。

三、收稿地址

江西省南昌市南昌大学化学系:梁汝萍、邱萍同志收,邮编 330047。请用挂号邮寄,并在信封上注明“会议征文”,写清通讯联系人详细的地址、邮编和 E-mail 地址。也可以附件直接发至: rpliang@ncu.edu.cn 和 pingqiu@ncu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见,会议具体日期、地点、注册费用等项事宜请见第二轮通知。

会议筹备组联系人:万益群,电话:0791-8304654;倪永年,电话:0791-8326232。传真:0791-8321370。

第九届全国分析化学年会筹备组
南昌大学化学系、南昌大学分析测试中心代章
2005 年 6 月 22 日