



LIANDAI YIQI FENXI JISHU ZAI
YANCAO ZHONG DE YINGYONG

中 / 国 / 烟 / 草 / 系 / 列 / 丛 / 书



现代仪器分析技术 在烟草中的应用

主 编 ◆ 谢 卫



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国烟草系列丛书

现代仪器分析技术在烟草中的应用

主 编 谢 卫

副主编 刘泽春 黄朝章 张建平

参 编 邓其馨 周培琛 黄华发

黄延俊 吴清辉 边照阳

刘秀彩 李 雪 苏明亮

黄惠贞 许寒春 米其利

主 审 陈万年

华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 提 要

本书简要综述了离子色谱、气相色谱-串联质谱、液相色谱-串联质谱和电感耦合等离子体质谱等现代分析仪器的的工作原理、仪器结构、技术特点,详细介绍了离子色谱在卷烟纸助燃剂检测和烟草中亚硝酸、硝酸检测,气相色谱-串联质谱在烟草多农残检测和卷烟主流烟气中苯并芘检测,液相色谱-串联质谱在烟草多农残检测、氨基酸检测和烟用纸张芳香胺检测,电感耦合等离子体质谱在烟用纸张、丝束、三乙酸甘油酯等烟用材料重金属检测和卷烟纸中钾、钠、钙、镁检测的应用实例。

本书内容丰富,技术应用实例详尽,具有较强的科学性、知识性和实用性,是帮助读者正确理解和掌握现代烟草仪器分析技术的科普教材和工具书。

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析技术在烟草中的应用/谢卫主编. —武汉:华中科技大学出版社,2016.9

(中国烟草系列丛书)

ISBN 978-7-5680-1605-6

I. ①现… II. ①谢… III. ①仪器分析-应用-烟草加工 IV. ①TS41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 052199 号

现代仪器分析技术在烟草中的应用

谢 卫 主 编

Xiandai Yiqi Fenxi Jishu zai Yanco zong de Yingyong

策划编辑:严育才

责任编辑:吴 晗

封面设计:原色设计

责任校对:李 琴

责任监印:朱 玢

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321913

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:虎彩印艺股份有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:12.5

字 数:323千字

版 次:2016年9月第1版第1次印刷

定 价:88.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

随着《烟草控制框架公约》的推进与人们对吸烟与健康的关注度的提高,烟草行业也不断加大技术投入,加强对卷烟质量与安全的控制。

而近年来现代仪器分析技术,如离子色谱(IC)、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)、高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等新技术也不断推陈出新。

实践证明,现代仪器分析技术的不断发展和提高,对于卷烟产品质量安全、吸烟与健康的研究以及现代烟草种植业的发展等方面具有重要价值。为了使烟草行业、质检系统、有烟草专业的高等院校等相关人员能够更加深刻、全面地理解与应用现代仪器分析技术,并了解现代仪器分析新技术在烟草中的研究进展,福建中烟工业有限责任公司组织有关人员编写了本书,供大家学习参考。

本书共分5章,在内容上对分析仪器的基本原理、结构、特点进行简要的阐述,对其在烟草中的应用实例进行重点介绍。第1章绪论综述了传统分析仪器技术(如近红外、连续流动、气相色谱、液相色谱、气相色谱质谱、液相色谱质谱等)在烟草中的应用情况;第2章详述了离子色谱在卷烟纸助燃剂检测和烟草中亚硝酸、硝酸检测中的应用;第3章详述了气相色谱-串联质谱在烟草多农残检测和卷烟主流烟气中苯并芘检测中的应用;第4章详述了液相色谱-串联质谱在烟草多农残检测、氨基酸检测和烟用纸张芳香胺检测中的应用;第5章详述了电感耦合等离子体质谱在烟用纸张、丝束、三醋酸甘油酯等烟用材料重金属检测和卷烟纸中钾、钠、钙、镁检测中的应用。本书内容丰富,技术应用实例详尽,具有较强的科学性、知识性和实用性,是帮助读者正确理解和掌握现代烟草仪器分析技术的科普读物和工具书。

在本书编写过程中查阅参考了大量的国内外相关领域的论文、专著和研究成果,在此谨表谢意。本书还得到了郑州烟草研究院、国家烟草质量监督检验中心、中国烟草标准化研究中心、云南烟草工业有限责任公司的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

由于时间仓促及编者水平的限制,本书难免有不当之处,恳请读者给予批评指正为盼。

编 者

2016年1月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
第 2 章 离子色谱	(6)
2.1 离子色谱的基本原理	(6)
2.2 离子色谱仪的结构	(6)
2.3 离子色谱的优点	(7)
2.4 离子色谱在卷烟纸助燃剂检测中的应用	(7)
2.4.1 卷烟纸的属性	(7)
2.4.2 离子色谱法测定卷烟纸中的助燃剂(柠檬酸、苹果酸和酒石酸)	(9)
2.5 离子色谱在烟草及烟草制品硝酸盐与亚硝酸盐测定中的应用	(13)
2.5.1 概述	(13)
2.5.2 亚硝酸盐、硝酸盐的分析方法	(13)
2.5.3 烟草及烟草制品中亚硝酸盐、硝酸盐检测的相关方法	(14)
2.5.4 离子色谱法测定烟草及烟草制品硝酸盐与亚硝酸盐	(14)
2.5.5 样品前处理	(15)
2.5.6 结果与讨论	(15)
2.5.7 小结	(31)
第 3 章 气相色谱-串联质谱	(33)
3.1 气相色谱-串联质谱的原理	(33)
3.2 串联质谱仪的结构	(33)
3.2.1 质谱离子源	(34)
3.2.2 质量分析器	(34)
3.2.3 串联质谱技术	(34)
3.3 气相色谱-串联质谱的技术特点	(35)
3.4 气相色谱-串联质谱在烟草及烟草制品多种农药残留测定中的应用	(35)
3.4.1 农药残留分析	(35)
3.4.2 烟草中农药残留分析的研究进展	(38)
3.4.3 实验	(40)
3.5 气相色谱-串联质谱在卷烟主流烟气中 16 种多环芳烃测定中的应用	(78)
3.5.1 概述	(78)
3.5.2 材料与方法	(79)
3.5.3 结果与讨论	(84)
3.5.4 结论	(90)
第 4 章 液相色谱-串联质谱	(98)
4.1 液相色谱-串联质谱的原理	(98)
4.2 液相色谱-串联质谱仪的结构	(98)

4.3	液相色谱-串联质谱的特点	(99)
4.4	高效液相色谱-串联质谱在烟草及烟草制品多种农药残留量测定中的应用 ...	(99)
4.4.1	烟草农药残留检测发展现状	(99)
4.4.2	国内外农药残留研究现状及发展趋势	(100)
4.4.3	液相色谱-串联质谱测定烟草及烟草制品多种农药残留量	(103)
4.4.4	小结	(125)
4.4.5	方法的运用与总结	(126)
4.5	液相色谱-串联质谱在烟用纸质材料芳香胺测定中的应用	(126)
4.5.1	实验部分	(127)
4.5.2	结果与讨论	(128)
4.5.3	结论	(133)
4.6	液相色谱-串联质谱在快速测定烟草 18 种氨基酸中的应用	(133)
4.6.1	实验部分	(134)
4.6.2	结果与讨论	(137)
4.6.3	结论	(141)
第 5 章	电感耦合等离子体质谱	(144)
5.1	电感耦合等离子体质谱的原理	(144)
5.2	电感耦合等离子体质谱仪的结构	(144)
5.2.1	进样系统	(144)
5.2.2	离子源	(145)
5.2.3	质量分析器	(145)
5.2.4	检测器	(146)
5.2.5	辅助系统	(146)
5.3	电感耦合等离子体质谱的特点	(147)
5.4	电感耦合等离子体质谱法在烟用材料重金属残留量通用检测方法中的应用	(148)
5.4.1	概述	(148)
5.4.2	电感耦合等离子体质谱法测定烟用材料重金属残留量	(150)
5.5	超声萃取-电感耦合等离子体质谱测定卷烟纸中的 K、Na、Ca、Mg	(184)
5.5.1	试验仪器和材料	(184)
5.5.2	标准工作曲线绘制和测定	(184)
5.5.3	样品前处理	(184)
5.5.4	电感耦合等离子体质谱操作参数条件	(185)
5.5.5	结果与讨论	(185)

第 1 章 绪 论

自中国加入 WTO 后,关税及其他一些市场准入壁垒被打破,国内烟草市场已逐年逐步面向世界敞开大门。国际几大烟草巨头蜂拥而入,打破我国卷烟市场国产卷烟一统天下的局面。国内市场国际化步伐日益加快,争夺市场的搏击异常激烈。中国有着 13 亿多的人口,其中 3 亿多烟民,是世界上最大的卷烟消费国。国际各大烟草巨头早已虎视眈眈,中国市场已成为国际烟草巨头搏杀的主战场。与此同时,随着物质生活水平和精神文化素质的提高,人们对吸烟与健康问题更加关注,国内外各种禁烟控烟的呼声和行动也不断给烟草制造商施加市场障碍。就在中国卷烟市场有被逐步蚕食的威胁和禁烟控烟浪潮的双重夹击下,为中国烟草能在国际大市场上赢得一席之地和一定的发展空间,国家烟草专卖局于 2002 年 11 月正式向全国烟草行业提出了“中式卷烟”这一理念,使“中式卷烟”成为中国烟草发展的方向和卷烟技术革命的重心。中国于 2003 年 11 月签署了《烟草控制框架公约》,这意味着我国政府对烟草制品的销售和吸食有约束和控制的义务,烟草制造商对烟民的吸食安全性有着不可推卸的责任。

国家烟草专卖局提出的中式卷烟,虽然只是指具有某一类突出风味特征的卷烟类型的宽泛的概念,但已明确要求研发中式卷烟必须遵循三项原则:高香气、低焦油、低危害。这体现出既要满足消费者的基本吸食需求,又要有对消费者的健康安全负责任的态度。烟叶品质的研究、卷烟降焦技术手段的研究,以及卷烟材料一些安全因素有关的技术措施研究都是打造中式卷烟核心技术的关键。目前中国烟草行业正着力于上述技术措施的研究,而这些研究都离不开仪器分析技术的支持与发展。

一支卷烟是由烟叶原料、辅助材料(如香精香料、卷烟纸、滤嘴等)构成的,卷烟原辅材料的化学成分及物理结构决定卷烟的品质。因此,烟草化学研究者不懈地努力研究卷烟化学成分与卷烟品质的相关性。卷烟化学成分的研究已从传统的粗犷型转向精细型;分析对象从常量到微量,甚至到痕量;分析手段的自动化水平从原始的手工操作到自动化,再到智能化。仪器的自动化提高了检测灵敏度,解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性,扩展时空多维信息;微型化及微环境的表征与测定,形态、状态分析及表征,生物大分子及生物活性物质的表征与测定,非破坏性检测与遥测,自动化及智能化等先进的分析手段逐渐在烟草化学研究中进行应用。过去几十年,烟草化学成分的研究从常量、微量到痕量逐步深入,其所借助的分析仪器也从传统常规型向现代先进型转变。

1. 传统仪器分析技术在烟草分析中的应用

在烟草发展过程中,传统分析仪器分析技术如近红外、连续流动、气相色谱、液相色谱、气相色谱-质谱、液相色谱-质谱等分析技术在烟草化学分析研究中做出了极大的贡献。

1) 近红外分析技术在烟草分析技术中的应用

近红外分析是利用物质中 C-H 、 N-H 、 O-H 、 S-H 及 C=O 、 C=C 等基团对近红外光吸收较强的特点,根据有机物质的近红外光谱信息,对相应的物理、化学特征进行定性分析和定量测量的技术。近红外光谱是以吸收波长为横坐标(表示吸收峰的位置),以吸光度为纵坐标(表示吸收峰的强度),构成的一幅图形。所有近红外光谱的吸收谱带都是中红外吸收基频的一级、二级、三级倍频及合频形成的。即有机物质的分子振动,吸收近红外区域的光,产生分

子振动能级从基频到第二、三、四能级的跃迁,产生一级、二级、三级倍频。其吸收形成的光谱图就是近红外光谱图。

近红外光谱分析技术的优势如下。

(1) 近红外分析最大的优势就是测量速度快,可以达到秒数量级的测试速度。

(2) 对被测的样品不需要进行预处理,就可以在样品上直接测量,操作简单,不需溶剂,环保经济。

(3) 近红外测试的领域非常广泛,因为它能够适合所有状态样品的测量。

(4) 一次测量可以同时得到多个分析数据,像对烟草化学成分的检测,一次扫描便能够得到烟碱、总糖、还原糖、总氮、总钾、总氯等指标的含量。

(5) 近红外分析技术不仅能够对化学指标进行定量的测定,而且能够对一些物理指标(如硬度、密度、颗粒度、熔点、冰点、黏度等)进行定性的分析,在真假烟的辨别、假药的鉴定、制药中间体颗粒度分析、油品的黏度等方面有很广泛的应用。

(6) 近红外分析技术可以用于工业过程的在线实时检测分析。光纤技术的引进,可以使一台光谱仪连接多路光纤,对多个测量点进行多路监控,能最大程度地节省资金,增加效益。

近红外分析技术应用于烟草行业已超过半个世纪。1961年近红外分析技术首次应用于烟草工业的水分检测,1968年 McClure 应用近红外技术定性研究了烟叶的透射比。20世纪70年代近红外技术开始应用于烟草化学成分测定,1977年 McClure 采用近红外分析技术测定了烟草中糖含量,1978年 Hamid 使用扫描式单色仪,采用近红外分析技术测定了烟草中烟碱的含量。随后对近红外技术的成功应用报道日渐增多,McClure、Bensel 等利用近红外技术检测了烟草中的多酚和挥发碱。Shinohara、Delac 等建立了部分烟草成分模型,并取得了较好的效果。经过几十年的发展,烟草行业目前对近红外分析技术的应用已十分广泛,例如:烟草化学成分检测、卷烟烟气分析、烟叶类型或产地判别、卷烟配方识别、卷烟真伪鉴别、卷烟材料分析、烟叶物理指标测定,以及烟叶生产过程化学成分的实时检测。

此外,随着近红外在线检测技术的发展,在卷烟生产过程,将在线近红外分析技术应用于质量控制中,能及时反馈生产线上的近红外监测参数,从而能把控卷烟产品质量以及其质量稳定性,使卷烟生产真正实现质量实时监控自动化。如果开发出便携式近红外仪器,在烟叶采购过程中,有望对烟叶的主要成分进行现场测试,从而为烟叶的采购提供更为可靠的依据。近红外分析技术还有望在烟草生物、生化、栽培及施肥等方面得到应用,指导烟草农业的健康发展,更好地为烟草工业生产提供优质的原料。

2) 连续流动分析技术在烟草分析中的应用

连续流动分析是利用蠕动泵将空气、试样和试剂分别吸入各自的流路中,通过流路的汇集,各种溶液在流路系统中进行混合、反应,最终到达检测器完成检测的分析过程。整个检测过程完全自动化。

连续流动分析仪主要由进样器、泵管、蠕动泵、分析管路、检测器、信息采样处理系统组成。检测分析时,进样器按照事先设计好的顺序放入标准溶液、样品溶液以及清洗液;蠕动泵在吸入空气的时候,可以将液流分段成液节;分析管路对被测液体进行混合、透析、加热等处理,使得其反应完全,能够充分地转化成为待测液;在检测器中对反应的信号进行检测,检测时要根据不同的分析方法选择适合于待测液测定的检测器,在通常情况下要有分光光度计以及火焰光度计;最后进行信息的采样及处理。

连续流动分析技术在烟草分析中主要用于烟叶及卷烟辅助材料常规化学成分的检测,如

烟叶烟碱、还原性糖、水溶性总糖、总氮、蛋白质、钾、氯等含量的测定,以及卷烟盘纸中的氯、钾、硝酸盐等的检测。

连续流动分析在烟草行业中的应用虽已十分成熟,但仍有较大的拓展空间。主要体现在:

- ①向简单便携式分析仪转变;
- ②向毛细管微通道转变;
- ③向操作系统更加人性化、简易化转变;
- ④向多通道检测或单通道检测多项的方向转变等。

3) 气相色谱在烟草分析中的应用

气相色谱(GC)可分为气固色谱和气液色谱等两种。气固色谱的“气”指流动相是气体,“固”指固定相是固体物质。例如,活性炭、硅胶等。气液色谱的“气”指流动相是气体,“液”指固定相是液体。例如,在惰性材料硅藻土上涂上一层角鲨烷,可以分离、测定纯乙烯中的微量甲烷、乙炔、丙烯、丙烷等杂质。

气相色谱的流动相为惰性气体,气固色谱法中以表面积大且具有一定活性的吸附剂作为固定相。当多组分的混合样品进入色谱柱后,由于吸附剂对每个组分的吸附力不同,经过一定时间后,各组分在色谱柱中的运行速度也就不同。吸附力弱的组分容易被解吸下来,最先离开色谱柱进入检测器;而吸附力最强的组分最不容易被解吸下来,因此,最后离开色谱柱。如此,各组分得以在色谱柱中彼此分离,顺序进入检测器中被检测、记录下来。气相色谱法是指用气体作为流动相的色谱法。由于样品在气相中传递速度快,因此样品组分在流动相和固定相之间可以瞬间达到平衡。另外加上可选作固定相的物质很多,因此气相色谱法是一个分析速度快和分离效率高的分离分析方法。近年来采用高灵敏选择性检测器,使得它又具有分析灵敏度高、应用范围广等优点。

气相色谱技术在烟草行业中的应用主要有:①卷烟商标纸中挥发性有机化合物(VOCs)的定量分析;②与质谱技术相结合进行烟叶原料化学成分的定性分析和定量分析;③卷烟烟气有害成分的测定和分析等。

气相色谱技术简单,其仪器设备便宜,在烟草化学研究及烟草工业中广泛应用,是烟草理化指标分析及烟气有害成分研究等领域必不可少的分析手段。

4) 高效液相色谱在烟草分析中的运用

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)又称高压液相色谱、高速液相色谱、高分离度液相色谱、近代柱色谱等。高效液相色谱是色谱法的一个重要分支,以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱中,在柱内各成分被分离后,进入检测器进行检测,从而实现对试样的分析。该方法已成为化学、医学、工业、农学、商检和法检等学科领域中重要的分离分析技术。

高效液相色谱法有“四高一广”的特点。①高压:流动相为液体,当它流经色谱柱时,受到的阻力较大,为了能迅速通过色谱柱,必须对载液加高压。②高速:分析速度快、载液流速快,较经典液相色谱法速度快得多,通常分析一个样品的时间为15~30 min,有些样品甚至在5 min内即可完成,一般小于1 h。③高效:分离效能高。可选择固定相和流动相以达到最佳分离效果,比工业精馏塔和气相色谱的分离效能高出许多倍。④高灵敏度:紫外检测器可达0.01 ng,进样量在 μL 数量级。⑤应用范围广:70%以上的有机化合物可用高效液相色谱进行分析,特别是高沸点、大分子、强极性、热稳定性差的化合物的分离分析中显示出优势。此外高效液相色谱还有色谱柱可反复使用、样品不被破坏、易回收等优点。高效液相色谱的缺点是有“柱外效应”。在从进样到检测器之间,除了柱子以外的任何死空间(进样器、柱接头、连接管

和检测池等)中,如果流动相的流动状态有变化,被分离物质的任何扩散和滞留都会显著地导致色谱峰的加宽,柱效率降低。高效液相色谱检测器的灵敏度不及气相色谱的,但与气相色谱相比各有所长,相互补充。

液相色谱技术在烟草行业中的应用主要有:①醛酮类化合物的检测;②多环芳烃的检测;③酚类化合物的检测等。

液相色谱具有分析样品效率高、灵敏度高、操作容易等特点,已广泛应用于卷烟烟气部分成分(如醛酮类化合物、多环芳烃、酚类化合物)的检测研究中,并成为烟草行业的重要检测方法之一。为了降低卷烟对人体的危害、进一步提升卷烟品质,应研发出更加快速、高效的卷烟烟气中化学成分检测方法。

5) 气相色谱-质谱在烟草分析中的运用

气相色谱-质谱联用 GC-MS 技术,简称气质联用,它是将气相色谱仪与质谱仪通过接口组件进行连接,以气相色谱作为试样分离、制备的手段,将质谱作为气相色谱的在线检测手段进行定性、定量分析,辅以相应的数据收集与控制系统构建而成的一种色谱-质谱联用技术。

气相色谱-质谱的优点:①具有极强的分离能力;②质谱(mass spectrometry, MS)对未知化合物具有独特的鉴定能力,且灵敏度极高;③实时采样功能提供了全扫描与选择离子扫描两种方式,均可获得准确的定性、定量结果数据。

气相色谱-质谱联用是一种结合气相色谱和质谱的特性,在试样中鉴别不同物质的方法。其主要应用于工业检测、食品安全、环境保护等众多领域。在烟草中主要应用于:①烟叶香味成分的分析,如挥发、半挥发性成分的分析等;②烟用香精、挥发性物质和致香物质的分析等;③烟气,如卷烟主流烟气中的多环芳烃等有害成分的分析等。

相对于气相色谱,气相色谱-质谱联用能够提供更为丰富的物质信息,克服了气相色谱仅靠保留时间定位的弊端,必定会在烟草化学成分的分析中发挥更大的作用。

6) 液相色谱-质谱在烟草分析中的运用

液相色谱-质谱联用(liquid chromatograph mass spectrometer, LC-MS)仪,是有机物分析领域中的高端仪器。液相色谱(LC)能够有效地将有机物待测样品中的有机物成分分离开,而质谱(MS)能够对分开的有机物逐个分析,得到有机物相对分子质量、结构(在某些情况下)和浓度(定量分析)的信息。

随着联用技术的日趋成熟,液相色谱-质谱日益显现出优越的性能。它除了可以弥补气相色谱-质谱的不足之外,还具有以下几方面的优点:①普适性强,质谱几乎可以检测所有的化合物,解决了分析热不稳定化合物的难题;②分离能力强,即使在色谱上没有完全分离,通过质谱的特征离子质量色谱图也能分别画出它们各自的色谱图来进行定性定量检测,可以给出每一个组分的丰富的结构信息和相对分子质量;③检测限低,质谱具备高灵敏度,它可以在目标物浓度 $<10^{-12}$ 水平下检测样品,通过选择离子(SIM)检测方式,其检测能力还可以提高一个数量级以上,特别是对于没有 UV 吸收的样品,用质谱检测更是得心应手;④可以让科学家从分子水平上研究生命科学;⑤质谱引导的自动纯化,以质谱给流分收集器提供触发信号可以大大提高制备系统的性能,克服传统制备中的很多问题。

液相色谱-质谱联用技术在烟草研究中的应用主要在于:①烟草化学成分分析,如烟草中的多酚、氨基酸和氨基糖等;②烟气成分分析,如卷烟主流烟气的苯并[a]芘(BaP)、亚硝胺等的分析;③吸烟与健康方面的研究,如检测吸烟者尿液中的烟碱及其 17 种代谢物(可替宁、二甲基可替宁和 3-羟基可替宁等);④烟草农业方面的研究,如变异的土壤根瘤杆菌的羧乙基精

氨酸 Ti 质体诱导的烟草冠瘿瘤内的细胞分裂素的蛋白质谱定性、烟草中的马铃薯 x 病毒组 (cymbidium mosaic potexvirus, CymMv) 和烟草花叶病毒组 (odontoglossum ringspot tobamovirus, ORSV) 等的分析。

今后,液相色谱-质谱还可以进一步应用于烟草育种、栽培、生长过程控制、病虫害防治、农药及其残留物、辅助材料、烟草及烟气中高沸点、低挥发性物质、吸烟与健康 and 卷烟质量等方面的研究。

2. 现代仪器分析技术在烟草分析中的应用

近年来,随着我国烟草行业对烟草科技研究的高度重视,进一步推进烟草化学相关领域的深入研究,现代先进仪器分析陆续被烟草行业所应用,如离子色谱、气相色谱串联质谱、液相色谱串联质谱、电感耦合等离子体质谱等,并在烟草分析中起到了至关重要的作用。本书将对这四种现代仪器分析技术的方法原理、仪器结构、技术特点,以及其在烟草行业中的应用实例展开介绍。

参考文献

- [1] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005.
- [2] 张燕,彭黔荣,周静,等. 近红外光谱定性分析方法在烟草行业中的应用[J]. 河北农业科学,2009,13(6):150-152.
- [3] 邱军,张怀宝,宋岩,等. 近红外光谱分析技术在烟草行业的应用[J]. 中国烟草科学,2008,29(1):55-59.
- [4] 刘泽春,谢卫,蔡国华,等. 连续流动法测定烟草水溶性糖的影响因素[J]. 福建分析测试,2004,13(1):1901-1903.
- [5] 王芳,刘惠民,穆怀静. 烟草中总氮含量的连续流动分析[J]. 烟草科技,1995,(6) 28-30.
- [6] 瞿先中,程涛,蒋士盛,等. 连续流动分析法测定烟草中的蛋白质[J]. 烟草科技,2006,1:41-53.
- [7] 任应习. 气相色谱分析技术发展及在烟草工业中的应用分析[J]. 企业技术开发,2011,30:181-183.
- [8] 李源栋. 液相色谱法检测卷烟烟气中部分成分的研究进展[J]. 化学与生物工程,2015,32(2):8-10.
- [9] 徐济仓,侯英,杨式华,等. 高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的低分子醛酮类化合物[J]. 环境化学,2006,25(6):678-682.
- [10] 李响丽,李国智,范多青,等. 卷烟主流烟气中 8 种羰基化合物的超高效液相色谱测定[J]. 分析测试学报,2012,31(1):56-61.
- [11] 程倩,张洪非,侯宏卫,等. 高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的苯并[a]芘[J]. 烟草科技,2012,(2):29-32.

第2章 离子色谱

2.1 离子色谱的基本原理

离子色谱 (ion chromatography, IC) 是高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 的一种, 是分析阴离子和阳离子的一种液相色谱方法。离子色谱根据分离机理可分为高效离子交换色谱 (high performance ionexchange chromatography, HPIC)、离子排斥色谱 (HPIEC) 和离子对色谱 (MPIC) 等三种; 根据是否有抑制器可分为抑制型离子色谱和非抑制型离子色谱 (HPIEC) 等两种。

1. 高效离子交换色谱

应用离子交换的原理, 采用低交换容量的离子交换树脂来分离离子, 这在离子色谱中应用得最广泛, 其主要填料类型为有机离子交换树脂。在色谱分离过程中, 样品中的离子与流动相中对应离子进行交换, 在一个短时间内, 样品离子会附着在固定相中的固定电荷上, 即利用离子之间对离子交换树脂的亲合力差异来实现分离。一般来说, 离子的价数越高, 对离子交换树脂的亲合力越大; 电荷数相同的离子, 其离子半径越大, 对离子交换树脂的亲合力也越大。

2. 离子排斥色谱

离子排斥色谱主要是根据 Donnon 膜排斥效应来进行的。Donnon 膜的负电荷层排斥完全电离的离子型化合物, 仅允许未电离的化合物通过。离子排斥色谱主要用于分离有机酸以及无机含氧酸根如硼酸根、碳酸根和硫酸根等。保留时间与有机酸的烷基键长度有关, 一般情况, 烷基键越长, 其保留时间越长, 而空间排阻效应与有机酸的相对分子质量大小、交换树脂的交联度有关。

3. 离子对色谱

离子对色谱的固定相为疏水型的中性填料, 可用苯乙烯二乙烯苯树脂或十八烷基硅胶 (ODS), 也有用 C8 硅胶或 CN, 固定相流动相由含有所谓对离子试剂和含适量有机溶剂的水溶液组成, 对离子是指其电荷与待测离子相反, 并能与之生成疏水性离子的离子。对离子的非极性端亲脂, 极性端亲水, 其 CH_2 键越长, 则离子对化合物在固定相的保留越强, 在极性流动相中, 往往加入一些有机溶剂, 以加快淋洗速度。离子对色谱法主要用于疏水性阴离子以及金属络合物的分离。至于其分离机理则有反相离子对、分配离子交换及离子相互作用三种不同的假说。

2.2 离子色谱仪的结构

离子色谱仪的构成与高效液相色谱仪的相同, 由淋洗液传送系统、进样系统、分离系统、检测器等四个部分组成, 在需要抑制背景电导的情况下, 通常还配有抑制器。与高效液相色谱仪主要不同之处是, 离子色谱仪的流动相要求耐酸碱、耐腐蚀, 以及在可与水互溶的有机溶剂 (如乙腈、甲醇和丙酮等) 中不溶胀。因此, 凡是流动相通过的管道、阀门、泵、柱子及接头等均用耐酸碱腐蚀的聚醚醚酮 (PEEK) 材料制造。

1. 淋洗液传送系统

离子色谱仪的淋洗液传送系统主要包括流动相容器、脱气装置、高压输液泵等。离子色谱仪对输液系统的一般要求是：流量稳定，耐高压性能好，耐腐蚀性强，脱气方便等。

2. 进样系统

进样系统的种类主要有六通进样阀、气动进样阀和自动进样器等。

3. 分离系统

离子色谱仪的最重要的部件是分离柱，即分离系统。柱管材料应是惰性的，一般均在室温下使用。高效柱和特殊性能分离柱的研制成功，是离子色谱迅速发展的关键。

4. 检测器

检测器分为电化学检测器和光学检测器两大类，用于离子色谱仪的检测器主要有电导检测器、安培检测器、紫外可见光检测器和荧光检测器等。抑制器是抑制器电导检测器的关键部件，能自动连续工作，不用复杂和有害化学试剂是现代抑制器的主要特点。

2.3 离子色谱的优点

离子色谱具有以下优点。

(1) 快速简便。一般 10 min 以内即可完成对 7 种常见阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})和 6 种常见阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的分析。

(2) 灵敏度高。直接进样离子色谱分析的浓度可达 $\mu\text{g/L}$ 数量级，用浓缩柱可达 ng/L 数量级。直接进样($25\ \mu\text{L}$)、电导检测对常见阴离子的检出限小于 $10\ \mu\text{g/L}$ 。

(3) 稳定性好：离子色谱分离柱中苯乙烯/二乙烯基苯聚合物是用得最广的填料。这种树脂的高 pH 稳定性允许用强酸或强碱作淋洗液，有利于扩大应用范围。新型的高交联度树脂在有机溶剂中稳定。因此可用有机溶剂清洗柱子以除去有机污染物。

(4) 多组分同时测定：与光度法、原子吸收法相比，离子色谱的主要优点是可同时检测样品中的多种成分。但对样品成分之间的浓度差太大的样品(如半导体级化学试剂中杂质的测定)有一定的限制。

2.4 离子色谱在卷烟纸助燃剂检测中的应用

2.4.1 卷烟纸的属性

卷烟纸属于薄页纸，一般定量在 $25\sim 30\ \text{g/m}^2$ 之间，作为卷烟辅助材料，在烟草工业中占有较重要的地位。卷烟纸占卷烟烟支质量的 5%，由于它直接参与燃烧，可通过控制烟支的燃烧性和对烟气的稀释作用，来影响卷烟的燃烧性、香味和焦油产生量，以及其他的烟气成分如一氧化碳的变化。因此，提高卷烟纸的稳定性，对于提升卷烟产品质量具有重要的意义。目前，卷烟纸对卷烟烟气成分影响显著的主要指标包括卷烟纸的透气度、填料及助燃剂等。

2.4.1.1 卷烟纸透气度

卷烟纸透气度分为自然透气度和打孔孔度。卷烟纸纤维自然形成众多均匀的微孔结构，造纸纤维的选择和加工技术可以改变卷烟纸的自然透气度。增加卷烟纸透气度的方法有机械

打孔和静电打孔等。与增加卷烟纸自然透气度相比,采取各种方法打微孔提高透气度的卷烟纸既不能增加静燃速率,也不能减少抽吸口数,仅能增加烟气稀释率。

卷烟纸透气度对卷烟烟气常规成分的影响,许多学者对此进行了研究。刘敏的研究结果表明:透气度在 60 CORESTA 以下时,随着盘纸透气度的提高,烟气中焦油、CO 和烟碱明显减少,这是因为透气度高的卷烟纸可增加吸烟时的空气稀释度,对烟支部分的烟气进行稀释,还可提高燃烧速度,使烟丝燃烧完全,促进烟丝氧化,减轻干馏作用,使得每口吸入烟气的有害成分和抽吸口数减少,从而减少烟气有害成分的排放量及有毒有害物质的生成。邵霁的研究结果指出:卷烟纸透气度达到 75 CORESTA 后,再增加透气度值,焦油量降低趋势趋于钝化,提高透气度不仅不能降低焦油含量,而且还影响卷烟的抽吸口味。研究表明,大于 75 CORESTA 的卷烟纸卷制的香烟,抽吸口数将会增加,达到 80 CORESTA 时,静燃速度趋于稳定,此时,从卷烟燃烧锥进入的空气量减少,吸燃速度减慢,抽吸口数反而增加,所吸入的焦油量不再减少。

由上述可知,卷烟纸透气度直接影响卷烟的抽吸口数、烟气焦油、烟碱和 CO 量。因此,控制卷烟纸透气度的稳定性有助于控制卷烟产品烟气常规指标,有利于提高产品质量的稳定性。

2.4.1.2 卷烟纸填料

要提高卷烟纸的透气度,除采用合理的原料、打浆工艺外,还可选择添加一定比例的填料,满足卷烟纸高透气度、高强度性能的要求,以能适应卷烟机的高速运行速度(12000 支/分钟左右)。我国用于卷烟纸的优良填料主要是轻质碳酸钙(PCC)。轻质碳酸钙在卷烟纸中的作用为:①提高卷烟纸的折光率,使从卷烟外向内看,不能见到烟丝,不“露底”,即提高不透明度;②在卷烟燃烧时,由于碳酸钙受热分解出二氧化碳,调节卷烟燃烧而不熄灭,即控制燃烧速度;③增加卷烟纸的白度,因为碳酸钙白度比木浆白度高,进口的碳酸钙白度达 95%,国产的碳酸钙白度达 92%以上;④增加纸张的透气度,以降低卷烟的焦油含量,减少对人体有害的物质;⑤碳酸钙的价格低于纸浆的价格,可以节约宝贵的纤维原料,在低成本下获得更好的纸质。

王颖研究了碳酸钙用量、不同产地碳酸钙以及不同品种碳酸钙对卷烟纸、卷烟性能的影响,为生产不同档次的卷烟纸提供了基础资料。研究结果表明随着轻质碳酸钙用量的增加,卷烟纸的质量指标得到改善:灰分含量高,卷烟纸透气度大,不透明度高,厚度大,白度高,抗张强度低等,使包烟后的卷烟外观质量好,不易熄灭。

随着研究的深入,人们开始用填料助剂代替部分碳酸钙。如在卷烟纸中加入 MgO ,再加入一些化学助燃剂,它们与纸纤维等混合燃烧后有利于烟灰的包裹,阻止气相物逸出并使其冷凝在填料上,使卷烟侧流烟气降低 60%以上,而主流烟气不受影响,能有效减轻吸烟对环境的影响。英国英美烟草公司在卷烟纸中添加一种 Li、Al 或 Ca 的氢氧化物和甲酸钾,美国雷诺士公司在卷烟纸中添加无机矿物质和羧酸盐等成分,可降低 50%的侧流烟气,减少对周围环境的污染,并且烟纸不透明度、灰分、透气度都有不同程度改善,但这种环保型卷烟纸定量较高,对卷烟的吸味有一定影响。

由上述可知,卷烟纸填料的种类(主要是碳酸钙,少量氧化镁)和用量会影响卷烟纸的透气度及其内在质量,从而间接影响卷烟烟气常规成分。因此,控制卷烟纸透气度填料有助于稳定卷烟产品烟气常规指标。卷烟纸填料组分(CaO 和 MgO)含量的测定在第 5 章介绍。

2.4.1.3 卷烟纸助剂

卷烟纸主要添加剂是助燃剂,也包括少量的灰分调节剂和阻燃剂。燃烧温度是化学变化

的重要条件。吸烟时,烟草发生氧化降解、干馏或聚合等反应时的产物,在很大程度上取决于燃烧温度,从对烟气组成的研究表明,大部分焦油成分是在约高于 450 °C 时由烟草热解形成的。K. Torikai 认为,烟草燃烧温度每增加 10 °C,则燃烧过程中将多释放出上千种化学物质,其中包括大量的有害物质。如果卷烟在燃烧过程中,温度达不到烟气有害物质产生的范围,或卷烟燃烧的温度相对较低,所提供的能量不足以使烟草分解、裂解产生较小的物质,则烟气中的有害物质将大幅度降低,从而减少烟气对人体和环境的危害。增加卷烟纸透气度来稀释烟气,减少烟气中的焦油,实质上是减少通过燃烧点的空气量,降低燃烧温度,从而降低焦油和其他有害成分。助燃剂含量一般为卷烟纸质量的 0.5%~2%,其含量虽少,但可通过添加助燃剂降低燃烧热解的初始温度,如添加钾盐能使有机物热解初始温度比未加钾盐时有所降低,同时使冷凝在燃烧区后端的部分总粒相物不能完全气化,烟草高温燃烧中发生的许多热解、合成反应将不能发生。有研究表明,助燃剂的热分解可加速烟气中一氧化碳的转化和烟碱尼古丁的蒸腾,降低烟气中有害成分的含量。

目前常用的助燃剂有碱金属的柠檬酸盐、酒石酸盐等,其种类和用量的变化将影响烟纸的静燃速率和通风率,从而影响卷烟的吸味和烟气量。左键研究了助燃剂为碱金属化合物(钾和钠)的卷烟纸热裂解时的峰值温度与静燃速度的关系,结果表明,峰值温度与静燃速度均随阳离子半径增大而升高。利用这种关系,可以控制和调整燃烧速度。侯轶在文献中报道了卷烟纸中添加剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对卷烟烟气的影响,研究结果显示,在定量 29.0 g/m² 条件下,含量 8% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,对降低卷烟烟气效果最好,烟气中总粒相物量(TPM)、烟碱、焦油和一氧化碳含量分别下降了 6.0%、6.6%、5.5% 和 8.6%。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加还能够显著降低卷烟侧流烟气中粒相物的含量。杨占军研究了助燃剂的添加对卷烟纸燃烧性能的影响,结果表明,助燃剂可以在纸张燃烧时,发生放热反应,提高纸的燃烧温度,从而提高纸的燃烧速度来保证烟的燃烧速度。潘泉利研究了无机镁盐对卷烟纸降低烟气有害物质的影响,结果表明,氧化镁和氢氧化镁,可以改善卷烟纸的最大分解温度,降低卷烟在燃烧过程中所产生的有害气体。

由上述可知,卷烟纸助燃剂的种类(主要是有机钾和有机钠,少量镁盐)和用量会影响卷烟的燃烧状态,从而影响卷烟烟气常规成分。因此,控制卷烟纸助燃剂将有助于提高卷烟产品质量的稳定性。

2.4.2 离子色谱法测定卷烟纸中的助燃剂(柠檬酸、苹果酸和酒石酸)

2.4.2.1 实验仪器与试剂

实验试剂包括:苹果酸、酒石酸钾钠、氢氧化钠(AR,国药集团);硫酸钠(光谱纯,国药集团);柠檬酸钠(AR,新乡市化学试剂厂);超纯水(电阻率为 18 MΩ·cm)。

实验仪器包括:DX2600 型离子色谱仪(美国戴安公司),配有 AS40 自动进样器,ED50 电导检测器,IonPac AG112HC 型阴离子保护柱(4 mm×50 mm),IonPac AS112HC 型阴离子色谱柱(4 mm×250 mm),IonPac AG14 型阴离子保护柱(4 mm×50 mm),IonPac AS14 型阴离子色谱柱(4 mm×250 mm);ASRS2ULTRA 阴离子抑制器;Milli2Q 10 型超纯水仪(Millipore);CQX25206 型超声波仪(上海必能信公司);BP221S 型电子天平(感量 0.0001 g,赛多利斯公司)。

2.4.2.2 样品的处理与分析

将卷烟纸样品置于恒重的培养皿中,100 °C 下烘干至恒重。冷却至室温,准确称取 0.5 g

恒重的卷烟纸样品,置于 150 mL 带塞锥形瓶中,加入 40 mL 超纯水,室温下超声萃取 45 min,过滤,对滤液采样进行离子色谱分析。

分析条件如下。

抑制电流:80 mA。

进样量:25 μ L。

流动相:NaOH 水溶液。

梯度洗脱:20 mmol/L NaOH 水溶液,流速 0.8 mL/min(0~17 min);30 mmol/L NaOH 水溶液,流速 1.5 mL/min (18~35 min)。

2.4.2.3 结果与讨论

1. 色谱条件的选择

在分析阴离子常用的 IonPac AS14 离子色谱柱上,用 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 缓冲溶液作为淋洗剂分离柠檬酸、苹果酸、酒石酸这三种酸根离子时,发现这些酸根离子在此色谱柱上的保留较弱,色谱峰保留时间差别较小,造成色谱峰严重重叠,无法分离开。据报道,在分离有机酸的专用离子色谱柱——IonPac AS112HC 型阴离子色谱柱上,采用氢氧化钠溶液梯度洗脱的方法能够较好地分离多种有机酸根离子。因此,又用 IonPac AS112HC 色谱柱作分离柱,在 0.8 mL/min 的流速下,用 20 mmol/L NaOH 水溶液等度洗脱的方法分离这三种酸根离子标样和实际样品(见图 2-4-1、图 2-4-2)。实验发现,在此分离条件下,最先出峰的是一元酸根离子,其次是二元酸根离子,最后是三元酸根离子。

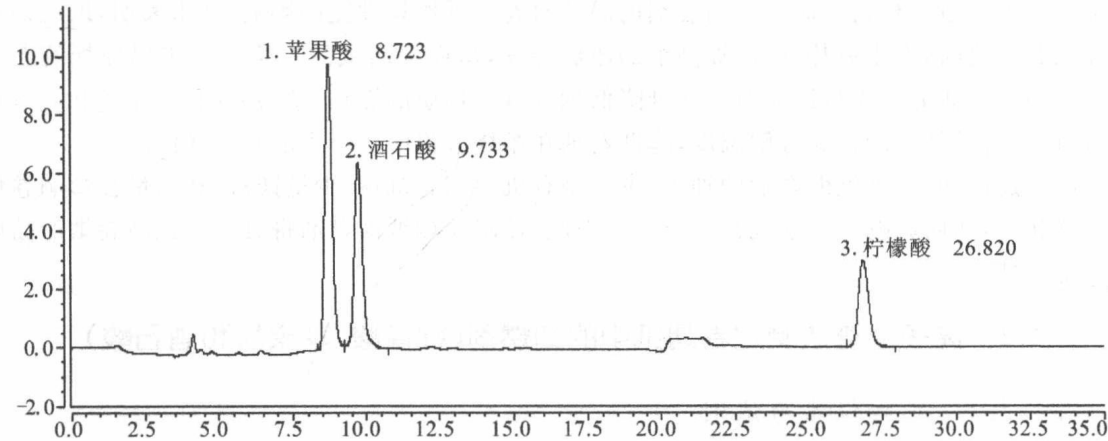


图 2-4-1 有机酸标准样品色谱图

2. 萃取溶剂的选择

本实验采用溶剂超声萃取的方法提取卷烟纸样品中水溶性无机酸根和有机酸根离子。考虑到洗脱液为 NaOH 溶液,为了不破坏整个分析系统的酸碱平衡,在其他条件都相同的情况下,分别采用 0、5、10、20、30、40、50 mmol/L NaOH 溶液进行了提取卷烟纸中这些酸根离子实验。结果发现,当 NaOH 溶液的浓度为 40 mmol/L 和 50 mmol/L 时,色谱峰保留时间发生严重偏移,且峰变形严重,造成苹果酸根和酒石酸根的色谱峰重叠,故 40 mmol/L 和 50 mmol/L NaOH 溶液不适合作为卷烟纸样品中这些阴离子的萃取溶剂。而在 0~30 mmol/L 浓度范围内(见表 2-4-1),随着 NaOH 溶液浓度的增大,阴离子的萃取效率(测定的各阴离子质量分数)呈缓慢递减的趋势。综合考虑,超纯水是这三种酸根离子的适宜萃取溶剂。

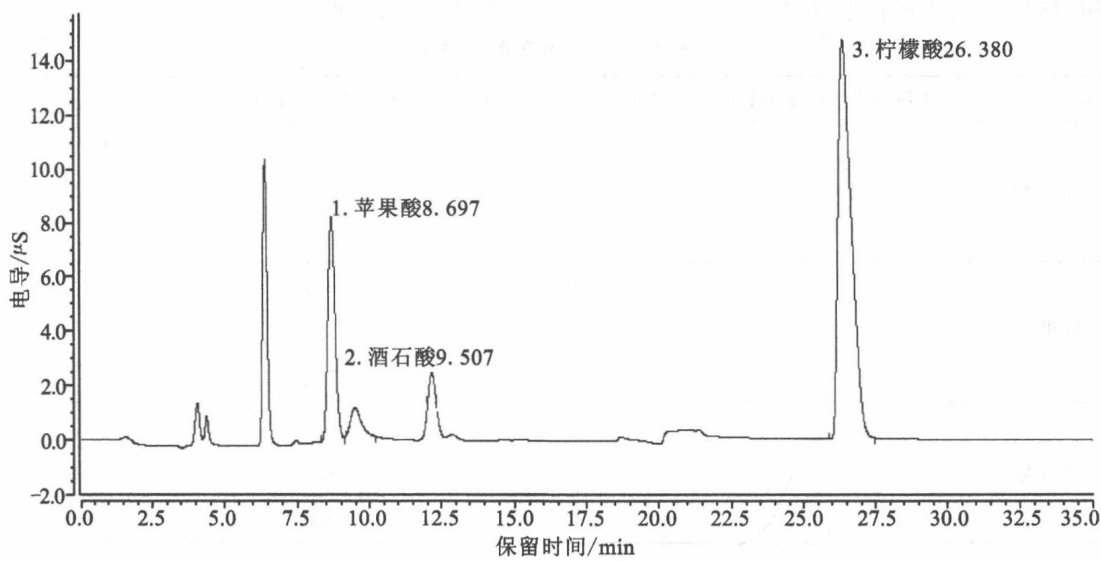


图 2-4-2 有机酸实际样品色谱图

表 2-4-1 萃取液浓度对有机酸提取效率的影响

萃取液溶度/(mmol/L)	柠檬酸	苹果酸	酒石酸
0	140.45	19.66	4.59
5	141.35	19.25	4.48
10	135.52	19.01	4.42
20	121.03	18.88	4.39
30	112.34	18.12	4.12

3. 工作曲线、本方法的重复性和回收率

以水做溶剂，配制含有柠檬酸、苹果酸和酒石酸这三种酸根离子的混标溶液，每种酸根离子浓度分别为 0.2 μg/mL、1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、25 μg/mL、50 μg/mL。分别对各混标液进行 IC 测定，并对这三种阴离子的响应值与其浓度进行回归分析，建立相应的工作曲线线性回归方程(见表 2-4-2)。采用本方法对同一卷烟纸样品分别平行测定 6 次，根据建立的回归方程计算酸根离子的含量。结果表明，3 种阴离子 6 次测定的相对标准偏差(RSD)均小于 6%，说明本方法的重复性较好。

表 2-4-2 本方法的分析性能

有机酸	线性方程	相关系数 R ²	RSD/(%)
柠檬酸	$y=0.0692x+0.0212$	0.9998	5.19
苹果酸	$y=0.1637x+0.0112$	0.9998	4.31
酒石酸	$y=0.1849x-0.0812$	0.9998	2.78

在已知含量(3 次测定的平均值)的同一纸样中，分别加入不同浓度的这 3 种阴离子标准品，然后进行 IC 测定，并根据实际浓度、加标浓度和测试浓度计算回收率。结果(见表 2-4-3)