

第一章 卷烟烟气的形成及其理化性质

20 世纪 50 年代以来,随着吸烟与健康问题的提出,对卷烟烟气的形成机制和烟气理化特性的研究,已普遍开展。特别是 70 年代以来,在烟支燃烧状态的测定和烟气化学成分的分离鉴定等方面都取得了显著的进展。新的仪器设备、先进的分离鉴定技术,为这些研究创造了有利条件。

研究烟气理化特性的目的是显而易见的,即对卷烟烟气进行分析研究,以深入了解卷烟燃烧特性和烟气的化学组成,为探讨人们吸入烟气后所受到的刺激和影响提供线索。同时也只有在对烟气化学性质研究的基础上,才能采取有效的方法,既尽量减少烟气中的有害成分,又保持充足的香味和适当的劲头,研制开发出把对健康危害降到最低水平而又为消费者乐意接受的卷烟产品。

第一节 烟支的燃烧

卷烟烟支主要是由烟草、添加剂、卷烟纸、滤嘴等构成的,其中最重要的是烟草。当烟支在高温条件下燃烧(或燃吸)时,内部化学成分发生一系列复杂变化,从而形成卷烟烟气。烟草作为一种天然材料,在燃烧过程中由于温度和氧气供应量的不同,其燃烧机制不同,产生烟气的化学成分也不同。烟气中有数千种化合物,大约仅有 $1/3$ 的化合物直接来自烟草,其余则是燃烧过程中产生的化合物,许多成分含量极微。

一、主流烟气和侧流烟气

烟支被点燃后,首端立即生成炭,从而形成了卷烟的燃烧系统。燃烧部分的固体物质形成一个锥体——燃烧锥,燃烧锥与未燃烧卷烟纸之间有一条黑色的炭线。抽吸时锥体底部外围的烟草被燃烧掉,炭线后移,锥体变长。暂停抽吸时,锥体阴燃而变短,直至与空气达到热平衡为止。于是抽吸卷烟时有两种燃烧方式——吸燃和阴燃,由此相应地产生了主流烟气(mainstream smoke,简称为 MS)和侧流烟气(sidestream smoke,简称为 SS)(见图 1-1)。

烟支被抽吸时,大部分气流是从燃烧锥底部周围进入,烟支燃烧形成气溶胶,从烟支尾端冒出的烟气流,称为主流烟气。主流烟气进入吸烟者的口腔,用吸烟机吸烟时主流烟气进入吸烟机。主流烟气通过喉部吸入肺部,达到刺激神经、产生生理强度的作用。在进行卷烟内在质量评吸时,主要通过对主流烟气的鉴别,判断其香味、杂气、刺激性、余味等的优劣。两次抽吸的间隔时间内,空气自燃烧锥周围上升,烟支进行阴燃,产生的烟气称为侧流烟气(也称支流烟气)。侧流烟气不进入吸烟者的口腔或吸烟机。动态抽吸时形

成的主流烟气与静态燃烧产生的侧流烟气在化学成分及含量上有差异。

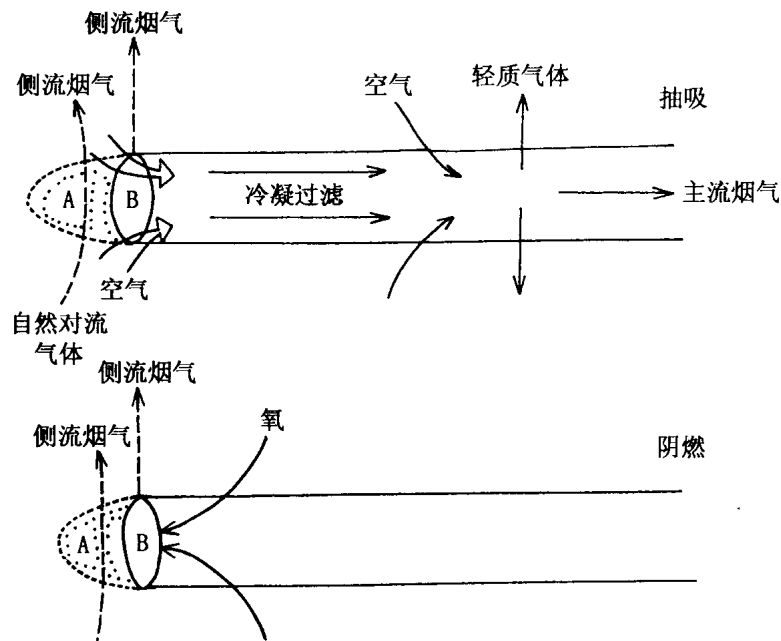


图 1-1 燃烧烟支的模型
A 燃烧区 ;B 热解和蒸馏区

在点燃卷烟的过程中,当温度上升到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烟草中的挥发性物质开始挥发而进入烟气 到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烟草发生焦化 温度上升到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烟草就被点燃而开始燃烧。抽吸时最高温度可达到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$,从点燃到最高燃烧温度只是一个瞬间的过程。

正在抽吸时,发生在燃烧锥底部周围的燃烧温度是最高的,大部分气流从这里通过,称为旁通区;而燃烧锥的中部却形成一个致密的不透气的炭化体,气流不易从这里通过,称为堵塞效应。因此,正在抽吸时,燃烧主要发生在旁通区,将进入的气流中的氧几乎耗尽。由于发生了有限度的燃烧,就导致了吸烟过程中形成大量的新生化合物。可见,烟支在抽吸时氧化过程并不起主要作用,二氧化碳和水也不是惟一的产物。在两次抽吸的间隔时间内,烟支内气流速度大大降低,燃烧主要发生在燃烧锥的周围,而且是在富氧的条件下燃烧,氧化反应才是主要的。

二、烟支燃烧时的温度分布

烟支的燃烧温度对烟气的化学组成有很大影响。正在抽吸时和两次抽吸的间隔时间内的温度已由许多烟草科研工作者采取多种方法测量过,其温度的高低不同,形成沿烟支纵轴方向而升降的温度梯度,最陡时可达 $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。在不同温度下烟支的燃烧状态也不相同。英美烟草公司的里查德·R·贝克(Baker)博士在这方面做了大量的实验研究。

1. 温度分布

让我们观察一下贝克所测定的燃烧烟支的温度分布图。抽吸时靠近炭线前面的燃烧锥底部周围固相最高温度可达 900°C 以上, 据推测, 进入卷烟的气流速度在此处最大。燃烧锥中心的固相温度约 825°C , 炭线附近温度为 600°C 。炭线后部 2 mm 处, 温度为 400°C 左右(图 1-2a)。

气相的最高温度可达 850°C 以上, 处于燃烧锥内部, 大致等于或略高于该处的固相温度。燃烧锥底部的气相温度则较低, 在抽吸过程中处于 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间, 低于该处的固相温度。炭线附近气相温度为 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。炭线后部 2 mm 处, 气相温度已下降到 200°C 左右(图 1-2a)。

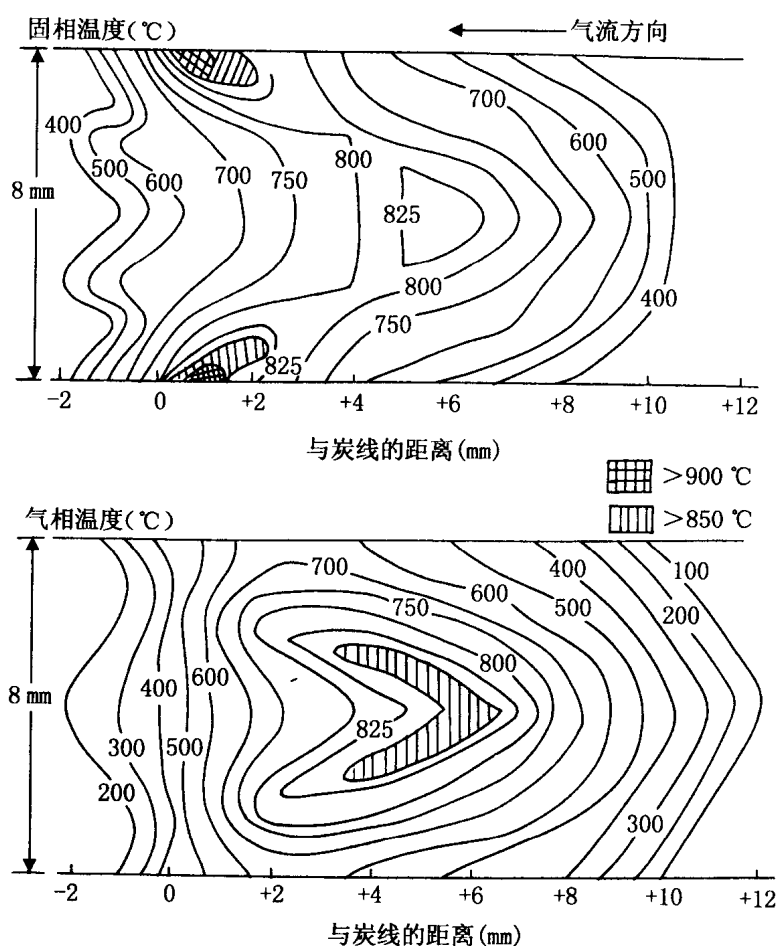


图 1-2a 烟支燃烧部分的温度分布图

上图为抽吸 1.5 s 时燃炭的温度分布, 称固相温度; 下图为气相温度; 图中箭头表示气流方向
(本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

炭线后气相温度急剧下降, 温度梯度很陡, 炭线后 1 cm 处烟气温度下降到 100°C 以下, 进入口腔的烟气温度只有 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

停止抽吸时, 燃烧锥的固相温度和气相温度逐渐趋于一致, 达到热平衡状态(图 1-2b)。

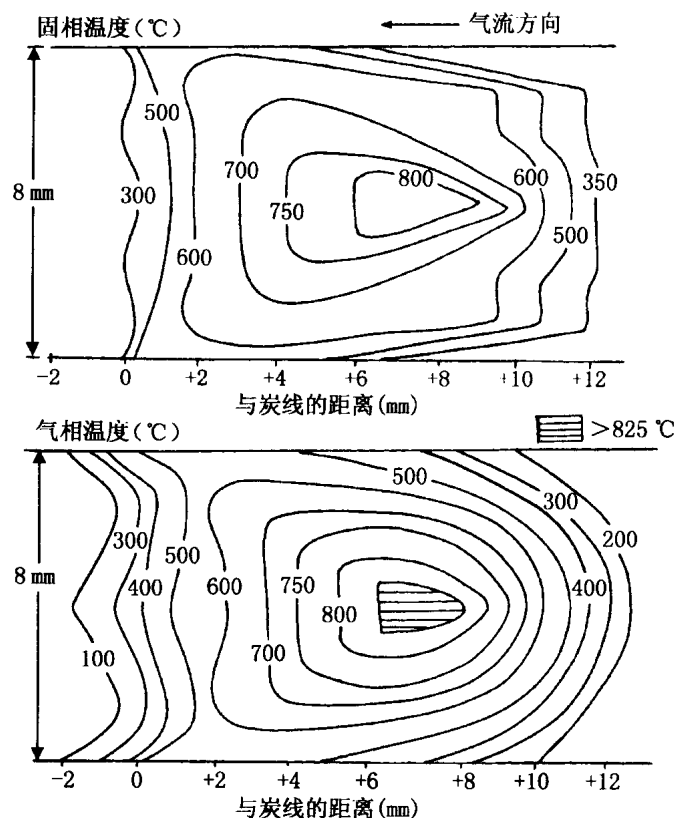


图 1-2b 抽吸以后 4 s 的温度分布
 上图为国相温度；下图为气相温度；箭头表示气流方向
 (本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

2. O_2 、 CO 、 CO_2 浓度变化

贝克(1981 年)研究了吸烟周期引起的燃烧锥周围温度的周期变化以及燃烧锥内某些气体浓度的实际变化。该研究使我们对抽吸期间温度的变化和气体浓度的变化有了深入的理解。图 1-3 为该研究在开始抽吸后的第一秒时温度和氧、一氧化碳、二氧化碳的分布模型,由此揭示出烟支抽吸时所涉及的各种反应的复杂性。在整个吸烟周期内,燃烧锥内部实际上是无氧区。烟草燃烧速度只受氧能达到烟草表面的速度控制,而氧的消耗实际上在整个燃烧区都是很快的。在抽吸期间,燃烧锥内二氧化碳浓度在降低,而一氧化碳浓度则升高,这反映了氧明显缺少。在抽吸之后,由于抽吸中断,燃烧气体浓度得到短暂补充,再经过 10~15 s 之后,重新建立起阴燃期间的稳定状态。

Lanzillotti 和 Wayte(1975 年)用沿着卷烟的纵轴取样的方法研究了烟气通过烟柱时母体物和物化条件对碳的氧化物的综合影响。图 1-4 代表形成的一氧化碳含量曲线。在燃烧区内的放热氧化作用使一氧化碳急剧增多,形成第一个高峰;在炭线以前突然下降是因为一氧化碳从炭化区逸失;第二个高峰似乎能代表在反应区内二氧化碳还原为一氧化碳;而第三个产生一氧化碳的高峰在热解区。由于一氧化碳扩散到大气环境中去,还因为透过卷烟纸的空气稀释了烟气,随后一氧化碳的含量持续下降。

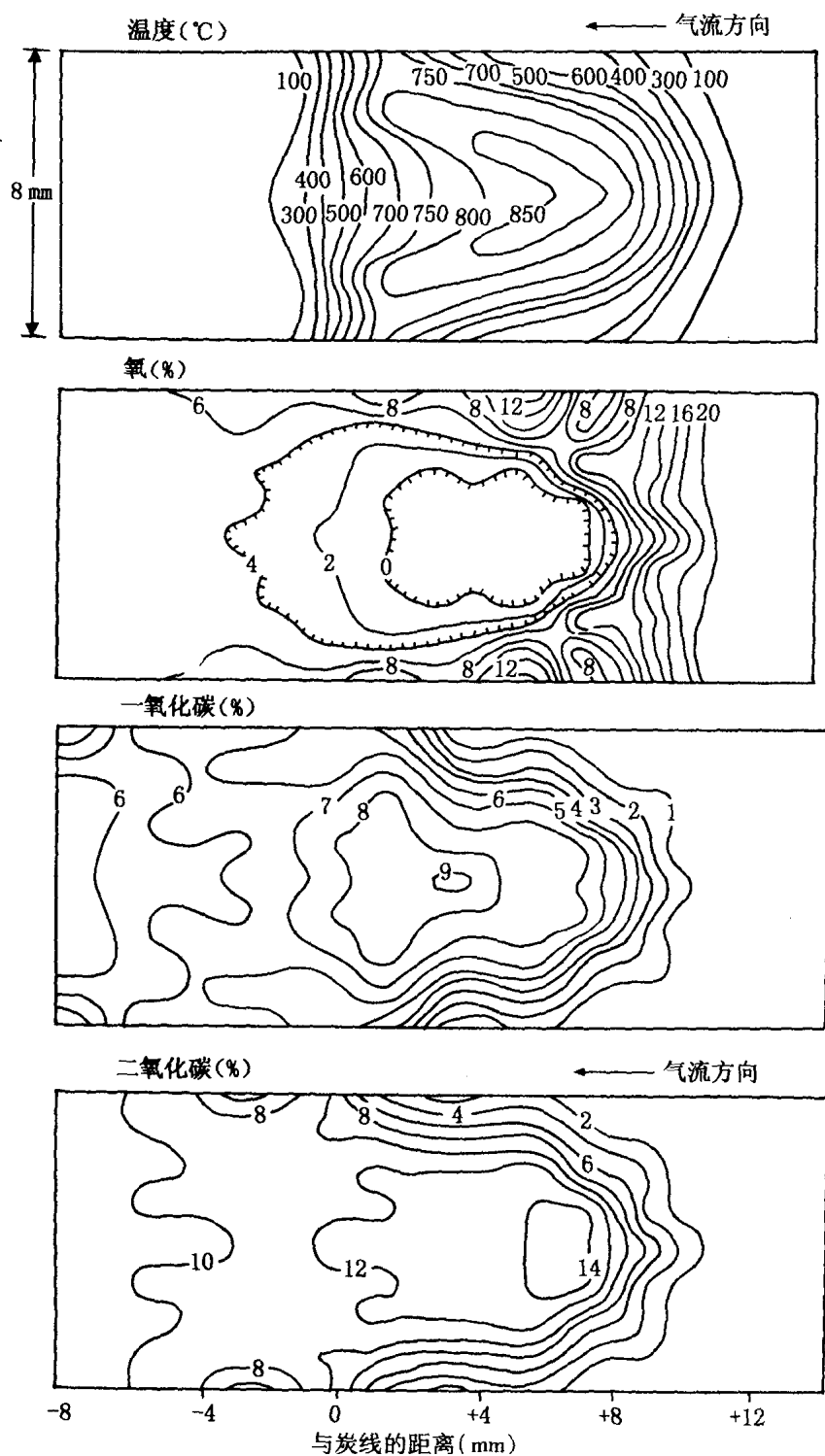


图 1-3 炭化区内气体温度、氧、一氧化碳、二氧化碳体积分数的分布
 (每口 2 s, 开始抽吸后的第一秒) (Baker, 1981)
 (本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

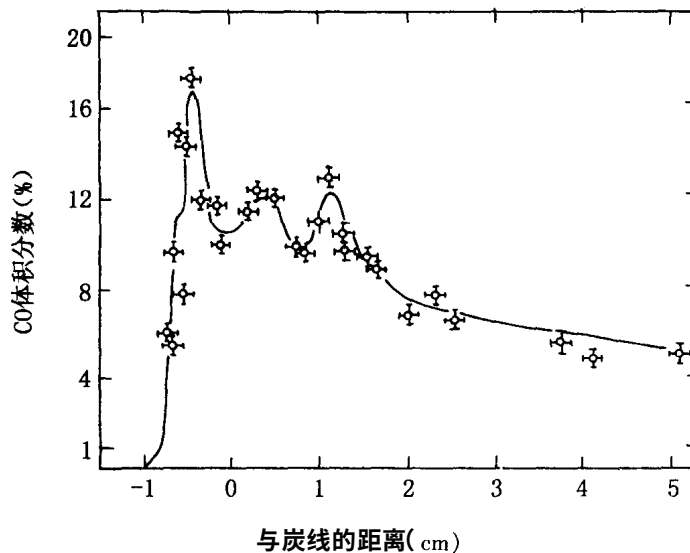


图 1-4 经过修整的一氧化碳含量曲线

Lanzillotti 和 Wayte, 1975) (本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

三、烟支燃烧特性

根据卷烟抽吸时的温度分布以及不同温度区域内所发生的反应，一般把一支燃烧着的卷烟分为 3 个主要的反应区(图 1-5)：在 900 ~ 600 °C 的高温燃烧区，有机物质的燃烧形成缺氧气流，它是一氧化碳、二氧化碳、氢和挥发性碳氢化合物的主要形成区；中温热解蒸馏区的温度范围为 600 ~ 100 °C，该区域内所进行的主要是吸热反应，它的能量来自高温区，大分子物质热解为小分子物质，低沸点的物质蒸发进入烟气流中；低温冷凝过滤区的温度在 100 °C 以下，烟气中的物质冷凝，较轻的气体透过卷烟纸扩散到大气中，空气透过卷烟纸稀释烟气是此区域的特征。

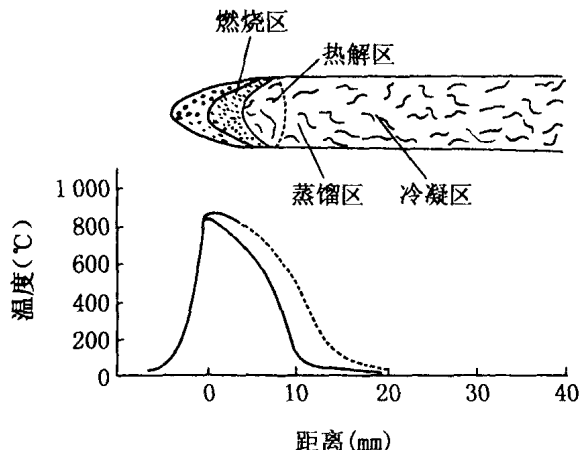


图 1-5 燃着烟支的长向剖面

实线表示静燃,虚线表示抽吸一口时

(本图选自《烟草化学》)

1. 高温区

高温区有一个炭的氧化放热过程，热被传递给气流，该气流在热解蒸馏区又作为导致烟草分解的一种能源。高温区生成的产物主要是气相物质如二氧化碳、一氧化碳、水、氢、甲烷，一些自由基以及少量的有机化合物。其中一部分产物穿过炽热的炭扩散到侧流烟气之中，剩下的留在热气流中。上述现象由 Jahnsen 及其同事在他们的实验中得到证实。

他们做了系列实验,方法是在含有 ^{18}O 的环境中抽吸卷烟,然后测定各种烟气成分中结合的 ^{18}O 。

实验发现,燃烧产物诸如碳的氧化物能从大气中得到 50% 以上的氧,而且发现一氧化碳和二氧化碳无论是在主流烟气还是在侧流烟气中,都具有对氧的相似的结合力,这一点表现在侧流烟气和主流烟气中 ^{18}O 之比接近于 1。相反,那些主要从热解过程中产生的其他化合物,如丙酮和乙醛,对大气中氧的结合量则大大降低。同时,这些化合物在侧流烟气中比在主流烟气中结合大气中的氧高得多。

2. 热解蒸馏区

来自高温区的贫氧热气流提供了能源,从而导致各种各样的复杂反应。很少发生氧化和还原反应,主要是热解、聚合、缩合等反应。烟丝分解出挥发性气体和液体,以及焦油的成分。未参加反应而通过干馏或蒸馏直接进入烟气的物质如烟碱等,约占烟气组分的 1/3。许多复杂的烟气成分都在此生成。所形成的烟气流是一种气、液、固三相并存的气溶胶,其中的液相和固相是高沸点化合物遇温度急剧下降而凝聚形成的。整个反应过程是吸热反应,因此,热气流冷却得非常迅速。所有反应都取决于温度和滞留时间,因此,热解和蒸馏反应因不同烟支参数如透气度和抽吸条件而变化。

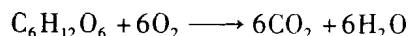
在热解蒸馏区各种复杂的反应中也确实存在一个重要的氧化过程,那就是燃烧锥底部的贫氧区生成稳定而易挥发的热解产物,于临近燃烧锥周边沿径向逸出时发生氧化。可以假定,这个部位的空气流速、氧的浓度及温度足以使这种氧化过程发生。

3. 低温区

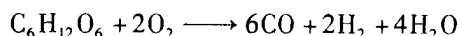
在这个区域所进行的变化过程,其特点是粒相物和可凝聚蒸气的冷凝和过滤,较轻的气体向烟支外扩散而空气则向烟支内渗入。因此,这个区域主要表现为随着抽吸口数的增加和烟支长度的减短烟气组分的释出量增加。当抽吸使烟支缩短时,凝聚、过滤、扩散和稀释都将降低。

四、主要化学反应

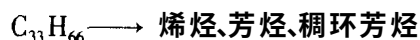
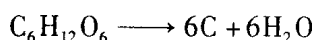
卷烟燃吸时,当烟丝受热达 100 °C 左右(在蒸馏区)时,就有吸附气体(如 N_2 、 CO 、 CH_4)等放出,自由水也挥发成气体放出,吸附水在 150 °C 时放出。当温度达到 200 °C 时,一些有机物质热分解生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 等。温度再高,有机物质分解加剧,生成焦油和其他复杂物质。当温度更高、达 600 °C 以上时,主要生成气态物质(如 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 NH_3 、 N_2 、 H_2 等)。燃烧区的温度最高,约在 850 °C 以上,主要发生氧化反应,如:



又发生还原反应,如:



热解区当温度在 400 ~ 600 °C 范围内,氧气供应不足时,发生裂解反应,产生许多复杂物质。碳氢化合物趋向于形成烯烃、芳烃、稠环芳烃,如:

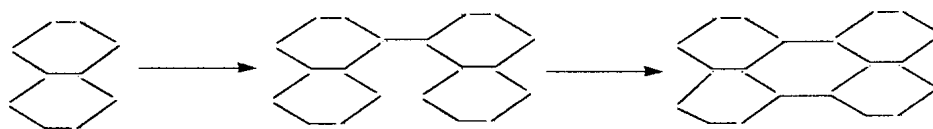


在蒸馏区内,挥发性强的物质在较低温度下就随烟气流挥发;挥发性中等的物质在温

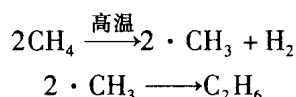
度较高时才随烟气流挥发，它们随着烟气流温度的下降也可能被冷却而凝聚在后面的烟丝上，在以后的一次次抽吸时，它们又有可能被蒸发；一些不挥发的物质经高温分解生成新的物质，分解产物又可能与其他物质结合转变成另一种物质。

有机物质热分解时，由于分子中碳和杂原子如 O、N、S 等的键比 C—C 键和 C—H 键弱，在碳和杂原子的键中，碳和氧的键最弱，因而含氧化合物如 CO₂、CO、H₂O 等首先在裂解时挥发出来，其次是 H₂S 和 NH₃ 等。失去杂原子后的碳氢化合物碎片进一步受热则会发生聚合和缩合反应。

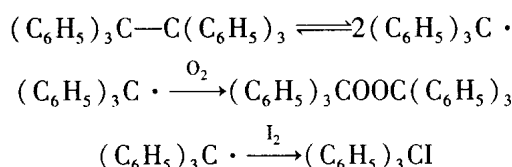
芳香族化合物发生热分解时，由于苯环所组成的芳核对热相当稳定，而其侧链或官能团比较不稳定，首先从苯环上断裂下来，进一步分解成气体或挥发产物，冷凝后变为液态成分。去除侧链或官能团的芳香环也能彼此缩合或聚合成稠环化合物，如：



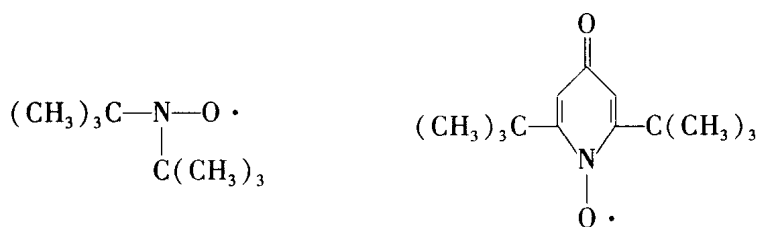
在卷烟燃吸过程中，还存在着自由基反应。有未配对电子的自由基是活性中间体，它们具有很高的反应活性，可以彼此结合，也可以与其他的原子团或气体分子相结合。如：



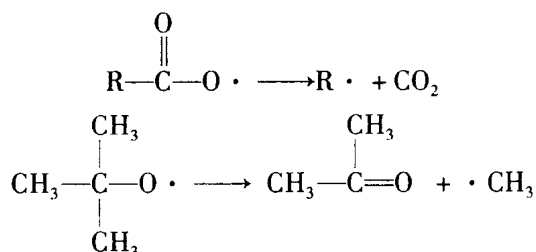
自由基反应是通过共价键均裂进行的，例如六苯乙烷溶液中存在三苯甲基，许多反应均是由三苯甲基引起的：



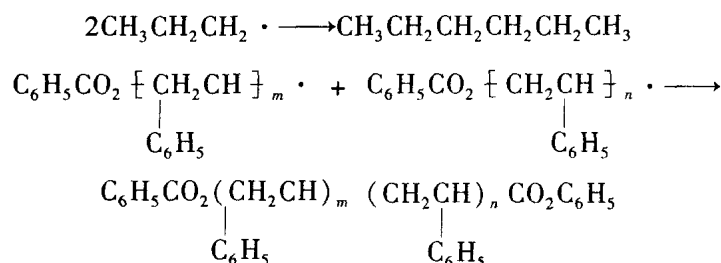
自由基未配对电子也可以在杂原子上，如：



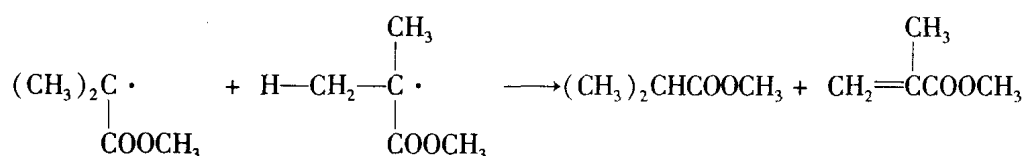
有些自由基在生成后容易破裂成稳定的分子和一个新的自由基：



两个自由基相遇，多数情况下是偶联成稳定的分子，如：



有时一个自由基可以从另一个自由基的 β 碳上夺取一个质子，变成稳定化合物，另一个自由基则变成不饱和化合物，如：



此外，自由基还可以发生氧化还原反应、取代反应、加成反应等，使烟支燃烧过程中所发生的反应更加复杂。

综上所述，燃吸卷烟时，从燃吸端向后不到 20 mm 的长度范围内，温度变化幅度较大，反应条件不同，烟丝中原有化学成分发生了诸多变化，加上反应的初次产物又参加反应，使烟支燃烧过程中所发生的反应极其复杂，得到各类反应产物，从而使烟气的化学组成比烟叶的化学组成更加复杂。

五、烟气气溶胶的形成

1. 气溶胶的形成过程

燃烧区气体的黏度随温度而升高，因此燃烧炭对气流的阻力相当高。在抽吸时，空气趋向于从燃烧锥底部靠近炭线前面进入卷烟。由于抽吸时大量空气绕过燃烧炭的中心区，中心区的气相和固相温度比周边的旁通区温度低些，因此，燃烧锥底部周边在主流烟气形成过程中比中心区起更大的作用。

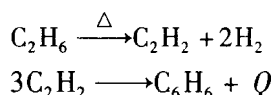
主流烟气是在抽吸时形成的。由于燃烧是在 800 ~ 900 °C 的高温下进行，一些物质以固体颗粒(如炭粒)进入烟气流，热气流在高温区流速快，滞留时间短，迅速地在几百分之一秒的时间内进入温度较低的热解蒸馏区，之后进入冷凝区，气流温度迅速地下降到 100 °C 以下。温度的急剧下降，使烟气中的一些物质冷凝，由气体变为液体、固体微粒。除遇到烟丝和卷烟纸而凝聚于其上外，在抽吸气流的作用下，悬浮于气流之中，或者附着于炭粒之上，于是就形成了气、液、固三相共存的体系。由于该体系的介质是气体，故称为烟气气溶胶。

2. 气溶胶的形成机制

(1) 主流烟气气溶胶微粒的形成机制 主流烟气气溶胶微粒的形成机制至少有 3 种，即冷凝作用、晶核作用和聚合作用。

冷凝作用：当形成的烟气物质在抽吸过程中流经热解蒸馏区之后，由于稀释空气的冷却或与较冷的烟丝表面接触而迅速冷却，使得那些挥发性较低的蒸气组分很快达到饱和点而冷凝形成气溶胶微粒。

聚合作用：聚合作用也是形成气溶胶的一种机制。聚合作用是某个分子的本身形成一个更长的链或更大分子量分子的反应。未饱和的有机化合物易发生聚合作用，如：



(2) 侧流烟气气溶胶微粒的形成机制 对蒸气和气溶胶微粒的扩散速率的测算表明:侧流烟气微粒物发源于热解蒸馏区中形成的浓聚蒸气,这种蒸气通过局部蚀解的卷烟纸向烟支外扩散;蒸气一旦离开燃烧锥便受到骤然降温 and 稀释作用,从而冷凝成为侧流烟气中的气溶胶微粒。

3. 气溶胶的组成

卷烟烟气气溶胶由气相和粒相两部分组成。图 1-6 描绘的是主流烟气的组成图,所显示的各种物质的百分率是从 20 世纪 60 年代无滤嘴混合型卷烟 22 mg 主流烟气中推算出来的。一支卷烟的主流烟气总重量为 500 mg,来源于大气的气体占绝大部分,非大气来源的气相物质占 13.5%,粒相物质占 4.5%。气相物质中的水分和二氧化碳约占 90%,其余 10%(占全部主流烟气的 1.35%)来源于烟草。粒相物质中含有大约 16%的

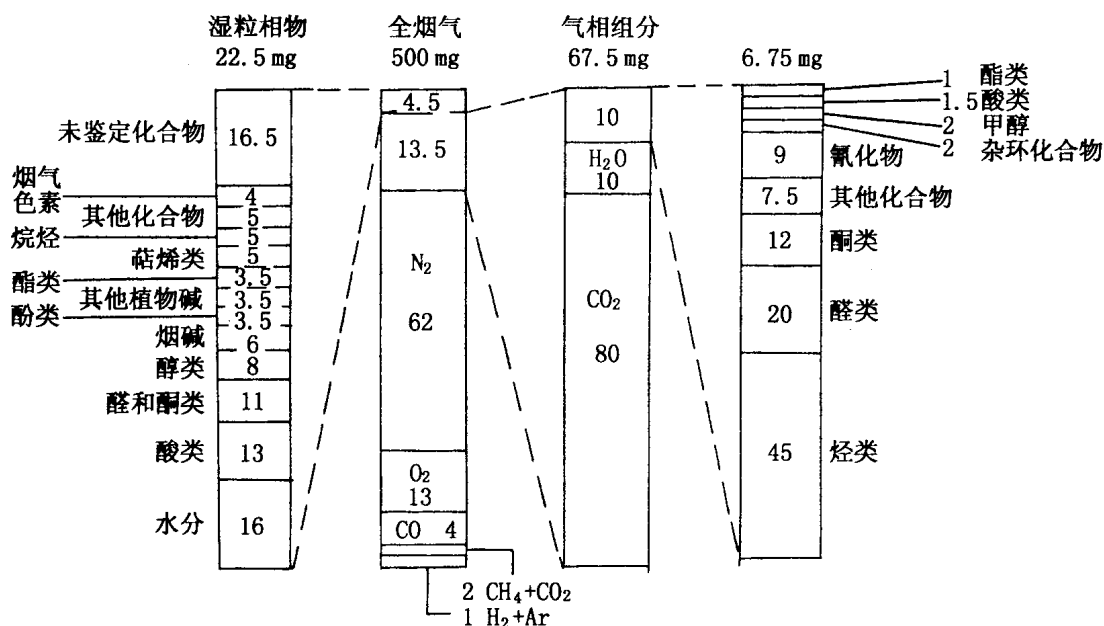


图 1-6 主流烟气的组成(% ,质量分数)

水分,去除水分后的粒相物质占全部主流烟气的 3.78%(也来源于烟草)。气相组分和粒相组分加在一起(除去大气成分、水分和二氧化碳)只占烟气组成的 5.13%。记住这点是重要的,人们进行过无数研究的这部分烟气只是全部主流烟气中很少一部分。

第二节 标准吸烟条件和烟气的收集

一、标准吸烟条件

人们的吸烟习惯是不一样的,有的人习惯长吸和深吸,有的人则习惯于短吸和轻吸;同样一个人也会因情绪的改变而改变吸烟习惯。我们研究烟气的理化特性是为人们更好地利用烟草服务的,但是人们吸烟习惯的差异又给烟气的收集和分析带来了困难。

吸烟机是模拟人的吸烟行为而设计的一种自动化吸烟装置。它不可能做到对人的吸烟行为完全“复制”,只能以人们吸烟行为的统计平均值作为各种抽吸变量的依据。

吸烟机的抽吸方式和抽吸条件对烟气气溶胶理化特性产生深远的影响,各种吸烟参数的标准化可以降低吸烟量和烟气成分的变异性,增加重现性和可比性。然而吸烟机的吸烟条件很久没有统一地固定下来,直到 1968 年国际烟草科学研究合作中心(CORESTA)首次发布了吸烟机抽吸卷烟的国际标准。从那时起,已经提出了许多仪器设备和实验方法上的改进措施。1988 年和 1989 年,由 CORESTA 烟气组和工艺组成员组成的工作组对卷烟总粒相物和干粒相物测定的重复性和重现性进行了合作研究。

在此基础上,1991 年国际标准化组织(ISO)第 126 技术委员会(TC126),即烟草及烟草制品技术委员会制定了 ISO3308:1991 国际标准(常规分析用吸烟机定义和标准条件)。该标准代表着本学科的技术发展水平,提供了一套可供参考的常规分析用吸烟机定义和标准条件。同时 ISO 还制定了 ISO3402:1991 年国际标准(烟草和烟制品调节和测试的大气环境)ISO4387:1991 国际标准(卷烟——常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油)。以上标准规定的吸烟标准条件如下。

1. 对吸烟机要求

(1)吸烟机压降 卷烟烟蒂末端与吸力源之间的整个气流路径应具有尽可能小的阻力,且不应超过 300 Pa。

(2)抽吸持续时间 标准的单口抽吸持续时间应为 2.0 s,其标准偏差不应大于 0.05 s。

(3)抽吸容量 配以 1 kPa 的压降装置后,测得的标准容量应为 35 ml,其标准偏差不应大于 0.15 ml。在每口抽吸持续时间内,从卷烟烟蒂末端捕集的气体不应少于抽吸容量的 95%。

(4)抽吸频率 标准的抽吸频率应为每 60 s 抽吸一口,标准偏差不应大于 0.5 s。

(5)抽吸流量图(将直接在烟蒂后面测得的气流量作为时间的函数绘制的图形)用一支未点燃卷烟测试,抽吸流量图应为钟形。最大值应在抽吸开始后的 0.8 ~ 1.2 s 之

间,流量图上升与下降部分的拐点均不应多于一点,最大气流量应为 $25 \sim 30 \text{ ml/s}$,所有点上均不应有反向气流。

(6) 限制性抽吸 分析用吸烟机应为限制性抽吸式吸烟机。

(7) 抽吸口数 每口抽吸均应计数和记录,并以抽吸持续时间为基础,修约至 $1/10$ 口。

(8) 卷烟夹持器 标准的卷烟夹持器应从卷烟烟蒂末端包覆卷烟 (9 ± 0.5) mm,并对烟气组分和空气均具有不可渗透性。它应确保卷烟与卷烟夹持器之间漏气量不超过抽吸容量的 0.5% 。

卷烟夹持器可用真空式卷烟夹持器或迷宫环式卷烟夹持器。建议抽吸无滤嘴卷烟时使用真空式卷烟夹持器。

2. 大气环境要求

(1) 调节大气 温度 (22 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 (60 ± 2)% [大气压力应限制在 (96 ± 10) kPa 的范围内,应测试大气压力,并在实验报告中进行说明]。上述的具体范围规定了试样周围的瞬间大气环境,因此,试样周围的大气环境应保持在平均温度 22°C 和平均相对湿度 60% 的范围内。

(2) 测试大气 供测试的大气环境必须和调节大气环境相同,但允许公差略宽。温度 (22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 (60 ± 5)%。

(3) 调节时间 对于散装卷烟并且使用强制气流进行平衡的,48 h 的调节时间足够达到平衡要求。对于某些试样(如包装的卷烟或堆积的卷烟和没有使用强制气流进行调节的散装卷烟),这个时间是不够的,因此,必须证实已获得平衡(凡符合下列条件之一,认为已获得平衡:① 试样质量的相对变化在 3 h 之内不大于 0.2% ;② 试样放在与其体积相当的密闭容器内,该容器中的相对湿度与调节的相对湿度相同)。同时推荐使用标准湿度表对试样附近大气的相对湿度进行证实。

3. 抽吸卷烟的制备

(1) 卷烟水分调节 同上述大气环境和卷烟调节要求。

(2) 重量挑选 将调节好水分的试样取 100 支称重,求出烟支平均重量。用重量分选仪选取平均重量 $\pm 0.02 \text{ g}$ 范围内的烟支为重量合格烟支。

(3) 吸阻挑选 测定重量合格的烟支的吸阻,取 100 支卷烟的吸阻进行平均,求出平均吸阻。选取平均吸阻 $\pm 49 \text{ Pa}$ 范围内的烟支为吸阻合格烟支,总数不得少于 100 支。

(4) 夹持长度和烟蒂长度 将重量和吸阻均合格的烟支距卷烟嘴端 9 mm 处画第一条线,准确至 0.5 mm ,作为插入卷烟夹持器中的长度 距卷烟嘴端标准烟蒂长度处画第二条线,准确到 0.5 mm ,作为留烟蒂长度。标准烟蒂长度应为下述 3 种长度中的最大者: 23 mm; 滤嘴长 + 8 mm 外包纸长 + 3 mm。

以上介绍了国际标准规定的标准吸烟条件。只有按照标准吸烟条件抽吸卷烟,才能对卷烟烟气进行收集和测定,才能得到较好的重复性和重现性。

二、主流烟气的收集

多种多样的捕集器,包括剑桥滤片、静电沉积器、喷射撞击器、冷阱、固体吸附剂以及

溶剂捕集器都已用来收集主流烟气。但是由于烟气的性质复杂，现在最好的捕集器也只对某几类化合物或在规定的挥发度范围内见效，而不能用某一种捕集器收集全部烟气，所以从一支卷烟的抽吸中获得全部化合物的轮廓是非常困难的。

一个理想的烟气收集装置应满足下列要求：效率高，结构简单，容易清理，有重现性，可靠性高，压力降小，死体积最小，排除形成人为产物的可能性，能定量地收集。

1. 剑桥滤片

剑桥滤片（Cambridge filter）是用有机黏合剂（聚丙烯酸酯）固定起来的玻璃纤维滤片。对许多次的烟碱分析作过研究，在标准吸烟条件下剑桥滤片能保留 99.7% 的烟碱。在烟气总粒相物的常规分析中，剑桥滤片也有如下优点：在室温下有效地保留总粒相物质，无吸水性，容易制成过滤效率均匀的滤片，需要使用者的处理最少。在剑桥滤片上所收集的烟气总粒相物还未证明有任何反应或人为产物的生成。因此，剑桥滤片是目前收集分析主流烟气中总粒相物以及其中的焦油和烟碱含量的最优方法。

正常烟气成分如烟碱和水的分析，是用合适的溶剂抽提剑桥滤片。剑桥滤片的第二个主要用处是分离粒相成分和气相成分，使挥发性组分的分析比较容易。尽管从粒相中分出气相取得许多成功的分析，但仍然存在某些问题，如分离不完全，某些成分在气相和粒相中都有发现。剑桥滤片分离粒相和气相的另一个缺点，是不能使所有的挥发性醛类和酮类完全通过，而过滤截留一部分在滤片上，如甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛等。因此，要分析烟气中挥发性羰基化合物大多采用全烟气。

2. 静电沉积器

像剑桥滤片一样，能取得许多相同结果的另一种收集烟气冷凝物的装置是静电沉积器。它由一个中心的正电极围以圆柱形的负电极所组成。电压可高达 25 kV 的正极产生一个电场，带电荷的烟气气溶胶穿过这个电场，带正电荷的微粒就被收集在负极上。气相组分通过捕集器需用其他方法加以收集。一个典型的静电烟气捕集器如图 1-7 所示。

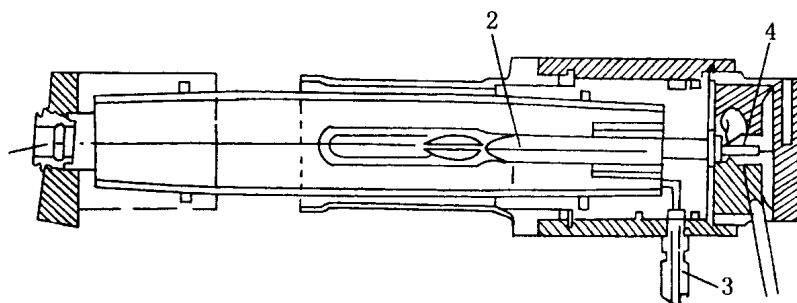


图 1-7 静电沉积器

1. 卷烟嘴；2. 中央电极（正极）；3. 出口至减压区；4. 高压进口

（本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选）

静电捕集器作为收集烟气粒相物的手段与剑桥滤片比较，据称有以下优点：收集效率与流量的关系较少；收集效率与荷载量的关系较少；实验室内的重现性较好；实验室间的重现性较好；收集粒相物质后的气相组分没有重大改变。

在静电沉积和剑桥滤片两个捕集系统的比较中，发现静电捕集器的焦油量稍低。由于静电沉积对受试的气溶胶有较高的捕集效率，焦油量的差别可能反映了气相和粒相组分分离较好。用各个捕集系统同时测定气相和粒相的含量或许能更好地解释这个现象。

使用静电捕集器的主要缺点是：焦油是在不利的条件下收集的。操作时因收集管中的放电和产生臭氧，形成人为产物的机会较多。

人为产物的形成虽然没有完全被证明，但除烟碱外很少报道各种特定成分的分析方法是用静电法收集取样的。

3. 喷射撞击捕集器

喷射撞击法虽然在烟气分析中还没有被广泛使用，但可作为剑桥滤片和静电沉积器之外的另一种收集烟气的方法。这种装置是根据喷射撞击原理工作的，烟气气溶胶在高速下通过微孔使其撞击在距离很近的一块平面上。

与剑桥滤片比较，撞击捕集器的焦油值也稍低，这可能是由于剑桥滤片对挥发性烟气组分收集效率较高，增大了焦油值，也可能是撞击捕集器对较大粒子捕集效率高而对较小粒子捕集效率低的原因。

已有一种凝集容积为 50 ml 的撞击捕集器的设计，它能使捕集效率增至 99.9% 以上。喷射撞击器已成功地用于挥发性中等到低的烟气组分的定量分析。其主要优点是可以有效地用来分离烟气的气相和粒相物。缺点是造成堵塞的倾向，操作时必须控制精确的流量和压力条件。

4. 冷阱

收集烟气的方法必须使沉积下来的物质尽可能符合天然烟气气溶胶的成分，必须尽可能避免在收集过程中各种副反应的发生。冷阱收集烟气时由于低温作用基本上能够满足上述要求。

据报道，通过剑桥滤片的气相组分用低温(- 70 ℃)冷凝可收集 90% 若将气相物质 100% 收集则需要 - 190 ℃ 温度。

到目前为止，用于收集主流烟气最普遍的冷阱是 Elmenhorst 设计的，它已成为收集大量烟气冷凝物作为生物试验或某些化学分析用的标准冷阱。它是一个非常简单的装置，清洗容易，能得到重现性结果，并适于多达 5 000 支卷烟烟气的收集。首先将捕集器在干冰和甲醇的混合物中冷却以达到烟气的沉积。当烟气第一次被抽吸通过捕集器时，冷凝不是很有效的；但当烟气粒子和冰晶在捕集器底部形成一垫层时，收集效率增进巨大；捕集器的结构一经建立，只要维持温度在 - 80 ℃，大量的烟气就可以被收集。Elmenhorst 总结这种捕集器的作用，把它看作是烟气本身的凝结。

冷阱与静电沉积器收集的烟气冷凝物分析数据如湿粒相物、烟碱、水分、苯酚的含量都比较接近。

5. 固体吸附剂

烟气是一个被稀释的混合物，在分析前需要浓缩其中的各种成分。在固体物质上烟气成分被吸附，以及在分析前的加热或用溶剂脱附是浓缩烟气成分的一个途径。

某些吸附剂的特定的相互作用，如烧碱石棉对酸类的作用，使其对酸性物质如氰化氢的收集非常有效。在活性炭上收集烟气半挥发性物然后再减压蒸馏，是取得代表性样品

的最缓和的方法。固体吸附剂的另一个优点是可以制备含水量很低的样品，这就大大方便了高分辨率的气相色谱分析。

表 1-1 中所列的吸附剂可以用来制备接近理想的气相色谱或其他分析方法用的浓缩样品。

表 1-1 用于烟气分析的固体吸附剂

固体吸附剂	捕集的化合物
活性炭	气相中的醛类,半挥发物,氧化氮类
烧碱石棉(NaOH 吸在石棉上)	氰化氢,硫化氢
硅胶	氰化氢和醛类,烟气中的羰基化合物
Chromosrb G	气相中的醛类和腈类
氯化钙	气相中的水分
分子筛	气相组分
Tenax GC	气相组分,半挥发物

尽管通过使用固体吸附剂来收集卷烟烟气有许多优点，然而在它们的使用中又有严重的缺点,如 捕集不完全 被捕集物质的洗脱不完全 产生人为产物 吸附容积不容易规定；每批的吸附剂有差异。对这些问题的评价都存在较大的争议，因此限制了固体吸附剂的使用。

6. 溶剂捕集器

收集主流烟气作特定成分的分析，最常用的手段是溶剂捕集器。在这些方法中，烟气通常被抽吸通过一个或多个气体洗瓶，在洗瓶中与某些溶液或溶剂作有效的接触。

用酸性溶液收集碱性物质和碱性溶液收集酸性物质，是一种很有效的捕集这类物质的方法。易起反应的气相成分如甲醛或其他羰基化合物，使其形成挥发性较低的或较稳定的衍生物,用 2,4-二硝基苯肼溶剂收集是分析这类化合物的合适的方法。表 1-2 中列出的是溶剂捕集器的例子。

溶剂捕集器的最有用的特点是特定的溶剂或溶液的设计，可以避免人为产物的生成。例如在卷烟烟气中存在着有利于亚硝胺类生成的条件，分析烟气中这类化合物的早期鉴定实验需要精心安排，以保证不生成人为产物。将烟气收集在含有抗坏血酸的柠檬酸和磷酸钠缓冲溶液中的捕集程序的设计，大大简化了分析方法，并减小了形成人为产物的可能性。

7. 直接取样

卷烟主流烟气的直接分析只对气相组分才有可能。两种常用技术已被用来完成气相组分的直接分析：一是样品环 二是中间贮器。

样品环是可以准确计量气体容量且有重现性的装置，一支卷烟被抽吸通过样品环，从而将一部分气相物送入气相色谱仪或其他的分析装置。早期的分析工作只限于一口烟气

的一部分，这种系统的改进使有可能分析几支卷烟或几口烟气的气相部分。这种技术的主要问题是一口烟气从开始到终了其气相浓度增加可达两倍以上，且未经清洗的样品环能造成大的定量误差。

表 1-2 溶剂捕集器举例

溶 液	所分析的化合物
乙酰丙酮在醋酸铵缓冲液中	甲醛
饱和 2,4 - 二硝基苯肼在 0.2 mol/L 盐酸中	甲醛
四氮化汞钠和氨基磺酸水溶液	甲醛
0.1% 铬变酸	甲醛
甲醇或乙醇	HCN + 醛类
水	乙醛
亚硫酸氢盐溶液	丙烯醛
1% 对 - 硝基苯肼在 1.5 mol/L 硫酸中	气相羰基物
有机溶剂	气相组分, 全烟气
硫酸亚铁	氧化氮类
过氧化氢溶液	氧化氮类
氢氧化钠	HCN, N - 亚硝胺类
NaOH 溶液 + 0.01 mol/L 抗坏血酸盐	H ₂ S
NaOH 溶液 + 1% 醋酸锌	H ₂ S
硫酸溶液	胺类化合物
盐酸溶液	烷基氨基酚类
柠檬酸和磷酸钠缓冲液 + 抗坏血酸	N - 亚硝胺类
N - (1 - 萘) - 乙二胺二盐酸盐和对氨基苯	氧化氮类
磺酸溶液 + 醋酸	

烟气直接分析的第二种技术是中间贮器，Grob 设计了使用大的注射器来抽吸卷烟，整支卷烟的气相部分可以被收集在注射器中，混合后注入气相色谱仪中，许多分析工作者使用了这种技术。它遇到与样品环相同的问题，包括烟气的冷凝和烟气组分与注射器壁的作用。与样品环比较，用注射器的测定值较低。

除注射器外，各种塑料制的取样袋已广泛用作中间贮器，各种取样袋被用来收集气相组分以分析一氧化碳和氧化氮类。

三、侧流烟气的收集

侧流烟气的获得和分析，除合适的捕集器外，还需要收集烟气的装置。

1. 收集装置

现有文献中叙述了许多收集侧流烟气的装置,如圆柱形玻璃管、钟罩形玻璃收集器、Neurath 和 Ehmke 收集室、改良式 Neurath 收集器、Johnson 收集器、过滤瓶、排气罩等。

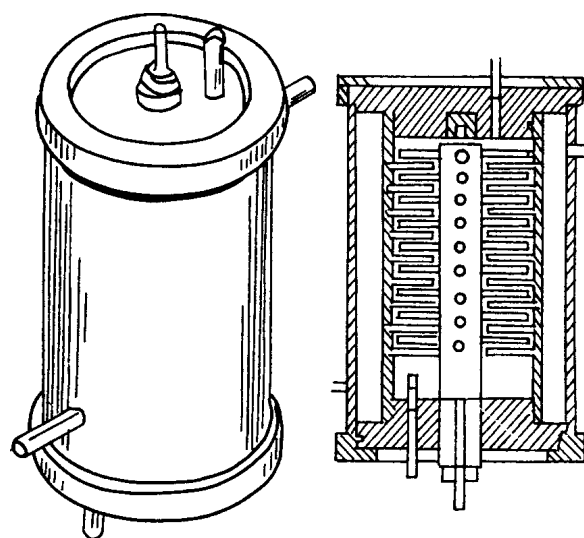
圆柱形玻璃管是平放的,烟支放置其中,以 $75 \sim 80 \text{ ml/s}$ 的速度排出侧流烟气。钟罩形玻璃收集器以 $35 \sim 40 \text{ ml/s}$ 的速度可全量收集侧流烟气。Neurath 和 Ehmke 设计一套可以通过外层夹套被水循环冷却的收集器,使用这种装置可使侧流烟气在 $20 \sim 25 \text{ ml/s}$ 的速度下被收集。改良式 Neurath 收集器,进入室内的空气通过一个分配器使其能绕过整个烟支,从而保证卷烟的均匀燃烧。许多对侧流烟气的研究工作使用这种改良式 Neurath 收集器。Johnson 收集室使用一种垂直的圆柱形玻璃烟筒,卷烟平放在室内,空气以 20 ml/s 的速度垂直地通过。

上述所有的收集器都是设计用来收集单支卷烟的侧流烟气的,因为绝大多数对侧流烟气的研究只涉及主要组分,这些收集器可满足要求。但是,要对含量较少的成分做细致的工作,就必须抽吸许多卷烟,这些收集器是不适合的。Harris 和 Hayes 制成一种侧流烟气收集系统,它可以同时收集 20 支卷烟的侧流烟气。他们改装了一台 20 孔道的吸烟机,每支卷烟用小的排气罩围起来,侧流烟气通过聚氟乙烯管到中央排出口将烟气带到捕集器。每支烟所需的流量是 1.6 L/min ,所以通过该系统的空气总流量是 32 L/min 。

2. 捕集装置

侧流烟气被密封收集以后,第二步是把它捕集到可以被分析的形态。一些常用的捕集手段包括剑桥滤片、装有溶剂的气体洗瓶、气环或取样袋、填装玻璃球的捕集器、填装固体吸附剂的捕集器、冷阱等。这些捕集器捕集侧流烟气的原理和装置与捕集主流烟气时相似,前面已述及,不再重复。

惟搅拌式捕集器有必要加以介绍。Harris 设计的搅拌式捕集器是对侧流烟气有效的一种捕集器。搅拌式捕集器(图 1-8)是一个具有夹套的圆筒形容器。内层圆筒上有销



装配好的捕集器

捕集器的切面图

图 1-8 搅拌式捕集器

(本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)