

气相色谱法测定卷烟主流烟气气相物中的甲烷、乙烯和乙炔<sup>\* 1</sup>袁汝红<sup>1,2</sup>, 张承明<sup>1</sup>, 陈章玉<sup>3</sup>, 牟定荣<sup>4</sup>, 杨卫花<sup>1,2</sup>, 宋 怡<sup>1,2</sup>, 张承聪<sup>2</sup>

(1. 云南烟草科学研究院, 云南 昆明 650091; 2. 云南大学, 云南 昆明 650106;

3. 云南省中烟工业公司科技开发部, 云南 昆明 650091;

4. 红塔烟草(集团)有限责任公司, 云南 玉溪 653100)

**摘要:**建立了测定卷烟主流烟气气相物中的甲烷、乙烯和乙炔气体的气相色谱法,用外标法定量,同时考查了捕集条件和仪器的稳定性.所建立的方法简便、快速、准确,并具有良好的线性关系( $r_{\text{甲烷}}^2 = 0.9993$ ,  $r_{\text{乙烯}}^2 = 0.9998$ ,  $r_{\text{乙炔}}^2 = 0.9994$ )及较好的准确度与精密性,回收率均>85%,相对标准偏差<3%.将该方法应用于实际样品检测,结果令人满意.

**关键词:**气相色谱;主流烟气;气相物;甲烷;乙烯;乙炔

**中图分类号:** O 657.7    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0258-7971(2009)05-0508-05

烟支燃烧是一个非常复杂的物理、化学变化过程, Baker 等<sup>[1~4]</sup>通过研究烟支的燃烧过程,对烟气组分的产生给予了解释, Muramatsu<sup>[5]</sup>曾对涉及烟气产生的主要燃烧过程的大致关系做过概述.因而人们认为在抽吸期间,空气经过卷烟裂解和燃烧后产生主流烟气.主流烟气包括气相物和粒相物,通常人们把在室温下能通过剑桥滤片(一种玻璃纤维制成的滤片,它能滤除直径大于0.2 μm的微粒,过滤效率可达99%)的烟气部分称为气相物质.由 Dube 和 Green 于 1982<sup>[6]</sup>对美国混合型卷烟在标准吸烟机制式下抽吸得到的整个主流烟气的近似化学组成的研究表明:主流烟气总质量为 500 mg,其中气相物中的甲烷约占 0.3%,其他烃类约占 0.6%.本文研究旨在探索卷烟的降焦减害和卷烟的燃烧过程的关系.目前,甲烷、乙烯和乙炔测定多见于石油炼厂气、天然气和汽油等行业<sup>[7~12]</sup>,其测定方法采用多维色谱技术,配气方法多用称量法<sup>[13]</sup>和静态容量法<sup>[14]</sup>.而在烟草行业中对甲烷、乙烯和乙炔的测定国内未曾有报道.本文结合烟气自身的特点,采用注射器自制配气方法,氢火焰检测器-气相色谱测定,气密进样针手动进样方式,

外标法定量,取得了令人满意的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 方法的原理

**1.1.1 密度的换算** 由于测定环境与理想环境存在差异,该差异会导致测定结果背离真实值,因此进行了目标烟气的质量换算.根据云南昆明气象局资料:昆明秋季大气压强为 81.2 kPa,而配气工作室的平均温度为 25 °C,根据理想气体状态方程  $PV = nRT$  和配制组分在标况下的密度值,将从钢瓶中用气密针取出的一定量的标准气体(用  $V_1$  表示)换算为工作室条件下的密度值.密度的换算公式为

$$a_1 = p_1 a_0 \frac{T_0}{T_1 p_0}, \quad (1)$$

式中  $a_1$  为组分在工作室条件下的密度,单位为  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ,  $a_0$  为组分在标准状况下的密度,  $p_0$  为 101.3 kPa,  $T_0$  为标况下热力学温度 273 K,  $p_1$  为昆明秋季大气压强,  $T_1$  为工作室条件下温度 298 K.

**1.1.2 质量的换算** 将 1.1.1 中气密针中的气体注入封口的玻璃注射器中,得质量公式

\* 收稿日期:2009-03-03

基金项目:云南省省院省校科技合作计划资助项目(2006YX17).

作者简介:袁汝红(1980-),女,山东人,硕士生,主要从事色谱方面的研究.

通讯作者:张承聪(1952-),男,副教授,硕士生导师,主要从事色谱方面的研究.

$$m = a_1 V_1 \frac{V_3}{V_2}, \quad (2)$$

式中  $V_2$  为注射器量程,  $m$  为进样量  $V_3$  时其中的欲配组分的质量.  $V_1$  为气密针从钢瓶中取出的一定量的标准气体体积.

**1.2 材料** 样品 1~5 均由某卷烟厂提供.

**1.3 仪器与标准气** 江苏常州市飞鸽医疗器械有限公司 50 mL 和 100 mL 璃注射器, 美国 agilent 公司 1 mL 和 250  $\mu$ L 气密进样针. 大连德霖气体包装公司 5 L Tedlar 型采样袋(L 型开关阀). 美国 agilent 公司 GC6890N 气相色谱, 内配置氢火焰检测器; 德国 borgwaldt technic 吸烟机(RM20/CS).

甲烷、乙烯和乙炔单标标气(纯度均 99.99%) 均购自上海伟创公司.

**1.4 色谱柱与色谱条件** HP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 毛细管柱(30 m  $\times$  40.0  $\mu$ m  $\times$   $\Phi$ 0.53 mm), 通过大量的实验, 确定色谱条件为进样方式为手动进样, 进样量为 0.2 mL, 进样口为 150  $^{\circ}$ C, 柱温初始温度 50  $^{\circ}$ C, 保持 2 min 后以 5  $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 140  $^{\circ}$ C, 保持 25 min. 总运行时间 45 min.

载气 He(纯度为 99.999%), 流量 3 mL/min, 并经 0.5 nm 分子筛干燥; H<sub>2</sub>(纯度为 99.999%), 流量 30 mL/min; 空气(高压气)流量 450 mL/min, 氢火焰检测器温度为 250  $^{\circ}$ C.

**1.5 样品的采集** 本文采用国家标准(GB 5606.5—1996)进行卷烟抽吸, 用气袋捕集卷烟主流烟气的相成分, 在每次捕集样品前, 用惰性气体氮气冲洗气袋至检测组分低于方法的检测限.

**1.6 标准曲线的制作** 本实验以高纯氮气为稀释气, 首先用注射器取满量程的氮气, 再用 1 mL 或 250  $\mu$ L 气密针取适量的标准气体注入该注射器中, 即可完成甲烷和乙烯的 6 点标准曲线, 由于乙炔含量很低, 其标准曲线除按照以上操作外, 可先配制体积分数较高的混合气体, 然后再将一部分混合气体排出, 再继续注入氮气至刻度, 即可完成乙

炔的 6 点标准曲线.

综上所述, 以进样量为 0.2 mL 时混合气体中待测组分的质量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到线性回归方程见表 1.

## 2 结果和讨论

**2.1 方法的检测限** 分别将甲烷、乙烯、乙炔的标准曲线质量浓度最低点重复进样 15 次分析, 将所得标准偏差的 3 倍代入线性方程, 所得值作为其检出限, 本文以相对检测限表示, 可计算得到甲烷的检测限  $6.37 \times 10^{-6}$  mg/mL, 乙烯的检测限为  $1.43 \times 10^{-5}$  mg/mL, 乙炔的检测限为  $3.18 \times 10^{-6}$  mg/mL.

表 1 各组分的工作曲线

Tab. 1 Calibration curves of components

组分	回归方程	相关系数
甲烷	$y = 1.0 \times 10^7 x + 213.43$	$r^2 = 0.9993$
乙烯	$y = 2.0 \times 10^7 x - 14.542$	$r^2 = 0.9998$
乙炔	$y = 2.0 \times 10^7 x + 4.4211$	$r^2 = 0.9994$

## 2.2 稳定性实验

**2.2.1 捕集条件的稳定性** 挑取相同质量, 相同吸阻的同一批次同一品牌的烟支, 放入温度为  $(22 \pm 2)$   $^{\circ}$ C 和相对湿度  $(60 \pm 5)\%$  的恒温恒湿箱里, 平衡 48 h. 在标准抽吸条件下用 5 L 的 Tedlar 气袋捕集测试样品. 连续捕集 5 次, 每次捕集平行进样 5 次, 结果见表 2.

**2.2.2 仪器的稳定性实验** 分别用 1 mL, 250  $\mu$ L 和 250  $\mu$ L 气密针取 0.5 mL 甲烷, 100  $\mu$ L 乙烯和 10  $\mu$ L 乙炔注入装满稀释气氮气的 100 mL 玻璃注射器中, 按上述方法配制标准混合气体, 摇匀, 重复进样 5 次, 取峰面积平均值代入线性方程, 结果见表 3.

表 2 样品捕集的稳定性实验(单位: mg/支)

Tab. 2 Test for stability of sample collecting(unit: mg/cig)

组分	测试次数						标准偏差/ %	相对标准 偏差/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	均值		
甲烷	1.31	1.40	1.38	1.31	1.36	1.35	4.09	3.02
乙烯	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.45	2.94
乙炔	0.023	0.024	0.022	0.024	0.023	0.023	0.084	3.61

**2.3 方法的准确度和精密度** 分别用 1 mL, 250  $\mu\text{L}$  和 250  $\mu\text{L}$  气密针取 0.2 mL 甲烷, 100  $\mu\text{L}$  乙烯和 5  $\mu\text{L}$  乙炔注入装满稀释气氮气的 100 mL 玻璃注射器中, 按上述方法配制标准混合气体, 摇匀. 分别添加 3 个不同浓度的标样至该已知含量的标准混合气体中, 分别进样测定回收率, 重复进样 5 次, 取峰面积平均值代入线性方程, 结果见表 4. 由于乙炔含量很低, 其回收率相对偏低.

方法的精密度是分别用 1 mL, 250  $\mu\text{L}$  和 250  $\mu\text{L}$  气密针取 0.8 mL 甲烷, 50  $\mu\text{L}$  乙烯和 15  $\mu\text{L}$  乙炔注入装满稀释气氮气的 100 mL 玻璃注射器中, 按上述方法配制标准混合气体, 摇匀, 重复进样 5 次, 取峰面积平均值代入线性方程, 结果见表 5.

**2.4 样品的测定** 由 1.4 节色谱条件得出样品谱图, 见图 1, 其中纵坐标表示峰面积, 横坐标表示保留时间, 从图中易得出烟气组分很多, 但由于标准物质有限, 本文只对甲烷, 乙烯, 乙炔进行定量. 其保留时间分别为 3.913, 5.387, 12.451 min.

将相同质量、相同吸阻且已平衡过的样品 1 ~ 5 共 5 种品牌的卷烟在标准卷烟抽吸条件下, 均用 5L Tedlar 气袋进行捕集并测定. 每种样品平行进样 5 次, 取峰面积平均值代入线性方程, 按公式(1)、公式(2), 根据色谱峰面积进行换算, 获得卷烟样品烟气的甲烷, 乙烯和乙炔测定数值, 结果见表 6.

表 3 仪器稳定性实验(单位:mg)

Tab. 3 Test for stability of instrument (unit:mg)

组分	测试次数						标准偏差/ %	相对标准 偏差/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	均值		
甲烷	$7.43 \times 10^{-4}$	$7.42 \times 10^{-4}$	$7.40 \times 10^{-4}$	$7.39 \times 10^{-4}$	$7.41 \times 10^{-4}$	$7.41 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-4}$	0.21
乙烯	$1.56 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-4}$	$8.94 \times 10^{-5}$	0.57
乙炔	$2.06 \times 10^{-5}$	$2.01 \times 10^{-5}$	$2.03 \times 10^{-5}$	$2.03 \times 10^{-5}$	$2.08 \times 10^{-5}$	$2.04 \times 10^{-5}$	$2.77 \times 10^{-5}$	1.36

表 4 方法的回收率实验( $n=5$ )

Tab. 4 Test for the recovery of the method( $n=5$ )

组分	添加量/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %	添加量/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %	添加量/ ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %
	甲烷	$3.76 \times 10^{-3}$	102.12	$1.88 \times 10^{-3}$	105.30	$0.94 \times 10^{-3}$
乙烯	$7.8 \times 10^{-4}$	104.6	$3.9 \times 10^{-4}$	101.3	$1.95 \times 10^{-4}$	98.70
乙炔	$1.03 \times 10^{-4}$	92.31	$0.52 \times 10^{-4}$	90.18	$0.26 \times 10^{-4}$	85.69

表 5 方法的精密度( $n=5$ )

Tab. 5 Precision of the method( $n=5$ )

组分	峰面积平均值	均值/mg	标准偏差/%	相对标准偏差/%
甲烷	12 162.35	$1.20 \times 10^{-3}$	$7.07 \times 10^{-4}$	0.59
乙烯	1 376.3	$6.96 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-4}$	2.14
乙炔	591.7	$2.94 \times 10^{-5}$	$3.53 \times 10^{-5}$	1.20

图1 样品的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of sample

表6 样品测定结果( $n=5$ ,单位:mg/支)Tab. 6 Analytical results of samples( $n=5$ , unit: mg/cig)

名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
抽吸口数/支 <sup>-1</sup>	8.01	8.56	8.21	9.53	8.93
甲烷	1.42	1.01	1.21	0.93	1.36
乙烯	0.16	0.12	0.14	0.12	0.15
乙炔	0.024	0.016	0.019	0.016	0.02

### 3 小 结

本文采用氢火焰检测器气相色谱,外标法定量,建立了检测卷烟主流烟气的相物中低分子烃的方法.测定结果表明:整个操作过程方便、快速、准确,同时为了扣除不同海拔和环境温度对测定结果的影响,在计算实际测量数值时,根据理想状态和检测环境条件的不同,进行了目标烟气的相物成分的密度及质量换算,测定结果更接近真实值.该方法的建立还可以为卷烟主流烟气的相物中的其他组分的检测提供参考.

### 参考文献:

- [1] BAKER R R. Progress in energy and combust science [J]. Rec Adv Tob Sci, 1981, 11: 135-153.
- [2] BAKER R R. The effect of ventilation on cigarette combustion mechanisms [J]. Rec Adv Tob Sci, 1984, 10:

88-150.

- [3] BAKER R R. Proceedings of the international Conference on the Physical and Chemical Processes occurring in a Burning Cigarette [J]. Rec Adv Tob Sci, 1987, 11: 1-61.
- [4] BAKER R LR L, ROBINSON D P. Tobacco Combustion - the Last Ten Years [J]. Rec L Adv Tob Sci, 1990, 16: 3-71.
- [5] MURAMATSU M. Studies on the transport phenomena in naturally smouldering cigarettes [J]. Sci Papers Central Res Inst Japan Tob Salt Mon Corp, 1981, 123: 9-77.
- [6] DUBE M F, GREEN C R. L Methods of collection of smoke for analytical purpose [J]. Rec Adv Tob Sci, 1982, 8: 42-102.
- [7] 刘俊涛, 邹乃忠, 钟思青, 等. 多维气相色谱法分析炼厂气 [J]. 分析测试, 2004, 33(10): 983-986.
- [8] 于锦媛. 裂解气的全分析 [J]. 分析测试, 2001, 19(5): 333-335.
- [9] 刘嘉敏, 赵盛伟, 于世建, 等. 毛细管多维气相色谱法

- 分析炼厂气[J]. 分析化学研究简报, 2000, 28(10): 1 263-1 266.
- [10] 李长秀, 刘颖荣, 杨海鹰, 等. 气相色谱法测定汽油烃类组成分析技术的应用现状与发展[J]. 色谱, 2004, 22(5): 521-527.
- [11] 丁晓敏, 史银锋, 薛平. 气相色谱法高效快速分析多种燃气组分[J]. 色谱, 1998, 16(1): 44-46.
- [12] 王木林, 程红兵, 孟昭阳, 等. 二维毛细管柱气相色谱法测定大气中的挥发性烃类[J]. 色谱, 2002, 20(2): 172-177.
- [13] ISO 6142. Gas analysis - preparation of calibration gas mixtures weighing methods[S].
- [14] 周泽义, 盖良京, 梁建平. 标准气体静态容量法配气方法研究[J]. 计量学报, 2003, 24(3): 236.

## The determination of methane ethylene and acetylene in gas phase of mainstream smoke by GC

YUAN Ru-hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Cheng-ming<sup>1</sup>, CHEN Zhang-yu<sup>3</sup>, MOU Ding-rong<sup>4</sup>,  
YANG Wei-hua<sup>1,2</sup>, SONG Yi<sup>1,2</sup>, ZHANG Cheng-cong<sup>2</sup>

(1. Yunnan Research Institute of Tobacco Science, Kunming 650106, China;

2. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

3. Science and Technology Developing Sector of Yunnan Zhongyan Company, Kunming 650106, China;

4. Yunnan Hongta Tobacco Co. Ltd., Yuxi 653100, China)

**Abstract:** The methane, ethylene and acetylene in gas phase in mainstream smoke were determined by GC. They were analyzed quantitatively by external standard. The parameters of sampling and the stability of instrument were studied. The method was simple, fast and accurate with good linear relation (methane  $r = 0.9993$ , ethylene  $r = 0.9998$ , acetylene  $r = 0.9994$ ). And the recovery was more than 85%, RSD was less than 3%, The proposed method has been applied to analyse samples, giving reliable and satisfactory results.

**Key words:** gas chromatography; mainstream smoke; gas phase; methane; ethylene; acetylene

\* \* \* \* \*

(上接第 507 页)

**Abstract:** With two-phase reactive system of  $\text{CH}_3\text{NO}_2/n$ -hexane, the hydroquinone of plastoquinone-9 was prepared at 43—45 °C by  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  catalyzed Friedel-Crafts alkylation reaction of 2,3-dimethyl-1,4-hydroquinone, which was synthesized from 2,3-dimethylaniline via oxidation, reduction, and pure solanesol isolated from extractum tobacco. Then through a green oxidation of hydroquinone with air and a catalytic amount of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , plastoquinone-9 was synthesized in good yield and high selectivity.

**Key words:** 2,3-Dimethylaniline; solanesol; plastoquinone-9; Friedel-Crafts reaction