工　业

连续流动分析法测定卷烟侧流烟气中的氢氰酸

曹继红，丁时超，谭海风，钱晓春，杜　文

湖南中烟工业公司技术中心，长沙市劳动路426号 410007

摘　要：建立了一种用稀氢氧化钠溶液吸收、应用异烟酸与1,3-二甲基巴比妥酸显色体系在连续流动分析仪上检测卷烟侧流烟气中HCN的方法。在6.2×10^{-2}～15.0 mg/L浓度范围内，该方法具有良好的线性（相关系数为0.9999），检测限（S/N=3）为1.95×10^{-2} mg/L，加标回收率均值为99.1%，RSD=4.32%。利用所建立的方法测定了21种卷烟样品主、侧流烟气中的HCN，结果表明：①侧流烟气中HCN的含量比主流烟气高约10%～70%；②其含量大小与焦油量相关，焦油含量高的卷烟样品，主、侧流烟气中HCN的含量相应较高。

关键词：连续流动分析法；卷烟；侧流烟气；氢氰酸

中图分类号：TS411.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1004-5708(2008)增刊-0001-08

Determination of hydrogen cyanide in sidestream cigarette smoke by continuous flowing analyzer

CAO Ji-hong, DING Shi-chao, TAN Hai-feng, QIAN Xiao-chun, DU Wen

Technology Center, China Tobacco Hunan Industrial Corporation, Changsha 410007, China

Abstract: Isonicotinic acid and 1,3-dimethyl barbituric acid were applied as indication reagents for the determination of hydrogen cyanide(HCN) in sidestream cigarette smoke. HCN in sidestream smoke was captured by sodium hydroxide solution and determined by continuous flow analyzer. The method had excellent performance in concentration range 6.2×10^{-2}-15.0 mg/L. Correlation coefficient was 0.9999. Limits of detection(S/N=3) was 1.95×10^{-2}mg/L. RSD was 4.32% and average recovery ratio of HCN was 99.1%. HCN content in mainstream smoke and sidestream smoke of 21 cigarette brands was determined. Results indicated that content of HCN in sidestream smoke was 10～70% more than that in mainstream smoke while content of HCN in mainstream and sidestream smoke was correlated with mainstream tar.

Key words: continuous flowing analyzer; cigarette; sidestream smoke; hydrogen cyanide

氢氰酸(HCN)是一种无色伴有轻微的苦杏气味的液体，沸点26 ℃，常温下以气体的形式存在，是一种剧毒物质，可通过各种途径经口或者吸入使人中毒，是人的几种呼吸酶中非常活跃的抑制剂[1]。其中毒机理主要表现为氰离子与氧化型细胞色素氧化酶中的三价铁离子结合，阻断了氧化过程中三价铁离子的电子传递，使组织细胞不能利用氧，形成内窒息[2]。氢氰酸是重要的环境污染物之一。卷烟烟气中含有少量的HCN[3-4]，主要来自烟草中的蛋白质和氨基酸，特别是甘氨酸，脯氨酸及氨基二羧酸。此外，烟草中的硝酸盐对其形成有促进作用。氢氰酸是Hoffmann名单中44种有害成分之一，是卷烟烟气中最具纤毛毒性的物质，卷烟主流烟气和侧流烟气氢氰酸释放量在50～550 μg/支。

微量氢氰酸的定量检测分析，常用的有光度法、原子吸收分光光度法、氰离子选择电极法和色谱法等。

1.光度法[5-7]：根据试验所用的显色剂的不同，有吡啶-联苯胺法、吡啶-对苯二胺法、吡啶-巴比妥酸法、异烟酸-吡唑啉酮和异烟酸-巴比妥酸法等。最初将联苯胺和吡啶一起用作显色试剂，但因联苯胺致癌，吡啶有恶臭，分别以巴比妥酸和吡唑啉酮、异烟酸取代。异烟酸－吡唑啉酮法准确灵敏，使用试剂无害，回收率

作者简介：曹继红，女，本科，工程师，主要从事烟草化学检测与分析研究。Tel：0731-5516888-22126，
E-mail：caojihong@baisha.com
通讯作者：丁时超，男，硕士，工程师，主要从事烟草化学分析研究。Tel：0731-5516888-22112，
E-mail：dingshichao@baisha.com

基金项目：国家烟草专卖局资助项目(2008B003)
收稿日期：2008-05-05

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

高,但异烟酸-吡唑啉酮法在显色时间和试剂稳定性方面不如异烟酸-巴比妥酸法。因此,异烟酸-巴比妥酸法成为环境中检测水中氰化物的ISO最新标准方法。异烟酸-巴比妥酸法可测定的氰化物浓度在0.004~0.25 mg/L之间。

2.原子吸收分光光度法[8-10]:利用不同的吸收液等介质吸收卷烟烟气,使氰与过渡金属离子形成稳定的络合物,分离后测定络合物或溶液中过剩的金属离子浓度,即可求出样品中氰化物的含量。该方法的优点在于操作简便,灵敏度高,稳定性好。缺点是易受$S_2O_3^{2-}$等离子的干扰。

3.氰离子选择电极法[11-13]:利用氰离子选择电极在溶液中其敏感膜对氰离子产生选择响应,借助于离子活度计或酸度计,直接的、有选择的将被检测氰离子的浓度(活度)转换成电讯号——电位(mv),基于此电位与溶液中CN^-活度的负对数线性关系,在标准曲线上,查出相对应的氰离子浓度。目前国内外大多采用碘化银薄膜氰离子选择电极和硫化银薄膜氰离子选择电极。此外,铜电极、银电极、铂电极也已用于氰离子的测定。采用氰离子选择电极法的优势在于该法具有准确、灵敏度高、操作简便、快速、测定浓度范围宽等特点,缺点是空气中的硫化氢和硫化物、碘化物等对氰离子电极测定有严重干扰,以及对已经形成的氰络合物(RCN)不能直接测定。

4.色谱法[14]:在酸性溶液中通过氯胺-T将氰离子转化为氯化氰,而后将氯化氰溶解在有机溶剂中,经色谱(GC)分离后通过电子捕获检测器(ECD)或氮磷检测器(NPD)进行检测的分析方法。此种方法的优点在于操作方便,灵敏度高,干扰少,应用前景好。近年来迅速发展的离子色谱法,不需要复杂的预处理过程,已逐步应用到环境水样和空气中氰化物的测定。

5.离子色谱法[15]:采用氢氧化钠溶液吸收卷烟主流烟气中的氢氰酸,建立了用离子色谱测定卷烟主流烟气中HCN含量的方法,方法简单、准确、快速。

综上所述,烟气中氢氰酸的测定多是衍生反应间接方法,各有优缺点。由于氢氰酸系剧毒物质,烟气中氢氰酸含量的高低直接关系到人们的健康,因此发展快速、简单、准确的分析方法检测烟气中的氢氰酸,对开发新的低危害卷烟显得十分重要。

随着人们对吸烟与健康的日益关注,卷烟侧流烟气中氢氰酸的分析也越来越受到重视。目前加拿大规定生产商向烟草管制机构提交包括氢氰酸含量在内的主流烟气的年度报告,而欧盟建议检测和披露氢氰酸等18种主流和侧流烟气分析物。控制卷烟烟气氢氰酸释放量是中国烟草行业减害降焦工程所关心的重点领域之一。

关于卷烟侧流烟气中氢氰酸的分析国内外未见报道。本文建立了一种用稀氢氧化钠溶液吸收、应用异烟酸与1,3-二甲基巴比妥酸显色体系在连续流动分析仪上检测卷烟侧流烟气中HCN的方法,并对市售21种国内外卷烟主、侧流烟气中HCN的含量进行分析测定。结果表明,该方法自动化程度高,分析速度快,操作简单,使用安全,灵敏度、重复性、线性范围均令人满意。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

氢氧化钠(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司),氰化钾(分析纯,上海国药集团),氯胺T(分析纯,天津市光复精细化工研究所),邻苯二甲酸氢钾(分析纯,上海化学试剂有限公司),异烟酸(99%),1,3-二甲基巴比妥酸(99%),12种烤烟型卷烟、9种混合型卷烟样品(购自长沙市当地市场),卷烟长度均为84 mm,盒标焦油3~16 mg/支。五孔道侧流吸烟机(Borgwaldt-KC公司,美国),AA3型连续流动分析仪(BRAN+RUBBE公司,德国),LHY-4型调速多用振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂),DELTA 320 pH计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),80 mL气体吸收瓶、AE240电子天平(感量:0.0001 g,瑞士梅特勒公司);MILI-Q-G去离子水仪(美国Waters公司)。

1.2 烟气的捕集、处理与分析

1.2.1 连续流动光度法测定氰化氢的原理:

应用异烟酸与1,3-二甲基巴比妥酸显色体系在连续流动分析仪上检测卷烟烟气中的HCN释放量,其化学反应单元发生的显色反应为:在微酸性条件下,CN^-与氯胺T作用生成氯化氰CNCl,氯化氰与异烟酸反应,经水解生成戊烯二醛,再与1,3-二甲基巴比妥酸反应生成蓝色化合物,在600 nm处进行光度检测。

1.2.2 溶液的制备

(1)邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液:称取2.3 g氢氧化钠,溶于500 mL水中。加入20.5 g的邻苯二甲酸氢钾,用水稀释至约为975 mL。用1 mol/L的盐酸或1 mol/L的氢氧化钠溶液将pH值调至5.3。加入0.50 mL的BriJ35溶液,用水定容至1000 mL。

(2)异烟酸/1,3-二甲基巴比妥酸溶液(显色试剂):称取7.0 g氢氧化钠,溶于500 mL水中。加入16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸和13.6 g异烟酸,用水稀

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

释至约为975 mL。用1 mol/L的盐酸或1 mol/L的氢氧化钠溶液将pH值调至5.3。用水定容至1000 mL。在30 ℃下强力搅拌1 h。过滤后备用。该溶液在2～5 ℃能保存3个月。

(3) 氯胺T溶液：称取氯胺T 2 g,用水稀释到500 mL,拌匀。每周更换一次。

(4) 0.1 mol/L NaON溶液：称取4.0 g NaOH,水溶解,用水定容到1000 mL。

(5) 0.1 mol/L NaOH清洗溶液：称取4.0 g NaOH,加入1.0 mL的BriJ35溶液,用水定容至1000 mL。

(6) 100 mg/L CN^-储备溶液：称取0.25 g KCN于烧杯中(注意：剧毒),精确至0.0001 g,用0.1 mol/L的氢氧化钠溶解后转入1000 mL容量瓶中,用0.1 mol/L的氢氧化钠定容至刻度,混合均匀,用棕色瓶保存,储存于冰箱中。此溶液应每月制备一次。

(7)工作标准溶液：由储备液用0.1 mol/L的氢氧化钠制备至少5个工作标准液,其浓度范围应覆盖预计检测到的样品含量(以氰化氢计,100 μg/支对应的样品溶液浓度为5 mg/L)。工作标准液应存储于冰箱中(2～5 ℃)。这些标准液应每周新鲜配制。

1.2.3　测试样品的制备

(1) 卷烟烟支在(22±1) ℃、相对湿度(60±2)%条件下平衡48 h,然后根据重量及吸阻选出合适烟支,按要求标示长度；侧流吸烟机的环境条件：温度(22±1) ℃、相对湿度(60±2)%条件下,使用一台KC五孔道侧流吸烟机。

(2) 单个侧流烟气氢氰酸收集见下图1。

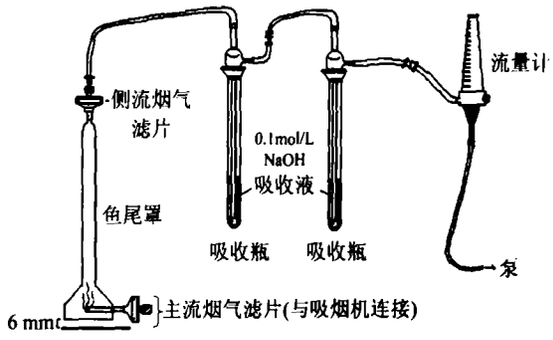

图1　侧流烟气氢氰酸收集装置示意图

鱼尾罩末端与侧流烟气过滤垫连接,滤片粗糙面向着来袭的烟雾,编号并纪录吸烟前后滤片的重量；真空软管与吸收瓶相连,每一通道串联2个80 mL气体吸收瓶,每一过滤吸收瓶放入40 mL 0.1 mol/L氢氧化钠吸收液；校准真空泵流速为3 L/min；平行1组5个通道,每通道抽吸2支样烟；第1支卷烟抽吸至刻度线,鱼尾罩自动升起,真空泵继续抽吸30 s后停止,第2支卷烟重复上述过程至抽吸结束。

(3) 侧流烟气样品处理方法：

将侧流烟气滤片放入150 mL容量瓶；用30 mL 0.1 mol/L NaOH淋洗鱼尾罩内壁,一同并入150 mL容量瓶；将2个80 mL气体吸收瓶中的吸收液并入150 mL容量瓶,用0.1 mol/L NaOH淋洗2吸收瓶与烟气接触部分各2～3次,每次3～4 mL；常温振荡30 min,最后经0.1 mol/L NaOH定容,摇匀、过滤后入样品瓶进行分析。

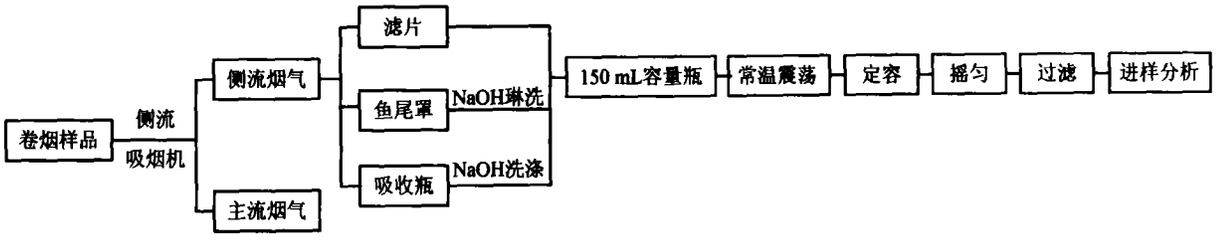

图2　侧流烟气样品处理方法流程图

(4) 空白试验：取同样卷烟,不点燃,然后按照上述条件进行抽吸、样品处理和分析,得到的结果为空白值,在最后的测定结果中要进行空白扣除。

1.2.4　连续流动仪的定量检测

样品在连续流动仪上进样速率40个样品每小时,样品清洗比1:1,出峰时间约11 min；样品进行在线二次稀释；进行空白样品试验,以校正基线。如果样品含量不在仪器线性范围内,或者存在分析的问题,样本须重新测试。

1.2.5　侧流烟气氢氰酸释放量的计算

卷烟侧流烟气HCN释放量 = C × V/N = C × 150/2 (单位：μg/支)

C：样品液HCN的仪器观测值,单位：μg/mL

V：浸取液体积,单位：mL

N：抽吸烟支的数目,单位：支

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 异烟酸-巴比妥酸法与标准方法吡啶-吡唑啉酮显色法的对比试验

采用异烟酸-巴比妥酸分光光度法与吡啶-吡唑啉酮分光光度法进行对照试验，所测定结果经统计学处理，2种方法差异无显著性，异烟酸-巴比妥酸法各项分析指标表明，精密度、准确度都达到或优于吡啶-吡唑啉酮法分析标准。对比试验的结果见表1。

表1 异烟酸-巴比妥酸显色法与吡啶-吡唑啉酮显色法的对比 (mg/L)

10次对比测量	吡啶-吡唑啉酮显色法	异烟酸-巴比妥酸显色法
1	1.9778	2.0219
2	1.9705	1.9934
3	1.9773	1.9714
4	1.9672	2.0516
5	2.0387	1.9941
6	2.0247	1.9686
7	1.9709	1.9892
8	1.9607	1.9904
9	1.9506	1.9713
10	1.9503	2.0026
平均值	1.98	1.99
标准偏差	1.57%	1.28%
t-检验(90%置信度)	$0.0957 < t_{90}^{10}(2.11)$	
F-检验(90%置信度)	$1.504 < F_{90}^{10}(3.18)$	
反应温度	至少平衡30 min,结果随温度波动	室温检测,对温度不敏感
试剂性质	很大的异味	无味
分析效率	每小时40个样品	每小时50个样品
显色试剂稳定性	2~5 ℃,1个月	2~5 ℃,3个月

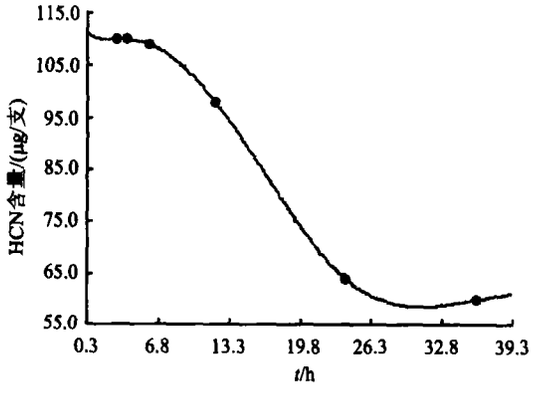

图3 样品的稳定性试验结果

2.2 连续流动分析仪参数对氢氰酸检测结果的影响

2.2.1 样品的稳定性

侧流烟气吸收液处理样品在室温下保存36 h期间氢氰酸检测结果的变化如图3所示。6 h后检测结果明显下降，因此吸收液应在制成后6 h内完成上机分析。

2.2.2 异烟酸-1,3-二甲基巴比妥酸分光光度法反应温度对检测的影响

试验了不同反应温度下检测结果达到平衡所需要的时间，从图4所显示的结果可以看出，对于15 ℃以上的反应温度，反应都能在我们设计的管路反应时间11 min内达到平衡，因此方法中可不对反应管路恒温，在室温不能达到15 ℃的情况，可加一30 ℃加热池。

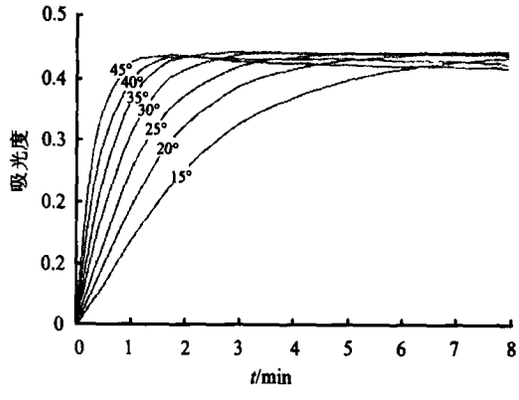

图4 不同反应温度下反应时间-吸收曲线

2.2.3 异烟酸-巴比妥酸显色体系中缓冲溶液pH值对灵敏度的影响

在范围4.6~8.0内改变缓冲溶液pH值，研究缓冲溶液pH值对显色反应吸光度的影响，结果见图5。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

试验表明，酸度对灵敏度影响较大，pH 在 5.3 时吸光度最大，灵敏度最高。因此，控制反应 pH 值对保证检测结果的重复性非常重要。

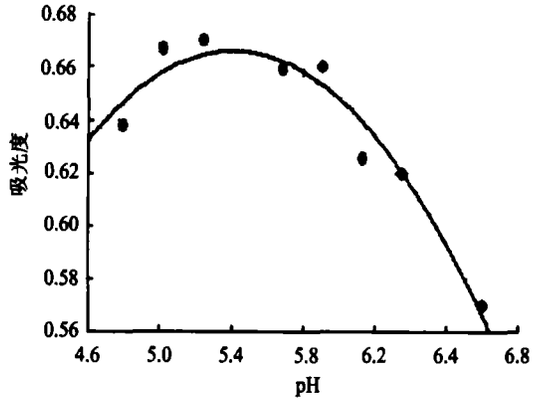

图 5　异烟酸－巴比妥酸显色体系中吸收值随缓冲溶液 pH 值的变化

2.2.4　异烟酸-巴比妥酸标准溶液 pH 值对工作曲线的影响

将标准溶液 pH 值从 12 提高至 13，工作曲线线性相关性明显改善，相关系数从 0.9982 提高到 0.9998。

2.2.5　进样流量的优化

CFA 的进样流量由进样管道的内径决定。进样流量对峰高，灵敏度，线性范围，工作曲线和进样频率影响较大。进样流量增加时峰变高，线性范围变窄，拖尾严重，从而不得不降低进样频率。进样流量对分析结果的影响如表 2 所示，在进样流量为 0.23 mL/min 时结果最佳。

表 2　8.0 mg/L HCN 标样不同进样体积对分析结果的影响

	进样管 1	进样管 2	进样管 3
进样流量/(mL/min)	0.23	0.8	1.2
校正曲线相关系数	0.9998	0.9984	0.9935
标准偏差(N = 5)	0.22	0.84	1.11
分析速度/(样品每小时)	50	40	36

2.2.6　多种阴、阳离子对显色反应的影响

采用浓度为 6.37 mg/L (以 CN^- 计)的标准溶液，加入各种浓度的离子进行干扰试验。阴离子的干扰试验结果见表 3。其中 SCN^- 对检测结果有较明显的正干扰，Br^-、I^-、S^{2-} 有较明显的负干扰。某些阳离子可能与 CN^- 发生络合反应而对检测产生干扰，从表 3 可以看出，除 Co^{2+}、Ni^{2+}、Ag^+、Hg^{2+} 等金属离子有较大干扰外，该显色反应抗阳离子干扰的能力较强。卷烟烟气中金属离子含量一般为 ng 或亚 μg 级，远低于此干扰浓度，一般不会引起干扰。

表 3　阴、阳离子对 6.37 mg/L CN^- 标准溶液的显色反应的影响　(mg/L)

阴离子	检测值/回收率			阳离子	检测值/回收率		
加入量/(10^{-5}mol/L)	2	20	200	加入量/(10^{-5}mol/L)	2	20	200
SCN^- (NH_4SCN)	6.65/104%	9.17/144%	17.91/281%	K^+ (KNO_3)	6.37/100%	6.55/103%	6.66/105%
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($K_3[Fe(CN)_6]$)	6.10/96%	6.20/97%	4.90/77%	NH_4^+ (NH_4NO_3)	6.30/99%	6.50/102%	6.24/98%
$[Fe(CN)_6]^{2-}$ ($K_4[Fe(CN)_6]$)	6.36/100%	6.49/102%	6.51/102%	Fe^{3+} ($Fe_2(SO_4)_3$)	6.49/102%	6.36/100%	0.14/2%
S^{2-} ($Na_2S\cdot 9H_2O$)	6.41/101%	6.16/97%	5.03/79%	Mg^{2+} ($MgSO_4\cdot 7H_2O$)	6.46/101%	6.54/103%	6.54/103%
NO_2^- ($NaNO_2$)	6.44/101%	6.51/102%	6.42/101%	Ca^{2+} ($Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$)	6.47/102%	6.53/103%	6.46/101%
CO_3^{2-} (Na_2CO_3)	6.41/101%	6.54/103%	6.42/101%	Cu^{2+} ($Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$)	6.05/95%	4.81/76%	3.21/50%
NO_3^- ($NaNO_3$)	6.37/100%	6.51/102%	6.65/104%	Zn^{2+} ($ZnSO_4\cdot 7H_2O$)	6.40/100%	6.42/101%	6.21/97%
SO_3^{2-} (Na_2SO_3)	6.34/100%	6.55/103%	6.27/98%	Cd^{2+} ($3CdSO_4\cdot 8H_2O$)	6.41/101%	5.72/90%	0.15/2%
SO_4^{2-} (Na_2SO_4)	6.46/101%	6.51/102%	6.42/101%	Pb^{2+} ($Pb(NO_3)_2$)	6.22/98%	6.51/102%	6.34/100%
CH_3COO^- ($NaAc\cdot 3H_2O$)	6.46/101%	6.51/102%	6.42/101%	Al^{3+} ($AlCl_3\cdot 6H_2O$)	6.36/100%	6.52 /102%	6.45/101%

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[续表3]

F^- (NaF)	6.44/ 101%	6.52/ 102%	6.44/ 101%	Co^{2+} ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	4.91/ 77%	0.12/ 2%	0.10/ 2%
Cl^- (NaCl)	6.26/ 98%	6.51/ 102%	6.38/ 100%	Ag^+ ($AgNO_3$)	6.11/ 96%	2.12/ 33%	1.18/ 19%
Br^- (NaBr)	6.05/ 95%	3.34/ 52%	0.13/ 2%	Ba^{2+} ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)	6.40/ 100%	6.19/ 97%	3.87/ 61%
I^- (KI)	5.78/ 91%	0.59/ 9%	0.08/ 1%	Ni^{2+} ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	4.27/ 67%	1.67/ 26%	0.85/ 13%
				Hg^{2+} ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$)	5.72/ 90%	0.15 / 2%	—

2.2.7 连续流动仪是否配置加热池的检测结果对比

抽吸肯塔基卷烟2R4F和1R5F制成2个样品，分别在配置了37 ℃加热池和未配加热池的连续流动分析仪上检测，如表4所示，2种配置所测量的结果无显著性差异，配置加热池的检测结果精度稍低。根据该试验结果，在实验室环境有保证的条件下可以不用加热池。

表4 配置和不配置加热池的测量结果比较 (μg/支)

序号	2R4F		1R5F	
	37 ℃加热	不加热	37 ℃加热	不加热
1	104.98	103.94	15.37	14.95
2	92.93	96.14	13.90	14.24
3	97.35	99.27	13.97	13.98
4	96.62	98.89	13.74	13.92
5	95.35	97.54	12.34	12.57
平均	97.45	99.16	13.86	13.93
标准偏差	4.53	2.94	1.07	0.86
相对标准偏差	4.65%	2.97%	7.75%	6.2%
t检验	$2.37 < 2.78(t_{95}^5)$		$0.51 < 2.78(t_{95}^5)$	

2.3 卷烟侧流烟气抽吸装置各部位氢氰酸含量分布

参照装置图2，每一通道串联连接3个80 mL气体吸收瓶(由左至右依次为前、中、后)，平行1组5个通道，每一吸收瓶各放入40 mL 0.1 mol/L氢氧化钠吸收液，校准真空泵流速为3L/min，以2R4F卷烟样品作为参考卷烟，每通道抽吸2支样烟，按前述方法抽吸，抽吸结束后分别对各部位进行如下处理：

(1)鱼尾罩：用30 mL 0.1 mol/L NaOH淋洗鱼尾罩内壁，0.1 mol/L NaOH清洗液定容至50 mL；

(2)前置吸收瓶：将40 mL吸收液转移至50 mL容量瓶，用0.1 mol/L NaOH清洗2-3次，每次3 mL，0.1 mol/L NaOH清洗液定容至50 mL；

(3)中、后置吸收瓶：处理同前置吸收瓶；

(4)滤片：放入50 mL锥形瓶，用20 mL 0.1 mol/L NaOH浸泡，摇振30 min，过滤。

将上述各部位处理液进样分析，检测结果见表5。可以看出，氢氰酸含量以前置吸收瓶最多，中置吸收瓶和滤片上较少，后置吸收瓶基本没有。因此，本方法串联2个80 mL气体吸收瓶(每1吸收瓶各放入40 mL 0.1 mol/L NaOH)，足以将卷烟侧流烟气吸收完全。

2.4 检测方法的考察

2.4.1 标准工作曲线、检出限(LOD)和定量检测限(LOQ)

由储备液用0.1 mol/L的氢氧化钠制备工作标准液，浓度依次为0.01、0.05、0.5、1.25、2.5、5.0、7.5、10.0 mg/L，其浓度范围应覆盖预计检测到的样品含量(以氰化氢计，100 μg/支对应的样品溶液浓度为5 mg/L)。将系列标准液进样分析，并用峰面积对其相应浓度进行回归分析，得回归方程及其相关参数。测定的线性范围为6.2×10^{-2} mg/L ~ 15.0 mg/L，回归方程为 y = 1.05x - 0.178，相关系数 R = 0.9999，满足外标法定量要求。

检出限(LOD)和定量检测限(LOQ)是由最低浓度的标准溶液10次测定结果的标准偏差的3倍和10倍来确定的。测得LOD为1.95×10^{-2} mg/L，LOQ为6.2×10^{-2} mg/L。

2.4.2 空白试验

取待测卷烟，不点燃，按本方法进行抽吸、样品处理和分析，得到的空白试验值。结果均未检出HCN。

2.4.3 空白加标回收率试验

在空白的剑桥滤片上加入0.04 mL 500 μg/L(以HCN计)的KCN标准溶液和在空白的吸收瓶吸收液中加入0.36 mL 500 μg/L(以HCN计)的KCN标准溶液，进行空白试验，测得外加标准的HCN含量，计算回收率。以估计样品在处理过程中分析物的损失。回收率均值为98.6%，n = 10，RSD = 3.62%。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　卷烟侧流烟气抽吸装置各部位氢氰酸含量分布检测结果　(μg/支)

抽吸装置部位	1#	2#	3#	4#	5#	平均值
鱼尾罩	26.03	28.65	23.08	25.17	26.47	25.88
前置吸收瓶	95.20	95.84	92.38	88.32	104.72	95.29
中置吸收瓶	6.88	5.38	6.15	7.62	5.52	6.31
后置吸收瓶	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
滤片	10.12	11.10	9.40	9.89	9.80	10.06
(合计)	138.2	141.0	131.0	131.0	146.5	137.5

2.4.4　样品加标回收率

分别将 0.04 mL 和 0.36 mL 500 μg/mL(以 HCN 计) KCN 标准溶液加入到剑桥滤片和气体吸收瓶吸收液中,捕集已知卷烟样品 HCN 含量的卷烟烟气,按本方法步骤进行抽吸、样品处理和分析检测,并根据测定量、加入量和原含量,计算加标回收率。加标回收率均值为 99.1%,n = 10,RSD = 4.32%。

2.4.5　仪器精密度

配制不同浓度的标准样品,在连续流动分析仪上重复进样 10 次,计算测定结果的标准偏差,结果如表 6。对 0.50 mg/L以上浓度的样品该方法 10 次测量的相对标准偏差 < 4%。

2.4.6　方法的重复性

分 5 次抽吸同一卷烟样品制得 5 个样品,然后在连续流动分析仪上检测,5 次检测的结果分别为 116,126,126,126,112(μg/支),相对标准偏差 5.59%。由于卷烟烟支具有一定的个体差异,因此该偏差比仪器精密度指标大。

2.4.7　日内检测精度和日间检测精度

为了考察方法的日内检测精度和日间检测精度,考察了同一卷烟样品在 1 日内不同时段检测 5 次、连续检测 3 天的结果,试验结果见表 7。结果表明,日内检测精度和日间检测精度均在可接受范围,方法可靠。

表 6　不同浓度标准样品重复测量 10 次的仪器精密度

样品浓度/(mg/L)	平均测量浓度/(mg/L)	标准偏差/(mg/L)	相对标准偏差
0.50	0.58	0.02	3.4%
1.25	1.25	0.04	3.2%
2.50	2.58	0.01	0.4%
3.75	3.88	0.06	1.5%
5.00	5.19	0.05	1.0%
6.25	6.41	0.06	0.9%
7.50	7.48	0.08	1.1%

2.4.8　肯塔基参考卷烟 2R4F 测定结果比较

为了将本方法与国际上其它实验室的结果进行对比,采用该方法对肯塔基参考卷烟 2R4F 进行了分析,试验结果见表 8。结果表明,本文的测定方法与其它试验室之间的结果具有良好的可比性。

表 7　日内精度和日间精度检测结果　(μg/支)

	第一日	第二日	第三日
第 1 次	84.59	88.62	94.73
第 2 次	90.02	94.97	93.1
第 3 次	83.59	89.41	85.72
第 4 次	91.47	91.9	104.72
第 5 次	97.34	94.56	95.28
日内平均	89.40	91.89	94.72
日内精度	6.24%	3.14%	7.16%
日间平均		92.00	
日间精度		2.89%	

2.5　卷烟样品测定结果及分析

对市售 21 种国内外卷烟主、侧流烟气中 HCN 的含量进行分析测定。其中烤烟型 12 种,混合型 9 种。结果见表 9。

表 8　2R4F 主流烟气中 HCN 释放量的检测结果比较

	主流烟气		侧流烟气	
	文献结果	本方法结果	文献结果	本方法结果
平均值/(μg/支)	109.2	98.4	(无)	138.0
变异系数	5%	5.51%	(无)	4.81%

表 9 结果表明:(1)主流烟气中 HCN 的含量在 50 ~ 130 μg/支之间,侧流烟气中 HCN 的含量在 69 ~ 150 μg/支之间;(2)侧流烟气中 HCN 的含量一般比主流烟气中 HCN 的含量要高,增加幅度为 10 ~ 70%;(3)其含量主要受到焦油含量的影响,焦油含量高的卷烟样品,主、侧流烟气中 HCN 的含量相应较高;(4)从卷烟类型来看,焦油含量相同的混合型卷烟主、侧流烟气中 HCN 的含量一般要比烤烟型高一些,但在高焦油的烤烟型产品的烟气中,HCN 的含量也相当高。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表9 卷烟样品主、侧流烟气中HCN含量的测定结果

编号	焦油(盒标)/(mg/支)	烟气烟碱(盒标)/(mg/支)	CO(盒标)/(mg/支)	主流烟气中含量/(μg/支)	侧流烟气中含量/(μg/支)
1	8	0.7	10	54.5	70.6
2	11	1.0	—	70.0	81.4
3	11	0.8	15	68.5	85.7
4	13	0.8	—	104.8	118.8
5	15	0.8	—	115.9	131.7
6	12	1.1	13	72.0	79.8
7	13	1.1	15	88.3	97.5
8	14	1.2	—	102.1	118.8
9	15	1.3	—	125.3	148.7
10	8	0.8	8	53.9	86.0
11	15	1.2	14	118.2	134.4
12	11	1.0	15	58.6	69.2
13 *	3	0.3	—	65.5	111.3
14 *	5	0.5	6	76.5	98.8
15 *	8	0.8	9	83.7	127.1
16 *	10	1.0	10	104.1	135.7
17 *	12	1.2	—	128.9	148.5
18 *	7	0.7	8	61.0	86.9
19 *	15	1.2	—	100.2	139.0
20 *	8	0.6	—	85.2	117.8
21 *	12	1.0	13	112.5	124.0

注:编号加 * 号为混合型卷烟样品,其它为烤烟型卷烟样品

2.6 结论

初步建立了卷烟侧流烟气中HCN的连续流动分析检测法,对样品捕集方法、仪器分析参数和反应条件进行了优化;对方法的线性范围、回收率、稳定性等进行的全面评价。结果表明,该方法稳定可靠,抗干扰能力强;同时对市售21种国内外卷烟主、侧流烟气中HCN的含量进行分析测定,测定结果表明,卷烟侧流烟气中HCN的含量比主流烟气高约10%~70%,同时其含量与卷烟焦油含量相关,焦油含量高的卷烟样品,主、侧流烟气中HCN的含量相应较高。

参考文献

[1] 金闻博,戴亚.烟草化学[M].北京:清华大学出版社,1993:147,150.

[2] 邱榕,范维澄.火灾常见有害燃烧产物的生物毒理(I)[J].火灾科学,2001,10(3):154-157.

[3] 杨生平.卷烟烟气中痕量氢氰酸的测定[J].云南烟草,1995(1):45-47.

[4] OOTAKE MASAYUKI. Preparation of prussic acid [P], JP: 59227718, 1984-12-21.

[5] Rickert W S, Stockwell P B. Automated determination of hydrogen cyanide, acrolein, and total aldehydes in the gas phase of tobacco smoke[J]. J Autom Chem, 1979: 152-154.

[6] 林静銮.用灭菌净代替氯胺T测定氰化物[J].广东环境监测与管理,2001,11(2):35.

[7] 汪澍.异烟酸-吡唑啉酮光度法测定氰化物的方法研究[J].广州环境科学,2002(3):31-33.

[8] 谢志海.原子吸收法在有机分析中的应用(VI)卷烟中氢氰酸的分析[J].化学研究与应用,1995(2):219-221.

[9] Danchik R S, et al. Indirect atomic absorption spectrometric methods for the determination of cyanide[J]. Chem Acta, 1970, 49: 567-569.

[10] 余秋月,郭智勇.冷原子吸收法测定空气中的氰化物[J].中国卫生检验杂志,2002,12(6):685-686.

[11] 周崇群.环境监测中的离子选择电极法[J].环境监测管理与技术,1989,1(1):25-27.

[12] Alexander P W, et al. Potentionmetrie flow-injection determination of copper-complexing inorganic anions with a copper-wire indicator electrode[J]. Anal Chem, 1984, 56: 2417-2422.

[13] Polta J A, Johnson D C. Pulsed amperometric detection of electroinactive adsorbates at platinum electrodes in a flow injection system[J]. Anal Chem, 1985, 57: 1373-1376.

[14] 荣星.气相色谱法检测无极阴离子CN-[J].丹东纺专学报,2002(2):13-14.

[15] 陈开波,孙俊举,葛少林.离子色谱法测定卷烟主流烟气中氢氰酸[J].中国烟草学报,2007,13(4):23-26.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net