

离子色谱法测定卷烟主流烟气中氢氰酸

陈开波, 孙俊举, 葛少林

安徽中烟工业公司芜湖卷烟厂技术中心, 安徽省芜湖市芜石路 135 号 241002

摘要: 建立了一种用稀氢氧化钠溶液吸收, 离子色谱法测定卷烟主流烟气中 HCN 的方法, 并用外标法进行定量, 该方法快速、简便, 不需要复杂的样品前处理, 完成一次测定只需 10 min。在 $2.50 \times 10^{-2} \sim 5.00$ 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 5.3×10^{-4} mg/L, RSD 为 2.49%, 加标回收率为 98.5%~101.2%。利用所建立的方法考察了戊二醛交联壳聚糖对卷烟主流烟气中的 HCN 的吸附效果, 结果表明交联壳聚糖对 HCN 有显著吸附, 最多可达到 45.6%。

关键词: 离子色谱; 氢氰酸; 烟气; 卷烟

中图分类号: TS411.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2007)05-0023-04

The determination of hydrogen cyanide in mainstream cigarette smoke by ion chromatography

CHEN Kai-bo, SUN Jun-ju, GE Shao-lin

Technology Center of Wuhu Cigarette Factory, Wuhu 241002, China

Abstract: A new method was developed for the determination of hydrogen cyanide in mainstream cigarette smoke by ion chromatography with diluted sodium hydroxide as absorbent. No complicated sample pretreatment was required. The whole procedure of determination could be completed in 10 min. Quantitative results were obtained by external standard method. The method had good linearity with correlation coefficient of 0.9999 in the concentration range from 2.50×10^{-2} to 5.00 mg/L. Limit of detection based on signal-to-noise ratio of 3 was 5.3×10^{-4} mg/L. Recovery of hydrogen cyanide in mainstream cigarette smoke ranged from 98.5% to 101.2% with RSD of 2.49%. Influence of cross-linked chitosan on hydrogen cyanide in mainstream cigarette smoke was investigated. Results indicated that the content of hydrogen cyanide in mainstream cigarette smoke was significantly reduced, up to 45.6% at the peak.

Key words: ion chromatography; hydrogen cyanide; cigarette smoke; cigarette

卷烟烟气中的氢氰酸主要来自于烟草中的蛋白质、氨基酸和硝酸盐的转化, 特别是甘氨酸、脯氨酸及氨基二羧酸的热解^[1]。氢氰酸毒性主要是氰基(CN^-)所具有的毒理作用, CN^- 在人体内容易与细胞线粒体内的氧化型细胞色素氧化酶中的 Fe^{3+} 结合, 从而阻止 Fe^{3+} 的还原, 抑制细胞色素氧化酶, 使细胞组织不能利用氧, 产生细胞内窒息性缺氧^[2-3]。Hoffmann 将其列入卷烟烟气有害成分的名单中, 因此准确测定卷烟

烟气中的氢氰酸对于评价卷烟安全性有重要意义。

目前烟草行业测定卷烟主流烟气中的氢氰酸主要有比色法^[4-5]、原子吸收分光光度法^[6]、氰离子选择电极法和气相色谱法^[7], 这些方法或需要衍生化, 或前处理步骤比较繁琐, 或准确度差, 都存在不同程度的缺陷, 而采用离子色谱测定卷烟主流烟气中的氢氰酸国内外未见报道。

本文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。还利用此方法对交联壳聚糖复合滤嘴吸附卷烟主流烟气中 HCN 的效果进行了评价。

作者简介: 陈开波, 男, 学士, 助理工程师, 主要从事烟草化学研究。

E-mail: kaibojeff@yahoo.com.cn

基金项目: 国家烟草专卖局资助项目(110200302018)

收稿日期: 2006-12-06

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ICS3000 离子色谱系统、ED3000 电化学检测器(美国 Dionex 公司), IonPac AS11HC (2.0 mm×50 mm) 保护柱, IonPac AS11HC (2.0 mm×250 mm) 分析柱, ASM500 直道吸烟机(英国斯如林公司), AG201 电子天平(感量:0.1 mg, 瑞士 Mettler-Toledo 公司), Milli-Q-Academic 超纯水发生器(法国 MILLIPORE 公司), THZ-82 气浴振荡器(江苏金坛环宇科学仪器厂), Alpha 1-4 LSC 冷冻真空干燥机(德国 CHRST 公司), KBF 恒温恒湿箱(德国 Binder 公司), DME037E 恒温恒湿机(美国 Libert 公司), 自制 HCN 溶液吸收装置。

氰化钾、氢氧化钠、戊二醛、醋酸皆为分析纯(上海国药集团), 食品级壳聚糖(95%脱乙酰度, 济南海得贝海洋生物工程公司), 50%氢氧化钠溶液(美国 Fisher 公司), 去离子水(18.2 MΩ·cm, 使用前用 0.22 μm 滤膜过滤)。

1.2 溶液的配制

(1) 25 mmol/L NaOH 水溶液: 用 50% NaOH 稀释配制;

(2) 0.1 mol/L NaOH 溶液: 用 NaOH(分析纯)配制;

(3) 100 mg/L 氰化钾标准母液: 用氰化钾(分析纯)配制。

1.3 测试样品制备

卷烟按国标 GB/T16447-2004 方法进行平衡, 温度: (22±2) °C, 湿度: (60±5) %。将 60 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液置于溶液吸收装置中, 连接吸收器于吸烟机气相物捕集袋收集口, 调校吸烟机的抽吸容量, 使其保持在(35±0.5) mL 内。按照 YC/T29-1996 规定的标准条件抽吸卷烟, 每个孔道抽吸 5 支烟, 用剑桥滤片捕集卷烟主流烟气粒相物, 用溶液吸收装置收集气相中的氢氰酸。吸烟结束后立即取出卷烟夹持器内的剑桥滤片, 放入 150 mL 的磨口三角瓶中, 将溶液吸收装置中的氢氧化钠溶液倒入三角瓶中, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液 5 mL×3 润洗收集装置, 合并吸收液和洗液, 将三角瓶振荡 30 min, 过滤, 定容至 100 mL。移取 5 mL 该溶液稀释至 100 mL, 0.45 μm 水系滤膜过滤, 进样分析, 外标法定量。

1.4 离子色谱分离条件

流动相: 25 mmol/L NaOH 溶液, 流速 0.25 mL/min, 洗脱时间 10 min, 柱温: 30 °C, 10 μL 定量环,

IonPac AS11-HC 阴离子分析柱(2.00 mm×250 mm), 电化学检测器(工作电极: Ag, 参比电极: Ag/AgCl, 直流电压 0V)。

1.5 交联壳聚糖的制备^[8-9]

将 20 g 的壳聚糖溶解在 3.5% 的醋酸溶液中, 溶液用醋酸进一步稀释至浓度大约为 3%, (需要 665 mL 3.5% 醋酸), 过滤, 弃去壳聚糖溶液不溶物。在壳聚糖溶液中滴入含有 2 mol NaOH 的溶液, 沉淀形成壳聚糖凝胶, 凝胶过滤并用去离子水洗涤至中性。称取 50 g 湿凝胶悬浮在 250 mL 2.5% 戊二醛水溶液中交联反应, 然后用热的去离子水洗涤去除过量的戊二醛, 将凝胶真空冷冻干燥备用。

1.6 壳聚糖复合滤嘴卷烟制备

将干燥后的交联壳聚糖粉碎, 过筛得到 40~100 目颗粒, 加工成复合滤嘴, 添加量为 15 mg/支, 控制复合滤棒吸阻, 使复合滤棒吸阻与对照样相比吸阻变化不超过±50 Pa, 制成成品卷烟备用。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

HCN 是一元弱酸, 离解常数 pKa 为 9.3, 不易用电导直接测定, 而氰化物在银电极上有较强的电化学活性^[10], 因此本文采用银电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极直流安培法测定 HCN。用于阴离子分析的淋洗液一般为弱酸的盐, 本文采用常见阴离子淋洗液 NaOH 溶液, 经过反复实验, 确定以 25 mmol/L NaOH 溶液为流动相、流速为 0.25 mL/min 能使干扰组分 S²⁻ 与 CN⁻ 基线分离。

2.2 标准工作曲线、线性范围及检出限

准确称取 100 mg KCN, 超纯水溶解后定容至 1 L, 然后分别稀释至浓度为 2.50×10⁻² mg/L、1.25×10⁻¹ mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L。将 5 个不同浓度的 KCN 标准溶液按照 1.4 离子色谱条件进样分析, 并用 KCN 色谱峰的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, 见图 1。KCN 的标准工作曲线的相关系数为 0.9999, 满足外标法定量要求。以信噪比为 3 计, KCN 检测限为 1.26×10⁻³ mg/L, 折算成 HCN 的检测限为 5.3×10⁻⁴ mg/L。

2.3 烟气捕集条件的选择

目前卷烟主流烟气的收集方法主要有剑桥滤片、静电沉积、喷射撞击、冷阱、固体吸附以及溶剂捕集^[1]。溶剂捕集是收集主流烟气特定成分最常用的方法, 本文参照文献^[5,11] 制做了溶剂捕集装置(图 2)。以

0.1 mol/L NaOH 溶液作为吸收剂, 每个吸收装置放入 60 mL 吸收剂, 并使用 2 个串联捕集装置的方法考察对氢氰酸的吸收效率, 结果见表 1。表 1 显示一个溶剂捕集器吸收 HCN 的捕集效率能够达到 99.5% 左右, 因此, 本文只采用一个捕集装置, 内装 60 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液作为吸收剂来捕集卷烟主流烟气中的 HCN。

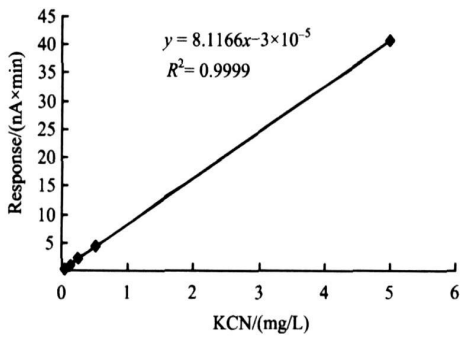


图 1 KCN 标准工作曲线

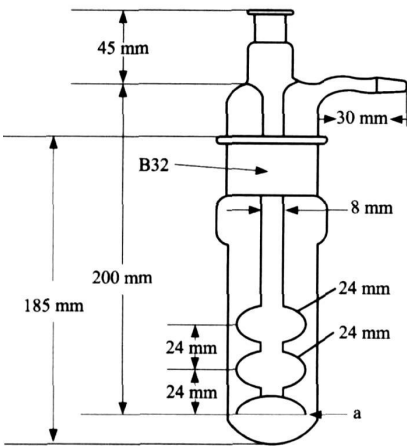


图 2 溶剂吸收器示意图 a: 80 μ m 砂芯

表 1 溶剂捕集的捕集效率 (mg/L)

样品	1 #捕集器 HCN 浓度	2 #捕集器 HCN 浓度	1 #捕集效率
1	2.346	0.014	99.41%
2	1.835	0.009	99.51%
3	1.992	0.013	99.35%

注: 样品 1、2、3 为 3 种卷烟样品

2.4 卷烟主流烟气粒相物和气相物中氢氰酸含量分布

采用剑桥滤片捕集卷烟主流烟气中的粒相物, 取出剑桥滤片后使用 0.1 mol/L NaOH 溶液萃取, 主流烟

气气相中的 HCN 采用 0.1 mol/L NaOH 溶剂吸收, 离子色谱测定 HCN 含量, 结果见表 2。由表 2 可知氢氰酸在粒相物中的含量略高于气相, 达总量的 60% 左右。

表 2 粒相物和气相物中 HCN 含量 (mg/L)

样品	粒相物 HCN 浓度	气相物 HCN 浓度	粒相比重
1	1.550	0.956	61.84%
2	1.042	0.757	57.92%
3	1.141	0.776	59.52%
4	1.336	0.785	62.99%
5	1.211	0.775	60.98%
6	0.952	0.651	59.39%
7	1.289	0.722	64.10%
8	1.325	0.756	63.67%
9	0.821	0.583	58.48%
10	0.923	0.661	58.27%

注: 样品为 10 种卷烟样品

2.5 重复性和回收率实验

将同种卷烟样品平行测定 6 次, 氢氰酸含量分别为 170.21 μ g/支、168.05 μ g/支、168.38 μ g/支、174.00 μ g/支、178.95 μ g/支, 相对标准偏差为 2.49%, 满足定量要求。

将 3 种不同浓度的 KCN 溶液分别加入样品萃取液中, 测定样品萃取液中的 KCN 含量, 计算回收率, 实验结果表明 KCN 的回收率为 98.5% ~ 101.2%, 满足分析方法的要求。

2.6 不同交联时间壳聚糖对卷烟主流烟气中 HCN 吸附能力比较

壳聚糖化学名是 β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖, 为一种直链线型高分子聚合物^[12], Uragami 等报道^[13-14]用戊二醛对壳聚糖进行交联, 交联破坏了一部分壳聚糖的分子间的氢键, 从而使一部分原先为氢键所束缚的亲水基团获得自由, 降低了壳聚糖的结晶度, 提高了其亲水性。亲水性提高的交联壳聚糖, 其氨基的活性增强, 可以更加有效吸附卷烟烟气中的 HCN。

利用戊二醛交联将交联时间为 0.5 h、1 h、2 h、6 h、8 h、12 h 交联壳聚糖分别按照 1.6 所述方法制成复合滤嘴卷烟, 采用 1.3 所述方法测定主流烟气中 HCN 含量, 结果见图 3。

从图 3 可以看出未交联的壳聚糖对氢氰酸的吸附比空白对照样略好, 而壳聚糖交联后能大幅度降低卷烟烟气中的氢氰酸, 效果比活性炭滤嘴好, 交联时间为

8 h 的壳聚糖吸附氢氰酸的效果最佳, 与空白对照样相比氢氰酸释放量降低了 45.6%, 但壳聚糖交联时间与吸附能力并无明显的相关性。

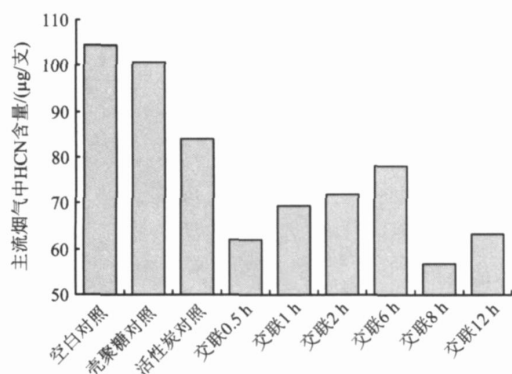


图3 不同交联时间壳聚糖对氢氰酸的吸附对比

3 结论

本文建立了一种用稀氢氧化钠溶液吸收, 离子色谱法测定的卷烟主流烟气中 HCN 的定量分析方法。方法快速、简便、重复性好、准确度高、检测限低, 完成一次测定只需 10 min, 且样品前处理简单, 适用于大批量的样品测定。利用此方法对不同交联时间壳聚糖降低卷烟主流烟气中的 HCN 进行了评价, 结果表明交联壳聚糖对 HCN 有显著吸附, 最多可达到 45.6%。

参考文献

- [1] 阎克玉. 卷烟烟气化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2000: 65-66.
- [2] 杜兴旗. 氰化物的毒性及其解毒方法[J]. 渭南师范学院学报, 2005, 20(14): 55-57.

- [3] 张奉民, 李开喜, 吕春祥, 等. 氢氰酸脱除方法[J]. 新型炭材料, 2003, 18(2): 151-157.
- [4] 金闻博, 戴亚, 杨俊. 烟草化学分析与烟气分析[M]. 江西科学技术出版社, 1993: 369-370.
- [5] Health Canada-Official Method: T107. Determination of Hydrogen Cyanide in Mainstream Tobacco Smoke[J]. Dec. 1999.
- [6] 谢志海, 郎惠云, 高云. 原子吸收法在有机分析中的应用(VD: 香烟中氢氰酸分析[J]. 化学研究与应用, 1995, 7(2): 219-221.
- [7] 黎成勇, 刘建福, 尹笃林, 等. 卷烟烟气中氢氰酸分析方法概述[J]. 中国烟草科学, 2005(1): 41-42.
- [8] Berthrod A, Cremer K, Kreuter J. Influence of crosslinking on the acid stability and physicochemical properties of chitosan microspheres[J]. S. T. P. PHARMA SCIENCES, 1996, 6(5): 358-364.
- [9] Thanoo B C, Sunny M C, Jayakrishnan A. Crosslinked chitosan microspheres; preparation and evaluation as matrix for the controlled release of pharmaceuticals[J]. Pharm Pharmacol, 1992, 44: 283-286.
- [10] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 化学工业出版社, 2000: 243-245.
- [11] 王希琴, 蔡继宝, 杨艳, 等. 卷烟主流烟气中氨的捕集及其离子色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 81-84.
- [12] Vama A J, Deshpande S V, Kennedy J F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55: 77-93.
- [13] Uragami T, Matsuda T, Okuno H, et al. Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous ethanol solutions[J]. Journal of Membrane Science, 1994, 88(2): 243-251.
- [14] 陈新, 邵正中, 黄郁芳, 等. 不同交联剂含量对戊二醛交联壳聚糖膜结构与性能影响的研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1654-1659.