

王晶, 唐纳岭, 范子彦, 等. 顶空-卡尔费休法测定烟用爆珠表皮中的水分[J]. 中国烟草学报, 2023, 29(3). WANG Jing, TANG Gangling, FAN Ziyang, et al. Determination of the moisture content in wall material of breakable capsules in cigarette by headspace-Karl Fischer method[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2023, 29(3). doi:10.16472/j.chinatobacco. 2022.155

顶空-卡尔费休法测定烟用爆珠表皮中的水分

王晶¹, 唐纳岭², 范子彦^{2*}, 师默闻², 杨本刚³, 蔡持³,

尹嵩³, 史霖³, 闻静¹, 杨涓¹, 李力¹, 李雪³

1 四川中烟工业有限责任公司技术中心, 成都市锦江区成龙大道一段 56 号 610011;

2 国家烟草质量监督检验中心, 郑州高新技术产业开发区翠竹街 6 号 450001;

3 四川三联新材料有限公司技术中心, 成都市龙泉驿区车城西二路 66 号 610101

摘要:【目的】实现烟用爆珠表皮中的水分测定。【方法】通过优化实验条件, 建立顶空-卡尔费休法测定烟用爆珠表皮中水分含量的方法。【结果】①测试爆珠表皮水分的最佳炉温为 105℃, 在该条件下, 水分在 500 s 后释放完毕; ②该方法相对标准偏差为 3.19%; ③与传统测定烟用爆珠表皮水分的方法相比, 新建立的方法将实验时间由 4 h 缩短至约 30 min。【结论】该方法操作简单、可靠性高, 适用于批量分析烟用爆珠表皮中的水分含量。

关键词: 烟用爆珠; 表皮; 水分; 顶空; 卡尔费休

烟用爆珠作为一种载香技术, 在升温过程中可选择性释放香味, 受到了国内外越来越多消费者的青睐^[1]。同时, 烟用爆珠的质量也受到较多生产厂家和消费者的关注^[2-4]。爆珠表皮中水分含量的多少对爆珠压碎强度具有重要影响。在烟用爆珠生产过程中发现, 爆珠表皮水分含量过高时, 爆珠表皮变软, 虽在滤棒成型及卷烟搓接中不易破裂, 但消费者在抽吸过程中难于捏破, 带来不好的抽吸体验; 爆珠表皮水分含量过低时, 爆珠表皮变脆, 在滤棒成型、卷烟搓接时容易破裂, 造成爆珠内含物渗漏, 污染烟支表面。因此, 爆珠生产企业在生产过程中的水分控制具有重要意义。

目前, 水分的测定主要集中在药物^[5]、环境^[6]、纸张^[7]、卷烟及烟用材料^[8]等领域, 使用的分析方法主要有气相色谱法、光学传感器、核磁共振法等, 而测定烟用爆珠表皮中水分含量的文献报道较少。杨芳等^[9]将爆珠捣碎后用异丙醇反复冲洗玻璃棒, 然后根据卷烟总粒相物中水分测定的方法-气相色谱法测定爆珠表皮水分含量, 该方法快速、准确, 适合批量测试,

但需将爆珠捣碎和反复冲洗。王浩等^[10]分别采用电热恒温干燥箱、真空干燥箱和低温绝干氮气吹扫法测定了爆珠水分含量, 这 3 种方法耗时均在 2 h~3 h, 其中低温绝干氮气吹扫法无需破坏样品, 无需多次离线称量, 测定结果较准确, 但仪器控制系统复杂, 精密测试环境要求高。因此建立一种快速准确、操作简单、环境要求不高的爆珠表皮水分测试方法具有重要意义。本研究将爆珠样品放置在顶空瓶中, 通过设置一定炉温使爆珠表皮中的水分充分释放, 然后通过干燥空气将顶空气体输送至卡尔费休仪中进行定量, 建立了一种快速准确的爆珠表皮水分含量测试方法, 旨在用于指导爆珠生产工艺环节和控制爆珠质量稳定, 同时为进一步建立适用于爆珠生产车间现场的便携近红外法快速测定爆珠表皮水分测试方法提供定标值方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

烟用爆珠样品取自爆珠生产过程的 4 个不同工艺

基金项目: 四川中烟工业有限责任公司科技项目“新型便携近红外检测设备开发及应用”(hx201904)

作者简介: 王晶(1986—), 硕士, 工程师, 主要从事烟草化学研究, Email: 522939307@qq.com

通讯作者: 范子彦, Email: fanzy@ztri.com.cn

收稿日期: 2022-08-26; 网络出版日期: 2023-03-15

阶段, 分别是干燥后、筛分后、平衡后和成品(指外观检测后), 由四川三联新材料有限公司提供, 爆珠滴制过程中使用的香精由华宝香精股份有限公司提供; 爆珠滴制过程中使用的油剂(MCT, medium chain triglycerides, 中链甘油三酯)由云南巴菰生物科技有限公司提供。

卡尔费休试剂(CNW AQUARANAL Coulomat AG 和 AQUARANAL Coulomat CG)。5 mL 加热炉自动进样器(瑞士 Mettler Toledo 公司), C30s 卡尔费休水分仪(瑞士 Mettler Tole 公司), 聚四氟乙烯顶空瓶盖, 分子筛: 0.3 nm 分子筛(瑞士 Mettler Toledo 公司), 动态水分仪(武汉锐致科技有限公司)。

1.2 方法

为保证爆珠表皮水分有效释放, 准确称取 0.5 g 左右爆珠样品均匀铺在顶空瓶底部, 将顶空瓶用聚四氟乙烯材料的瓶盖盖好后放入自动进样盘, 设定炉温为 105℃, 以 15℃/min 程序升温, 顶空样本采集所使用的空气用分子筛进行预干燥(分子筛的粒径小于 2 mm, 吸附孔径小于 0.3 nm), 干燥程度使用卡尔费休仪进行监控, 当基线漂移小于 10 μg/min 时方可进行下一步分析。预干燥空气流速为 80 mL/min, 预干燥空气保护下的采集顶空气体预混 1 s 后进入卡尔费休仪进行定量, 漂移时间设定为 300~1200 s。

2 结果与讨论

2.1 原理和定量

仪器电解池中的卡氏试剂达到平衡时, 通过顶空

将爆珠表皮水分烘出, 由预干燥的空气送入卡尔费休试剂中, 水分参与碘、二氧化硫的氧化还原反应, 在吡啶和甲醇存在的情况下, 生成氢碘酸吡啶和甲基硫酸吡啶, 消耗了的碘在阳极电解产生, 从而使氧化还原反应不断进行, 直至水分全部耗尽为止, 依据法拉第电解定律, 电解产生碘同电解时耗用的电量成正比例。

2.2 水分释放和温度的关系

设定炉温为 100℃~280℃、升温速度为 15℃/min 对爆珠进行温度扫描, 结果如图 1 所示, 在加热顶空状态下, 水的释放分为两个阶段, 第一阶段是 110℃ 附近, 主要是爆珠表皮水分的释放, 水分释放基本稳定至 200℃, 之后有第二阶段的水分释放, 可能是爆珠包裹的香精中微量水分的释放, 因此爆珠的稳定性和表皮水分相关性更大, 考虑到超过 105℃ 后部分爆珠容易破碎, 对测试结果产生干扰, 因此将炉温 105℃ 作为最佳测试温度。由于各爆珠企业采用的生产工艺不同, 因此爆珠表皮的主要成分也有较大差异, 例如, 有的公司爆珠表皮主要成分为海藻酸钠、阿拉伯胶; 有的爆珠表皮主要成分为淀粉、食用胶、甲基纤维素; 而本实验采用的爆珠样品其表皮主要组成为琼脂、结冷胶、丙三醇等。实验过程中发现, 当采用多家企业生产的爆珠在 105℃ 下进行检测时, 均未发生爆珠破碎的情况, 因此 105℃ 适用于不同组成成分的爆珠表皮水分测定。

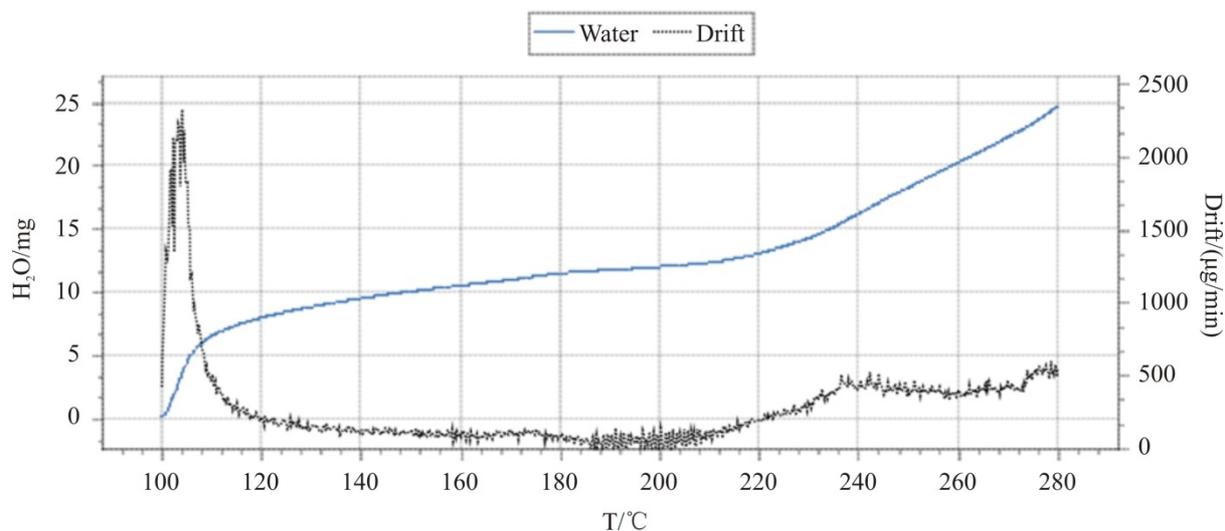


图 1 爆珠表皮水分释放和温度的关系

Fig.1 The relationship between moisture release in wall material of breakable capsules and temperature

2.3 水分测试过程中的漂移

为了研究爆珠表皮水分在测试过程中的漂移,考察了 105℃ 下爆珠表皮水分释放和时间的关系,如图 2

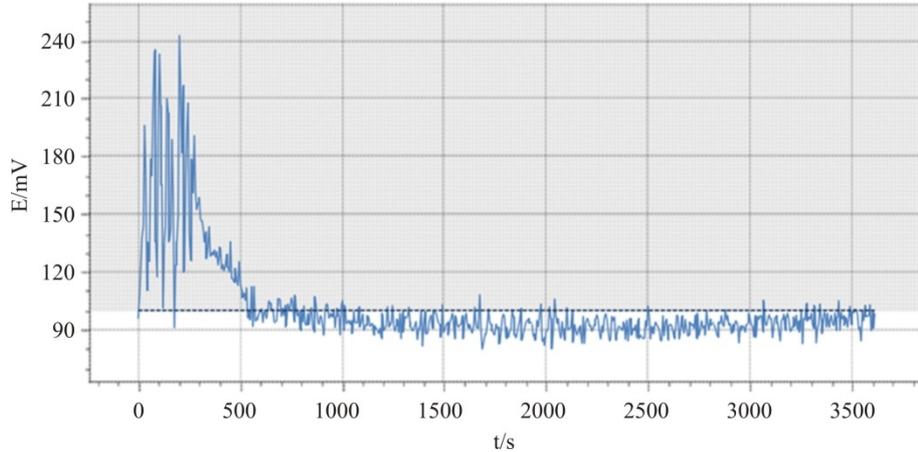


图 2 爆珠表皮水分释放和时间的关系

Fig.2 The relationship between moisture release in wall material of breakable capsules and time

所示,水分在 500 s 后释放完毕达到平衡状态,因此将测试漂移时间设定为 300~1200 s。

2.4 环境湿度的影响

为研究环境温湿度对爆珠表皮水分的影响,分别测试了以下条件的爆珠表皮水分:1) 室温下正常摆放的爆珠;2) 用 37℃ 的水密闭 1 d 的爆珠;3) 用常温

的水密闭 1 d 的爆珠,结果见表 1。进行湿度平衡后,爆珠表皮的水分显著增加,而且和温度的变化相关性不大,说明爆珠表皮吸湿性很强,建议在生产过程中关注湿度。

表 1 环境湿度对爆珠表皮水分的影响

Tab.1 Influence of environmental humidity on moisture content in wall material of breakable capsules in cigarette

样品	水分含量/% (正常)	水分含量/% (37℃, 水密闭, 1 d)	水分含量/% (常温, 水密闭, 1 d)
1-1	0.90	4.08	3.65
1-2	0.90	3.92	3.75
2-1	1.12	3.97	3.89
2-2	1.11	4.01	3.88

2.5 爆珠生产过程其他影响因素

为了考察爆珠生产过程中使用的油剂和香精中的水分含量对顶空-卡尔费休方法检测爆珠表皮水分含量的影响,对爆珠车间使用的油剂进行抽样,用玻璃瓶装好,封口胶密封并送样和测定,结果表明,油剂中水分含量未检出;对爆珠车间使用的香精进行取样,用棕色塑料瓶装好,封口胶密封并送样和测定,结果表明爆珠香精中含有微量的水分,结果见表 2。香精中水分含量较低,仅为 0.012%~0.018%,对爆珠表皮水分含量影响不大,因此表皮水分的贡献主要来自其它因素,如生产工艺和环境湿度等。

表 2 爆珠滴制过程中所使用的香精中水分含量

Tab.2 Moisture content in the essence used in the dripping process of breakable capsules

样品	称取质量/g	水分含量/ppm	水分含量/%
香精 1	0.51	184.94	0.018
香精 2	0.50	122.3	0.012
香精 3	0.52	118.45	0.012

2.6 方法学考察

选取一个烟用爆珠样品,基于低、中、高 3 个浓度水平加入水分,用建立的顶空-卡尔费休法测定爆珠表皮水分含量,进行加标回收率实验,同 1 d 内平行 6 次实验以考察日内精密度(以 RSD 表示),结果见表

3, 可见, 爆珠表皮水分的加标回收率在 82.06%~95.95%之间, 方法的日内精密度的在 2.76%~3.50%之间, 选取同一规格的爆珠样品, 连续测定 5 d 以考察方法日间精密度 (以 RSD 表示), 结果表明日间精密度的为 1.09%, 说明本方法满足爆珠表皮中水分含量的测定要求。

表 3 方法的加标回收率及日内精密度

Tab.3 Spiked recovery and inter-day precision of the method

样品	加标量/mg	加标回收率范围/%	日内精密度 RSD/%
1	0.0120	82.06~93.88	3.50
2	0.0240	83.45~86.17	2.76
3	0.0480	92.39~95.95	3.41

2.7 爆珠样品测定

为确定爆珠生产过程中不同规格、不同工艺环节爆珠样品表皮水分含量的区别, 抽取了不同规格、不同批次、不同工艺环节的爆珠样品, 工艺环节涵盖了爆珠生产过程中所有可以取样的点, 具体包括: 干燥后、筛分后、平衡后、成品 (指外观检测后), 从表 4 中可以看出, 不同规格、不同工艺阶段爆珠表皮水分含量无没有明显变化规律, 4 个工艺环节的水分含量差异明显, 但水分含量均未超过 2%。表 5 中是不同企业生产的爆珠表皮水分含量情况, 可以看出, 不同企业生产的爆珠表皮水分含量差距较大, 且都低于三联公司生产的爆珠水分含量。

表 4 不同工艺阶段爆珠表皮水分含量

Tab.4 Moisture content in wall material of breakable capsules in different process stages

样品	爆珠质量/g	水分含量/ppm	水分/%
1-1	0.5117	11835.79	1.18
1-2	0.5175	11333.78	1.13
1-3	0.5197	11994.04	1.20
1-4	0.5036	14719.43	1.47
2-1	0.5051	14647.64	1.46
2-2	0.5104	18188.32	1.82
2-3	0.5097	16308.32	1.63
2-4	0.5118	14553.44	1.46
3-1	0.5092	13832.05	1.38
3-2	0.5061	11954.83	1.20
3-3	0.5063	15101.47	1.51
3-4	0.5114	16873.55	1.69

注: 表中的样品编号-1, -2, -3, -4 对应不同工艺环节: -1 为干燥后, -2 为筛分后, -3 平衡后, -4 成品 (指外观检测后)。

Note: The sample numbers -1, -2, -3, -4 in the table correspond to different process links: -1 is after drying, -2 is after screening, -3 is after balancing, and -4 is finished product (after appearance test).

表 5 不同企业生产的爆珠表皮水分含量

Tab.5 Moisture content in wall material of breakable capsules produced by different enterprises

样品	爆珠质量/g	水分含量/ppm	水分含量/%
1	0.5164	7359.71	0.74
2	0.5009	7379.53	0.74
3	0.5013	9018.11	0.90
4	0.5118	9355.44	0.94
5	0.4979	8997.89	0.90
6	0.5080	10034.57	1.00
7	0.4996	7845.75	0.78
8	0.5080	10771.31	1.08
9	0.5077	7240.76	0.72

注: N/A 为未检出。

Note: N/A is not detected.

2.8 顶空-卡尔费休法与动态水分仪比较

目前, 动态水分仪是爆珠生产企业常用的爆珠表皮水分测试手段, 它测定物质水分含量的原理是在一定温度 (25℃~60℃) 下, 样品中的水分经绝干氮气吹扫不断挥发出来, 样品被干燥至恒重, 其实时重量通过称重系统被记录, 样品干燥前后质量之差与样品初始重量之比, 即为样品的含水量。动态水分仪的仪器条件为: 温度为 25℃, 相对湿度为 90%, 氮气流量 2 L/min, 样品量 200 g/次, 一次可以测试 4 个单样, 给出数据需要 4 h。用建立的顶空-卡尔费休法与动态水分仪法进行比较, 首先用 SPSS 对两种方法的检测数据进行正态性检验, Shapiro-Wilk 检验结果表明, 两种方法显著性均大于 0.001, 符合正态分布, 因此使用配对 t 检验分析两组数据是否有显著性差异。结果表明, 选取置信度为 95%时, P 大于 0.05, 由此可见, 两种检测方法的测定结果无显著性差异。

表 6 两种方法测得爆珠表皮水分含量

Tab.6 Moisture content in wall material of breakable capsules determined by two different methods

样品	顶空-卡尔费休法/%	动态水分仪法/%
153	1.47	1.33
163	1.46	1.54
201	1.69	1.65
174	1.56	1.39
170	1.40	1.20
153a	1.24	1.33
163a	1.42	1.54
201a	1.36	1.41
170a	1.47	1.26
201b	1.42	1.50
195	1.28	1.29
195a	1.51	1.36

注: a、b 为同一规格不同批次的样品。

Note: a and b are samples of the same specification from different batches.

3 结论

①通过顶空-卡尔费休法测定爆珠表皮水分含量,方法简单、结果可靠;②测试爆珠表皮水分的最佳炉温为 105℃,在该条件下,水分在 500 s 后释放完毕;③爆珠表皮水分含量主要受周围环境湿度的影响,爆珠滴制过程中使用的油剂和香精对爆珠表皮水分含量影响较小;④同一公司不同工艺段的爆珠样品和不同公司生产的爆珠样品表皮水分差异明显;⑤与传统烟用爆珠表皮水分测定方法相比,该方法将实验时间由 4 h 缩短至约 30 min,适用于批量分析烟用爆珠表皮中的水分含量。建立的爆珠表皮水分含量测试方法,可用于指导爆珠生产工艺和质量控制。

参考文献

- [1] Thrasher J F, Abad E N, Moodie C, et al. Cigarette brands with flavour capsules in the filter trends in use and brand perceptions among smokers in the USA, Mexico and Australia, 2012-2014[J]. Tobacco Control, 2016, 25(3): 275-283.
- [2] 董浩,周明珠,吴艾璟,等.环境条件对烟用爆珠力学性能的影响[J].烟草科技,2021,54(1):71-76.
DONG Hao, ZHOU Mingzhu, WU Aijing, et al. Effects of environmental conditions on mechanical properties of breakable capsules for cigarette filters[J]. Tobacco Science & Technology, 2021, 54(1): 71-76.
- [3] 许嘉东,唐杰,朱玲,等.基于紫外光谱技术和 PLS-DA 算法烟用爆珠内液的判别分析[J].分析仪器,2021,(3):106-111.
XU Jiadong, TANG Jie, ZHU Ling, et al. Discrimination of different breakable capsules in cigarette by UV spectra with PLS-DA algorithm[J]. Analytical Instrumentation, 2021, (3): 106-111.
- [4] 何媛,黄扬明,王瑶,等.近红外光谱和气相色谱-质谱联用分析烟用爆珠的研究[J].分析化学,2020,48(9):1244-1251.
HE Yuan, HUANG Yangming, WANG Yao, et al. Analysis of breakable capsules for cigarette filter by near-infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(9): 1244-1251.
- [5] NURUL A M R, MOHD H F R, LATIFAH M K, et al. A New Method of Rice Moisture Content Determination Using Voxel Weighting-Based from Radio Tomography Images[J]. Sensors, 2021, 21(11): 3686.
- [6] LIN Feng, LI Jigeng, CHAI Xinsheng, et al. Determination of water distribution in sludge by a multiple headspace extraction analytical technique[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1628: 0-7.
- [7] SILVEIRA Ana, CARDOSO João, CORREIA Maria José, et al. Moisture Measurement in Paper and Cardboard Packaging Waste Bales for Recycling[J]. Applied Sciences, 2021, 11(10): 4586.
- [8] 王雨凝,朱书秀,许高燕,等.GC-TCD 法测定卷烟滤棒中的水分[J].烟草科技,2018,51(2):41-47.
WANG Yuning, ZHU Shuxiu, XU Gaoyan, et al. Determination of moisture in cigarette filter rod by GC-TCD[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(2): 41-47.
- [9] 杨芳,王瑶,曹永艳,等.气相色谱法测定烟用爆珠中的水分含量[J].智库时代,2018,(46):163-164.
YANG Fang, WANG Yao, CAO Yongyan, et al. Determination of moisture content in tobacco explosive beads by gas chromatography[J]. Think Tank Era, 2018, (46): 163-164.
- [10] 王浩,郑晗,肖满,等.爆珠水分含量测定方法比较研究[J].香精香料化妆品,2020,(6):1-6,11.
WANG Hao, ZHENG Han, XIAO Man, et al. Comparison of Determination Methods for Moisture Content in Capsules[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2020, (6): 1-6, 11.

Determination of the moisture content in wall material of breakable capsules in cigarette by headspace-Karl Fischer method

WANG Jing¹, TANG Gangling², FAN Ziyang^{2*}, SHI Mowen², YANG Bengang³, CAI Chi³,
YIN Song³, SHI Lin³, WEN Jing¹, YANG Juan¹, LI Li¹, LI Xue³

¹ Technology Center, China Tobacco Sichuan Industrial Co.,Ltd., Chengdu 610011, China;

² China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou 450001, China;

³ Sichuan Sanlian New Materials Co.,Ltd., Chengdu 610101, China

Abstract: This study aims to realize the determination of moisture content in the wall material of breakable capsules in cigarette using a headspace-Karl Fischer method. The results showed that:①The moisture content in the wall material of breakable capsules was mainly affected by the humidity of the surrounding environment, and the oil and flavor used in the process of dropping the cracked beads had little effect; ②The relative standard deviation of the established method was 3.19%. By using the established method to analyze the breakable capsule samples from different process sections of the same company and the breakable capsule samples produced by different companies, it was found that the moisture in wall material was significantly different; ③Compared with the traditional method, the time consumption of the proposed method was shortened from 4 - 8 hours to about 30 minutes, and the results were more reliable, so it is suitable for batch determination of moisture in the wall material of breakable capsules in cigarette.

Keywords: breakable capsules in cigarette; wall material; moisture; headspace ; Karl Fischer

*Corresponding author. Email: fanzy@ztri.com.cn