

分析测试

不同部位烟叶的热重-红外-气质联用分析研究

王燕^{1,2}, 刘志华^{1,2}, 刘春波¹, 陈永宽¹, 蒋丽红², 王亚明²

(1. 云南烟草科学研究院, 云南省烟草化学重点实验室, 云南昆明 650106;

2. 昆明理工大学, 化学工程学院, 云南昆明 650224)

摘要: 采用热重-红外-气质(STA-IR-GC-MS)联用技术, 对上、中、下不同部位烟叶在不同失重点下的裂解产物进行在线检测分析。结果发现: 不同部位烟叶在 270℃ 时均能释放出非挥发性多羟基成分, 例如甲基-L-吡喃阿拉伯糖甙、甲基葡萄糖甙、甲基- α -D-吡喃甘露糖甙等, 而在 350℃ 时主要释放气相成分; 在不同失重点均能产生粒相物烟碱, 但中部烟叶在 270℃ 和 350℃ 时释放出的总成分明显多于上部 and 下部。此方法前处理省时便捷。

关键词: 热重-红外-气质(STA-IR-GC-MS)联用技术; 烟叶; 烟气成分; 检测

中图分类号: O65

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0092-05

Research on thermal decomposition behavior of components in different parts of tobacco

WANG Yan^{1,2}, LIU Zhi-hua^{1,2}, LIU Chun-bo¹, CHEN Yong-kuan¹, JIANG Li-hong², WANG Ya-ming²

(1. Key Lab of Tobacco Chemistry of Yunnan, Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China;

2. College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: In this study, the STA-IR-GC-MS technology is adopted to detect and analyze the pyrolysis products of the KB₂F, KC₂F, KX₂F at different thermal decomposition temperature. It is found that non-volatile more hydroxyl components, for example methyl- α -L-arabinopyranoside, 6-deoxy-methyl- α -L-galactopyranoside, α -methyl-D-mannopyranoside are released at 270℃ and gas components are released at 350℃, respectively. Further investigation reveals that KC₂F releases significantly more components than KB₂F and KX₂F at 270℃ and 350℃ and it reaches to the maximum at 350℃. [S]-3-[1-methyl-2-pyrrolidinyl]-pyridine is released at different thermal decomposition temperature in different parts of tobacco. It is a simple, time saving, and convenient method for detecting non-volatile more hydroxyl components and volatile components of smoke components in different parts of tobacco.

Key words: STA-IR-GC/MS; tobacco; smoke components; detection

卷烟烟气中的化学成分组成及其含量对卷烟的质量水平和风格特征有着重要的影响, 研究表明卷烟烟气成分近 4 000 多种。近年来, 有关卷烟烟气分析方面的研究报道很多^[1-5], 但这些研究基本上是采用离线式分析方法: 首先对烟气成分进行捕集, 再进入仪器进行分析。这样色谱技术只能对稳定的物质进行检测, 难以对不稳定的化学组分进行分析^[6]。目前, 从各类文献报道看, 卷烟烟气的分析主要为气相组分的分析研究^[7-9]。方法为气质联用技术、红外光谱法、软电离质谱法等。但是对于热重、红外和气质联用的三联机在国内卷烟烟气研究中还是首次应用, 它不仅结合了热重-质谱(TG-MS)联用技术具有在线性好、方便快捷等优点, 在获

取样品热失重信息的同时, 还可以对样品热解过程中挥发组分的逸出行为进行在线监测^[10-12], 而且还具备了红外光谱法快速、无损的优点^[13]。

本实验用热重-红外-气质(STA-IR-GC-MS)联用技术对烟叶的上、中、下 3 个部位在不同失重点下, 烟草的燃烧过程烟气成分进行在线检测, 同时对其热解产物进行在线分析和定性。这对科学地剖析和评价卷烟烟气质量、风格特征和有害成分具有重要的现实意义。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

热重分析仪 STA6000, 傅里叶红外光谱仪 Spec-

收稿日期: 2011-03-15; 修回日期: 2011-04-25

基金项目: 云南中烟工业公司科技项目(2010JC04); 云南省创新团队建设项目(2009CI014)

作者简介: 王燕(1985-), 女, 硕士生, 主要从事烟草化学研究, 0871-8319138, WangYan10-26@163.com; 刘志华(1974-), 硕士, 副研究员, 主要从事烟草化学研究, 通讯联系人, lzh@cyats.com。

trum 100、Clarus 600/Clarus 600 T气相色谱/质谱联用仪(均购于美国 PE 公司);烟叶为玉溪红塔卷烟厂储存1年的红花大金元橘色烟叶,从不同部位取样编号为KB₂F(上部)、KC₂F(中部)、KX₂F(下部)。

1.2 试验条件

热重条件:温度自50℃以20℃/min升至900℃,热解氛围为氮气,流量为49.8 mL/min。热重分析仪与红外光谱传输线温度均为270℃。

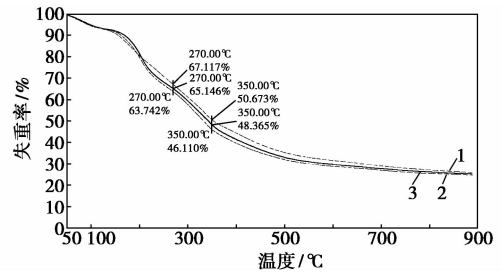
GC/MS 条件:进样口温度250℃;色谱柱为Elite-5 MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);检测器温度230℃;升温程序:80℃(1 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃(10 min);传输线温度230℃;载气为高纯He;分流比:9:1;载气流量:10 mL/min;恒流模式;电离方式:EI;电子能量:70 eV;质量扫描范围:50 ~ 300 u;溶剂延迟2 min。

1.3 样品处理

将烟样KB₂F、KC₂F、KX₂F切成烟丝状,分别放入热重分析仪的试样杯中,在50℃下称重,各约14 mg左右,待热解分析。热解产物图中各峰经各化合物保留时间、EI谱图分析、NIST2008和WILEY7标准质谱数据库检索。

2 结果与讨论

烟样KB₂F、KC₂F、KX₂F变化过程的热重图,如图1所示。



1—KB₂F;2—KC₂F;3—KX₂F

图1 不同部位烟叶的热重曲线图

通过图1可以看出3种不同部位烟叶都有2个明显的失重点分别在270℃和350℃。270~350℃失重区间,中部烟叶失重17.632%,上部烟叶失重16.444%,下部烟叶失重16.781%,可知中部烟叶失重率大于其他2个部位的烟叶。本实验分别对270℃和350℃作为切点,使其切入到GC-MS进样,对失重点的裂解产物进行了气质捕集,所能检测到的物质如表1所示。

(上接第91页)

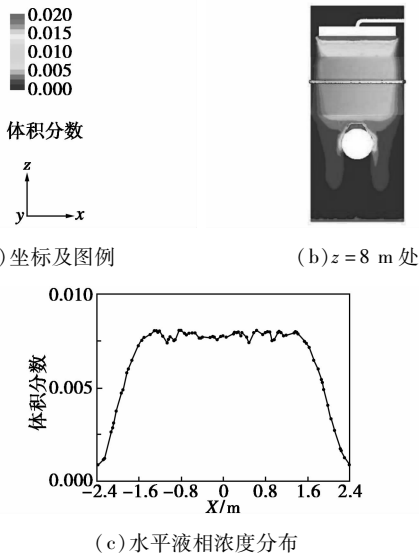


图9 下段塔离散相水平浓度分布

3 结论

本算例中,多相流模型采用欧拉-欧拉模型。其最主要的优点是可同时模拟多个相互渗透的相(汽、液、固),求解每一相的连续性、动量、能量方程

以及离散相的体积分数运算方程。本算例结果的收敛性良好并且定性正确,表明选择欧拉模型是正确的。为同时保证计算精度与计算效率,在对吸收塔内流场进行计算前,先对网格划分进行了多次试算,并根据流场的若干性质进行了网格独立性的判断,由此得到的计算结果具有较高的可靠性。由计算结果可看出,多孔介质项可以很好地模拟填料的作用,而填料项的加入可以有效均衡气液两相的速度分布,使气-液相接触效果更为理想。

参考文献

[1] 李玉林,胡瑞生,白雅琴. 煤化工基础[M]. 北京: 化学工业出版社,2006:1-234.
 [2] 肖瑞华. 炼焦化学产品生产技术问答[M]. 北京: 冶金工业出版社,2007:1-400.
 [3] 杨猛. 计算流体力学两相流流动的模拟及两相流模型的研究[D]. 天津: 天津大学,2005.
 [4] Liu G B, Yu K T, Yuan X G. Simulations of Chemical Absorption in Pilot-scale and Industrial-scale Packed Columns by Computational Mass Transfer[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(19): 6511-6529.
 [5] 曾芳,陈力,李晓芸. 湿式脱硫塔流场数值计算[J]. 华北电力大学学报,2002,29(2):106-110. ■

表1 烟叶不同部位不同温度下烟气成分的分析

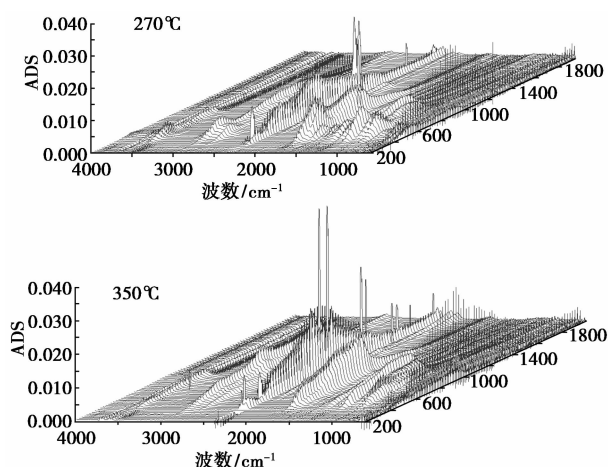
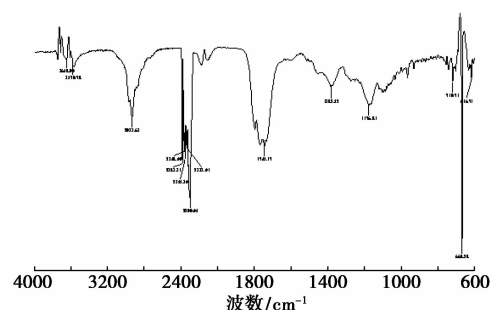
热解时间/ min	成分	KB ₂ F		KC ₂ F		KX ₂ F	
		270℃	350℃	270℃	350℃	270℃	350℃
4.716	3-己烯-1-醇		+				+
4.729	4,4-己烯-2-环己烯-1-酮				+		
4.733	顺-3-环戊烯-1,2-二醇	+					
4.736	甲基-L-吡喃阿拉伯糖甙	+		+		+	
4.746	戊酸					+	
4.769	四氢-2-甲氧基-6-甲基-2H-吡喃-3,4,5-三醇	+		+		+	
4.779	6-脱氧-甲基- α -L-半乳糖苷	+		+		+	
4.786	4-甲基-戊酸			+			
4.843	顺-6-羟基-3-环己烯-1-甲醇				+		+
4.856	α -甲基-D-吡喃甘露糖甙		+	+			
4.886	奎宁酸		+				
4.973	3-甲基-2-(2-甲基烯丙基)呋喃				+		
5.013	1,2,3,5-环己烷四醇	+		+		+	
5.026	2,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮		+	+	+		+
5.116	4,4,5-三甲基-2-环己烯-1-酮				+		
5.263	胡薄荷酮			+	+		
5.280	吡啶	+					
5.377	3-甲基-2-(2-甲基-1-丁烯基)-呋喃					+	
5.343	3-亚甲基-环戊烷甲醇			+			
5.460	(丁氧基甲基)-苯		+				
5.497	1,1'-[氧代双(亚甲基)]-苯				+		+
5.864	1,4-环己烷				+		
6.014	环己烷丙醇		+		+		
6.101	3-呋喃甲醇	+		+		+	
6.478	1,3-二甲基-苯		+		+		
6.481	4-甲基苯醚		+				
6.718	4-甲基-环己烯	+					
6.731	4-甲基-3-环己烯-1-甲醛		+				
6.781	3-环己烯-1,1-二甲醇		+				
6.825	苯乙烯						+
6.941	(E)-2-甲基-1,5-庚二烯					+	
6.958	2-异丙基呋喃		+				+
6.978	2-亚甲基环己基-甲基酮				+		
6.988	(E)-5-癸烯-1-醇			+			
7.105	(S)-5-羟甲基-2[5H]呋喃酮			+			
7.108	2-乙烯基-2,3-二氢-4H-吡喃	+					
7.615	(E)-2-壬烯-1-醇			+			
7.769	5-甲基-2-甲醛呋喃	+		+		+	
7.922	2-乙烯基呋喃		+		+		+
8.366	3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇		+		+		+
9.070	3-甲基-2-降萘酮	+		+		+	
9.017	薄荷醇	+					
9.180	柠檬精油		+		+		+

续表

热解时间/ min	成分	KB ₂ F		KC ₂ F		KX ₂ F	
		270℃	350℃	270℃	350℃	270℃	350℃
9.848	3-甲基-苯酚						+
10.071	2,5-二甲醛呔喃			+			
10.285	4-乙基-3,4-二甲基-2-环己烯-1-酮			+		+	
10.358	1-(3-环己烯-1-基)-乙酮						+
10.431	3-苯丁基-1-烯		+		+		
10.542	4-壬烯-1-醇	+			+		
11.429	(4-(1-甲基乙基)-1-环己基)甲醇				+		
11.506	3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯		+		+		
11.679	4-甲基辛酸			+			
11.980	2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二烷四烯				+		
12.153	二氢- α -甲基紫罗兰酮		+				
12.250	1-甲酸基-2,2,6-三甲基-3-顺-(3-甲丁基-2-乙基)-5-环己烯		+		+		+
13.007	(Z)-2-(3,3-二甲基环亚己基)乙醇						+
13.031	1-甲基-3-乙烯基氧基-环己烯				+		
13.491	5-羟甲基-2-糠醛		+	+		+	
14.649	大马酮 C						+
14.652	2,4,4-三甲基-3-羟甲基-5-(3-甲基-丁基-2-乙基)-环己烯				+		
14.973	壬酸	+					
15.173	(S)-3-(1-甲基-2-吡咯烷基)-吡啶	+	+	+	+	+	+
16.087	维生素 A				+		

注: + 为该温度下能检测到的物质。

通过对烟样 KB₂F、KC₂F、KX₂F 在 270℃ 和 350℃ 失重点产生的气体进行实时的红外捕集,分析可知,3 种不同部位烟叶在 350℃ 时燃烧剧烈。KC₂F 在 350℃ 是燃烧最充分的一组。图 2 ~ 图 4 给出典型的 KC₂F 的实验谱图(红外图、GC/MS 分析的离子流色谱图)。

图 2 KC₂F 在 270℃ 和 350℃ 的 FT-IR 图图 3 KC₂F 在 350℃ 的 FT-IR 图

通过红外扫描图 3 可知,中部烟样扫描到的物质明显多于其他两部分烟样。其中 KC₂F 在 3 644.90、3 579.78 cm⁻¹ 附近的宽峰是醇类、酚类、有机酸类分子内氢键的伸缩振动 VO—H 产生的吸收峰。2 933.63 cm⁻¹ 为结构中 C—H 的伸缩振动,为 CH₃ 变形振动。2 383.31、2 355.30、2 348.09、2 333.01、2 299.05 cm⁻¹ 为叁键和累积双键伸缩振动吸收峰,主要是 $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & C=C=C & \\ \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ 、 $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & C=C=O & \\ \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ 等累积双键的非对称伸缩振动,呈现中等强度的吸收。

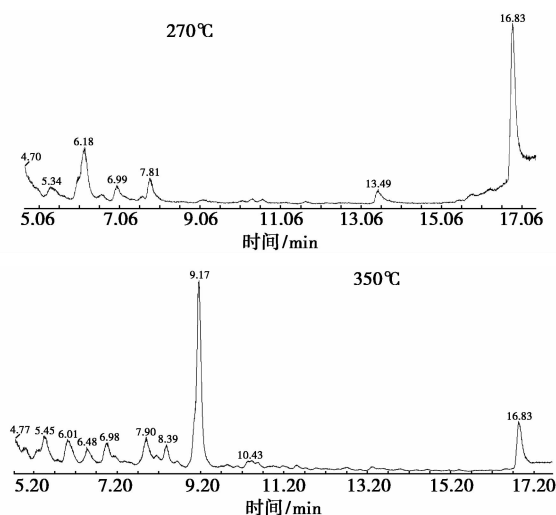


图 4 270℃和 350℃下 KC_2F 的 GC-MS 色谱图

$1\ 745.17\ cm^{-1}$ 为羰基 $C=O$ 的吸收峰,从红外图中可以看出羰基的吸收峰很强烈。 $1\ 382.52\ cm^{-1}$ 为 CH_3 变形振动, $1\ 176.81\ cm^{-1}$ 为 $O-H$ 面内变形振动和 $C-O$ 伸缩振动, 719.71 、 668.28 、 $616.71\ cm^{-1}$ 处有峰为苯环的间位取代,有 3 个吸收峰^[11-13]。

本实验通过将烟叶不同部位不同失重点的热解产物进行分析,分别对 270℃、350℃ 的产物进行分析,GC-MS 的分析结果如表 1 所示,其中颗粒物烟碱在烟叶不同部位不同失重点均能检测到, KB_2F 在 270℃ 时释放出 13 种成分,在 350℃ 时释放出 20 种成分。 KC_2F 在 270℃ 时释放出 20 种成分,在 350℃ 时释放出 24 种成分。 KX_2F 在 270℃ 时释放出 13 种成分,在 350℃ 时释放出 15 种成分。 KC_2F 在 350℃ 时所能检测到的物质为最多,说明该温度点的热解产物中气相成分为最多。3 种烟叶在 270℃ 时能释放出非挥发性多羟基成分,例如甲基-L-吡喃阿拉伯糖甙、甲基葡萄糖甙、甲基- α -D-吡喃甘露糖甙等,在 350℃ 时主要释放气相成分。中部烟叶在 270℃ 和 350℃ 时释放出的总成分明显多于上部和下部,为今后对烟叶不同部位的可用性提供有效指导。

3 结论

通过对烟叶的不同部位 KB_2F 、 KC_2F 、 KX_2F 不同失重点的烟气产物进行热重、红外和气质联用分析,发现 3 种烟叶在失重点 270℃ 和 350℃ 时均能释放出颗粒物烟碱,并且 3 种烟叶在失重点 270℃ 时

均能释放非挥发性多羟基成分,例如甲基-L-吡喃阿拉伯糖甙、甲基葡萄糖甙、甲基- α -D-吡喃甘露糖甙等,在 350℃ 时主要释放气相成分。中部烟叶在 270℃ 和 350℃ 时释放出的总成分明显多于上部和下部,为今后对烟叶不同部位的可用性提供有效指导。此方法不仅能对烟气中的颗粒物和气相物进行在线监测,还能对非挥发性多羟基成分进行在线监测,对样品在不同失重温度的热解产物进行准确的分析和定性。这是一种前处理快速简单的方法,省时高效。这对科学地剖析和评价卷烟烟气质量、风格特征和有害成分具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] 闫克玉. 卷烟烟气化学[M]. 郑州:郑州大学出版社,2002.
- [2] 张文友,马晓河. 卷烟烟气中的有害化学物质及与健康的关系[J]. 西昌学院学报,2005,19(3):63-66.
- [3] Adam T, Baker R R, Zimmermann R. Characterization of Puff-by-puff Resolved Cigarette Mainstream Smoke by Single Photon Ionization-Time-of-Flight Mass Spectrometry and Principal Component Analysis[J]. J Agric Food Chem,2007,55,2055-2061.
- [4] 周恒,许自成,毕庆文,等. 醇化过程中烤烟片烟主要化学成分与中性致香成分的变异分析[J]. 江西农业学报,2009,21(4):1-5.
- [5] Sun S-H, Xie J-P, Xie F-W, et al. Determination of volatile organic acids in oriental tobacco by needle-based derivatization headspace liquid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal Of Chromatography A, 2008, 1179(2): 89-95.
- [6] 胡永华,徐迎波,陈开波,等. 卷烟烟气气象化学成分的实时分析研究进展[J]. 中国烟草学报,2010,16(2):78-83.
- [7] 谢建玲,彭黔荣,杨敏,等. 气相-质谱联用法测定主流烟气中几种芳香胺[J]. 分析实验室,2008,27(s1):318-322.
- [8] 蔡君兰,赵明月,杨军. 卷烟测流烟气研究进展[J]. 烟草科技,2002,(7):22-25.
- [9] 谢建平,刘惠民,朱茂祥,等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技,2009,(2):5-15.
- [10] 金朋刚,常海,陈智群. PYX 红外热行为研究[J]. 火灾药学报,2006,29(2):76-80.
- [11] Naidu S R, Prabhakaran K V, Bhide N M, Kurian E M. Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of some aminoguanidine nitrates[J]. Therm Anal Calorim,2000,61(3):861-871.
- [12] 陆昌伟,奚同庚. 热分析质谱法[M]. 上海:上海科学技术文献出版社,2002.
- [13] 陈作如. 热重分析中逸出气体的傅里叶变换红外光谱测量[J]. 分析仪器,1989,(4):1-4. ■