

文章编号: 1004-1656(2012)08-1197-05

## 热重逸出气中挥发酚类物质的剑桥滤片- 吸收瓶捕集和 HPLC 测定

卢 岚<sup>1,2</sup> 杨柳<sup>2\*</sup> 吴亿勤<sup>2</sup> 杨继<sup>2,3</sup> 孟昭宇<sup>2</sup> 牟定荣<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100;

3. 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

**摘要:** 建立了热重/差热分析(TG/DTA)-剑桥滤片-吸收瓶捕集-高效液相色谱(HPLC)联用装置,将该联用装置应用于热重逸出气体中七种挥发酚物质的定量研究,并验证了其可靠性。首先在10℃/min升温速率、300 mL/min的氮气流量下对烟丝进行热失重分析,根据TG和DTG曲线得到其主要热失重区间为室温~600℃之间,然后采用剑桥滤片-吸收瓶对该温度区间内逸出气体中的七种挥发酚物质捕集,用HPLC进行定性和定量分析。结果表明,联用装置中剑桥滤片和吸收瓶两种不同的捕集方式有选择性地捕集了逸出气体中的挥发酚物质,剑桥滤片更利于对-苯二酚、间-苯二酚、邻-苯二酚的捕集,而吸收液更利于苯酚、间-对-甲酚、邻-甲酚的捕集;同样条件下热重逸出气体中的酚类物质含量不同,苯酚和对-苯二酚的含量较高,分别为1.858、1.675 mg/g;间-苯二酚的含量最低,为0.032 mg/g。5次平行实验得到各挥发酚物质生成量的相对标准偏差(RSD)均在10%以内,由此验证了该联用装置的可靠性,可用于程序升温下样品裂解逸出气体中挥发酚物质的定量研究。

**关键词:** 热重/差热分析(TG/DTA); 剑桥滤片; 吸收瓶捕集; 逸出产物; 挥发酚; 高效液相色谱(HPLC)

中图分类号: O657.72 文献标识码: A

## Establishment of a thermogravimetry/differential thermal analysis-Cambridge filter-absorption bottle trapping unit-high performance liquid chromatography and its application in volatile phenols

LU Lan<sup>1,2</sup>, YANG Liu<sup>2\*</sup>, WU Yi-qin<sup>2</sup>, YANG Ji<sup>2,3</sup>, MENG Zhao-yu<sup>2</sup>, MOU Ding-rong<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. R&D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd, Yuxi 653100, China;

3. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** A new combination system of thermogravimetry/differential thermal analysis(TG/DTA)-Cambridge filter-absorption bottle trapping unit-high performance liquid chromatography(HPLC) was established and applied to analysis the seven volatile phenols in evolved pyrolysis products and the reliability of the new system. Firstly, the main weight loss temperature(MWLT) of pipe tobacco was obtained according to the TG and DTG curves at 10℃/min heating rate and 300 mL/min of nitrogen flow, which was from room temperature to 600℃, then the seven volatile phenols was trapped and analysed qualitatively and quantitatively using the combination system in MWLT. Results indicated that volatile phenols in evolved gas was trapped selectively by the two different trapping ways, cambridge filter was more inclined to trap hydroquinone, resorcinol and catechol while absorption bottle was more inclined to

收稿日期: 2011-10-12; 修回日期: 2011-11-24

联系人简介: 杨柳(1975-) 男, 博士, 高级工程师, 从事烟草化学研究。E-mail: liuyang929@126.com

trap phenol *p*-cresol *m*-cresol *o*-cresol. Yields of each polyphenol in evolved gas was different in the same condition: phenol and catechol was higher than others, which was 1.858 and 1.675 mg/g respectively; While resorcinol was the lowest, which was 0.032 mg/g. This combination system had high reliability as the relative standard deviation (RSD) of each volatile phenol in 5 parallel experiments were all below 10% and it could be used to study the generation of volatile phenols in the pyrolysis process with temperature programming.

**Key words:** thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA); cambridge; absorption bottle trapping unit; evolved products; volatile phenols; high performance liquid chromatography (HPLC)

多酚类物质普遍存在于烟草和卷烟烟气中, 是非常重要的物质。烟叶中的酚类物质在烟叶的品质、色泽和烟气生理强度等方面起着重要作用, 是衡量烟叶品质的一个重要因素<sup>[1-3]</sup>。而烟气中的酚类化合物大多产生单调的香气和令人不愉快的吸味, 给烟气带来奇异的味道, 且难以被其他致香物质所掩盖<sup>[4]</sup>, 主要包括邻苯二酚(儿茶酚)、间苯二酚、对苯二酚、苯酚、邻甲酚、间甲酚和对甲酚。该七种物质已被列入加拿大政府46种有害成分名单和WHO“烟草制品管制研究小组”建议的管制成分清单<sup>[5]</sup>, 因而对这七种酚类物质的研究对选择性降低卷烟中的有害成分, 提高卷烟的吸食安全性和品质具有重要意义。

目前, 对卷烟烟气中挥发酚物质的研究已较多, 但主要集中于将烟支通过吸烟机抽吸后的分析检测<sup>[6,7]</sup>, 而通过采用模拟卷烟燃烧装置对其研究的报道较少。现有文献中已有多种关于模拟卷烟燃烧的装置<sup>[8-10]</sup>, 其中在线热裂解气相色谱-质谱(Py-GC/MS)联用技术是现阶段最为典型的一种模拟技术, 但由于挥发酚物质的沸点较高, 有的在高温时会分解, 因此采用气相色谱仪检测时需要进行衍生。而热重分析仪作为一种在程序升温下测量样品质量与温度变化关系的一种热分析技术<sup>[11,12]</sup>, 其在惰性氛围下加热可模拟卷烟燃烧的无氧环境, 程序升温过程则可部分模拟卷烟的燃烧过程, 将其运用于烟草热解条件的模拟, 结合自行设计的捕集装置, 可对热重逸出气体中的挥发酚进行捕集并定量分析, 从而弥补了Py-GC/MS的不足。同时, 热重分析还具有减少二次反应发生的优点, 因而其在研究物质的机理方面具有显著优势<sup>[13]</sup>。本论文在此基础上建立了热重-剑桥滤片-吸收瓶捕集-高效液相色谱联用装置, 为程序升温下挥发酚物质的生成及热解机理探讨提供了方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Pyris Diamond TG/DTA 型热重/差热综合热分析仪(日本 SII 公司); Agilent1100 高效液相色谱仪(配备真空脱气机、四元梯度泵、自动进样器、恒温柱箱、荧光检测器和色谱工作站, 美国 Agilent 公司); 剑桥滤片(直径 44 mm, 英国 Whatman 公司, 使用时均分为 4 等份); 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 邻、间、对-苯二酚(美国 Supelco 公司); 苯酚, 邻、间、对-甲酚(德国 Dr. Ehrenstoffs GmbH 公司); 冰醋酸(分析纯); 二次石英去离子水(电阻率  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ); AB204-S 电子分析天平(精确到 0.0001 g); 烟丝(由红塔集团提供)。

### 1.2 热重逸出气体捕集装置

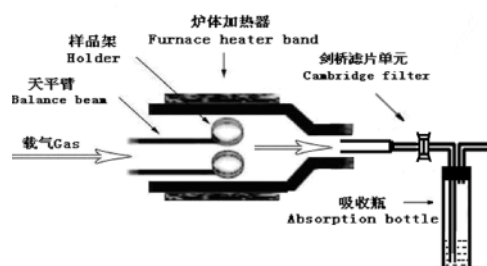


图1 剑桥滤片-吸收瓶捕集装置

Fig. 1 Trapping diagram of cambridge filter coupling with absorption bottle

为捕集热重逸出气体中的挥发酚类物质, 自行设计了热重-剑桥滤片-吸收瓶装置, 如图1所示。热重炉体出口加热带温度由热分析仪自带的外部温度控制单元调节, 温度控制在 200℃ 左右。在炉体出口处首先连接一根玻璃管, 将炉体出口处陶瓷管引出, 连接处用石墨压环进行密封。然后用橡皮管将玻璃管、剑桥滤片单元、吸收瓶依次相连。其中剑桥滤片单元的构成为: 两支微型注射器壳体当中放 1/4 块直径为 44 mm 的剑桥滤片, 两端用铁夹将两壳体夹紧。吸收瓶中则装有

12.0 mL 1% 冰醋酸水溶液。

### 1.3 标准溶液的配制

分别称取 200 mg 对-苯二酚、苯酚、100 mg 邻-苯二酚、对-间-甲酚、邻-甲酚、50 mg 间-苯二酚于 50 mL 烧杯中(精确至 0.0001g),加入约 30.0 mL 1% 冰醋酸水溶液完全溶解后,转移至 100 mL 棕色容量瓶中,用 1% 冰醋酸水溶液定容至刻度,该标准溶液在 4℃ 冰箱内存放。实验前将标准溶液逐级稀释,分别配成以下标准工作溶液: 对-苯二酚、苯酚为 0.08、0.4、0.8、2.0、4.0、8.0、16.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 间-苯二酚为 0.02、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 邻-苯二酚、邻-甲酚、对-间-甲酚为 0.04、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0、8.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### 1.4 实验条件

1.4.1 试样的处理 取 20 支卷烟,将烟丝取出,置于  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  烘箱内干燥 2 h 后粉碎过 40 目筛,装入封口袋中备用。

1.4.2 热重条件 热天平灵敏度 1  $\mu\text{g}$ ,炉体温度控制范围为室温至  $1000^\circ\text{C}$ ,载气为高纯氮气,空坩埚作为参比物,载气流量控制范围为 50 ~ 500 mL/min。

1.4.3 高效液相色谱条件 根据 YC/T 255-2008 中的高效液相色谱参数来设定<sup>[14]</sup>。

### 1.5 实验方法

1.5.1 热重分析 实验前,先将热重分析仪从室温开始,在 300 mL/min 下空气流速以  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $1000^\circ\text{C}$  并保持 10 min,以排除炉体内的杂质。待样品坩埚温度降至室温后,准确称取  $32 \text{ mg} \pm 0.05 \text{ mg}$  烟丝样品放入热重样品铂坩埚内,从室温开始,在 300 mL/min 氮气流量下,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $600^\circ\text{C}$ 。

1.5.2 逸出组分捕集和前处理 剑桥滤片的处理: 将捕集有挥发酚物质的剑桥滤片以及玻璃管置于 25 mL 锥形瓶中,用移液管移取 10.0 mL 1% 冰醋酸水溶液至锥形瓶,将剑桥滤片浸没,于室温下超声 20 min,静置 5 min,取适量萃取液过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜后进行 HPLC 分析。

吸收液的处理: 将捕集有挥发酚物质的吸收液摇匀,取适量过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜后进行 HPLC 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟丝样品的热失重分析

为考察烟丝在整个热失重过程中挥发酚物质的生成情况,首先使用热重分析法确定烟丝的主

要失重区间。图 2 所示为烟丝在  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率、300 mL/min 载气流量下的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线图。结合两曲线可以看出,烟丝样品的热失重主要发生在室温 ~  $600^\circ\text{C}$  之间,故本文选取了室温 ~  $600^\circ\text{C}$  作为研究的温度范围。

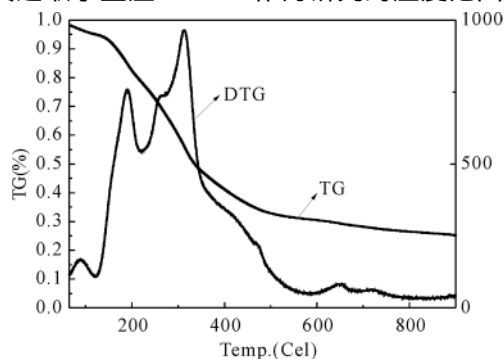


图 2 烟丝的热重和微商热重曲线图

Fig. 2 The thermogravimetric and derivative thermogravimetric curves of pipe tobacco

### 2.2 标样和样品的色谱图

根据 1.4.3 的高效液相色谱条件分别对含有七种挥发酚的混标溶液以及烟丝热解逸出组分中的挥发酚物质进行 HPLC 分析,得到的色谱图 3。

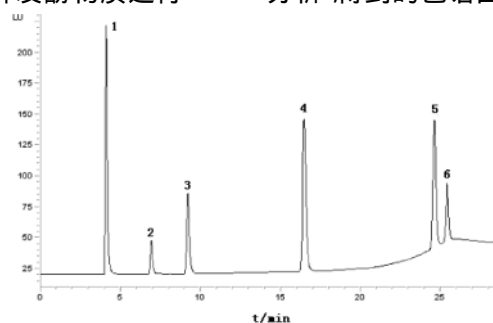


图 3a 标准样品中七种挥发酚色谱图

Fig. 3a Chromatogram of the seven volatile phenols in standard sample

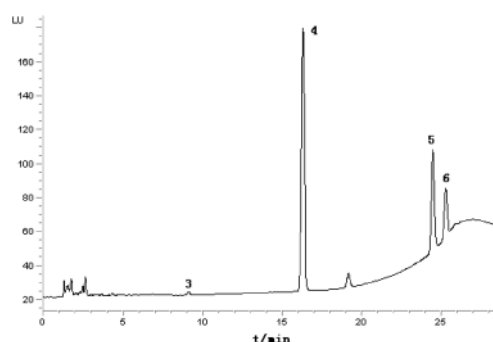


图 3b 吸收液中七种挥发酚物质的色谱图

Fig. 3b Chromatogram of the seven volatile phenols in absorption solution

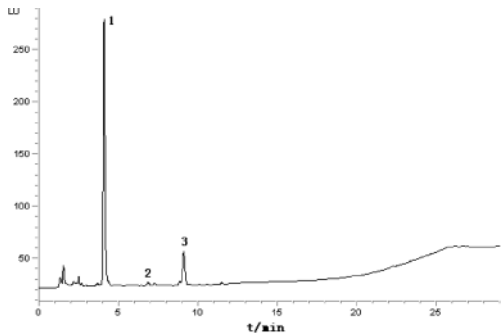


图 3c 剑桥滤片中七种挥发酚物质色谱图

Fig. 3c Chromatogram of the seven volatile phenols in cambridge filter

1—对-苯二酚; 2—间-苯二酚; 3—邻-苯二酚;  
4—苯酚; 5—对, 间-甲酚; 6—邻-甲酚

由图可知, 标品和样品中的挥发酚物质均得到了较好的分离。

2. 3 热重逸出气体中挥发酚类物质的结果分析

为全面考察逸出气体中的酚类物质, 在剑桥滤片之后连接了装有 12. 0 mL 1% 的冰醋酸水溶液的吸收瓶, 两种捕集方式下所得各酚类物质含量如下表所示。每种酚类物质的释放量 =  $\rho \times V/n$  (单位:  $mg/g$ ); 其中  $\rho$ : 逸出气体中酚类物质的仪器观测值, 单位  $\mu g/mL$ ;  $V$ : 萃取液体积, 单位  $mL$ ;  $n$ : 烟丝质量, 单位  $mg$ 。

表 1 剑桥滤片和吸收液中挥发酚物质的含量 ( $mg/g$ )

Table 1 Yields of volatile phenols in cambridge filter and absorption solution

| 挥发类物质   | 捕集类型 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 平均值    | RSD% ( $n=5$ ) |
|---------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| 对-苯二酚   | 剑桥滤片 | 1. 716 | 1. 571 | 1. 800 | 1. 660 | 1. 627 | 1. 675 | 5. 22          |
|         | 吸收液  | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —              |
| 间-苯二酚   | 剑桥滤片 | 0. 032 | 0. 030 | 0. 033 | 0. 032 | 0. 035 | 0. 032 | 5. 79          |
|         | 吸收液  | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —              |
| 邻-苯二酚   | 剑桥滤片 | 0. 570 | 0. 603 | 0. 613 | 0. 589 | 0. 595 | 0. 594 | 2. 75          |
|         | 吸收液  | 0. 033 | 0. 032 | 0. 034 | 0. 037 | 0. 032 | 0. 034 | 6. 19          |
| 苯酚      | 剑桥滤片 | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —              |
|         | 吸收液  | 1. 801 | 1. 916 | 1. 860 | 1. 831 | 1. 880 | 1. 858 | 2. 38          |
| 对, 间-甲酚 | 剑桥滤片 | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —              |
|         | 吸收液  | 0. 533 | 0. 572 | 0. 564 | 0. 517 | 0. 549 | 0. 547 | 4. 08          |
| 邻-甲酚    | 剑桥滤片 | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —              |
|         | 吸收液  | 0. 499 | 0. 544 | 0. 521 | 0. 515 | 0. 522 | 0. 520 | 3. 08          |

注 “—”表示未检出(下同)。

由表 1 可以看出, 同种烟丝经热重后生成的挥发酚物质含量各不相同, 由高到低依次为苯酚>对-苯二酚>邻-苯二酚>对, 间-甲酚>邻-甲酚>间-苯二酚。苯酚和对-苯二酚的生成量相对于其他酚要高出很多, 这两种酚的生成量之和占了七种挥

发酚物质总量的 66. 4%; 邻-苯二酚、间, 对-甲酚、邻-甲酚的生成量接近, 其和约等于苯酚的含量, 占七种挥发酚物质总量的 32. 8%; 间-苯二酚的生成量最低, 仅占七种挥发酚物质总量的 0. 8%。

2. 4 捕集效率的研究

表 2 剑桥滤片和吸收瓶的捕集效率 (%)

Table 2 Trapping effect of cambridge filter and absorption solution (%)

| 捕集方式  | 对-苯二酚 | 间-苯二酚 | 邻-苯二酚 | 苯酚   | 对, 间-甲酚 | 邻-甲酚 |
|-------|-------|-------|-------|------|---------|------|
| 剑桥滤片  | 100   | 100   | 94. 6 | —    | —       | —    |
| 吸收瓶 1 | —     | —     | 5. 4  | 99   | 100     | 100  |
| 吸收瓶 2 | —     | —     | —     | 1. 0 | —       | —    |

为考察不同捕集方式对热重逸出气体中挥发酚物质的捕集效率, 在装有 12. 0 mL 1% 冰醋酸水溶液的吸收瓶 1 后还串联了 1 支装有 6. 0 mL 1% 冰醋酸水溶液的吸收瓶 2。捕集结果如表 2 所示。

由表中数据可看出, 剑桥滤片对对-苯二酚、间-苯二酚、邻-苯二酚这三种物质具有较好的捕集, 对苯酚、间, 对-甲酚、邻-甲酚这四种物质的捕

集效果较差; 而 1% 的冰醋酸水溶液则对苯酚、间, 对-甲酚、邻-甲酚的捕集效果较好, 对对-苯二酚、间-苯二酚、邻-苯二酚的捕集较差, 且串联 1 支吸收瓶便可将苯酚、间, 对-甲酚、邻-甲酚这三种物质基本捕集完全。据文献报道, 卷烟烟气有气相物和粒相物之分, 剑桥滤片仅对粒相物具有较好的捕集效果<sup>[15]</sup>, 而吸收液则对气相物中的挥发酚具

有较好的捕集<sup>[16]</sup>。可见,热重逸出气体也有气相物和粒相物之分,对-苯二酚、间-苯二酚这两种物质主要存在于粒相物中,而苯酚、间、对-甲酚、邻-甲酚这四种物质主要存在于气相物中,其中邻-苯二酚较特殊,大部分处于粒相物中,也有小部分处于气相物中。该实验中设计的剑桥滤片和吸收瓶结合使用具有一定的必要性。两种方式对不同的挥发酚物质有选择性地进行了捕集,提高了捕集效率。

### 2.5 联用系统的评估

设计和建立热重(TG/DTA)-吸收瓶捕集-高效液相色谱(HPLC)联用装置的目的在于,获取样品在程序升温下逸出气体中挥发酚类物质的定量结果,因此收集到的挥发酚物质的定量结果是评价该联用装置可靠性的关键因素。

采用联用装置将烟丝样品进行5次平行实验,根据测得的各种酚类物质生成量分别计算相应的相对标准偏差(RSD),结果如表1所示。由表可知,5次所得各种酚类物质生成量的RSD值

均小于10%,表明该方法具有较好的重现性。

## 3 结 论

设计和建立了热重-剑桥滤片-吸收瓶-高效液相色谱联用装置,采用该装置研究了烟丝主失重区间内逸出气体中七种挥发酚物质的生成情况。结果表明,热重逸出气体中的对-苯二酚、间-苯二酚、邻-苯二酚主要存在于粒相物中,而苯酚、间、对-甲酚、邻-甲酚主要存在于气相物中;苯酚的生成量明显高于其他几种挥发酚物质,对-苯二酚略低于苯酚,这两种酚的生成量之和占七种挥发酚物质总量的66.4%;间-苯二酚的生成量最低,仅占七种挥发酚物质总量的0.8%;同样条件下对烟丝进行5次平行实验所得各挥发酚物质生成量的相对标准偏差均在10%以内,说明该方法能够较为可靠地测定热重逸出气体中挥发酚物质的含量,为降低卷烟烟气中挥发酚物质的生成的研究提供了方法。

### 参考文献:

- [1]朱小茜,徐晓燕,黄义德,等.多酚类物质对烟草品质的影响[J].安徽农业科学,2005,33(8):1910-1911.
- [2]徐晓燕,孙五三,王能如.烟草多酚类化合物的合成与烟叶品质的关系[J].中国烟草科学,2003(1):3-5.
- [3]吴帽英,王宝华.烟草化学[M].北京:中国农业出版社,1997:42-43.
- [4]胡群.卷烟辅料研究[M].昆明:云南科技出版社,2001.
- [5]Dietrich I, Hoffmann J, Hoffmann J. The less harmful cigarette: A controversial issue. A tribute to Ernst L Wynder[J]. *Chem Res Toxicol*, 2001, 14(7): 761-791.
- [6]陈章玉,张承明,徐若飞,等.快速高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的酚[J].色谱,2006,24(2):209.
- [7]刘芳,杨柳,倪朝敏,等.超声萃取-快速HPLC法测定卷烟主流烟气中的苯酚、甲酚和苯二酚[J].烟草科技,2007,10:31-35.
- [8]Thomas E McGrath, Geddfrey Chan W, Mohanad R Hajaligol. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2003, 66: 51-70.
- [9]Baker R R, Bishop L J. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2004, 71: 223-311.
- [10]Torikai K, Yoshida S, Takahashi H. Effects of temperature, atmosphere and PH on the generation of smoke compounds during tobacco pyrolysis[J]. *Food Chem Toxicol*, 2004, 42: 1409-1417.
- [11]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,2002:155-175.
- [12]Paulik F, Paulik J, Arnold M. Examination of phase equilibrium of the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  system with quasi-isothermal-quasi-isobaric thermogravimetry and DTA[J]. *J Therm Anal*, 1983, 27(2): 416-426.
- [13]Su-Fang Wang, Bai-Zhan Liu, Kai-Jian Sun, et al. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis of phenylalanine[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1025: 255-261.
- [14]YC/T 255-2008. 卷烟主流烟气中主要酚类化合物的测定 高效液相色谱[S].
- [15]Schmeltz I, Scholotzhauer W S. Benzo[a]pyrene, phenols and other products from pyrolysis of the cigarette additive (d,l)-menthol[J]. *Nature*, 1968, 219(5152): 370.
- [16]谢复伟,赵明月,王昇,等.卷烟主流、侧流烟气中酚类化合物的高效液相色谱测定[J].烟草科技,2004(5):6-10.

(责任编辑 李 方)