



引用格式:李文伟,赵海娟,李青青,等. 基于 Impinger 5 box 捕集方式的主流烟气 pH 值测定方法[J]. 轻工学报,2016,31(1):40-45.

中图分类号:TS45 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.1.008

文章编号:2096-1553(2016)01-0040-06

基于 Impinger 5 box 捕集方式的主流烟气 pH 值测定方法

Determination of mainstream cigarette smoke pH value based on Impinger 5 box trapping method

李文伟¹,赵海娟¹,李青青²,杨靖²,王建民²,程传玲²

LI Wen-wei¹, ZHAO Hai-juan¹, LI Qing-qing², YANG Jing², WANG Jian-min², CHENG Chuan-ling²

1. 河南中烟工业有限责任公司 安阳卷烟厂,河南 安阳 455004;

2. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院,河南 郑州 450001

1. Anyang Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Anyang 455004, China;

2. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

卷烟主流烟气; pH 值测定; Impinger 5 box 捕集方式

Key words:

mainstream cigarette smoke; pH value determination; Impinger 5 box trapping method

摘要:为提高卷烟主流烟气 pH 值的测定精密度,提出了一种基于 Impinger 5 box 捕集方式同时收集烟气粒相物和气相物的主流烟气 pH 值测定方法,并对测定条件进行了优化. 最优测定条件为抽吸烟支数 10 支,萃取剂体积 90 mL,振荡时间 30 min. 在该条件下对 5 种不同牌号卷烟样品进行验证试验,结果表明, RSD 在 0.302% ~ 0.562% 之间,主流烟气 pH 值的平均差值 ≥ 0.030 的样品之间表现出了显著差异性. 该方法可在不改变吸烟机抽吸参数的情况下进行卷烟抽吸和烟气捕集,测定方法简单、方便,测定结果精密度较高,重复性较好.

收稿日期:2015-08-21

基金项目:河南中烟工业有限责任公司科技计划项目(HNZY052014005)

作者简介:李文伟(1970—),男,河南省安阳市人,安阳卷烟厂高级工程师,主要研究方向为卷烟工艺.

通信作者:王建民(1963—),男,河南省安阳市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为卷烟工艺.

Abstract: In order to improve the measurement results precision of cigarette mainstream smoke pH, a method which based on Impinger 5 box trapping method of the pH value of particulate matter and vapor phase matter of cigarette mainstream smoke was established, and the measurement conditions were optimized. The best measurement conditions were: the cigarette number was 10, extraction solvent volume was 90 mL and the shaking extraction time was 30 min. Under the condition, the pH value of 5 different kinds verification of cigarette samples was tested with the method and the result indicated that the *RSD* of the method was 0.302% ~ 0.562%, the average difference of the mainstream smoke pH value which was greater than or equal to 0.030 showed a significant difference. This method could be used without changing the smoking machine pumping parameters and it was simple, convenient and the determination results had high precision and better repeatability.

0 引言

卷烟主流烟气 pH 值与卷烟感官品质之间存在密切关系,研究两者间的关系对卷烟产品设计及产品质量的稳定性评价均有指导意义,但要求测定方法具有足够的准确度和灵敏度,能有效区分不同品牌、批次卷烟主流烟气 pH 值的差异性。20 世纪中后期国外围绕卷烟主流烟气 pH 值的测定进行了较多研究^[1],并形成了两类方法:一类是直接将烟气导向 pH 电极表面,以测定每口烟气的 pH 值;另一类是将烟气导入某种溶液中进行吸收,然后测定吸收液的 pH 值。进入 21 世纪后国内才出现了相关研究报道^[2-7]。龙君等^[8]提出了一种测定每一口主流烟气 pH 值的新方法,类似国外的第一类研究。顾永波等^[9]用冷阱捕集方式对卷烟主流烟气通过 3 种吸收液进行捕集,然后测定吸收液的 pH 值,并比较了不同吸收液对测定结果的影响,类似国外的第二类研究;谢玉龙等^[10]研究了不同植物多糖对卷烟主流烟气 pH 值的影响,但主流烟气 pH 值是利用 T. BRAUMANN 等^[11]的经验关系式、由主流烟气粒相物 pH 值测定结果转化得到的。除此之外,国内关于烟气 pH 值的研究主要集中于主流烟气粒相物 pH 值方面。可见,国内关于卷烟主流烟气 pH 值的研究不仅起步晚,而且不够普及和深入。另外,如文献^[1]所述,第二类测定主流烟气 pH 值的

方法仍然存在一些问题,例如,由于烟气粒相和气相成分均直接进入吸收液,因此存在烟气能否被充分吸收和需要改变吸烟机抽吸条件等问题。鉴于此,本文拟提出一种基于 Impinger 5 box 捕集方式的主流烟气 pH 值测定方法,对抽吸烟支数、萃取液体积和振荡时间等进行优化,以期提高测定结果的精密度。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

材料:“红旗渠”(硬金红)卷烟,河南中烟工业责任有限公司产;5 种不同牌号国产卷烟; $\varphi 44$ mm 剑桥滤片,德国 Borgwaldt KC 公司产;pH 标准缓冲剂为 0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾水溶液(pH = 4.00),0.025 mol/L 磷酸二氢钾和磷酸氢二钠混合溶液(pH = 6.86),上海雷磁创益仪器仪表有限公司产;异丙醇(AR),天津市凯通化学试剂有限公司产。

仪器:RM20H 转盘式吸烟机,德国 Borgwaldt KC 公司产;KBF240 恒温恒湿箱,德国 Binder 公司产;THZ - C 型恒温回旋振荡器,江苏太仓市华美生化仪器厂产;PHS - 3C 型精密 pH 计,上海雷磁仪器厂产。

1.2 方法

1.2.1 样品准备 样品在温度(22 ± 1) °C,相对湿度(60 ± 3)% 的环境下平衡 48 h,剑桥滤片也在相同环境中平衡 12 h 以上^[12]。该试验测

试样品的挑选和抽吸环境条件按国际标准规定进行^[13]。

1.2.2 主流烟气 pH 值测定方法 选择 RM20H 转盘式吸烟机 Impinger 5 box 的捕集方式,按标准抽吸条件^[14]抽吸卷烟样品,采用剑桥滤片捕集颗粒物,用装有浓度为 50% 异丙醇溶液的吸收瓶收集通过剑桥滤片的气相物。抽吸完毕后空吸 5 口。取出滤片放入 150 mL 锥形瓶中,用脱脂棉擦净烟支夹持器,并放入锥形瓶中;取下吸收瓶将吸收液合并到 150 mL 锥形瓶中。恒温振荡后静置 10 min,用 pH 计测定萃取液的 pH 值。

1.2.3 优化试验方法

1.2.3.1 单因素试验 分别选择抽吸烟支数、萃取液(异丙醇)体积和振荡时间为试验因素,每个因素选取 4 个水平,以重复试验结果的平均值和相对标准偏差(*RSD*)为指标,研究各因素对主流烟气 pH 值测定结果和精密度的影响。

1.2.3.2 正交试验 在单因素试验结果基础上,选用 $L_9(4^3)$ 正交表进行三因素三水平正交试验,分别选择 *RSD* 和绝对误差为试验指标,进一步优化试验条件。

其中绝对误差是指测定结果与真实值之差的绝对值。由于无法测到样品主流烟气 pH 值的真实值,利用单因素试验中 48 个试验数据的平均值(5.996)作为真实值的估计值。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果及分析

2.1.1 抽吸烟支数对主流烟气 pH 值测定结果的影响 根据参考文献[15]的测定条件,保持异丙醇体积(90 mL)和振荡时间(30 min)不变,考察不同抽吸烟支数对主流烟气 pH 值测定结果的影响,结果见表 1。由表 1 可知,抽吸烟支数对平均值有极显著影响,抽吸烟支数为

5 支时平均值最高,抽吸烟支数为 10 支、15 支和 20 支时的平均值差异不显著。不同抽吸烟支数时测定结果的 *RSD* 在 0.285% ~ 0.351% 之间波动,且无明显规律性。

综上所述,选择抽吸烟支数 10 支、15 支、20 支这 3 个水平进行正交试验,进一步优化试验条件。

表 1 不同抽吸烟支数对主流烟气 pH 值的影响

Table 1 Effect of different numbers of cigarettes on the pH value of mainstream smoke

烟支数 /支	主流烟气 pH 值				平均值	<i>RSD</i> /%
	1	2	3	4		
5	6.03	6.06	6.02	6.02	(6.033 ± 0.030) ^A	0.315
10	6.00	5.98	5.97	5.95	(5.975 ± 0.033) ^B	0.351
15	5.98	5.95	5.99	5.98	(5.975 ± 0.028) ^B	0.285
20	5.99	6.01	5.96	5.98	(5.985 ± 0.033) ^B	0.351

注:表格中 1,2,3,4 表示平行测定 4 次试验结果,下同;不同大写英文字母表示在 $P < 0.01$ 水平上差异显著,下同。

2.1.2 异丙醇体积对主流烟气 pH 值测定结果的影响 根据参考文献[15]的测定条件,保持抽吸烟支数(10 支)和振荡时间(30 min)不变,考察不同异丙醇体积对主流烟气 pH 值测定结果的影响,结果见表 2。由表 2 可知,异丙醇体积为 90 mL 和 100 mL 间的差异显著,随着异丙醇体积增大,测定结果的 *RSD* 在 0.351% ~ 0.483% 之间变化,总体呈升高趋势。

综上所述,选择 80 mL,90 mL,100 mL 这 3 个水平进行正交试验,进一步优化试验条件。

表 2 异丙醇体积对主流烟气 pH 值的影响

Table 2 Effect of isopropanol volume on the pH value of mainstream smoke

异丙醇体 积/mL	主流烟气 pH 值				平均值	<i>RSD</i> /%
	1	2	3	4		
80	5.96	5.99	5.98	6.01	(5.985 ± 0.033) ^{ab}	0.351
90	6.00	5.98	5.97	5.95	(5.975 ± 0.033) ^b	0.351
100	5.99	6.04	6.01	6.03	(6.018 ± 0.035) ^a	0.366
110	6.02	5.96	6.02	5.99	(5.998 ± 0.046) ^{ab}	0.483

注:不同小写英文字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著,下同。

2.1.3 振荡时间对主流烟气 pH 值测定结果的影响

根据参考文献[15]的测定条件,保持抽吸烟支数(10支)和异丙醇体积(90 mL)不变,考察不同振荡时间对主流烟气 pH 值测定结果的影响,结果见表3。由表3可知,振荡时间为20 min与30 min间的差异显著(故下一步试验应加入两者的中间值25 min)。随振荡时间延长测定结果的RSD在0.166%~0.484%之间变化,总体也呈先降低后升高趋势。

表3 不同振荡时间对主流烟气 pH 值的影响

Table 3 Effect of different oscillation time on the pH value of mainstream smoke

振荡时间/min	主流烟气 pH 值				平均值	RSD/%
	1	2	3	4		
15	6.01	6.03	6.03	5.98	(6.013 ± 0.038) ^a	0.399
20	6.03	6.02	6.03	6.01	(6.023 ± 0.015) ^a	0.166
30	6.00	5.98	5.97	5.96	(5.978 ± 0.027) ^b	0.284
40	6.00	6.03	5.96	5.99	(5.995 ± 0.046) ^{ab}	0.484

综上所述,选择20 min,25 min,30 min这三个水平进行正交试验,进一步优化试验条件。

2.2 正交试验结果及分析

2.2.1 试验因素对 RSD 的影响

设正交试验因素为抽吸烟支数 A /支,异丙醇体积 B /mL,振荡时间 C /min,空列 D 。正交试验结果及对 RSD 进行极差和方差分析,结果见表4。由表4可知,3个因素对 RSD 的影响均不显著(见表中 P 值);按极差大小排序为 $C > A > B$,即振荡时间对 RSD 的影响最大。各因素的优水平组合为 $A_1B_2C_3$,即当抽吸烟支数取10支、异丙醇体积取90 mL,振荡时间取30 min时的 RSD 最小。

2.2.2 试验因素对绝对误差的影响

根据表4试验结果计算绝对误差的估计值,结果见表5。由表5可知,3个因素对绝对误差的影响均不显著(见表中 P 值);按极差大小排序为 $B > C = A$,即异丙醇体积对绝对误差的影响最大。各因素的优水平组合为 $A_3B_2C_1$,即当抽吸烟支数取20支,异丙醇体积取90 mL,振荡时间取20 min时的绝对误差最小。

2.2.3 最优试验条件确定

由于按照 RSD 的

表4 正交试验结果和 RSD 的极差分析及方差分析结果

Table 4 Results of orthogonal test and analysis results of RSD range and variance

试验号	A /支	B /mL	C /min	D	主流烟气 pH 值				RSD/%
					1	2	3	4	
1	1(10)	1(80)	1(20)	1	5.96	5.94	5.92	5.98	0.434
2	1(10)	2(90)	2(25)	2	5.91	5.94	5.93	5.88	0.447
3	1(10)	3(100)	3(30)	3	5.92	5.91	5.91	5.93	0.162
4	2(15)	1(80)	3(30)	2	5.89	5.86	5.88	5.83	0.451
5	2(15)	2(90)	1(20)	3	5.96	5.98	5.94	5.95	0.287
6	2(15)	3(100)	2(25)	1	5.99	6.00	6.03	5.99	0.315
7	3(20)	1(80)	2(25)	3	5.93	5.92	5.95	5.97	0.373
8	3(20)	2(90)	3(30)	1	5.97	6.00	6.01	6.01	0.316
9	3(20)	3(100)	1(20)	2	5.93	5.91	5.96	5.99	0.588
K_{1j}	1.043	1.258	1.309						
K_{2j}	1.053	1.050	1.136						
K_{3j}	1.277	1.066	0.928						
优水平	A_1	B_2	C_3						
R_j	0.078	0.070	0.127						
P 值	0.866	0.853	0.757						
主次顺序	$C > A > B$								

要求与按照绝对误差最小的要求与分别得到的因素水平组合不完全一致,主要表现在抽吸烟支数和振荡时间两个因素上,因此需要通过综合平衡确定最优条件. 振荡时间对两项指标的影响均不显著,但极差分析结果表明振荡时间是影响 RSD 的首要因素,需重点考虑,应取 C_3 为优水平. 抽吸烟支数对两项指标的影响均不显著,且均为相对次要因素,同时考虑检测工作量和样品消耗等因素,选择 A_1 为优水平.

综上所述,将 $A_1B_2C_3$ 组合作为卷烟主流烟气 pH 值测定的最优条件,该条件与按照 RSD 最小所优化得到的条件一致.

2.3 验证试验

按照上述条件分别对黄鹤楼、双喜、云烟、

红塔山、利群 5 个品牌卷烟样品的主流烟气 pH 值进行了 6 次重复测定,结果见表 6. 由表 6 可知: 1) 主流烟气 pH 值的 RSD 在 0.302% ~ 0.562% 范围内变化,除红塔山外其余 4 个样品的 RSD 均小于 0.5%. 2) 5 个样品的平均 pH 值在 5.96 ~ 6.05 之间变化,虽然极差只有 0.09 (6.05 - 5.96 = 0.09),但方差分析及 LSD 多重比较结果表明,5 个样品的 pH 值存在显著差异,表现为红塔山 > 云烟 > (双喜、黄鹤楼、利群) 的规律性. 在极差较小的情况下样品间仍能表现出显著差异性,这说明该方法的精密度较高,能够较好地地区分不同卷烟样品主流烟气 pH 值的差异性. 3) LSD 多重比较结果表明,红

表 5 正交试验结果和绝对误差的方差分析及极差分析结果

Table 5 Results of orthogonal test and absolute error of range and variance

试验号	A/支	B/mL	C/min	D	绝对误差				平均值
					1	2	3	4	
1	1(10)	1(80)	1(20)	1	0.036	0.056	0.076	0.016	0.046
2	1(10)	2(90)	2(25)	2	0.086	0.056	0.066	0.116	0.081
3	1(10)	3(100)	3(30)	3	0.076	0.086	0.086	0.066	0.078
4	2(15)	1(80)	3(30)	2	0.106	0.136	0.116	0.166	0.131
5	2(15)	2(90)	1(20)	3	0.036	0.016	0.056	0.046	0.038
6	2(15)	3(100)	2(25)	1	0.006	0.004	0.034	0.006	0.012
7	3(20)	1(80)	2(25)	3	0.066	0.076	0.046	0.026	0.054
8	3(20)	2(90)	3(30)	1	0.026	0.004	0.014	0.014	0.014
9	3(20)	3(100)	1(20)	2	0.066	0.086	0.036	0.006	0.048
K_{1j}	0.206	0.230	0.133						
K_{2j}	0.182	0.134	0.147						
K_{3j}	0.117	0.139	0.224						
优水平	A_3	B_2	C_1						
R_j	0.030	0.032	0.030						
P 值	0.125	0.061	0.098						
主次顺序	$B > C = A$								

表 6 不同牌号卷烟主流烟气的 pH 值

Table 6 Mainstream smoke pH value of different brands of cigarette

样品	主流烟气 pH 值						均值	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
红塔山	5.98	6.07	6.06	6.07	6.06	6.05	(6.05 ± 0.035) ^{Aa}	0.562
双喜	5.98	5.96	6.01	5.97	5.93	5.99	(5.97 ± 0.029) ^{Bc}	0.452
云烟	6.00	6.01	6.03	6.02	5.97	5.99	(6.00 ± 0.023) ^{Bb}	0.366
利群	5.95	5.98	5.94	5.98	5.95	5.99	(5.96 ± 0.022) ^{Bc}	0.352
黄鹤楼	5.94	5.98	5.96	5.99	5.96	5.97	(5.97 ± 0.018) ^{Bc}	0.302

塔山与其余 4 个样品间达到极显著差异,平均差值 ≥ 0.045 ,双喜与云烟、云烟与利群和黄鹤楼间达到显著差异,平均差值 ≥ 0.030 ,这在一定程度上表征了方法的精密度,即主流烟气 pH 值的平均差值达到 0.030 ~ 0.045 以上的样品能够有效地被区分。

3 结论

本文提出了一种基于 Impinger 5 box 捕集方式同时收集烟气粒相物和气相物的主流烟气 pH 值测定方法,并对测定条件进行了优化,得到如下结论。

1) 单因素试验结果表明,抽吸烟支数、萃取液(异丙醇)体积和振荡时间对主流烟气 pH 值测定结果均有极显著或显著影响;随着萃取液体积增大, *RSD* 升高,随振荡时间延长, *RSD* 先降低后升高。上述结果说明 3 个因素对测定方法的精确度和精密度均有影响。

2) 分别以 *RSD* 和绝对误差为指标,运用正交试验方法对试验条件进行优化,结果表明当抽吸烟支数为 10 支,异丙醇体积为 90 mL,振荡萃取时间为 30 min 时,测定结果的精密度较高。

3) 利用 5 个卷烟样品进行验证试验,结果表明,该方法的 *RSD* 在 0.302% ~ 0.562% 之间,且主流烟气 pH 值平均差值 ≥ 0.030 的样品之间的差异性达到了显著水平,说明该方法具有较高的精密度,可用于分析、比较不同卷烟样品的主流烟气 pH 值。

该方法可在不改变吸烟机抽吸参数的情况下进行卷烟抽吸和烟气捕集,测定方法简单、方便,测定结果精密度较高,重复性较好。

参考文献:

[1] 卢斌斌,刘惠民,谢剑平. 卷烟烟气 pH 值的测定及其

与烟碱存在状态的关系综述[J]. 烟草科技,2002(5):19.

- [2] 陈建潭,李世杰,王明锋,等. 卷烟烟气粒相物的 pH 值、游离烟碱含量与卷烟劲头的关系[J]. 烟草科技,2000(6):20.
- [3] 卢斌斌,谢剑平,刘惠民. 卷烟烟气 pH 与烟气总粒相物中游离烟碱的关系[J]. 中国烟草学报,2005,11(6):7.
- [4] 程传玲,张勇,师东方. 吸烟条件对卷烟主流烟气粒相物 pH 值的影响[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2008,23(4):70.
- [5] 李孟华,卢丽娟,徐玉琼,等. 卷烟主流烟气 pH 值的测定研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(29):13991.
- [6] 金永灿,贺兵,缪思铭,等. 卷烟烟气粒相物 pH 值的测定方法研究[J]. 烟草科学研究,2006(3):110.
- [7] 彭斌,金征宇,翁昔阳,等. 碳酸钾对卷烟主流烟气焦油、烟碱、游离烟碱、pH 值及劲头的影响[J]. 烟草科技,2007(7):8.
- [8] 龙君,杨钦兰,雷德安,等. 卷烟主流烟气 pH 值测定方法的研究[J]. 化学研究与应用,2014,26(4):586.
- [9] 顾永波,肖作,刘强,等. 卷烟主流烟气 pH 值的测定及其与感官评吸的相关性研究[J]. 食品工业,2011(2):97.
- [10] 谢玉龙,朱先约,翟玉俊,等. 6 种西北地区植物多糖对卷烟主流烟气水分含量及 pH 的影响[J]. 食品工业科技,2012(22):189.
- [11] BRANMANN T, ELMENHORTS M. The pH of mainstream smoke[C]//TCRC. Richmond Virginia:TCRC,1989.
- [12] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境:GB/T 16447—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [13] 中国国家标准化管理委员会. 常规分析用吸烟机 定义和标准条件:GB/T 16450—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟 用常规分析用吸烟机测定 总粒相物和焦油:GB/T 19609—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [15] 牟定荣,林文强,程传玲,等. 卷烟主流烟气粒相物和气相物 pH 值的测定[J]. 烟草科技,2009(11):40.