

烟用三乙酸甘油酯含量测定标准方法的改进

林伟伟

龙岩市德汇添加剂发展有限公司 福建省龙岩市 364000

摘要: 为提高烟草中甘油三乙酸甘油酯含量检测结果的稳定性, 改进了YC144-2008气相色谱(GC)测量甘油三乙酸甘油酯含量的标准。在这些因素的影响下, 建立了测定三乙酸甘油酯的新GC方法含量, 并用该方法测定了国内外61个卷烟三乙酸甘油酯样品的纯度。结果表明: ①优化后的实验条件如下: 取10 μ L三乙酸甘油酯样品置于2mL色谱瓶中, 加入1mL丙酮, 混合均匀后进行GC检测, 峰面积归一化法定量。②方法的相对标准偏差(RSD)小于0.009%, 且在48h内测定结果无明显变化。③所有被测样品的甘油三乙酸酯含量均大于等于99.0%, 55个样品的含量大于等于99.5%。该方法操作简便, 有机溶剂消耗少, 结果稳定, 适用于烟草三醋精含量的测定。

关键词: 烟用三乙酸甘油酯; 含量; 气相色谱法

引言:

三乙酸甘油酯是醋酸纤维滤棒常用的增塑剂。为达到足够的硬度, 三乙酸甘油酯的目标剂量为滤棒总质量的6%至10%。三乙酸甘油酯及其所含杂质对卷烟的感官品质也有显著影响。所用的三乙酸甘油酯纯度越高, 它所含的杂质就越少, 对吸烟的不利影响就越小。因此, 确定三乙酸甘油酯的纯度(含量)对于卷烟质量控制非常重要。目前, 测定三乙酸甘油酯含量的方法主要有皂化法、气相色谱法和气相色谱-质谱法。由于皂化法操作繁琐且无法区分单乙酸甘油酯和二乙酸甘油酯等酯化合物, 因此三乙酸甘油酯的含量以酯的总量来评价, 因而测定结果偏高。YC 144—2008方法中采用无水乙醇稀释样品, 以气相色谱法测定, 面积归一化法定量, 操作简单, 但有机溶剂消耗较大, 乙醇与三乙酸甘油酯会发生酯交换反应, 导致测定结果不稳定。为此, 对YC144—2008标准方法进行了改进, 旨在建立一种操作简单、测定结果准确的烟用三乙酸甘油酯含量测定方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

61个烟用三乙酸甘油酯样品。其中, 国产样品60个, 来自28个国内三乙酸甘油酯生产企业, 进口样品1个。

无水乙醇、异丙醇(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 丙酮(HPLC级, 美国JT Baker公司)。

Agilent 6890N气相色谱仪[配备火焰离子化检测器

(FID), 美国Agilent公司]; Eppendorf Research单道可调量程移液器(量程分别为0.5~10和100~1000 μ L, 配0.1~10和50~1000 μ L吸头, 德国Eppendorf公司)。

1.2 样品处理与GC分析

移取10 μ L三乙酸甘油酯样品于2 mL色谱瓶中, 加入1 mL丙酮, 混合均匀后进行GC分析, 检测条件同标准YC 144—2008。

2 结果与讨论

2.1 直接进样对样品检测结果的影响

对化学品纯度即主含量进行检验时, 一般采用有机溶剂稀释后, 进样检测, 面积归一化法计算; 对于液态纯品, 也存在直接进样分析的情况。在本实验中, 我们研究了烟草甘油三乙酸酯的直接进样和分析, 这是一种将1 mL甘油三乙酸酯移液到2 mL色谱瓶中并用气相色谱仪检测的方法。实验表明, 三乙酸甘油酯样品直接进样分析的好处是: ①无需任何前处理, 操作简单; ②不使用溶剂稀释, 不会引入来自溶剂的干扰。但实验也发现, 直接进样分析会对结果产生以下影响: ①色谱图上色谱峰较多, 出现超过60个色谱峰, 且主要色谱峰的峰型较差, 这主要是因为样品浓度太大, 造成色谱柱过载, 在这种情况下, 定量结果不准确; ②由于甘油三乙酸酯的粘度较高, 容易停留在注射针的推杆与针头内壁之间的间隙中, 造成样品之间的相互污染。

2.2 稀释溶剂对样品检测结果的影响

2.2.1 稀释溶剂对色谱图的影响

根据二乙酸甘油酯及其主要杂质的溶解度, 选择二乙酸甘油酯和单丙酸、二乙酸甘油酯和单乙酸甘油酯、无水乙醇、异丙醇和丙酮作为稀释溶剂, 并考虑各种稀

作者简介: 林伟伟, 1980年6月, 男, 汉, 福建省龙岩市人, 本科学历, 人力资源管理师(职称), 研究方向: 环保增塑剂。

释溶剂对测量结果的影响。即参照标准YC 144—2008, 分别以无水乙醇、异丙醇和丙酮将三乙酸甘油酯样品稀释100倍后, 进行GC检测。结果发现: ①在3种溶剂的纯溶剂色谱图中, 3 min后无色谱峰出现, 在三乙酸甘油酯样品色谱图中, 直接进样前4分钟未出现色谱峰。这表明三种溶剂均不含干扰甘油三乙酸酯测量的杂质。②用无水乙醇稀释三乙酸甘油酯后的进样色谱图, 色谱峰个数较少, 4 min后只有4个色谱峰, 且峰面积相对于直接进样时明显减少, 这主要是由于稀释作用引起的; 但在乙醇溶剂峰附近出现1个较强色谱峰, 该峰被证实为乙酸乙酯, 换言之, 推测乙酸乙酯不存在于乙醇溶剂中, 直接进样三乙酸甘油酯样品时不存在, 存在于三乙酸甘油酯的乙醇稀释系统中, 由三乙酸甘油酯和乙醇作用产生。乙醇与甘油三乙酸酯发生酯交换反应生成乙酸乙酯。③异丙醇和丙酮溶剂空白色谱图, 甘油三乙酸甘油酯样品直接进样分析色谱图, 样品用异丙醇和丙酮稀释后的色谱图未检测到含有干扰三乙酸甘油酯纯度测量的组分的异丙醇和丙酮溶剂, 也未检测到新的色谱峰。这表明在这些实验条件下异丙醇和丙酮不与甘油三乙酸酯反应。

2.2.2 稀释溶剂对三乙酸甘油酯含量的影响

例如, 实验表明各种稀释溶剂也会影响甘油三乙酸酯含量的测量。当使用丙酮和异丙醇作为稀释溶剂时, 结果一致, 样品稳定, 48小时内变化不大。另一方面, 当乙醇用作稀释溶剂时, 有三个样品(3#、7#、10#)与用丙酮和异丙醇作为稀释剂得到的结果非常一致, 结果稳定。随着不稳定性及储存期的延长, 甘油三乙酸酯的含量都有不同程度的下降。

综上, 乙醇会与三乙酸甘油酯发生酯交换反应, 但在不同样品体系中的反应速率不同。理论上, 酯交换反应的程度与体系的酸(碱)度有关。因此, 实验测定了该10个样品的酸度, 发现3#、7#和10#这3个样品的酸度值较高, 均大于0.025%, 超过了YC 144—2008标准中对酸度0.010%的限量要求, 而其他7个样品的酸度值均小于0.008%。实验数据验证了理论推断, 即样品的酸(碱)度不同, 其与乙醇的反应程度不同, 导致含量测定结果偏低的程度也不同; 若体系的酸度较高, 该反应也可能被抑制, 使乙醇稀释体系结果与丙酮和异丙醇稀释体系结果相同。因此, 不宜采用无水乙醇来稀释三乙酸甘油酯样品, 三乙酸甘油酯样品可以用异丙醇和丙酮稀释。然而, 异丙醇也可能与甘油三乙酸酯反应。实验表明, 在三乙酸甘油酯异丙醇稀释系统中加入高浓度的氢氧化钠溶液可以催化异丙醇和三乙酸。由于甘油酯的

反应, 异丙醇稀释溶剂的碱度不足以催化反应, 但还应密切注意可能发生的碱性污染、异丙醇和甘油三乙酸酯的反应。三乙酸甘油酯中的丙酮溶液是稳定的, 因此选择丙酮作为三乙酸甘油酯含量测量系统的稀释溶剂。

2.3 稀释倍数对样品检测结果的影响

实验考察了以丙酮对样品作不同稀释倍数稀释时的情况, 结果发现: ①稀释倍数为5倍时, 色谱峰前伸, 峰型较差, 稀释倍数大于50倍时, 色谱峰型较好, 即随着稀释倍数的增大, 三乙酸甘油酯浓度降低, 峰面积逐渐减小, 峰型逐渐变得对称, 适合于定量; ②随着稀释倍数的增大, 色谱图上色谱峰个数逐渐减少, 数据见表2。由表2可知, 从稀释倍数5增大到稀释倍数100时, 4min后色谱峰个数从45个逐渐减少到4个, 仅保留三乙酸甘油酯和主要杂质二乙酸甘油酯、单乙酸甘油酯和单丙酸二乙酸甘油酯的色谱峰, 这是由于稀释倍数增大时, 三乙酸甘油酯和杂质的浓度变低, 导致一些杂质成分在色谱上不能出峰; ③随着稀释倍数的增大, 三乙酸甘油酯含量逐渐增加, 数据见表2, 这是由于稀释倍数增大, 色谱峰个数减少, 在面积归一化法的计算方式下, 导致三乙酸甘油酯含量相对增加, 但表显示这种变化幅度较小, 只体现在小数点后第2位, 而YC 144—2008标准中要求酯含量测定结果保留到小数点后1位, 且两次测定结果的极差小于0.2%。综上, 在面积归一法定量方式下, 稀释倍数对主成分三乙酸甘油酯含量的测定结果几乎没有影响, 但考虑到色谱峰型和样品主要杂质的影响, 选择稀释倍数为100倍。

2.4 取样量对样品检测结果的影响

实验考察了在稀释倍数保持在100倍时取样量对含量结果的影响, 结果显示, 当取样量分别为0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5和1.0 mL时, 三乙酸甘油酯含量分别为99.39%, 99.39%, 99.38%, 99.38%, 99.39%, 99.38%和99.39%, 即随着取样量的不同, 三乙酸甘油酯含量结果无显著差异, 数据的极差为0.01%, 远低于YC 144—2008标准中两次测定结果极差小于0.2%的规定。因此, 本方法将YC 144—2008标准中三乙酸甘油酯含量测定的试样制备方法改进为“移取10 μ L三乙酸甘油酯样品于2 mL色谱瓶中, 加入1 mL丙酮, 混合均匀后气相色谱法测定”, 该操作具有以下优势: ①取样量即移取体积为10 μ L, 是原方法0.5 mL用量的0.02倍, 以移液器移取, 方便易行; ②所用容器是气相色谱仪配套使用的2 mL色谱瓶, 比原方法减少了容量瓶的使用, 节省耗材成本; ③稀释溶剂用量为1 mL, 是原方法50 mL的0.02倍, 节

省了试剂成本；④本方法稀释溶剂一次性加入，体积不再常数，此时的稀释度约为101倍，与原方法100倍相差1%。所得色谱图中色谱峰的数量、面积和来源方法没有显著差异，定量结果没有显著差异。

2.5 方法的重复性

为了测量该方法的重现性，选择了三个具有不同三乙酸甘油酯含量水平的样品，每个样品平行测量6次。测量结果如表3所示。表3显示测得的相对标准偏差(RSD)小于0.009%，测得范围小于0.02%，满足YC 144—2008的要求，表明它可以满足测量要求。

2.6 实际样品测定结果

采用本方法对61个烟用三乙酸甘油酯样品进行了检测，结果显示，所有样品的结果均 $\geq 99.0\%$ 。其中，仅1个样品的检测结果为99.0%，处于三乙酸甘油酯含量指数定义的临界点。3个样品的检测结果为99.3%，2个样品的检测结果为99.4%，其他55个样品的含量结果 $\geq 99.5\%$ 。

3 结论

对YC 144—2008标准方法的稀释溶剂、样品移液量和容器等因素进行了研究和优化，以建立一种新的气相色谱法测量三乙酸甘油酯含量。该方法操作简便，有机溶剂消耗少，结果稳定可靠，可替代YC 144—2008烟草中三乙酸甘油酯含量测定方法。

参考文献：

[1]周永芳，陈平，蒋平平，刘涛，高魏.烟用三乙酸甘油酯生产技术进展和标准解读[J].塑料助剂，2018

(05)：1-9.

[2]余洋.烟用三乙酸甘油酯纯化工艺的改进[D].云南大学，2016.

[3]张广鹏.烟用三乙酸甘油酯测定的不确定度[J].农业与技术，2018，38(06)：37.

[4]许蔼飞，章平泉，范忠，黄世杰，陈志燕，周芸，唐桂芳，朱静，李小兰，许春平.用气相色谱法同时测定薄荷型卷烟滤嘴中的薄荷醇、三乙酸甘油酯和烟碱含量[J].轻工学报，2018，33(05)：53-59.

[5]段海波，马晓年，李超，范多青，李利君.气相色谱法测定三乙酸甘油酯纯度[J].山东化工，2014，43(01)：64-66.

[6]梅丹丹，欧舟.烟用三乙酸甘油酯含量检测比对实验研究[J].科技风，2014(14)：36+39.

[7]曹明，雷洪，李涛洪，郭东亮，梁坚坤，杜官本.三乙酸甘油酯对酚醛树脂固化的影响[J].林业工程学报，2017，2(02)：16-21.

[8]成少锋，林宝敏.烟用三乙酸甘油酯水分测试影响[J].广东化工，2017，44(11)：64+81.

[9]杨敬国，何军，丘宝东，阮艺斌，刘舒畅，李阳阳，刘娜，惠非琼，姬厚伟.气相色谱法测定醋酸纤维滤棒中三乙酸甘油酯的不确定度评定[J].广州化工，2021，49(03)：78-80+83.

[10]蒋海明，潘光亮，赖正波，杜云忠，陈艳琼，李春红，普江涛.清香型三乙酸甘油酯制备及其在卷烟滤棒中的应用[J].当代化工研究，2020(18)：78-80.