



SPAMS05系列产品报告（二）

质谱技术在香烟燃烧烟气 分析应用的报告

（单颗粒气溶胶及挥发性有机物的实时在线监测）

单位名称： 广州禾信分析仪器有限公司

昆山禾信质谱技术有限公司

联系地址： 广州开发区开源大道11号 加速器A3三层

昆山市巴城镇学院路828号浦东软件园2号楼3层

联系方式： 13632233999

020-82071906

0512-57882231

日 期： 2011年9月

目 录

1 前言	3
2 SPAMS的原理与特点	3
3 SPAMS的主要性能指标	4
4 SPAMS在香烟燃烧颗粒物分析中的功能	5
5 SPAMS在香烟燃烧颗粒物分析中的应用	6
5.1 实验室模拟实验	6
5.2 实验结果	6
5 结论	12

1. 前言

对香烟烟气中的成分进行准确分析，以提高香烟生产工艺，正确评价各种类型烟气对人体健康的影响有重要的意义。

传统的方法已经对多类烟气气相成分中挥发性化合物、粒相中的有机胺、多环芳烃等的成分分析做了大量的工作，但有几个方面很少涉及：

- 1) 不用前处理的实时在线的直接监测分析
- 2) 对颗粒物中的重金属的直接监测分析
- 3) 对化学成分与颗粒粒径关联性的监测分析
- 4) 颗粒物老化过程的变化分析

其主要原因是没有合适的直接检测分析手段，或是分析成本极高。本报告利用在飞行时间质谱仪器核心技术基础上开发的具有国际领先水平的在线气溶胶质谱仪（Single Particle Aerosol Mass Spectrometer，简称 SPAMS）以及挥发性有机物在线监测质谱（VOCsMS），通过对主流和侧流烟气颗粒物成分和粒径（包括质谱特征、粒径分布等）、新鲜和老化的烟气颗粒物的混合状态及成分转化、不同品牌香烟燃烧烟气颗粒物化学成分等的一系列对比实验，（如尼古丁、重金属、PAHs等的数浓度对比等），获取一些与常规方法不同的信息，希望能为香烟工业生产和健康评价提供一种在线检测的手段、思路和新方法。

特征：克服传统烟气颗粒物收集过程中颗粒物上易挥发性成分的采样损失及转化，实时在线分析。



2. SPAMS的原理与特点

利用空气动力学透镜作为颗粒物接口；利用双光束测径原理进行单颗粒气溶胶计数；利用飞行时间质谱原理进行化学成分的分子量鉴定；利用 Art-2a 方法进行颗粒物分类；实现单颗粒气溶胶化学成分和粒径直径的同步检测，SPAMS具有如下特点：

- 1) 基于单颗粒分析技术；
- 2) 颗粒物大小检测；
- 3) 颗粒物化学成分的多组分同时分析；
- 4) 不需要对样品进行采样、存贮、运输，对颗粒物直接分析，实现实时、在线监测；
- 5) 没有挥发性组分的采样损失；
- 6) 强大的数据采集能力，每小时 1 GB 的有效信息；
- 7) 机电稳定性好，实现外场试验要求。



图 1 SPAMS05 系列在线气溶胶质谱仪

3. SPAMS的主要性能指标

1. 粒径检测范围：200 nm ~ 2000nm；
2. 颗粒粒径检测速度最高：20个/s；
3. 颗粒化学成分全成分检测速度：5谱/秒；
4. 总打击率：优于 30%；
5. 质谱分辨率：优于 500 FWHM；



6. 化学成分质量范围：1-400 amu；
7. 采用266 nm激光电离；
8. 气体进样标准流量：75 mL/min；
9. 体积：1200*780*1490 mm³；
- 10.重量：300 Kg。

注：是目前国内唯一在总体性能指标上超越国际先进水平的质谱仪器。

4. SPAMS在香烟燃烧颗粒物分析中的功能

- 1) 颗粒分类：可以分别根据颗粒物质谱特征进行化学组成表征、颗粒物的空气动力学直径对颗粒物进行分类；也可以同时对颗粒的大小与颗粒化学成分组合进行分类；建立主要化学成分和颗粒粒径之间的对应关系；
- 2) 数浓度变化：分析颗粒物数浓度随时间的变化；可以分别分析在检测范围内，不同颗粒直径范围的数浓度随时间变化；
- 3) 混合状态及化学成分变化：分析主、侧流、新鲜及老化烟气颗粒物中化学成分的不同，特别重要的是可实现烟气颗粒物中重金属的实时在线分析，是目前不可替代的方法；
- 4) 多种品牌香烟中某种成分的含量比较（如尼古丁、重金属），可细化到颗粒物数目级别；
- 5) 颗粒物的老化过程及机理研究。

5.1 实验室模拟实验

2) 采样持续时间： 在线监测新鲜烟气时间为每支香烟燃尽所需的时间；或对采集老化烟气检测20分钟；

3) 装置: 如图2a所示, 抽滤瓶中顶端固定香烟一支, 通过塑料管连接香烟进行模拟人工抽吸, 抽滤瓶中主要收集侧流烟气, 新鲜产生的侧流烟气通过流速为1 L/min的泵分流到SPAMS进行检测; 主流烟气则直接在如图所示的塑料管末端直接点燃香烟, 加泵抽吸分流至SPAMS检测; 老化烟气收集装置为图b所示抽滤瓶, 开口处全部加滤膜过滤掉大气中的颗粒物。图2b为在线检测的现场相片。



图 2b 在线检测的现场相片

4) 尼古丁搜索规则: 正离子中含有 $m/z = 84$ 或 $m/z = 161$ 或 $m/z = 162$ 或 $m/z = 163$ 且 $m/z = 84$ 的相对峰面积 > 0.01 时的信号峰。

5.2 实验结果

1.烟气颗粒物中尼古丁数浓度比例

1)主、侧流新鲜烟气比较

以国产某品牌香烟为例,在一根香烟的燃烧过程中(时间约3~5 min),主流烟气共采集粒径在0.2-1.2 μm 范围内且有正负质谱信息的颗粒数目2944颗,其中含尼古丁颗粒物1696颗,占总颗粒数目的57.6%;侧流烟气,共采集粒径在0.2-1.2 μm 范围内且有正负质谱信息的颗粒数目2647颗,其中含尼古丁颗粒物1185颗,占总颗粒数目的44.8%。

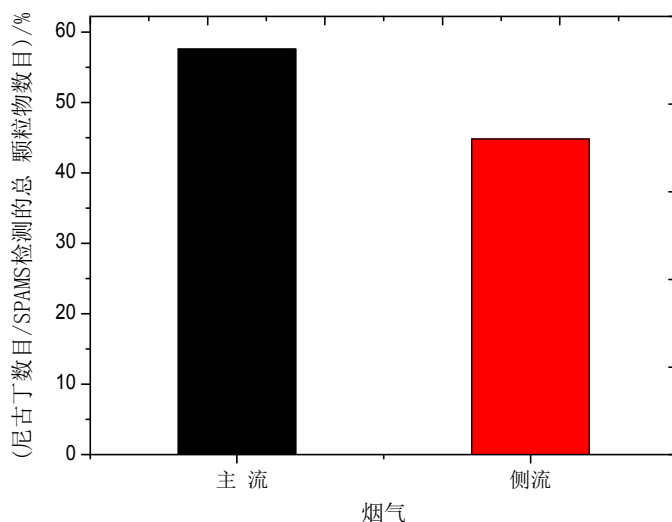


图 3 主、侧流烟气中SPAMS检测到的总颗粒物中尼古丁的数浓度

初步数据可看出：尼古丁颗粒物数浓度--主流烟气 > 侧流烟气。

2) 新鲜、老化的侧流烟气比较

新鲜烟气 (fresh): 共采集粒径在0.2-1.2 μm 范围内且有正负质谱信息的颗粒数目2647颗,其中含尼古丁颗粒物1185颗,占总颗粒数目的44.8%;

老化烟气 (old): 老化烟气与上述新鲜侧流烟气同时产生的,收集在抽滤瓶中,瓶的开口部分加滤膜过滤掉空气中的颗粒物,只与大气相通,静置24小时之后检测。共采集约20 min,粒径在0.2-1.2 μm 范围内且有正负

质谱信息的颗粒数目2038颗,其中含尼古丁颗粒物1878颗,占总颗粒数目的92.1%。

结论：老化烟气中尼古丁的含量是新鲜烟气颗粒物中两倍还多，这可能与尼古丁的气粒转化效率有关。即经过24小时，90%以上的香烟颗粒物中都含有尼古丁。

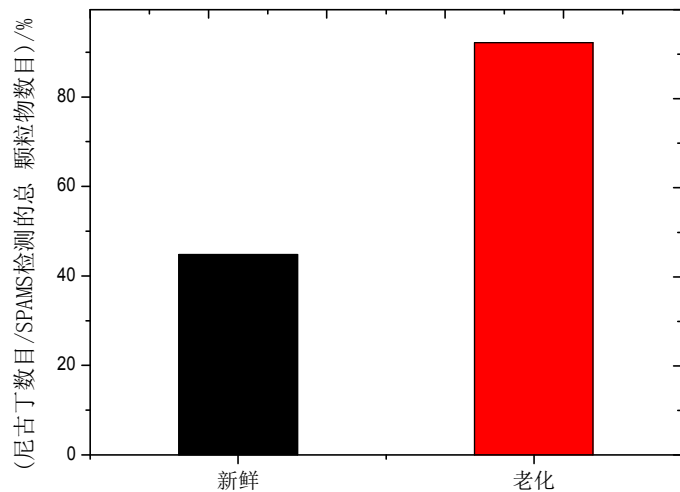


图 4 新鲜和老化侧流烟气中SPAMS检测到的总颗粒物中尼古丁的数浓度

3) 五种不同品牌香烟主流烟气中尼古丁颗粒物数浓度对比

分别燃烧五种品牌的香烟各一支，实时检测其主流烟气，主流烟气颗粒物中尼古丁数浓度对比如图5所示。

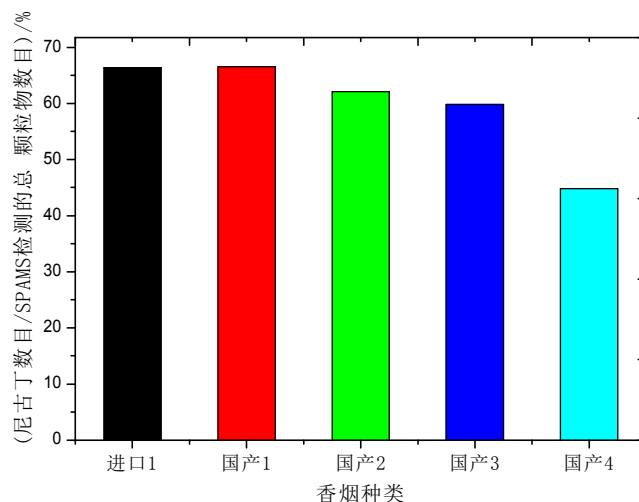


图 5 五种不同品牌香烟烟气中SPAMS检测到的总颗粒物中尼古丁的数浓度

2. 颗粒物的质谱特征

1) 主、侧流烟气的质谱特征

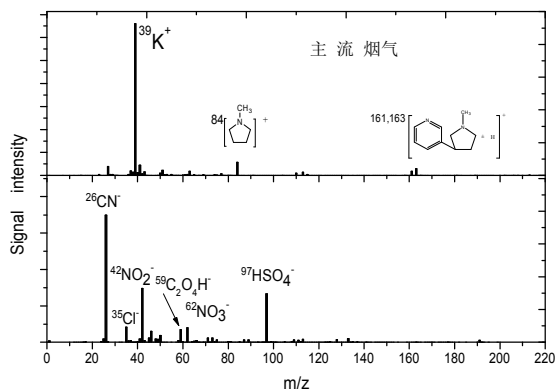


图 6 主流烟气颗粒物的平均质谱图

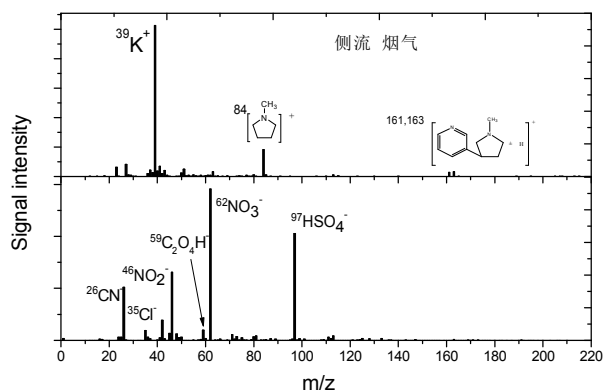


图 7 新鲜侧流烟气颗粒物的平均质谱图

如图6,7分别是主流和侧流烟气颗粒物的平均质谱图。正离子中分别含有 $^{39,41}\text{K}^+$ ，尼古丁及其碎片峰的信号峰 ($m/z = [161, 163]$, $m/z = 84$)；负离子的主要成分有： $^{26}\text{CN}^-$ ， $^{35}\text{Cl}^-$ ， $^{42}\text{CNO}^-$ ， $^{59}\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ ， $^{46}\text{NO}_2^-$ ， $^{62}\text{NO}_3^-$ ， $^{97}\text{HSO}_4^-$ 。我们可以看出：主流烟气中颗粒物负离子谱图中 $^{26}\text{CN}^-$ 最强，远高于 $^{46}\text{NO}_2^-$ ， $^{62}\text{NO}_3^-$ ， $^{97}\text{HSO}_4^-$ 的信号强度， $^{42}\text{CNO}^-$ 相对信号强度也高于除 $^{26}\text{CN}^-$ 以外的其它信号峰，侧流烟气中信号强度最高的则为 $^{62}\text{NO}_3^-$ ，相对信号强度 $^{26}\text{CN}^-$ ， $^{42}\text{CNO}^-$ 则远低于 $^{46}\text{NO}_2^-$ ， $^{62}\text{NO}_3^-$ ， $^{97}\text{HSO}_4^-$ ，说明相对于侧流烟气，主流烟气中 $^{26}\text{CN}^-$ ， $^{42}\text{CNO}^-$ 的比例发生了巨大变化。

2) 新鲜和老化烟气质谱特征

如图8所示，为老化的侧流烟气颗粒物的平均质谱，与图7的新鲜侧流烟气相比，老化的烟气颗粒物中，几乎看不到 $^{26}\text{CN}^-$ 的信号，且新鲜烟气颗粒物负离子平均谱图中非常明显的 $^{35}\text{Cl}^-$ ， $^{42}\text{CNO}^-$ ， $^{59}\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ 的信号在颗粒物经过老化之后已经没有，信号最强的则变为 $^{97}\text{HSO}_4^-$ ，说明新鲜烟气在24小时之后，氧化、取代等老化过程明显，烟气中成分及浓度变化显著。

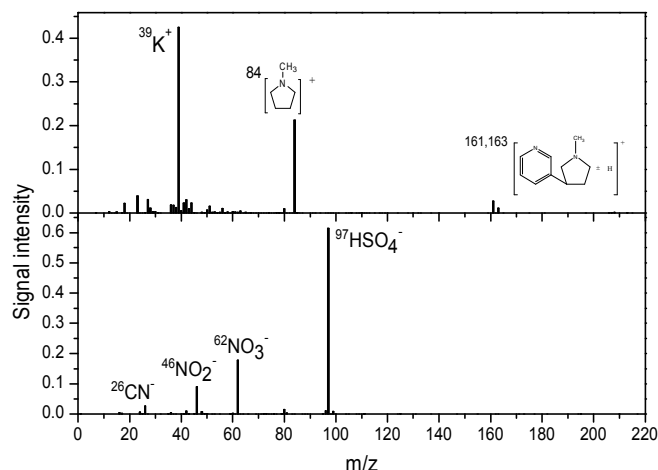


图 8 老化烟气颗粒物的平均质谱图

3. 颗粒物的粒径分布

图 9 所示为新鲜及老化烟气颗粒物的粒径分布图,由图9可以看出老化颗粒物粒径主要集中在0.5-0.6 μm 范围内,所占比例超过66.6%,大于新鲜颗粒物此粒径范围内的颗粒物所占比例。其它粒径范围内,新鲜颗粒物所占比例都大于老化颗粒物,

且香烟燃烧得到的新鲜烟气颗粒物粒径分布范围比老化的烟气颗粒物宽,这可能是因为新鲜颗粒物在不断变化,而老化的烟气虽然也在变化,但是变化的速度相对减慢了。也可能是老化后,小颗粒都长大了。

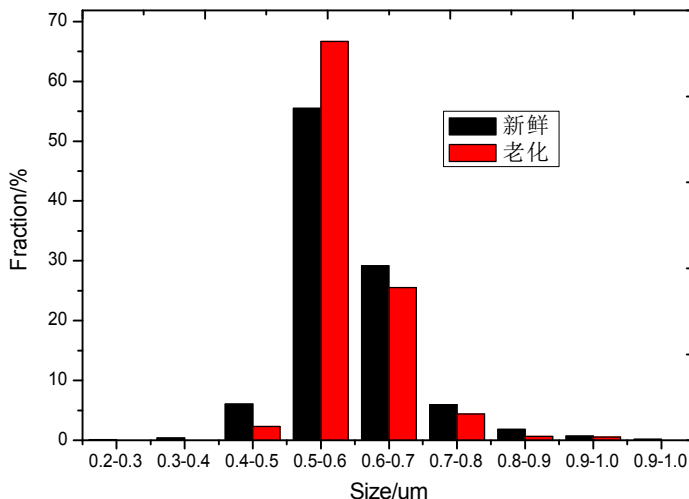


图 9 新鲜及老化烟气颗粒物的粒径分布图

4. 香烟燃烧颗粒物中重金属分析

1) 质谱特征

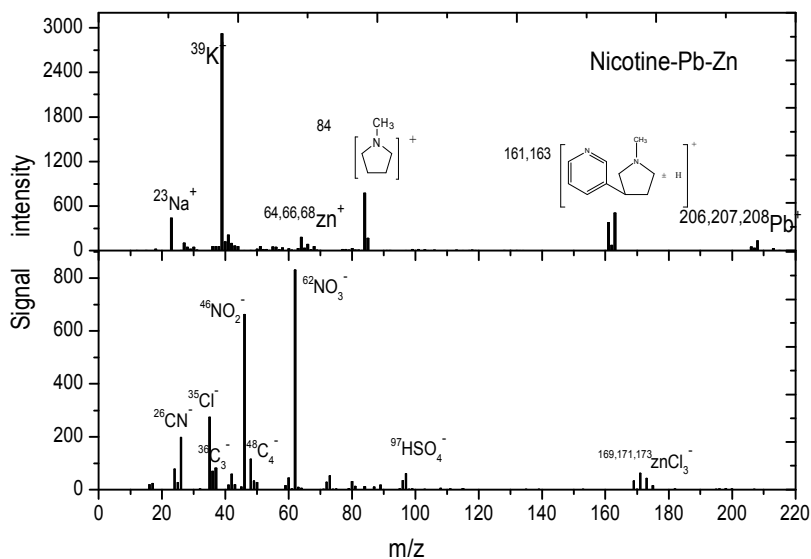


图 10 含重金属Zn, Pb颗粒物的平均质谱图

2) 五种不同品牌香烟主流烟气中重金属颗粒物数浓度对比

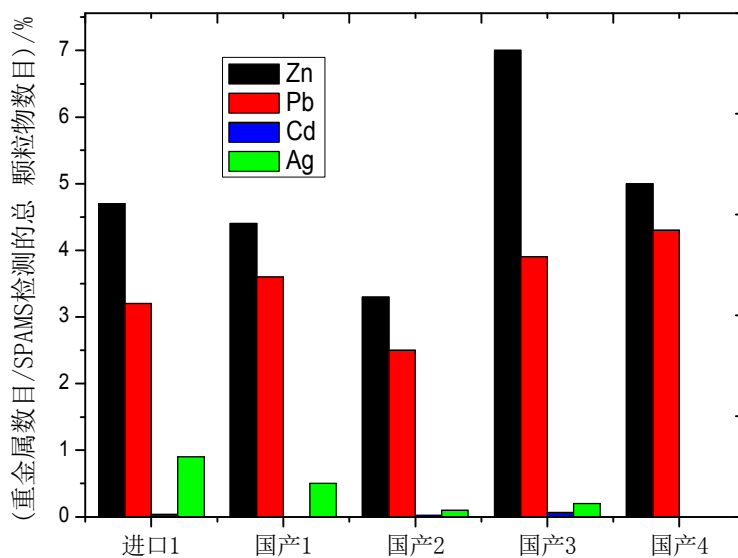


图 11 重金属数目在SPAMS检测到的总颗粒物的百分含量

我们还会进一步分析, 不同颗粒区间数浓度比例, 并结合平均质谱图面积, 以给出一个相对定量的质量含量关系。

5. 挥发性有机物的实时分析

将主流烟气直接与VOCsMS相连，通过膜进样，约90秒的累加分析，得到图12的挥发性有机物质谱图，从图中可以看出多种挥发性化合物。最主要的有：丙烯、丙酮、异戊二烯、二甲基呋喃、二甲苯等，还有尼古丁。

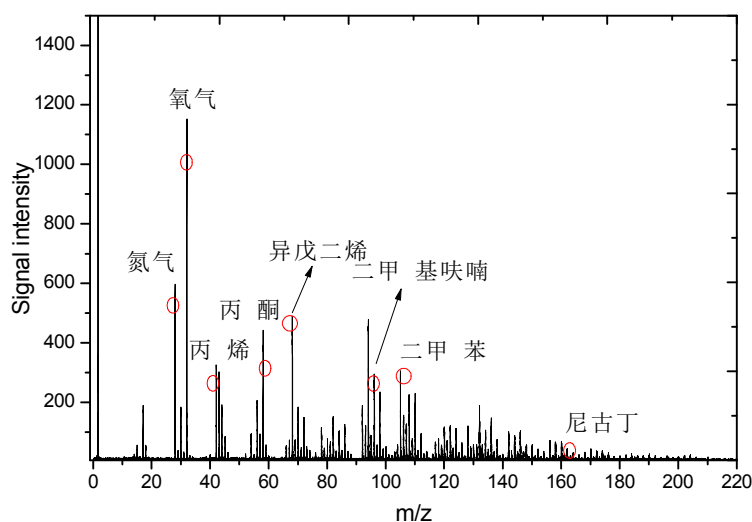


图12 香烟烟气中挥发性有机物的直接检测质谱图，累加时间90 s

6. 结论

SPAMS在香烟燃烧烟气颗粒物的分析中除了能完成其它多种仪器的如数浓度、成分分析外，由于实时、在线对单颗粒的快速检测功能，信息量极其丰富，我们相信通过更准确和设备完善的实验方法可为改善香烟工艺，生产过程材料监测等提供服务，以提高香烟的质量和品牌效应。

本产品入选“十一五”国家重大科技成就展。

本产品得到以下政府科技项目资助：

国家科技部“863项目”（2006AA06Z425/2009AA06Z405）

广东省科技厅“广东省高新区发展引导专项计划项目”（2010A011300010）。