

GC-MS/MS 法测定卷烟烟气总粒相物中挥发性 N-亚硝胺含量

GCMSMS-046

摘要：本文建立了岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 测定卷烟烟气总粒相物中 8 种挥发性亚硝胺含量。采用二氯甲烷对捕集卷烟主流气中的剑桥滤片进行震荡萃取，过滤后的萃取液直接进 GC-MS/MS 分析，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低基质干扰。在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各 N-亚硝胺的线性相关系数均在 0.999 以上，对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD % 在 2.5 % 以下。在 10 ng/支的加标浓度下，加标回收率在 85~105% 之间，8 种 N-亚硝胺的最低检出限均在 0.031 $\mu\text{g/L}$ 以下，完全满足日常监测对卷烟烟气总粒相物中挥发性 N-亚硝胺测定要求，为建立卷烟烟气中 N-亚硝胺的测定提供了一个快速、简便、准确的测定方法提供借鉴。

关键词：GC-MS/MS 烟气 粒相物 挥发性 N-亚硝胺

卷烟烟气中含有两大类 N-亚硝胺：一是烟草特有亚硝胺 (Tobacco Specific Nitrosamines, TS-NA)，存在于烟草和烟气粒相物中，他们是非挥发性的；二是非烟草特有亚硝胺，通常称为“挥发性亚硝胺”，存在于主流烟气的气相或半挥发相中。在烟气中鉴定出的挥发性亚硝胺除 N-亚硝基二甲胺 (NDMA)、亚硝基吡啶 (NPiP) 外，主要还有 N-亚硝基甲基乙基胺 (NMEA)、N-亚硝基二乙胺 (NDEA)、N-亚硝基二丙基胺 (NDPA)、N-亚硝基吡咯烷 (NPir) 和吗啉 (NMor)。

卷烟烟气中的 N-亚硝胺虽然含量少，却因为直接散布于人群中，对人体健康和环境的危害而引起人们关注。由于卷烟烟气中 N-亚硝胺释放量水平一般为 ng/

支，而烟气基质又十分复杂，因此，其分析难度体现在灵敏度和选择性方面。为提高灵敏度，一般检测卷烟烟气中的 N-亚硝胺时必须经过多次浓缩的前处理步骤，耗时较长，而提高选择性则一般使用特异性检测器如 TEA 或 MS/MS 等仪器。

三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 因其强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度，更适于复杂样品中痕量物质的分析。因此，本文采用二氯甲烷萃取样品，结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 技术，测定卷烟烟气总粒相物中的 N-亚硝胺含量，有利于提高检测效率。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：Stabilwax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样 (1 min)

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _140 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)

_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度：36.5 cm/sec

1.3 样品处理

采用 20 孔道转盘式吸烟机抽吸卷烟，根据 GB/T 19609-2004 中规定方法捕集烟气，将捕集有 20 支卷烟烟气的剑桥滤片置于 250 mL 锥形瓶中，加入 40 mL 二氯甲烷，超声萃取 60 min，取上清液过膜后进行 GC-MS/MS 分析。

高压进样：250 kPa (1 min)

进样量：2 μL

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：5 min

采集方式：MRM 多反应检测模式，特征离子见表 1

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	英文名称	保留时间(min)	CAS号	定量离子	CE	定性离子	CE
1	N-亚硝基二甲胺	NDMA	6.642	62-75-9	74>44	7	74>42	21
2	N-亚硝基甲基乙基胺	NMEA	7.400	10595-95-6	88>71	5	88>57	10
3	N-亚硝基二乙胺	NDEA	7.867	55-18-5	102>75	5	102>57	13
4	N-亚硝基二丙胺	NDPA	10.033	621-64-7	130>113	5	130>102	5
5	N-亚硝基二丁基胺	NDBA	13.117	924-16-3	158>141	5	158>99	9
6	N-亚硝基哌啶	NPIP	13.683	100-75-4	114>84	9	114>55	20
7	N-亚硝基吡洛烷	NPir	14.525	930-55-2	100>70	7	100>68	9
8	N-亚硝基吗啉	NMor	16.000	59-89-2	116>86	5	116>56	12

结果讨论

2.1 色谱图

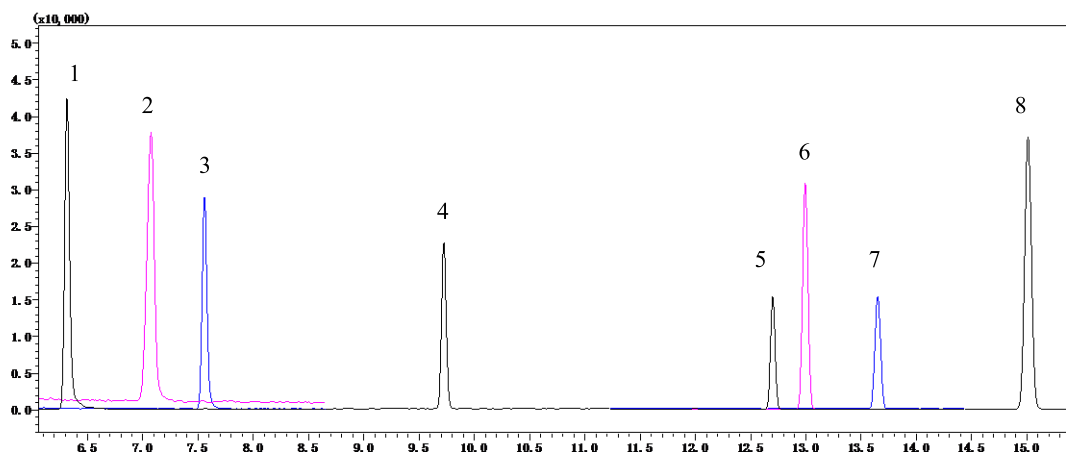
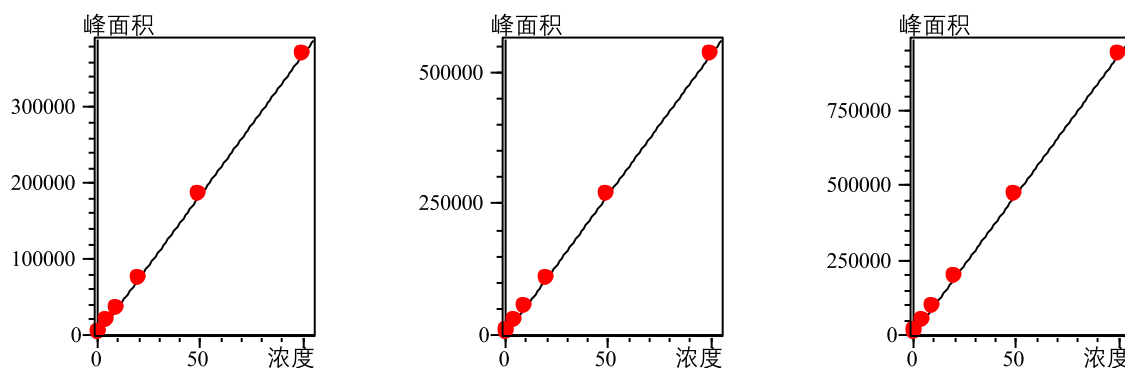


图 1 8 种 N-亚硝胺标准品溶液 (10 μg/L) 的 TIC 谱图

2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用二氯甲烷溶剂配制成浓度为 0.5、1、5、10、20、50 和 100 μg/L 的 N-亚硝胺混合标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分农药），检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 1 μg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积的相对标准偏差（RSD %）。化合物标准曲线的相关系数（ R^2 ）、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 见表 2。



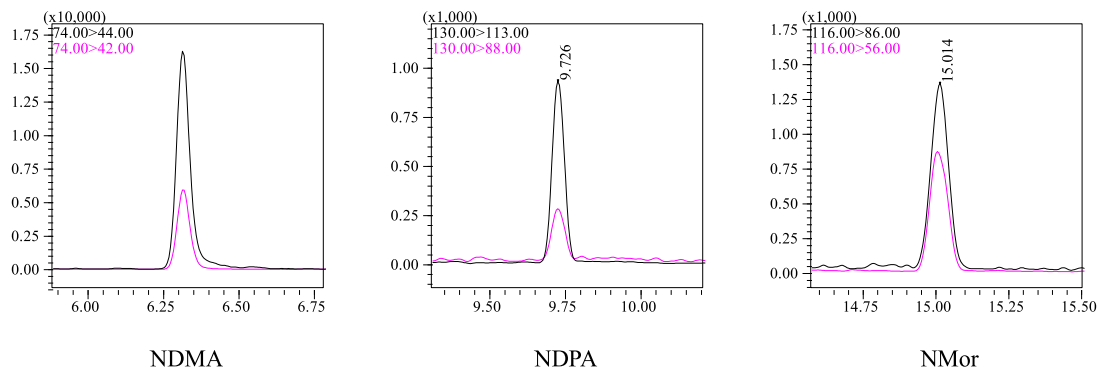


图2 部分 N-亚硝胺的标准曲线及 MRM 图 (5 μ g/L)

表 2 各物质标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, μ g/L) 及峰面积的 RSD (%) (n=6)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	RSD%
1	NDMA	0.9999	0.005	2.35
2	NMEA	0.9999	0.004	1.59
3	NDEA	0.9999	0.001	1.83
4	NDPA	0.9998	0.002	1.46
5	NDBA	0.9999	0.031	2.43
6	NPiP	0.9999	0.008	0.58
7	NPir	0.9999	0.026	1.76
8	NMor	0.9999	0.010	1.42

2.3 回收率

将一定量的 N-亚硝胺混合标样, 加入到抽吸后的剑桥滤片上, 加标浓度为 10 ng/支平行处理 3 次, 3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知, 方法相对标准偏差的在 2.0%~5.42% 之间, 回收率在 85%~105% 之间, 说明方法的重复性和准确性较好。

表 3 样品加标回收

No.	化合物名称	样品含量 (ng/支)	加标量 10ng/支	
			平均回收率(%)	RSD (%)
1	NDMA	0	85.87	2.30
2	NMEA	0	89.41	5.23
3	NDEA	0	91.22	5.42
4	NDPA	0	99.56	3.37
5	NDBA	0.21	104.52	4.92
6	NPiP	0.54	101.93	5.41
7	NPir	2.38	93.82	2.00
8	NMor	0.82	101.10	2.78

■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对卷烟烟气总粒相物中的 8 种挥发性 N-亚硝胺进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 10 ng/支 的加标浓度下, 加标回收率在 85~105% 之间, 最低检出限均小于 0.031 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。采用二氯甲烷直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间; 通过串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便, 可为卷烟烟气总粒相物中的 N-亚硝胺快速测定提供借鉴。