

LC-GCMS 测定卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺的含量

GCMS-235

摘要：本文采用液相色谱 – 气相色谱质谱联用仪 (LC-GCMS)，建立了一种同时测定主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺含量的方法。通过凝胶色谱柱进行净化，去除提取液中的油脂及色素等大分子物质及其他杂质，采用 GCMS 进行分析。结果显示，方法在线性良好，相关系数均大于 0.999，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.01~0.16 $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积 RSD<5.33%(n=6)，样品加标平均回收率为 77.31~112.71%。该方法操作简单便捷，分析速度快，自动化程度高，能够有效节省溶剂使用量。适合卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺的分析。

关键词：LC-GCMS 卷烟 主流烟气 多环芳烃 N-亚硝胺

多环芳烃 (PAHs) 和 N-亚硝胺 (TSNAs) 是卷烟主流烟气中主要有害物质。亚硝基降烟碱 (NNN) 和 4-(甲基亚硝胺基吡啶基)-1-丁酮 (NNK) 被国际癌症研究机构 (IARC) 列为强致癌物。因此，对于主流烟气中的 PAHs 和 TSNAs 含量的监测尤为必要。但是，卷烟的燃烧产生的主流烟气机制复杂，目前已被鉴定的超过 5000 种化合物。而 PAHs 和 TSNAs 在主流烟气中的含量很低。对于检测和定量造成了极大地不便。

岛津液相色谱 – 气相色谱质谱联用仪 (LC-GCMS) 系统，液相系统能够将目标组分群从复杂的基质中分离出来，通过进样针模式的 LC-GC 接口在线注入 PTV 进样口中实现浓缩，能够有效去除卷烟主流烟气中杂质，从而有效提高检测灵敏度。

本文采用液相色谱 – 气相色谱质谱联用仪 (LC-GCMS)，建立了一种卷烟主流烟气中多环芳烃和 N-亚硝胺的快速检测方法，该方法操作简单，灵敏度高。

实验部分

1.1 仪器

液相色谱 - 气相色谱质谱联用仪 (LC-GCMS)

1.2 分析条件

LC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200, 2.1 mm×150 mm

流动相：丙酮 / 乙酸乙酯 (5/5, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40°C

进样量：10 μL

注入时间：3.8 min~8.0 min

GC-MS 条件：

色谱柱：SH-Rtx-5 MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：50°C (3 min)_30°C /min_200°C _
10°C /min_300°C (5 min)

OPTIC-4 升温程序：65°C (2 min)_20°C /sec_320°C

溶剂放空时间：120 sec

溶剂放空流量：50 mL/min

接口温度：300°C；离子源温度：250°C

采集方式：SIM，采集条件见表 1

1.3 仪器结构

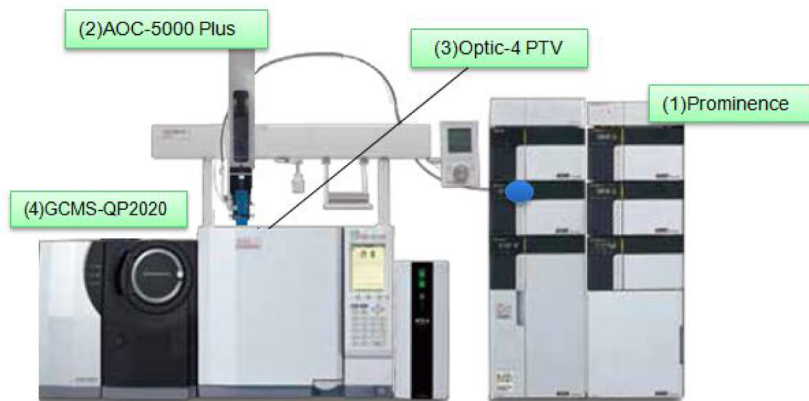


图1 LC-GCMS系统示意图

1.4 样品前处理

卷烟按照 GB/T 19609-2004, ISO 4387:2000 规定的条件抽吸, 以剑桥滤片捕集主流烟气气粒相物, 然后将滤片放入锥形瓶中并加入 200 μL 内标 (浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 和 20 mL 乙酸乙酯, 之后再以 200 r/min 的速度振荡 20 min, 静置, 0.22 μm 微孔滤膜滤过后。上 LC-GCMS 分析。

■ 结果讨论

2.1 标准谱图

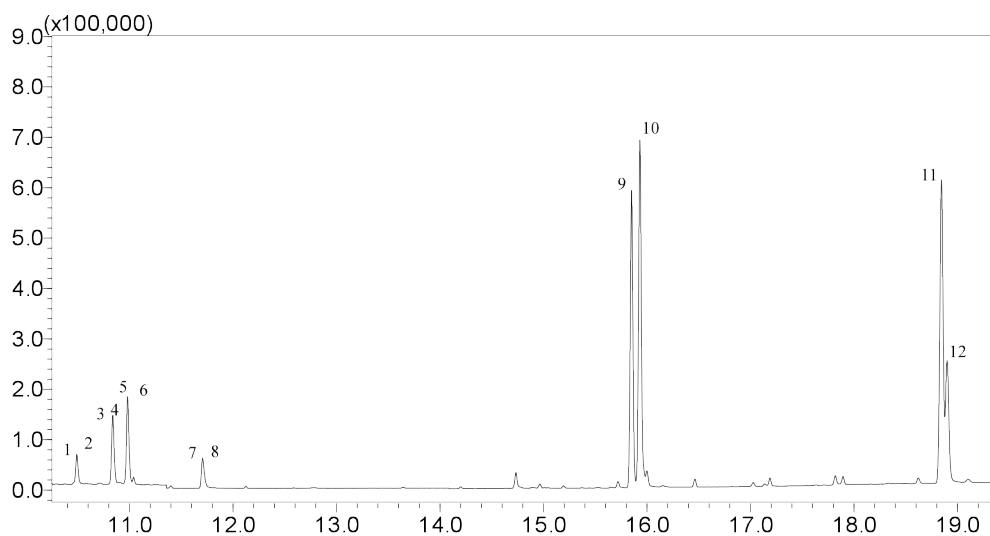


图2 PAHs与TSNAs混和标准品及氘代内标SIM图 (100 $\mu\text{g}/\text{L}$)

表1 PAHs、TSNAs及氘代内标特征碎片离子 (m/z)

No.	化合物	英文名	CAS	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	氘代-N-亚硝基降烟碱	NNN-D4	66148-19-4	10.500	109	151、122
2	N-亚硝基降烟碱	NNN	16543-55-8	10.500	105	147、177
3	亚硝基新烟草碱	NAT	71267-22-6	10.850	159	117、130
4	氘代-亚硝基新烟草碱	NAT-D4	1020719-69-0	10.853	163	134、121
5	氘代-N-亚硝基假木贼碱	NAB-D4	1020719-68-9	10.997	165	96、109
6	N-亚硝基假木贼碱	NAB	1133-64-8	11.000	161	92、105
7	4-(甲基亚硝胺基啶基)-1-丁酮	NNK	64091-91-4	11.717	106	78、177
8	氘代-4-(甲基亚硝胺基啶基)-1-丁酮	NNK-D4	764661-24-7	11.719	110	82、181
9	苯并(a)蒽	BaA	56-55-3	15.858	228	101、114
10	蒽	Chry	218-01-9	15.942	228	226、113
11	苯并(a)芘	BaP	50-32-8	18.892	252	250、126
12	氘代-苯并(a)芘	BaP-D12	63466-71-7	18.899	264	132、118

2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂, 配制 PAHs 与 TSNAs 混合标准溶液, 浓度依次为 1 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 。分别含内标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 。以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标进行线性拟合。各组标准曲线如下所示。根据最小浓度标准溶液数据, 计算仪器检出限 (3 倍信噪比计算), 标准曲线、检出限结果如下表 2 所示。

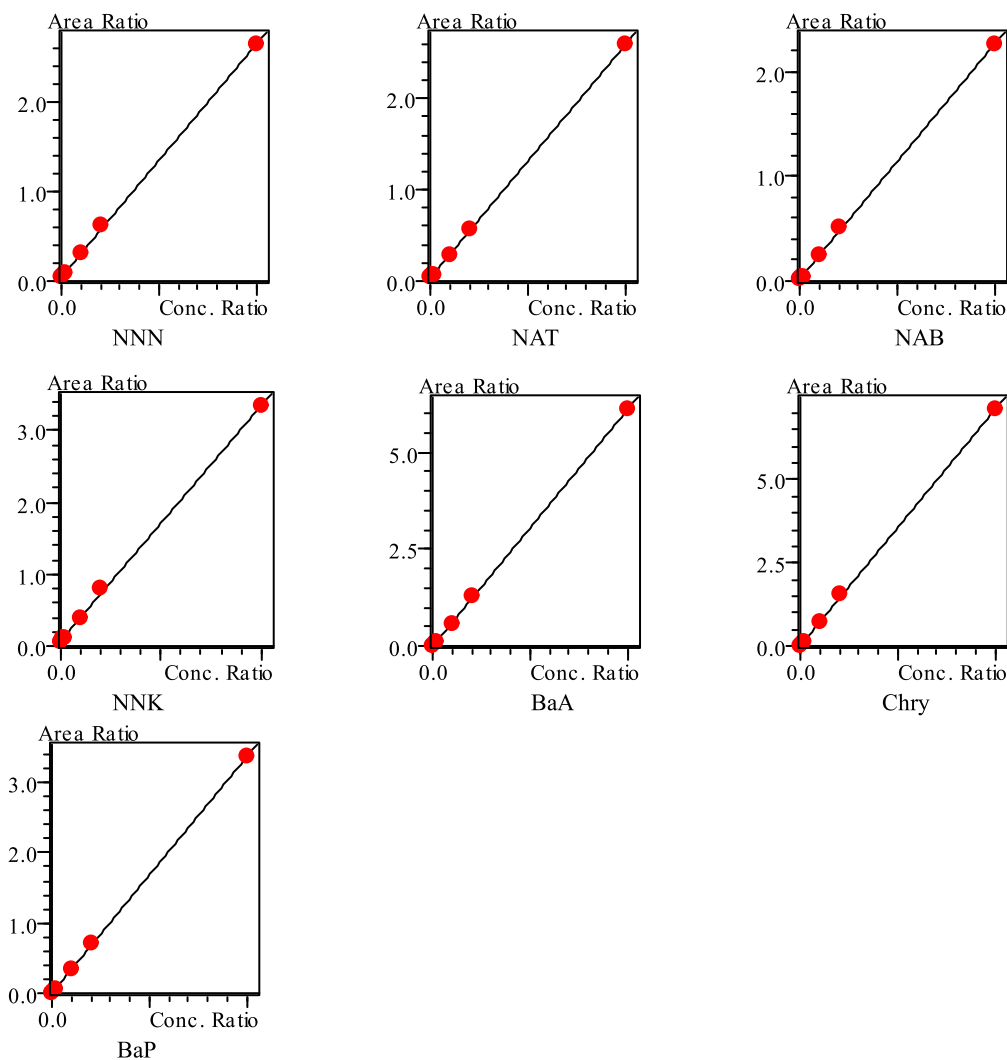


表2 各组分相关系数、检出限及重复性结果

No.	化合物	相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)	RSD%(n=6)
1	NNN	0.9996	0.16	4.91
2	NAT	0.9999	0.03	5.33
3	NAB	0.9996	0.02	4.92
4	NNK	0.9996	0.01	2.63
5	BaA	0.9998	0.01	5.36
6	Chry	0.9998	0.01	5.04
7	BaP	0.9999	0.01	5.26

2.3 重复性

选取标准烟样品，依照前处理方法进行处理后，连续分析6次，计算峰面积重复性RSD%，结果见表2。

2.4 样品检测结果与加标回收率

采用标准烟样品分别以10 $\mu\text{g/L}$ 进行加标回收率实验，按照1.3前处理方法平行处理3分样品，样品检测结果及加标回收率结果见表3。

表3 样品检测结果与回收率实验结果

No.	化合物	样品量 (ng/支)	平均回收率%	RSD%(n=6)
1	NNN	86.71	77.31	0.19
2	NAT	91.44	80.90	1.48
3	NAB	13.12	84.70	6.06
4	NNK	90.36	108.47	0.11
5	BaA	11.80	112.71	1.37
6	Chry	20.11	99.48	1.85
7	BaP	5.42	78.51	0.97

结论

采用岛津公司液相色谱-气相色谱质谱联用仪(LC-GCMS)分析卷烟主流烟气中多环芳烃和N-亚硝胺，该方法能有效清除样品中杂质，自动化程度高，并且可以根据不同样品灵活调整进样体积，满足日常检测的需要，该方法操作简单，快速，适合卷烟主流烟气中多环芳烃和N-亚硝胺的分析。