

GPC-GCMSMS 法同时测定卷烟主流烟气中多环芳烃和 N- 亚硝胺含量

GCMSMS-101

摘要：本文采用在线凝胶渗透色谱 – 三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS)，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 GPC 系统进行净化，去除提取液中的油脂及色素等大分子物质及其他杂质，进样 400 μL 到 GCMSMS 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 0.01~0.23 ng/支，各组分峰面积 RSD<8.1%(n=5)，样品加标平均回收率为 82.8~108.6%。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：在线凝胶渗透色谱 – 三重四极杆气质联用仪 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-(甲基亚硝胺基烷基)-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。

岛津在线凝胶渗透色谱 – 三重四极杆气质联用仪

(GPC-GCMSMS) 系统，在实现大体积进样的同时，通过凝胶渗透色谱对样品起到了进一步净化的作用，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。

本文采用在线凝胶渗透色谱 – 三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS)，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

在线凝胶渗透色谱 - 三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS)

1.2 分析条件

GPC 条件:

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

流动相: 丙酮 / 乙酸乙酯 (5/5, V/V)

流速: 0.1 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 10 μL

样品捕集环路体积: 400 μL

GC-MS 条件:

色谱柱: 惰性石英管: 5 m \times 0.53 mm

预柱: Rtx-5 MS, 5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

分析柱: Rtx-5 MS, 25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 82 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) $_8^{\circ}\text{C}/\text{min}_300^{\circ}\text{C}$ (7.75 min)

PTV 进样口温度程序: 120 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) $_100^{\circ}\text{C}$

$_{\text{min}}250^{\circ}\text{C}$ (33.4 min)

进样口压力程序: 120 kPa(0 min) $_100$ kPa/min $_220$ kPa(4.4 min) $_{(-49.8}$ kPa/min) $_120$ kPa (31.0 min)

隔垫吹扫程序: 5.0 mL/min $_{(-10}$ mL/min) $_0$ mL/min(6 min) $_{(10}$ mL/min) $_5$ mL/min(32 min)

不分流进样时间: 7 min

溶剂切割时间: 18 min

接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM, 采集条件见表 1

1.3 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颗粒物, 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 GPC-GCMSMS 分析。

结果讨论

2.1 标准谱图

PAHs、TSNAs 及氘代内标 MRM 检测结果如图 1 所示, 特征碎片离子见表 1。

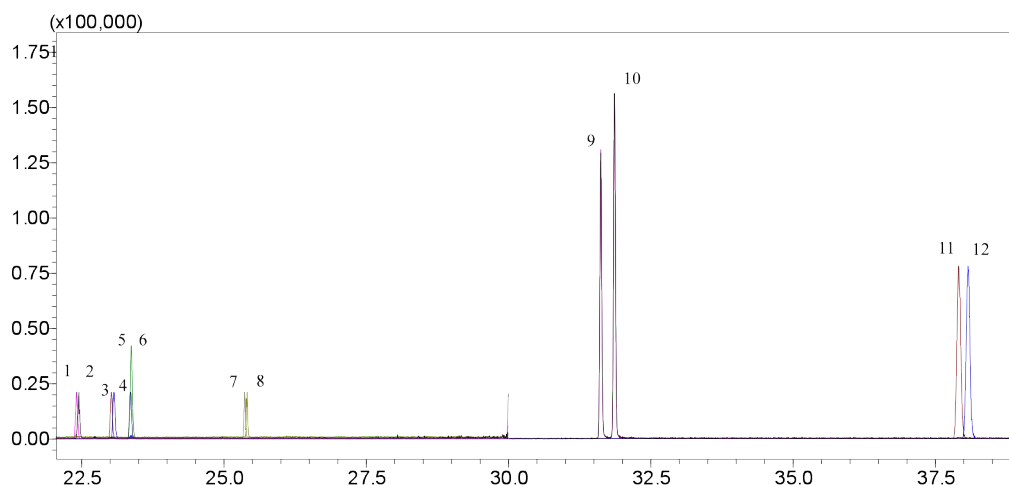


图1 PAHs与TSNAs混和标准品及氘代内标MRM图

表1 PAHs、TSNAs及氘代内标特征碎片离子 (m/z)

No.	英文名	化合物	CAS	保留时间(min)	定量离子对	定量离子对
1	NNN-d4	氘代-N-亚硝基降烟碱	66148-19-4	22.409	181.00>151.00	181.00>109.00
2	NNN	N-亚硝基降烟碱	16543-55-8	22.45	177.00>147.00	177.00>105.00
3	NAT-d4	氘代-亚硝基新烟草碱	1020719-69-0	23.022	163.00>161.00	163.00>109.00
4	NAT	亚硝基新烟草碱	71267-22-6	23.073	159.00>157.00	159.00>105.00
5	NAB-d4	氘代-N-亚硝基假木贼碱	1020719-68-9	23.354	165.00>137.00	165.00>110.00
6	NAB	N-亚硝基假木贼碱	1133-64-8	23.391	161.00>133.00	161.00>106.00
7	NNK-d4	氘代-4-(甲基亚硝胺基吡啶基)-1-丁酮	764661-24-7	25.359	181.00>150.00	181.00>122.00
8	NNK	4-(甲基亚硝胺基吡啶基)-1-丁酮	64091-91-4	25.406	177.00>146.00	177.00>118.00
9	BaA	苯并(a)蒽	56-55-3	31.625	228.00>226.00	228.00>202.00
10	Chry	蒽	218-01-9	31.865	228.00>226.00	228.00>202.00
11	BaP-d12	氘代-苯并(a)芘	63466-71-7	37.911	264.00>260.00	264.00>236.00
12	BaP	苯并(a)芘	50-32-8	38.08	252.00>250.00	252.00>226.00

2.2 标准曲线

以乙酸乙酯为溶剂, 配制 PAHs 与 TSNAs 混合标准溶液, 分别含 NNN(400 ng/支)、NAT (400 ng/支)、NAB(400 ng/支)、NNK(436 ng/支)、BaA(876 ng/支)、Chry(1064 ng/支)、BaP(400 ng/支)。按照 2 倍、5 倍、10 倍、20 倍、50 倍、100 倍、200 倍稀释至 50 mL 容量瓶中, 200 μL 内标 (浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 得到标准曲线各浓度点。以浓度为横坐标, 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) 和定量限 (10 倍信噪比计算), 标准曲线、检出限、定量限结果如下表 2 所示。

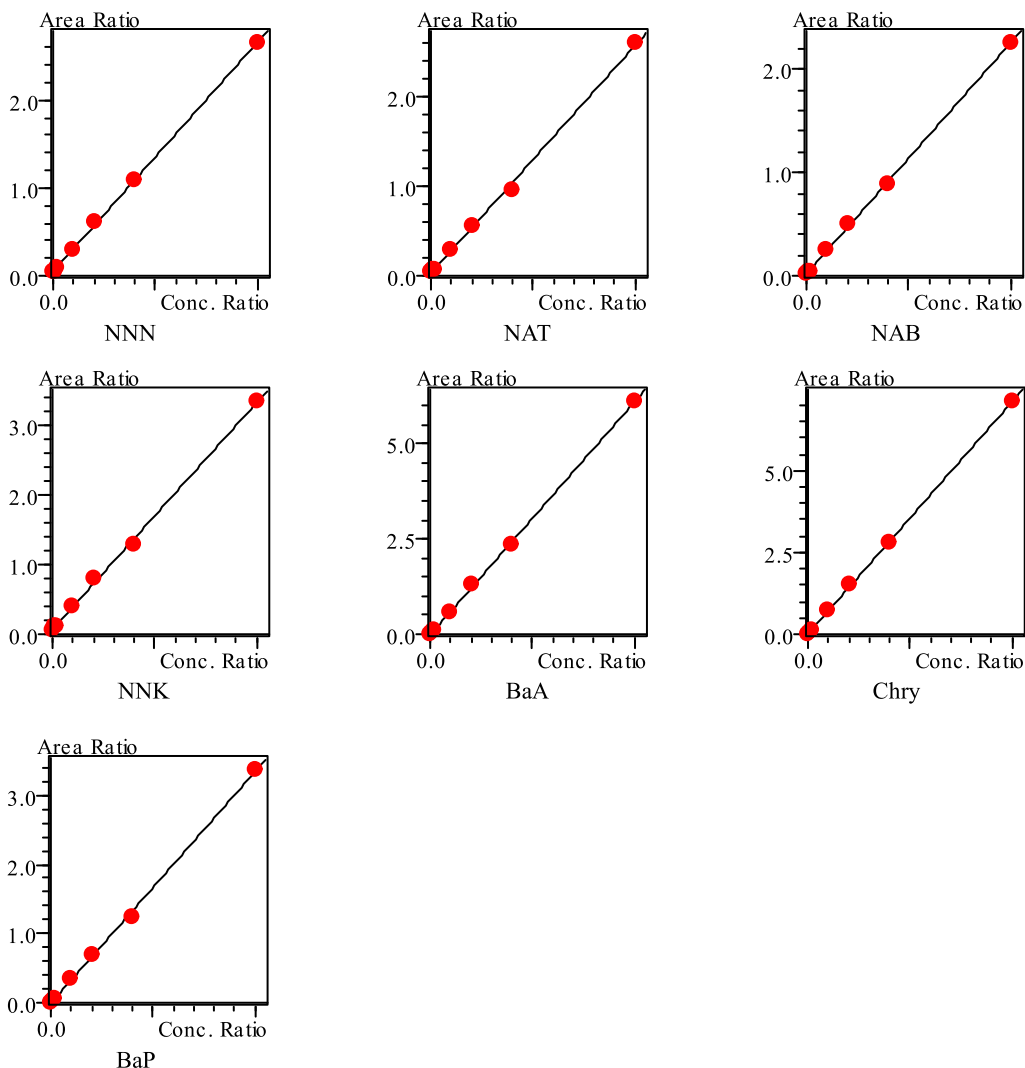


表2 各组分线性范围、相关系数、检出限及定量限

No.	化合物	线性范围(ng/支)	相关系数	检出限(ng/支)	定量限(ng/支)
1	NNN	2.00–200	0.9997	0.07	0.24
2	NAT	2.00–200	0.9991	0.03	0.09
3	NAB	2.00–200	0.9996	0.22	0.73
4	NNK	2.18–218	0.9992	0.23	0.76
5	BaA	4.38–438	0.9997	0.04	0.12
6	Chry	5.32–532	0.9997	0.03	0.10
7	BaP	2.00–200	0.9994	0.01	0.02

2.3 重复性及加标回收率

选取标准烟样品，依照前处理方法进行处理后，连续分析 5 次，计算峰面积重复性 RSD%，标准烟样品分别以 4(ng/支)、20(ng/支)、80(ng/支)三个浓度进行加标回收率实验，重复性及加标回收率结果见表 3。

表3 重复性及加样回收率实验结果

No.	化合物	样品量	RSD% (n=5)	加标回收率%		
				4(ng/支)	20(ng/支)	80(ng/支)
1	NNN	84.1	3.9	84.0	87.8	87.5
2	NAT	98.8	4.3	103.6	99.1	95.6
3	NAB	10.8	4.6	100.8	101.8	95.2
4	NNK	85.3	8.1	85.8	83.9	82.8
5	BaA	12.5	2.9	105.0	108.6	105.4
6	Chry	16.1	3.2	102.9	105.4	104.6
7	BaP	6.3	3.3	108.3	108.5	108.3

■ 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMSMS) 分析卷烟主流烟气中多环芳烃和 N- 亚硝胺, 该方法在 GPC-GCMSMS 硬件基础上对 GPC 样品收集环做了改进, 并且分别考察了不同比例流动相条件下多环芳烃与 N- 亚硝胺的保留时间, 实现了二者的在线净化与大体积进样, 提高了工作效率, 节省了溶剂消耗, 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。