

稠环芳烃的研究

卷烟烟气中稠环芳烃的分析方法研究

摘要 本文报道了通过柱层析纯化和富集卷烟烟气中稠环芳烃后,用气相色谱/质谱法测定烟气中包括苯并芘在内的10多个典型稠环芳烃的定性和定量分析方法。方法:采用剑桥滤片捕集烟气,用环己烷萃取滤片,取一定体积浓缩,过SPE柱滤去杂质,在GC/MS仪上用选择离子方式测定,结果以氘代芳烃做内标用内标法定量。结果表明烟气中主要的稠环芳烃的回收率均在95%以上,在此基础上测定了近100种不同焦油含量的卷烟烟气中的稠环芳烃。结果表明该方法简便、准确、灵敏、稳定,可用于卷烟烟气中的苯并芘等稠环芳烃分析。

关键词 稠环芳烃 苯并芘 卷烟烟气 GC/MS

前言

稠环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是卷烟烟气中最重要、数量最多的一类有害物质[1~2]。降低烟气中的多环芳烃对人体健康具有重要的意义。烟草业近年来致力于降低卷烟烟气中的多环芳烃含量的研究,因此卷烟烟气中多环芳烃分析方法的建立对此项工作具有重要意义。它对评估吸烟对人们健康的危害提供了最直接的依据。

卷烟烟气中多环芳烃分析的方法有用高效液相色谱、气相色谱以及气相色谱/质谱联用文献报道[3~4]。如国外Brown & Williamson烟草公司用GC/MS法测定卷烟烟气粒相成分中的PAHs,美国Philip Morris采用GC/MS法测定了单口烟气中PAHs中的Naphthalene、Phenanthrene、Fluoranthene、Pyrene和Benzo(A)Pyrene 5个成分。但现有分析方法的前处理步骤大部分相当繁琐,且回收率低。有鉴于此,本研究的目的是建立一个可靠、简便、高回收率的卷烟烟气中稠环芳烃的分析方法。

本文建立了GC/MS法测定卷烟烟气中包括苯并芘在内的10多个典型稠环芳烃的含量的方法,该方法简便、准确、灵敏、稳定。

1 材料与方法

1.1 仪器

Smoking Machine RMI/PLUS单孔道吸烟机(德国Borgwaldt Technik公司);HBRM/Cs20孔道转盘式吸烟机(德国Borgwaldt Technik公司),AG204分析天平(感量0.1mg,瑞士METTLER TOLEDO公司);B?CHI B-480恒温水浴锅,B?CHI R-124旋转蒸发仪,B?CHI B-721真空控制器,B?CHI V-500空气真空泵(瑞

士B?CHI公司生产)；HP6890气相色谱仪，HP5793质谱检测仪，HP7683自动进样器，HP质谱工作站(美国安捷仑公司)。Φ9.2mm的剑桥滤片，5ml SPE柱(大连化学物理研究所)，市售卷烟100种。

1.2 试剂

环己烷和甲醇为色谱纯，正己烷为分析纯重蒸，使用水为二次蒸馏水。

标准品：从ChemService购买配制好浓度的标品1ml，其名称和浓度如下均为2000ug/ml：

内标：Acenaphthene-D10(氘代二氢萘)，Phenanthrene-D10(氘代菲-D10)，Perylene-D12(氘代北-D12)，购自Aldrich公司。

2 实验方法

2.1 内标溶液

称取Acenaphthene-D10内标8.4mg于1000ml容量瓶中，用正己烷定容至刻度；摇匀，避光保存。称取Phenanthrene-D10内标8.2mg于1000ml容量瓶中，用正己烷定容至刻度，摇匀，避光保存。称取Perylene-D12内标5.1mg于1000ml容量瓶中，用正己烷定容至刻度，摇匀，避光保存。

2.2 标准溶液

取标准品25ML于100ml容量瓶中，加5ml Phenanthrene-D10内标溶液和2ml Perylene-D12内标溶液，定容至刻度。

2.3 GC/MSD工作条件

色谱柱：30m×0.25mm的BPX-35弹性石英毛细管柱。经选择优化的条件是：载气He；进样口温度280℃；接口温度280℃；恒定柱流量0.8ml/min；分流比1:1；SIM离子选择模式。选择离子组如表1；程序升温如表2。

总运行时间：95min。

2.4 样品处理

取10支卷烟在吸烟机上按标准吸烟方法抽吸，用Φ9.2mm的剑桥滤片捕集烟气；滤片放入锥形瓶中，加50ml环己烷，超声波萃取3次，每次30min；取出后，取主流烟气的萃取液40ml(8支烟的量)于定量浓缩瓶中，真空60℃下浓缩至1ml左右，取下定容至2ml；移取1ml到活化的SPE柱内(SPE柱的活化：先加20ml甲醇液除去柱子内的极性杂质，再用15ml正己烷洗脱除去非极性杂质)，用20ml正己烷冲柱并收集洗脱液；浓缩，加入内标溶液，定容至1ml(4支烟的量)，移至进样瓶中，进行GC/MS分析。

2.5 标准曲线的制作

用标准溶液梯度配制稀释为 1 / 2 , 1 / 4 , 1 / 8 浓度, 保持内标浓度不变。取标准溶液和 3 个稀释液进行 G C / M S 分析, 制作标准曲线。

3 结果与讨论

3. 1 烟气中 P A H s 的定性分析

标准样品和烟气样品的 S I M 色谱图分别见图 1 和图 2 。从图 2 可以看到烟气样品的色谱图是比较复杂的, 因此定性鉴定烟气样品色谱图中每一个多环芳烃的峰位置对于定量分析是相当关键的。首先我们通过比较 P H A s 标准样品与烟气样品色谱峰的相对保留时间来初步判定每一个多环芳烃的位置, 图 3 进一步显示了标准样品中每一个多环芳烃色谱峰位置 (上图) 与烟气样品中相应的 P A H s 的峰位置 (下图)。为了进一步确定样品中每一个多环芳烃的位置, 我们将 P A H s 标准样品加入到烟气样品中, 通过比较烟气样品加标前后的色谱图的变化情况进一步确认 P A H s 的峰位置。

3. 2 萃取溶剂及洗脱溶液的选择

在样品的前处理方法研究中, 对不同的萃取溶剂、不同的洗脱溶液对烟气样品中 P A H S 的萃取效率、分离效果及测定结果的准确性的影响进行了详细的研究。实验结果表明采用环己烷作为萃取溶剂和正己烷作为洗脱溶液获得较好的 P A H s 回收率、较好的色谱分离效果。这是因为环己烷与 P A H s 在结构上比其它溶剂有更相似的结构, 因此选择环己烷作为萃取溶剂和正己烷作为洗脱溶液。

3. 3 内标的选择

同位素的多环芳烃在物理性质和化学性质上与多环芳烃是非常相似的, 而且烟气样品中不存在氘代同位素的多环芳烃; 另一方面, 多环芳烃与相应的氘代多环芳烃在色谱图上有较好的分离 (如图 1), 因此在测定 P A H s 方法中选择氘代多环芳烃作为内标。

另外, 烟气样品中所分析的 1 6 个 P A H s 有较宽的沸点范围, 其色谱峰保留时间有较大的范围, 为了使测定结果更加准确可靠, 我们采用三个不同沸点的氘代多环芳烃作为内标。内标及相应标定的 P A H s 如表 3 , 由图 1 、图 2 和图 3 可看到, 氘代多环芳烃 A c e N a p h t h e n e - D 1 0 、 P h e n a n t h r e n e - D 1 0 和 P e r y l e n e - D 1 2 完全可以作为定量分析烟气中 P A H s 的内标物质。

3. 4 工作曲线

分别将 4 个不同量的多环芳烃标样加入到相同量的内标溶液中, 配制成 4 个不同标样浓度的溶液, 内标的浓度与加入烟气样品中的浓度相同。每一种多环芳烃标样的浓度范围涵盖所有烟气样品 (包括主流和侧流烟气) 中相应多环芳烃的含量。以标样与内标的峰面积比作为横坐标, 其浓度比作为纵坐标, 用色谱工作站作出每一种多环芳烃的标准工作曲线, 并获得线性回归方程, 由此计算得到烟气样品中每一种多环芳烃的含量。标准工作曲线及对应的标品色谱图 (分三组) 如下:

3. 5 回收率的测定

采取标样加入法, 取未知浓度的标准溶液 2 . 5 m l 均匀洒于 $\Phi 9 2$ m m 的剑桥滤片上, 静置 1 5 分钟, 滤片放入锥形瓶中, 加 5 0 m l 环己烷, 超声波萃取 3 次, 每次 3 0 m l n ; 取出后, 按主流烟气同样的方法进行前处理; 同时取 1 m l 未知浓度的标准溶液, 加

内标, 进行GC / MS分析。回收率测定结果如表4:

从表中数据看到除低分子量的多环芳烃(如: N a p h t h a l e n e、A c e n a p H t h y l e n e、A c e n a p h t h e n e和F l u o r e n e)的回收率较低外, 其它主要的多环芳烃都有较好的回收率。

3. 6 重现性和检测限实验

用同样的卷烟和同样的实验条件重复整个分析过程6次, 其主要的P A H s分析结果的标准偏差小于0. 5, 变异系数小于5%。实验结果表明主要的P A H s的检测下限低于1. 0 n g / 支。

由回收率、重现性、线性方程及检测限的测定结果可见, 本文所建立的P A H s分析方法具有较好的重现性、准确性和较高的检测灵敏度, 它适用于卷烟烟气中P A H s含量的准确测定。

3. 7 卷烟烟样的测定

3. 7. 1 低焦油混合型卷烟主流烟气中P A H s的测定

表5给出了5个国外混合型卷烟主流烟气的T P M值和P A H s的测定结果。从表中可看出, 低焦油卷烟的主流烟气中P A H s含量较低, 表明对于同类型卷烟其主流烟气中P A H s释放量与卷烟的焦油量成正相关关系。

3. 7. 2 国产卷烟主流烟气中P A H s含量测定

4 结论

4. 1 本方法采用柱层析纯化和富集卷烟烟气中稠环芳烃, 利用GC / MS独特的分离和定性及定量特点建立了卷烟烟气中包括苯并芘在内的16个稠环芳烃同时定量的分析方法。

4. 2 内标法进行定量, 消除了进样误差和仪器灵敏度波动带来的影响, 保证了定量结果的准确性和重现性。

4. 3 对近100种不同焦油含量的卷烟烟气中的稠环芳烃测定结果, 表明该方法简便、准确、灵敏、稳定, 可用于卷烟烟气中的苯并芘等稠环芳烃的定量分析。

STUDY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

1. Analytical Method Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Cigarette Smoke

Abstract A Method For Quantitative Determination Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Tobacco Smoke Has Been Developed And Was Applied To The Analysis Of PAHs In The Cigarette Smoke From 100 Commercial Brands With Different Tar Levels. PAHs In The

Cigarette Smoke Were Extracted With Cyclohexane And Purified Using A Solid-Phase Extraction Column, And Then Measured By GC-MS. Concentration Values For 16 PAHs Are Given. Recoveries Of Main PAHs Were Over 95%.

Keywords Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH); Benzo (A) Pyrene, Cigarette Smoke; GC/MS

参考文献

- [1] 王连生. 致癌有机物 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993
- [2] 程元恺. 致癌性多环芳烃 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1973
- [3] Lee, M. L.; Novotny, M, B.; Artle, K. D., J. Anal. Chem., 1976, 48 (2): 405~406
- [4] Tomkins, B. A.; Jenkins, R. A.; Griest, W. H., J. Assoc. Off Anal. Chem., 1985, 68 (5): 223~231.
- [5] Gmeiner, G.; Stehlik, G.; Htausch, J., J. Chromatogr. A., 1997, 767: 163~169.

姚庆艳 玉溪红塔烟草(集团)有限责任公司

王保兴 杨式华 和智君 杨伟祖 李忠 云南瑞升科技有限公司

[\[网站导航\]](#) | [\[设为首页\]](#) | [\[联系方式\]](#) | [\[意见反馈\]](#)

www.tobacco.org.cn All Rights Reserved.

版权所有 中国烟草学会

本网站由中国烟草物资电子商务网提供技术支持