

气相色谱-质谱联用法测定卷烟主流烟气气相物中挥发性有机化合物

侯宏卫, 熊 巍, 姜兴益, 庞永强, 唐纲岭, 胡清源*

(国家烟草质量监督检验中心, 郑州 450001)

摘要:建立了气相色谱-质谱联用(GC-MS)同时快速检测卷烟主流烟气中5种挥发性有机化合物(1,3-丁二烯, 异戊二烯, 丙烯腈, 苯和甲苯)的分析方法。主流烟气气相物中的挥发性有机化合物被含有D6-苯内标的冷甲醇吸收,并用GC-MS在选择离子模式下进行分析。方法的最低检出限(LOD)和最低定量限(LOQ)分别为0.01~0.81 µg/支和0.04~2.73 µg/支,加标回收率为92.3%~98.5%,精密度为1.95%~9.21%。本方法检测限低,重复性和重现性明显优于以前报道的方法。应用此方法考察了38种国内外卷烟样品在深度抽吸与ISO抽吸模式下的释放量,深度抽吸模式下挥发性有机化合物的释放量是ISO模式的两倍。

关键词:气相色谱-质谱;挥发性有机化合物;主流烟气;气相物

中图分类号:TS411.2

文章编号:1007-5119(2011)05-0081-06

DOI:10.3969/j.issn.1007-5119.2011.05.018

Determination of Volatile Organic Compounds in Gas-phase Mainstream Smoke by Gas Chromatography-mass Spectrometry

HOU Hongwei, XIONG Wei, JIANG Xingyi, PANG Yongqiang, TANG Gangling, HU Qingyuan*

(China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was successfully developed and validated for simultaneous determination of five Volatile Organic Compounds (VOC: 1,3-butadiene, isoprene, acrylonitrile, benzene and toluene) in cigarette gas-phase mainstream smoke. Before smoking, each impinger was spiked with D6-benzene internal standard solution. The gas-phase mainstream smoke was trapped by two impingers filled with methanol cool solution. And then, five VOCs were analyzed by GC-MS under selected ions recording mode. The limit of detection and limit of quantification for each VOC were varied from 0.01 to 0.81 µg/cig and 0.04 to 2.73 µg/cig. Recoveries were in the ranged of 92.3% to 98.5% and intra- and inter-assay precision (RSD%) were 1.95 to 9.21. This new VOCs determination method provided higher sensitivity, specificity, and repeatability than earlier methods. Five VOCs levels of 38 commercially available domestic and overseas cigarettes were determined under ISO (International Organization for Standards) and Canadian intense smoking regime by the proposed method. VOCs levels in mainstream smoke under Canada intense smoking regime were twice higher than ISO regime.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry; volatile organic compounds; mainstream smoke; gas-phase

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是指沸点在50~260℃之间、室温下饱和蒸气压超过133.32 Pa的易挥发性化合物^[1]。1,3-丁二烯,异戊二烯,丙烯腈,苯和甲苯等是卷烟主流烟气中主要的挥发性有害成分。其中苯为1类致癌物,1,3-丁二烯(IARC 2A),丙烯腈

(IARC 2B)和异戊二烯(IARC 2B)为2类致癌物^[2-4]。由于这5种VOCs对健康具有危害性,其含量的准确测定对于正确评价吸烟与健康的关系,推动低危害卷烟的研究具有重要意义。

目前国际上测定挥发性有机化合物的方法可分成4类:直接进样法^[5];吸附剂(热脱附)法^[6-7];

基金项目:国家自然科学基金项目“新型层状氢氧化物微结构组装体的水相合成、形成机理及应用研究”(20701040)

作者简介:侯宏卫,男,高级工程师,博士,主要从事烟草化学研究。E-mail:hongwei@yahoo.com.cn。*通信作者,E-mail:huqy@ztri.com.cn

收稿日期:2010-05-28

修回日期:2010-08-17

采样袋收集法^[8]和冷溶剂收集法^[9-11]。直接进样法和采样袋收集法采集样品后直接进行测定,可实现在线分析^[5,8],但重复性较差,只能实现半定量。Pankow 等建立的吸附(热脱附)气相色谱-质谱(GC-MS)分析 VOCs 的方法,可以同时检测多种 VOCs,但该方法的加标回收率较低,并且有些化合物会在解析过程中发生分解^[6-7]。用冷溶剂来捕集气相物中的 VOCs,捕集效果好,可以实现对多种 VOCs 的定量分析,因此被一些政府组织所采用。但是以前的冷溶剂收集法在灵敏度和重复性方面还存在不足。本研究采用 GC-MS 同时测定主流烟香气相物中的 1,3-丁二烯,异戊二烯,丙烯腈,苯和甲苯,此方法检出限低,重复性好,适合于卷烟主流烟气中这 5 种 VOCs 释放量分析。并利用此方法首次验证了 2009 年 38 种市售卷烟样品在 ISO 和加拿大深度抽吸条件下的 VOCs 释放量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

RM20H 型转盘吸烟机,配备有 CO 自动分析仪(德国 borgwaldt technik 公司);气相色谱-质谱联用仪(Perkin Elmer Clarus 600);分光光度计(美国惠普公司,HP8453);分析天平(Sartorius CP224S, max 220 g, d=0.1 mg);肯塔基参比卷烟(1R5F、2R4F,美国肯塔基大学);剑桥滤片(德国 borgwaldt technik 公司, ϕ 92 mm)。

干冰,正十七碳烷,异丙醇,甲醇(J.T.BAKER 公司,色谱纯试剂);氘代丙烯腈,氘代苯,氘代甲苯,异戊二烯,丙烯腈,苯,甲苯(德国 Merck 公司,色谱纯试剂);1,3-丁二烯(大连特种气体有限公司,99.95%);选取 2009 年 38 种市售不同牌号国内外卷烟样品(中国烟草总公司),分别编号。

1.2 标准溶液的配制

准确称取一定量的 D 6-苯,用甲醇定容,得到 4 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标储备液。用气密性好的气体针筒分别准确移取一定量的异戊二烯、丙烯腈、甲苯和苯,用甲醇定容,得到混合标准溶液。用 1,3-丁

二烯标准气(纯度>99.9%)配制 1,3-丁二烯乙醇标准溶液。以乙醇为参比,测定此溶液在 217 nm 处的吸光度值来确定溶液的浓度。实验测得 1,3-丁二烯乙醇标准溶液的吸光度值为 0.31,按照下列公式计算各溶液中 1,3-丁二烯的浓度(1,3-丁二烯的吸光系数 $\epsilon = 20893 \text{ L/mol cm}$)

$$\text{计算值}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{A}{20893 \text{ L/mol}} \times 54 \text{ g/mol} \times \frac{1000 \text{ mg/g}}{1000 \text{ mL/L}} \times \frac{100 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \times 1000 \mu\text{g/mg}$$

1.3 烟气收集

按照参考文献[12]挑选实验用卷烟,以参考文献[13]的方法平衡烟支。

使用 RM20H 型 20 孔道转盘吸烟机抽吸卷烟,抽吸方法按照参考文献[14]和加拿大卫生部公布的深度抽吸模式。加拿大深度抽吸模式:100%封闭通风滤嘴,每口抽吸 2 秒,抽吸容量 55 mL,每口间隔 30 秒。

吸烟机连接如图 1 所示,在串联干冰覆盖的两个装有 10 mL 甲醇的 100 mL 吸收瓶中加入 100 μL 混合内标溶液,抽吸 10 支卷烟(ISO 方法)或 5 支卷烟(深度抽吸方法),通过一个剑桥滤片捕集主流烟气中的粒相物,使得气相物透过剑桥滤片,其中的挥发性有机化合物被两个串联的装有 10 mL 冷甲醇的吸收瓶(干冰覆盖, $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$)捕集,抽吸完成后,分别从两个吸收瓶中取一定量的吸收液于两个色谱瓶中,用气体色谱-质谱(GC-MS)仪进行定量分析。

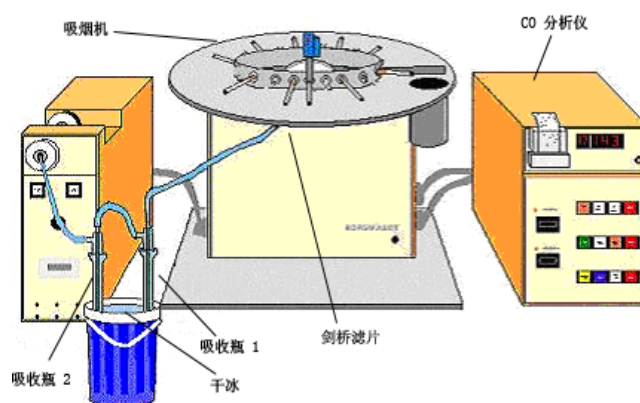


图 1 挥发性有机化合物的抽吸示意图
Fig.1 Trapped 5 VOCs from mainstream smoke

1.4 烟气常规成分分析

主流烟气中的烟碱释放量按照参考文献[15]分析，水分按照参考文献[16]检测，卷烟主流烟气的相物中 CO 的含量按照参考文献[17]测定。

1.5 挥发性有机物分析

色谱条件：60 m × 0.32 mm × 1 μm DB-5MS 柱。进样量 3 μL；进样口温度 150 °C；分流比 30:1；柱温箱温度 40 °C；载气流速 1 ml/min；程序升温：从 40 °C 保持 1 min，然后以 5 °C/min 的速率升至 160 °C，保持 1 min，最后以 20 °C/min 的速率升至 220 °C，保持 3 min。

质谱条件：电离方式 EI，电离能量 70 eV，传输线温度 280 °C，离子源温度 230 °C，溶剂延迟时间 3 min，扫描范围：m/z 40.0~200.0。为提高检测灵敏度和分辨率，质谱仪采用选择离子模式进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 冷溶剂捕集过程选择

据有关文献报道，这 5 种 VOCs 在甲醇中的溶解性较好，所以选择甲醇作为捕集液；多个捕集瓶少量捕集液要比一个捕集瓶大量捕集液的捕集效果好^[10]。为了保证主流烟气中的 5 种 VOCs 尽可能的全部被捕集，本实验对冷溶剂捕集的条件进行了选择。

(1) 甲醇对 5 种 VOCs 的吸收效率，选取了 3 个串联的装有 10 mL 冷甲醇的吸收瓶，按照前面的抽烟方法抽吸 3R4F 参比卷烟，并捕集主流烟气的相物中的 VOCs，抽吸完成后分别检测 3 个吸收瓶中 5 种 VOCs 的含量，并求出捕集的比率。从作者参加的 2006 年共同实验的数据^[18]可以看出，主流烟气的相物中的 5 种 VOCs 通过两个 10 mL 的冷甲醇捕集后，在第 3 个吸收瓶中 5 种 VOCs 的比率分别为 1.1% (1,3-丁二烯)，0.3% (苯)，2.1% (甲苯)，0.3% (丙烯腈) 和 0.2% (异戊二烯)，因此选取两个吸收瓶来捕集甲醇。

(2) 吸收液体积的影响，如果在 100 mL 的吸收瓶装有大于 50 mL 的吸收液，在烟气捕集过程中，吸收液会被烟气带到吸收管线中，特别是在深度抽吸条件下，这种现象更为明显，因此在能保证捕集效率的前提下，尽量选取较少的捕集体积。同时基于共同实验的结论^[18]，两个装有 10 mL 冷甲醇的吸收瓶可以实现对主流烟气的相物中的 5 种 VOCs 的完全捕集。

(3) 管线对 5 种 VOCs 捕集的影响，考虑到分析物可能会吸附在吸收瓶的连接管线中，在抽吸卷烟完成后，剪下连接管线，并用 10 mL 的甲醇淋洗管线，检测淋洗液中 5 种 VOCs 含量 (表 1)，管线在整个捕集过程截留 5 种 VOCs 的量较少，但是对甲苯的截留稍微偏高。

通过实验最终确定用两个串联的装有 10 mL 甲醇的吸收瓶就可以基本实现对卷烟主流烟气中这 5 种 VOCs 的捕集。

表 1 5 种 VOCs 在 1、2 号瓶以及管线中的保留量 μg/支
Table 1 Trapped contents of 5 VOCs in NO.1 NO.2 and the connected tubing

项目	1,3-丁二烯	异戊二烯	丙烯腈	苯	甲苯
1 号瓶	25.72	166.15	4.20	20.67	22.54
2 号瓶	0.10	9.37	0.34	1.84	6.03
管线	0.00	5.31	0.20	1.35	3.79

2.2 卷烟主流烟气中挥发性化合物的定性

为了确定 5 种挥发性化合物色谱峰位置，本方法采用保留时间对照法，利用 5 种 VOCs 和 D 6-苯的单标溶液总离子流色谱图来确定各个化合物的保留时间。为了确定实际样品中的色谱峰与标准品中色谱峰的一致性，选取了 5 种 VOCs 和 D 6-苯混合标液的总离子流色谱图与肯塔基参比卷烟 3R4F 的总离子流色谱图进行对比，确定实际样品与标准品的色谱峰在峰形和保留时间上的一致性。如图 2、3 所示，5 种 VOCs 在混标和实际样品的总离子流色谱图中相同的保留时间都有峰形一致色谱峰，没有杂峰干扰，同时根据保留时间将 5 种 VOCs 在实际样品的总离子流色谱图一一归属 (图 3)。通过上面的方法，在实际样品中确定了每一种目标化合物。

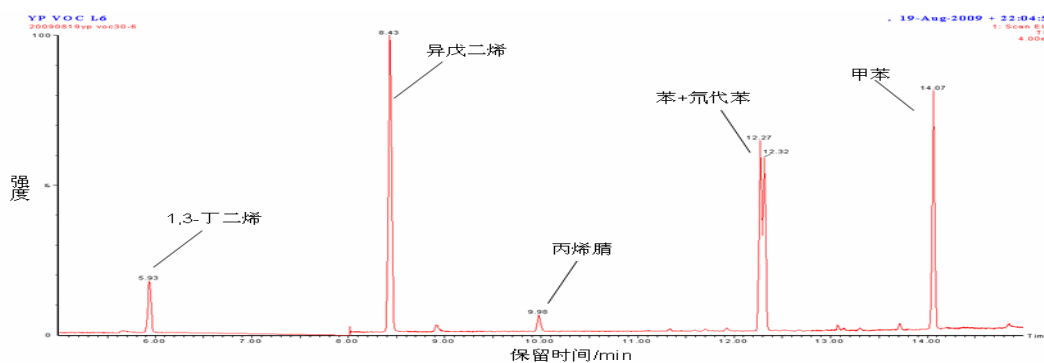


图2 5种VOCs和氘代苯的总离子流色谱图

Fig. 2 GC-MS total ion chromatograms of 5 VOCs and D6-benzene standard

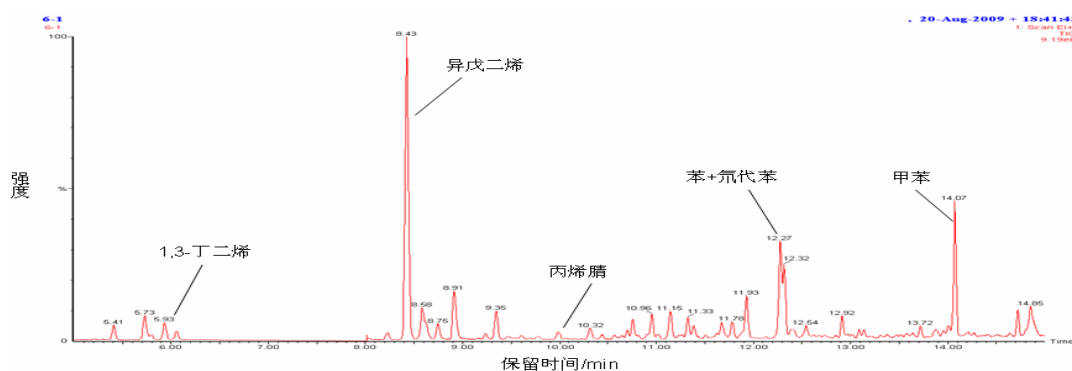


图3 3R4F参比卷烟主流烟气中5种VOCs和氘代苯的总离子流色谱图

Fig. 3 GC-MS total ion chromatograms of 5 VOCs and D6-benzene in mainstream from 3R4F reference cigarette

2.3 内标选择与标准曲线

为了确定用氘代苯进行定量或是通过三个氘代内标进行定量之间的差异,通过26家实验室的检测结果进行比对(结果未列出)^[18],发现只用氘代苯进行定量与三个氘代内标定量的结果之间差异不大。因此为了方便起见,本实验只采用氘代苯对5个VOCs进行定量。

用配制好的标准储备液配制标准曲线,5种挥发性有机物的线性范围见表2。为评价挥发性有机化合物测定方法的分析特性,将5个不同浓度的挥发性有机化合物混合标样分别进行GC-MS分析,并用各种挥发性有机化合物色谱峰与相应的内标峰面积比值对其相应挥发性有机化合物含量进行回归分析,得回归方程及其相关参数。结果表明,在卷烟烟气中挥发性有机化合物的含量范围内,检测器响应与这5种挥发性有机化合物的浓度呈明显的线性关系,相关系数在0.9985至0.9998之间。

2.4 回收率、检出限和定量限

采用标准加入法测定方法的回收率,即在吸收瓶中加入已知含量的挥发性有机化合物标准溶液,进行卷烟抽吸,吸收液通过GC/MS分析,并根据测定量、加入量和原含量计算回收率。检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别是采用3倍信噪比和10倍信噪比计算。由表3可知,5种挥发性有机化合物的LOD为0.01~0.82 μg/支,LOQ为0.04~2.73 μg/支,这远低于实际样品中的含量。5种挥发性有机化合物的回收率为92.3%~98.5%,可满足分析检测的要求。

表2 5种挥发性有机化合物线性范围、回归方程及相关系数
Table 2 Linearity range, regression equation and correlation coefficients for 5 VOCs in mainstream smoke

化合物	内标	线性范围/ (μg·mL ⁻¹)	回归方程	相关系数 R ²
1,3-丁二烯		0.12~64.08	y = 0.1408x - 0.826	0.9985
异戊二烯		1.32~660.00	y = 0.3682x - 5.0651	0.9990
丙烯腈	D6-苯	0.07~37.00	y = 0.3841x - 0.0889	0.9995
苯		0.34~171.40	y = 0.0342x - 0.0705	0.9998
甲苯		0.36~178.80	y = 0.029x - 0.0356	0.9997

表 3 5 种挥发性有机化合物的检出限、定量限和回收率结果

Table 3 LOD, LOQ and recoveries for 5 VOCs

化合物	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	检出量/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	回收率/%
1,3-丁二烯	0.82	2.73	92.3
异戊二烯	0.01	0.04	95.6
丙烯腈	0.06	0.21	94.8
苯	0.02	0.08	98.5
甲苯	0.03	0.11	93.2

2.5 重复性

选取具有典型性的 7 个卷烟品牌，同种卷烟样品在 5 d 平行测定 5 次，每次抽吸 7 个轮次，结果见表 4。除了 1 号样品第一轮

的测定结果为 11.2%和 12.7%外，其他挥发性有机物所有测定结果的相对标准偏差均小于 10%。此测定结果与 2008 年 CORESTA 特种分析物学组组织的“卷烟烟烟气挥发性有机化合物共同实验”结果比较，相对标准偏差为 25%~30%，数据较稳定合理。

2.6 部分卷烟在 ISO 和深度抽吸模式下挥发性有机物释放量的比较

由图 4 可以看出，在深度抽吸模式下，卷烟主流烟烟气常规成分的含量会有显著增加。38 个品牌的卷烟样品中，4 种常规成分的增加幅度在 1~5 倍之

表 4 ISO 方法重复性结果

Table 4 Repeatability of 5 VOCs under ISO smoking regime

样品	1,3-丁二烯/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	异戊二烯/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	丙烯腈/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	苯/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	甲苯/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	总颗粒物/($\text{mg}\cdot\text{支}^{-1}$)	口数/支	
1	平均值	43.26	253.55	9.39	36.74	53.38	11.12	6.0
	RSD%	7.1	11.2	12.7	9.2	5.4	3.2	1.6
2	平均值	36.85	283.26	4.94	32.35	43.30	6.84	10.1
	RSD %	9.6	6.6	7.0	5.4	5.6	6.1	0.7
3	平均值	40.97	266.62	6.64	34.58	45.97	7.90	7.5
	RSD %	7.4	4.3	6.4	3.4	4.4	22.1	9.9
4	平均值	53.25	352.21	7.20	35.73	42.49	16.02	8.2
	RSD %	7.8	4.6	4.7	8.0	9.2	4.7	4.0
5	平均值	50.99	426.24	8.17	44.08	62.14	10.49	8.5
	RSD %	2.5	3.5	7.1	2.9	5.2	4.3	3.1
6	平均值	15.11	162.63	2.52	17.05	22.36	3.44	7.2
	RSD %	8.8	6.5	7.6	3.7	4.3	5.8	2.6
7	平均值	67.40	571.10	10.57	60.20	78.23	18.15	9.8
	RSD %	6.6	2.6	3.4	2.0	3.1	2.6	5.5

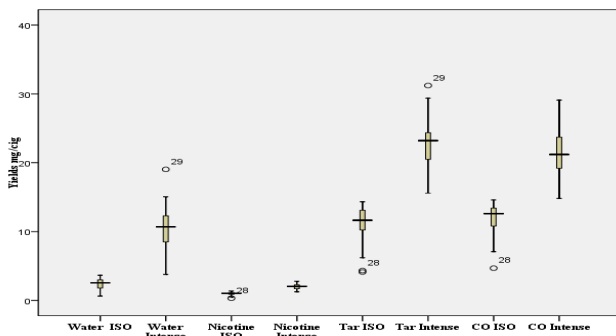


图 4 38 个卷烟样品主流烟烟气中水分、焦油、烟碱和一氧化碳释放量范围

Fig. 4 Water, nicotine, tar and carbon monoxide yields in the Mainstream Smoke of 38 commercial Cigarette Brands (under ISO and Canada Intense smoking method)

间。

从图 5 可以看出，深度抽吸模式下 5 种挥发性有机物在 38 种样品中的平均释放量要比 ISO 标准抽吸条件下高一倍。其中异戊二烯在主流烟烟气中含量最高，增长也最快，在深度抽吸条件下，38 种卷

烟的平均释放量达到了 374 $\mu\text{g}/\text{支}$ 。按照 WHO 的要求，未来可能有必要在卷烟包装上披露有害成分与烟碱的比值，本试验求出了 38 种卷烟的平均释放量与烟碱的比值(图 6)。由于换成深度抽吸模式后，

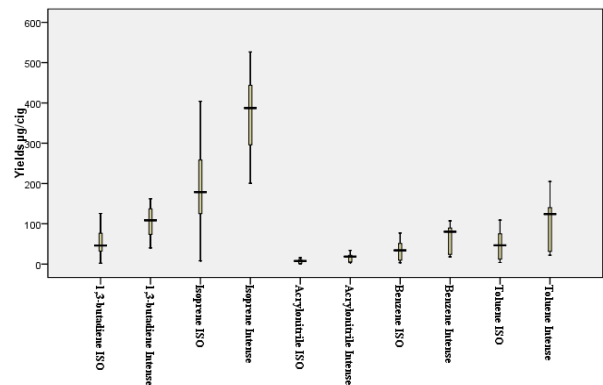


图 5 ISO 和深度抽吸模式下 5 种挥发性有机成分在 38 种卷烟中平均释放量

Fig.5 Mean delivery levels of 5 VOCs in the Mainstream Smoke of 38 commercial Cigarette Brands (under ISO and Canada Intense smoking method)

烟碱释放量也随着升高,所以换算成烟碱比值后,抽吸模式对值的影响变得差别不大。

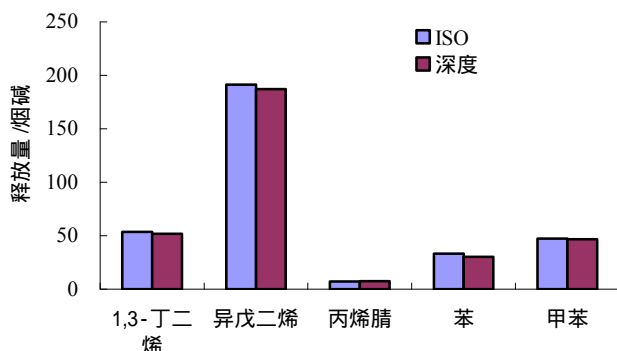


图6 ISO和深度抽吸模式下5种挥发性有机成分与烟碱的比值

Fig.6 5 VOCs/nicotine of 38 commercial Cigarette Brands (under ISO and Canada Intense smoking method)

3 结论

本研究采用两个串联的装有冷甲醇(-70 °C)的吸收瓶捕集主流烟气中的5种VOCs。抽吸卷烟前在捕集液中加入氘代苯,捕集完成后分别从两个吸收瓶中取适量捕集液于棕色色谱瓶,然后用GC-MS在选择离子模式下进行分析。采用氘代内标进行定量,并且在抽吸前把内标加入到吸收液中,这排除了抽吸和样品转移过程中VOCs的挥发损失,使得定量过程更为准确。深度抽吸模式下5种挥发性有机物在38个样品中的平均释放量要比ISO抽吸条件下高一倍。

参考文献

- [1] World Health Organization, WHO air quality guidelines for Europe[M]. 2nd ed. WHO Regional Publications, European Series, 2000:1-252.
- [2] Smith C J, Perfettia T A, Rumple M A, et al. "IARC Group 2A carcinogens" reported in cigarette mainstream smoke[J]. Food and Chemical Toxicology, 2000, 38(4): 371-383.
- [3] Smith C J, Perfettia T A, Rumple M A, et al. "IARC Group 2B carcinogens" reported in cigarette mainstream smoke [J]. Food and Chemical Toxicology, 2001, 39(2): 183-205.
- [4] Smith C J, Perfettia T A, Rumple M A, et al. IARC carcinogens reported in cigarette mainstream smoke and their calculated log P values[J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(6): 807-817.
- [5] Brunneemann K D, Kagan M R, Cox J E, et al. Analysis of 1,3-butadiene and other selected gas-phase components

- in cigarette mainstream and sidestream smoke by gas chromatography-mass selective detection[J]. Carcinogenesis, 1990, 11(10): 1863-1868.
- [6] Pankow J F, Luo W T, Isabelle L M, et al. Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography mass spectrometry[J]. Anal. Chem, 1998, 70(24): 5213-5221.
- [7] Pankow J F, Luo W T, Tavakoli A D, et al. Delivery levels and behavior of 1,3-butadiene, acrylonitrile, benzene, and other toxic volatile organic compounds in mainstream tobacco smoke from two brands of commercial cigarettes[J]. Chem. Res. Toxicol, 2004, 17(6): 805-813.
- [8] Omori F, Higashi N, Chida M, et al. Internal standard-based analytical method for tobacco smoke vapor phase components[J]. Abetrage zur Tabakforschung International, 1999, 18(4): 131-146.
- [9] Health Canada. Determination of 1,3-Butadiene, Isoprene, Acrylonitrile, Benzene, Toluene and Styrene in Sidestream Tobacco Smoke [EB/OL]. [1999]. http://www.hc-sc.gc.ca/hc-ps/tobac-tabac/legislation/reg/indust/method/_side-second/organi-eng.php.
- [10] Darrall K G, Figgins J A, Brown R D, et al. Determination of benzene and associated volatile compounds in mainstream cigarette smoke[J]. Analyst. 1998, 123: 1095-1101.
- [11] 韩冰, 刘惠民, 谢复炜, 等. 卷烟主流烟气中挥发和半挥发性成分分析[J]. 烟草科技, 2009(10): 32-40.
- [12] ISO 8243: 2003 Cigarettes-Sampling[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2003.
- [13] ISO 3402: 1999 Tobacco and tobacco products - Atmosphere for conditioning and testing[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 1999.
- [14] ISO 3308: 2000 Routine analytical cigarette-smoking machine-Definitions and standard conditions[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2000.
- [15] 国家烟草质量监督检验中心. YC/T 156—2001 卷烟总颗粒物中烟碱的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 2001.
- [16] 国家烟草质量监督检验中心. YC/T 157—2001 卷烟总颗粒物中水分的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 2001.
- [17] 国家烟草质量监督检验中心. YC/T 30—1996 卷烟烟气的测定 非散射红外法[S]. 北京:中国标准出版社, 1996.
- [18] Intorp M, Purkis S, Whittaker M, et al. Determination of "Hoffmann Analytes" in Cigarette Mainstream Smoke: The Coresta 2006 Joint Experiment[J]. Beitrage zur Tabakforschung International, 2009, 23(4): 161-202.