

气相色谱-质谱测定香烟灰中的多环芳烃

何立坚^{①a, b}

a 厦门唯希雅押花礼品有限公司 福建省厦门市 361100
b 厦门海洋职业技术学院 福建省厦门市 361006

摘 要 采用正己烷-二氯甲烷(体积比为 1:1)索氏提取、硅胶柱净化技术,用气相色谱-质谱(GC-MS)的分段选择性离子监测(SIM)对烟灰中多环芳烃(PAHs)进行定性定量分析。通过优化 19 种 PAHs 的分离条件, SIM 法实现烟灰中 19 种 PAHs 的同时测定,检出限达到 0.02ng/mL。该法灵敏、准确,适合于烟灰等食品中多环芳烃含量的测定。

关键词 气相色谱-质谱,多环芳烃,烟灰。

中图分类号:O657.63 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2007)03-0501-04

1 前言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)是最早发现的具有“致癌、致畸、致突变”作用的环境污染物之一^[1],是卷烟烟气中主要的一类致癌物^[2-4]。20 世纪 50 年代起就有文献报道烟气中, PAHs 的分析,但由于卷烟烟气成分复杂,且含量极低(通常为 10—40ng/支),这就给 PAHs 分离检测带来了很大的困难。因此,国内外对于卷烟主流烟气中 PAHs 的提取、纯化及检测技术进行了大量研究^[5-9]。但对于香烟燃烧后的灰分中 PAHs 的含量分析未见报道。本文采用气相色谱-质谱技术,定性、定量相结合,研究了香烟灰中多环芳烃的化学组成,对于吸烟有害人体健康提供有意义的参考数据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

QP2010 型气相色谱-质谱联用仪器(日本岛津公司),配自动进样器;RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);硅胶净化柱:9g 100—200 目层析硅胶填充(使用前 135℃ 下干燥 12h)、柱长 200mm、内径 10mm。

多环芳烃均购自美国 Sigma-Aldrich 公司;正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为分析纯,重蒸后使用。

PAH 标准贮备液(溶剂为正己烷)的质量浓度均为 100μg/mL。分别吸取各标准贮备液 1.0mL 于 100mL 容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,即为 1μg/mL 的混合标准液,再将其稀释成 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3μg/mL 的标准工作液。

① 联系人,手机:(0) 13599633404; E-mail: helifeng@163.com
作者简介:何立坚(1960—),男,福建省云霄县人,工学士,工程师,主要研究方向:食品分析。
收稿日期:2007-02-22;接受日期:2007-03-05

2.2 实验方法

2.2.1 分析条件

色谱条件: DB-17agilent 色谱柱(30m×0.25mm×0.25 μ m); 程序升温: 初温 60℃, 保持 1min, 升温速度 4℃/min, 至 200℃, 保持 10min, 升温速度 5℃/min, 至 280℃, 保持 15min, 升温速度 10℃/min, 至 310℃, 保持 25min; 进样: 不分流进样 1.0 μ L; 进样口温度 300℃; 载气为高纯度氮(He), 流速 1.59mL/min。

质谱条件: 电离方式为电子轰击源(EI), 电子能量 70eV, 接口温度 200℃, 电子倍增器电压 1.2kV; 定性分析时采用全扫描工作方式, 定量分析时采用 SIM 工作方式。

2.2.2 样品处理

本实验所测样品均来源于福建龙岩卷烟厂出厂的福建牌香烟燃烧后的灰分, 按取样要求称取 5g 于 100mL 具塞比色管中, 加入 90mL 正己烷-二氯甲烷(体积比为 1:1)溶液浸泡过夜后, 再分别用索氏提取器提取 12h。将提取液进样到层析硅胶柱, 用正己烷-二氯甲烷溶液(体积比为 3:7)作淋洗液。然后在旋转蒸发仪上浓缩, 定容至 1mL。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

色谱分离时, 不仅载气流速影响分离度, 而且升温程序的不同也会导致色谱峰分离度的变化。程序升温的关键是升温的速率, 如果升温速率太小, 易使大分子出峰慢且托尾, 反之升温速率太快, 则易使出峰太密, 分离度下降。为使六元稠环能出峰, 终止温度不能低于 300℃。经反复摸索确定升温程序, 将载气流速定为 1.59mL/min。

3.2 提取条件的选择^[10]

样品中多环芳烃的提取方法很多, 如充氮升华法、索氏提取法、超声波提取法、固相萃取法、固相微萃取法和超临界流体提取法等。本实验选用索氏提取法。在初次提取的样品剩余物中加入正己烷-二氯甲烷(体积比为 1:1)溶液分别进行第 2 次、第 3 次提取, 进一步考察所选择的溶剂对 PAHs 的提取效率。实验表明, 两次提取的提取效率就达 95% 以上。

吸附在硅胶柱上的 PAHs 先用 20mL 的正己烷淋洗, 正己烷弃去, 再用 30mL 正己烷-二氯甲烷的混合液(体积比为 3:7)淋洗。将过柱后的样品 30mL(35℃)浓缩, 加正己烷定容至 1mL, 然后进行色谱分析。结果表明前 30mL 淋洗液对各 PAH 的洗脱效率均可达 95% 以上。所以本法选用 30mL 正己烷-二氯甲烷(体积比为 3:7)混合溶液作为淋洗液。

3.3 线性与检出限

取不同浓度的 19 种 PAHs 混标溶液分别进样, 进样浓度为: 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 μ g/mL。以各组峰面积对浓度作线性回归分析, 结果如表 1。结果表明各组分的浓度与峰面积的线性关系良好, 相关系数为 0.9974—0.9994, 检出限达到 0.02ng/mL。

3.4 实际样品的测定

本实验所测样品均来源于福建龙岩卷烟厂出厂的福建牌香烟燃烧后的灰分。样品经净化处理后, 用 GC-MS 测量, 分析结果示于图 1。本法采用 5 点外标定量法计算香烟燃烧后的灰分样品中 19

种 PAHs 的浓度, 结果列于表 2。

表 1 19 种 PAHs 的保留时间、特征碎片离子、回归方程及相关系数

序号	化合物	保留时间 (t/min)	特征离子 (m/z)	回归方程	相关系数
1	萘	19.208	128. 17	$y = 18575. 7x + 44793. 8$	0. 9974
2	苊	29.385	152. 20	$y = 14844. 3x + 17085. 5$	0. 9984
3	二氢苊	30.196	154. 2	$y = 9068. 6x + 27212. 0$	0. 9989
4	芘	33.205	166. 2	$y = 9970. 9x + 19809. 8$	0. 9984
5	菲	39.714	178. 2	$y = 13803. 5x + 28383. 2$	0. 9984
6	蒽	39.906	178. 23	$y = 13685. 7x + 21161. 2$	0. 9984
7	荧蒽	50.357	202. 26	$y = 14300. 1x + 70587. 1$	0. 9991
8	芘	53.765	202. 26	$y = 15323. 3x - 40155. 2$	0. 9975
9	惹烯	54.213	234. 34	$y = 4900. 3x + 23526. 2$	0. 9991
10	苯并[a]蒽	63.409	252. 32	$y = 13730. 1x + 56808. 0$	0. 9992
11	屈	63.910	228. 29	$y = 13577. 5x + 51600. 2$	0. 9994
12	2,3-苯并蒽	64.308	229. 29	$y = 2255. 1x - 7009. 8$	0. 9980
13	苯并[b]荧蒽	69.950	252. 32	$y = 16263. 1x + 11759. 3$	0. 9990
14	苯并[k]荧蒽	70.133	252. 32	$y = 16559. 3x - 4465. 4$	0. 9989
15	花	73.025	252. 32	$y = 14911. 4x - 5801. 8$	0. 9991
16	苯并[a]花	74.112	252. 32	$y = 20641. 0x - 83591. 2$	0. 9979
17	茚	84.178	116. 16	$y = 13193. 9x - 79023. 0$	0. 9984
18	二苯并蒽	84.414	278. 35	$y = 11936. 2x - 102081. 2$	0. 9980
19	苯并花	86.393	276. 5	$y = 15696. 8x - 40507. 4$	0. 9987

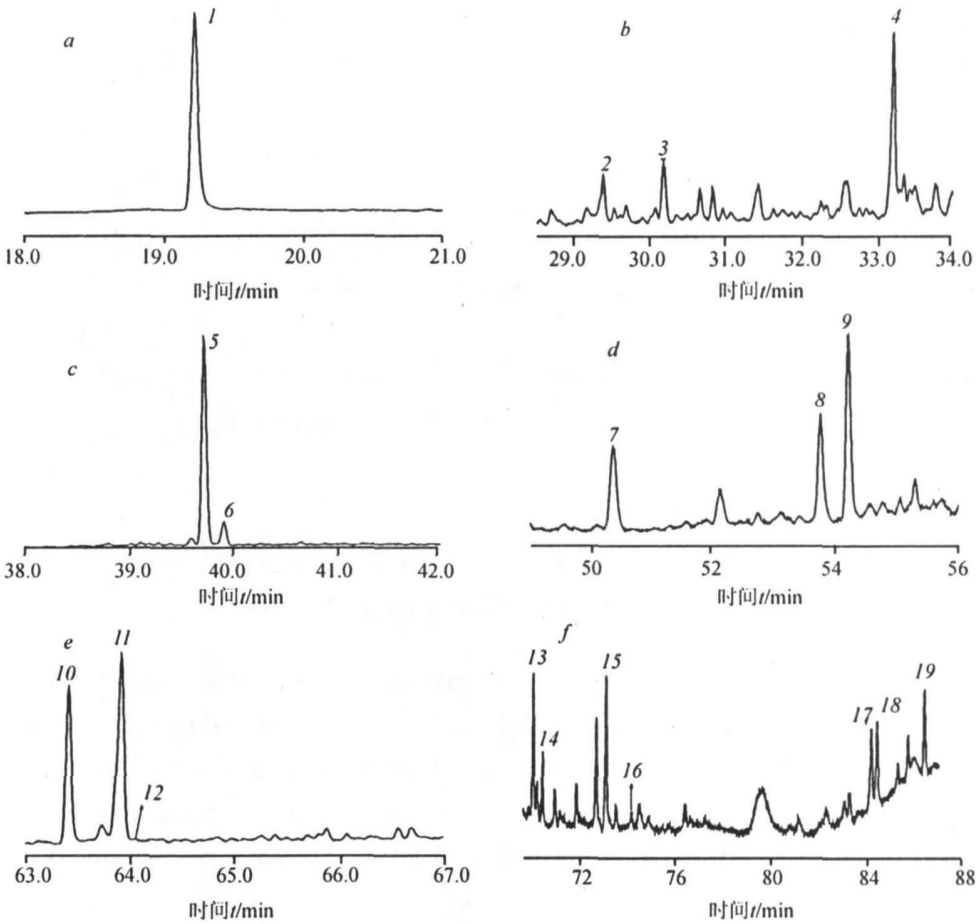


图 1 烟灰样品 1 的 SIM 色谱图[峰号(1—19)所对应的物质同表 1]

表 2 烟灰样品中 19 中 PAHs 定量分析结果

(ng/ mL)

序号	化合物	含量	序号	化合物	含量
1	萘	18. 3	11	蒽	12. 11
2	苊	2. 2	12	2, 3-苯并苊	1. 12
3	二氢苊	1. 27	13	苯并[b] 荧蒹	4. 90
4	芴	7. 67	14	苯并[k] 荧蒹	1. 55
5	菲	27. 86	15	䓛	7. 89
6	苝	3. 3	16	苯并[a] 䓛	1. 24
7	荧蒹	4. 34	17	芘	4. 52
8	䓛	5. 10	18	二苯并苊	5. 32
9	葱烯	11. 68	19	苯并䓛	3. 53
10	苯并[a] 苝	8. 21			

参考文献

[1] Searle C E. *Chemical Carcinogens*[M] . Second Edition. Washington D. C: American Chemical Society, 1984.

[2] 王连生. 致癌有机物[M] . 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 151—206.

[3] 程元恺. 致癌多环芳烃[M] . 北京: 人民卫生出版社, 1973.

[4] 李 D. H. 环境与健康[M] . 北京: 人民卫生出版社, 1984.

[5] 张峻松, 戴勇, 贾春晓等. 卷烟主流烟气中苯并[a] 䓛的 HPLC 测定[J] . 烟草科技, 2003, 4: 22—24.

[6] Gmeiner G, Stehlik G, Hetaush. Determination of Seventeen Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tobacco Smoke Condensate[J] . *J. Chromatogra.* , 1997, 767: 163—169.

[7] 张海容, 宋浩斌. 荧光法测定香烟烟气中总的多环芳烃含量[J] . 光谱实验室, 2004, 21(6) : 1185—1188.

[8] 刘建福, 喻听, 刘德华等. 固相萃取和气相色谱-质谱法测定主流烟气中苯并[a] 䓛的研究[J] . 色谱, 2002, 20(2) : 187—189.

[9] 樊虎, 刘少民, 盛良全等. 卷烟主流烟气中苯并[a] 䓛分离纯化条件的研究[J] . 烟草科技, 2004, 9: 36—39.

[10] 樊虎, 盛良全, 刘少民, 丁辉, 杨明. 卷烟主流烟气中多环芳烃的提取、纯化及检测方法综述[J] . 烟草科技, 2003, 4: 25—28.

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cigarette Ash

by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HE Li-Jian^{a, b}

a(Xiamen Vexiya Pressed Flower Arts & Crafts CO. LTD, Xiamen, Fujian 361100, P. R. China)

b(Xiamen Ocean Vocational College, Xiamen, Fujian 361006, P. R. China)

Abstract Cigarette ash samples were extracted ultrasonically with 1 : 1 (V/ V) hexane/ methylene dichloride and cleaned up with silica column, and then determined by subsection SIM of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) as quantitative and qualitative analysis method. Under the optimum separation condition, 19 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were simultaneously determined with detection limit of 0. 02ng/mL. The method is sensitive, accurate and suitable for the determination of PAHs in cigarette ash.

Key words Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Polycyclic Aromatic, Cigarette Ash.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>