

GC-MS/MS 法测定卷烟烟气总粒相物中挥发性 N-亚硝胺含量

摘要：本文建立了岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 测定卷烟烟气总粒相物中 8 种挥发性亚硝胺含量。采用二氯甲烷对捕集卷烟主流气中的剑桥滤片进行震荡萃取，过滤后的萃取液直接进 GC-MS/MS 分析，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低基质干扰。在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各 N-亚硝胺的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 在 2.5% 以下。在 10 ng/支的加标浓度下，加标回收率在 85~105% 之间，8 种 N-亚硝胺的最低检出限均在 0.031 $\mu\text{g/L}$ 以下，完全满足日常监测对卷烟烟气总粒相物中挥发性 N-亚硝胺测定要求，为建立卷烟烟气中 N-亚硝胺的测定提供了一个快速、简便、准确的测定方法提供借鉴。

关键词：GC-MS/MS 烟气 粒相物 挥发性 N-亚硝胺

卷烟烟气中含有两大类 N-亚硝胺：一是烟草特有亚硝胺 (Tobacco Specific Nitrosamines, TS-NA)，存在于烟草和烟气粒相物中，他们是非挥发性的；二是非烟草特有亚硝胺，通常称为“挥发性亚硝胺”，存在于主流烟气的气相或半挥发相中。在烟气中鉴定出的挥发性亚硝胺除 N-亚硝基二甲胺 (NDMA)、亚硝基吡啶 (NPiP) 外，主要还有 N-亚硝基甲基乙基胺 (NMEA)、N-亚硝基二乙胺 (NDEA)、N-亚硝基二丙基胺 (NDPA)、N-亚硝基吡咯烷 (NPir) 和吗啉 (NMor)。

卷烟烟气中的 N-亚硝胺虽然含量少，却因为直接散布于人群中，对人体健康和环境的危害而引起人们关注。由于卷烟烟气中 N-亚硝胺释放量水平一般为 ng/支，而烟气基质又十分复杂，因此，其分析难度体现在灵敏度和选择性方面。为提高灵敏度，一般检测卷烟烟气中的 N-亚硝胺时必须经过多次浓缩的前处理步骤，耗时较长，而提高选择性则一般使用特异性检测器如 TEA 或 MS/MS 等仪器。

三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 因其强大的色谱分离能力、良好的选择性和灵敏度，更适于复杂样品中痕量物质的分析。因此，本文采用二氯甲烷萃取样品，结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 技术，测定卷烟烟气总粒相物中的 N-亚硝胺含量，有利用提高检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ 8030)

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样 (1min)

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _140 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

色谱柱：Stabilwax, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

恒线速度：36.5 cm/sec

进样量：2 μ L

接口温度：240 $^{\circ}$ C

离子化方式：EI

溶剂延迟时间：5 min

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

采集方式：MRM，特征离子对见表1

1.3 样品处理

采用 20 孔道转盘式吸烟机抽吸卷烟，根据 GB/T 19609-2004 中规定方法捕集烟气，将捕集有 20 支卷烟烟气的剑桥滤片置于 250mL 锥形瓶中，加入 40mL 二氯甲烷，超声萃取 60min，取上清液过膜后进行 GC-MS/MS 分析。

表 1. 组分名称、保留时间及特征离子对

| No. | 化合物 | 英文名称 | 保留时间(min) | CAS 号 | 定量离子对 | CE | 定性离子对 | CE |
|-----|------------|------|-----------|------------|---------|----|---------|----|
| 1 | N-亚硝基二甲胺 | NDMA | 6.642 | 62-75-9 | 74>44 | 7 | 74>42 | 21 |
| 2 | N-亚硝基甲基乙基胺 | NMEA | 7.400 | 10595-95-6 | 88>71 | 5 | 88>57 | 10 |
| 3 | N-亚硝基二乙胺 | NDEA | 7.867 | 55-18-5 | 102>75 | 5 | 102>57 | 13 |
| 4 | N-亚硝基二丙胺 | NDPA | 10.033 | 621-64-7 | 130>113 | 5 | 130>102 | 5 |
| 5 | N-亚硝基二丁基胺 | NDBA | 13.117 | 924-16-3 | 158>141 | 5 | 158>99 | 9 |
| 6 | N-亚硝基哌啶 | NPiP | 13.683 | 100-75-4 | 114>84 | 9 | 114>55 | 20 |
| 7 | N-亚硝基吡洛烷 | NPir | 14.525 | 930-55-2 | 100>70 | 7 | 100>68 | 9 |
| 8 | N-亚硝基吗啉 | NMor | 16.000 | 59-89-2 | 116>86 | 5 | 116>56 | 12 |

2 结果讨论

2.1 标准谱图

N-亚硝胺混合标准溶液 MRM 图如图 1 所示。

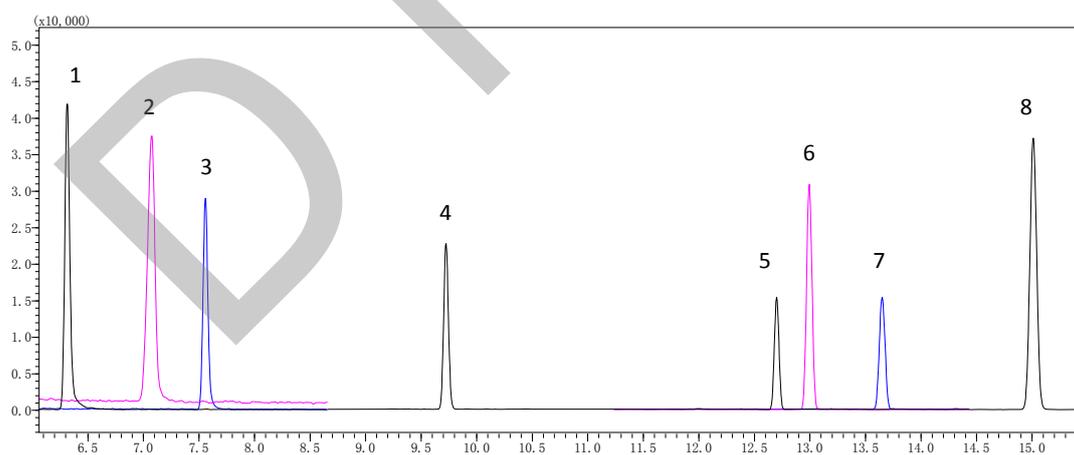


图 1. N-亚硝胺混合标准溶液 MRM 图 (10 μ g/L)

2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用二氯甲烷溶剂配制成浓度为 0.5、1、5、10、20、50 和 100 μ g/L 的 N-亚硝胺混合标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示（因篇幅所限，仅列出部分农药），检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 1 μ g/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积的相对标准偏差(RSD%)。

化合物标准曲线的相关系数 (R^2)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

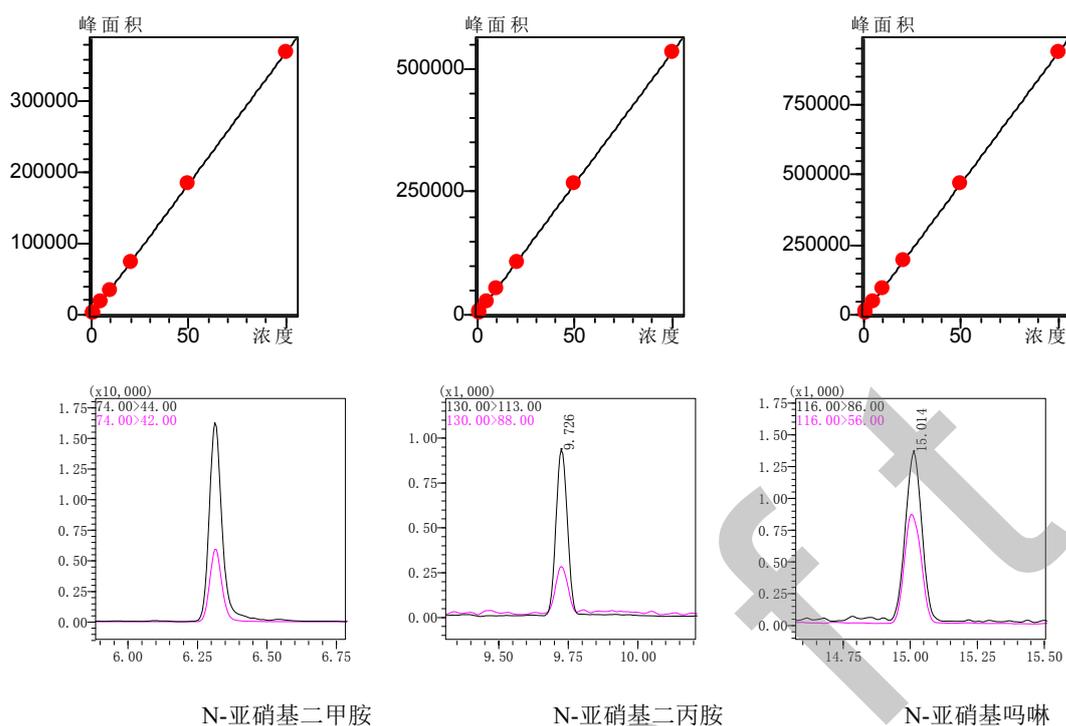


图 2. 部分 N-亚硝胺标准曲线及 MRM 图 (5 $\mu\text{g/L}$)

表 2. 组分线性相关系数、最低检出限及峰面积重复性 (n=6)

| No. | 化合物 | 相关系数 | 检出限 ($\mu\text{g/L}$) | RSD% |
|-----|------|--------|-------------------------|------|
| 1 | NDMA | 0.9999 | 0.005 | 2.35 |
| 2 | NMEA | 0.9999 | 0.004 | 1.59 |
| 3 | NDEA | 0.9999 | 0.001 | 1.83 |
| 4 | NDPA | 0.9998 | 0.002 | 1.46 |
| 5 | NDBA | 0.9999 | 0.031 | 2.43 |
| 6 | NPiP | 0.9999 | 0.008 | 0.58 |
| 7 | NPir | 0.9999 | 0.026 | 1.76 |
| 8 | NMor | 0.9999 | 0.010 | 1.42 |

2.3 回收率测试

将一定量的 N-亚硝胺混合标样，加入到抽吸后的剑桥滤片上，加标浓度为 10 ng/支平行处理 3 次，3 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知，方法相对标准偏差的在 2.0~5.42% 之间，回收率在 85~105% 之间，说明方法的重复性和准确性较好。

表 3. 样品加标回收

| No. | 化合物 | 样品含量 (ng/支) | 加标量 10 ng/支 | |
|-----|------|-------------|-------------|---------|
| | | | 平均回收率(%) | RSD (%) |
| 1 | NDMA | N.D | 85.87 | 2.30 |
| 2 | NMEA | N.D | 89.41 | 5.23 |
| 3 | NDEA | N.D | 91.22 | 5.42 |
| 4 | NDPA | N.D | 99.56 | 3.37 |
| 5 | NDBA | 0.21 | 104.52 | 4.92 |
| 6 | NPiP | 0.54 | 101.93 | 5.41 |
| 7 | NPir | 2.38 | 93.82 | 2.00 |
| 8 | NMor | 0.82 | 101.10 | 2.78 |

3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对卷烟烟气总粒相物中的 8 种挥发性 N-亚硝胺进行分析, 该方法操作简单, 重现性好, 在 10 ng/支的加标浓度下, 加标回收率在 85~105%之间, 最低检出限均小于 0.031 μ g/L。采用二氯甲烷直接萃取的前处理方法可以有效缩短分析时间; 通过串联质谱 MRM 模式进行分析, 能够有效降低基质干扰, 提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便, 可为卷烟烟气总粒相物中的 N-亚硝胺快速测定提供借鉴。