

烟气与化学

气相色谱法分析卷烟烟气中的醛类化合物^{*}

吴 鸣 李 栋 王 芳 赵明月 夏巧玲

摘 要

本文研究了采用毛细管气相色谱仪分析卷烟烟气中醛类化合物的方法。在标准条件下吸烟,使卷烟烟气通过装有 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化试剂酸性溶液的捕集装置,烟气中的醛类化合物与 DNPH 反应,生成稳定的 2,4-二硝基苯腙衍生物,经三氯甲烷萃取,并在氮气保护下浓缩后,采用配备氮-磷检测器(NPD)的毛细管气相色谱仪进行分析。本文评价了该方法测定卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的重复性及回收率,并采用内标法定量测定了 9 种牌号卷烟烟气中的甲醛、乙醛和丙烯醛的输送量以及卷烟滤嘴对甲醛的截滤效率。采用气/质联用仪(GC/MS)和标样加入法鉴定出卷烟烟气中的 12 种醛类化合物。该方法操作简便,重复性好,回收率高,适用于卷烟烟气中醛类化合物的分析。

关键词: 醛类化合物 卷烟烟气 气相色谱仪 分析

醛类化合物是卷烟烟气中主要气相组分之一^[1]。其中低级醛具有强烈的刺激气味,随着分子量的增大,刺激气味降低,逐渐产生了香气。70 年代以来,有关报道卷烟中的低级醛(主要指甲醛、乙醛和丙烯醛等)具有纤毛的毒性^[1,2],在卷烟抽吸过程中会不同程度的刺激人体的感觉器官和呼吸系统,长期吸入会对人体造成较严重的危害。目前国内外对大气和食品中的甲醛、乙醛和丙烯醛均有相应的限量标准^[3]。随着国内外对吸烟与健康问题的普遍关注,卷烟烟气中有害醛类化合物含量的高低以及如何检测也日益为人们所关注。因此,从吸烟与健康角度出发,系统分析卷烟烟气中的醛类化合物,研究定量测定有害醛类化合物的分析方法,对探索降低卷烟有害成分,提高卷烟吸食的安全性十分必要。

由于低级醛类化合物具有挥发性高,反应活性大的特点,且存在于卷烟烟气中的醛类化合物含量较低,因此给分析工作带来了很大的难度。目前报道的卷烟烟气中醛类化合物的分析方法主要有以下几种:分光光度法^[4,5]、气体进样法^[6,7]和色谱法^[8~11],较常用的方法为色谱法。国外已有采用气相色谱法分析卷烟

气中醛类化合物的报道^[9~11],国内较少见此方面的研究报道。本文选用 2,4-二硝基苯肼衍生化合物,采用毛细管气相色谱仪分析。并在以前文献报道的基础上,进行了以下改进:1)考虑到氮-磷检测器(NPD)对 N 原子具有高选择性和高灵敏度,能使 GC 对含氮化合物的响应提高 $10 \sim 10^2$ 的特点,选择了配备 NPD 的毛细管 GC 分析卷烟烟气中醛类化合物的 2,4-二硝基苯肼衍生化合物,提高了分析方法的灵敏度。2)采用了在剑桥滤片前设置捕集装置的方法,缩短了烟气到达吸收溶液的路径和时间,减少了因挥发和反应造成的损失,使烟气中的醛类化合物捕集更完全,提高了方法的准确性。本研究的目的在于建立分析卷烟烟气中醛类化合物的方法,为监测卷烟烟气中有害醛类化合物提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试剂 2,4-二硝基苯肼,偶氮苯(内标),甲醛水溶液(37%),乙醛水溶液(40%),糠醛,苯甲醛,丁醛,三氯甲烷,盐酸均为分析纯。

2-戊醛,2-戊酮,己醛为进口试剂。丁烯醛,丙烯醛为化学纯。

1.1.2 卷烟材料 选取 9 种牌号卷烟为测试样品。7 种为国产卷烟,由卷烟厂购得;2 种为国外卷烟,由市场购得。卷烟长度均为 84mm,除一种卷烟滤嘴长度为 24mm,其它滤嘴长度均为 20mm。冷库密封保存。

^{*}吴 鸣,女,36 岁,硕士,高级工程师,从事烟草化学研究,郑州烟草研究院,郑州,450000

李栋,赵明月,夏巧玲,通讯地址同第一作者

王芳,国家烟草质量监督检验中心

中国烟草学会 2000 年学术年会优秀论文二等奖

收稿日期:2000-10-30

1.1.3 仪器 HP-5890 气相色谱仪, HP-5988 气/质联用仪; 杜瓦瓶, 振荡器 (100r/min); 气体吸收管为 100mL 容量, 入口管距瓶底 5mm; 吸烟机为 Filtrona SM-400, 20 孔道直线型吸烟机。

1.2 试验方法

1.2.1 2,4-二硝基苯胺衍生化合物的制备 按常规方法^[12]制备醛类化合物的 2,4-二硝基苯胺衍生化合物, GC 分析纯度后, 待用。

1.2.2 吸收液和捕集装置 吸收液: HCl 溶液中加入一定量的 DNPH, 加热溶解, 制备其饱和溶液。捕集装置为两个串联的气体吸收管, 分别装有 30mL 的吸收液, 将其浸入盛有冰/NaCl 盐浴的杜瓦瓶中。气体吸收管的入口与卷烟夹持器相连, 出口与剑桥滤片捕集器相连。

1.2.3 卷烟平衡和吸烟条件 卷烟平衡: 将卷烟样品放置于温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $60\% \pm 2\%$ 的环境中, 平衡 48h 后, 挑选在平均重量 $\pm 0.02\text{g}$ 和平均吸阻 $\pm 49\text{Pa}$ 范围内的烟支为测试烟支。

卷烟抽吸: 每口抽吸容量为 35mL, 抽吸持续时间为 2s, 抽吸频率为每 60s 抽一口。每种卷烟样品抽吸 2 组, 4 支烟为一组。每支烟吸完后, 空吸一口, 取下烟蒂。

1.2.4 卷烟烟气中醛类化合物的前处理 4 支烟为一组, 吸完后, 将两个气体吸收管中的吸收液合并移至具塞锥形瓶中, 加入 CHCl_3 , 振荡 30min 后, 分出 CHCl_3 层, 再用 CHCl_3 萃取 2 次。合并 3 次 CHCl_3 , 用 HCl 和蒸馏水各洗 2 次后, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 在 50°C N_2 流保护下, 浓缩至 2mL, 加入内标。空白吸收液处理方法同上。卷烟滤嘴去掉水松纸, 处理方法同上。

1.3 分析测定方法

1.3.1 卷烟烟气常规成分分析 按 ISO 标准方法 (ISO3402、ISO33008、ISO4387、ISO10315 和 ISO10362-1), 进行卷烟的平衡、抽吸和烟气中焦油、粒相物和水分的测定。

1.3.2 卷烟烟气中醛类化合物的定性分析 采用配备 NPD 的毛细管 GC 和 GC/MS 对处理后的样品进行分析鉴定。

GC 条件: HP-5 毛细管柱 ($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$); N-P 检测器; 载气 (N_2) 流速为 $0.33\text{mL}/\text{min}$ 。进样口和检测器温度为 260°C ; 柱箱升温程序为 $160^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C}} 260^\circ\text{C}$ (保持 20min)。分流比为 1:15, 进样量 $1\mu\text{L}$ 。

GC/MS 条件: GC 条件相同, 质谱电离电压 70eV, 离子源温度 200°C , 传输线温度 270°C 。样品中各化合物的鉴定由 Wiley 图谱库检索。

试验过程中发现, 由于有些醛类化合物含量极低, 采用 GC/MS 只能鉴定出几种含量较大的成分, 因此我们制备了有标样的醛类化合物的衍生物, 采用 GC/MS 结合标样加入法对处理后的样品进行定性鉴定 (图 1)。

图 1 可以看出, 除了甲醛、丙烯醛和苯甲醛以外, 其它化合物的衍生物都是双峰。GC/MS 鉴定结果证明双峰是同一种物质, 这说明醛的 2,4-二硝基苯胺衍生物存在立体异构现象。

1.3.3 卷烟烟气中醛类化合物的定量测定 采用内标法定量测定卷烟烟气中醛类化合物。分别称取准确量的甲醛、乙醛和丙烯醛的 2,4-二硝基苯胺衍生物, 配成 5 个浓度的标样混合物溶液, 分别加入内标, 进行 GC 分析。根据标样和内标的质量和峰面积, 计算校正曲线的回归方程, 及其标准偏差和相关系数 (表 1)。

表 1 内标法定量标准曲线的测定结果

化合物	含量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回归方程	标准偏差	相关系数
甲 醛	31.7—158.4	$Y = 1.733a - 2.759$	0.00638	0.9956
乙 醛	35.37—1768.5	$Y = 3.559a - 59.785$	0.00846	0.9999
丙烯醛	21.5—107.7	$Y = 5.859a - 10.974$	0.00226	0.9953

表 1 结果表明, 在所测定的范围内, 内标法标准曲线线性关系较好, 可采用该方法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 HCl 浓度对甲醛、乙醛和丙烯醛衍生物生成量的影响

将等量的甲醛、乙醛和丙烯醛分别加入 2.4 和 $6\text{mol}/\text{L}$ HCl 的吸收液中, 经前处理后, 加入内标, 进行 GC 分析 (表 2)。

表 2 HCl 浓度对 3 种衍生物生成量的影响

衍生物	HCl 浓度 (mol/L)		
	2	4	6
甲 醛	1.00	0.56	0.49
乙 醛	0.74	1.00	1.00
丙烯醛	0.63	1.00	0.83

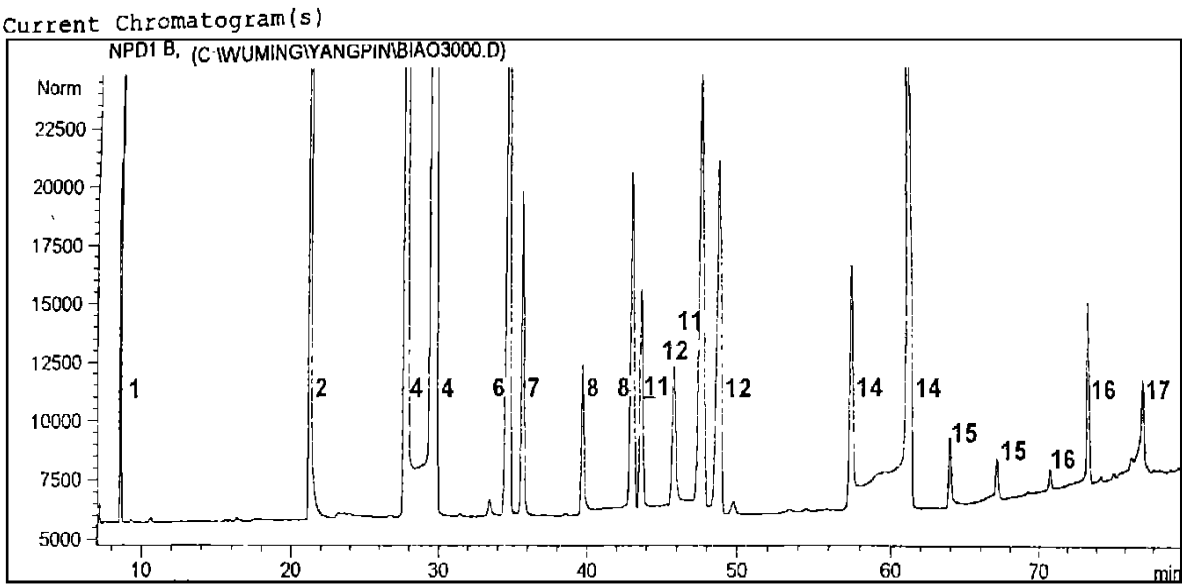


图 1 标样醛类化合物衍生物的气相色谱图

1. 内标 2. 甲醛 4. 乙醛 7. 丙烯醛 8. 丁醛 11. 戊醛
14. 己醛 15. 糠醛 16. 庚醛 17. 苯甲醛

表 2 结果显示, 不同浓度的 HCl 对甲醛、乙醛和丙烯醛衍生物生成量是有影响的。根据表 2 结果, 同时考虑到丙烯醛含量低, 难分离, 因此确定吸收液的 HCl 浓度为 4mol/L。

2.2 捕集装置捕集效率的测定

抽吸 2 组同一牌号的卷烟, 将吸收管 1、2、3 和剑桥滤片分别处理后, 加入内标, 进行 GC 分析, 计算其中甲醛、乙醛和丙烯醛衍生物的含量, 捕集效率为吸收管捕集量与捕集总量的百分比(表 3)。

2.3 卷烟烟气常规成分

表 3 3 种衍生化合物捕集效率的测定结果(%)

衍生化合物	吸收管 1	吸收管 2	吸收管 3	剑桥滤片
甲 醛	80.9	13.8	4.0	1.3
乙 醛	96.9	3.1	0	0
丙烯醛	100.0	0	0	

表 3 结果显示, 2 个气体吸收管可以将烟气中的甲醛、乙醛和丙烯醛有效的捕集完全。

表 4 卷烟烟气常规成分分析结果

牌号	平均重量 g/ 支	平均吸阻 Pa/ 支	焦油 mg/ 支	总粒相的 mg/ 支	烟碱 mg/ 支	水分 mg/ 支	抽吸口 数/ 支
A	1.00	931	20.3	24.13	1.64	2.17	9.8
A ₁	1.00	1088	17.7	21.18	1.53	1.91	9.3
C	1.02	1333	17.2	19.46	0.81	1.50	9.3
C ₁	1.01	1147	18.2	20.92	0.94	1.75	9.3
D	0.99	1078	20.9	24.18	1.24	2.06	9.0
F	1.02	970	19.7	22.59	1.18	1.68	9.6
G	0.95	1205	15.0	17.53	1.05	1.46	7.9
H	0.94	1058	15.4	17.63	0.86	1.39	7.6
I	0.94	1000	21.4	24.83	1.33	2.11	8.3

表 4 结果显示, G 和 H 两种国外卷烟的焦油和总颗粒物含量明显比国内卷烟低。

2.4 卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的重复性及回收率测定

2.4.1 重复性 重复性测定: 取 5 组同一牌号的卷烟, 在相同条件下抽吸、捕集、前处理和 GC 分析, 根据测定结果计算变异系数, 结果见表 5。

表 5 卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的重复性测定结果

化合物	平均值($\mu\text{g}/\text{支}$)	标准偏差	变异系数(%)
甲 醛	46.260	2.598	5.62
乙 醛	997.440	32.670	3.28
丙烯醛	64.698	4.596	7.10

2.4.2 前处理过程的回收率 将准确量的甲醛、乙醛和丙烯醛加入 DNPH 酸吸收液中, 经前处理后, 进行 GC 分析, 按回归方程计算测定值。测定值与加入值的百分比为回收率。结果见表 6。

表 6 甲醛、乙醛和丙烯醛的回收率测定结果

化合物	加入值($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定值($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率(%)
甲 醛	72.58	75.24	103.66
乙 醛	318.25	331.90	104.39
丙烯醛	87.75	85.54	97.48

表 5 和表 6 结果, 同时考虑到甲醛、乙醛和丙烯醛挥发性高, 反应活性大, 以及在卷烟烟气中含量较低的特点, 我们认为本方法的重复性好, 回收率高, 是定量测定卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的有效方法。

2.5 卷烟烟气中甲醛、乙醛、丙烯醛的输送量

卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的输送量等于捕集装置捕集的量与卷烟滤嘴截滤量之和(表 7)。

表 7 测定结果显示: 1)9 种牌号卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的输送量差异比较大。这可能与卷烟采用的烟叶中甲醛、乙醛和丙烯醛含量不同, 以及烟气中缩合、热解反应形成量的不同有关。2)国外卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的输送量与国产卷烟的输送量相当。3)就含量而言, 乙醛在卷烟烟气醛类化合物中, 占有主要地位。4)采用本方法测定的卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的输送量与国外文献报道值相当(国外文献甲醛 25~69 μg , 乙醛 752~1234 μg , 丙烯醛 50~120 μg)。

表 7 卷烟烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛输送量的测定结果

牌号	甲醛($\mu\text{g}/\text{支}$)	乙醛($\mu\text{g}/\text{支}$)	丙烯醛($\mu\text{g}/\text{支}$)
A	93.35	372.56	17.59
A ₁	113.16	401.91	17.69
C	80.35	871.80	40.42
C ₁	57.92	869.79	44.31
D	89.33	875.83	47.92
F	100.01	956.68	63.00
G	91.90	952.82	63.38
H	98.40	1061.25	65.07
I	46.26	997.44	64.70

2.6 卷烟滤嘴对烟气中甲醛的截滤效率

表 8 卷烟滤嘴对烟气中甲醛的截滤效率

牌号	输送量($\mu\text{g}/\text{支}$)	截滤量($\mu\text{g}/\text{支}$)	截滤效率(%)
A	93.35	47.06	50.41
A ₁	113.16	73.13	64.63
C	80.35	53.72	66.86
C ₁	57.92	36.72	63.40
D	89.33	45.77	51.24
F	100.01	44.54	44.54
G	91.90	54.00	58.76
H	98.40	59.16	60.12
I	46.26	15.63	33.79

截滤效率= 截滤量/ 输送量 $\times 100\%$

采用本方法对卷烟滤嘴对烟气中甲醛、乙醛和丙烯醛的截滤量进行了测定。研究结果表明: 1)卷烟滤嘴对烟气中的甲醛有截滤, 而对乙醛和丙烯醛的截滤量几乎为零。2)表 8 中列出的 9 种牌号卷烟滤嘴对烟气中甲醛的截滤效率范围为 33.79%~66.86%; 同一牌号卷烟相比, 24mm 滤嘴(A₁)的截滤效率(64.63%)比 20mm 滤嘴(A)的截滤效率(50.41%)高, 说明加长滤嘴能够更有效的祛除烟气中甲醛。3)国外卷烟滤嘴(G、H)对甲醛的截滤效率与国产卷烟滤嘴对甲醛的截滤效率无明显差别。

2.7 卷烟烟气中醛类化合物的定性分析

对 9 种牌号卷烟烟气中醛类化合物衍生物进行了气相色谱分析, 结果见图 2。

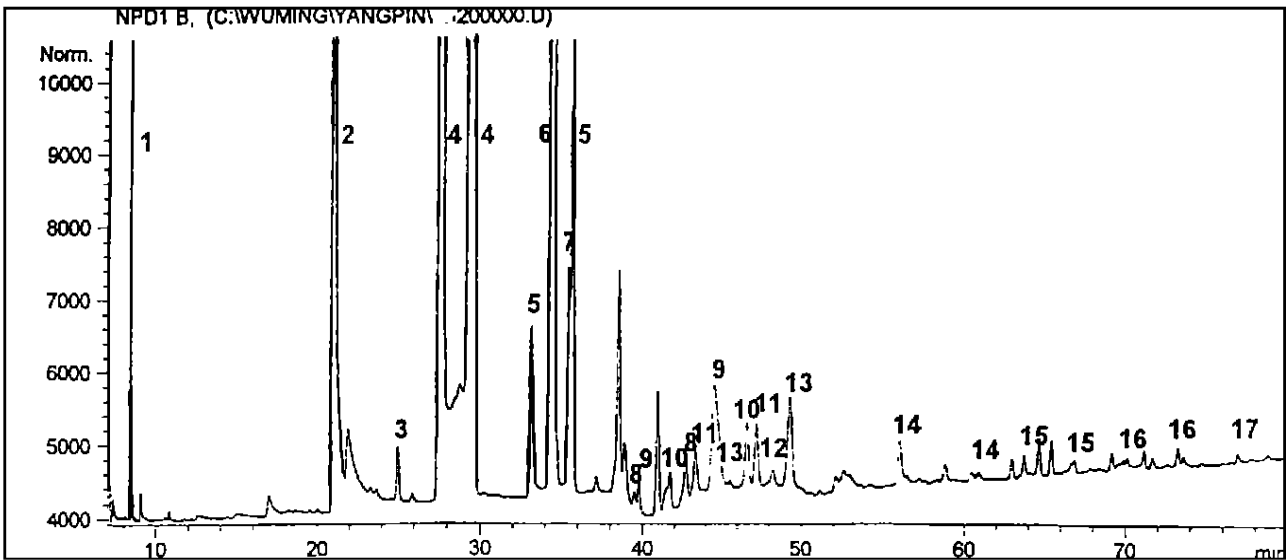


图 2 捕集装置捕集的醛类化合物衍生物气相色谱图

1. 内标 2. 甲醛 3. DNPH 4. 乙醛 5. 丙酮 6. 丙醛 7. 丙烯醛 8. 丁醛 9. 2-丁酮 10. 3-甲基丁醛
11. 戊醛 12. 2-戊酮 13. 丁烯醛 14. 己醛 15. 糠醛 16. 庚醛 17. 苯甲醛

表 9 卷烟烟气中醛类化合物的定性分析结果

编 号	化 合 物	编 号	化 合 物
1	内 标	10	3-甲基丁醛
2	甲 醛	11	戊 醛
3	DNPH	12	2-戊酮
4	乙 醛	13	丁烯醛
5	丙 酮	14	己 醛
6	丙 醛	15	糠 醛
7	丙烯醛	16	庚 醛
8	丁 醛	17	苯甲醛
9	2-丁酮		

从表 9 可以看出,在鉴定的 17 种化合物中,有 3 种是酮类化合物,原因在于酮类化合物同样能与 2,4-二硝基苯肼发生衍生化反应,在 9 种牌号卷烟烟气中均鉴定出以上 12 种化合物,但含量有差异。

本文建立了以 2,4-二硝基苯肼为衍生化试剂,采用配备 NPD 毛细管 GC 分析卷烟烟气中醛类化合物的方法。研究结果表明采用的方法重复性好,回收率高,操作简单,为定量分析卷烟烟气中的醛类化合物提供了理论依据。

参考文献

1 Wyder E L et al. Tobacco and Tobacco Smoke. Academic Press, New York, 1967, 417.

2 Environmental Health Criteria 89, World Health Organization Geneva. 1989.

3 国家环境保护局有毒化学品管理办公室. 化学品毒性环境数据手册. 北京: 中国环境出版社, 1992, 165.

4 Davis R W and Snead B H. Determination of total aldehyde and acrolein mainstream vapor phase cigarette smoke. 24th Tob. Chem. Res. Conf., Montreal abst. 1970.

5 West P W and Sen B. Spectrometric determination of traces of formaldehyde. Z. Ana. Chem., 1956, 153: 177 ~ 183.

6 Irby R M Jr and Harlow E S. Cigarette smoke. 1. Determination of certain vapor constituents. Tob. Sci., 1959, 3: 52 ~ 56.

7 Newsome J R, Norman V and Keith C H. Vapor phase analysis of tobacco smoke. Tob. Sci., 1965, 9: 102 ~ 110.

8 Houlgate P R. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in mainstream cigarette smoke by high-performance liquid chromatography. Analyst, 1989, 114: 355.

9 Mold J D. The determination of some low molecular weight aldehydes and ketones in cigarette smoke as the 2,4-dinitrophenylhydrazones. Tob. Sci., 1957, 1: 40 ~ 46.

10 Takashi Miyake. Quantitative analysis by gas chromatography of volatile carbonyl compounds in cigarette smoke. J. Chromatogr. 1995, 693: 376 ~ 381.

- 11 Papa L J. Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones. 1. Gas Chromatography. J. Chromatogr. Sci., 1972 10: 744.
- 12 Shriner R L. The Systematic Identification of Organic Compounds Wiley, New York, 50th ed., 1965.

The analysis of volatile aldehydes in mainstream smoke of cigarettes by gas chromatography

Wu Ming¹ Li Dong¹ Wang Fang² Zhao Mingyue¹ Xia Qiaoling¹

1 Zhengzhou Tobacco Research Institute, Zhengzhou 450000

2 China National Tobacco Quality Supervision & Test Center

Abstract

A method was developed for the analysis of volatile aldehydes in mainstream smoke of cigarettes by gas chromatography. The method involved collection of mainstream smoke of cigarettes and reaction of volatile aldehydes with 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) in HCl solution. The resultant 2,4-dinitrophenylhydrazones were separated and finally analyzed by GC with a fused silica capillary column and nitrogen-phosphorous detection (NPD). The repeatability and the recoveries of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in mainstream smoke of cigarettes determined by this method were evaluated. The deliveries of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in mainstream smoke of cigarettes from nine commercial brands of cigarettes were quantitatively determined by internal standard method. The filtration efficiency of cigarette filters on formaldehyde in mainstream smoke of cigarettes was also determined. Twelve aldehydes were identified by GC/MS combined with standard addition method.

Key words: Volatile aldehydes Mainstream smoke Gas chromatography