



引用格式:贾春晓,张月丽,陈芝飞,等.卷烟烟气中性香味成分的半制备 HPLC 分离与 GC-MS 测定[J].轻工学报,2017,32(6):63-72.

中图分类号:TS41⁺1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.6.008

文章编号:2096-1553(2017)06-0063-10

卷烟烟气中性香味成分的 半制备 HPLC 分离与 GC-MS 测定

Determination of the content of neutral aromatic components from cigarette mainstream smoke by the separation of semi-preparative HPLC and GC-MS

贾春晓¹,张月丽²,陈芝飞³,蔡莉莉³,孙志涛³,马宇平³,
毛多斌²

JIA Chun-xiao¹,ZHANG Yue-li²,CHEN Zhi-fei³,CAI Li-li³,SUN Zhi-tao³,
MA Yu-ping³,MAO Duo-bin²

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院,河南 郑州 450001;

3. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心,河南 郑州 450000

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

3. Technology Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China

关键词:

半制备高效液相色谱
分离;气相色谱-质
谱联用;卷烟烟气;中
性香味成分

Key words:

semi-preparative HPLC
(high performance
liquid chromatography)
separation;GC-MS;
cigarette mainstream
smoke;neutral aromatic
components

摘要:将半制备 HPLC 分离与 GC-MS 测定相结合,对某卷烟样品烟气中性香味成分进行分析:先将半制备 HPLC 分离条件中的馏分收集时间优化为 3 个时间段,以保证待测化合物在各馏分中不存在交叉.选择离子流色谱图显示,3 个馏分中各待测化合物可完全分离,满足定量分析要求.通过建立 GC-MS 内标标准曲线进行定量分析,结果表明,各组分线性方程相关系数均大于 0.999 0,检出限为 0.55 ~ 13.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 1.85 ~ 43.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$,说明该方法灵敏度较高.样品测定与回收率实验结果显示,卷烟样品烟气中性香味成分测定平均回收率为 64.39% ~ 93.57%,相对标准偏差均小于 10%,说明该方法能满足痕量成分定量分析要求,重现性较好.

收稿日期:2017-04-09

基金项目:烟草行业烟草工业生物技术重点实验室专项基金资助项目(中烟办[2014]334号)

作者简介:贾春晓(1965—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为应用化学和烟草化学.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学与烟用香精香料.

Abstract: A method for determination of the content of neutral aromatic components from cigarette mainstream smoke by semi-preparative high performance liquid chromatography (semi-preparative HPLC) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed; the fraction collection time was determined to three time periods by optimizing the conditions of semi-preparative HPLC in order to ensure that the compounds to be measured don't cross in the fractions. The selected ion chromatogram showed that all target compounds could be separated completely in three fractions and the method could satisfy the demands of quantitative analysis. Quantitative analysis was performed by establishing a GC-MS internal standard curve. The analysis results showed that the correlation coefficients were greater than 0.999 0, the limits of detection (LOD) were 0.55 ~ 13.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the limits of quantitation (LOQ) were 1.85 ~ 43.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$. It showed that the method has high sensitivity. The results of sample determination and recovery experiment showed that the average added standard recovery of the neutral aromatic components from cigarette mainstream smoke was in the range of 64.39% ~ 93.57% and the relative standard deviations were less than 10%. It showed that the method could satisfy the requirement of quantitative analysis of trace compounds, with good reproducibility.

0 引言

在卷烟降焦减害过程中,烟气中的香气会相应减少,损失的香气需要通过加香加料来弥补^[1],而补香的重要前提是对烟气中香味成分的含量有充分的了解,同时结合感官评吸结果和各香味成分代表的香韵得出成品烟的风格特征,以此作为补香和加香的依据即技术支撑^[2].在烟气的诸多香味成分中,中性香味成分对卷烟的香气和吃味有着重要影响,因此,分析和测定烟气中的中性香味成分的含量具有十分重要的意义.

目前,对卷烟主流烟气化学成分分析和含量测定的方法主要有:超声萃取、固相萃取或串联冷阱捕集结合 GC-MS 法^[3-5];水蒸气蒸馏或同时蒸馏萃取结合 GC-MS 法^[6-8];蒸馏萃取、溶剂萃取或顶空固相萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC × GC-TOF MS)法^[9-12].其中 GC × GC-TOF MS 法虽然分离能力强,但存在定量分析结果欠准确、操作繁琐等问题^[13],所以主要用于分离和定性分析.卷烟烟气成分复杂,大部分成分含量较低,且中性香味成分各成分间没有很好的分离度,直接采用 GC 法或 GC-MS 法许多痕量成分无法进行定性分析和定量测定.相比而言,半制备型 HPLC 法可

以将复杂成分按极性强弱进行分离制备,所得馏分组成相对简单并且各成分含量较高,有利于结合 GC-MS 法对各馏分中的痕量香味成分进行分离与分析,且 GC-MS 法对混合物中各成分的分离效率和定量分析的灵敏度均较高^[14],两种方法相结合测定烟气中性香味成分含量的研究尚未见文献报道.本文拟在前期研究^[15]基础上,建立基于半制备 HPLC 分离的 GC-MS 内标标准曲线,定量分析卷烟样品烟气中性香味成分,以期为复杂体系的成分分析测定、卷烟烟气中香味成分的准确定量分析提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

材料:某品牌成品卷烟(烟支长度为 84 mm),由河南中烟工业有限责任公司提供;进口剑桥滤片($\Phi = 92$ mm).

试剂:二氯甲烷,天津市凯通公司产;正己烷,山东禹王公司产;异丙醚,东京化成株式会社产;异丙醇,德国默克公司产.以上试剂均为色谱纯.

标准品和内标:苯甲醛(1[#])、乙酸糠酯(2[#])、D-柠檬烯(3[#])、4-甲基苯甲醛(4[#])、苯甲酸甲酯(5[#])、异戊酸异戊酯(6[#])、乙酸-2-乙基己基酯(7[#])、乙酸对甲基苯基酯(8[#])、4-

乙基苯甲醛(9[#])、 β -环化柠檬醛(10[#])、桔萜醛(11[#])、苯乙酸乙酯(12[#])、紫苏醛(13[#])、百草香酚(14[#])、2,4-二甲基苯乙酮(15[#])、二氢大马酮(16[#])、2-十三烷酮(17[#])、苯甲酸苄酯(18[#])、黄葵内酯(19[#])、糠酸甲酯(20[#])、6-甲基-5-庚烯-2-酮(21[#])、苯乙醛(22[#])、苯乙酮(23[#])、2-壬酮(24[#])、二氢肉桂醛(25[#])、苯乙酸甲酯(26[#])、4-甲基苯乙酮(27[#])、桂醛(28[#])、2-十一酮(29[#])、香叶基丙酮(30[#])、 β -紫罗兰酮(31[#])、金合欢基丙酮(32[#])、5-甲基糠醛(33[#])、2-乙基己基醇(34[#])、苯甲醇(35[#])、苯乙醇(36[#])、异佛尔酮(37[#])、氧代异佛尔酮(38[#])、薄荷醇(39[#])、香茅醇(40[#])、香叶醇(41[#])、二氢紫罗兰酮(42[#])、二氢猕猴桃内酯(43[#])、6-甲基香豆素(44[#])、金合欢基醇(45[#])、内标 2,6-二氯甲苯,纯度均大于 97%。以上均为百灵威科技有限公司产。

仪器:RM20H 转盘式自动吸烟机,德国 Borgwaldt kc 公司产;Milli-Q 超纯水仪,美国 Millipore 公司产;Waters 600 半制备型高效液相色谱仪,Waters 科技上海公司产;GC 7890-MS 5977 B 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;电子天平(感量 0.000 01 g),瑞士梅特勒-托利多公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 混标溶液 I:分别准确称取 1.1 中 1[#]—19[#] 的标准品化合物 29.88 mg, 28.49 mg, 21.57 mg, 25.46 mg, 29.01 mg, 21.49 mg, 21.54 mg, 25.89 mg, 24.70 mg, 30.32 mg, 26.17 mg, 25.69 mg, 24.78 mg, 32.54 mg, 28.27 mg, 23.11 mg, 27.55 mg, 30.11 mg 和 25.43 mg, 用二氯甲烷稀释并定容至 100 mL。

混标溶液 II:分别准确称取 1.1 中 20[#]—32[#] 的标准品化合物 28.43 mg, 21.26 mg, 22.79 mg, 22.24 mg, 22.79 mg, 24.49 mg, 20.14 mg, 24.18 mg, 25.52 mg, 25.14 mg,

21.22 mg, 29.14 mg 和 24.13 mg, 用二氯甲烷稀释并定容至 100 mL。

混标溶液 III:分别准确称取 1.1 中 33[#]—45[#] 的标准品化合物 29.70 mg, 29.66 mg, 26.39 mg, 25.40 mg, 26.54 mg, 41.07 mg, 25.93 mg, 29.37 mg, 24.66 mg, 25.78 mg, 27.82 mg, 24.26 mg 和 20.04 mg, 用二氯甲烷稀释并定容至 100 mL。

内标溶液:准确称取 75.21 mg 内标物 2,6-二氯甲苯,用二氯甲烷溶解并定容至 100 mL,内标物 2,6-二氯甲苯浓度为 0.752 1 mg/mL。

混标标准系列 I—III:分别用移液管准确量取混标溶液 I—III 0.01 mL, 0.05 mL, 0.10 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL, 7.00 mL 和 9.00 mL 于 9 个 10 mL 容量瓶中,再各加入 1.00 mL 内标溶液,用二氯甲烷定容至 10 mL,得到 3 个混标标准溶液系列。

1.2.2 样品前处理 按照国标 GB/T 19609—2004 条件,使用 RM20H 盘式自动吸烟机,用剑桥滤片捕集某品牌成品卷烟主流烟气总粒相物(TPM),每个滤片捕集 20 支卷烟的 TPM。然后按文献[15]方法萃取并分离,得到中性成分萃取液。

1.2.3 半制备 HPLC 分离操作 半制备 HPLC 分离条件与文献[15]相同,馏分收集条件为:将中性成分浓缩液进样 0.2 mL,收集 0~160 min 的馏分。鉴于定量分析时某些香味成分同时存在于多个馏分中,计算含量需将其加和,可能有较大误差,因此,本研究对收集馏分的时间段进行选择。在各时间段收集的馏分中分别加入内标溶液 0.05 mL,然后浓缩至 0.5 mL,得到待测液,其中内标物浓度与混标标准系列中内标物浓度相同,然后进行 GC-MS 分析。

1.2.4 GC-MS 分析条件确定 色谱条件如下。Agilent HP-5MS 色谱柱(30 m ×

250 μm × 0.25 μm);进样口温度 280 ℃;载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL/min;馏分 I 待测液升温程序:初始温度为 50 ℃,保持 4 min,以 2 ℃/min 升至 98 ℃保持 2 min,以 3 ℃/min 升至 170 ℃保持 10 min,以 4 ℃/min 升至 240 ℃;馏分 II 和 III 待测液升温程序:初始温度为 50 ℃,保持 4 min,以 3 ℃/min 升至 70 ℃保持 5 min,以 2 ℃/min 升至 100 ℃保持 10 min,以 2 ℃/min 升至 140 ℃,以 3 ℃/min 升至 170 ℃,再以 4 ℃/min 升至 240 ℃,结束;3 个待测液均为不分流进样,进样量为 1.0 μL.

质谱条件如下:传输线温度 280 ℃,离子源温度 280 ℃,四极杆温度 150 ℃;电子倍增器电压 2.28 kV;电离方式为电子轰击(EI),电子能量 70 eV;溶剂延迟 8 min;扫描质量范围(m/z) 35 ~ 500,定量分析时采用选择离子监测(SIM)工作方式.

2 结果与讨论

2.1 收集馏分时间段的选择

按 1.2.3 方法共收集到 12 个馏分,馏分 5—馏分 9 的总离子流色谱图(TIC)的局部图如图 1 所示,其中峰号(化合物编号)与 1.1 节中编号相同.从图 1 可以看出,在选定的 45 种香味成分中,苯甲醛(1[#])、苯乙醛(22[#])和香叶基丙酮(30[#])等存在交叉现象:苯甲醛(保留时间为 10.71 min)存在于馏分 5 中,馏分 6 中未检出;苯乙醛(保留时间为 15.45 min)从馏分 6 开始流出,直到馏分 8,馏分 9 中未检出;香叶基丙酮(保留时间为 50.95 min)从馏分 6 开始流出,直到馏分 7,馏分 8 中未检出.由此可知,如果把馏分 6—馏分 8 合并则苯乙醛和香叶基丙酮将不再交叉,根据同样的分析方法可得,馏分 1—馏分 5 和馏分 9—馏分 12 合并后其他有交叉的待测成分也将分开,这就意味着,把收集

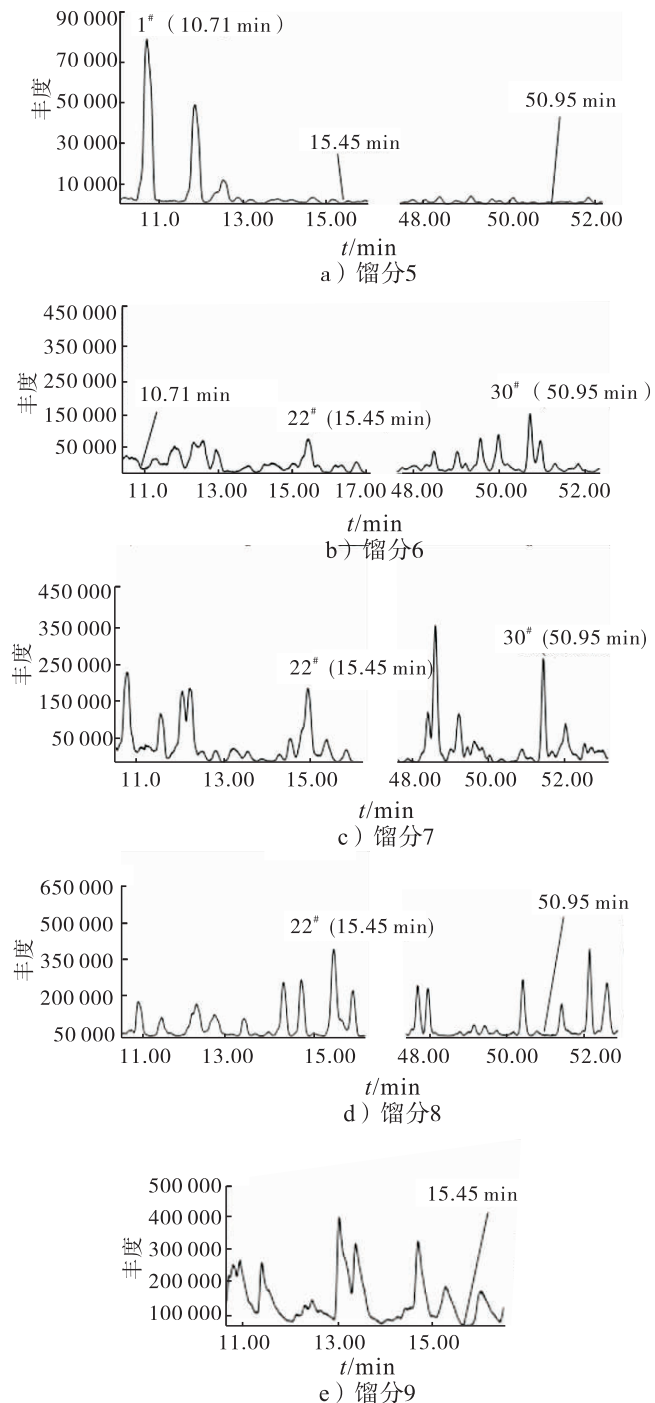


图 1 馏分 5—馏分 9 的局部总离子流色谱图

Fig. 1 Partial TIC of the fraction 5—9

馏分时间调整为 3 个时间段,分别收集 3 个馏分,将不存在交叉现象.因此,经过多次实验最终确定了收集馏分时间段:收集 0 ~ 55 min 的馏分为馏分 I;收集 55 ~ 64 min 的馏分为馏分 II;收集 64 ~ 160 min 的馏分为馏分 III.在此条

件下接收的 3 个馏分的待测液按 1.2.4 节的 GC-MS 分析条件进行分析。

2.2 GC-MS 分析模式

按 1.2.4 节的 GC-MS 分析条件对 3 个馏分进行 GC-MS 分析. 由各自的总离子流色谱图可知,待测定的 45 种化合物在 3 个馏分中不存在交叉现象,可采用与标准品质谱图和保留时间对照并参考库检索的方法对各成分进行定性鉴定。

由定性分析结果确定各馏分中待测香味成

分,再由 3 个馏分中各自含有的待测成分分别配制 3 个混标溶液(方法同 1.2.1 节所述),在与馏分相同的 GC-MS 分析条件下,混标溶液 I 和馏分 I 待测液 TIC 如图 2 所示(馏分 II 和馏分 III 的 TIC 分析同馏分 I,故未给出),其中化合物编号与 1.1 节中编号相同。

由图 2b) 可知,馏分 I 中确定了苯甲醛(1[#])等 19 种待测成分. 其中苯甲醛(1[#])、苯乙酸乙酯(12[#])和苯甲酸苄酯(18[#])等是由烟叶自身所含的香气成分转移而来,它们分别具有

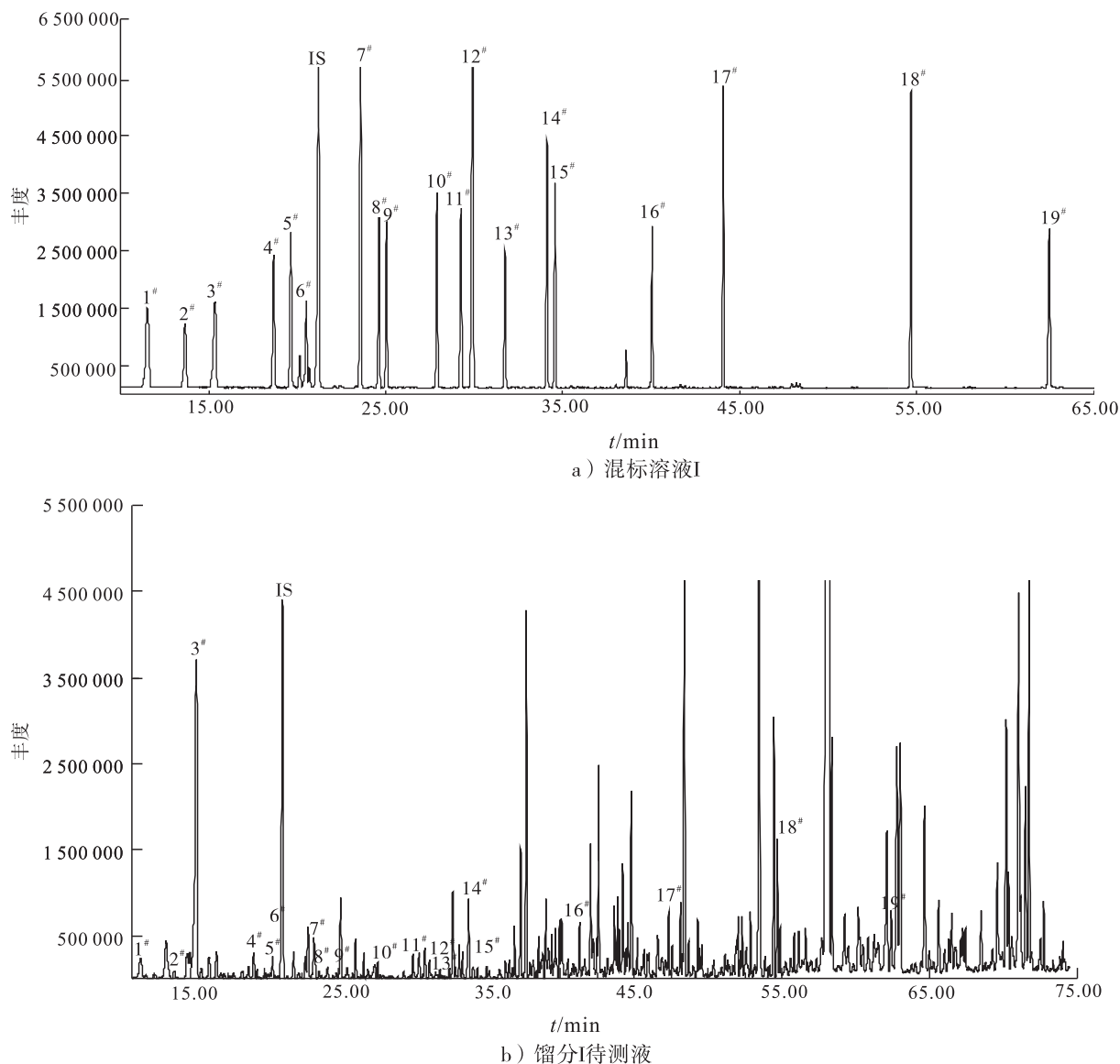


图 2 混标溶液 I 和馏分 I 中香味成分总离子流色谱图

Fig. 2 TIC of the aromatic components in mixed standard solution I and fraction I

杏仁香、甜香和膏香;二氢大马酮($16^{\#}$)和 β -环化柠檬醛($10^{\#}$)等香味成分可能是由烟叶中的类胡萝卜素降解产生,具有典型的清甜香气,这些化合物都是烟气中的关键致香成分^[16]。

由图2还可以看出,由于馏分I中所含中性香味成分较多,尽管对GC-MS分析条件进行了优化,待测定的19种化合物仍然不能完全达到基线分离(另外两个馏分也存在该现象),所以定量分析时采用SIM模式。SIM模式通过

适当选择离子,跳跃式扫描所选离子质量,可消除其他成分对待测成分的干扰,提高待测成分的分选度^[17]。选择离子列于表1,所得馏分I中香味成分的选择离子流色谱图如图3所示。

由图3可知,待测定的化合物完全分离,可满足定量分析的要求。馏分II和馏分III的选择离子流色谱图分析同馏分I,故未给出,馏分II和馏分III中各待测成分均能达到基线分离。

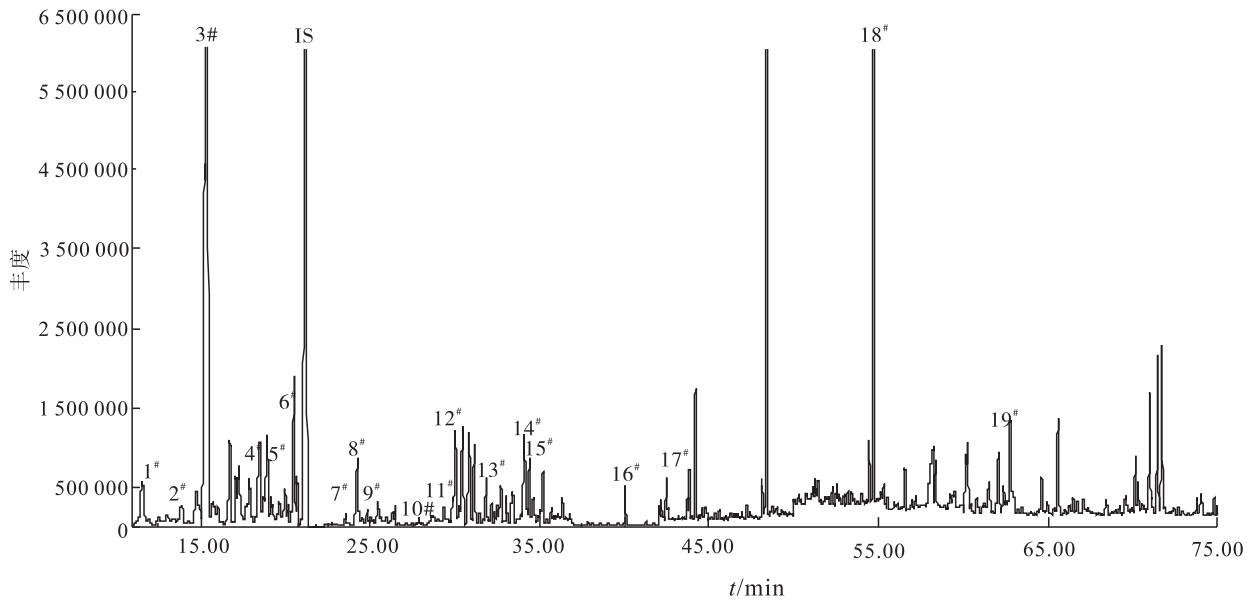


图3 馏分I中香味成分的选择离子流色谱图

Fig. 3 Selected ion chromatogram of the aromatic components in fraction I

表1 各组分的线性方程、相关系数、检出限、定量限、线性范围和选择离子

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantification linear range and the selection of the components

化合物编号	线性方程	相关系数	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	选择离子 (m/z)
1 [#]	$Y = 20.17X - 1.071 \times 10^{-2}$	0.999 7	3.50	11.66	0.298 8 ~ 268.9	77, 106
2 [#]	$Y = 10.91X - 1.138 \times 10^{-2}$	0.999 5	2.23	7.42	0.284 9 ~ 256.4	81, 98
3 [#]	$Y = 12.33X - 3.003 \times 10^{-4}$	0.999 9	1.23	4.11	0.215 7 ~ 194.1	68, 136
4 [#]	$Y = 17.88X - 1.917 \times 10^{-2}$	0.999 6	2.40	7.98	0.254 6 ~ 230.0	91, 119
5 [#]	$Y = 30.64X - 3.795 \times 10^{-3}$	0.999 9	1.96	6.55	0.290 1 ~ 261.1	77, 105
6 [#]	$Y = 10.62X + 1.640 \times 10^{-3}$	0.999 9	2.19	7.31	0.214 9 ~ 193.4	70, 119
7 [#]	$Y = 10.53X + 1.350 \times 10^{-2}$	0.999 5	3.59	11.97	0.215 4 ~ 193.9	70, 112
8 [#]	$Y = 31.38X - 2.081 \times 10^{-2}$	0.999 8	1.18	3.94	0.258 9 ~ 233.0	108, 150
9 [#]	$Y = 14.23X - 1.735 \times 10^{-2}$	0.999 6	7.37	24.58	0.247 0 ~ 222.3	105, 133

续表 1

化合物 编号	线性方程	相关 系数	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	选择离子 (m/z)
10 [#]	$Y = 11.21X - 5.878 \times 10^{-3}$	0.999 9	2.22	7.40	0.303 2 ~ 272.9	109,137
11 [#]	$Y = 18.37X - 8.914 \times 10^{-3}$	0.999 9	3.62	12.05	0.261 7 ~ 235.5	105,133
12 [#]	$Y = 33.45X + 5.530 \times 10^{-2}$	0.999 6	6.58	21.93	0.256 9 ~ 231.2	91,164
13 [#]	$Y = 6.299X - 4.083 \times 10^{-3}$	0.999 9	7.28	24.27	0.247 8 ~ 223.0	68,150
14 [#]	$Y = 49.89X + 7.167 \times 10^{-3}$	0.999 7	2.40	8.00	0.325 4 ~ 292.9	91,135
15 [#]	$Y = 30.22X - 8.283 \times 10^{-3}$	0.999 9	3.48	11.60	0.282 7 ~ 254.4	105,133
16 [#]	$Y = 11.31X - 7.045 \times 10^{-3}$	0.999 8	5.05	16.83	0.231 1 ~ 208.0	177,192
17 [#]	$Y = 21.75X + 3.047 \times 10^{-3}$	0.999 7	4.69	15.64	0.275 5 ~ 248.0	58,198
18 [#]	$Y = 27.07X - 4.338 \times 10^{-2}$	0.999 6	7.00	23.32	0.301 1 ~ 271.0	105,212
19 [#]	$Y = 10.87X + 2.670 \times 10^{-3}$	0.999 7	1.26	4.18	0.254 3 ~ 228.9	67,82
20 [#]	$Y = 30.53X + 4.515 \times 10^{-3}$	0.999 9	0.66	2.20	0.284 3 ~ 255.9	95,126
21 [#]	$Y = 8.36X + 9.912 \times 10^{-3}$	0.999 5	2.88	9.60	0.211 6 ~ 190.4	108,126
22 [#]	$Y = 32.4X + 1.333 \times 10^{-2}$	0.999 9	0.66	2.21	0.227 9 ~ 205.1	91,120
23 [#]	$Y = 22.62X + 1.002 \times 10^{-2}$	0.999 9	1.85	6.16	0.222 4 ~ 200.2	105,120
24 [#]	$Y = 17.58X + 1.643 \times 10^{-2}$	0.999 5	0.91	3.03	0.227 9 ~ 205.1	58,142
25 [#]	$Y = 14.52X + 2.553 \times 10^{-3}$	0.999 9	3.42	11.41	0.244 9 ~ 220.4	91,134
26 [#]	$Y = 11.25X + 3.590 \times 10^{-3}$	0.999 8	4.71	15.92	0.201 4 ~ 181.3	105,134
27 [#]	$Y = 27.8X + 3.388 \times 10^{-3}$	0.999 9	3.57	11.89	0.241 8 ~ 217.6	91,150
28 [#]	$Y = 13.55X - 2.629 \times 10^{-2}$	0.999 8	13.06	43.55	0.255 2 ~ 229.7	119,134
29 [#]	$Y = 21.51X + 8.645 \times 10^{-3}$	0.999 8	1.42	4.74	0.251 4 ~ 226.3	58,71
30 [#]	$Y = 9.658X - 1.469 \times 10^{-3}$	0.999 7	4.91	16.37	0.212 2 ~ 191.0	69,151
31 [#]	$Y = 31.11X + 9.952 \times 10^{-3}$	0.999 6	9.20	30.67	0.291 4 ~ 262.3	177,192
32 [#]	$Y = 6.974X - 1.089 \times 10^{-3}$	0.999 6	4.57	15.24	0.241 3 ~ 217.2	69,262
33 [#]	$Y = 18.9X - 1.658 \times 10^{-2}$	0.999 6	4.00	13.34	0.297 0 ~ 267.3	53,110
34 [#]	$Y = 23.21X + 2.635 \times 10^{-4}$	0.999 9	1.43	4.75	0.296 6 ~ 266.9	57,112
35 [#]	$Y = 14.55X - 9.508 \times 10^{-3}$	0.999 8	1.64	5.46	0.263 9 ~ 237.5	79,108
36 [#]	$Y = 33.35X - 2.565 \times 10^{-2}$	0.999 8	1.21	4.03	0.254 0 ~ 228.6	91,122
37 [#]	$Y = 38.73X - 2.667 \times 10^{-3}$	0.999 9	0.55	1.85	0.265 4 ~ 238.9	82,138
38 [#]	$Y = 27.16X + 4.166 \times 10^{-3}$	0.999 9	1.28	4.28	0.410 7 ~ 369.6	95,152
39 [#]	$Y = 11.55X - 3.469 \times 10^{-3}$	0.999 9	2.18	7.27	0.259 3 ~ 233.4	71,138
40 [#]	$Y = 27.19X - 8.963 \times 10^{-3}$	0.999 9	4.60	15.34	0.293 7 ~ 264.3	69,156
41 [#]	$Y = 19.57X - 2.265 \times 10^{-2}$	0.999 8	4.75	15.83	0.246 6 ~ 221.9	69,154
42 [#]	$Y = 13.23X - 1.324 \times 10^{-3}$	0.999 9	1.50	4.99	0.257 8 ~ 232.0	121,194
43 [#]	$Y = 22.24X + 1.331 \times 10^{-3}$	0.999 9	1.41	4.72	0.278 2 ~ 250.4	111,180
44 [#]	$Y = 15.74X - 2.272 \times 10^{-2}$	0.999 7	1.77	5.90	0.242 6 ~ 218.3	132,159
45 [#]	$Y = 7.782X - 1.746 \times 10^{-2}$	0.999 6	1.29	4.32	0.200 4 ~ 180.4	69,136

2.3 线性方程、检出限和定量限分析

按照 1.2.4 节的条件对混标标准系列 I—III 进行分析,分别以相应化合物色谱峰面积与内标的色谱峰面积之比(Y)为纵坐标,以浓度(X)为横坐标拟合标准曲线,再分别按 3 倍信

噪比(S/N)和 10 倍信噪比计算各成分的检出限和定量限.各组分的线性方程、相关系数、检出限、定量限、线性范围和选择离子见表 1,化合物编号同 1.1 节.

由表 1 可知,各组分线性方程的相关系数

均大于0.999 0,这45种化合物的测定线性关系良好且线性范围较宽。从线性方程式中常数项可以看出,该方法系统误差小、准确度较高。该方法的检出限为0.55~13.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为1.85~43.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$,检出限和定量限远远低于各成分的含量(见表2),说明该方法的灵敏度较高。

2.4 样品测定和回收率实验结果

2.4.1 样品测定结果

按照1.2.2节的方法处理卷烟样品,并按1.2.3节的半制备HPLC分离条件得到3个馏分的萃取液,再按1.2.4节中的GC-MS分析条件对3个馏分进行分析。测定样品中45种关键香味成分的含量,平行测定5次,通过内标标准曲线法计算样品中各目

标化合物的平均含量和相对标准偏差 RSD_1 ,结果见表2,化合物编号同1.1节。

2.4.2 回收率实验结果

在实际样品中添加一定量的标样来测定回收率。在截留主流烟气总粒相物的剑桥滤片上加入待测成分的标准品,加入量见表2,按1.2.2节的方法处理,然后再按1.2.3和1.2.4节条件进行分析。重复5次,根据样品中各目标化合物的平均含量、加标量和加标后平均含量计算平均回收率和 RSD_2 ,结果见表2。

由表2可以看出,在所测定的某品牌成品卷烟烟气中,含量较高的成分分别是D-柠檬烯(3[#]) (果香)、苯乙酮(23[#]) (橙花香)、5-甲基糠醛(33[#]) (烤甜香)、苯甲醇(35[#]) (花香)

表2 样品测定、回收率与精密度实验结果($n=5$)

Table 2 Results of samples determination and recovery precision test($n=5$)

化合物编号	化合物平均含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1})$	加标后平均含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1})$	平均回收率/%	RSD_1 /%	RSD_2 /%	化合物编号	化合物平均含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1})$	加标后平均含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1})$	平均回收率/%	RSD_1 /%	RSD_2 /%
1 [#]	0.094	0.149	0.207	75.33	3.09	1.72	24 [#]	0.036	0.114	0.137	88.60	3.44	1.47
2 [#]	0.055	0.142	0.153	68.60	5.09	2.78	25 [#]	0.103	0.122	0.188	69.60	1.67	2.80
3 [#]	3.110	0.108	3.211	93.57	1.39	0.98	26 [#]	0.027	0.101	0.108	80.19	1.28	1.81
4 [#]	0.049	0.127	0.155	83.62	4.95	1.75	27 [#]	0.364	0.121	0.460	79.53	0.21	2.86
5 [#]	0.015	0.145	0.113	67.89	5.36	3.14	28 [#]	0.072	0.128	0.182	86.12	0.30	1.09
6 [#]	0.193	0.107	0.282	82.59	2.55	1.19	29 [#]	0.022	0.126	0.111	70.90	5.56	1.35
7 [#]	0.014	0.108	0.095	75.61	2.54	6.57	30 [#]	0.980	0.106	1.051	67.39	5.59	8.26
8 [#]	0.098	0.129	0.210	86.77	5.59	4.90	31 [#]	0.048	0.146	0.151	70.77	0.86	3.78
9 [#]	0.025	0.124	0.113	71.32	5.09	1.40	32 [#]	0.330	0.121	0.418	72.78	0.79	0.62
10 [#]	0.015	0.152	0.115	65.71	2.49	0.88	33 [#]	1.873	0.149	1.997	83.77	1.59	0.35
11 [#]	0.013	0.131	0.097	64.39	1.43	2.01	34 [#]	0.230	0.148	0.365	90.87	0.64	1.10
12 [#]	0.183	0.128	0.279	74.90	2.59	0.47	35 [#]	0.406	0.132	0.514	81.98	1.14	1.29
13 [#]	0.030	0.124	0.135	85.11	1.15	2.07	36 [#]	0.550	0.127	0.660	86.31	0.84	0.74
14 [#]	0.051	0.163	0.180	79.51	6.18	3.11	37 [#]	0.170	0.133	0.272	76.50	3.68	0.54
15 [#]	0.013	0.141	0.106	65.50	2.84	2.47	38 [#]	0.108	0.205	0.240	64.40	1.97	1.80
16 [#]	0.053	0.116	0.152	85.60	1.58	1.01	39 [#]	0.198	0.130	0.303	80.90	0.13	1.15
17 [#]	0.063	0.138	0.166	74.59	8.33	3.77	40 [#]	0.057	0.147	0.168	75.60	5.24	1.30
18 [#]	0.225	0.151	0.326	66.90	4.07	2.80	41 [#]	0.039	0.123	0.150	90.29	6.19	3.60
19 [#]	0.027	0.127	0.143	91.01	8.31	2.10	42 [#]	0.069	0.129	0.161	71.10	0.48	1.39
20 [#]	0.016	0.142	0.136	84.39	2.84	4.44	43 [#]	0.480	0.139	0.580	71.78	0.58	1.47
21 [#]	0.017	0.106	0.086	65.49	1.23	3.25	44 [#]	0.360	0.121	0.463	84.73	7.65	4.02
22 [#]	0.450	0.114	0.530	70.03	1.15	1.73	45 [#]	0.095	0.100	0.172	77.04	0.90	0.68
23 [#]	1.620	0.111	1.711	81.64	6.30	0.50							

和苯乙醇(36[#])(花香)^[16],这些香气成分对该品牌卷烟烟气的风格特征有重要贡献.所测卷烟烟气中,各目标化合物的平均回收率在 64.39%~93.57%之间,相对标准偏差均小于 10%,说明该方法是一种痕量分析方法(即样品中待测组分含量低于百万分之一的分析方法),重现性好.由于烟气中各致香成分含量低且干扰成分较多,在分离除杂过程中含量有所损失,故某些成分的回收率较低,但是都在 64.39%以上,能满足痕量成分定量分析要求.与烟气中性香味成分定量分析文献[7-8]方法相比,本文方法在测定的中性香味成分数量(采用内标标准曲线法)与方法的灵敏度和准确度等方面均有较大提高.

3 结论

本文对卷烟样品主流烟气中性香味成分的半制备 HPLC 与 GC-MS 分析进行了研究.通过对半制备 HPLC 分离馏分收集条件的优化,根据馏分收集时间段的选择,制备出 3 个馏分.各馏分中的目标化合物能得到很好的分离,且待测 45 种化合物在 3 个馏分中不存在交叉现象.馏分中各香味成分含量相对较高且各待测物只存在于 1 个馏分中,有利于分离与含量测定,待测目标化合物完全分离,可满足定量分析要求.GC-MS 内标标准曲线分析结果表明,各组分线性方程相关系数均大于 0.999 0;该方法的检出限为 0.55~13.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 1.85~43.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远低于各成分含量,说明该方法灵敏度较高.所测定的某品牌成品卷烟烟气中,各目标化合物的平均回收率为 64.39%~93.57%,相对标准偏差均小于 10%,说明该方法能满足痕量成分定量分析要求,重现性较好.

参考文献:

[1] 谢剑平,王元英,郑新章,等.烟草科学与技术

发展现状与趋势[C]//2009—2010 烟草科学与技术学科发展报告.北京:中国烟草学会,2010:45.

- [2] 李莉,张毅,王秀娟,等.烟草制品中香精香料分析方法进展[J].中国卫生检验杂志,2013(2):525.
- [3] 鲁喜梅,谢复炜,刘晖,等.卷烟主流烟气总粒相物中挥发性和半挥发性有机酸的分析[J].烟草科技,2006(6):24.
- [4] 郑阳,许秀丽,纪顺利,等.固相萃取结合气相色谱-串联质谱法测定烟草制品中 23 种酯类香料[J].色谱,2016(5):512.
- [5] 孙玉利,王晓瑜,刘绍锋,等.串联冷阱捕集-气相色谱/质谱法分析卷烟主流烟气的相成分[J].烟草科技,2016(3):52.
- [6] 洪华俏,郭紫明,易克,等.卷烟主流烟气的中性和碱性香气成分分析[J].湖南农业科学,2008(3):140.
- [7] 洪华俏,郭紫明,易克,等.卷烟主流烟气的中性香气成分分析[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2008(2):164.
- [8] 蔡君兰,赵明月,陈勇,等.卷烟主流烟气和侧流烟气中半挥发性成分的分析研究[J].中国烟草学报,2003(4):3.
- [9] 鹿洪亮,赵明月,刘惠民,等.全二维气相色谱飞行时间质谱分析烤烟半挥发性中性化学成分[J].中国烟草学报,2007(1):20.
- [10] DING Y, ZHU L J, LIU S M, et al. Analytical method of free and conjugated neutral aroma components in tobacco by solvent extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1280:122.
- [11] LU X, CAI J L, KONG H W. Analysis of cigarette smoke condensates by comprehensive two-

- dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry I acidic fraction[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(17):4441.
- [12] XIANG Z M, CAI K, LIANG G L, et al. Analysis of volatile flavour components in flue-cured tobacco by headspace solid-phase microextraction combined with GC × GC-TOF MS [J]. Analytical Methods, 2014(6):3300.
- [13] 王维刚, 许嵩飞, 唐桂芳. 国内外烟草碱性香味物质分析研究进展[J]. 科技与企业, 2015(16):230.
- [14] 李国政, 邱建华, 张峻松, 等. 气质联用法测定烟用搭口胶热裂解产物中的苯系物[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014, 29(5):44.
- [15] 贾春晓, 文金昉, 马宇平, 等. 半制备型高效液相色谱结合气相色谱-质谱联用法分析卷烟烟气中性香味成分[J]. 分析试验室, 2016(7):831.
- [16] 毛多斌, 马宇平, 梅业安. 卷烟配方和香精香料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 89 - 121.
- [17] 陈培榕, 邓勃. 现代仪器分析实验与技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999: 271 - 272.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国知网、万方数据资源系统、维普网、博看网、超星、中国科技论文在线、中教数据库、91 阅读网等在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。