

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.12.009

气相色谱—串联质谱法测定卷烟主流烟气中 苯并[a]芘及其同分异构体含量

Simultaneous determination of benzo[a]pyrene and its structural isomers
in mainstream cigarette smoke by GC-MS/MS

蔡洁云¹ 王惠平¹ 刘巍² 陈新瑞¹

CAI Jie-yun¹ WANG Hui-ping¹ LIU Wei² CHEN Xin-rui¹

许彦春¹ 马晓伟³ 李超²

XU Yan-chun¹ MA Xiao-wei³ LI Chao²

(1. 云南省烟草质量监督检测站, 云南 昆明 650104; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心,
云南 昆明 650024; 3. 红塔烟草[集团]有限责任公司, 云南 玉溪 653100)

(1. Yunnan Tobacco Quality Supervision and Test Station, Kunming, Yunnan 650104, China;

2. Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650024, China;

3. Hongta Tobacco [Group] Co., Ltd., Yuxi, Yunnan 653100, China)

摘要:应用气相色谱—串联质谱技术(GC-MS/MS)建立一种测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体苯并[b]荧蒽(B[b]F)、苯并[k]荧蒽(B[k]F)、苯并[j]荧蒽(B[j]F)、苯并[j]醋蒽烯(B[j]A)、苯并[e]醋蒽烯(B[e]A)、苯并[e]芘(B[e]P)、芘(PER)含量的方法,并以内标法定量。结果表明,目标物的检出限、定量限分别为0.056 6~0.181 7, 0.188 6~0.605 5 ng/支,线性相关系数达0.998以上;日内重复性和日间重现性分别为1.91%~3.97%, 2.54%~4.46%; 3种不同添加浓度下,加标回收率为92.60%~107.60%。表明试验方法操作简便、重复性好、受环境和人为因素干扰较小,可作为一种卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体含量的快速检测方法加以推广。

关键词:苯并[a]芘;同分异构体;多环芳烃;气相色谱—串联质谱;卷烟主流烟气

Abstract: In this paper, employed an inter-standard quantitative method for determination of benzo[a]pyrene and its structural isomers (B[b]F, B[k]F, B[j]F, B[j]A, B[e]A, B[e]P, PER) in mainstream cigarette smoke by GC-MS/MS. The results

showed that the LODs and the LOQs of target PAHs could achieve 0.056 6~0.181 7 and 0.188 6~0.605 5 ng/cig, respectively, while the linear correlation efficiencies are larger than 0.998 for all PAHs. The Intra-assay and Inter-assay precisions measured by 15 repeat runs are 1.91%~3.97% and 2.54%~4.46%, respectively. And with three different added-levels, the recovery rates for the target PAHs lie between 92.60% and 107.60%. It was proved that the developed method is environmentally friendly, highly sensitive and selective.

Keywords: benzo[a]pyrene (B[a]P); structural isomers; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); GC-MS/MS; mainstream cigarette smoke

卷烟主流烟气成分复杂,苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, B[a]P)是卷烟主流烟气中多环芳烃(PAHs)类物质^[1]的典型代表性成分,是 Hoffman 名单的重要指标^[2]。对痕量组分苯并[a]芘含量的准确检测而言,干扰物繁多,难度较大,通常因前处理过程繁琐复杂而导致检测效率不高^[3]。造成上述检测困难的一个重要原因在于苯并[a]芘的同分异构体苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, B[b]F)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, B[k]F)、苯并[j]荧蒽(Benzo[j]fluoranthene, B[j]F)、苯并[j]醋蒽烯(Benz[j]aceanthrylene, B[j]A)、苯并[e]醋蒽烯(Benz[e]aceanthrylene, B[e]A)、苯并[e]芘(Benzo[e]pyrene, B[e]P)、芘(Perylene, PER)同样普遍存在于卷烟主流烟气中,同分异构体的存在影响了苯并[a]芘含量的准确测定。同分异构体中链接位置不同的

基金项目:中国烟草总公司云南省公司科技计划重点项目(编号: 2017YN31, 2017YN32)

作者简介:蔡洁云,女,云南省烟草质量监督检测站工程师,硕士。

通信作者:李超(1985—),男,云南中烟工业有限责任公司工程师,硕士。E-mail: super88man66@126.com

收稿日期:2020-06-12

碳链异构体的分离一直是个难点,对苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽的碳链异构体苯并[j]荧蒽的分离及测定,以及苯并[j]醋蒽烯、苯并[e]醋蒽烯、苯并[e]芘、芘的含量测定尚未见报道;对卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体的同时测定研究也未见报道。

烟草及烟草制品中苯并[a]芘和多环芳烃含量的检测方法主要有 HPLC-FLD 法^[4-5]、LC-MS/MS 法^[6]、GC/MS 法^[7-8]及 GC-MS/MS 法^[9-10],几乎所有方法均需采用固相萃取(SPE)或微固相萃取(MSPE)净化样品并对滤液进行浓缩后再进行色谱分析,处理过程繁琐、耗时。样品前处理中的固相萃取过程即便进行了充分的自动化优化,也存在耗时长、试剂用量大等弊端^[11-13]。试验拟对仪器检测分析方法进行优选,采用 GC-MS/MS 法进行检测,建立一种样品前处理过程简便、省时高效的方法测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体含量,为卷烟危害性的准确评估及减害工作成效评估、卷烟质量控制提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

3R4F 和 CM7 参比卷烟:美国肯塔基大学;

JKA 参比卷烟:国家烟草质量监督检验中心;

商品卷烟样品:8 种不同牌号市售国产烤烟型卷烟样品;

苯并[a]芘(B[a]P)、苯并[b]荧蒽(B[b]F)、苯并[k]荧蒽(B[k]F)、苯并[j]荧蒽(B[j]F)、苯并[e]芘(B[e]P)、芘(PER)、*d*₁₂-苯并[a]芘标准品:纯度≥98%,美国 SUP-PELCO Solutions 公司;

70% 苯并[j]醋蒽烯(B[j]A) + 30% 苯并[e]醋蒽烯(B[e]A)标准品:加拿大 TCR 试剂公司;

环己烷:色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平:G204 型,瑞士梅特勒—托利多公司;

调速振荡器:HY-8 型,振荡频率≤160 r/min,设定值以不振碎滤片的最大速度为准,常州国华电器有限公司;

超声波发生器:A Elmasonic P180H 型,德国埃兰汉斯施密博股份有限公司;

转盘式全自动吸烟机:RM-200A 型,德国伯格瓦特公司;

气相色谱—三重串联四极杆质谱联用仪(GC-MS/MS):7890A/7000B 型,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.2 方 法

1.2.1 标准溶液配制 将苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽(B[b]F)、苯并[k]荧蒽(B[k]F)、苯并[j]荧蒽(B[j]F)、苯并醋蒽烯(B[j]eA)、苯并[e]芘(B[e]P)、芘(PER)标准物质用

环己烷作溶剂,配置成 1,2,5,10,20 ng/mL 的系列标准溶液,其中内标 *d*₁₂-B[a]P 浓度为 8 ng/mL。

1.2.2 样品处理 按 GB/T 16450—2004 收集 20 支卷烟主流烟气的总粒相物,放入 100 mL 锥形瓶中,分别加入 1 mL *d*₁₂-B[a]P 内标溶液(320.0 ng/mL)和 40 mL 环己烷,常温振荡萃取 40 min,静置 5 min。将静置后的萃取液通过 0.22 μm 的尼龙-66 滤膜针头过滤器,滤液装入色谱瓶后直接进行 GC-MS/MS 分析,以内标法定量。

1.2.3 GC-MS/MS 分析 进样量 1 μL;进样方式为不分流进样;色谱进样口温度 260 °C;色谱柱为 DB-PAH 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司);碰撞气为氦气,流速 1.5 mL/min;载气为氦气,流速 2.25 mL/min;程序升温:初始温度 180 °C,以 6 °C/min 升至 280 °C,保持 13.3 min;传输线温度 280 °C;质谱电离方式:EI;离子源温度 280 °C;质谱扫描方式:多反应监测 MRM 模式;溶剂延迟 5 min。

对目标物 B[a]P 及其同分异构体标准物质、内标物质 *d*₁₂-B[a]P 的母离子、子离子以及碰撞能量(CE)等质谱检测参数进行优选。以最高浓度的工作溶液(20 ng/mL)为分析对象,通过全扫描模式选择各目标物及内标物质合适的母离子;在此基础上,5~60 eV 下,以 5 eV 为检测间隔,采用产物离子扫描模式进行检测,优选产物离子,优化碰撞能量^[14]。苯并[a]芘及其同分异构体和内标物质 *d*₁₂-B[a]P 的相关参数如表 1 所示。

1.2.4 数据处理 将标准系列溶液中待测物含量与内标量之比对色谱图中待测物峰面积与内标面积的比值作图,得工作曲线的 *a* 值和 *b* 值。按式(1)计算样品中待测物含量。

$$c_i = \frac{(a \times A_i \times m_s + b \times A_s) \times V}{A_s \times N} \quad (1)$$

式中:

*c*_{*i*}——卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体 *i* 的质量含量,ng/支;

*A*_{*i*}——萃取液中苯并[a]芘及其同分异构体 *i* 的峰面积;

a、*b*——由线性回归方程求出;

*m*_{*s*}——样品溶液中的内标含量,ng;

*A*_{*s*}——内标峰面积;

V——萃取液体积,mL;

N——抽吸卷烟的数量,支。

1.2.5 萃取条件优化 为选择合适的萃取方式和萃取时间,按标准制备捕集 20 支卷烟主流烟气总粒相物的剑桥滤片共 10 片,分别放入三角瓶中加入内标和环己烷,进行常温超声萃取和常温振荡萃取,萃取时间分别为 20,30,40,50,60 min,考察不同萃取条件下苯并[a]芘及其同分异构体含量的变化。

1.2.6 检出限、定量限测定 苯并[a]芘及其同分异构体

表 1 苯并[a]芘及其同分异构体的 MRM 参数情况

Table 1 MRM parameters of benzo[a] pyrene and its structural isomers

化合物	简写	CAS 号	定量离子			定性离子		
			母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/eV	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/eV
苯并[b]荧蒽	B[b]F	205-99-2	252	250	40	252	226	35
苯并[k]荧蒽	B[k]F	207-08-9	252	250	35	252	226	35
苯并[j]荧蒽	B[j]F	205-82-3	252	250	35	252	226	35
苯并[j]醋蒽烯十	B[j]A+	202-33-5	252	250	40	252	226	30
苯并[e]醋蒽烯	B[e]A	199-54-2	252	250	40	252	226	30
苯并[e]芘	B[e]P	192-97-2	252	250	40	252	226	30
苯并[a]芘	B[a]P	63466-71-7	252	250	40	252	226	25
芘	PER	198-55-0	252	250	40	252	226	35
氘代苯并[a]芘	B[a]P-d ₁₂	63466-71-7	264	262	35	264	236	40

以标准溶液中最低浓度样品(1 ng/mL)为代表,重复测定 10 次,所得测定值的标准偏差(SD)作为基准,以 3SD 计算方法的检出限,以 10SD 计算方法的定量限。

1.2.7 重复性、重现性测定 对同一卷烟样品按 1.2.5 方法进行样品处理并进行含量测定,日内重复性以同一样品每天重复测定 5 次,连续测定 3 d,计算相对标准偏差来表示。日间重现性连续测定 3 d,每天 5 组样品,计算相对标准偏差。

1.2.8 回收率测定 以 3R4F 参比卷烟样品作为代表样品,分成 3 份,按照低(1 ng/支)、中(5 ng/支)、高(10 ng/支) 3 个浓度水平分别加入苯并[a]芘及其同分异构体标准品,每个添加水平重复测定 5 次。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂选择

为选择合适的萃取溶剂,经调研发现:① 多环芳烃的溶液型市售商品中,多数标准品的溶剂为甲醇、二氯甲烷、环己烷、甲苯、乙腈、丙酮;② 市售的多环芳烃混合标准溶液有 16 种的溶剂为环己烷、有 31 种的溶剂为二氯甲烷。试验表明,部分目标多环芳烃物质在甲醇、丙酮中微溶,且多数经超声处理 5~10 min 后仍不能完全溶解;同时,根据相似相溶原理,上述两种溶剂与苯并[a]芘等多环芳烃的极性相差较大,因此排除。剩余的 4 种溶剂中,苯、二氯甲烷和甲苯均毒性较大,分别位于世界卫生组织国际癌症研究机构公布的 1 类、2A 类和 3 类致癌物清单中。故选择环己烷作溶剂。

2.2 萃取条件优化

由图 1 可知,两种萃取液中苯并[a]芘含量均随萃取时间的延长逐渐增加。当萃取时间为 20,30 min 时,苯并[a]芘均未被完全萃取;当萃取时间≥40 min 时,苯并[a]芘萃取液中的含量均趋于稳定。故萃取时间应≥40 min。超声波发生器通常不具备冷却功能,萃取过程中,槽内水温会随超声时间的增长而升高。为满足常温下超声萃取

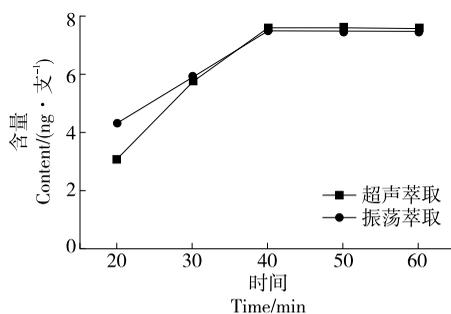


图 1 萃取条件对卷烟样品检测结果的影响

Figure 1 Effects of shake conditions on the detection results of cigarettes

的条件,需更换槽内的水,较为繁杂。因此,考虑优化萃取方式。

同一处理条件下,将 3R4F 参比卷烟样品分别超声萃取和振荡萃取处理 40 min 后发现,两种提取方式所得检测结果无显著差异(表 2),说明振荡萃取可满足样品提取要求。

由图 2 可知,当萃取时间为 20~30 min 时,待测物并未完全溶解至萃取液中;当萃取时间≥40 min 时,大部分待测物在萃取液中的含量趋于稳定,少数呈现峰值。因此,较优萃取时间为 40 min。

2.3 标准工作曲线与检测限

由表 3 可知,苯并[a]芘及其同分异构体的线性范围

表 2 超声萃取和振荡萃取所得 3R4F 中 B[a]P 含量
Table 2 Results of B[a]P by ultrasonic extraction and oscillation extraction ng/支

编号	超声萃取	振荡萃取	编号	超声萃取	振荡萃取
1	6.72	6.53	5	6.32	6.37
2	6.81	6.42	6	6.64	6.58
3	6.48	6.74	7	6.47	6.84
4	6.58	6.45	均值	6.57	6.56

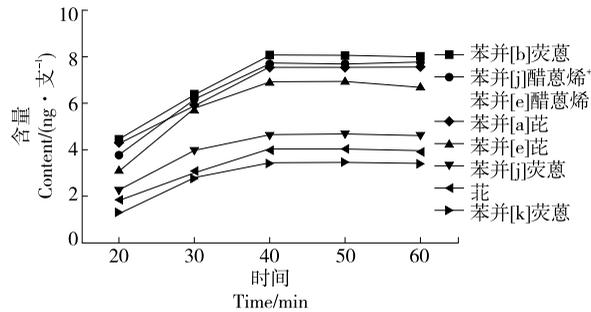


图2 萃取时间对卷烟样品检测结果的影响

Figure 2 Effects of shake duration on the detection results of cigarettes

为1~20 ng/mL,线性相关系数为0.998 6~0.999 6,表明在测定浓度范围内具有良好的线性关系。苯并[a]芘及其同分异构体的检出限为0.028 3~0.090 8 ng/mL(等同于烟气含量0.056 6~0.181 7 ng/支),定量限为0.094 3~0.302 8 ng/mL(等同于烟气含量0.188 6~0.605 5 ng/支)。

2.4 重复性与重现性

由表4可知,试验方法测得的卷烟苯并[a]芘及其同分异构体日内重复性的相对标准偏差为1.91%~3.97%,

日间重现性的相对标准偏差为2.54%~4.46%,均<5%,表明该方法重复性与稳定性较好,能满足定量要求。

2.5 回收率

由表5可知,苯并[a]芘及其同分异构体的加标回收率为92.60%~107.60%,相对标准偏差为0.40%~3.01%,表明该方法能满足定量要求。

2.6 对比试验

由表6可知,不同文献所列苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽和苯并[a]芘含量的检测值与试验方法的一致性较好,说明试验方法准确性较好。

2.7 卷烟样品的分析测定

采用试验方法对CM7参比卷烟和8种不同牌号市售国产烤烟型卷烟样品进行分析。

2.7.1 CM7参比卷烟 由图3可知,卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体相互分离较好,苯并[a]芘与其碳链异构体苯并[e]芘分离度较好。

2.7.2 商品卷烟 由表7可知,商品卷烟的相对平均偏差均在5%以内。综上,试验方法可作为一种卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体含量快速检测的新方法。

表3 苯并[a]芘及其同分异构体的标准工作曲线及方法的检测限

Table 3 Calibration curves, correlation coefficients, LOD and LOQ of benzo[a]pyrene and its structural isomers ($n=10$)

化合物	标准曲线	R^2	检出限/(ng·支 ⁻¹)	定量限/(ng·支 ⁻¹)
B[b]F	$Y=24.896 3X-0.845 7$	0.999 2	0.102 8	0.342 5
B[k]F	$Y=23.160 3X-3.439 6$	0.999 4	0.129 6	0.432 0
B[j]F	$Y=28.471 3X-0.500 6$	0.998 6	0.181 7	0.605 5
B[j]A+B[e]A	$Y=3.092 4X-0.088 4$	0.998 9	0.089 7	0.298 9
B[e]P	$Y=28.471 3X-0.500 6$	0.999 4	0.084 9	0.282 8
B[a]P	$Y=19.672 5X-0.366 9$	0.999 6	0.056 6	0.188 6
PER	$Y=54.289 3X-1.078 1$	0.999 2	0.139 3	0.464 3

表4 苯并[a]芘及其同分异构体的日内重复性和日间重现性

Table 4 Intraday repeatability and daytime reproducibility of detection of benzo[a]pyrene and its structural isomers ($n=15$)

化合物	日内重复性		日间重现性	
	平均值/(ng·g ⁻¹)	RSD/%	平均值/(ng·g ⁻¹)	RSD/%
B[b]F	5.23	2.52	5.37	3.55
B[k]F	2.60	2.84	2.55	4.46
B[j]F	3.61	3.97	3.62	3.97
B[j]A+B[e]A	5.82	2.23	5.78	2.54
B[e]P	5.91	1.91	5.87	4.09
B[a]P	6.58	2.25	6.47	4.46
PER	3.22	3.08	3.27	3.33

表 5 苯并[a]芘及其同分异构体的加标回收率和精密度

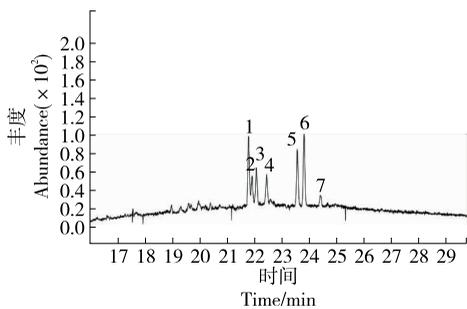
Table 5 Recoveries and precisions of detection of benzo[a]pyrene and its structural isomers (n=5)

化合物	原含量/ (ng·支 ⁻¹)	1 ng/支		5 ng/支		10 ng/支	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
B[b]F	5.11	107.60	1.46	102.76	1.58	101.18	0.89
B[k]F	2.64	92.60	2.32	99.84	0.79	99.62	0.51
B[j]F	3.52	109.80	2.34	101.96	2.13	101.14	0.75
B[j]A+B[e]A	5.83	99.60	1.45	98.12	1.64	98.90	0.55
B[e]P	5.94	98.60	1.00	98.76	0.64	99.90	1.14
B[a]P	6.52	96.40	1.51	102.96	1.67	100.58	0.40
PER	3.11	107.60	3.01	102.80	0.70	100.88	0.59

表 6 3R4F 参比卷烟中 7 种 PAHs 的检测结果

Table 6 Results of benzo[a]pyrene and its structural isomers of reference cigarette 3R4F

来源	B[b]F	B[k]F	B[j]F	B[j]A+B[e]A	B[e]P	B[a]P	PER
试验方法	5.11	2.64	3.52	5.83	5.94	6.52	3.11
文献[15]	5.4	2.2				6.6	
文献[16]	5.3	2.1				6.5	



1. 苯并[b]荧蒹 2. 苯并[k]荧蒹 3. 苯并[j]荧蒹 4. 苯并[j]醋蒽烯+苯并[e]醋蒽烯 5. 苯并[e]芘 6. 苯并[a]芘 7. 芘

图 3 卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体的色谱图
Figure 3 GC-MS/MS chromatograms of real cigarette sample of benzo[a]pyrene and its structural isomers

3 结论

试验建立了一种基于气相色谱—串联质谱技术测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体苯并[b]荧蒹(B[b]F)、苯并[k]荧蒹(B[k]F)、苯并[j]荧蒹(B[j]F)、苯并[j]醋蒽烯(B[j]A)、苯并[e]醋蒽烯(B[e]A)、苯并[e]芘(B[e]P)、芘(PER)含量的方法。经验证,试验方法与现行标准方法间无显著性差异,可靠性有保障;操作简便,重复性好,受固相萃取柱等耗材稳定性和人为因素影响较小,可作为一种卷烟主流烟气中苯并[a]芘及其同分异构体含量的快速检测方法加以推广。同分异构体中链接位置不同的碳链异构体的分离一直是个难点,试验尚未解决苯并[j]醋蒽烯与苯并[e]醋蒽烯碳链异构体的分离,此问题的关键点可能在于获得苯并[j]醋蒽烯与苯并

表 7 商品卷烟的苯并[a]芘及其同分异构体含量

Table 7 Results of benzo[a]pyrene and its structural isomers of cigarettes determined by this method (n=2)

样品编号	B[b]F	B[k]F	B[j]F	B[j]A+B[e]A	B[e]P	B[a]P	PER	总量
1	8.06	3.69	4.80	7.81	6.90	7.57	4.10	42.93
2	8.12	3.46	4.52	7.68	6.99	7.52	4.08	42.37
3	7.25	2.81	3.79	5.91	6.24	7.42	3.81	37.23
4	7.32	2.49	4.62	5.89	5.98	6.59	3.25	36.14
5	5.35	2.58	3.36	5.94	5.82	6.32	3.31	32.68
6	5.37	2.55	3.72	5.98	5.79	6.36	3.32	33.09
7	4.42	2.28	3.24	5.48	5.58	5.64	2.23	28.87
8	4.72	2.19	3.47	5.36	5.21	5.21	2.11	28.27

(下转第 140 页)

etry, 2014, 116(2): 1 001-1 010.

[12] ULRIKE K, FRIDOLIN R, ERANDA H, et al. Review: Dynamic models of Li-Ion batteries for diagnosis and operation: A review and perspective[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(16): 3 656-3 673.

[13] HOU Kai-yuan, SHAO Guang-hui, WANG Hai-ming, et al. Research on practical power system stability analysis algorithm based on modified SVM[J]. Protection and Control of Modern Power Systems, 2018, 3(2): 2-7.

[14] GAUTAN J V, PRAJAPATI H B, DABHI V K, et al. Empirical study of job scheduling algorithms in hadoop MapReduce[J]. Cybernetics and Information Technologies, 2017, 21(1): 146-163.

[15] CAETANOC E F, LIMAA B, PAULINO J O S, et al. A conductor arrangement that overcomes the effective length issue in transmission line grounding[J]. Electric Power Systems Research, 2018, 46(5): 159-162.

[16] SONG Zi-you, LI Jian-qiu, HOU Jun, et al. The optimization of a hybrid energy storage system at subzero temperatures: Energy management strategy design and battery heating requirement analysis[J]. Applied Energy, 2015, 159: 576-588.

[17] KERESZTES J C, GOODARZI M, SAEYS W. Real-time pixel based early apple bruise detection using short wave infrared hyperspectral imaging in combination with calibration and glare correction techniques [J]. Food Control, 2016, 66(1): 215-226.

[18] JIA Zhi-wei, WANG Li-jun, ZHANG Jin-chuan, et al. High efficiency, low power-consumption DFB quantum cascade lasers without lateral regrowth [J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1): 88-95.

[19] AZUMAYA C M, DAYS E L, VINSON P N, et al. Screening for AMPA receptor auxiliary subunit specific modulators[J]. PLoS One, 2017, 12(3): 1 523-1 538.

[20] FAN Cheng-li. Hybrid artificial bee colony algorithm with variable neighborhood search and memory mechanism[J]. Journal of Systems Engineering and Electronics, 2018, 29(2): 405-414.

[21] 王冉冉, 刘鑫, 尹孟, 等. 面向苹果硬度检测仪的声振信号激励与采集系统设计[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2020, 46(1): 111-118.

[22] 赵利平, 吴德刚. 基于小波与模糊相融合的苹果分级算法[J]. 食品与机械, 2020, 36(4): 142-145.

[23] 杨双艳, 杨紫刚, 张四伟, 等. 基于近红外光谱和 PSO-SVM 算法的烟叶自动分级方法[J]. 贵州农业科学, 2018, 46(12): 141-144.

[24] 于蒙, 李雄, 杨海潮, 等. 基于图像识别的苹果的等级分级研究[J]. 自动化与仪表, 2019, 34(7): 39-43.

(上接第 48 页)

[e] 醋萸烯单体化合物标准品, 在此基础上, 优选色谱柱及参数进行分离检测。

参考文献

[1] 胡碧清, 叶佳, 李倩莲, 等. 基于共价有机骨架-MSPE-HPLC-UV 法测定多环芳烃[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 64-69, 197.

[2] 谢剑平, 刘惠民, 朱茂祥, 等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技, 2009(2): 5-15.

[3] 吴丽洒, 赵明月, 葛畅, 等. 固相萃取-GC/MS 法同时测定卷烟主流烟气中的 16 种多环芳烃[J]. 烟草科技, 2018, 51(4): 46-52.

[4] 仲新华, 周梦春. ASE 萃取-HPLC 法测定烟气中多环芳烃[J]. 干旱环境监测, 2010(4): 212-217.

[5] 张峻松, 戴勇, 贾春晓, 等. 卷烟主流烟气中苯并[a]芘的 HPLC 测定[J]. 烟草科技, 2003(4): 22-24.

[6] 陈玉松, 王昇, 余晶晶, 等. LC-MS/MS 测定尿液中的 11 种多环芳烃生物标志物[J]. 烟草科技, 2012(4): 37-43.

[7] 王伟, 赵明月, 赵晓东, 等. 卷烟主流烟气中多环芳烃的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析[J]. 烟草科技, 2007(10): 26-30.

[8] 王晶, 龙君, 安泓沟, 等. 离子液体富集-GC/MS 法测定卷烟主流烟气中的 3 种 PAHs[J]. 烟草科技, 2016(1): 46-53.

[9] 罗彦波, 陈小静, 姜兴益, 等. 一种同时测定卷烟主流烟气中烟草特有 N-亚硝胺和多环芳烃的方法: 105675757A[P]. 2016-06-15.

[10] 崔华鹏, 刘绍锋, 陈黎, 等. 一种气相色谱-串联质谱同时检测卷烟主流烟气中苯酚、NNK 和苯并[a]芘的方法: 104535695A[P]. 2015-04-22.

[11] 刘建福, 喻昕, 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]芘的研究[J]. 色谱, 2002, 20(2): 187-189.

[12] 周仕禄, 许锴霖, 董永智, 等. PTV-GC/MS-SIM 法检测卷烟烟气中的 B[a]P[J]. 中国烟草科学, 2007, 28(2): 19-22.

[13] 王春兰, 汪军霞, 胡静, 等. 加速溶剂/固液固萃取-气相色谱/质谱法分析卷烟中苯并[a]芘[J]. 分析化学, 2013, 41(7): 1 069-1 073.

[14] 蔡洁云, 王惠平, 陈新瑞, 等. GC-MS/MS 法快速测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘的含量[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2018, 27(2): 95-101.

[15] TARRANT J E, MILLS K, WILLIARD C. Development of an improved method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream tobacco smoke[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1 216(12): 2 227-2 234.

[16] WANG Xiao-yu, WANG Yuan, QIN Ya-qiong, et al. Sensitive and selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke using a graphene-coated solid-phase microextraction fiber prior to GC/MS[J]. Talanta, 2015, 140: 102-108.