

# Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Formaldehyd im Vollrauch von Zigaretten\*\*

von H. P. Stauffer und J. Bourquin

Forschungslaboratorium Vereinigte Tabakfabriken AG, Neuchâtel, Schweiz

## 1. EINLEITUNG

Werte über die Konzentration von Carbonylverbindungen im Zigarettenrauch wurden bereits von mehreren Autoren angegeben (1). Eine praktikable analytische Methode für Formaldehyd ist von beträchtlichem Interesse, da dessen Konzentration in einem bestimmten Tabakrauch recht charakteristisch sein kann.

Die bis jetzt publizierten Methoden für die Bestimmung im Rauch benötigen im allgemeinen eine aufwendige Abtrennung der Reaktionsprodukte, weil die verwendeten Reagenzien wenig spezifisch sind (Tab. 1).

Bei unseren Untersuchungen stellten wir zudem fest, daß es unzulässig ist, Formaldehyd in der Gasphase von Rauch, der durch ein Cambridge-Filter filtriert wurde, zu bestimmen. Trotz der hohen Flüchtigkeit werden stark polare Dämpfe, wie Formaldehyd und Acrolein, im mit Kondensat belegten Cambridge-Filter teilweise zurückgehalten. Die daraus entstehenden Verluste können bis zu 50% betragen. Das Ziel unserer Untersuchung war damit gegeben: Entwicklung einer quantitativen Methode für die Bestimmung von Formaldehyd im Vollrauch.

In der Literatur sind zahlreiche Reagenzien zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde aufgeführt (z. B. 2). Einige der Methoden, die in der Analytik des Tabakrauches Eingang gefunden haben, sind in Tabelle 1 zu-

sammengestellt. Die zur Verfügung stehenden Verfahren sollten den üblichen Anforderungen in bezug auf Spezifität, Empfindlichkeit, Richtigkeit und Reproduzierbarkeit möglichst nahekommen. Da im Rauch der Gehalt an Acetaldehyd 10- bis 20mal höher ist als die Werte für Formaldehyd, kam der Frage der Selektivität besondere Bedeutung zu. Mit einer für Formaldehyd weitgehend spezifischen Reaktion kann die anschließende Trennung der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Carbonylverbindungen vermieden werden. Andererseits verzichtet man damit auf eine gleichzeitige Bestimmung mehrerer Komponenten. Vorversuche mit Chromotropsäure als Reagens (3) verliefen, trotz der guten Spezifität, unbefriedigend, und wir fanden schließlich ein anderes, geeignetes System.

Die hier zu beschreibende Methode basiert auf einer Arbeit von Nash (4) über die Bestimmung von Formaldehyd in biologischem Material. Als Reagens dient Acetylaceton, das nach der Hantzsch-Reaktion mit Formaldehyd zu 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrulutidin (DDL) kondensiert wird (Abb. 1). Als Lösungsmittel verwendet man einen Ammoniumacetatpuffer hoher Ionenstärke. Das entstehende DDL hat ein Absorptionsmaximum bei 412 nm und kann spektralphotometrisch bestimmt werden. Im Prinzip wird wie folgt verfahren: Züge des zu analysierenden Rauches werden durch eine

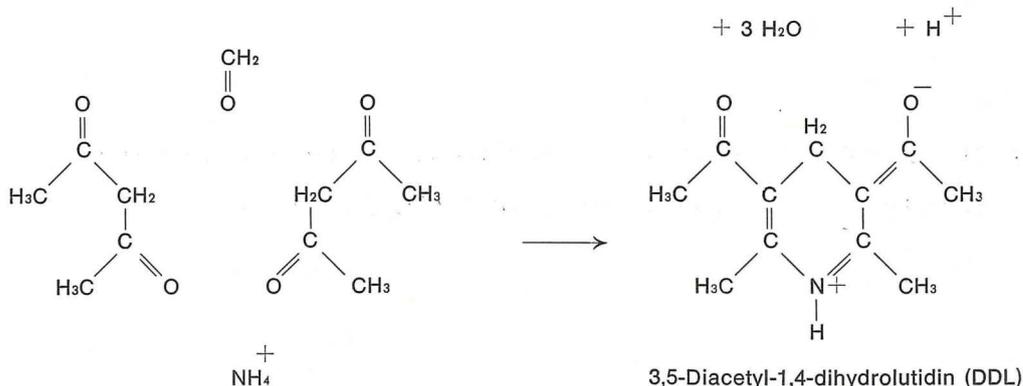
Tabelle 1. Spezifität verschiedener Methoden für die Bestimmung von Formaldehyd im Zigarettenrauch.

Reagens (Reaktion)	Methodik	Autor	Spezifisch auf
Dimedon	Gravimetrisch	G. P. Touey (8)	Aldehyde
Anilin-Derivate:			
– Fuchsin (Schiffs Reagens)	Spektralphotometrisch	R. W. Hale (6)	Aldehyde
– 2,6-Dimethylanilin	Gaschromatographisch	D. A. Buyske et al. (9)	Carbonylverbindungen
Dinitrophenylhydrazin (Hydrazon)	Papierchromatographisch/ spektralphotometrisch	J. D. Mold et al. (10) M. Paller et al. (5)	
Chromotropsäure *	Spektralphotometrisch	C. E. Bricker et al. (3)	Formaldehyd
Acetylaceton (Hantzsch) *	Spektralphotometrisch	T. Nash (4)	Formaldehyd

\* Es handelt sich um Methoden, deren Eignung für die Analyse von Tabakrauch wir untersucht haben. Die Literaturzitate beziehen sich jedoch auf andere Anwendungen.

\*\* Vortrag anlässlich des 5. Internationalen Wissenschaftlichen Tabak-Kongresses, Hamburg, September 1970.

Abbildung 1. Reaktion nach Hantzsch mit Acetylaceton, Formaldehyd und Ammoniumion.



wirksame Gaswaschflasche mit Pufferlösung gesogen. Mit einem aliquoten Teil wird die Reaktion durchgeführt und anschließend die Extinktion gemessen. Anteile der Partikelphase des Rauches werden ebenfalls zurückgehalten und bewirken bereits eine beträchtliche Verfärbung der Ausgangslösung. Man eliminiert diesen Effekt durch eine Differenzmessung. Ein Teil der Lösung aus der Waschflasche, ohne Zugabe des Acetylaceton-Reagens, dient als Referenzmuster für die photometrische Messung. Die Eichung erfolgt durch Zugabe von Verdünnungen eines Formaldehyd-Standards zu der zu messenden Rauchlösung.

## 2. METHODE

### Materialien

#### a) Chemikalien

- Ammoniumacetat p. a.
- Essigsäure p. a.
- Acetylaceton p. a. (frisch destilliert)
- Formaldehydlösung 35 % p. a. „Merck“

#### b) Reagenslösungen

P: Pufferlösung:

75 g Ammoniumacetat + 1,5 ml Essigsäure werden mit dest. Wasser im Meßkolben auf 1000 ml aufgefüllt (Ionenstärke  $I \cong 1$ ).

R: Acetylaceton-Reagens:

2,5 %ige Lösung von Acetylaceton in dest. Wasser.

S: Formaldehyd-Standard (Stammlösung):

Die konzentrierte Formalinlösung wird jodometrisch titriert und der genaue Gehalt ermittelt. Anschließend stellt man eine Verdünnung her, deren Konzentration exakt auf  $3 \cdot 10^{-3}$  m eingestellt wird (90 µg HCHO/ml).

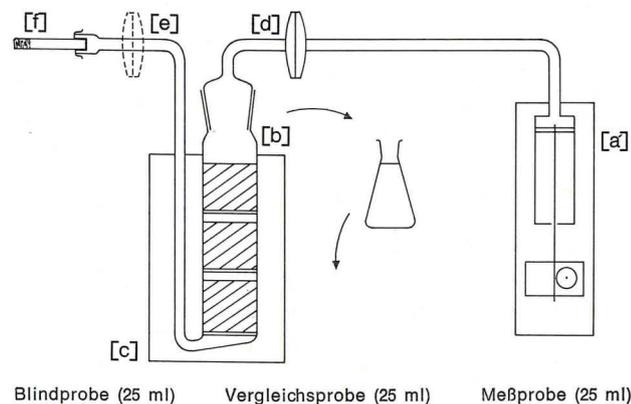
#### c) Geräte

- Abrauchvorrichtung, bestehend aus einer Rauchmaschine mit vorgeschalteter Gaswaschflasche gemäß Abb. 2. Einfüllvolumen für Pufferlösung: 150 ml.
- Thermostatisiertes Wasserbad bei + 10° C, für Gaswaschflasche.
- Thermostatisiertes Wasserbad bei + 40° C.
- Spektralphotometer mit 1-cm-Küvetten.

### Arbeitsvorschrift

Die zu untersuchenden Zigaretten werden bei einer Temperatur von 20° C und einer relativen Luftfeuchte von 60 % mindestens 2 Tage konditioniert. Um die Streuung der Messungen möglichst gering zu halten, selektioniert man das abzurauchende Muster noch nach Gewicht und Zugwiderstand. In die Rauchfalle der Apparatur gemäß Abb. 2 werden 150 ml der Pufferlösung P eingefüllt. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes bei 10° C im Thermostatenbad kann mit dem Abrauchen begonnen werden. Man verfährt nach den CORESTA-Normen, indem alle Minuten ein Rauchzug von 35 ml Volumen und 2 Sekunden Dauer gezogen wird. In eine Falle werden 5 Zigaretten simultan abgeraucht mit einer Phasenverschiebung von 12 Sekunden, wobei am Schluß ein Zug Luft gezogen wird, um Reste von Rauch, die sich noch im System befinden, vollständig in die Absorptionslösung überzuführen. Anschließend entleert man die Lösung aus der Waschflasche in einen Erlenmeyerkolben (ohne nachzuwaschen). Nach dem Durchmischen werden 3 Portionen von 25 ml in Kölbchen oder große Reagenzgläser abgemessen. Die Zugabe von Reagens R und Standardlösung S erfolgt wie im nachfolgenden Schema (Tab. 2) angegeben. Die Lösungen werden auf gleiches Volumen gebracht und für 30 Minuten in einem Wasserbad bei 40° C thermostatisiert. Anschließend wird die Extinktion der Proben bei 412 nm

Abbildung 2. Abrauchvorrichtung: Rauchmaschine [a] mit vorgeschalteter Gaswaschflasche [b] als Rauchfalle. Bei 10° C thermostatisiertes Wasserbad [c]. Cambridge-Filter [d] zum Schutz der Rauchmaschine. Das Filter [e] wird nur eingesetzt, wenn von der Zigarette [f] ausschließlich die Gasphase analysiert werden soll.



**Tabelle 2. Ansatz der Proben für die spektralphotometrische Messung.**

Reagenzien	Blindprobe	Vergleichsprobe	Meßprobe
Lösung aus der Waschflasche	25 ml	25 ml	25 ml
Acetylaceton-Reagens (2,5 %) (R)	—	1 ml	1 ml
HCHO-Standard (3 · 10 <sup>-3</sup> m) (S)	—	1 ml	—
Wasser	2 ml	—	1 ml
	30 Min. im Wasserbad, thermostatisiert bei 40° C		
Extinktion bei 412 nm (gemessen gegen Blindprobe)	—	A	B

gemessen. Als Referenzmuster dient die Rauchlösung ohne Reagens.

#### Berechnung der Analysenresultate

A: Extinktion der Lösung a (Rauch-HCHO + HCHO-Zusatz)

B: Extinktion der Lösung b (Rauch-HCHO)

X: Gesuchte Menge in µg Formaldehyd pro Cigarette

Die Lösung a enthält  $x_1 = \frac{5}{6} X + 90 \mu\text{g}$  Formaldehyd.

Die Lösung b enthält  $x_2 = \frac{5}{6} X$  µg Formaldehyd.

Da  $\frac{A}{B} = \frac{x_1}{x_2}$ , ergibt sich für X:

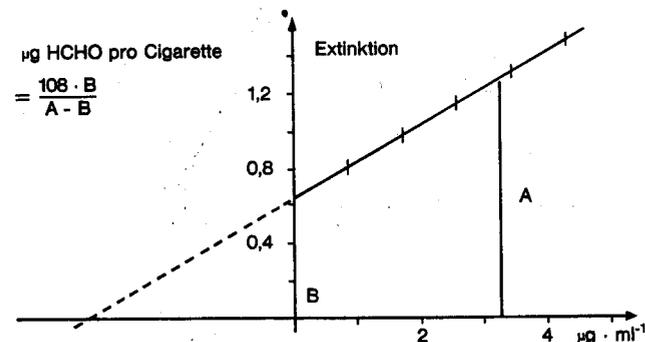
$$X = \frac{108 \cdot B}{A - B} \mu\text{g Formaldehyd pro Cigarette.}$$

Streng genommen müßte man die Meßwerte A und B noch durch die Subtraktion einer Konstanten 0,01 korrigieren. Diese Korrektur berücksichtigt, in guter Näherung, den Reagenzienblindwert des Acetylacetons.

#### Eichverfahren

Das für Vollrauch gewählte Verfahren zum Eichens der Methode erhellt sich aus der Abbildung 3. Beim Vollrauch empfiehlt es sich, durch Überladung der Lösung aus der Waschflasche mit einer Standard-Lösung be-

**Abbildung 3. Eichkurve, ermittelt durch Überladen einer Rauchlösung mit Verdünnungen des Formaldehydstandards.**



kannten Gehaltes die Eichung wie oben beschrieben (Tab. 2) vorzunehmen. Auf Grund eingehender Vorversuche kamen wir zum Schluß, daß das Rauchkondensat die Messung beeinflusst und nur die angegebene Methode zuverlässige Resultate ergibt. Beim Analysieren der Rauchgasphase allein kann hingegen mit einer auf Grund von Formaldehydverdünnungen ermittelten Eichkurve gearbeitet werden.

### 3. DISKUSSION DER METHODE

#### Abrauchbedingungen

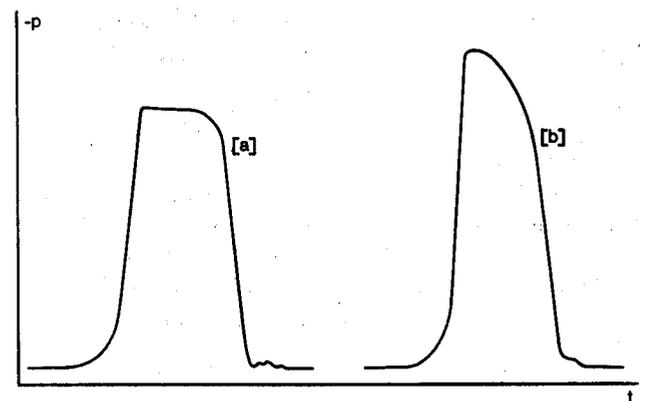
Die Ausbeute an Carbonylverbindungen im Rauch ist durch die Feuchte des Tabaks mitbestimmt. Pailer et al. (5) konnten zeigen, daß bei Verminderung der Tabakfeuchte von ca. 12% auf ca. 6% der Gehalt der Aldehyde im Rauch auf das Zwei- bis Dreifache erhöht wird. Der Konditionierung des Musters kommt demnach höchste Bedeutung zu, wenn man vergleichbare Resultate ermitteln will.

Die Frage, ob unsere Analysenresultate durch eine Veränderung des Zugprofils beeinflusst werden, wurde ebenfalls untersucht. Die in der Abb. 2 schematisch gezeichnete Anordnung wurde sowohl mit einer Kolbenrauchmaschine mit konstanter Kolbengeschwindigkeit wie auch mit einem kontinuierlich pumpenden, ventilgesteuerten Apparat\* betrieben. Durch die vorgeschaltete Waschflasche ergibt sich jedoch ein erhöhtes Totvolumen, das besonders bei der kontinuierlich pumpenden Maschine das Zugprofil stark verändert (Abb. 4). Die Zugvolumina andererseits sind konstant und gut kontrollierbar. Die Resultate sind jedenfalls unabhängig von der Art der verwendeten Rauchmaschine.

#### Absorption des Rauches

Eingehende Versuche haben gezeigt, daß zum quantitativen Auffangen des Formaldehydes aus dem Rauch ein besonders wirksames Waschflaschensystem benötigt wird. Wir haben demnach eine Rauchfalle verwendet, die mit drei übereinander angeordneten Glasfritten (Porosität-Nr. 0) versehen war. Längeres Stehen der Rauchlösung bei Raumtemperatur bewirkt einen beträchtlichen Verlust des nachweisbaren Formaldehydes. Durch Küh-

**Abbildung 4. Zugprofile: Abrauchvorrichtung mit Kolbenmaschine [a] und mit Filtrona CSM 12 [b].**



\* Filtrona CSM 12.

len der Rauchfalle auf 10° C im Thermostatenbad und durch rasches Weiterverarbeiten der Lösung wird dieser Effekt so weit eliminiert, daß keine meßbaren Fehler in das Analysenergebnis übertragen werden.

#### Die analytische Reaktion nach Hantzsch

Die zur analytischen Bestimmung herangezogene Hantzsch-Reaktion wurde von Nash (4) nach verschiedenen Kriterien untersucht. Die festgelegten Reaktionsbedingungen erwiesen sich als optimal und konnten ohne Modifikation übernommen werden.

Einige charakteristische Eigenschaften des entstehenden 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL) sind für die Analyse von Wichtigkeit und sollen nachfolgend diskutiert werden. Die Substanz wurde präparativ in reiner Form hergestellt. Sie kristallisiert in feinen gelben Nadeln und hat einen Schmelzpunkt von ca. 200° C. Hervorstechende Merkmale der Verbindung sind die äußerst geringe Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln sowie ein ungeklärtes Alterungsverhalten. Bei Raumtemperatur lassen sich ca. 30 bis 50 µg DDL pro ml Wasser lösen. Für Äthanol liegen die Werte höher, bei ca. 10 mg/ml. Eine Alterung des Präparates von einigen Wochen oder Monaten bewirkt eine signifikante Verminderung der Löslichkeit. Das Phänomen wurde auch durch Einsatz von massenspektrometrischen und NMR-Untersuchungen nicht interpretierbar\*. Diese Veränderung der Löslichkeit bleibt jedoch ohne Einfluß auf die spektralphotometrische Messung, solange im angegebenen Konzentrationsbereich gearbeitet wird. Im Gegenteil ist die entstehende Lösung bezüglich der optischen Dichte sehr stabil und ändert sich über Stunden nicht. Bei der analytischen Bestimmung des Formaldehydes im Cigarettenrauch würde der Grenzwert für die Sättigung mit Reaktionsprodukt bei einem Gehalt von 280 µg Formaldehyd pro Cigarette erreicht, ein Fall, der für die praktische Anwendung ausgeschlossen werden kann.

#### Meßverfahren

Im Bestreben, das aus dem Formaldehyd gebildete DDL möglichst selektiv und ohne außergewöhnlichen Aufwand zu bestimmen, haben wir verschiedene Meßverfahren auf unser Problem angewandt. Es ist ein offensichtlicher Nachteil des von Nash vorgeschlagenen Vorgehens, daß Lösungen mit starker Eigenfärbung nur bedingt meßbar sind. Dazu kommt noch die Bildung allfälliger Nebenprodukte mit ähnlichen Absorptionsmaxima der Spektren. Wie weiter unten gezeigt wird, konnten wir diese Effekte dann ausschließen. Trotzdem sollen einige unserer Versuche hier diskutiert werden:

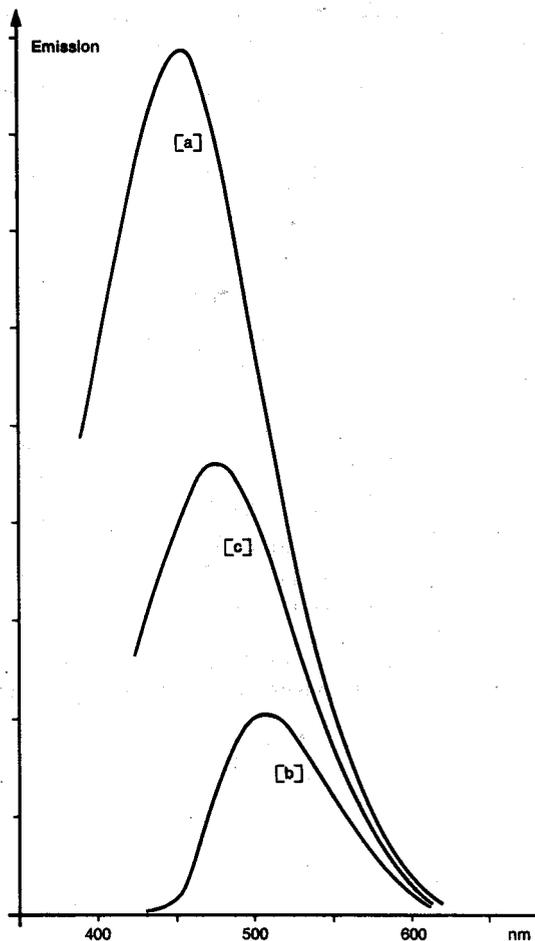
a) *Gaschromatographie*: Wie Hale (6) gezeigt hat, lassen sich Reaktionsprodukte der niederen Aldehyde mit 2,6-Dimethylanilin, in Gegenwart von Rauchkomponenten, gaschromatographisch trennen und quantitativ bestimmen. Bedingt durch die große Anzahl von Begleitsubstanzen im Reaktionsgemisch entstehen jedoch Chromatogramme mit starken Schwankungen in der

Basislinie, die ein korrektes Ausmessen der Peaks erschweren. Durch Anwendung des von Currie (7) beschriebenen mathematischen Verfahrens auf dieses Problem konnten wir zeigen, daß mit einer Streuung der Resultate von ± 20% gerechnet werden muß. Eine strenge Anwendung dieser statistischen Verfahren ergibt zudem, daß in diesem speziellen Fall die Nachweisgrenze und die effektiv zu bestimmende Menge sehr nahe zusammen liegen\*.

Tatsächlich ist es nun möglich, auch das DDL gaschromatographisch zu bestimmen. Ein Extrakt, erhalten nach vorgängiger flüssig-flüssig Verteilung der Reaktionslösung b, ergibt, direkt in den Gaschromatographen eingespritzt, annehmbare Trennungen\*\*. Man gewinnt durch dieses Verfahren offensichtlich an Spezifität, da ein definierter, dem Formaldehyd zugeordneter Peak bestimmt wird. Andererseits ist die spektralphotometrische Methode bedeutend weniger aufwendig und ergibt auch mit Vollrauch ausgezeichnete Resultate.

b) *Fluoreszenz-Spektralphotometrie*: Nach Anregung bei 350 nm zeigen DDL-Lösungen starke Fluoreszenz mit einem emittierten Energiemaximum bei ca. 508 nm.

Abbildung 5. Fluoreszenz-Emissionskurve von: [a] Blindprobe (TPM-Lösung) und [c] Meßprobe (DDL in Kondensatlösung). Kurve [b] entspricht [c] jedoch ohne Gegenwart von Rauchkomponenten.



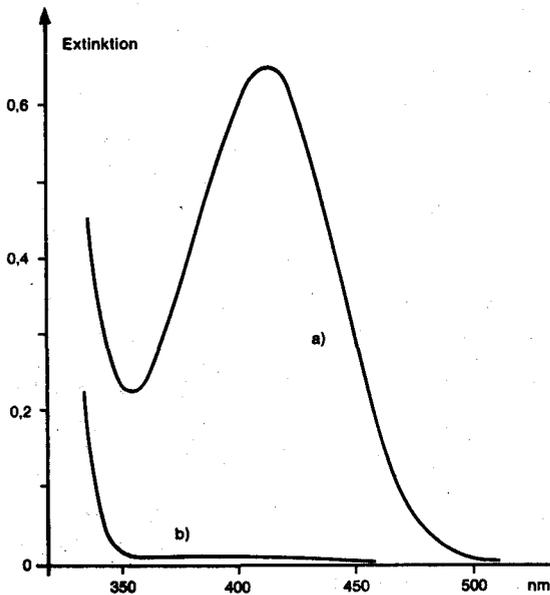
\* Herrn U. Nyffeler, der die experimentelle und rechnerische Untersuchung durchgeführt hat, danken wir für die ausgezeichnete Mitarbeit.

\*\* Einspritzblock mit Glaseinsatz, Glaskolonne. Als stationäre Phase: Silicon OV-225 (Varian-Aerograph).

Abbildung 6.

[a] Absorptionsspektrum von 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrocollidin (DDL) in Gegenwart von Rauchkondensat, gemessen gegen Blindprobe. Die Konzentration entspricht ca. 100 µg Formaldehyd pro Zigarette.

[b] Spektrum des Reaktionsproduktes von Acetaldehyd (DDC) entsprechend einer Konzentration von ca. 1000 µg pro Zigarette.



Über die Anwendungsmöglichkeit dieser Meßtechnik für die quantitative Bestimmung des DDL wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß die Fluoreszenz einer Rauchlösung allein bedeutend stärker ist als der Beitrag des aus dem Rauchformaldehyd gebildeten DDL (Abb. 5). Des weiteren bewirkt die Gegenwart von DDL in einer Rauchlösung einen starken Auslöschungseffekt (fluorescence quenching), so daß auch unter diesem Gesichtspunkt die praktische Anwendung der Methodik entfällt.

c) *Spektralphotometrische Messung:* Eine wässrige DDL-Lösung hat einen molaren Extinktionskoeffizienten von ca. 8000 beim Absorptionsmaximum von 412 nm. Zwischen 500 nm und 1800 nm erweist sich das Medium als optisch leer. Bei der Analyse von Vollrauch setzt sich die Extinktion aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Es sind dies die chromophoren Anteile von DDL, die Partikelphase des Rauches und überschüssiges Reagens (Acetylaceton). Durch die Verwendung von Rauchlösung aus der Waschflasche als Referenzmuster kann die Färbung des gelösten TPM von der Messung eliminiert werden. Die Differenzmessung entspricht also dem Formaldehyd mit einer allfälligen, geringen zusätzlichen Absorption wegen des überschüssigen Acetylacetons. Diese Störung kann durch Ansetzen eines entsprechend zusammengesetzten Reagenzienblindwertes und dessen Berücksichtigung bei der Extinktionsmessung ausgeschaltet werden. Wir haben jedoch gefunden, daß die diesbezüglichen Korrekturen gering sind. Es genügt, bei kleinen Extinktionswerten eine Konstante von 0,01 zu subtrahieren.

Indem man der Rauchlösung bekannte Mengen Formaldehyd zusetzt, kann, wie im experimentellen Teil gezeigt wurde, eine vollkommen lineare Eichkurve ermittelt

werden (Abb. 3). Die gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten sind abhängig von der Art des zu untersuchenden Tabakrauches. Dieses Phänomen, für das wir bis jetzt noch keine Erklärung haben, äußert sich in verschiedenen Steigungen der betreffenden Eichfunktionen. Durch die beschriebene Methode der Überladung läßt sich diese Schwierigkeit jedoch ausschalten.

#### Spezifität

Unter den verschiedenen Komponenten des Zigarettenrauches haben wir vor allem eine mögliche Störung durch Acetaldehyd untersucht. In einer dem Formaldehyd analogen Reaktion bildet Acetaldehyd 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrocollidin. Dieses Produkt hat ein Absorptionsmaximum bei 388 nm. Messungen, unter der Annahme durchgeführt, daß der Gehalt von Acetaldehyd im Rauch 4- bis 11mal größer ist als die Formaldehydkonzentration, ergaben einen möglichen Fehler von weniger als 1% des Resultates (Abb. 6).

#### Empfindlichkeit und Nachweisgrenze

Unter der Annahme einer molaren Extinktion des DDL von 8000 ergibt sich, bei einem minimalen Meßwert von  $A-B = 0,01$  (optische Weglänge: 1 cm), eine Formaldehydkonzentration von  $0,038 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  bzw. unter den Versuchsbedingungen ein Gehalt von  $1,14 \mu\text{g}$  pro Zigarette. Ein Vergleich mit anderen Formaldehydbestimmungsmethoden zeigt, daß die *Hantzsch*-Reaktion mit unter die empfindlichsten einzureihen ist.

#### Reproduzierbarkeit

Die Streuung der Methode wurde mit reinen Formaldehydlösungen und mit Rauchlösungen bestimmt. Die nach Serienmessungen berechneten relativen Standardabweichungen betragen  $\bar{v} = 0,46\%$  beim Arbeiten mit reinen Reagenzien und  $\bar{v} = 1,42\%$  für Rauchlösung ( $n = 9$ ). Diese Werte liegen offensichtlich bedeutend unterhalb der Streuungen, die sich aus der Unhomogenität eines zu untersuchenden Zigarettenmaterials ergeben. Wie schon im experimentellen Teil erwähnt, kommt einer sorgfältigen Konditionierung des Untersuchungsmaterials entscheidende Bedeutung zu, da die Ausbeute an Carbonylverbindungen im Rauch weitgehend durch die Tabakfeuchte bestimmt wird.

Tabelle 3. Resultate von Formaldehydbestimmungen mit verschiedenen Zigarettentypen. Jedes Resultat repräsentiert den Mittelwert von 3 bis 6 Abrauchungen zu je 5 Zigaretten.

Zigarettentyp	Formaldehyd im Vollrauch
American Blend I	$45,1 \pm 2,3 \mu\text{g/Cig.}$
American Blend II	$78,4 \pm 3,8 \mu\text{g/Cig.}$
American Blend III	$51,7 \pm 1,6 \mu\text{g/Cig.}$
Flue-cured	$83,6 \pm 6,6 \mu\text{g/Cig.}$
Orient	$43,7 \pm 5,5 \mu\text{g/Cig.}$
Maryland	$39,6 \pm 3,4 \mu\text{g/Cig.}$
University of Kentucky Research Cigarette	$61,8 \pm 1,6 \mu\text{g/Cig.}$

#### 4. RESULTATE

Einige Cigarettentypen wurden nach der beschriebenen Methode analysiert. Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Es ist offensichtlich, daß die im Vollrauch bestimmten Werte höher liegen als die in der Literatur meist aufgeführten Angaben [siehe z. B. *Elmenhorst* und *Schultz* (1)], die in den Grenzen von 20 bis 40 µg HCHO pro Cigarette schwanken.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die quantitative Bestimmung des Formaldehydes in der Gasphase erlaubt keinen Rückschluß auf den Gehalt im Vollrauch. Dies rührt daher, daß mit Kondensat belegte Cambridge-Filter bis zu 50% der in der Gasphase vorhandenen leichtflüchtigen Aldehyde absorbieren. Es wurde ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, das die Bestimmung im Vollrauch erlaubt. Die Methode stützt sich auf die Reaktion nach *Hantzsch* zwischen Formaldehyd, Acetylaceton und Ammoniumion in einem wässrigen Puffer. Das Reaktionsprodukt, 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin, mit einem Absorptionsmaximum bei ca. 412 nm wird spektralphotometrisch bestimmt. Das Verfahren ist einfach und benötigt keine Reinigungsstufen. Die Reproduzierbarkeit ist hervorragend. Andere Carbonylkomponenten stören die Messung nicht. Dies wurde gezeigt am Beispiel des Acetaldehydes, das, bei Konzentrationen die 10mal höher sind als Formaldehyd, im Resultat mit einem Fehler von weniger als 1% in Erscheinung tritt. Analysen des Formaldehydgehaltes im Vollrauch sind von verschiedenen Cigarettentypen durchgeführt worden und ergeben zwischen 40 und 90 µg Formaldehyd pro Cigarette. Die Resultate sind signifikant höher als die in der Literatur angegebenen Werte für Gasphasenformaldehyd.

#### SUMMARY

The quantitative determination of formaldehyde in the gas phase of cigarette smoke does not permit any conclusion about the actual level in whole smoke. This is due to the fact that a Cambridge filter charged with smoke condensate absorbs up to 50% of the volatile aldehydes from the gas phase. A simple method is presented making possible the estimation of formaldehyde in whole cigarette smoke. The procedure is based on the *Hantzsch* reaction between formaldehyde, acetylacetone and ammonium ion in an aqueous buffer solution. The reaction product, 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine, has an absorption maximum at 412 nm and is measured spectrophotometrically. The operations are simple and there are no separation steps required. Reproducibility is excellent and interference by other carbonyl compounds can be neglected. Acetaldehyde in concentrations 10 times higher than formaldehyde interferes to less than 1%. Different types of cigarettes have been analysed with respect to

their delivery of formaldehyde. Values found range from 40 to 90 µg per cigarette. The concentrations found in whole smoke are significantly higher than the values cited in the literature for gas phase formaldehyde.

#### RESUME

On a développé une méthode simple permettant le dosage du formaldéhyde de la fumée totale de la cigarette. La raison en est que les teneurs déterminées dans la seule phase gazeuse ne sont pas représentatives du niveau présent dans la fumée totale, du fait que les aldéhydes volatils sont fortement absorbés (jusqu'à 50%) sur le filtre Cambridge imprégné de condensat. La méthode décrite est basée sur une réaction dite de *Hantzsch* entre formaldéhyde, acétylacétone et ion ammonium en solution aqueuse tamponnée. Le produit de la réaction, la 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine, qui présente un maximum d'absorption à 412 nm, est déterminé spectrophotométriquement. Le procédé est simple et ne nécessite aucune étape de séparation. La reproductibilité est excellente. L'influence des autres composés carbonylés est négligeable; ainsi, la présence d'une quantité d'acétaldéhyde 10 fois supérieure à celle de formaldéhyde introduit une erreur ne dépassant pas 1%. Divers types de cigarettes ont été analysés. Les valeurs trouvées se situent entre 40 et 90 µg HCHO par cigarette. Les résultats sont de façon significative plus élevés que les teneurs données dans la littérature pour la phase gazeuse seule.

#### LITERATUR

1. *Elmenhorst, H., Schultz, Ch.*: Beiträge zur Tabakforschung 4 (1968) 90-123.
2. *Houben-Weyl*: Methoden der organischen Chemie, Bd. 2, S. 435, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1953.
3. *Bricker, C. E., Aubrey Vail, W.*: Anal. Chem. 22 (1950) 720-22.
4. *Nash, T.*: Biochem. Journal 55 (1953) 416-21.
5. *Pailer, M., Kuhn, H., Grünberger, I.*: Fachl. Mitteilung. der Oesterr. Tabakregie (1962), 3. Heft, 33 bis 39.
6. *Hale, R. W.*: 23rd Tobacco Chemists' Research Conference, Philadelphia, 1969.
7. *Currie, L. A.*: Anal. Chem. 40 (1968) 586-93.
8. *Touey, G. P.*: Tobacco Science 1 (1957) 78-81.
9. *Buyske, D. A., Owen, L. H., Wilder, P., Hobbs, M. E.*: Anal. Chem. 28 (1956) 910-13.
10. *Mold, J. D., McRae, M. T.*: Tobacco Science 1 (1957) 40-46.

*Anschrift der Verfasser:*

*Vereinigte Tabakfabriken AG, Forschungslaboratorium, CH-2003 Neuchâtel, Schweiz.*