

卷烟工业

领导信箱
ldxx@tobacco.gov.cn


烟草论坛

留言板

电子邮件定制

短信互动

国家烟草专卖局总机

010-63605000

新闻投稿热线:

010-63606303

010-63605947

010-63605142

cx-out@tobacco.gov.cn

主流烟气中碱性成分的LPME/MALDI-FTMS分析

2008-01-23

在进行烟气分析时,通常将主流烟气分成气相物和粒相物,最常用的方法是剑桥滤片法。整个样品制备过程,耗时费力,需要大量的有机溶剂和多步的萃取过程,可能会导致某些成分的流失而且为了满足仪器检测限的需要,通常需要抽取大量的卷烟(一般为数十支);另外,烟气收集方式的不同也会导致分析结果的差异^[1]。将主流烟气分为粒相物和气相物无形之中也割裂了粒相成分和气相成分间反应的可能性^[2-3],使分析的结果不能真实反映烟气的成分。另外,剑桥滤片的引入可能会导致特殊烟气成分的产生。这些都会导致分析结果的偏差,因而,仍有必要探索用于烟气成分分析的新方法。

近年来,液相微萃取(LPME)技术受到分析工作者的广泛关注^[4-5],其集分离纯化、浓缩于一体的特性使其尤为适合于复杂样品中微量成分的富集分析。与此同时,基质辅助激光解析离子化高分辨质谱(MALDI-FTMS)也在微量成分分析方面显现出独特的优势,它可以提供精确分子量和多级质谱信息,能将分子量极为相近的化合物区分开来;对样品制备要求低,适合于复杂样品中微量成分的分析研究。在过去的报道中,顶空LPME和MALDI-FTMS已被联用用于烟草中挥发性碱性成分的分析^[6]。作者将LPME和MALDI-FTMS联用分析主流烟气中的碱性成分,旨在建立一种用于主流烟气中碱性成分分析的快速有效的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

卷烟样品[参比卷烟(烤烟型)],烟支长度 84

mm,滤嘴长度 20 mm,中国烟草总公司郑州烟草研究院与上海烟草技术中心联合研制];剑桥滤片、烟碱、降烟碱、新烟草碱和麦斯明(标准品),(郑州烟草研究院提供);2,5-二羟基苯甲酸(DHB)、三氟乙酸(TFA)(AR,美国 Sigma 公司);丙酮、甲醇(AR,苏州协和电子材料厂长桥分厂);超纯水(自制)。

JJD-200 型单通道吸烟机(郑州烟草研究院嘉德公司);4.7 Tesla HiResMALDI 高分辨质谱仪(美国 IonSpec 公司);Milli-Q 水纯化系统(美国 Millipore 公司)。

1.2 样品制备与分析

将样品烟支置于温度 $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度 $60\% \pm 2\%$ 下平衡 48 h,备用。

按照国际标准抽吸卷烟(每分钟抽 1 口,每口抽吸时间为 2 s,抽吸体积为 35 mL),卷烟夹持器中不放剑桥滤片,制备卷烟主流烟气样品。抽吸前,取 1 支卷烟样品,装在吸烟机的卷烟夹持器上。将吸有萃取溶剂的微量注射器的针头插入烟气收集管中,并下压活塞,使萃取溶剂悬挂在注射器的针尖上,暴露在烟气收集瓶中;点燃卷烟样品,同时开启预热后的吸烟机,开始抽吸。卷烟主流烟气被烟气收集管聚集,同时其中的成分被液滴萃取。萃取结束后,吸回液滴,取出微量注射器,直接将富集了主流烟气成分的萃取溶液滴加到 MALDI 质谱的样品靶上,待样品点干后,进行 MALDI-MS 分析。卷烟主流烟气气相样品的制备具体操作同卷烟主流烟气样品的制备,只在抽吸前,卷烟夹持器中放入单张剑桥滤片以除去主流烟气的粒相物。

采用的 MALDI-MS 分析条件为:激光的照射脉冲时间:500 ms;激光强度:50%;正离子模式扫描范围:70 ~ 400 aum;离子检测模式: N_2 碰撞冷却;四极杆交流射频波幅值:70 V;频率:126000 Hz;采样次数:1 次;校正标准:聚丙二醇 400。

2 结果与讨论

2.1 吸烟机的改装及与 LPME 萃取装置的结合

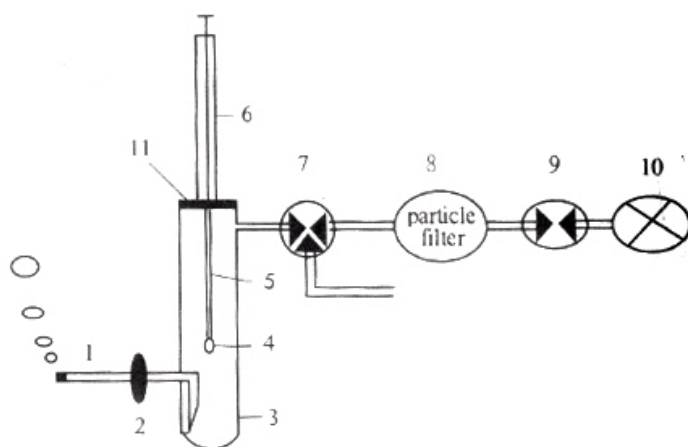
烟气的形成过程是一个动态的物理化学过程,在形成的过程中,其中的化学成分间可能会发生化学反应^[2,3]。因而,在烟气收集的过程中,应

尽量缩短烟气在气路中停留的时间,使收集到的烟气成分更接近于烟气形成时的化学成分。

在实验中,根据文献[7]对 JJD-200 型吸烟机进行了改装(图 1),将吸烟机与液相微萃取装置融合到一起;并将卷烟滤嘴端到 LPME 液滴的距离缩短到 5.5 cm,使在标准抽吸条件下,主流烟气通过这段距离仅约 0.07 s,大大缩短了主流烟气在吸烟机通道里的滞留时间,降低了人为烟气成分产生的可能性,使采集到的烟气成分更接近于原始烟气。同时,LPME 装置和吸烟机的结合,使烟气的采样过程和卷烟的抽吸过程同时进行,既节约了样品的制备时间,也使主流烟气的在线取样分析变得容易操作。

2.2 萃取溶剂的优化

用于 LPME 的萃取溶剂对萃取效果有较大影响。在过去的研究中,DHB、TFA、丙酮和水被用作萃取溶剂实现了对烤烟中挥发性碱性成分的选



1. 卷烟 2. 卷烟夹持器 3. 烟气收集瓶 4. 萃取溶剂液滴 5. 注射器针头 6. 微量注射器 7. 三通阀 8. 固体颗粒过滤膜 9. 抽吸体积控制阀 10. 抽吸泵 11. 特氟隆密封盖

图 1 改装后的 JJD-200 单通道吸烟机和液相微萃取装置

择性萃取,取得了较好的分析结果^[6]。试验发现,采用 DHB、TFA、丙酮和水作为萃取溶剂时,抽烟过程中萃取溶剂损失严重,抽吸完成后溶剂已基本损失殆尽,这给后续 MALDI-FTMS 点样带来困难。根据萃取需要和溶剂性质,萃取溶剂被调整为 DHB、TFA、甲醇和水。试验显示:在整个卷烟抽吸和烟气萃取的过程中,调整溶剂后液滴损失相对较少,并达到和采用调整前相类似的萃取效果。因此,采用 DHB、TFA、甲醇和水作为 LPME 的萃取溶剂进行主流烟气成分的富集

2.3 卷烟主流烟气中碱性成分的 LPME/MALDI-FTMS 及 MS/MS 分析

MALDI-FTMS 可以提供分析物分子的精确分子量信息,从而可以确定单个分析物分子的元素组成,对分析物的化学成分进行定性分析。图 2 和图 3 分别是由 MALDI-FTMS 获取的主流烟气和主流烟气气相的质谱图,通过精确分子量计算,分别从这两张质谱图上鉴定出分子量在 250 以下的碱性成分 50 种(主流烟气)(表 1)和 18 种(主流烟气气相)(表 2)。

将表 1 和表 2 的成分进行比较,可以发现,某些在主流烟气气相中检测到的碱性成分在主流烟气中并未检测到。这和前人的研究结果^[8]有一定相似之处。其原因可能是,在烟气形成过程中,

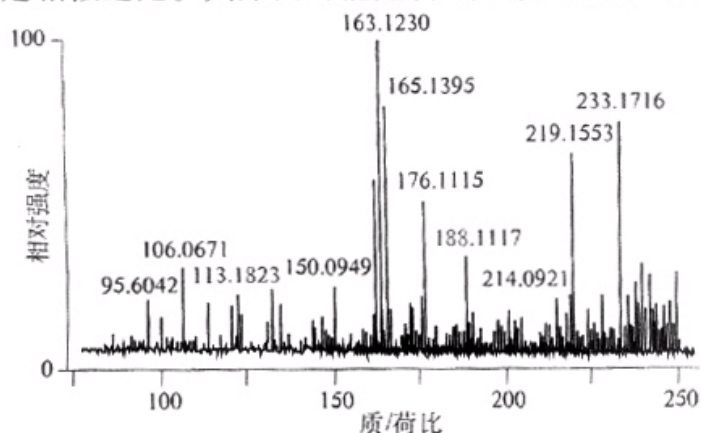


图 2 LPME/MALDI-FTMS 获取的主流烟气质谱图

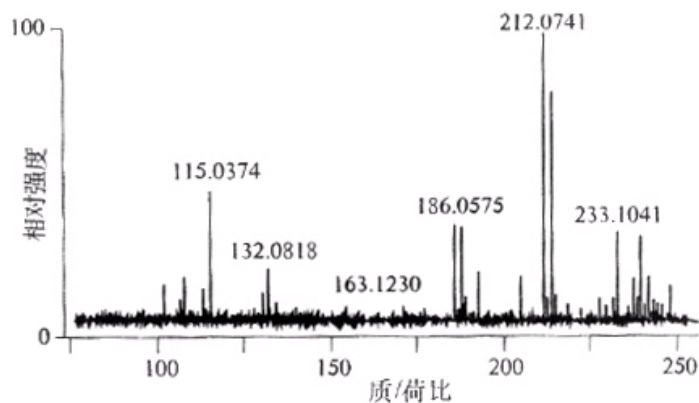


图 3 LPME/MALDI-FTMS 获取的主流烟气气相的质谱图

卷烟燃烧产生的初始主流烟气的化学成分间可能发生了某些化学反应,使一些最初形成的化学成分在烟气陈化过程中消耗掉了,即烟气的化学成分在烟气形成以后仍处于动态变化之中。然而,采用剑桥滤片将卷烟主流烟气分为主流烟气粒相物和主流烟气气相物,可能减少了主流烟气中化学成分之间的反应,致使收集到的样品不能客观

反映主流烟气的组成。因此,文献[9]认为“分析烟气最理想的途径”是将烟气分成气相物和颗粒物可能是不妥当的。另外,成分差异也可能是由于剑桥滤片的存在导致人为特殊烟气的产生造成的。例如,文献[10]指出烟气捕集系统的剑桥滤片上可能会出现人为产生的N-亚硝胺。

采用常规的检测方法进行烟气分析时,为了提高方法的灵敏度,通常需抽吸大量的卷烟,并涉及到大量的溶剂处理过程,同时为了检测方便,主流烟气多被剑桥滤片分为主流烟气的相气和颗粒物。但采用LPME/MALDI-FTMS方法分析时,可将卷烟的抽吸过程和烟气的采样过程集中到一步完成,且无需后续样品处理过程;单支卷烟便能够满足仪器分析的灵敏度需要,减少了分析时间,节约了分析成本,样品制备过程中有机溶剂用量甚少,基本无污染,并且可以实现对主流烟气的在线取样分析。

表1 主流烟气的相气中检测到的碱性成分

离子	测量值 (m/z)	元素组成	理论值 (m/z)	相对偏差 ($\times 10^{-6}$)
1	102.0920	C ₅ H ₁₂ ON	102.0920	0
2*	132.0819	C ₉ H ₁₀ N	132.0818	0.76
3	132.1028	C ₆ H ₁₄ N	132.1019	6.8
4	146.1188	C ₇ H ₁₆ O ₂ N	146.1176	8.2
5*	163.1230	C ₁₀ H ₁₅ N ₂	163.1230	0
6	172.1193	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ N	172.1206	7.5
7	175.0426	C ₁₃ H ₅ N	175.0416	5.7
8	178.0528	C ₁₂ H ₆ N ₂	178.0525	1.6
9*	182.0995	C ₁₀ H ₁₆ SN	182.0998	-1.6
10	186.0576	C ₈ H ₁₂ O ₂ N	186.0583	-3.7
11	188.0734	C ₈ H ₁₄ O ₂ SN	188.0739	-2.7
12	212.0742	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ SN	212.0740	0.94
13	213.0779	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N	213.0782	-1.4
14	214.0900	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ SN	214.0900	0
15	215.0937	C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N	215.0937	0
16	228.0694	C ₁₆ H ₈ N ₂	228.0682	5.2
17	230.1950	C ₁₃ H ₂₈ SN	230.1937	5.6
18*	240.1067	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ SN	240.1053	5.8

注: * 为从主流烟气及主流烟气的相气中均检测到的成分。

表2 从主流烟气的相气中检测到的碱性化学成分

测量值 (m/z)	元素组成	理论值 (m/z)	相对偏差 ($\times 10^{-6}$)	测量值 (m/z)	元素组成	理论值 (m/z)	相对偏差 ($\times 10^{-6}$)
106.0657	C ₇ H ₉ N	106.0652	4.7	183.0944	C ₉ H ₁₁ N ₂ S	183.9440	0
120.0816	C ₉ H ₁₀ N	120.0808	6.6	184.1146	C ₉ H ₁₀ NS	184.1155	-4.9
122.0975	C ₉ H ₁₀ N	122.0964	9	185.1099	C ₉ H ₁₀ ONS	185.1107	-4.3
132.0818	C ₉ H ₁₀ N*	132.0818	0	186.13	C ₁₀ H ₁₀ NS	186.1311	-5.9
134.0976	C ₉ H ₁₀ N	134.0964	8.9	187.1254	C ₉ H ₁₀ N ₂ S	187.1263	-4.8
136.077	C ₉ H ₁₀ ON	136.0757	9.5	188.1095	C ₉ H ₁₀ ONS	188.1104	-4.8
136.1132	C ₉ H ₁₀ N	136.1121	8.1	190.1256	C ₉ H ₁₀ ONS	190.1260	-2.1

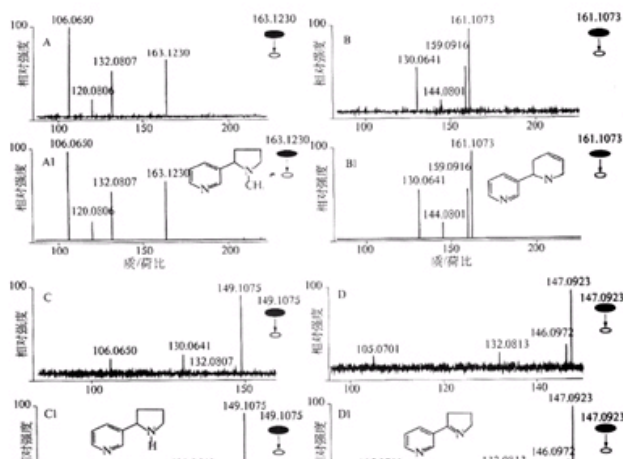
144.0809	C ₁₀ H ₁₀ N	144.0808	0.69	196.1152	C ₁₁ H ₁₀ NS	196.1154	-1
146.0979	C ₁₁ H ₁₂ N	146.0988	-6.2	197.1103	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ S	197.1107	-2
147.0923	C ₉ H ₁₀ N ₂	147.0917	4.1	198.1309	C ₁₀ H ₁₀ NS	198.1311	-1
148.0771	C ₉ H ₁₀ ON	148.0757	9.4	199.126	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ S	199.1264	-2
148.1133	C ₁₀ H ₁₀ N	148.1121	8.1	200.1102	C ₁₀ H ₁₀ ONS	200.1104	-0.99
149.1075	C ₉ H ₁₁ N ₂	149.1073	1.3	204.1052	C ₉ H ₁₀ O ₂ NS	204.1053	-0.49
158.0982	C ₁₁ H ₁₂ N	158.0982	0	209.1108	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ S	209.1107	0.48
159.0916	C ₁₀ H ₁₁ N	159.0917	-0.62	212.1112	C ₉ H ₁₀ O ₂ N ₂	212.1115	-1.4
160.0764	C ₁₀ H ₁₀ ON	160.0757	0.43	214.0898	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ NS	214.0896	0.93
161.1073	C ₁₀ H ₁₀ N	161.1074	-0.62	214.1267	C ₁₁ H ₁₂ ONS	214.1260	3.2
162.0923	C ₁₀ H ₁₀ ON	162.0914	5.5	215.103	C ₉ H ₁₀ O ₂ N ₂	215.1026	1.9
163.1230	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ ⁺	163.1230	0	215.1217	C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ S	215.1213	1.9
164.1284	C ₉ H ₁₀ O ₂ N ₂	164.1269	9.1	216.1054	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NS	216.1053	0.46
165.1395	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	165.1386	5.4	217.1373	C ₁₀ H ₁₂ ONS	217.1370	1.4
169.0785	C ₉ H ₁₁ SN ₂	169.0794	-5.3	218.1449	C ₁₀ H ₁₂ ON ₂ S	218.1447	0.92
170.0998	C ₉ H ₁₀ NS	170.0998	0	219.153	C ₁₀ H ₁₂ ON ₂ S	219.1526	1.8
171.0933	C ₁₁ H ₁₂ N ₂	171.0917	9.3	220.1566	C ₁₁ H ₁₂ ON ₂	220.1570	-1.8
172.1144	C ₉ H ₁₀ NS	172.1155	-6.4	233.1115	C ₉ H ₁₀ O ₂ N ₂	233.1119	-1.7
173.1098	C ₉ H ₁₀ N ₂ S	173.1107	-5.2	233.1692	C ₁₁ H ₁₂ ON ₂ S	233.1682	4.3
175.1253	C ₉ H ₁₀ N ₂ S	175.1263	-5.7	240.1071	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ SN ⁺	240.1053	7.5
182.0998	C ₁₀ H ₁₀ NS ⁺	182.0998	0				

注: * 为从主流烟气及主流烟气气相中均检测到的成分。

另外, MALDI-FTMS 还可以提供二级质谱信息, 通过二级质谱可以进一步确定分析物分子的化学结构。分别选取图 2 中 m/z 147.0923、149.1075、161.1073、163.1230 离子进行二级质谱分析, 其相应的二级质谱图如图 4, 将其与相同条件下获取的麦斯明、降烟碱、新烟草碱、烟碱的二级质谱比较, 最终确认这几个离子峰分别对应于烟碱、新烟草碱、降烟碱、麦斯明。

3 结论

LPME/MALDI-FTMS 的分析方法被用于定性分析主流烟气中的有机碱类化学成分。通过对吸烟机的改装, 可以容易地实现对主流烟气的在线取样分析; 采用 LPME 进行烟气成分的收集, 仅需要少量有机溶剂即能完成样品的制备, 基本无污染; 同时本方法将烟气的捕集和分析样品的制备集中到一步操作中完成, 烟气样品的制备过程和卷烟的燃吸过程同时进行, 节省了样品的制备时间。本方法为主流烟气成分定性分析研究提供了一种可供选择的快捷手段。





A, B, C, D 分别是 m/z 163.1230, 161.1073, 149.1075 和 147.0923 的离子对应的 MS/MS 谱图; AI, BI, CI, DI 分别是烟碱, 新烟草碱, 降烟碱和支那烟标准品对应的 MS/MS 谱图

图 4 烟气中几个主要生物碱的 MALDI-MS/MS 的质谱图

(中国烟草总公司郑州烟草研究院

中国科学院上海有机化学研究所)

陈世豪 谢剑平

宗永立 郭寅龙

摘自《烟草科技》2007年第11期



主管: 国家烟草专卖局办公室

地址: 中国北京西城区月坛南街55号(100045)

建议使用: 800*600分辨率以上, IE5.0以上浏览器

未经许可, 本网站包括图像、图标、文字在内的所有数据不得转载

主办: 国家烟草专卖局信息中心

备案序号: 京ICP备05033420号