

实时直接分析质谱结合固相微萃取 分析卷烟主流烟气粒相物

耿 欣, 王新新, 李红丽

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省生物医学功能材料协同创新中心,
江苏省生物医学材料重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 卷烟主流烟气(MSS)含有多种有害和致癌物质,威胁人们身体健康。本研究建立了一种固相微萃取(SPME)结合实时直接分析质谱法(DART-MS)检测直接耦合的、复杂卷烟主流烟气粒相物。优化后 SPME 时间 20 min, DART 离子源导轨移动速率 0.2 mm/s, 氦气温度 350 ℃。通过 SPME 富集,可以提高复杂样品中多种物质的检测信号,在一定程度上抑制了烟碱的基质效应,其中 C18 涂层比 PDMS 涂层表现出更好的萃取能力。DART 离子源对 SPME 探针上的物质表现出良好的解吸附效果。SPME-DART-MS 分析无需样品洗脱和繁琐的中间步骤,操作简单、分析速度快、可实现样品的高通量分析。

关键词: 主流烟气粒相物;实时直接分析质谱(DART-MS);固相微萃取(SPME)

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2021)04-0503-11

doi: 10.7538/zpxb.2021.0077

Analysis of Particulate Matter in Cigarette Mainstream Smoke by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry Combined with Solid Phase Microextraction

GENG Xin, WANG Xin-xin, LI Hong-li

(Jiangsu Key Laboratory of Biomedical Materials, Jiangsu Collaborative Innovation Center
of Biomedical Functional Materials, College of Chemistry and
Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Mainstream cigarette smoke (MSS) contains many harmful and carcinogenic substances, which poses a great threat to human health. However, MSS is a very complex sample matrix, some of the compounds are low in content and difficult to be detected. Additionally, the strong signal response of nicotine in MSS can suppress the detection of other substances. As a new type of ambient ionization mass spectrometry (AIMS), direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS) can quickly analyze solid, liquid and gaseous samples under atmospheric pressure without or with little sample preparation. In this work, an efficient method for the analysis of complex ciga-

rette MSS particulate matter was developed, where sample enrichment method of solid phase microextraction (SPME) was directly coupled to DART-MS detection. SPME has shown unique advantages in the pretreatment of complex matrix samples in many fields due to its advantages of low sample consumption, high extraction efficiency and simple operation. After sample extraction, the SPME probes were directly coupled to DART ion source without sample elution and other intermediate steps. The adsorbed compounds on SPME was thermally desorped and ionized under the heated streams of helium metastable plasma from DART ion source. With optimization, the SPME extraction time was selected as 20 min, the moving speed of the DART ion source rail was 0.2 mm/s, and the helium temperature was 350 °C. Four different types of cigarette species were investigated by the developed SPME-DART-MS method, and the results were compared with traditional Dip-it sampling method using DART-MS. It was found that SPME enrichment can not only greatly improve the detection signal of multiple substances in complex samples, but also reduce the matrix effect of nicotine. SPME with different coatings have different extraction performance, where C18 coating exhibited better extraction capability than PDMS coating for MSS particulate matter. Moreover, DART ion source showed good desorption efficiency for compounds on SPME probe, which can achieve effective mass transfer from SPME probes to ion source. Overall, the direct combination of SPME and ambient ionization mass spectrometry, namely SPME-DART-MS analysis, has the advantages of simple operation, rapid analysis speed and high throughput without sample elution and tedious intermediate steps for complex sample system.

Key words: mainstream smoke particulate matter; direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS); solid phase microextraction (SPME)

吸烟不仅可以引起慢性肺病、肺癌,还与心血管疾病、脑中风、慢性支气管炎等多种疾病相关^[1-2]。卷烟烟雾是包含 6 000 多种化学物质的复杂混合体系,通常分为主流烟气(MSS)和侧流烟气(SSS)两种。MSS 可以直接进入人体,其中含有大量的一氧化碳(CO)、多环芳烃、亚硝胺、挥发性羰基化合物和挥发性酚等强致癌物质,对人体健康产生极大危害^[3-4]。因此,建立香烟主流烟气中物质成分的高效分析方法,对研究和理解吸烟对人体健康的影响极为重要。

主流烟气(MSS)是一种气溶胶颗粒,由颗粒物和气相物组成。剑桥滤片将大于 0.1 μm 的颗粒物截留,气相部分则能通过滤片^[5]。目前,主流烟气的分析方法主要有光学分析法^[6]、色谱法^[7]和质谱法等^[8]。其中,光学分析法简单、快速,但不适用于复杂样品体系中多种物质的分析;色谱法分离耗时,方法建立和优化繁

琐,且单一色谱分析对复杂基质样品的定性能力差;质谱法是物质鉴定和结构解析强有力的工具,通过与色谱联用可对样品进行分离和分析。然而,在色谱-质谱联用中,受色谱时效的限制,分析效率有待提高^[9]。原位电离质谱(AIMS)可在环境条件下,将样品直接暴露于电离介质中进行电离和分析,操作简便^[10-12]。实时直接分析离子源(DART)是 Cody 等^[13]于 2005 年开发的一种原位电离离子源,其在大气压环境下进行操作,无需或仅需简单的样品前处理,可直接对固体、液体、气体样品进行快速电离和直接分析^[14]。DART 离子源通过由辉光放电产生的激发态等离子体热气流对化合物进行热脱附,然后与样品之间进行潘宁电离(PD)使样品离子化。近年来,DART 已经应用于食品、医药、卫生等多个领域^[15],但主要用于特定目标物的筛查分析。本课题组^[16-17]使用 DART-MS 分析了主流烟气的成

分,结果表明,本方法对复杂样品体系有较好的分析能力。

卷烟烟气是一个复杂的样品体系,物质种类多,且多个物质的成分含量低。样品富集是烟气成分分析的重要步骤。固相微萃取(SPME)由 Furton 等^[19]在 20 世纪 90 年代建立。最初是为了缩短气相色谱(GC)的样品前处理时间,通过在石英玻璃纤维上涂有一定的固定相,对样品进行富集和纯化,主要用于气相色谱分析中的顶空富集^[18]。当 SPME 探针表面涂有不同材料的涂层时,如 C18(非极性)、PDMS/DVB(极性)可对不同性质的物质萃取富集^[20-21]。SPME 具有样品用量少、提取效率高、方便快捷等特点,已在多个领域的复杂基质样品前处理过程中展现出独特的优势^[22]。样品前处理技术与 DART-MS 的有效结合,对提高卷烟烟气成分的分析性能非常重要。

本工作拟以主流烟气粒相物为研究对象,采用 SPME 与高分辨 DART-MS 直接耦合的方法分析复杂卷烟烟气成分。采用 SPME 探针对样品直接富集,在 DART 离子源中,使 SPME 上吸附的物质快速解吸附并电离,使用高分辨质谱进行检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

实时直接分析离子源(DART-SVP):美国 Ion Sense Inc 公司产品;高分辨率 Orbitrap Fusion Lumos 质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品;Whatman 44 mm 剑桥滤片:英国 Whatman 公司产品;10 mL 注射器:江苏科勒医疗器械有限公司产品;TGL16M 离心机:湖南湘立科学仪器有限公司产品;亲水 PTFE 针式滤器:上海安谱实验科技股份有限公司产品;电子分析天平:北京赛多利斯科学仪器有限公司产品;水浴恒温振荡器:上海百典仪器设备有限公司产品;MX-S 型涡旋振荡器:美国 Scilogex 公司产品;微型振荡器(micro plate shaker):印度 Euation 公司产品;D3820-07 方孔型 96 孔深孔板:上海阿拉丁生物科技有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

甲醇(CH_3OH)、乙腈(CH_3CN):高效液相

色谱纯,美国 Sigma 公司产品;纯净水:南京娃哈哈有限公司产品;乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)粉末:南京晚晴石化仪器有限公司;标准研究香烟(1R5F):美国肯塔基大学产品;混合型香烟 1、混合型香烟 2、烤烟 1、烤烟 2、雪茄:均购自超市,使用前于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏 48 h;65 μm PDMS-DVB SPME 探针和 C18 SPE-it 探针:美国 Supelco 公司产品。

1.3 样品制备

1.3.1 主流烟气粒相物溶液的制备 以混合型香烟 1 为例,将直径为 44 mm 的剑桥滤片放置于卷烟夹持器中,卷烟夹持器一端插入香烟,另一端连接 10 mL 注射器。用电动打火机点燃香烟,拉动注射器的活塞后,随着主流烟气的粒相物收集到注射器中,主流烟气中的粒相物质被拦截收集到剑桥滤片上(该过程共抽吸 1 支香烟)。配制 0.1 mol/L 乙酸铵溶液,将截留有 MMS 粒相物的剑桥滤片放到离心管中,加入 50 mL 乙酸铵溶液,用水浴恒温振荡器振荡 30 min,萃取结束后弃去剑桥滤片,离心 5 min 后取上层清液,最后用过滤膜过滤 3 次,得到 MMS 粒相物母液。测试时,在 MSS 粒相物母液中加入甲醇进行稀释。同一样品重复 3 次,其他的卷烟进行相同处理。

1.3.2 固相微萃取过程 以 C18 涂层的探针为例,首先将 SPME 探针浸入 1.5 mL 50%乙腈溶液中润湿 30 min,随后快速转移至母液中,进行 20~60 min 的样品富集,然后在水中洗涤 10 s,去除杂质,最后将 SPME 探针拿出晾干,待 DART-MS 检测。SPME 探针的润湿、富集和杂质清洁均在置于微型振荡器的 96 孔板上进行,振荡速率 1 500 r/min。使用 PDMS 涂层的探针,用乙腈作为溶剂清洁洗涤。检测后的 SPME 探针可放在装有 1 mL 乙腈(C18 涂层)或水(PDMS 涂层)的液相色谱小瓶中,置于微型振荡器上洗脱 60 min,实现 SPME 探针的再生和重复使用。

1.4 DART-MS 分析

1.4.1 样品分析 DART-MS 直接进样分析:使用移液枪吸取 1 μL 主流烟气粒相物液体样品,移至 DIP-it 玻璃棒底部,将玻璃棒放在移动的滑轨上,放置 12 个样品(Ion Sense, Inc.)。第

1 个样品为空白溶剂,收集背景信号。

DART-MS 结合 SPME 分析:将富集后的 SPME 探针放在可承载 12 个 SPME 探针的滑轨上。第 1 个样品为空白的 SPME 探针,收集背景信号。为避免交叉污染,每根 SPME 探针样品间隔放置。

1.4.2 仪器检测条件 使用高纯氮气(99.999%)进行 DART-MS 分析,而氮气(99.999%)用于待机模式。正离子模式下,在 m/z 50~300 质量范围内获取质谱数据。Orbitrap 分辨率设置为 60 000,离子转移管温度 300 °C,最大离子注入时间 100 ms,自动增益控制(automatic gain control, AGC)目标 2×10^5 。吸附后的 SPME 探针进行多次分析($n \geq 3$)。

1.5 数据分析

使用 Tune plus 收集 MS 数据,Xcalibur 2.1 软件处理,所有实验谱图都使用 Origin 8.0 绘制,根据高分辨质谱得到的 m/z 值推断化合物的分子式。

2 结果与讨论

2.1 SPME-DART-MS 方法流程

卷烟主流烟气粒相物的原位电离质谱分析流程图示于图 1。通过卷烟夹持器,卷烟 MSS 粒相物被截留在剑桥滤片上,使用乙酸铵水溶液溶解滤片上的截留物,获得 MSS 粒相物母液。固相微萃取过程在 96 孔板上进行,可同时对 12 个样品进行富集和纯化。吸附后的 SPME 探针直接放置在 DART 离子源的样品轨道上,多个 SPME 探针依次通过 DART 离子源中心。在 DART 离子源热的等离子体气流作用下,SPME 探针上的物质被快速解吸附、

离子化,然后进入质谱检测。本方法中 SPME 所有步骤可在 96 孔板上完成,操作简单;采用的 SPME 探针可以直接与 DART 离子源耦合,无需洗脱和其他中间步骤。DART 离子化在大气压条件下进行,单个 SPME 探针的分析时间在 10~20 s,分析速度快,并且可以自动进样。SPME 与 DART-MS 联用可提高复杂样品中物质的分析效率,步骤少、简单快速,可实现多个样品的高通量分析。

2.2 SPME-DART-MS 分析条件优化

本工作优化了 SPME 过程的萃取条件和 DART 离子源参数,选用 C18 涂层的 SPME 探针和混合型香烟 1 的粒相物溶液。在 SPME 中,分别选取萃取时间 10、20、30、60 min 对样品成分富集,将萃取后的 SPME 探针进行 DART-MS 分析,选取强度较高的离子对其信号峰进行积分,结果示于图 2a。可以看出,在 10~60 min 萃取时间内,样品信号响应并无太大变化。由于 SPME 探针表面涂层具有一定的饱和度,在探针萃取达到饱和后,即使延长样品提取时间也不会提取更多的样品。在 SPME 样品处理过程中优化了样品溶液的稀释倍数,分别采用母液(无稀释)、稀释 2 倍、稀释 5 倍、稀释 10 倍的溶液,选定样品离子的积分信号强度与稀释倍数的关系示于图 2b。可以发现,选定的稀释倍数对样品中离子信号的强度无明显影响。此外,在混合型香烟 2 的萃取时间和样品浓度优化中表现出相似的结果(数据未展示)。事实上,对于 SPME 萃取,样品浓度还有进一步稀释的空间,然而,为了兼顾后续实验中与 DART-MS 直接分析的对比,稀释倍数不宜太大。

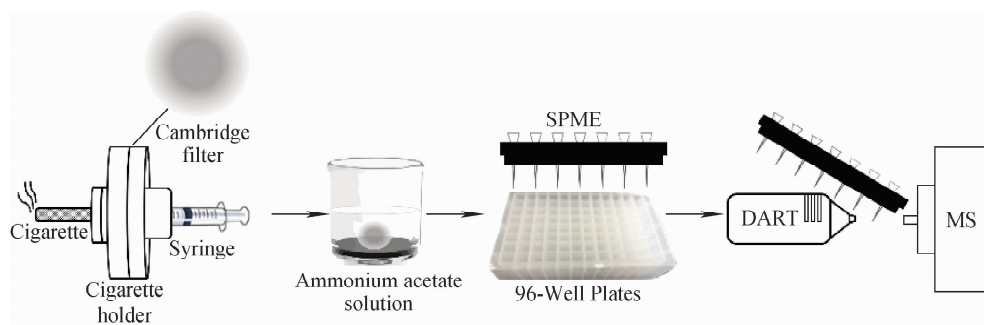
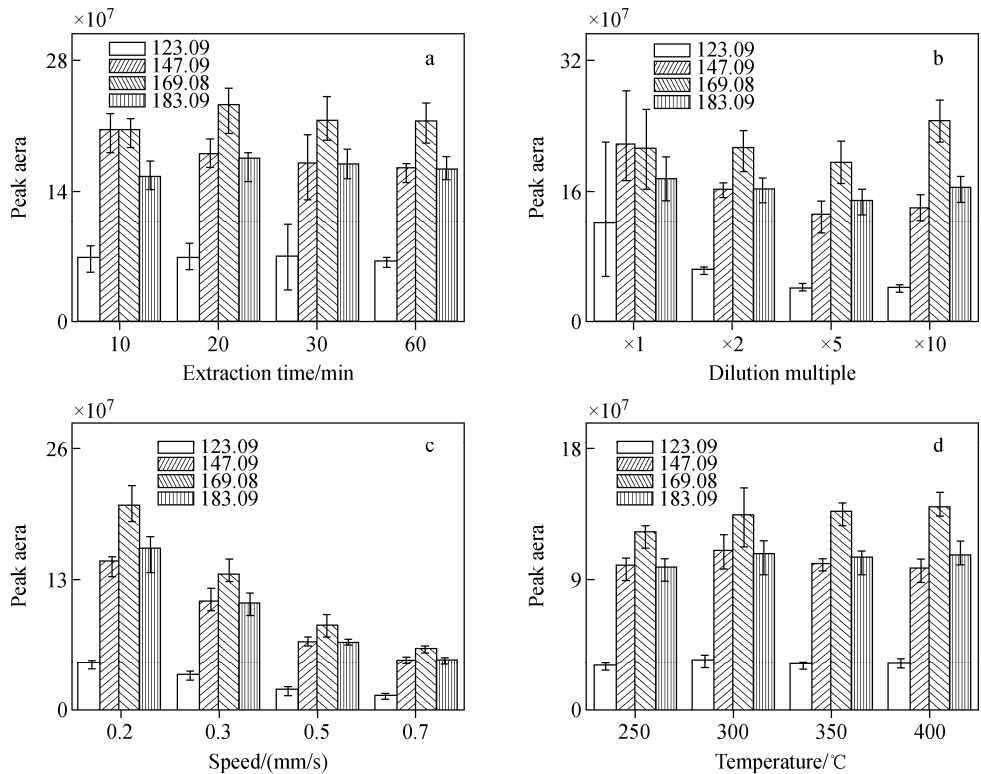


图 1 SPME-DART-MS 方法的整体流程图

Fig. 1 Overall protocol of SPME-DART-MS method



注:a. SPME 萃取时间;b. MSS 粒相物溶液稀释倍数;c. 导轨移动速率;d. 氦气加热温度

图2 SPME-DART-MS 分析主流烟气粒相物的实验条件优化(混合型香烟1)

Fig. 2 Optimization of experimental conditions for analyzing mainstream smoke particulate matter by SPME-DART-MS (mixed cigarette 1)

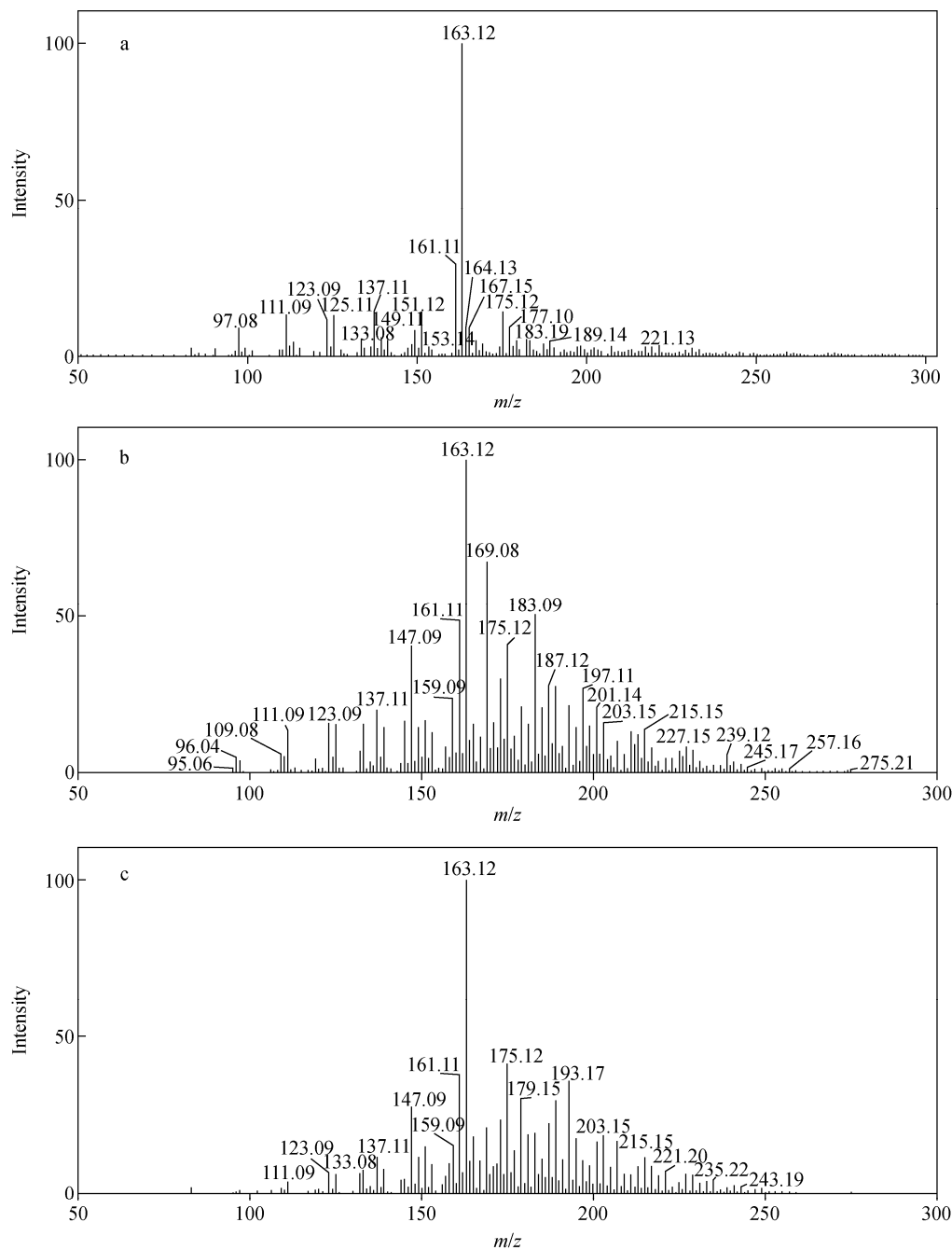
在 DART-MS 进样时,多个 SPME 探针置于自动滑轨上,按照一定的速率把探针传输至 DART 离子源中心,滑轨移动速率直接影响样品暴露在高温等离子体流中的时长。本实验分别采用 0.2、0.3、0.5、0.7 mm/s 的轨道线性移动速率,通过对比特定离子积分信号强度后发现,当滑轨移动速率越大(即 SPME 探针停留在电离区域时间越短),信号越低,示于图 2c。在 DART-MS 分析时,氦气经离子源被加热,对 SPME 探针上吸附的物质进行热解吸后再电离。本实验选择 250、300、350、400 °C 加热温度比较相应物质的积分信号强度,得到的氦气温度优化图示于图 2d。氦气温度在 250 °C 的信号比其他温度的信号略低,300~400 °C 时的信号无明显差别。需要说明的是,实时直接分析离子源中的氦气主要通过形成高温等离子体流对样品进行解吸附电离。电离后的样品在 DART 与质谱之间的 Vapor™ 接口上外接真空泵形成的负压作用下,进入质谱检测。该实

验使用商用 DART 离子源,氦气流量无法改变,流量大小应处于最佳状态,故未对其进行优化。

综上,本实验采用 SPME 探针萃取 20 min、样品母液稀释 5 倍、样轨道移动速率 0.2 mm/s 和氦气加热温度 350 °C。

2.3 SPME-DART-MS 分析主流烟气粒相物

本研究中 SPME 探针包含 C18 和 PDMS-DVB 涂层,其吸附材料分别有利于非极性和极性化合物的提取,采用 DART-MS 玻璃棒直接分析和使用不同涂层的 SPME 探针吸附后对制备的标准香烟 MMS 粒相物溶液进行分析,其质谱图示于图 3。从图 3a 可以看出, DART-MS 直接分析检测到的物质主要集中在 m/z 250 以下,其中 m/z 163.12 主要为尼古丁等烟碱物质,信号较强,在一定程度上抑制了其他物质的信号。采用 SPME-C18 进行样品富集后,多个物质的信号都得到了增强,尤其是 m/z 163.12 后的离子信号,示于图 3b。



注：a. DART-MS 直接分析；b. DART-MS 结合 SPME-C18；c. DART-MS 结合 SPME-PDMS

图 3 不同分析手段检测标准卷烟 MSS 粒相物的质谱图

Fig. 3 Mass spectra of standard cigarette MSS particulate matter using different methods

与 DART-MS 直接分析相比，烟碱的基质效应明显减小，多种成分的信噪比(S/N)得到了较大提高。PDMS 涂层同样表现出对 MSS 粒相物中多种成分的吸附，加强了质谱分析信号，示于图 3c。整体上，C18 材料比 PDMS 探针表现出更好的萃取效率，吸附了更多成分；其中 PDMS 富集的部分物质与 SPME-C18

探针一致。值得注意的是，SPME-DART-MS 分析 $m/z < 160$ 的小分子离子峰信号没有明显提高。

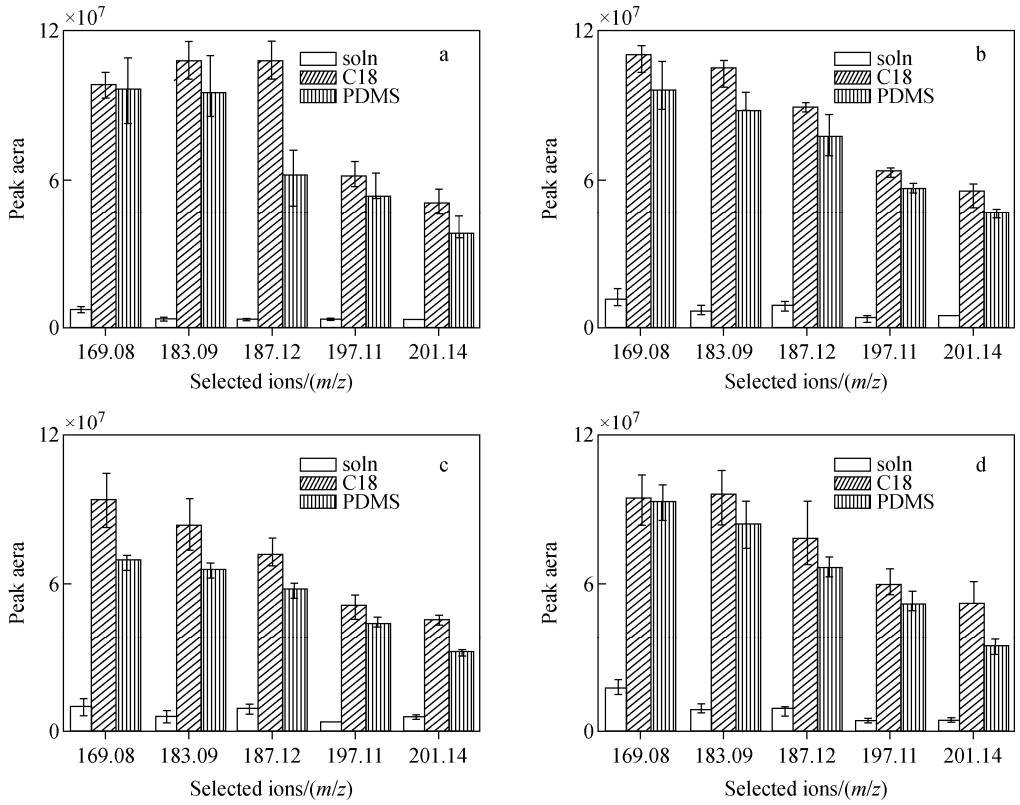
使用两种吸附材料探针分别对标准香烟 1R5F、混合型香烟 2、烤烟 2 和雪茄烟等 4 种不同类型的卷烟进行 SPME-DART-MS 分析，并与 DART-MS 直接分析的信号(标注为 solwtion/

soln)进行对比,结果示于图 4。选择的目标离子为 m/z 169.08、183.09、187.12、197.11、201.14,信号强度为提取 DART-MS 离子流图的积分面积。经过 SPME 富集,这些离子的质谱信号比直接检测增强了 5~20 倍,并且 C18 涂层的 SPME 萃取能力大于 PDMS 涂层。同时,SPME 对 4 种不同卷烟的富集效果基本一致,它们之间的信号没有显著差异。此外,通过进一步分析 $m/z < 150$ 的离子峰信号积分强度,如 m/z 97.08、111.09、123.09 等,发现这些离子的信号仍然存在,但 SPME 过程并没有增强其信号。这可能是因为这些小分子质量化合物不易吸附在探针上或者易挥发,在达到 DART 离子源中心之前,已经在热的离子源环境中解吸附,扩散至空气中。

根据高分辨质谱得到的精准质量,对检测到的主要质谱峰进行分子式、离子形式和化合物的推断,结果列于表1。卷烟烟气成分存在

大量的结构异构体,原位电离质谱检测到的单一质谱峰可对应多个物质。这些物质主要为烟碱、吡啶、苯、吡咯、胺、醇、酚类等有机化合物。表 1 中所列的质谱峰小于 m/z 300,所推断的物质质量差(测定的分子质量-精确分子质量)小于 1×10^{-3} Dalton,准确度较高。为进一步验证实验结果,选取 1-甲基咪唑(1-methylimidazole)、2-氨基苯乙腈(2-aminobenzeneacetonitrile)、萘胺(naphthylamine)、8-氨基喹啉(8-aminoquinoline)、去甲烟碱(nornicotine)、1,8-二氨基萘(1,8-diaminonaphthalene)、4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)和尼古丁(nicotine)等 8 种标准品进行 DART-MS 分析,信号响应主要为 $[M+H]^+$ 离子形式。通过与烟气样品数据比对,由精准质量推断的化合物与标准品一致,该结果与文献^[23-28]报道一致。

DART-MS 直接分析可以快速分析 MSS 粒相物成分,结合 SPME 富集后,不仅可降低



注:a. 标准烟 1R5F;b. 混合型香烟 2;c. 烤烟 2;d. 雪茄

图 4 DART-MS 和 SPME-DART-MS 对不同卷烟 MSS 颗粒物分析的信号比较
Fig. 4 Signal comparison of DART-MS and SPME-DART-MS methods
for the analysis of MSS particulate matters of different cigarettes

表 1 SPME-DART-MS 检测 MSS 粒相物中主要离子的化合物推断

测定值	分子式	离子形式	化合物推断	类别	质量差
Measured	Molecular	Proposed	Compound identification	Category	Mass difference
value (<i>m/z</i>)	formula	ion form			(Dalton×10 ⁻⁴)
83. 0606	C ₄ H ₇ N ₂	[M+H] ⁺	1-甲基咪唑, 3-甲基吡唑, 1-氨基吡咯	咪唑, 吡唑, 吡咯	- 3. 2
97. 0760	C ₅ H ₉ N ₂	[M+H] ⁺	3, 5-二甲基吡唑, 1-氰基吡咯烷	吡唑, 吡咯	- 5. 7
106. 0652	C ₇ H ₈ N	[M+H] ⁺	3-乙烯基吡啶, 3H-吡咯里嗪, 2-乙烯基吡啶	吡啶, 吡咯里嗪	- 4. 7
111. 0915	C ₆ H ₁₁ N ₂	[M+H] ⁺	2-乙基-4-甲基咪唑, 4-氰基哌啶	咪唑, 哌啶	- 7. 2
123. 0915	C ₇ H ₁₁ N ₂	[M+H] ⁺	1-(4-吡啶基)-乙胺, 2-乙基-3-甲基吡嗪	胺, 吡嗪	- 7. 2
133. 0764	C ₈ H ₉ N ₂	[M+H] ⁺	2-氨基苯乙腈, 5-甲基苯并咪唑	腈, 咪唑	- 1. 7
144. 0809	C ₁₀ H ₁₀ N	[M+H] ⁺	萘胺	胺	- 4. 2
145. 0762	C ₉ H ₉ N ₂	[M+H] ⁺	8-氨基喹啉, 2-苯基咪唑, 5-氨基异喹啉	喹啉, 咪唑	- 3. 7
147. 0915	C ₉ H ₁₁ N ₂	[M+H] ⁺	麦思明, 5, 6-二甲基苯并咪唑, 2-苯基-2-咪唑啉	烟碱, 咪唑	- 7. 2
149. 1071	C ₉ H ₁₃ N ₂	[M+H] ⁺	去甲烟碱, 4-吡咯烷基吡啶	烟碱, 吡啶	- 7. 7
159. 0914	C ₁₀ H ₁₁ N ₂	[M+H] ⁺	烟碱, 1, 8-二氨基萘, 2-萘肼	烟碱, 萘	- 8. 2
161. 1071	C ₁₀ H ₁₃ N ₂	[M+H] ⁺	去氢新烟碱, 2-苯甲基咪唑啉, 色胺, 2-(2-氨基乙基)吲哚	烟碱, 咪唑, 胺, 吲哚	- 7. 7
163. 1227	C ₁₀ H ₁₅ N ₂	[M+H] ⁺	尼古丁, 新烟碱, 1-苯基哌嗪	烟碱, 哌嗪	- 8. 3
169. 0762	C ₁₁ H ₉ N ₂	[M+H] ⁺	2-(1H-吡咯-1-基)-苄腈, 咪唑并[5, 1-a]异喹啉	腈, 喹啉	- 3. 7
170. 0964	C ₁₂ H ₁₂ N	[M+H] ⁺	4-氨基联苯	联苯	- 5. 7
175. 1227	C ₁₁ H ₁₅ N ₂	[M+H] ⁺	5-(2-氨基丙基)吲哚, N-甲基去氢新烟碱, 3-(2-甲基氨基乙基)吲哚	烟碱, 吲哚	- 8. 2
183. 0913	C ₁₂ H ₁₁ N ₂	[M+H] ⁺	偶氮苯, 4, 4'-乙烯基二吡啶, 1, 2-双吡啶基乙烯	苯, 吡啶	- 9. 2
187. 1226	C ₁₂ H ₁₅ N ₂	[M+H] ⁺	3-氨基-1, 2, 3, 4-四氢吡唑, 4-(4'-氰基苯基)哌啶	吡唑, 哌啶	- 9. 2
189. 1389	C ₁₂ H ₁₇ N ₂	[M+H] ⁺	6-甲基芦竹碱, N, N-二甲基色胺	胺	- 2. 7
197. 1076	C ₁₃ H ₁₃ N ₂	[M+H] ⁺	1-(4-苯氧基)-2, 5-二甲基吡咯	吡咯	- 2. 7
201. 1382	C ₁₃ H ₁₇ N ₂	[M+H] ⁺	3-哌啶-4-基-1H-吲哚, 四氢萘咪唑	吲哚, 咪唑	- 9. 7
212. 1073	C ₁₄ H ₁₄ NO	[M+H] ⁺	4-乙酰基-2-氨基联苯, N, N-二苯基乙酰胺, N-[1, 1'-联苯]-2-基乙酰胺	联苯, 胺	- 2. 4
213. 1389	C ₁₄ H ₁₇ N ₂	[M+H] ⁺	邻联甲苯胺, 4, 4'-二氨基联苯	胺, 苯	- 2. 7
226. 1230	C ₁₅ H ₁₆ NO	[M+H] ⁺	4-(二甲氨基基)二苯甲酮, N-[3-(苯甲基)苯基]-乙酰胺	酮, 胺	- 1. 9
239. 1182	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O	[M+H] ⁺	N-(7-氨基-9H-芴-2-基)-乙酰胺, 1-[4-(1H-吲哚-3-基)-1(4H)-吡啶基]-乙酮	酮	- 2. 4
253. 1333	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O	[M+H] ⁺	5-苯氧基-1H-吲哚-3-乙胺, N-(9-乙基-9H-吡啶-3-基)-乙酰胺	胺	- 7. 9
275. 2118	C ₁₇ H ₂₇ N ₂ O	[M+H] ⁺	5-甲氧基-N, N-二异丙基-1H-吲哚-3-乙胺, 非那丙胺	胺	- 5. 4

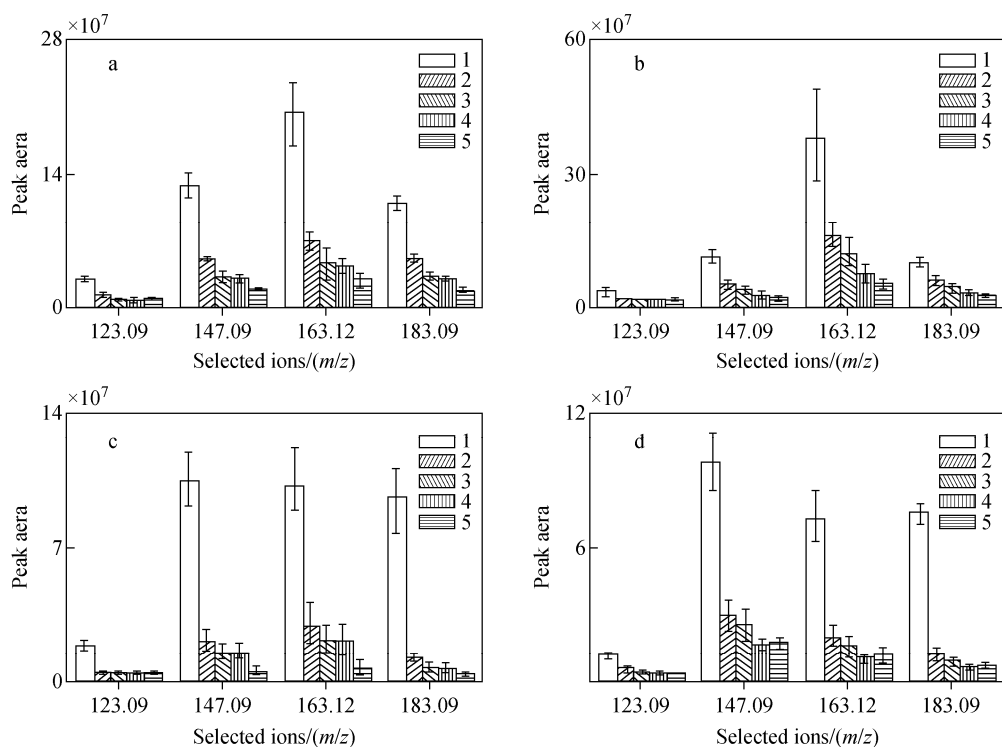
复杂 MMS 样品中尼古丁离子的基质效应,同时增强了多种成分的信号,尤其是相对含量较少的物质。本文中的 SPME 操作和 DART-MS 均具有快速、简单、高通量的特点,两者的结合可简化常规分析步骤,提高 MSS 粒相物的

分析检测效率。
2. 4 DART-MS 对 SPME 探针解吸附效率的研究

SPME 探针上化合物的洗脱是在 DART 离子源中快速(10~20 s)完成的,为了探究洗

脱效率,对已提取 MSS 粒相物的两种涂层的 SPME 探针进行了连续多次的 DART-MS 分析。C18 探针和 PDMS 探针富集了不同卷烟的 MSS 粒相物之后,在 DART 离子源中连续 5 次解吸附后的离子信号强度示于图 5。可见,第一次解吸附后检测到的信号最强,后续多次的解吸附仍然有信号残留;与第一次解吸附相比,后续的离子信号强度大幅度下降。对于 C18 探针(图 5a 和图 5b),第二次解吸附离子积分信号强度约为第一次的 1/3,而 PDMS 吸附探针(图 5c 和图 5d)第二次解吸附产生的信号约为第一次的 1/5。随着分析次

数的增多,离子积分信号强度逐渐变弱但下降幅度不大。经过 5 次分析之后,SPME 探针还有吸附物残留,这可能是由本研究使用的样品浓度过高(母液的稀释倍数小)引起的。本文图中的实验结果均采用第一次解吸附的离子峰信号。这种连续性解吸附实验表明,SPME 探针具有长期耐用性,在经过不同溶剂洗涤后,可以重复使用。综上,无论是哪种涂层的 SPME 探针,在 DART 离子源中第一次解吸附时就已经实现了最大的、有效的传质,大部分物质都可以被 DART 离子源解吸附并离子化。



注: a. C18 探针萃取检测 1R5F; b. C18 探针萃取检测烤烟 2; c. PDMS 探针萃取检测 1R5F; d. PDMS 探针萃取检测烤烟 2

图 5 两种吸附涂层 SPME 探针连续 5 次 DART-MS 分析的信号对比图

Fig. 5 Signal comparison of five consecutive DART-MS analysis for SPME probes with two adsorption coatings

3 结论

本研究建立了一种固相微萃取结合实时直接分析质谱法,分析卷烟主流烟气粒相物。SPME 技术不仅可以增强复杂基质样品中多种成分的检测信号,还可以降低待测样品中主要物质的信号抑制效应。与直接 DART-MS 分析相比,SPME-DART-MS 大大提高了对复杂样品中多种物质的检测能力。结果表明,

DART 离子源对 SPME 探针上的物质表现出较好的解吸附效率。该方法简单、快速、可实现高通量分析。

参考文献:

- [1] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,钟科军,戴亚,杜文,谢复炜,缪明明,邓家云,聂聪,邵学广,胡清源,姚小军,李忠,张晓兵. 卷烟烟气危害性指数研究

- [J]. 烟草科技, 2009(2): 5-15.
- XIE Jianping, LIU Huimin, ZHU Maoxiang, ZHONG Kejun, DAI Ya, DU Wen, XIE Fuwei, MIAO Mingming, DENG Jiayun, NIE Cong, SHAO Xueguang, HU Qingyuan, YAO Xiaojun, LI Zhong, ZHANG Xiaobin. Development of a novel hazard index of mainstream cigarette smoke and its application on risk evaluation of cigarette product[J]. Tobacco Science & Technology, 2009(2): 5-15(in Chinese).
- [2] CAMPOS K K D, ARAÚJO G R, MARTINS T L O, BANDEIRA A C B, COSTA G D P, TALLVANI A, GARCIA C C M, OLIVEIRA L A M, COSTA D C, BEZERRA F S. The antioxidant and anti-inflammatory properties of lycopene in mice lungs exposed to cigarette smoke[J]. J Nutritional Biochemistry, 2017, 48: 9-20.
- [3] BAKER R R, da SILVA J R P, SMITH G. The effect of tobacco ingredients on smoke chemistry. Part I: flavourings and additives[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(Suppl): 39-52.
- [4] DING Y S, ASHLEY D L, WATSON C L. Determination of 10 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(15): 5 966-5 973.
- [5] 鲁喜梅, 谢复伟, 刘晖, 李建军, 屈凌波, 刘惠民. 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): 24-29, 64.
- LU Ximei, XIE Fuwei, LIU Hui, LI Jianjun, QU Lingbo, LIU Huimin. Analysis of volatile and semi-volatile organic acids in TPM of mainstream cigarette smoke[J]. Tobacco Science & Technology, 2006(6): 24-29, 64(in Chinese).
- [6] PAN Y, HU Y H, WANG J, YE L L, LIU C Y, ZHU Z X. On-line characterization of isomeric/isobaric components in the gas phase of mainstream cigarette smoke by tunable synchrotron radiation vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometry and photoionization efficiency curve simulation[J]. Anal Chem, 2013, 85(24): 11 993-12 001.
- [7] 朱立军, 戴亚. 液相色谱法分析卷烟主流烟气中的挥发醛[J]. 烟草科技, 2003(10): 22-25.
- ZHU Lijun, DAI Ya. Analysis of volatile aldehydes and ketones in mainstream cigarette smoke with HPLC[J]. Tobacco Science & Technology, 2003(10): 22-25(in Chinese).
- [8] BYRD G D, OGDEN M W. Liquid chromatographic/tandem mass spectrometric method for the determination of the tobacco-specific nitrosamine metabolite NNAL in smokers' urine[J]. J Mass Spectrom, 2003, 38(1): 98-107.
- [9] 贺英, 徐海涛, 盛志艺, 丁香乾, 肖协忠. 综合方法对烤烟化学成分和烟气组分的相关分析[J]. 中国烟草科学, 2005(4): 1-4.
- HE Ying, XU Haitao, SHENG Zhiyi, DING Xiangqian, XIAO Xiezhong. Correlation analysis of chemical component and smoke component in flue-cured tobacco based on integrating methods[J]. Tobacco Science & Technology, 2005(4): 1-4(in Chinese).
- [10] 刘晗璐, 张九凯, 陈颖, 刘冰, 韩建勋, 孙瑞雪. 原位电离质谱技术在食品质量安全检测中的应用[J]. 分析试验室, 2020, 39(4): 482-489.
- LIU Hanlu, ZHANG Jiukai, CHEN Ying, LIU Bing, HAN Jianxun, SUN Ruixue. Applications of ambient ionization mass spectrometry in food quality and safety detection[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(4): 482-489 (in Chinese).
- [11] JIANG C Y, SUN S H, ZHANG Q D, MA Y P, WANG H, ZHANG J X, ZONG Y L, XIE J P. Application of direct atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry for on-line analysis of gas phase of cigarette mainstream smoke[J]. International J Mass Spectrometry, 2013, 353: 42-48.
- [12] CHARLES L, RITER L, COOKS R. Direct analysis of semivolatile organic compounds in air by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2001, 73(21): 5 061-5 065.
- [13] CODY R B, LARAMÉE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. Anal Chem, 2005, 77(8): 2 297-2 302.
- [14] 冯鲍盛, 白玉, 刘虎威. 实时直接分析质谱新技术及其应用[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(5): 784-788.
- FENG Baosheng, BAI Yu, LIU Huwei. New techniques of direct analysis in real time-mass spectrometry and their applications[J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(5): 784-788(in Chinese).

- [15] RUIZHI W, ZENG D, YANG Z H, JIANG L, MING M, CHEN B, Van BEEK T A. Rapid analysis of illegal cationic dyes in foods and surface waters using high temperature direct analysis in real time high-resolution mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(28): 7 542-7 549.
- [16] WANG X X, JIANG Q, LI H L, CHEN D D Y. Rapid determination of chemical composition in the particulate matter of cigarette mainstream smoke[J]. *Talanta*, 2020, 217: 121 060.
- [17] JIANG Q, DAI D Y, LI H L, CHEN D D Y. Simultaneous determination of multiple components in cigarettes by mechanochemical extraction and direct analysis in real time mass spectrometry in minutes[J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1 057: 70-79.
- [18] 马继平,王涵文,关亚凤. 固相微萃取新技术[J]. 色谱, 2002, 20(1): 16-20.
- MA Jiping, WANG Hanwen, GUAN Yafeng. New technologies of solid-phase microextraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2002, 20(1): 16-20(in Chinese).
- [19] GIOACCHINI A M, MENOTTA M, BERTINI L, ROSSI I, ZEPPA S, ZAMBONELLI A, PICCOLI G, STOCCHI V. Solid-phase microextraction gas chromatography/mass spectrometry: a new method for species identification of truffles [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19 (17): 2 365-2 370.
- [20] LORD H, PAWLISZYN J. Evolution of solid-phase microextraction technology[J]. *J Chromatography A*, 2000, 885 (1/2): 153-193.
- [21] 周珊,赵立文,马腾蛟,黄骏雄. 固相微萃取 (SPME)技术基本理论及应用进展[J]. 现代科学仪器, 2006(2): 86-90.
- ZHOU Shan, ZHAO Liwen, MA Tengjiao, HUANG Junxiong. Fundamental theory of SPME technology and its application progress [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006(2): 86-90.
- [22] WATSON C H, TROMMEL J S, ASHLEY D L. Solid-phase microextraction-based approach to determine free-base nicotine in trapped mainstream cigarette smoke total particulate matter [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(24): 7 240-7 245.
- [23] FOREHAND J B, DOOLY G L, MOLDOVEANU S C. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols and aromatic amines in particulate phase cigarette smoke using simultaneous distillation and extraction as a sole sample clean-up step[J]. *J Chrom A*, 2000, 898(1): 111-124.
- [24] MITSCHKE S, ADAM T, STREIBEL T, BAKER R R, ZIMMERMANN R. Application of time-of-flight mass spectrometry with laser-based photoionization methods for time-resolved on-line analysis of mainstream cigarette smoke [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(8): 2 288-2 296.
- [25] SCHRAMM S, CARRÉ V, SCHEFFLER J L, AUBRIET F. Analysis of mainstream and side-stream cigarette smoke particulate matter by laser desorption mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(1): 133-142.
- [26] MARCILLA A, MARTÍNEZ I, BERENGUER D, GÓMEZ-SIURANA A, BELTRÁN M I. Comparative study of the main characteristics and composition of the mainstream smoke of ten cigarette brands sold in Spain[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(5): 1 317-1 333.
- [27] BROKL M, BISHOP L, WRIGHT C G, LIU C, McADAM K, FOCANT J F. Analysis of mainstream tobacco smoke particulate phase using comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Separation Science*, 2013, 36(6): 1 037-1 044.
- [28] BROKL M, BISHOP L, WRIGHT C G, LIU C, McADAM K, FOCANT J F. Multivariate analysis of mainstream tobacco smoke particulate phase by headspace solid-phase micro extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chrom A*, 2014, 1 370: 216-229.

(收稿日期:2021-03-31;修回日期:2021-05-28)