

GCMSMS 法测定电子烟烟油中的 10 种生物碱含量

GCMSMS-238

摘要： 本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪建立了电子烟烟油中 10 种生物碱成分的测定方法。结果表明：该方法在 0.25~40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数 R 大于 0.998，各组分方法检出限为 0.02~5.26 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，样品加标平均回收率在 82.6~116.7% 之间。该方法前处理过程简单，线性良好，重复性好，可适用于电子烟烟油中 10 种生物碱成分的测试。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 电子烟 生物碱

电子烟是一种模仿卷烟的电子产品，它通过雾化器来加热油舱中的电子雾化液（即烟油），使其产生如香烟一样的雾气。电子烟烟油一般含有雾化剂（甘油、丙二醇等）、添加剂（香精和植物提取物等）和烟碱（尼古丁）等。电子烟烟油中的烟碱一般来自于烟草提取，而降烟碱、麦斯明、假木贼碱等是烟草加工过程中生成的次要生物碱，其含量会直接影响烟油的化学性质和感官特征，故准确测定电子烟烟油中的生物碱对于

评价电子烟品质有着重要意义。

目前报道的烟草生物碱的主要测试方法有气相色谱法、气相色谱 - 质谱法、液相色谱法等。本文开发了气相色谱 - 三重四极杆质谱法，采用 MRM 模式建立了分析电子烟烟油中降烟碱、麦斯明等 10 种生物碱成分的方法。该方法分析速度快，抗基质干扰能力强，适合于电子烟烟油中生物碱的分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

色谱柱：Inert Cap 35 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：80 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _260 $^{\circ}\text{C}$ _50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

离子化方式：EI

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

恒流模式：1.0 mL/min

进样方式：分流进样，分流比 10:1

进样量：1 μL

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：MRM，MRM 参数见表 1

1.3 样品前处理

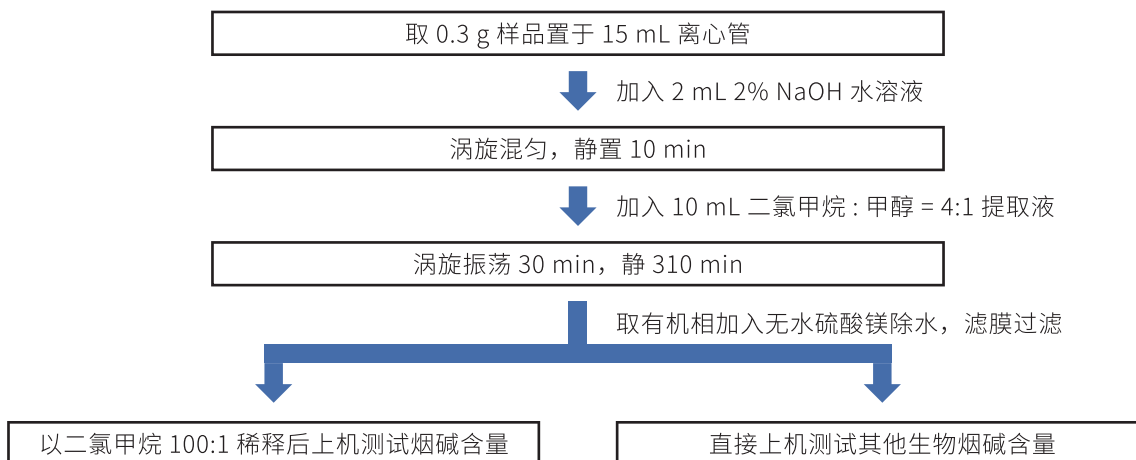


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

以二氯甲烷为溶剂配制 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 生物碱混合标准溶液，标准色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

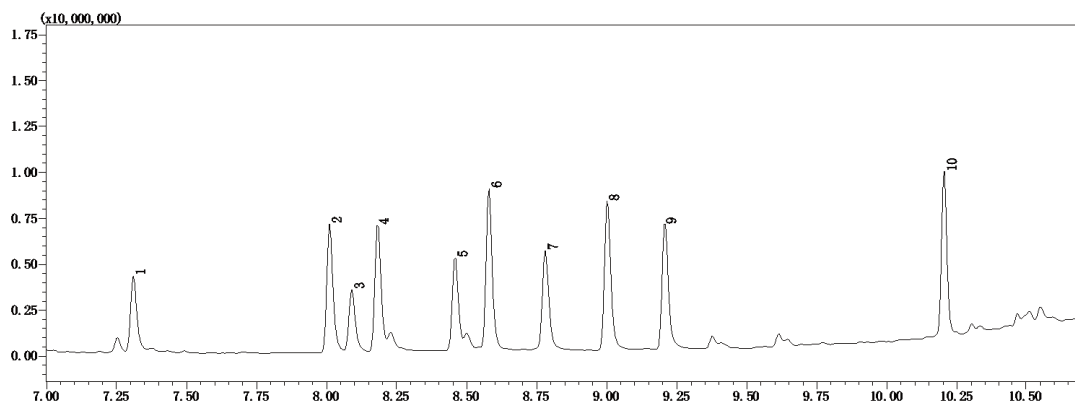
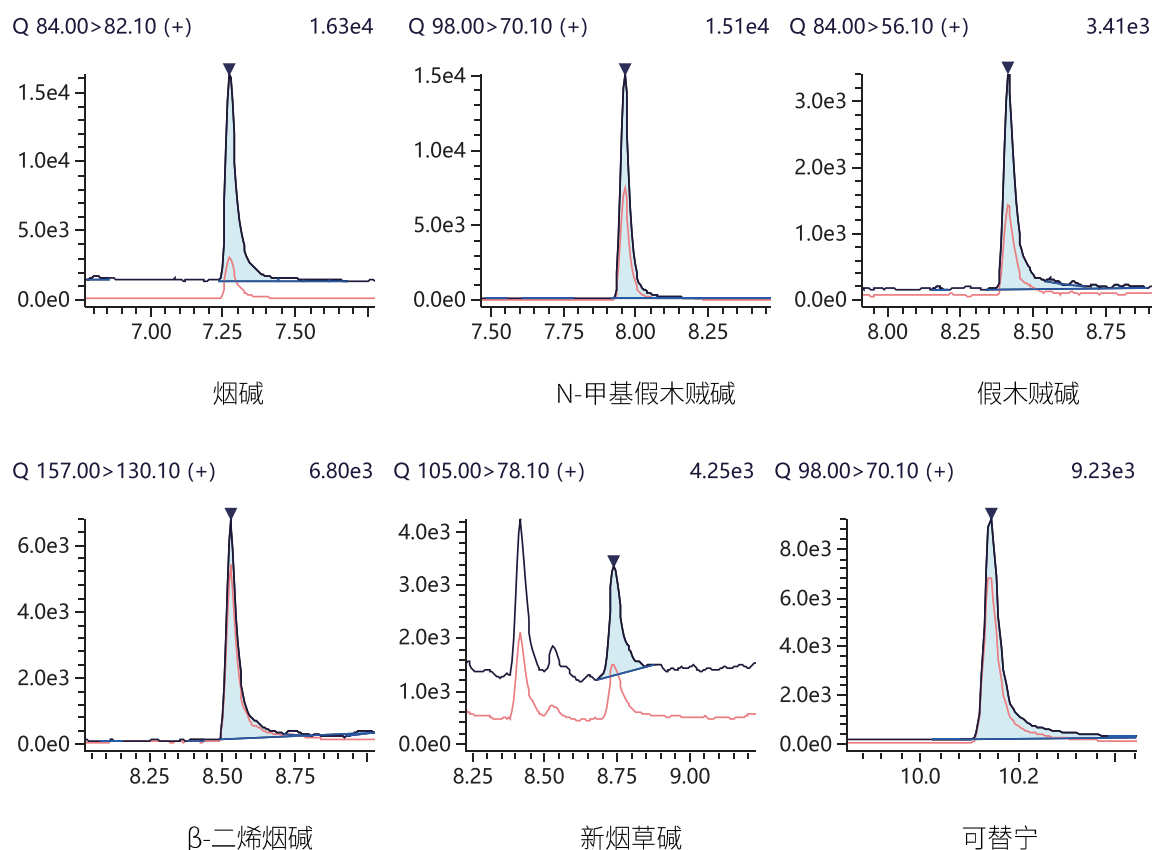


图 2 10 种生物碱 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液 TIC 色谱图

表 1 10 种生物碱成分的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

No.	化合物名称	英文名称	CAS No.	保留时间 (min)	目标离子对 (碰撞能 /V)	参考离子对 (碰撞能 /V)
1	烟碱	Nicotine	54-11-5	7.310	84.00>82.10(10)	133.00>118.10 (16) 133.00>92.10 (16)
2	N-甲基假木贼碱	N-Methylanabasine	24380-92-5	8.010	98.00>70.10(16)	176.00>98.20 (7) 98.00>68.10 (25)
3	降烟碱	Nonicotine	5746-86-1	8.089	119.00>92.10(16)	119.00>65.10 (25) 147.00>77.90 (34)
4	麦斯明	Myosmine	532-12-7	8.182	118.00>78.10(16)	118.00>91.10 (10) 118.00>51.10 (25)
5	假木贼碱	Anabasine	494-52-0	8.458	84.00>56.10(16)	162.00>133.10 (13) 162.00>84.10 (7)

No.	化合物名称	英文名称	CAS No.	保留时间 (min)	目标离子对 (碰撞能 /V)	参考离子对 (碰撞能 /V)
6	β -二烯烟碱	β -Nicotyrine	487-19-4	8.579	157.00>130.10(16)	158.00>130.10 (19) 157.00>77.10 (34)
7	新烟草碱	Anatabine	2743-90-0	8.780	105.00>78.10(16)	105.00>51.10 (28) 131.00>78.10 (31)
8	2,3'-联吡啶	2,3'-Bipyridyl	581-50-0	9.002	156.00>130.10(16)	156.00>78.10 (34) 156.00>128.00 (31)
9	β -二烯降烟碱	β -Nornicotyrine	494-98-4	9.207	144.00>117.10(16)	117.00>90.10 (10) 144.00>90.10 (22)
10	可替宁	Cotinine	486-56-6	10.203	98.00>70.10(16)	176.00>98.10 (16) 176.00>147.10 (7)

图3 部分生物碱成分 MRM 谱图 (0.25 $\mu\text{g/mL}$)

2.2 标准曲线

使用二氯甲烷为溶剂配制浓度分别为 0.25、0.5、1、5、10、20、40 $\mu\text{g/mL}$ 的 10 种生物碱混合标准工作溶液,按优化后的仪器条件进行分析。以各目标物的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线,各化合物标准曲线如图 4 所示。使用校准曲线最低点数据,分别以 3 倍 S/N 计算各目标物的方法检出限,见表 2 所示。

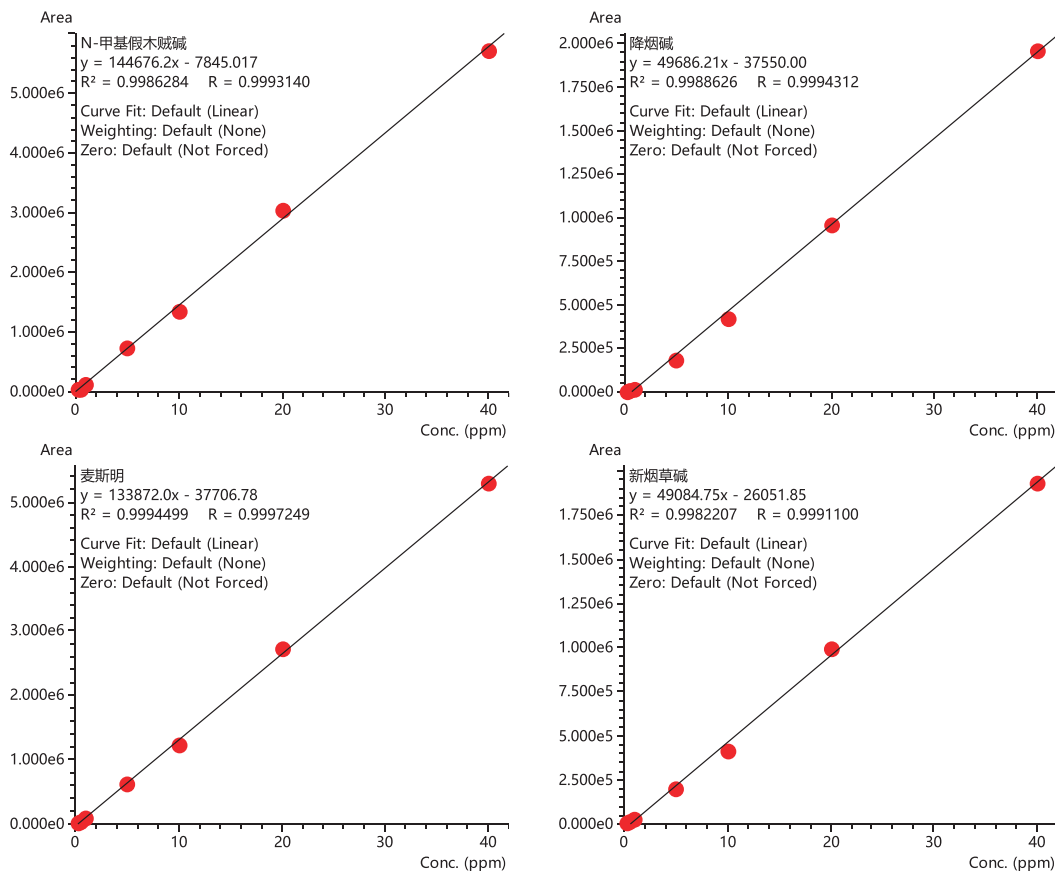


图 4 部分生物碱成分标准曲线

表 2 10 种生物碱成分曲线相关系数、方法检出限

No.	目标物	相关系数 R	检出限 (μg/g)
1	烟碱	0.998	0.10
2	N-甲基假木贼碱	0.9993	0.02
3	降烟碱	0.9994	5.26
4	麦斯明	0.9997	0.25
5	假木贼碱	0.998	0.18
6	β-二烯烟碱	0.9994	0.09
7	新烟草碱	0.9991	1.18
8	2,3'-联吡啶	0.9996	2.40
9	β-二烯降烟碱	0.998	0.91
10	可替宁	0.9993	0.02

2.3 重复性测试

取浓度为 0.25 μg/mL 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 10 种生物碱成分重复性测试结果

No.	组分名称	目标离子对峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	烟碱	46,536	41,753	44,118	52,576	46,168	49,945	8.34

No.	组分名称	目标离子对峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
2	N- 甲基假木贼碱	38,548	34,712	34,636	42,132	36,501	37,408	7.52
3	降烟碱	2,908	2,670	2,551	3,109	2,897	2,688	7.27
4	麦斯明	20,765	18,933	18,850	21,545	21,405	20,218	5.82
5	假木贼碱	11,167	9,579	10,420	12,509	10,594	10,658	9.01
6	β - 二烯烟碱	20,556	18,240	18,591	21,335	20,825	20,669	6.43
7	新烟草碱	7,240	6,752	5,960	7,144	6,864	7,435	7.58
8	2,3'- 联吡啶	15,940	15,282	15,430	16,292	13,730	15,051	5.80
9	β - 二烯降烟碱	14,036	13,534	11,226	13,389	13,880	12,424	8.18
10	可替宁	24,522	23,323	23,439	25,673	25,162	25,944	4.52

2.4 样品和加标回收率测试

取冰橙子味电子雾化液样品 3 份, 1 份进行样品结果测试, 2 份进行加标回收实验, 加标浓度为 13.3 $\mu\text{g/g}$ (烟碱加标浓度为 26670 $\mu\text{g/g}$), 样品结果及加标回收率测试结果如表 4 所示。

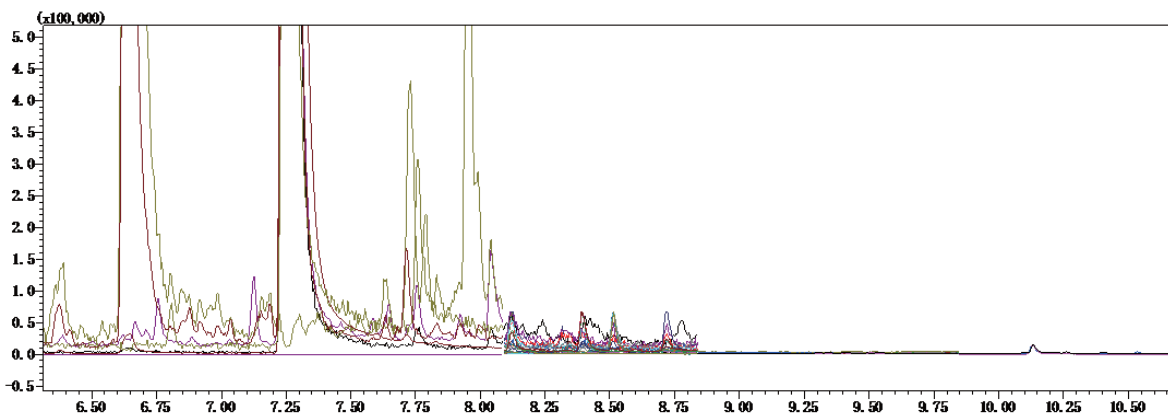


图 5 冰橙子味电子雾化液样品色谱图

表 4 样品加标回收率结果

No.	目标物	加标浓度 13.3 $\mu\text{g/g}$ (烟碱加标浓度 26670 $\mu\text{g/g}$)			平均回收率 (%)
		样品测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标测试结果 -1 ($\mu\text{g/g}$)	加标测试结果 -2 ($\mu\text{g/g}$)	
1	烟碱	254937	282654	284583	107.6%
2	N- 甲基假木贼碱	6.90	22.21	22.72	116.7%
3	降烟碱	35.11	49.75	46.98	99.4%
4	麦斯明	33.99	46.69	45.94	92.5%
5	假木贼碱	54.65	65.59	65.76	82.7%
6	β - 二烯烟碱	16.53	29.91	29.97	100.6%
7	新烟草碱	22.64	33.89	36.71	94.9%
8	2,3'- 联吡啶	7.35	22.48	22.55	113.8%
9	β - 二烯降烟碱	7.96	20.98	20.89	97.3%
10	可替宁	10.52	21.50	21.56	82.6%

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 建立了电子烟烟油中 10 种生物碱成分的检测方法。该方法在 0.25~40 $\mu\text{g/mL}$ 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.998，各组分方法检出限为 0.02~5.26 $\mu\text{g/g}$ ，样品加标平均回收率在 82.6~116.7% 之间。该方法前处理过程简单，线性良好，重复性好，可适用于电子烟烟油中 10 种生物碱成分的测试。

岛津应用云

