

气相色谱 - 质谱联用法测定烟草中尼古丁的含量

李欣

(西安市第一医院药剂科, 西安 710002)

摘要 目的: 使用气相色谱 - 质谱联用仪, 采用选择离子检测法测定烟草中尼古丁的含量。方法: 采用 DB-5MS 色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 氦气为载气, 60~280℃ 程序升温; 质谱为检测器, 选择性检测 m/z 84 的离子; 样品采用乙酸乙酯超声提取, 外标法计算尼古丁的含量。结果: 尼古丁浓度在 0.01~10 mg·mL⁻¹ 范围内与峰面积线性关系良好 ($r=0.9998$, $n=6$); 平均回收率 ($n=5$) 为 98.3%, RSD 为 2.0%; 检测限为 10 pg。结论: 本法简便、快速, 灵敏度高, 结果准确可靠, 可用于烟草中尼古丁含量的控制。

关键词: 气相色谱 - 质谱联用技术; 烟草; 尼古丁

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)09-1550-03

GC-MS determination of nicotine in tobacco

LIX in

(The Pharmacy of First Hospital of Xi'an, Xi'an 710002 China)

Abstract Objective To establish a GC-MS method for the determination of nicotine in tobacco. **Methods** Nicotine in tobacco was extracted with ethyl acetate and analyzed on a DB-5MS column (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) with programming temperature from 60 to 280 °C. Helium was used as carrier gas. Selected ion monitoring mode was used with the target ion of m/z 84. Quantitative analysis was performed by external standard method. **Results** The calibration curve was linear in the range of 0.01-10 mg·mL⁻¹ ($r=0.9998$, $n=6$); The average recovery was 98.3% (RSD=2.0%, $n=5$). The limit of detection was 10 pg. **Conclusion** This method is sensitive, accurate, repeatable, easy to operate and can be used for the nicotine content of tobacco.

Key words GC-MS; tobacco; nicotine

吸烟不仅可能导致吸烟者本人罹患冠心病、脑卒中、慢性阻塞性肺炎、末梢血管症和肺癌等, 还影响到周围人群^[1,2]。目前认为烟草中尼古丁是导致吸烟成瘾的生物碱。尼古丁又称烟碱, 它存在于烟草的茎、叶中, 属吡啶族生物碱。目前, 大多数吸烟者戒烟失败主要与尼古丁成瘾有关。鉴于此, 推出了一系列以尼古丁为主要成分的戒烟药物, 因此能够准确控制尼古丁的含量成为顺利进行戒烟工作的保障^[3]。现行的国家标准中没有专属检测尼古丁的方法, 而共存生物碱的存在也常常干扰尼古丁的检测结果^[4,5]。根据对现有尼古丁分析方法^[6-11]的研究, 利用质谱法特有专属性强的特点, 本文建立气相色谱 - 质谱联用法, 采用选择离子检测法测定尼古丁的含量, 样品处理方法简单、快速, 可有效用于

烟草中尼古丁含量的测定。

1 仪器与试剂

日本岛津公司 GCMS-QP 2010 型气相色谱 - 质谱联用仪; Agilent DB-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 毛细管气相色谱柱; AS3120 超声仪 (120 W, 40 kHz)。

烟草 (西安市烟草公司), 尼古丁 (气相色谱纯, 纯度 98%, Sigma 公司), 乙酸乙酯 (分析纯, 西安化学试剂厂)。

2 方法与结果

2.1 试验条件

2.1.1 色谱条件 采用 DB-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 毛细管气相色谱柱; 以高纯氦气为载气, 流速 3 mL·min⁻¹; 进样口温度: 280 °C; 进样方

式:分流进样,分流比为 10:1;程序升温:起始温度 60 °C,保持 2 min,以 10 °C·min⁻¹速率升温至 280 °C,保持 6 min;进样量:1 μL。

2.1.2 质谱条件 接口温度:280 °C;EI源温度:200 °C;电子轰击能量:70 eV;尼古丁检测离子 *m/z* 84;采集延时:3 min。

2.2 溶液配制

2.2.1 对照品储备液 精密称取尼古丁约 100 mg 于 10 mL 量瓶中,加乙酸乙酯充分溶解并稀释至刻度,摇匀,即得含尼古丁为 1.0 mg·mL⁻¹的储备液。

2.2.2 供试品溶液 精密称取烟草 1.0 g 置 10 mL 量瓶中,加乙酸乙酯超声(120 W, 40 kHz) 30 min 溶解并稀释至刻度,摇匀,即得。

2.3 色谱行为 在上述色谱条件下,尼古丁的全离子扫描色谱图、质谱图及分子式见图 1,尼古丁及烟草的选择离子检测图见图 2。尼古丁的保留时间为 10.6 min。

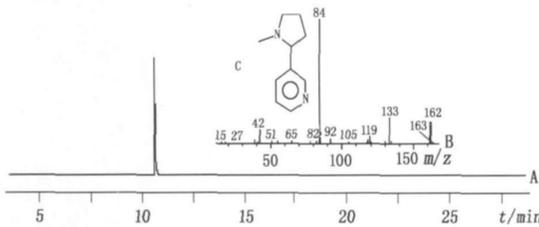


图 1 尼古丁全离子扫描色谱图(A)、质谱图(B)及分子结构式(C)
Fig 1 Total ion current chromatogram (A), mass - spectrogram (B) and structure formula (C) of nicotine

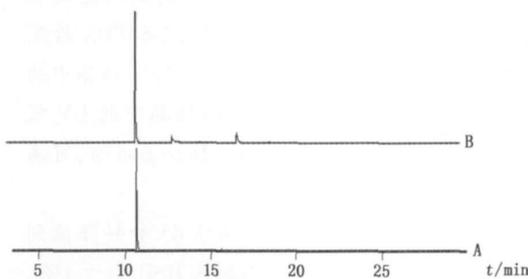


图 2 尼古丁对照品(A)和烟草(B)的选择离子色谱图
Fig 2 Selected ion monitoring chromatograms of nicotine reference substance (A) and sample (B)

2.4 线性关系及检测限 精密吸取对照品储备液适量,用乙酸乙酯配制浓度分别为 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 5, 10 mg·mL⁻¹的系列对照品溶液,进样 1 μL,记录色谱图,以峰面积 *Y* 为纵坐标,浓度 *X* (mg·mL⁻¹) 为横坐标,进行线性回归,回归方程为:

$$Y = 6.144 \times 10^5 X + 5.558 \times 10^4 \quad r = 0.9998$$

结果表明,尼古丁浓度在 0.01~10 mg·mL⁻¹ 范围

内线性关系良好。另取对照品适量,加乙酸乙酯逐步稀释,直至 *S/N* = 3,计算得检测限为 10 pg。

2.5 稳定性试验 取对照品溶液及供试品溶液,分别于 0, 2, 4, 6, 8 h 进样测定。对照品溶液中尼古丁峰面积的 RSD (*n* = 5) 为 1.8%, 供试品溶液中尼古丁峰面积的 RSD (*n* = 5) 为 1.9%。表明 2 种溶液均在 8 h 内稳定。

2.6 重复性试验 取烟草样品 5 份,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液并进样 1 μL,测得烟草样品中尼古丁的平均含量 (*n* = 5) 为 2.78 mg·g⁻¹, RSD 为 1.4%,表明该方法的重复性良好。

2.7 加样回收率 精密称取已知含量 (2.78 mg·g⁻¹) 的样品适量,共 5 份,配成含尼古丁约相当于 0.3 mg·mL⁻¹ 的烟草溶液,精密吸取上述溶液及对照品溶液 (0.3 mg·mL⁻¹) 各 1 mL,混合均匀后,取 1 μL 进样,记录色谱图,扣除样品中尼古丁的含量,计算回收率。尼古丁的平均加样回收率 (*n* = 5) 为 98.3%, RSD 为 2.0%。

2.8 样品测定 精密吸取对照品溶液 (0.3 mg·mL⁻¹) 及供试品溶液各 1 μL 进样测定,记录色谱图,以外标法计算尼古丁的含量。3 批烟草的尼古丁含量分别为 2.69, 2.86, 2.80 mg·g⁻¹。

3 讨论

本文用 GC-MS 选择离子检测法测定烟草中尼古丁的含量,从色谱图可以看出,空白辅料及溶剂峰不干扰测定,专一性强,相关系数和回收率符合含量测定要求,检测限低 (10 pg),是可以用来测定尼古丁含量的一种较好的方法,对于准确控制尼古丁的含量,保障戒烟工作的顺利进行具有实际意义。尼古丁溶于水、乙醇、氯仿、乙醚、油类,分别选择水、乙醇、乙醚和乙酸乙酯作为提取溶剂,发现乙醇提取杂质过多,乙醚容易挥发,测定时精密度不好,而采用乙酸乙酯超声提取,结果较好且方法更为快速、简单,容易操作。

参考文献

- 1 Baron JA. Cigarette smoking and Parkinson's disease *Neurology*; 1986 36: 1490
- 2 CHEN Tao (陈涛), TANG Bei-sha (唐北沙), PANG Ying-hua (庞英华), et al. The protective effects of nicotine from MPTP-induced Parkinson's disease in C57BL mice (烟碱对帕金森病小鼠保护效应的研究). *Chin J Geriatr* (中华老年医学杂志), 2001, 20 (3): 207
- 3 YU Yin-jiao (俞银皎). Hazards of smoking and nicotine replacement therapy (吸烟的危害与尼古丁替代疗法). *Adverse Drug React*

- J*(药物不良反应杂志), 2008, 10(5): 346
- 4 Mainstream Smoke of Cigarettes and Tobacco Indicators of Chemical Technology(卷烟主流烟气与烟丝化学技术指标). GB5606 5-1996
 - 5 People's Republic of China Tobacco Industry Standard(中华人民共和国烟草行业标准). YC/T 185-2004
 - 6 DING M in(丁敏), YI Gang(易刚), ZHANG Zhi-xiang(张志祥). RP-HPLC determination of nicotine and clonidine in transdermal patch for smoking cessation(反相高效液相色谱法测定复方戒烟贴片中尼古丁和可乐定的含量). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2001, 21(3): 155
 - 7 WANG M ing-hua(王明华), LIU X iao-ji(刘效记), ZHANG Ben-jin(张本金), *et al* Ultrasound extraction-UPLC determination of nicotine in ham inine nail(超声萃取-超相液相色谱法测定指甲中的尼古丁). *Anhui Agric Sci Bull*(安徽农学通报), 2008, (24): 143
 - 8 HUANG Yi-fei(黄翼飞), SHEN Guang-lin(沈光林), WEN Dong-qi(温东奇), *et al* Analysis of nicotine in water extract of tobacco products by liquid chromatography/electrospray ion trap tandem mass spectrometry(液相色谱-电喷雾离子阱串联质谱分析烟草水提取物中的尼古丁). *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2007, (02): 293
 - 9 WU Shi-wei(武士威), ZHANG Peng(张鹏), DUAN Ji-dong(段纪东), *et al* Study on extraction of nicotine from tobacco by secondary extraction method(二次萃取法提取烟草中尼古丁的研究). *Liaoning Chem Ind*(辽宁化工), 2007, (11): 721
 - 10 YANG Xin-lei(杨新磊), LUO Ming-biao(罗明标), DING Jian-hua(丁健桦). Rapid determination of nicotine in saliva by liquid phase microextraction-high performance liquid chromatography(液相微萃取-高效液相色谱法快速测定唾液中尼古丁含量). *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2007, (02): 171
 - 11 LIAO Wei-hua(廖华卫), LÜ Hua-chong(吕华冲), LI Xiao-meng(李晓蒙). Supercritical fluid extraction of nicotine from tobacco(超临界流体萃取烟草中天然烟碱). *Acad J Guangdong Coll Pharm*(广东药学院学报), 2002, (2): 89

(本文于 2008 年 11 月 6 日收到)

赛默飞世尔科技的 UHPLC 在防晒品中的应用创新高

赛默飞世尔科技近期发布了 1 篇新应用文献,证实了配备二极管阵列检测器(PDA)的超高速液相色谱仪(UHPLC)精确测量防晒乳液中 UV 吸收化合物的卓越能力。新的应用文献证实,配备 PDA 检测器的 Thermo Scientific Accela 超高速液相色谱仪的快速 HPLC 分离能力,仅 7 分钟内可分辨防晒品中的 6 个 UV 吸收成分。该应用文献标题为“利用配备二极管阵列检测器的 UHPLC 确定防晒品中的 UV 吸收剂”(“Determination of UV Absorbers from Sunscreens by UHPLC with Photodiode Array Detection”),可通过 <http://www.thermo.com/accela> 进行下载。

应用文献中所述的防晒试剂的 UHPLC 分离在样品通量上提高了 6 倍,运行时间从 45 分钟降低到 7 分钟,与传统分析方法相比,还提供了更好的分辨率和峰形状。保留时间和峰面积的 RSD 小于 1%,同时以 1 μ L 部分环进样获得的最低检测限为 0.1~0.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远高于商业防晒产品的分析要求。PDA 检测器所采集的 UV 吸收光谱具有 3 个重要的优点,第一,每个化合物的光谱都存储在谱库中,通过与未知样品的光谱进行匹配,识别并确认样品中出现的待测物;第二,峰纯度指数自动检测分辨率差的峰,比如降解产物的峰;最后,每个试剂的光谱都可清楚识别为 UVB、UVA 或广谱吸收剂。

欲了解更多 Thermo Scientific Accela HPLC 系统信息,请登录: www.thermo.com/accela