

卷烟主流烟气中几种醛酮的光电离质谱研究

王 健^{1,2}, 潘 洋²

(1. 上海烟草集团有限责任公司技术中心, 上海 200082;
2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要: 为了对卷烟主流烟气中的成分进行定性和定量检测, 利用同步辐射光电离-飞行时间质谱装置, 对卷烟主流烟香气相成分中的甲醛、丙烯酮、乙醛、丙醛和丙酮进行研究。通过实时获得烟气在不同光子能量下的质谱图, 可以获得这些成分的质荷比信息; 改变光子能量, 对潜在的醛、酮质谱峰扫描光电离效率曲线, 与其标准光电离曲线和电离能比对, 可以进行准确的定性。

关键词: 同步辐射; 光电离; 质谱; 卷烟; 主流烟气; 醛; 酮

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2012)05-0265-06

Photoionization Mass Spectrometric Study on Several Aldehydes and Ketones in Cigarette Mainstream Smoke

WANG Jian^{1,2}, PAN Yang²

(1. *Technology Center of Shanghai Tobacco Group Corporation, Shanghai 200082, China;*
2. *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*)

Abstract: Formaldehyde, ketene, acetaldehyde, propanal and acetone in the gas phase of cigarette mainstream smoke were studied by synchrotron photoionization/time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS). The mass-to-charge ratios (m/z) of these aldehydes and ketones can be obtained from photoionization mass spectra at different photon energies. Moreover, by tuning photon energies, the photoionization efficiency (PIE) curves of these compounds can be measured. Hence, structural identification can be fulfilled by comparing the measured PIE curves and ionization energies (IEs) with standard photoionization cross sections and IEs.

Key words: synchrotron; photoionization; mass spectrometry; cigarette; mainstream smoke; aldehyde; ketone

收稿日期: 2012-04-28; 修回日期: 2012-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(10979043, 11175185)和烟草行业卷烟烟气重点实验室开放研究基金(2010-00539)资助

作者简介: 王 健(1986~), 男(汉族), 安徽淮南人, 博士研究生, 从事光电离质谱技术及应用。E-mail: wangj86@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 潘 洋(1976~), 男(汉族), 安徽蚌埠人, 副研究员, 从事光电离质谱技术及应用。E-mail: panyang@ustc.edu.cn

卷烟烟气是一种由气相和悬浮其中的粒相成分组成,并不断动态变化的复杂混合物。目前已测定的烟气组分多达 4 800 种^[1-2],仅主流烟气的相成分就有 400~500 种,约占烟气总量的 92%。

挥发性醛和酮是烟气相成分中的主要有害成分,长期吸入会对人体造成严重伤害^[3]。目前已知烟气中至少有 20 种醛和 6 种酮^[4]。卷烟烟气中的醛和酮反应活性高,多采用气相色谱法和液相色谱法进行分析和检测^[5]。这些方法通常要求以 2,4-二硝基苯肼乙醇溶液对醛酮进行捕集,再对衍生化生成的腙进行分析。色谱法虽然成熟可靠,但都是离线方法,不能真实反映烟气初生时的动态过程。

最近,王健等利用自行搭建的光电离飞行时间质谱装置,开展了烟气成分的实时在线研究^[6]。光电离质谱方法无需使用色谱分离,就可以在数秒内获得烟气相成分在不同光子能量的质谱图,实现了对卷烟烟气在初生数秒的动态过程在线和实时监测^[6-10]。利用同步辐射光在真空紫外波段连续可调的优势,通过改变光子能量扫描光电离效率曲线,可以按照电离能的不同区分包括同分异构体在内的烟气成分。此前,同步辐射光电离技术与分子束质谱方法的结合,已成功应用于大量燃烧、热解过程中复杂产物的定性和定量研究^[11-13]。

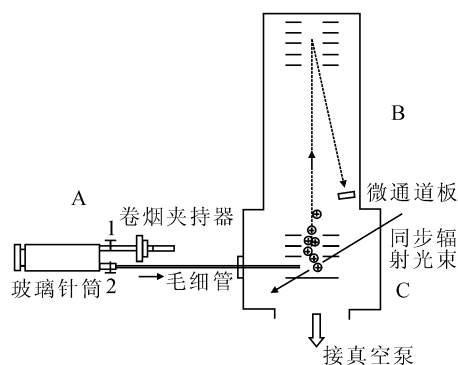
本工作利用同步辐射光电离-飞行时间质谱装置,研究主流烟气的相成分中的甲醛、乙烯酮、乙醛、丙醛和丙酮。通过选择光子能量,在质谱图上选择性地减少其他质荷比相近成分对醛、酮谱峰的干扰;扫描光电离效率曲线,与醛、酮的标准光电离曲线和电离能比对,对待研究成分进行准确的定性。该研究对卷烟烟气中各成分的定性和定量有重要的指导意义。

1 试验部分

1.1 主要仪器与装置

本实验在国家同步辐射实验室质谱分析实验线站(U14C)完成。该光束线光子能量覆盖范围 8~22 eV,光子通量 1×10^{13} 光子/秒,能量分辨率优于 1 500^[14-15]。实验装置主体由烟气抽吸系统(A)、反射式飞行时间质谱仪(B)和光电离室(C)组成,示于图 1。烟气抽吸系统为改造后的玻璃针筒(100 mL),其一侧设置两个外径 6 mm

的端口,其中端口 1 连接卷烟夹持器(内有剑桥滤片),端口 2 通过长度为 40 cm 的熔融石英毛细管(直径为 100 μm)与光电离室(真空度 1×10^{-4} Pa)相连接,两个端口均设有真空阀。石英毛细管另一端置于质谱引出场中央区域。抽吸出的主流烟气通过石英毛细管进入光电离室,与同步辐射光垂直交叉后被电离。产生的离子被电场引出和加速,并进入无场区自由飞行,随后经反射电极反射,被微通道板探测器接收。离子信号经预放大器(ORTEC,VT120C)放大,被一套超快数据采集卡 P7888(Fast ComTec)采集记录^[16]。实验时,关闭阀门 2,打开阀门 1,拉动针筒活塞,抽吸 60 mL 烟气。随后关闭阀门 1,打开阀门 2。烟气借助真空差进入光电离室,流量约为 1 mL/s。扫描光电离效率曲线选择步长为 4 $\text{\AA}/\text{step}$,每步积累时间 15 s。



注:A. 烟气抽吸系统;B. 反射式飞行时间质谱;C. 光电离室

图 1 主流烟气实验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

1.2 主要材料与试剂

实验选取了国内市场某烤烟型卷烟。实验前将卷烟烟支和剑桥滤片置于 22 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 60% 的恒温箱中恒湿 48 h。

2 结果与讨论

卷烟烟气成分的电离能一般在 7.0~15.0 eV 范围内。在光电离实验中,同步辐射光子能量越高,烟气中被电离的成分越多,质谱图越复杂;相反,光子能量越低,烟气中被电离的成分越少,质谱图就相对简单。图 2 是某烤烟型卷烟经抽吸后,在 11.0 eV 光子能量辐照下得到的主流烟气的相成分光电离质谱图,采集时间 10 s。此时光子能量已超过大多数烟气成分的电离能,碳

氢化合物、羰基化合物、含硫化合物和含氮化合物几乎都已经被电离,在质谱图上生成很多分子离子峰,以 m/z 44 的质谱信号最强。

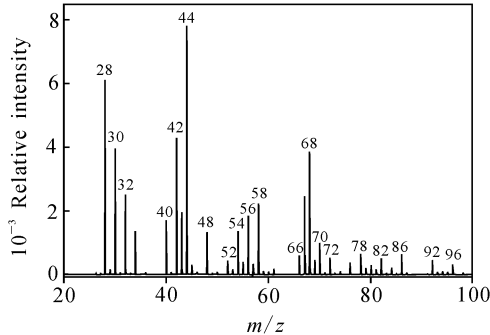


图 2 卷烟主流烟气气相成分在 11.0 eV 光子能量下得到的光电离质谱图

Fig. 2 Photoionization mass spectrum for the mainstream smoke at the photon energy of 11.0 eV

烟气中存在大量质量相近的同质异位体 (isobaric compounds) 和质量相同的同分异构体 (isomers)。常规质谱对前者的鉴定,要求质谱仪有足够高的质量分辨率;而针对后者,一般只能通过离线方式,先进行色谱分离,再通过二级质谱图进行鉴定。同步辐射光电离质谱法则可以通过降低光子能量避免电离能高的干扰成分出现,并结合扫描光电离效率曲线,对待测成分进行结构鉴定。扫描光电离效率曲线是利用同步辐射光源波长连续可调的特性,对未知物进行定性的一种手段。具体做法是,保持稳定进样,在待测物电离能附近以一定步长连续改变光子能量,并获得各能量下的质谱图。锁定某个质荷比的质谱峰,以每个光子能量下该质谱峰强度 (积分面积) 对相应的光子能量作图,即可得到相应的光电离效率曲线。光电离效率曲线的特点是,当光子能量低于待测物电离能时,离子峰强度为 0,待光子能量增至该物质电离能时,相应的峰强度会突然增加,形成一个明显的拐点,正对应相应物质的电离能。以该电离能与美国国家标准技术局 (NIST) 数据库^[17] 电离能比对,即可进行准确性。

下面将结合光电离质谱图和光电离效率曲线,分别对甲醛 (m/z 30)、乙烯酮 (m/z 42)、乙醛 (m/z 44)、丙醛 (m/z 58)、丙酮 (m/z 58) 等 5 种醛酮的鉴定进行讨论。与它们电离能相近的同质异位体和同分异构体均列于表 1。

表 1 卷烟主流烟气气相成分中,5 种醛、酮及质荷比相近 (同) 成分的电离能

Table 1 IEs of five aldehydes, ketones and some of their isobaric compounds and isomers in the mainstream cigarette smoke

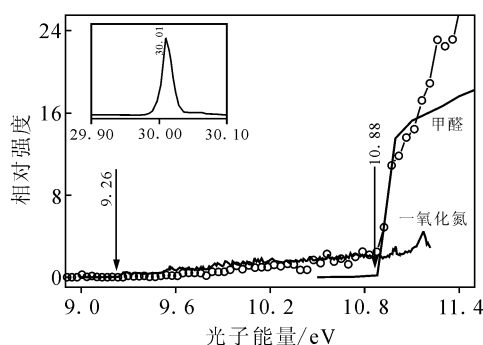
质荷比	结构式	名称	电离能/eV*
30.01	CH ₂ O	甲醛	10.88
30	29.998	NO	9.26
30.047	C ₂ H ₆	乙烷	11.52
42	42.011	C ₂ H ₂ O	9.6
42	42.047	C ₃ H ₆	9.73
44	44.026	C ₂ H ₄ O	10.23
44	44.063	C ₃ H ₈	10.94
44	44.026	C ₂ H ₄ O	10.56
58	58.042	C ₃ H ₆ O	9.7
58	58.042	C ₃ H ₆ O	9.96
58	58.078	C ₄ H ₁₀	10.53
58	58.078	C ₄ H ₁₀	10.68
58	58.005	C ₂ H ₂ O ₂	10.2

注: * 所有电离能数据均摘自 NIST 数据库

2.1 甲醛 (m/z 30)

甲醛在卷烟烟气中的含量较高,但实时研究工作从未开展。从已知的研究结果来看,由于主流烟气中质荷比同为 30 的同质异位体还有乙烷和一氧化氮,其中一氧化氮的电离能低于甲醛。如单从质谱图上将甲醛和一氧化氮区分开,就要求质量分析器有较高的质量分辨率。图 3 插图是 11.0 eV 时 m/z 30 的质谱放大图。受限于质谱分辨,该质荷比仅有一个可辨谱峰,峰值位于 30.01。此能量下的丙烷还未被电离,所以 30.01 可能是甲醛和一氧化氮两峰的叠加。

为了证实这一假设,对该谱峰进行光电离效率曲线扫描。如图 3 所示,当光子能量达到并超过 9.26 eV 时,离子信号出现并缓慢升高,与已知一氧化氮的光电离曲线较好符合 (为了更加直观,一氧化氮和甲醛的光电离曲线相对强度均乘以不同系数),说明该质谱峰中确实有一氧化氮的贡献;继续提高光子能量至 10.88 eV,谱峰强度迅速增加,形成一个明显可辨的拐点,正对应于甲醛的电离能,曲线增加趋势与甲醛已知光电离曲线一致,证实了甲醛的存在。既然光电离效率曲线显示二者共存,借助更高质量分辨的质量分析器,可以实时探测单一甲醛的质谱图。



注:甲醛和一氧化氮的光电离曲线(强度已乘系数)

图 3 主流烟气中 m/z 30 的光电离效率曲线(圈线)

插图:11.0 eV 时 m/z 30 的光电离质谱图

Fig. 3 PIE curves for the m/z 30 ion (circle)

Inset: photoionization mass spectrum

of m/z 30 at the photon energy of 11.0 eV

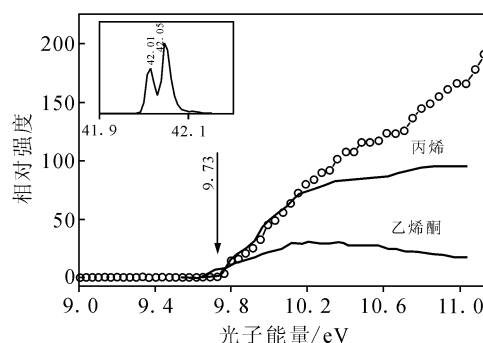
2.2 乙烯酮(m/z 42)

乙烯酮属高毒物质,化学性质活泼,在室温条件下即可转化为其他产物。卷烟烟气中含有乙烯酮^[18],而相关研究文献非常少见。有文献表明,乙烯酮来自于碳氢化合物的热解过程^[19-20]。由于化学性质活泼,易与燃烧产物中的 H、OH、NCO、CN 等自由基发生反应,目前还不能获得乙烯酮的质谱图,只能先捕集后衍生化才能对其进行研究。因此,实时探测卷烟烟气中的乙烯酮有重要意义。

Zimmermann 等^[10]在利用激光(10.5 eV)光电离质谱研究主流烟气时,将 m/z 42 谱峰归属为丙烯。在本实验中发现,10.0 eV 光子能量下得到的质荷比 m/z 42 的质谱峰实际是由两个质量数非常接近的谱峰叠加而成,分别为 m/z 42.01 和 m/z 42.05,对应于乙烯酮和丙烯(图 4 插图)。前者的谱峰强度在重复数次采集后降低很快,说明乙烯酮非常不稳定。

为了确定二者的存在,扫描了 m/z 42 谱峰的光电离效率曲线。如图 4 所示,效率曲线上只有一个可辨的拐点位于 9.73 eV,对应于丙烯的电离能,而对应于乙烯酮电离能的 9.6 eV 处,离子相对强度为 0。光电离效率曲线扫描由高能端向低能端进行,扫描将耗时数分钟。从效率曲线上可以看出,能量小于 10.2 eV 时的效率曲线与丙烯电离截面非常符合,乙烯酮几乎没有贡献,恰恰说明乙烯酮寿命很短,扫描至此已消耗

殆尽。为更加直观,丙烯和乙烯酮各自的光电离曲线亦附于图 4 中。



注:丙烯和乙烯酮的光电离曲线(强度已乘系数)

图 4 主流烟气中 m/z 42 的光电离效率曲线(圈线)

插图:10.0 eV 时 m/z 42 的光电离质谱图

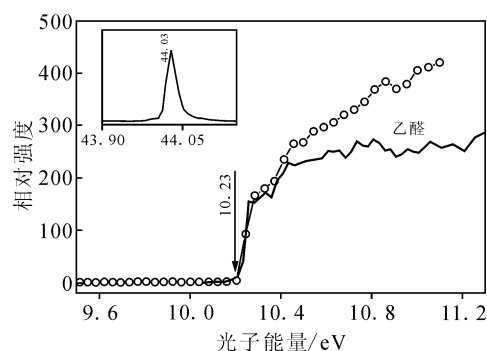
Fig. 4 PIE curves for the m/z 42 ion (circle)

Inset: photoionization mass spectrum

of m/z 42 at the photon energy of 10.0 eV

2.3 乙醛(m/z 44)

乙醛的电离能为 10.23 eV,在已经获知的卷烟烟气成分中,其余相似质荷比的物种电离能均高于 10.5 eV,所以较易获得纯净的乙醛光电离质谱图。图 5 插图是 10.5 eV 光子能量下实时获得的质荷比 m/z 44 的质谱放大图。此处仅有一个可辨谱峰,峰值位于 44.03,化学结构式应为 C_2H_4O ,正对应于乙醛。



注:乙醛的光电离曲线(强度已乘系数)

图 5 主流烟气中 m/z 44 的光电离效率曲线(圈线)

插图:10.5 eV 时 m/z 44 的光电离质谱图

Fig. 5 PIE curves for the m/z 44 ion (circle)

Inset: photoionization mass spectrum

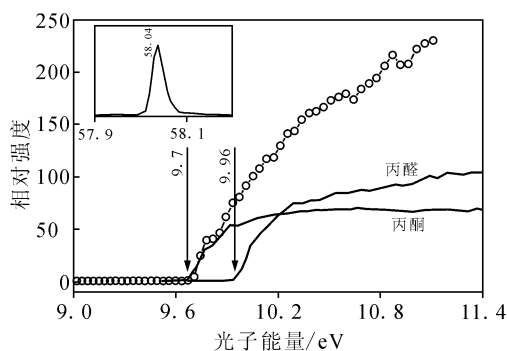
of m/z 44 at the photon energy of 10.5 eV

扫描光电离效率曲线验证了这一结论。如图5所示,在效率曲线10.23 eV处可见明显可辨拐点,对应于乙醛电离能,且效率曲线在小于10.4 eV与已知乙醛的光电离曲线复合较好。能量更高时,环氧乙烷、丙烷逐渐产生,光电离效率曲线与乙醛的电离曲线也逐渐产生偏差。

2.4 丙醛、丙酮(m/z 58)

丙酮和丙醛是同分异构体,质荷比同为58.042。要从质谱图上明确二者的存在,首先要选择一个超过二者电离能、且保证质荷比相近的成分(如丁烷)不被电离的光子能量,以减少谱峰干扰。图6插图是10.5 eV光子能量时质荷比 m/z 58的光电离质谱图。可以看出,此能量下该处峰较宽,峰值位于58.04,对应于丙酮和丙醛的质荷比。

由于互为同分异构体,丙酮和丙醛在质谱图上不可辨别,只能通过扫描光电离效率曲线进行区分。图6是 m/z 58离子的光电离效率曲线,丙醛和丙酮的光电离曲线也附于图中。光电离效率曲线上9.7 eV处可见一明显拐点,对应于丙酮的电离能,且在小于9.9 eV范围与丙酮的光电离曲线复合较好,证实了烟气中丙酮的存在。丙醛电离能为9.96 eV,但从光电离效率曲线上看,拐点并不明显。这与丙醛与丙酮电离截面叠加后上升趋势较缓有关。超过10.2 eV时,其余几种质荷比相近的成分逐渐生成,质谱峰的重叠使光电离效率曲线变得更加复杂。



注:丙酮和丙醛的光电离曲线(强度已乘系数)

图6 主流烟气中 m/z 58的光电离效率曲线(圈线)

插图:10.5 eV时 m/z 58的光电离质谱图

Fig. 6 PIE curves for the m/z 58 ion (circle)

Inset: photoionization mass spectrum of m/z 58 at the photon energy of 10.5 eV

3 结论

利用同步辐射光电离-飞行时间质谱装置,对卷烟主流烟气气相成分中的甲醛、乙烯酮、乙醛、丙醛和丙酮进行研究。通过分析不同光子能量下的光电离质谱图,将一些质荷比相差较大的同质异位体与待研究醛酮分开,如乙烯酮和丙烯。对于质荷比相近或相同的同质异位体和同分异构体,则可通过扫描光电离效率曲线确定电离能,与已知电离能和电离截面比对进行鉴定,如一氧化氮和甲醛、丙醛和丙酮等。此研究对卷烟烟气中各成分的实时定性和定量监测有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] BAKER R R. Smoke chemistry in tobacco: Production, chemistry and technology (Davis, L. D., and Nielsen, M. T., Eds.) [J]. Blackwell Science, Oxford, U. K., 1999: 398-439.
- [2] WAKEHAM H. Recent trends in tobacco and tobacco smoke research. In Proceedings of the symposium on the chemical composition of tobacco and tobacco smoke (Schmeltz, I., Ed.) [J]. 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC: 1-20.
- [3] World health organization geneva. Environmental health criteria 89 [R]. 1989.
- [4] 徐济仓, 侯英, 杨式华, 等. 高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的低分子醛酮类化合物 [J]. 环境化学, 2006, 25 (6): 678-682.
- [5] 黄云, 王裔耿, 缪明明, 等. 快速分离柱高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的主要羰基化合物 [J]. 色谱, 2007, 25 (2): 230-233.
- [6] WANG J, WEN J J, JIA L Y, et al. Study on gas phase components in mainstream cigarette smoke by synchrotron radiation photoionization mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40 (7): 1 048-1 052.
- [7] ESCHNER M S, SELMANI I, GROGER T M, et al. Online comprehensive two-dimensional characterization of puff-by-puff resolved cigarette smoke by hyphenation of fast gas chromatography to single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry: Quantification of hazardous volatile organic compounds [J]. Anal Chem, 2011, 83 (17): 6 619-6 627.
- [8] MITSCHKE S, ADAM T, STREIBEL T, et al. 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.
- [9] MUHLBERGER F, STREIBEL T, WIESER J, et al. Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a pulsed electron beam pumped excimer VUV lamp for on-line gas analysis: Setup and first results on cigarette smoke and human breath [J]. *Anal Chem*, 2005, 77 (22): 7 408-7 414.
- [10] ADAM T, MITSCHKE S, STREIBEL T, et al. Puff-by-puff resolved characterization of cigarette mainstream smoke by single photon ionization (SPI)-time-of-flight mass spectrometry (TOFMS): Comparison of the 2R4F research cigarette and pure Burley, Virginia, Oriental and Maryland tobacco cigarettes [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 572 (2): 219-229.
- [11] YANG B, OßWALD P, LI Y Y, et al. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure [J]. *Combust Flame*, 2007, 148 (4): 198-209.
- [12] 齐 飞. 燃烧: 一个不息的话题——同步辐射单光子电离技术在燃烧研究中的应用 [J]. *物理*, 2006, 35 (1): 1-6.
- [13] TAATJES C A, HANSEN N, MCLLROY A, et al. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation [J]. *Science*, 2005, 308 (5 730): 1 887-1 889.
- [14] PAN Y, ZHANG T, HONG X, et al. Fragment-controllable mass spectrometric analysis of organic compounds with an infrared laser desorption/tunable vacuum ultraviolet photoionization technique [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008, 22 (10): 1 619-1 623.
- [15] PAN Y, YIN H, ZHANG T C, et al. The characterization of selected drugs with IR laser desorption/ tunable synchrotron VUV photoionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 2008, 22 (16): 2 515-2 520.
- [16] HUANG C, YANG B, YANG R, et al. Modification of photoionization mass spectrometer with synchrotron radiation as ionization source [J]. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76 (12): 126108.
- [17] LINSTROM P J, MALLARD W J. *NIST Chemistry Webbook*, National Institute of Standard and Technology, Number 69, Gaithersburg, MD, 2005, <http://webbook.nist.gov>.
- [18] 金平正, 金闻博. 卷烟烟气安全性与危害防范 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
- [19] KANG J C, CHEN P H, JOHNSON W R. Ketene formation in pyrolysis of carbohydrates [J]. *Abs Pap Am Chem Soc*, 1976, 172 (3): 106.
- [20] KANG J C, CHEN P H, JOHNSON W R. Ketene formation from the pyrolysis of carbohydrates. *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins* [J]. Edited by F Shafizadeh, New York: Academic Press, 1976: 261-273.