

高效液相色谱法测定电子烟烟液中 8 种羰基化合物

LC-246

摘要：本文参考中国电子商会团体标准《电子雾化液安全技术规范（征求意见稿）》附录 C 电子雾化液 羰基化合物的测定，采用高效液相色谱法对甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2- 丁酮和丁醛以上 8 种羰基化合物进行分析；实验考察了分析方法的线性范围、定量限、检测限、精密度以及回收率，并应用于电子烟烟液实际样品的分析。实验结果表明，该方法能稳定准确地测定电子烟烟液中的羰基化合物。

关键词：电子烟烟液 高效液相色谱 羰基化合物 DNPH 衍生

电子烟是一种模仿卷烟的电子产品，有着与卷烟一样的外观、烟雾、味道和感觉。它是一种以可充电锂聚合物电池供电驱动雾化器，透过加热油舱中的烟油，将尼古丁等变成蒸汽后，让用户吸食的一种产品。近年来，电子烟作为香烟的替代品，成为众多烟民的新选择，甚至被当作“健康”的戒烟神器，颇受追捧。然而，电子烟在加热过程中会释放甲醛、乙醛等羰基化合物有害物质，还可能改变某些化学物质的成分，产生新的潜在危害。

中国电子商会团体标准《电子雾化液安全技术规

范（征求意见稿）》附录 C 电子雾化液 羰基化合物的测定，规定电子烟烟液中甲醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2- 丁酮、丁醛限量值 ≤ 20 mg/kg；乙醛限量值 ≤ 180 mg/kg。

本实验参照《电子雾化液安全技术规范（征求意见稿）》附录 C 电子雾化液 羰基化合物的测定，建立了高效液相色谱法测定电子烟烟液中 8 种羰基化合物的分析方法，为烟草行业对电子烟进行风险监控提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 LC-2050C 3D 液相色谱仪，色谱工作站为 LabSolutions Ver. 5.98。

1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18-HP 色谱柱（150 mm \times 4.6 mm I.D.，5 μ m）

P/N: 227-30041-05，岛津（上海）实验器材有限公司

流动相 A：水 - 乙腈 - 四氢呋喃 - 异丙醇（63-27-9-1，v/v/v/v）

流动相 B：水 - 乙腈 - 四氢呋喃 - 异丙醇（40-58-1-1，v/v/v/v）

流动相 C：乙腈

流速：1.25 mL/min

柱温：50 $^{\circ}$ C

检测波长：365 nm

洗脱方式：梯度洗脱，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度时间程序

| 时间 (min) | 流动相 A (%) | 流动相 B (%) | 流动相 C (%) |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.00 | 95 | 0 | 5 |
| 1.00 | 95 | 0 | 5 |
| 16.00 | 70 | 30 | 0 |
| 19.00 | 40 | 60 | 0 |
| 27.00 | 40 | 60 | 0 |

| | | | |
|-------|----|-----|-----|
| 33.00 | 0 | 100 | 0 |
| 35.00 | 0 | 0 | 100 |
| 37.00 | 0 | 0 | 100 |
| 37.01 | 95 | 0 | 5 |
| 41.00 | 95 | 0 | 5 |

■ 样品前处理

混合标准工作溶液制备：参照征求意见稿，分别准确移取 8 种待测羰基化合物的 DNPH 衍生化合物标准溶液配制得到浓度均为 10 mg/L 的混合标准储备液。分别准确移取标准储备液配制得到浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 系列标准工作溶液。现配现用。

衍生化试剂配制：称取 4.5 g DNPH 溶解于约 200 mL 乙腈中，加入 20 mL 10% 磷酸水溶液，转移入 500 mL 容量瓶中，加入约 250 mL 水，用乙腈定容。配制完的溶液应储存在棕色试剂瓶中避光保存，有效期为 6 个月。

样品溶液制备：准确称取 0.1 g 电子烟烟液于 1 mL 棕色容量瓶中，精确至 0.1 mg，加入约 0.8 mL 衍生化试剂，摇匀，室温放置 20 min，加入 50 μ L 吡啶，用乙腈稀释定容至刻度，经 PTFE 滤膜过滤后，置于色谱瓶中待测。

■ 结果与讨论

3.1 色谱图

按照 1.2 中分析条件对 2 中混合标准工作溶液（2.0 mg/L）进行测定，色谱图如图 1 所示。8 种羰基化合物的 DNPH 衍生物特征峰明显，丙酮与丙烯醛的 DNPH 衍生物特征峰分离度为 1.636，符合要求。

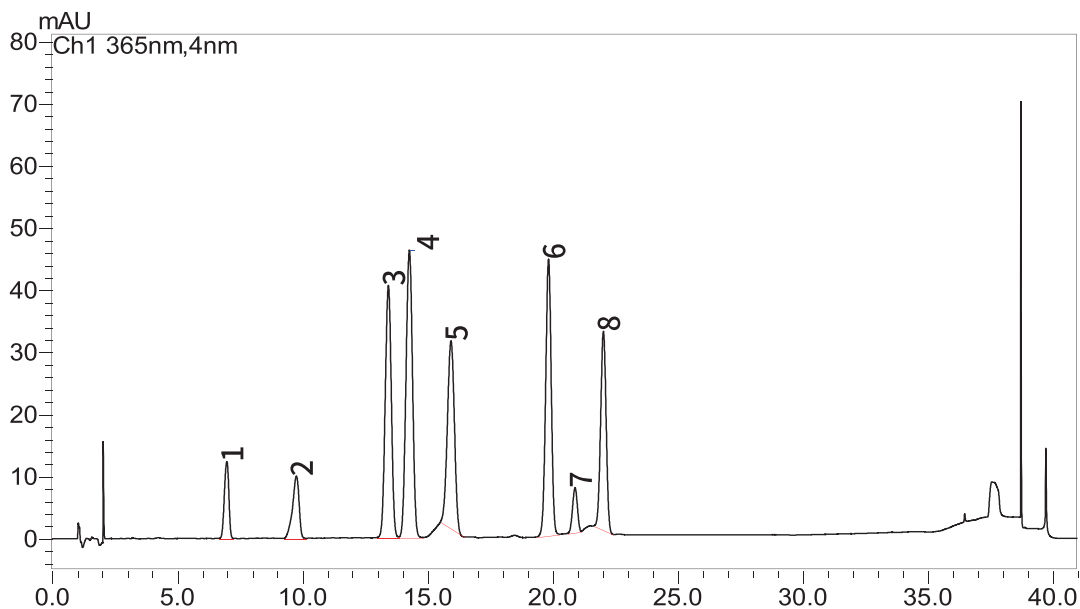


图 1 混合标准工作溶液（2.0 mg/L）色谱图
(1. 甲醛；2. 乙醛；3. 丙酮；4. 丙烯醛；5. 丙醛；6. 巴豆醛；7. 2-丁酮；8. 丁醛)

3.2 线性范围

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示，8 种羰基化合物在 0.05-5.0 mg/L 线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数均大于 0.999，具体结果见表 2。

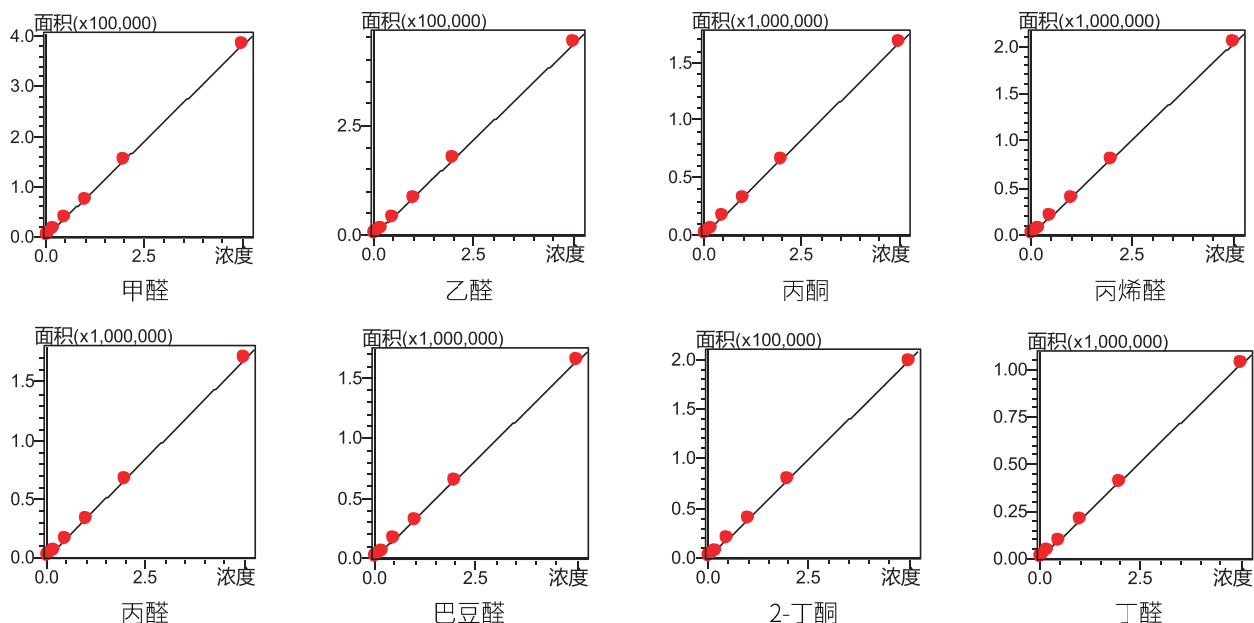


图 2 8种羰基标准曲线图

表 2 标准曲线参数

| No. | 名称 | 线性方程 | 线性范围 (mg/L) | 相关系数 r | 准确度 (%) |
|-----|------|--------------------------|-------------|--------|------------|
| 1 | 甲醛 | $Y = 76218.3X + 162.744$ | 0.05-5.0 | 0.9997 | 85.6-116.4 |
| 2 | 乙醛 | $Y = 87274.6X - 949.451$ | | 0.9996 | 92.8-117.4 |
| 3 | 丙酮 | $Y = 333463X - 2749.83$ | | 0.9999 | 93.5-110.9 |
| 4 | 丙烯醛 | $Y = 406256X - 2084.23$ | | 0.9998 | 92.1-113.7 |
| 5 | 丙醛 | $Y = 338068X - 5562.75$ | | 0.9998 | 92.9-112.3 |
| 6 | 巴豆醛 | $Y = 327883X - 3356.25$ | | 0.9999 | 92.2-110.8 |
| 7 | 2-丁酮 | $Y = 39911.6X - 547.297$ | | 0.9997 | 86.3-109.8 |
| 8 | 丁醛 | $Y = 206013X - 1614.52$ | | 0.9998 | 93.2-106.8 |

3.3 精密度

取混合工作标准溶液 (0.1 mg/L、0.5 mg/L、2.0 mg/L) 连续进样 6 次, 考察仪器精密度, 结果如表 3, 8 种羰基化合物保留时间 RSD% 为 0.03~0.22%, 峰面积 RSD% 为 0.10~4.29%, 仪器精密度良好。

表 3 精密度结果 (n=6)

| No. | 名称 | 0.1 mg/L | | 0.5 mg/L | | 2.0 mg/L | |
|-----|------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | | 保留时间 RSD(%) | 峰面积 RSD(%) | 保留时间 RSD(%) | 峰面积 RSD(%) | 保留时间 RSD(%) | 峰面积 RSD(%) |
| 1 | 甲醛 | 0.18 | 2.52 | 0.07 | 1.28 | 0.13 | 0.34 |
| 2 | 乙醛 | 0.19 | 3.36 | 0.09 | 0.86 | 0.08 | 0.27 |
| 3 | 丙酮 | 0.22 | 1.04 | 0.04 | 0.42 | 0.10 | 0.21 |
| 4 | 丙烯醛 | 0.21 | 2.59 | 0.05 | 0.63 | 0.10 | 0.18 |
| 5 | 丙醛 | 0.21 | 4.29 | 0.05 | 1.31 | 0.09 | 0.19 |
| 6 | 巴豆醛 | 0.10 | 0.48 | 0.04 | 0.35 | 0.05 | 0.10 |
| 7 | 2-丁酮 | 0.10 | 4.10 | 0.03 | 0.53 | 0.04 | 0.51 |
| 8 | 丁醛 | 0.07 | 0.88 | 0.03 | 0.19 | 0.05 | 0.17 |

3.4 灵敏度

按照 1.2 分析条件测定，混合标准工作溶液中最低点 0.05 mg/L（方法检出限 0.5 mg/kg）计算仪器灵敏度，通过 LabSolutions 软件计算仪器检测限及定量限，结果见表 4。

表 4 8 种羰基化合物灵敏度结果

| No. | 化合物 | 检测限 LOD(mg/kg) | 定量限 LOQ(mg/kg) |
|-----|-------|----------------|----------------|
| 1 | 甲醛 | 0.023 | 0.077 |
| 2 | 乙醛 | 0.036 | 0.120 |
| 3 | 丙酮 | 0.009 | 0.030 |
| 4 | 丙烯醛 | 0.008 | 0.027 |
| 5 | 丙醛 | 0.013 | 0.045 |
| 6 | 巴豆醛 | 0.010 | 0.033 |
| 7 | 2- 丁酮 | 0.063 | 0.210 |
| 8 | 丁醛 | 0.013 | 0.044 |

3.5 方法回收率

取电子烟烟液样品，精密加入混合标准储备溶液（加标量为 20.0 mg/kg），按 2 中样品溶液的制备进行样品前处理，回收率测定结果见表 5。结果表明，8 种羰基化合物的回收率在 87.4~ 99.9% 之间，符合要求。

表 5 回收率结果考察 (n=4)

| No. | 化合物 | 添加量 (mg/kg) | 回收率 % |
|-----|-------|-------------|-------|
| 1 | 甲醛 | 20.0 | 99.9 |
| 2 | 乙醛 | | 98.4 |
| 3 | 丙酮 | | 97.3 |
| 4 | 丙烯醛 | | 97.2 |
| 5 | 丙醛 | | 96.0 |
| 6 | 巴豆醛 | | 96.3 |
| 7 | 2- 丁酮 | | 89.7 |
| 8 | 丁醛 | | 87.4 |

3.6 实际样品测定

分别取 6 份电子烟烟液样品，按 2 中样品溶液的制备进行样品前处理，按照 1.2 分析条件进样分析，样品溶液色谱图见图 3，检测结果见表 6。

中国电子商会团体标准《电子雾化液安全技术规范（征求意见稿）》附录 C 电子雾化液 羰基化合物的测定的要求：所有羰基化合物的方法检出限均为 0.5 mg/kg；甲醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2- 丁酮、丁醛限量值 ≤ 20 mg/kg；乙醛限量值 ≤ 180 mg/kg。

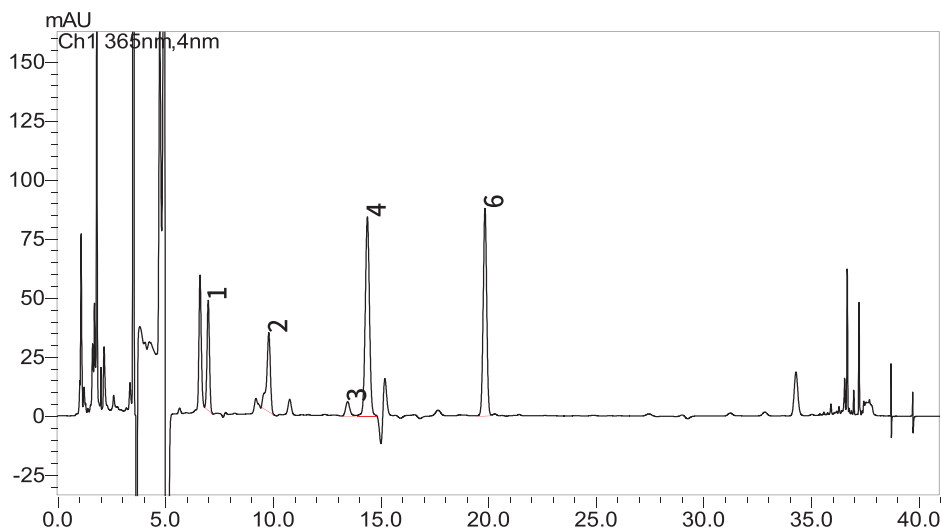


图3 电子烟烟液样品溶液（西柚芒果椰奶）色谱图
(1. 甲醛；2. 乙醛；3. 丙酮；4. 丙烯醛；6. 巴豆醛)

表6 样品测定结果 (mg/kg)

| No. | 化合物名称 | 西柚芒果椰奶 | 奇异果苹果 | B系列草莓棉花糖 | 芒果 | 冰冻香蕉 | 荔枝莓果冰 | 标准要求 |
|-----|-------|--------|-------|----------|-------|------|-------|-------|
| 1 | 甲醛 | 47.6 | 44.3 | 13.6 | 47.6 | 12.5 | 40.1 | ≤ 20 |
| 2 | 乙醛 | 44.6 | 83.7 | 22.2 | 6.0 | 31.7 | 33.2 | ≤ 180 |
| 3 | 丙酮 | 2.3 | 17.2 | 1.3 | 16.5 | 0.8 | 6.0 | ≤ 20 |
| 4 | 丙烯醛 | 26.9 | 2.4 | 96.0 | 3.1 | 78.3 | 1.5 | ≤ 20 |
| 5 | 丙醛 | N.D. | 10.6 | 1.2 | 291.1 | N.D. | N.D. | ≤ 20 |
| 6 | 巴豆醛 | 29.0 | 8.5 | 14.1 | N.D. | 5.5 | 6.6 | ≤ 20 |
| 7 | 2-丁酮 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 0.9 | 1.5 | ≤ 20 |
| 8 | 丁醛 | N.D. | 7.5 | N.D. | N.D. | N.D. | 0.5 | ≤ 20 |

“N.D.”表示未检出

■ 结论

本实验参照《电子雾化液安全技术规范（征求意见稿）》附录C 电子雾化液 羰基化合物的测定，建立了高效液相色谱法测定电子烟烟液中8种羰基化合物的分析方法，该方法线性、重复性、回收率结果良好，灵敏度、准确度高，为烟草行业对电子烟进行风险监控提供了参考。

岛津应用云

