

电子烟烟液中甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的测定

LC-213

摘要: 本文参考《电子烟烟液 甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的测定 (报批稿)》，在酸性条件下，利用 2, 4- 二硝基苯肼与电子烟烟液中的羰基化合物反应生成 2, 4- 二硝基苯肼衍生化合物，采用高效液相色谱法，对其中的甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮进行分析；实验考察了分析方法的线性范围、定量限、检测限、精密密度、回收率，并应用于电子烟液实际样品的分析。分析结果表明，实验方法可用于电子烟烟液中甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮含量准确检测。

关键词: 电子烟烟液 高效液相色谱 甲醛 乙醛 丙烯醛 2, 3- 丁二酮 衍生化

电子烟又名电子烟碱传送系统，是一种将电子烟烟液经雾化器雾化向呼吸系统传送烟碱和 / 或其他物质的产品。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。与传统烟草相比，电子烟释放的致癌物质只有传统烟草的 1/10。但电子烟在加热过程中会释放甲醛、乙醛以及丙烯醛等有害物质，还可能改变某些化学物质的成分，产生新的潜在危害。

自 2004 年电子烟进入中国以来，电子烟产品一

直处于无国家标准、无质量监管、无安全评估的状态。中国电子商会于 2017 年发布了 T/CECC 1-2017《电子烟雾化器具产品通用规范》和 T/CECC 2-2017《电子烟雾化液规范》，规定其中有害成分甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的含量限值 $\leq 20\text{mg/L}$ 或 20mg/kg 。

本实验参考《电子烟烟液 甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的测定 (报批稿)》，建立了 4 种有害物质的高效液相含量测定方法，旨在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 Nexera LC-40 液相色谱仪，包括 CBM-40A Lite 系统控制器，DGU-405 脱气机，LC-40B XR 输送泵，SIL-40CXR 自动进样器，CTO-40S 柱温箱，SPD-40 紫外检测器，LabSolutions DB Ver. 6.89 色谱工作站。

1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 色谱柱 150 mm \times 4.6 mm I.D., 5 μm , (P/N: 227-30017-07; 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)

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

流动相 C: 乙腈

流速: 1.25 mL/min

柱温: 50°C

检测波长: 365 nm

洗脱方式: 梯度洗脱

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

■ 样品前处理

2.1 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。

2.2 供试品制备:

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。

2.3 空白样品制备:

不添加样品情况下 (以纯水代替), 按照 2.2 步骤制备 2 个空白样品。

其他相关试液如 10% 磷酸水溶液、甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的标准工作曲线溶液均参考《电子烟烟液 甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的测定 (报批稿)》配制后于 -18°C、避光保存, 有效期 6 个月。

■ 结果与讨论

3.1 色谱图

取标准曲线样品与空白样品做比较, 结果空白样品中 (蓝色色谱图表示) 对样品检测无干扰。甲醛、乙醛、丙烯醛和 2, 3- 丁二酮的 DNPH 衍生物特征峰明显, 分离度符合要求。

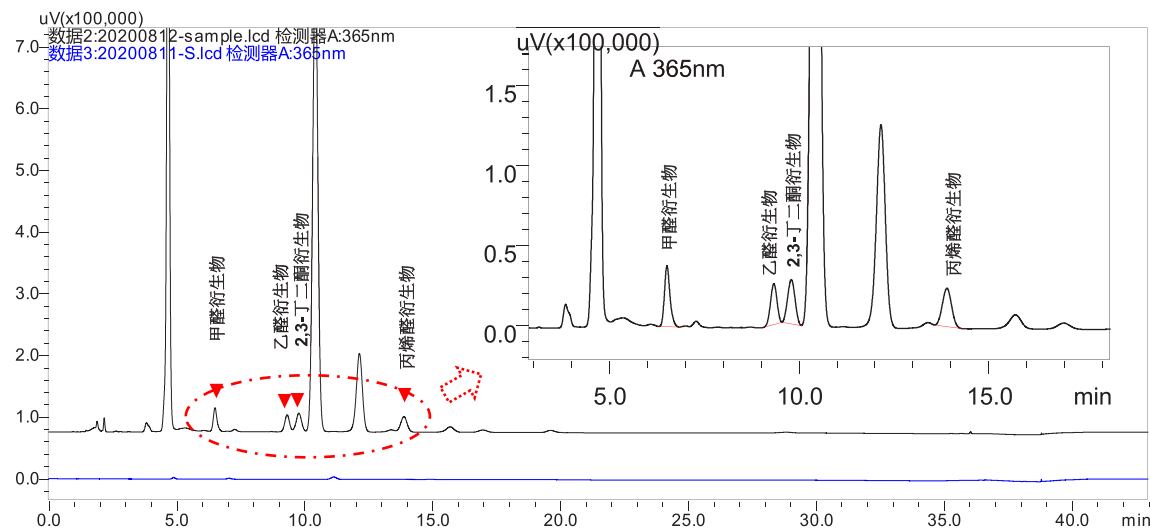


图 1 衍生法空白样品与标准样品 (线性最高浓度点) 对比色谱图

ID#	化合物名	保留时间	处理通道	面积	高度	理论塔板数(USP)	拖尾因子	分离度(USP)
1	甲醛DNP衍生物	6.514	检测器A - Ch1	389134	38132	9969	1.232	—
2	乙醛DNP衍生物	9.335	检测器A - Ch1	302821	25499	13584	0.946	9.704
3	丙烯醛DNP衍生物	13.901	检测器A - Ch1	404189	23973	15073	1.039	3.909
4	2,3-丁二酮DNP衍生物	9.795	检测器A - Ch1	377359	27666	11083	1.014	1.329

图2 检测化合物信息(标准样品)

3.2 线性范围

以浓度(mg/L)为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,线性关系情况如表1。

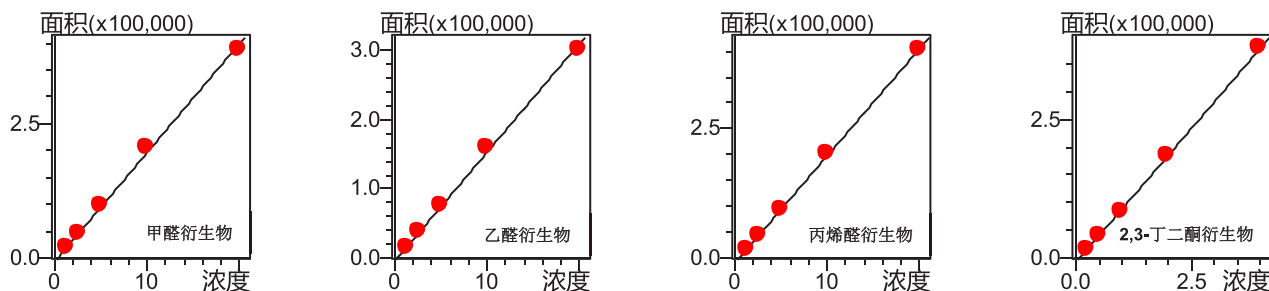


图3 4种化合物线性图

表2 线性关系结果

化合物	线性方程	线性范围(mg/L)	相关系数 r	准确度(%)
甲醛衍生物	$Y = 20310.2X - 7260.12$	1.25-20	0.9992	95.0-104.5
乙醛衍生物	$Y = 15761.4X - 4365.17$	1.25-20	0.9991	92.6-103.9
丙烯醛衍生物	$Y = 20694.1X - 9375.84$	1.25-20	0.9999	97.6-101.6
2,3-丁二酮衍生物	$Y = 96613.6X - 9710.21$	0.25-4	0.9998	96.9-101.3

3.3 方法回收率

表3 回收率、定量限、检出限

化合物	添加量(mg/kg)	回收率%
甲醛	2.0	98.1~101.3
乙醛	2.0	97.9~103.2
丙烯醛	2.0	96.8~102.5
2,3-丁二酮	0.4	97.6~101.9

3.4 定量限及检出限

表4 定量限(LOQ)、检出限(LOD)

化合物	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
甲醛	0.0117	0.0328
乙醛	0.0162	0.0510
丙烯醛	0.0129	0.0433
2,3-丁二酮	0.0181	0.0609

3.5 精密度

取标准曲线溶液（甲醛、乙醛、丙烯醛浓度为 2.5 mg/L，2, 3- 丁二酮浓度为 0.5 mg/L）各取 5 μ L 连续进样 6 次，考察仪器精密度，结果如表 5，各组分的保留时间 RSD% $<$ 0.2%，峰面积 RSD% $<$ 2.0%，仪器精密度良好。

表 5 精密度结果

化合物	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
甲醛	0.13	0.71
乙醛	0.15	1.01
丙烯醛	0.12	0.92
2,3- 丁二酮	0.17	0.98

3.5 实际样品测定

取采购的电子烟液体进行处理后测定（见图 4）检测结果见表 6。

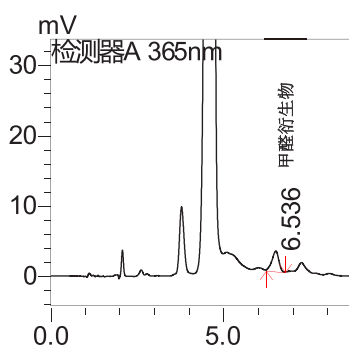


图 4 电子烟液样品色谱图

表 6 样品测定结果

化合物	样品 (mg/kg)
甲醛	2.73
乙醛	N.D
丙烯醛	N.D
2,3- 丁二酮	N.D

“N.D”表示未检出

■ 结论

本文建立了同时监测电子烟烟液中甲醛、乙醛、丙烯醛、2, 3- 丁二酮含量的高效液相色谱法，该方法特异性强、回收率好、灵敏、准确；适用于电子烟烟液中 4 种污染物的监测，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

