



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106198806 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610563560.7

(22)申请日 2016.07.18

(71)申请人 中国烟草总公司郑州烟草研究院
地址 450001 河南省郑州市高新区枫杨街2号

(72)发明人 潘立宁 赵乐 樊美娟 刘克建
陈黎 余晶晶 刘绍锋 王冰
贾云祯 刘惠民 孟庆华

(74)专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司
41110
代理人 姜振东

(51)Int.Cl.
G01N 30/02(2006.01)

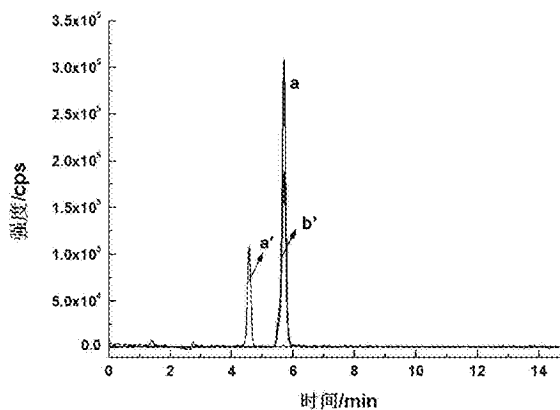
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种电子烟烟液中乙醛的测定方法

(57)摘要

本发明涉及一种电子烟烟液中乙醛的快速分析测定方法,包括以下步骤:首先在电子烟烟液样品中加入分散剂,再加入DNPH衍生化试剂及酸性溶液,进行衍生化反应,然后加入碱性试剂及内标物,最后采用LC-MS/MS分析测定电子烟烟液中乙醛含量。该方法灵敏度高,抗干扰性强,重复性好,且前处理过程简单、快速、适合大批量电子烟烟液样品的检测。



1. 一种电子烟烟液中乙醛的测定方法,其特征在于:包括如下样品前处理:准确称取电子烟烟液样品,加入分散剂,加入DNPH衍生化试剂及酸性溶液,室温放置一定时间进行衍生化反应,反应结束后,加入碱性试剂以及内标物,定容后过有机相滤膜,采用LC-MS/MS检测电子烟烟液样品中乙醛含量,具体步骤如下:

(1)样品前处理:准确称取电子烟烟液样品于10 mL容量瓶中,加入样品重量3~15倍分散剂,然后加入每克样品2~15 mL DNPH衍生化试剂,加入50~500 μL HClO_4 水溶液,摇匀,室温放置30~150 min进行衍生化反应,反应结束后先加入50~500 μL 吡啶,然后加入100 μL 内标工作液,乙腈定容后过有机相滤膜,进LC-MS/MS分析;

(2)标准溶液配制:

标准储备液:称取10 mg乙醛 2,4-二硝基苯腙标准品至100 mL容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度;

内标储备液:称取10 mg的内标物至10 mL棕色容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度;

内标工作液:移取内标储备液2 mL至100 mL容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度;

标准工作溶液:分别移取标准储备液2 μL 、5 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 、200 μL 和500 μL 至8个10 mL棕色容量瓶中,每个容量瓶中移入100 μL 内标工作液,用乙腈稀释定容至刻度;

(3)LC-MS/MS分析:

a、高效液相色谱条件:

色谱柱:反相C18液相色谱柱;柱温:20~30 $^{\circ}\text{C}$;进样量:1~10 μL ;流动相A:水;流动相B:乙腈;洗脱方式:等度洗脱;流速:0.1~0.5 mL/min;分析时间:15 min;

b、质谱条件:

离子源:电喷雾电离源(ESI);扫描方式:负离子扫描;检测方式:多反应监测模式(MRM);电喷雾电压:-3000~-5000 V;离子源温度:300~500 $^{\circ}\text{C}$;

(4)测定结果和计算

首先将标准工作溶液在上述LC-MS/MS条件下进行检测,将目标物和内标定量离子对峰面积比值与乙醛浓度进行回归分析,得到乙醛标准工作曲线及回归方程;

其次将样品溶液在上述相同条件下进行检测,得到待测物和内标定量离子对峰面积比值,将其代入回归方程中,得到样品溶液中乙醛浓度,并计算得出样品中乙醛含量。

2. 根据权利要求1所述一种电子烟烟液中乙醛的测定方法,其特征在于:加入的分散剂为去离子水。

3. 根据权利要求1所述一种电子烟烟液中乙醛的测定方法,其特征在于:DNPH衍生化试剂与酸性溶液单独配制;配制DNPH衍生化试剂采用的溶剂为乙腈;配制酸性溶液采用的酸为 HClO_4 ,稀释剂为去离子水。

4. 根据权利要求1所述一种电子烟烟液中乙醛的测定方法,其特征在于:所述内标物为 d_3 -甲醛 2,4-二硝基苯腙或 d_3 -乙醛 2,4-二硝基苯腙。

5. 根据权利要求1所述一种电子烟烟液中乙醛的测定方法,其特征在于:步骤(3)中质谱条件中的目标物监测离子对见下表:

| | | 定量离子 | 定性离子 |
|-----|------------------------|-------------|-------------|
| 化合物 | 乙醛-2,4-二硝基苯胺 | 223.0/163.0 | 223.0/181.0 |
| 内标物 | <i>o</i> -甲醛-2,4-二硝基苯胺 | 212.0/166.0 | 212.0/154.0 |
| | <i>o</i> -乙醛-2,4-二硝基苯胺 | 226.0/166.0 | 226.0/184.0 |

一种电子烟烟液中乙醛的测定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电子烟烟液中乙醛的快速分析测定方法,属于痕量分析技术领域。

背景技术

[0002] 乙醛,常温下为无色易流动液体,有刺激性气味,易燃易爆挥发。乙醛属微毒类,LD₅₀ 1930 mg/kg(大鼠经口);急性低浓度引起眼、鼻及上呼吸道刺激症状及支气管炎;高浓度吸入有麻醉作用,可致死;慢性中毒类似酒精中毒,表现有体重减轻、贫血、谵妄、视听幻觉、智力丧失和精神障碍。大量实验结果表明乙醛有致突变性。目前研究结果表明乙醛对实验动物有致癌性,但对人致癌的证据仍不充分,因此,国际癌症研究机构将乙醛列为一种潜在的致癌性物质(Group 2B)。

[0003] 近年来,随着全球控烟力度不断加大,在一些发达国家传统卷烟的销量出现了一定的下降趋势,而电子烟在全球销量呈快速增长之势。电子烟,又称电雾化卷烟,是一种通过电子加热手段向呼吸系统传送尼古丁的电子装置。电子烟烟液是指用于电子烟产生气溶胶、供消费者抽吸使用的液体或凝胶,大多数是由丙二醇、甘油、烟碱和改善口味的各种香精等组成的混合物。目前,卷烟烟气以及烟用材料中乙醛的测定方法文献报道较多,主要有气相色谱法、液相色谱法以及液相色谱串联质谱法等。电子烟作为一种新型烟草制品,掌握电子烟烟液中乙醛的含量水平,有助于提高对电子烟产品安全质量监控。因此,建立一种能准确快速测定电子烟烟液中乙醛的测定方法,具有十分重要的意义。

[0004] 陈刚等【高效液相色谱法测定电子烟烟液中8种挥发性羰基化合物[J],安徽农业科学,2014, 42(31):11072】采用乙腈配制的DNPH溶液与电子烟烟液中羰基化合物发生反应,接着用吡啶/乙腈(V:V=1:50)萃取溶液定容,然后采用HPLC可以检测电子烟烟液中包括乙醛在内的8种挥发性羰基化合物。由于电子烟烟液基质主要由甘油、丙二醇组成,且基质中二者比例相差甚大,而甘油与乙腈二者是不混溶的,导致采用该方法处理样品时,部分样品出现分层现象,影响测定结果,限制了该方法的应用。【一种电子烟烟液中8种羰基化合物的测定方法】(公开号CN105021744A)使用盐酸水溶液配制的DNPH溶液与电子烟烟液中羰基化合物发生反应,并采用液相色谱测定8种羰基化合物。该方法反应体系均一,避免了分层现象的发生。由两篇文献检测结果可知,电子烟烟液中乙醛含量为 $\mu\text{g/g}$ 级,含量较低。并且,由于电子烟烟液品牌规格种类繁多,不同口味电子烟烟液添加物差异较大,导致电子烟烟液基质比较复杂,且不同电子烟烟液样品基质差异很大。对于复杂基质中低浓度样品进行定量分析,液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)具有明显的优势:LC-MS/MS采用多反应监测模式(MRM),选择性好、灵敏度高,可有效消除杂质干扰,即使色谱未能将物质完全分离,也可以进行鉴定,因此LC-MS/MS常被用于复杂基质样品中痕量物质的定性定量检测。

发明内容

[0005] 本发明的目的正是基于上述现有技术状况建立了采用LC-MS/MS测定电子烟烟液

中乙醛的方法,该方法前处理简单,能快速、准确测定电子烟烟液中乙醛含量,且适用于各种比例甘油/丙二醇电子烟烟液基质样品。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

一种电子烟烟液中乙醛的测定方法,包括如下样品前处理:准确称取电子烟烟液样品,加入分散剂去离子水,加入DNPH衍生化试剂及酸性溶液,室温放置一定时间进行衍生化反应,反应结束后,加入碱性试剂以及内标物,定容后过有机相滤膜,采用LC-MS/MS检测电子烟烟液样品中乙醛含量,具体步骤如下:

(1)样品前处理:准确称取电子烟烟液样品于10 mL容量瓶中,加入样品重量3~15倍水,然后加入每克样品2~15 mL DNPH衍生化试剂,加入50~500 μL HClO_4 水溶液,摇匀,室温放置30~150 min进行衍生化反应,反应结束后先加入50~500 μL 吡啶,然后加入100 μL 内标工作液,乙腈定容后过有机相滤膜,进LC-MS/MS分析;

(2)标准溶液配制:

标准储备液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取10 mg乙醛 2,4-二硝基苯腈标准品至100 mL容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度。避光贮存于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,有效期6个月。

[0007] 内标储备液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取10 mg的内标物至10 mL棕色容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度。避光贮存于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,有效期6个月。

[0008] 内标工作液(20 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取内标储备液2 mL至100 mL容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度。避光贮存于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,有效期6个月。

[0009] 标准工作溶液:分别移取标准储备液2 μL 、5 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 、200 μL 和500 μL 至8个10 mL棕色容量瓶中,每个容量瓶中移入100 μL 内标工作液,用乙腈稀释定容至刻度。

[0010] (3)LC-MS/MS分析:

a、高效液相色谱条件:

色谱柱:反相C18液相色谱柱;柱温:20~30 $^\circ\text{C}$;进样量:1~10 μL ;流动相A:水;流动相B:乙腈;洗脱方式:等度洗脱;流速:0.1~0.5 mL/min;分析时间:15 min;

b、质谱条件:

离子源:电喷雾电离源(ESI);扫描方式:负离子扫描;检测方式:多反应监测模式(MRM);电喷雾电压: $-3000\sim-5000\text{ V}$;离子源温度:300~500 $^\circ\text{C}$ 。目标物监测离子对见下表:

| | | 定量离子 | 定性离子 |
|-----|---------------------|-------------|-------------|
| 化合物 | 乙醛-2,4-二硝基苯腈 | 223.0/163.0 | 333.0/181.0 |
| 内标物 | d_3 -甲醛-2,4-二硝基苯腈 | 212.0/166.0 | 212.0/154.0 |
| | d_3 -乙醛-2,4-二硝基苯腈 | 226.0/166.0 | 226.0/184.0 |

(4)测定结果和计算

首先将标准工作溶液在上述LC-MS/MS条件下进行检测,将目标物和内标定量离子对峰面积比值与乙醛浓度进行回归分析,得到乙醛标准工作曲线及回归方程;

其次将样品溶液在上述相同条件下进行检测,得到待测物和内标定量离子对峰面积比值,将其代入回归方程中,得到样品溶液中乙醛浓度,并计算得出样品中乙醛含量。

[0011] 在本发明中,DNPH衍生化试剂与酸性溶液单独配制;配制DNPH衍生化试剂采用的溶剂为乙腈;配制酸性溶液采用的酸为HClO₄,稀释剂为去离子水。

[0012] 所述内标物为d₃-乙醛-2,4-二硝基苯腙或d₃-乙醛-2,4-二硝基苯腙。

[0013]

本发明的优点在于:

本发明的测定电子烟烟液中乙醛的方法,在电子烟烟液样品中加入分散剂去离子水,目的是使反应体系均一,不会出现分层现象,该方法适用于各种比例甘油/丙二醇电子烟烟液基质样品;DNPH衍生化试剂及酸性溶液,二者单独配制,可有效防止DNPH衍生化试剂在酸性条件下与空气中醛酮类物质发生反应;配制DNPH衍生化试剂采用乙腈,由于DNPH在乙腈中溶解性良好,且相较于醇类溶剂,乙腈不会引入醛酮类杂质;本方法采用的酸性溶液为HClO₄水溶液,相对于HCl等其它酸,HClO₄反应效率更高,且采用去离子水稀释后,可防止局部乙腈遇强酸水解;本方法在衍生化反应结束后加入碱性试剂吡啶,由于吡啶在乙腈/水体系中有良好的溶解性,且可防止反应产物发生聚合,保持反应产物稳定性,测定结果更加准确;此外,该方法采用LC-MS/MS对电子烟烟液中乙醛进行测定,方法灵敏度高,抗干扰性强,重复性好,且前处理过程简单、快速,适合大批量电子烟烟液样品的检测。

附图说明

[0014] 图1 为本发明方法的标准工作溶液MRM图(分别加两种内标的合成图),

图中:a. 乙醛腙 a'. d₃-甲醛腙 b'. d₃-乙醛腙。

具体实施方案

[0015] 本发明以下结合具体实例做进一步说明,但并不限制本发明。

[0016] 实例1

乙醛-2,4-二硝基苯腙标准溶液进LC-MS/MS分析。将目标物和内标定量离子对峰面积比值与乙醛浓度进行回归分析,得到乙醛标准工作曲线及回归方程,以3倍信噪比(S/N = 3)计算检测限(LOD),具体检测结果见表2:

表2 乙醛标准工作溶液的检测结果

| 化合物 | 线性方程 | 相关系数 | 检测限/(ng/g) | 定量限/(ng/g) |
|-----|----------------------|--------|------------|------------|
| 乙醛 | $y = 0.039x + 0.052$ | 0.9993 | 13 | 42 |

实例2

在低、中、高3个浓度水平进行加标回收率实验,每个加标水平重复5次,根据测定量和加标量计算各添加水平的回收率及精密度,具体结果见下表:

表3 方法回收率及重复性

| 化合物 | 原含量(μg) | 加标量(μg) | 测定量(μg) | 回收率(%) | 平均RSD(%) |
|-----|---------|---------|---------|--------|----------|
| 乙醛 | 1.16 | 0.39 | 1.53 | 95.2 | 3.5 |
| | | 0.98 | 2.13 | 98.8 | |
| | | 1.96 | 3.12 | 100.2 | |

实例3

称取某电子烟烟液样品0.2 g,分别加入0.6~3.0 mL去离子水、0.4~3.0 mL DNPH衍生化试剂以及50~500 μL HClO_4 水溶液,摇匀,室温放置30~150 min进行衍生化反应,反应结束后加入50~500 μL 吡啶,加入100 μL 内标工作液,并用乙腈定容至10 mL,摇匀,过0.22 μm 有机相滤膜,进LC-MS/MS分析。

[0017] 将目标物和内标定量离子对峰面积比值代入回归方程,计算得出样品中乙醛含量为4.06 $\mu\text{g/g}$ 。

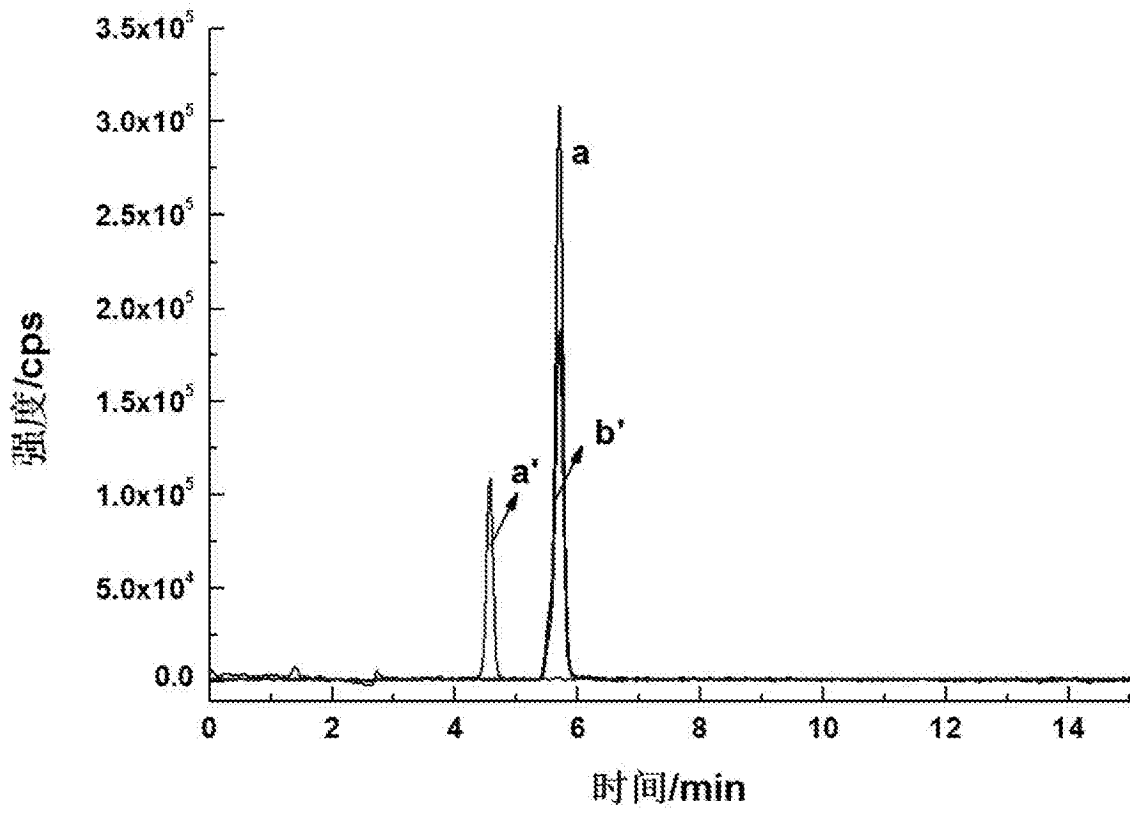


图1