

烟草和烟气化学

气相色谱法同时测定电子烟烟液中的烟碱、 1,2- 丙二醇和丙三醇

蔡君兰, 陈黎, 彭斌, 余晶晶, 崔华鹏, 王冰, 张晓兵, 刘惠民, 刘绍锋

中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州高新技术开发区枫杨街2号 450001

摘 要: 建立了同时测定电子烟烟液中的烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的气相色谱方法。采用含有双内标化合物的异丙醇溶液对电子烟烟液振荡萃取 20 min, 然后通过 GC-FID 定量分析萃取液, 并采用该方法测定了 8 个不同牌号的 44 个电子烟烟液样品。结果表明: (1) 该方法快速、简便、准确、灵敏, 烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的日内、日间精密度在 0.4% ~ 1.6% 之间, 加标回收率在 96.4% ~ 102.4% 之间, 检测限分别为 1.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 3.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$; (2) 44 个电子烟烟液中烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的含量分别在 0 ~ 34.5 mg/g、0 ~ 783.0 mg/g 和 184.5 mg/g ~ 917.5 mg/g 之间; (3) 一些样品的烟碱检测量与标注含量较接近, 另一些样品的烟碱检测量与标注含量不一致, 表明一些牌号的烟碱标注量并不准确。

关键词: 电子烟; 烟碱; 1,2- 丙二醇; 丙三醇; 气相色谱法

引用本文: 蔡君兰, 陈黎, 彭斌, 等. 气相色谱法同时测定电子烟烟液中的烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇 [J]. 中国烟草学报, 2016, 22 (5)

电子烟, 属于电子烟碱传送系统的一种。电子烟碱传送系统用于向呼吸系统传送烟碱。该术语涵盖的制品含有源于烟草的物质, 但不一定使用烟草。它们是电池动力装置, 通过传送汽化丙二醇/烟碱混合物, 使人吸入剂量不等的烟碱。电子烟碱传送系统使用不同品牌和名称销售, 最流行名称是电子烟^[1]。电子烟烟液的主要成分是发烟溶剂、烟碱和香味物质。1,2- 丙二醇和甘油通常作为溶剂占电子烟烟液的 90% 左右; 烟碱含量一般在 0 ~ 3% 之间; 香味物质含量极微, 且不同口味电子烟烟液香味成分种类差异巨大^[2]。目前, 由于国内外均没有电子烟方面的相关标准, 导致电子烟产品质量参差不齐, 安全隐患重重, 尤其是电子烟烟液中的烟碱, 实际检出量往往与标注量不相一致, 一些电子烟烟液声称不含烟碱但实际上也含有烟碱。欧盟在 2014 年 5 月通过的最新烟草指令——2014/40/EU《欧洲议会和理事会关于协调各成员国烟草及相关产品生产、展示和销售的法律、法规和行政规定的指令》^[3]明确规定电子烟烟液中烟碱含量不得超过 20 mg/mL。因此, 无论从产品质量考虑, 还是从安全监管角度

考虑, 都应对电子烟建立相关检测方法。

文献报道测定电子烟烟液中烟碱的方法主要有: 液相色谱法^[4-7]、液质联用法^[8]、气相色谱法^[9-11]和气质联用法^[4,6]; 测定电子烟烟液中 1,2- 丙二醇和丙三醇的方法主要是气相色谱法^[9-10,12]。液相色谱法分析电子烟烟液中烟碱含量具有样品处理简单、检测灵敏度高、检测限低、方法回收率高、测定结果精密度好等优点, 但有机溶剂的消耗量较大, 对流动相的 pH 值要求较苛刻, 使用碱性流动相容易影响色谱柱寿命^[7]。液质联用法相对于液相色谱法具有更高的灵敏度和更低的检测限, 对标注 0 含量烟碱的电子烟烟液中痕量烟碱的检测具有优越性, 但仪器价格昂贵, 维护成本高, 不适合大批量样品的检测^[8]。气质联用法较多用于分析电子烟烟液中的烟碱及其痕量的次级生物碱^[4,6]。气相色谱法具有样品处理简单、定量准确灵敏、分析时间短、仪器维护成本低、使用环境友好等优点, 是目前分析电子烟烟液中烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇含量应用最广泛的技术, 但由于电子烟烟液中烟碱与 1,2- 丙二醇、丙三醇含量差异较大, 现有分析方法通常都是将烟碱和 2 种多元醇类溶剂分类

基金项目: 2014 年国家烟草专卖局标准项目“电子烟”(合同号 2014B020)

作者简介: 蔡君兰 (1972—), 硕士, 高级工程师, 主要从事烟草和烟气化学成分分析, Tel: 0371-67672393, Email: caijunlan@sina.com

通讯作者: 刘绍锋 (1979—), 博士, 高级工程师, 主要从事烟草和烟气化学成分分析, Tel: 0371-67672699, Email: sfiu@126.com

收稿日期: 2015-04-23

检测^[10-12], 相对费时耗力, 检测成本较高, 而 Melvin 等^[9]采用 GC-FID 考察了电子烟烟液中烟碱、1,2-丙二醇和丙三醇的含量及雾化效率, 但对分析方法没有进行验证。因此, 本文对电子烟烟液的前处理方法、色谱分析条件进行了比较和优化, 通过分析方法的验证, 建立了采用气相色谱技术同时测定电子烟烟液中烟碱、1,2-丙二醇和丙三醇含量的分析方法, 以期为电子烟烟液中主要化学成分的快速测定提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

仪器: Agilent 6890 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 配有氢火焰检测器; HY-8 调速数振荡器 (常州国华电器有限公司); CP2245 电子天平 (感量: 0.0001 g, 德国 Sartorius 公司); 弹性石英毛细管色谱柱 DB-ALC1 (30 m×0.32 mm, 1.8 μm), DB-WAXETR (30 m×0.32 mm, 1.0 μm), VF-35 (30 m×0.32 mm, 1.0 μm)。

试剂: 烟碱标准品 (纯度>99%, 加拿大 TRC 公司); 2-甲基喹啉标准品 (纯度>99%, 加拿大 TRC 公司); 1,2-丙二醇标准品 (纯度>99.8%, 北京百灵威公司); 丙三醇标准品 (纯度>99.5%, 阿拉丁试剂上海有限公司); 1,3-丁二醇标准品 (纯度>99.5%, 加拿大 TRC 公司); 甲醇、异丙醇 (色谱纯, 美国 DIMA 公司)。

材料: 市售电子烟烟液样品。

1.2 样品前处理

准确称取 100.0 mg 电子烟烟液 (精确至 0.1 mg), 置于 50 mL 三角烧瓶中, 加入 10 mL 含内标的异丙醇溶液 (溶液中内标物 2-甲基喹啉的浓度为 0.2 mg/mL, 1,3-丁二醇的浓度为 1.0 mg/mL), 室温下机械振荡 20 min, 待电子烟烟液稀释混匀后, 取 1 mL 萃取液到 2 mL 色谱瓶中即可进行 GC-FID 分析。

1.3 仪器条件

Agilent 6890 气相色谱仪配备 FID 检测器, 色谱柱为 DB-ALC1 (30m×0.32mm, 1.8μm); 程序升温, 初温 100 °C (保持 1min), 以 15 °C/min 的速率升至 130 °C, 以 40 °C/min 的速率升至 220 °C, 保持 10 min; 进样口温度为 250 °C; FID 检测器温度 275 °C; 载气为氦气, 载气流速 1.5 mL/min, 恒流模式; 空气流速 450 mL/min; 氢气 40 mL/min; 尾吹气氦气 30 mL/min; 进样体积为 1 μL, 分流进样, 分流比 50:1。

1.4 标准工作溶液

以异丙醇为溶剂, 分别称取烟碱标准品 0.25 g、1,2-丙二醇和丙三醇标准品各 1.2 g 于 50 mL 容量瓶中, 配制混合标准储备液; 分别称取 2-甲基喹啉 0.2 g、1,3-丁二醇 1.0 g 于 100 mL 容量瓶中, 配制混合内标储备液; 准确移取不同体积的混合标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 并分别加入 1 mL 混合内标储备液, 配制烟碱、1,2-丙二醇和丙三醇的混和标准系列工作溶液。考虑到烟碱在电子烟烟液中的含量远低于 1,2-丙二醇和丙三醇, 本方法按下列浓度范围制定标准工作曲线。

烟碱: 25 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL、250 μg/mL、500 μg/mL、1000 μg/mL、1500 μg/mL。

1,2-丙二醇和丙三醇: 480 μg/mL、1200 μg/mL、2400 μg/mL、4800 μg/mL、7200 μg/mL、8400 μg/mL、12000 μg/mL。

1.5 定量结果的计算及表述

试样中目标物含量 X 按照下列公式 (1) 计算: 以每克试样中含有目标物的质量数来表示。

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times L}{M} \quad (1)$$

式中:

X —电子烟烟液试样中目标物含量, 单位为毫克/克 (mg/g);

A_1 —稀释液中目标物的浓度, 单位为毫克每毫升 (mg/mL);

A_0 —空白试验中目标物的浓度, 单位为毫克每毫升 (mg/mL);

L —稀释液的体积, 单位为毫升 (mL);

M —电子烟烟液试样质量, 单位为克 (g);

结果以两次平行测定结果的平均值表示, 精确到 0.1 mg/g, 平行测定结果的相对平均偏差应小于 2%。

2 结果与讨论

2.1 内标的选择

考虑到内标物与被分析物质物理化学性质相似性原则, 同时由于电子烟烟液中烟碱与 1,2-丙二醇、丙三醇的含量差异较大, 因此, 本方法采用双内标进行定量测定。文献 [13-17] 表明烟碱的测定可采用正十七烷、2-甲基喹啉等作为内标; 1,2-丙二醇、丙三醇的测定多采用 1,3-丁二醇或 1,4-丁二醇作为内标^[10,12,18-19], 本方法参考文献报道的内标物, 采用 2-甲基喹啉对烟碱进行定量, 采用 1,3-丁二醇对 1,2-丙二醇和丙三醇进行定量测定。

2.2 气相色谱柱的选择

烟草中烟碱的分析通常采用 DB-5、DB-35、DB-WAXETR 和 DB-ALC1 毛细管色谱柱^[12-17,20-27], 1,2- 丙二醇、丙三醇的测定可以采用 DB-35、DB-WAXETR 和 DB-ALC1 毛细管色谱柱^[18-19,27]。由于 1,2- 丙二醇、丙三醇的极性较大, 采用非极性的毛细管色谱柱分析容易出现色谱峰拖尾现象, 故不宜采用 DB-5 色谱柱。采用 GC 法分析 1,2- 丙二醇、丙三醇等多元醇时需要采用厚液膜色谱柱, 因此, 本文考察了 DB-WAXETR (30 m×0.32 mm, 1.0 μm)、VF-35 (30 m×0.32 mm, 1.0 μm) 和 DB-ALC1 (30 m×0.32 mm, 1.8 μm) 3 种色谱柱的分离效果(图 1~ 图 3)。结果表明, 采用 DB-WAXETR 色谱柱能有效分离被测化合物, 但丙三醇在 19 min 出峰, 时间较晚, 峰型有拖尾, 不适合定量分析; 采用 VF-35 色谱柱能有效分离被测化合物, 但烟碱与 2- 甲基喹啉未能完全基线分离; 采用 DB-ALC1 色谱柱能较好分离 5 种化合物, 色谱峰峰型尖锐对称, 没有拖尾, 分析时间较短, 仅需 8 min 可分离完全, 可以满足萃取液中低浓度烟碱的检测灵敏度, 同时对高浓度的 1,2- 丙二醇、丙三醇的进样检测量不过载, 不需要进一步稀释萃取液, 故选择 DB-ALC1 色谱柱来进行样品分析。

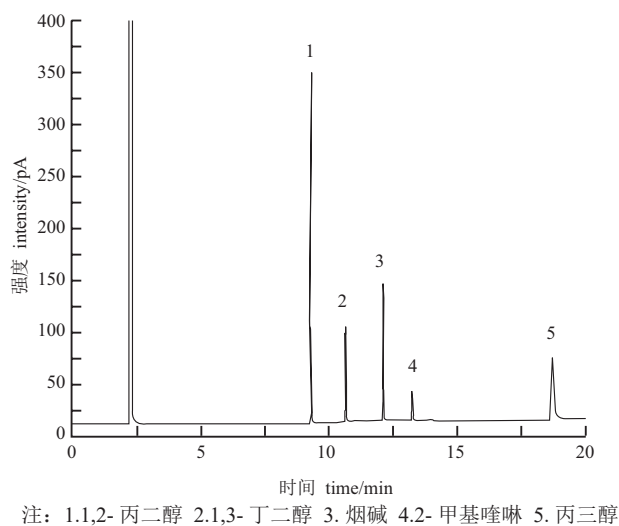


图 1 DB-WAXETR 色谱柱分离标样色谱图

Fig.1 DB-WAXETR column chromatogram for reference standards

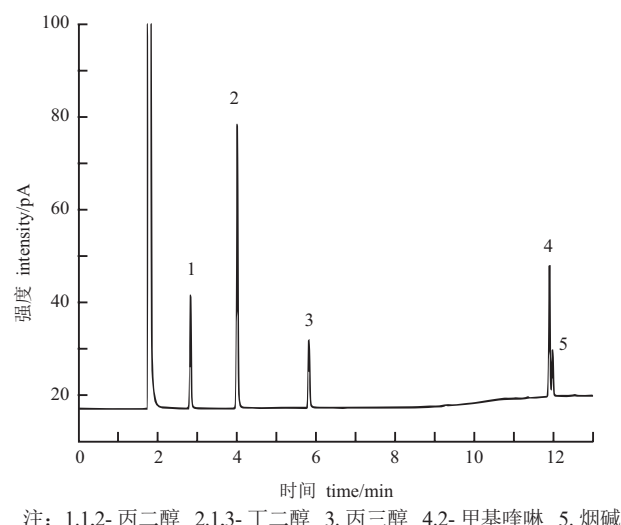


图 2 VF-35 色谱柱分离标样色谱图

Fig.2 VF-35 column chromatogram for reference standards

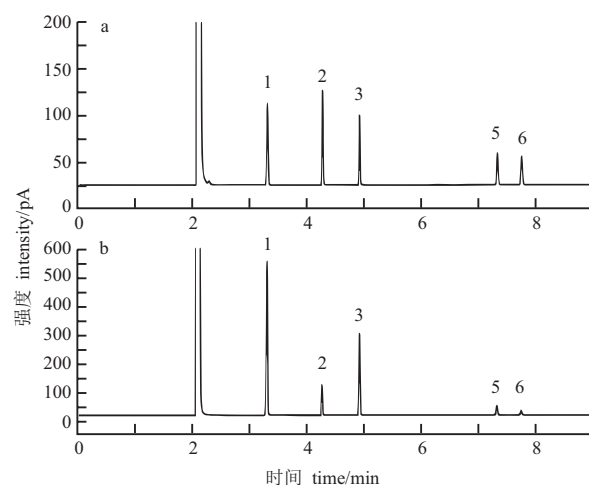


图 3 DB-ALC1 色谱柱分离标样 (a) 和电子烟烟液 (b) 色谱图

Fig.3 DB-ALC1 column chromatogram for reference standards (a) and an e-liquid sample (b)

2.3 色谱峰定性

对照烟碱、1,2- 丙二醇、丙三醇标样的气相色谱图保留时间和电子烟液气相色谱图中目标物的保留时间来确定目标物, 同时可将标样加入到电子烟烟液的萃取中进行色谱分析, 视色谱峰增高来确认目标物。

2.4 萃取溶剂的比较

由于 1,2- 丙二醇、丙三醇的极性较大, 因此本实验选用了极性较大的甲醇、异丙醇作为溶剂进行萃取效率的比较(表 1)。结果表明, 这两种溶剂对目标化合物的萃取效率都比较一致, 无明显差异, 考虑到异丙醇的毒性小于甲醇, 因此, 采用异丙醇溶剂萃取稀释电子烟烟液。

表 1 不同萃取溶剂的比较
Tab.1 Comparison of different extraction solvents

稀释溶剂	振荡时间 /min	烟碱 /(mg/g)	1,2- 丙二醇 /(mg/g)	丙三醇 /(mg/g)
甲醇	5	6.0	575.6	397.6
	10	6.1	579.2	398.5
	15	6.0	580.0	397.7
	20	6.0	580.6	398.1
	25	6.0	577.2	394.5
	30	6.1	581.4	399.8
异丙醇	5	6.1	580.9	397.6
	10	6.1	581.2	397.5
	15	6.1	583.1	400.5
	20	6.2	582.7	402.0
	25	6.2	584.1	401.0
	30	6.2	584.5	399.8

2.5 萃取时间的比较

为确定适宜的萃取振荡时间,在其他条件不变的情况下,考察了 5, 10, 15, 20, 25 和 30 min 萃取时间对目标物萃取量的影响(表 2)。结果显示,萃取时间从 5 min 增加到 30 min,烟碱、1,2- 丙二醇和

丙三醇测定结果的 RSD 在 1% 以内,表明 6 个萃取时间测定结果基本一致,考虑 20 min 时,烟碱测定结果趋于稳定,1,2- 丙二醇和丙三醇基本不变化,因此,确定萃取时间为 20 min。

表 2 不同萃取振荡时间的比较
Tab. 2 Comparison of different extraction time

稀释溶剂	振荡时间 /min	烟碱 /(mg/g)	1,2- 丙二醇 /(mg/g)	丙三醇 /(mg/g)
异丙醇	5	6.1	580.9	397.6
	10	6.1	581.2	397.5
	15	6.1	583.1	400.5
	20	6.2	582.7	402.0
	25	6.2	584.1	401.0
	30	6.2	584.5	399.8
平均值		6.2	582.8	399.7
变异系数 /%		0.9	0.3	0.5

2.6 称样量的确定

分别准确称取 50.0 mg、100.0 mg、150.0 mg、200.0 mg、300.0 mg、400.0 mg 和 500.0 mg 的电子烟烟液置于 50 mL 锥形瓶内，各加入 10 mL 含内标的萃取剂，振荡 20 min 后取稀释液进行 GC-FID 分析。对于称样量为 50.0 mg、100.0 mg、150.0 mg 和 200.0 mg 样品的稀释液，它们的烟碱、1,2- 丙二醇、丙三醇的浓度均在标准曲线的线性范围内，均采用一次进样进行 3 种目标物的同时检测；对于称样量为 300.0 mg、400.0 mg 和 500.0 mg 的样品稀释液，它们的烟碱浓度均在标准曲线的线性范围内，取样进 GC-FID

定量分析烟碱，而 1,2- 丙二醇、丙三醇的浓度已超出标准曲线的线性范围，则需要采用相同内标浓度的萃取剂将样品稀释液按 1:5 稀释后，再次取样进行 GC-FID 测定 1,2- 丙二醇、丙三醇，结果见表 3。结果表明，7 个称样量的测得结果基本一致，RSD 在 0.4% ~ 1.0% 之间，同时也表明单独测定烟碱、1,2- 丙二醇、丙三醇的含量与同时检测这 3 种化合物的测定结果没有差异。本方法在保证烟碱检测灵敏度的前提下，兼顾烟液中高浓度的 1,2- 丙二醇、丙三醇不超过标准工作曲线的线性范围，烟液称样量选为 0.1 g。

表 3 不同称样量的比较
Tab. 3 Comparison of different sample weights

称样量 /mg	烟碱 /(mg/g)	1,2- 丙二醇 /(mg/g)	丙三醇 /(mg/g)
50.0	6.1	581.9	393.4
100.0	6.1	583.4	396.9
150.0	6.1	584.1	400.7
200.0	6.1	582.1	391.2
300.0	6.0	583.4	396.8
400.0	6.1	579.4	394.7
500.0	6.1	586.3	389.3
平均值	6.1	582.9	394.7
变异系数 /%	0.8	0.4	1.0

2.7 标准工作曲线与检测限

将系列标准工作溶液进行 GC 分析，采用内标法制定标准工作曲线。以各目标物的峰面积与内标的峰面积之比与各目标物浓度与内标浓度之比进行线性回归分析，得到各个目标化合物标准工作曲线及相关系数（表 4）。并将最小浓度的标准溶液进样 10 次，

计算测定结果的标准偏差，分别以标准偏差的 3 倍和 10 倍确定检测限和定量限。结果表明，3 种目标物的工作曲线线性良好，相关系数均高于 0.999；烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇检测限分别为 1.3 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、0.9 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、3.1 $\mu\text{g} / \text{mL}$ ，远低于电子烟烟液中目标物的含量，适合定量分析。

表 4 化合物的标准工作曲线
Tab. 4 Calibration curves of target compounds

化合物	线性浓度范围 /(mg/mL)	回归方程	相关系数	检出限 / ($\mu\text{g/mL}$)	定量限 /($\mu\text{g/mL}$)
烟碱	0.025~1.5	$y = 0.8385x - 0.0121$	0.9999	1.3	4.3
1,2- 丙二醇	0.48~12	$y = 0.8732x - 0.0083$	0.9999	0.9	3.0
丙三醇	0.48~12	$y = 0.6766x - 0.0487$	0.9999	3.1	10.4

2.8 精密度与回收率实验

对同一电子烟烟液样品在同一天内进行 5 个平行实验, 计算测定结果的 RSD 为日内精密度; 并在连续 5 天内每天做 1 次实验, 计算 5 天内测定结果的 RSD 为日间精密度 (表 5~表 6)。结果表明, 电子烟烟液中烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的日内、日间测定结果的变异系数在 0.4% ~1.6% 之间。

取已知含量的电子烟烟液样品 3 份, 分别按照低、中、高三种水平加入烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇标准品, 每个添加水平重复测定 2 个样品。加标后的样品分别进行前处理和 GC 分析, 并由萃取液中的原含量、加标量以及加标测定量计算回收率 (表 7)。结果表明, 烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的加标回收率分别在 97.4% ~ 101.6%、96.4% ~ 100.0% 和 100.0% ~ 102.4% 之间。因此, 该方法精密度较好, 回收率较高, 适合电子烟烟液中烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的定量分析。

表 5 分析方法的日内精密度

Tab. 5 Intra-day precision of the analyzing method

日内精密度	烟碱 / (mg/g)	1,2- 丙二醇 / (mg/g)	丙三醇 / (mg/g)
第 1 次	6.0	577.6	403.1
第 2 次	6.1	577.2	405.7
第 3 次	6.1	578.1	407.2
第 4 次	6.1	572.5	404.0
第 5 次	6.1	575.4	406.0
平均值	6.1	576.2	405.2
变异系数 /%	0.6	0.4	0.4

表 6 分析方法的日间精密度

Tab. 6 Inter-day precision of the analyzing method

日间精密度	烟碱 / (mg/g)	1,2- 丙二醇 / (mg/g)	丙三醇 / (mg/g)
第 1 天	6.1	576.2	405.2
第 2 天	5.9	574.0	402.9
第 3 天	6.1	581.1	397.5
第 4 天	6.1	581.7	397.6
第 5 天	6.1	577.7	394.5
平均值	6.1	578.1	399.5
变异系数 /%	1.6	0.6	1.1

表 7 分析方法的加标回收率

Tab. 7 Spiked recoveries of the analyzing method

化合物	萃取液浓度	添加量	检测浓度	回收率 /%
烟碱 / (μg/mL)	61.8	31.3	92.3	97.4
		62.5	125.3	101.6
		93.8	156.5	101.0
丙二醇 / (mg/mL)	5.8	2.8	8.5	96.4
		6.1	11.9	100.0
		9.2	14.9	98.9
丙三醇 / (mg/mL)	4.1	2.0	6.1	100.0
		4.1	8.3	102.4
		6.8	10.9	100.0

2.9 样品分析

应用该方法对 8 个牌号的 44 个电子烟烟液样品进行了测定 (表 8)。结果表明, (1) 所测电子烟烟液样品中烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇的含量分别在 0 ~ 34.5 mg/g、0 ~ 783.0 mg/g 和 184.5 mg/g ~ 917.5 mg/g 之间; (2) 烟碱标注含量与实际检测量不完全一致: 8 个标注不含烟碱的样品中有 1 个样品 36# 检出含有 13.6 mg/g 的烟碱; 36 个标注含有烟碱的样品均检出烟碱, 其中 13 个样品的烟碱相对偏差在 10% 以内, 表明这些样品的烟碱标注量与检测量较接近, 其他 23 个样品的烟碱相对偏差超过 10%, 个别样品烟碱检测量与标注量差异较大, 如 32# 样品烟碱检测量为 5.3 mg/g, 其烟碱标注量为 11 mg, 烟碱相对偏差为 -52.1%; (3) 38 个电子烟烟液中检出 1,2- 丙二醇, 检出率为 86.3%; (4) 所有样品中均检出丙三醇; (5) 1,2- 丙二醇和丙三醇在电子烟烟液中的含量在 845.3 mg/g ~ 981.7 mg/g 之间, 说明 1,2- 丙二醇和丙三醇为电子烟烟液的主要溶剂。

表 8 44 个电子烟烟液样品分析结果
Tab. 8 Analysis of target compounds in 44 e-liquids

编号	烟碱标注含量	烟碱 /(mg/g)	烟碱相对偏差 /%	1,2- 丙二醇 /(mg/g)	丙三醇 /(mg/g)	1,2- 丙二醇 + 丙三醇 /(mg/g)
1#	11 mg	10.5	-4.6	613.3	336.5	949.8
2#	高	18.7	-	663.7	281.4	945.1
3#	高	15.9	-	749.5	184.5	934.0
4#	6 mg	6.9	15.5	486.9	428.9	915.8
5#	高	18.2	-	696.4	260.0	956.4
6#	0 mg	未检出	-	783.0	192.0	975.0
7#	16 mg	9.9	-38.1	221.2	699.7	920.9
8#	8 mg	6.9	-13.9	226.3	681.8	908.1
9#	0 mg	未检出	-	253.9	672.1	926.0
10#	0 mg	未检出	-	218.1	685.4	903.5
11#	16 mg	11.1	-30.4	238.9	663.0	901.9
12#	12 mg	6.6	-45.0	238.0	663.7	901.7
13#	0 mg	未检出	-	207.8	694.8	902.6
14#	0 mg	未检出	-	169.7	710.3	880.0
15#	6 mg	6.1	2.3	578.0	395.0	973.0
16#	11 mg	10.7	-2.9	581.7	389.2	970.9
17#	16 mg	15.8	-1.0	575.5	395.4	970.9
18#	11 mg	11.0	-0.3	682.8	297.3	980.1
19#	11 mg	11.0	-0.3	567.3	389.0	956.3
20#	16 mg	15.2	-5.3	566.9	389.6	956.6
21#	11 mg	10.7	-3.2	577.8	391.6	969.4
22#	11 mg	8.6	-21.9	617.4	297.9	915.4
23#	6 mg	5.4	-10.2	631.0	304.6	935.6
24#	11 mg	9.3	-15.4	627.9	302.9	930.8
25#	6 mg	5.2	-13.7	661.8	247.6	909.5
26#	6 mg	5.6	-7.1	605.2	322.5	927.7
27#	6 mg	5.5	-7.6	625.5	327.1	952.6
28#	6 mg	5.1	-15.7	600.3	303.2	903.5
29#	6 mg	5.6	-7.4	664.8	283.1	947.9
30#	0 mg	未检出	-	660.9	244.5	905.4
31#	11 mg	9.9	-9.6	612.9	324.1	937.0

续表 8

32#	11 mg	5.3	-52.1	606.8	301.6	908.5
33#	6 mg	6.1	2.2	583.7	398.1	981.7
34#	高	17.5	-	758.8	196.3	955.1
35#	低	11.8	-	672.6	290.5	963.1
36#	无	13.6	-	745.4	191.1	936.5
37#	4.5%	34.5	-23.3	0.0	856.6	856.6
38#	3.0%	24.0	-20.0	0.0	857.0	857.0
39#	1.5%	12.2	-18.8	0.0	860.5	860.5
40#	4.5%	32.5	-27.8	0.0	870.4	870.4
41#	3.0%	23.2	-22.5	0.0	851.3	851.3
42#	1.5%	11.7	-21.9	0.0	845.3	845.3
43#	0.0%	未检出	-	0.0	917.5	917.5
44#	3.0%	23.7	-21.1	0.0	865.6	865.6

注：烟碱相对偏差 = (烟碱检测量 - 烟碱标注量) ÷ 烟碱标注量 × 100%。

3 结论

建立了采用异丙醇溶液稀释电子烟烟液，通过气相色谱 - 氢火焰检测器 (GC-FID) 同时分析电子烟烟液中烟碱、1,2- 丙二醇和丙三醇，双内标物定量的方法。该方法前处理简便快速，能够同时测定电子烟烟液中低浓度的烟碱和高浓度的 1,2- 丙二醇和丙三醇，定量结果准确可靠、重现性好，提高了分析测试通量，可节约批量分析时间，适用于大批量电子烟烟液样品主要成分的快速定量检测。

参考文献

- [1] Electronic nicotine delivery systems, including electronic cigarettes[R]. FCTC/COP/5/13. WHO Framework Convention on Tobacco Control, Conference of the Parties to the WHO Framework Convention on Tobacco Control, fifth session, Seoul, Republic of Korea, 12-17 November 2012.
- [2] Schaller K. Electronic cigarettes— An Overview[R]. German Cancer Research Center (Ed.), Heidelberg, 2013.
- [3] Tobacco Products Directive((2014/40/EU) [EB/OL]. [2014-03-19]. http://ec.europa.eu/health/tobacco/products/revision/index_en.htm.
- [4] Westerberger B J. Evaluation of e-cigarettes[EB/OL]. [2009-05-04]. www.fda.gov/downloads/drugs/scienceresearch/ucm173250.pdf.
- [5] Trehy M L, Ye W, Hadwiger M E, et al. Analysis of electronic cigarettes cartridges, refill solutions, and smoke for nicotine and nicotine related impurities[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2011, 34(14):1442-1458.
- [6] Justice Joshua M, Balestrino Amy R, Dockery Christopher R, Potts Gretchen E. GC-MS, UV-VIS, and HPLC analysis of nicotine in e-cigarette filling solutions[C]. 64th Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Raleigh, NC, United States, 2012.
- [7] Etter J F, Zäther E, Svensson S. Analysis of refill liquids for electronic cigarettes[J]. Addiction, 2013, 108(9):1671-1679.
- [8] Kubica P, Kot-Wasik A, Wasik A, et al. "Dilute & Shoot" approach for rapid determination of trace amounts of nicotine in zero-level e-liquids by reversed phase liquid chromatography and hydrophilic interactions liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry-electrospray ionization[J]. Journal of Chromatography A, 1289 (2013):13-18.
- [9] Melvin M S, Gillman G and Humphries K E. Aerosol production and analysis of electronic cigarettes using a linear smoking machine[C]. 67th Tobacco Science Research Conference, 2013.
- [10] Schober W, Szendrei K, Matzen W. Use of electronic cigarettes (e-cigarettes) impairs indoor air quality and increases FeNO levels of e-cigarette consumers[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2014, 217(6): 628-637.
- [11] Goniewicz M L, Gupta R, Lee Y H, et al. Nicotine levels in electronic cigarette refill solutions: A comparative analysis of products from the US, Korea, and Poland[J]. International Journal of Drug Policy, 26 (2015): 583-588.
- [12] 韩书磊, 陈欢, 刘彤, 侯宏卫, 胡清源. 气相色谱法同时测定电子烟烟液中主要化学成分含量 [J]. 安徽农业科

- 学, 2014, 42(24): 8344-8347.
- HAN Shulei, CHEN Huan, LIU Tong, et al. Simultaneous determination of main chemical components in refill liquids for electronic cigarettes by gas chromatography method. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, 42(24): 8344-8347.
- [13] Determination of nicotine in the mainstream smoke of cigarettes by gas chromatographic analysis[EB/OL]. [1991-08]. http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_07.pdf.
- [14] Determination of nicotine in cigarette filters by gas chromatographic analysis [EB/OL]. [2009-04]. http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_09-update2.pdf.
- [15] Determination of nicotine and nicotine-free dry particulate matter in sidestream smoke using a fishtail chimney and a routine analytical/linear smoking machine[EB/OL]. [2011-05]. [http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_54-update\(May11\).pdf](http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_54-update(May11).pdf).
- [16] Determination of nicotine in tobacco and tobacco products by gas chromatographic analysis[EB/OL]. [2005-02]. http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_62.pdf.
- [17] Determination of nicotine in the mainstream smoke of cigars by gas chromatographic analysis[EB/OL]. [2005-11]. http://www.coresta.org/Recommended_Methods/CRM_66.pdf.
- [18] YC/T 242-2008 烟用香精 乙醇、1,2-丙二醇、丙三醇含量测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2008.
- YC/T 242-2008 Tobacco flavouring-determination of ethanol, 1,2-propylene glycol and glycerol-gas chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2008.
- [19] YC/T 243-2008 烟草及烟草制品 1,2-丙二醇、丙三醇的测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2008.
- YC/T 243-2008, Tobacco and tobacco products-determination of 1,2-propylene glycol and glycerol-gas chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2008.
- [20] YC/T 246-2008 烟草及烟草制品 烟碱的测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2008.
- YC/T 246-2008, Tobacco and tobacco products-determination of nicotine-gas chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2008.
- [21] GB/T 23355-2009 卷烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2009.
- GB/T 23355-2009, Cigarettes-determination nicotine in smoke condensates-gas chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2009.
- [22] YC/T 465-2013 雪茄烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2013.
- YC/T 465-2013, Cigars-determination of nicotine in smoke condensates- gas-chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2013.
- [23] YC/T 154-2001 卷烟 滤嘴中烟碱的测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2001.
- YC/T 154-2001, Cigarettes-determination of nicotine in cigarette filters-gas chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2001.
- [24] GB/T 21135-2007 烟草及烟草制品 空气中气相烟碱的测定 气相色谱法 [S]. 中国标准出版社, 2007.
- GB/T 21135-2007, Tobacco and tobacco products-determination of vapour-phase nicotine in air- gas chromatographic method[S]. Standards Press of China, 2007.
- [25] YC/T 185-2004 卷烟 侧流烟气中焦油和烟碱的测定 [S]. 中国标准出版社, 2004.
- YC/T 185-2004, Cigarettes-determination of nicotine and nicotine-free dry particulate matter in sidestream smoke[S]. Standards Press of China, 2004.
- [26] YC/T 383-2010 烟草及烟草制品 烟碱、降烟碱、新烟碱、麦斯明和假木贼碱的测定 气相色谱 - 质谱联用法 [S]. 中国标准出版社, 2011.
- YC/T 383-2010, Tobacco and tobacco products-determination of nicotine, nornicotine, anatabine, myosmine and anabasine-GC-MSD method[S]. Standards Press of China, 2011.
- [27] E-Liquid Preliminary Proficiency Study[R]. CORESTA eCigarette Task Force Technical Report, 2014.

Simultaneous determination of nicotine, 1,2- propylene glycol and glycerol in e-liquids with gas chromatography method

CAI Junlan, CHEN Li, PENG Bin, YU Jingjing, CUI Huapeng, WANG Bing, ZHANG Xiaobing, LIU Huimin, LIU Shaofeng
Zhengzhou Tobacco Research Institute, China National Tobacco Corporation, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Gas chromatography method was used for simultaneous determination of nicotine, 1,2-propylene glycol and glycerol in e-liquids which were extracted by isopropanol solution including two internal standard compounds with shaker for 20min, and subsequently analyzed by gas chromatography- flame ionization detector(GC-FID). 44 e-liquid samples of 8 different brands were determined by the method. Results showed that: (1) The method was quick, easy, accurate and sensitive with intra-day and inter-day precisions of 0.4% to 1.6%. The spiked recoveries ranged from 96.4% to 102.4%, and detection limits of nicotine, 1,2-propylene glycol and glycerol were 1.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 3.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively. (2) Nicotine, 1,2-propylene glycol and glycerol in samples ranged from 0 to 34.5 mg/g, 0 to 783.0 mg/g and 184.5 to 917.5 mg/g, respectively. (3) The detected level of nicotine was close to that of labeled content in some samples while inconsistent with labeled content in others, indicating that some brands failed to accurately describe nicotine contents.

Keywords: e-cigarette; nicotine; 1,2- propylene glycol; glycerol; gas chromatography

Citation: CAI Junlan, CHEN Li, PENG Bin, et al. Simultaneous determination of nicotine, 1,2- propylene glycol and glycerol in e-liquids with gas chromatography method [J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2016, 22(5)