

CTQTC

国家烟草质量监督检验中心实验室方法

Q/CTQTC 122—2021

电子烟雾化物添加剂 酯类化合物及 D-柠檬烯的测定 气相色谱-质谱联用法

Additive in E-atomization Material—Determination of Ester Compounds and
D-limonene—Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method

国家烟草质量监督检验中心

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草。

本文件由国家烟草质量监督检验中心提出。

本文件起草单位：国家烟草质量监督检验中心。

电子烟雾化物添加剂 酯类化合物及 D-柠檬烯的测定

气相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了电子烟雾化物添加剂中32种酯类化合物（乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸异丁酯、丁酸乙酯、乙酸丁酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、 α -当归内酯、丁酸丁酯、乙酸糠酯、乙酸叶醇酯、 γ -戊内酯、丁酸异戊酯、己酸烯丙酯、异戊酸异戊酯、乙酸庚酯、苯甲酸甲酯、 γ -己内酯、乙酸苄酯、 γ -庚内酯、苯乙酸乙酯、壬酸乙酯、乙酸苯乙酯、乙酸薄荷酯、 γ -辛内酯、乙酸香叶酯、肉桂酸甲酯、乙酸茴香酯、肉桂酸乙酯、二氢猕猴桃内酯、二氢茉莉酮酸甲酯和 γ -十二内酯）和D-柠檬烯的气相色谱-质谱联用法测定方法。

本文件适用于电子烟雾化物添加剂32种酯类化合物（乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸异丁酯、丁酸乙酯、乙酸丁酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、 α -当归内酯、丁酸丁酯、乙酸糠酯、乙酸叶醇酯、 γ -戊内酯、丁酸异戊酯、己酸烯丙酯、异戊酸异戊酯、乙酸庚酯、苯甲酸甲酯、 γ -己内酯、乙酸苄酯、 γ -庚内酯、苯乙酸乙酯、壬酸乙酯、乙酸苯乙酯、乙酸薄荷酯、 γ -辛内酯、乙酸香叶酯、肉桂酸甲酯、乙酸茴香酯、肉桂酸乙酯、二氢猕猴桃内酯、二氢茉莉酮酸甲酯和 γ -十二内酯）和D-柠檬烯的测定。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

用含内标的乙醇萃取电子烟雾化物，气相色谱-质谱联用法测定萃取液中的目标化合物含量。

5 试剂与材料

5.1 乙醇，分析纯及以上。

5.2 标准品：乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸异丁酯、丁酸乙酯、乙酸丁酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、 α -当归内酯、丁酸丁酯、乙酸糠酯、乙酸叶醇酯、 γ -戊内酯、丁酸异戊酯、己酸烯丙酯、异戊酸异戊酯、乙酸庚酯、苯甲酸甲酯、 γ -己内酯、乙酸苄酯、 γ -庚内酯、苯乙酸乙酯、壬酸乙酯、乙酸苯乙酯、乙酸薄荷酯、 γ -辛内酯、乙酸香叶酯、肉桂酸甲酯、乙酸茴香酯、肉桂酸乙酯、二氢猕猴桃内酯、二氢茉莉酮酸甲酯和 γ -十二内酯和 D-柠檬烯，纯度不低于 95%。

5.3 内标物：2,2'-联吡啶- d_8 ，纯度不低于 98%。

5.4 标准储备液

将标准品（5.2）溶解于乙醇（5.1），配制成标准储备液，一般为 1 mg/mL。0℃~4℃避光储存，有效期为 3 个月。

5.5 内标储备液

将内标物（5.3）溶解于乙醇（5.1）中，配制成内标储备液，一般为 2 mg/mL。0℃~4℃避光储存，有效期为 3 个月。

5.6 标准工作溶液

准确移取不同体积的标准储备液（5.4）于 10 mL 容量瓶，分别加入 0.1 mL 内标储备液（5.5），用乙醇（5.1）定容，制备至少 6 级标准工作溶液。推荐浓度范围为 0.0005 mg/mL~0.2 mg/mL。现配现用。

5.7 有机相滤膜，0.22 μm。

6 仪器设备

常用实验仪器及下述各项。

- 6.1 分析天平，感量为 0.1 mg。
- 6.2 气相色谱-质谱联用仪。
- 6.3 涡旋振荡器，最大涡旋速度不小于 2000 转/分钟。
- 6.4 超声波发生器。

7 分析步骤

7.1 样品前处理

称取 0.5 样品于 50 mL 离心管中，精确至 0.1 mg，加入 25 mL 乙醇（5.1）和 0.25 mL 内标储备液（5.5）后加盖密封，超声萃取 20 min，静置后取萃取溶液，采用有机相滤膜（5.7）过滤于色谱瓶中待测。

7.2 空白实验

在不加样品的情况下，重复 7.1 实验过程，进行样品空白实验。
每次实验应制备空白样品。

7.3 仪器分析条件

以下分析条件可供参考，采用其他条件应验证其适用性。

7.3.1 气相色谱条件

- 色谱柱：弹性石英毛细管柱，固定相为6%氰丙基苯-甲基聚硅氧烷，60 m（长度）× 0.32 mm（内径）× 1.8 μm（膜厚），或等效柱；
- 程序升温：初温 100℃，保持 0.5 min，以 15 °C/min 的速率升至 140℃，保持 0.5 min，以 10℃/min 的速率升至 250℃，保持 9.0 min。
- 进样口温度：250℃；
- 进样量：1 μL，分流比 10:1；
- 载气：氦气（纯度不低于 99.999%），恒流模式，流速：1.5 mL/min。

7.3.2 质谱条件

- 溶剂延迟：4.0 min；
- 电离方式：电子轰击源（EI）；
- 电离能量：70 eV；
- 传输线温度：250℃；
- 离子源温度：250℃；
- 扫描方式：选择离子监测方式（SIM），目标化合物及内标物的保留时间、定量离子及定性离子如表 1 所示。

表 1 目标化合物及内标物的保留时间、定量离子及定性离子

序号	化合物名称	保留时间 min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	乙酸乙酯	4.52	43	61
2	丙酸乙酯	5.28	57	29
3	乙酸异丁酯	5.96	43	56
4	丁酸乙酯	6.24	71	43
5	乙酸丁酯	6.42	43	56

序号	化合物名称	保留时间 min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
6	异戊酸乙酯	6.90	88	57
7	乙酸异戊酯	7.24	43	70
8	α -当归内酯	7.92	55	98
9	丁酸丁酯	8.90	71	89
10	乙酸糠酯	9.13	81	98
11	乙酸叶醇酯	9.14	43	67
12	D-柠檬烯	9.55	68	93
13	γ -戊内酯	9.74	55	85
14	丁酸异戊酯	9.82	71	43
15	己酸烯丙酯	10.19	43	99
16	异戊酸异戊酯	10.58	70	85
17	乙酸庚酯	10.66	43	56
18	苯甲酸甲酯	11.09	105	77
19	γ -己内酯	11.31	85	57
20	乙酸苄酯	12.02	108	91
21	γ -庚内酯	12.83	85	56
22	苯乙酸乙酯	13.21	91	164
23	壬酸乙酯	13.34	88	101
24	乙酸苯乙酯	13.44	104	43
25	乙酸薄荷酯	13.73	95	43
26	γ -辛内酯	14.36	85	57
27	乙酸香叶酯	14.68	69	41
28	肉桂酸甲酯	15.51	131	103
29	乙酸茴香酯	15.85	121	180
30	肉桂酸乙酯	16.66	131	103
31	二氢猕猴桃内酯	20.22	111	137
32	二氢茉莉酮酸甲酯	20.41	85	153
33	γ -十二内酯	21.93	85	55
34	2,2-联吡啶-d ₈ (内标)	16.72	164	134

7.4 标准工作曲线制作

按照仪器分析条件（7.3）测定标准工作溶液（5.6）。以目标化合物和内标物的峰面积比值与含量建立标准工作曲线。

每进行20次样品测定后，应加入一个中等浓度的标准工作溶液，如果测得的值与原值相差超过10%，则应重新制作标准工作曲线。

7.5 样品测定

按照仪器测试条件（7.3）测定样品溶液（7.1）和空白溶液（7.2）。

若待测样品溶液的浓度超出标准工作曲线范围，则对样品溶液进行适当稀释后进行测定。

每个样品平行测定两次。

8 结果的计算与表述

雾化物中目标化合物含量按式（1）计算：

$$X_i = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X_i ——雾化物中目标化合物的含量，单位为毫克每克（mg/g）；
- C_i ——样品溶液中目标化合物的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
- C_0 ——空白溶液中目标化合物的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
- V ——样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- m ——雾化物质量，单位为克（g）。

以两次平行测定结果的算术平均值为最终测定结果，精确至0.01 mg/g。

当测定结果小于1.00 mg/g时，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.10 mg/g；当测定结果为1.00～10.00 mg/g时，两次平行测定结果的相对偏差不大于10%；当测定结果大于10.00 mg/g时，两次平行测定结果的相对偏差不大于5%。

9 回收率、检出限和定量限

本文件回收率、检出限和定量限见表2。

表 2 回收率、检出限和定量限

化合物	回收率 %	检出限 mg/g	定量限 mg/g
α-当归内酯	91.6～106.0	0.0004	0.0012
γ-戊内酯	84.3～110.8	0.0008	0.0027
γ-己内酯	94.5～114.8	0.0002	0.0006
γ-庚内酯	95.1～111.8	0.0005	0.0018
γ-辛内酯	89.0～110.8	0.0001	0.0004
γ-十二内酯	97.2～112.6	0.0012	0.0041
二氢猕猴桃内酯	96.2～109.9	0.0014	0.0046
乙酸乙酯	91.7～114.8	0.0056	0.0250
乙酸丁酯	88.4～115.4	0.0013	0.0042
乙酸异丁酯	94.8～115.6	0.0012	0.0041
乙酸异戊酯	96.3～113.2	0.0024	0.0079
乙酸庚酯	87.4～118.1	0.0035	0.0120
乙酸茴香酯	84.3～111.3	0.0006	0.0021
乙酸苈酯	90.8～110.2	0.0003	0.0008
乙酸糠酯	91.6～112.0	0.0005	0.0017
乙酸香叶酯	88.3～115.9	0.0006	0.0019
乙酸叶醇酯	96.5～112.3	0.0011	0.0035
乙酸薄荷酯	92.3～109.5	0.0005	0.0017
乙酸苯乙酯	88.9～111.1	0.0002	0.0008
丙酸乙酯	90.6～110.8	0.0002	0.0007
丁酸丁酯	97.8～109.2	0.0002	0.0006
丁酸乙酯	88.4～110.8	0.0024	0.0081
丁酸异戊酯	94.2～106.3	0.0003	0.0008

化合物	回收率 %	检出限 mg/g	定量限 mg/g
异戊酸乙酯	89.4~118.1	0.0003	0.0008
异戊酸异戊酯	93.7~118.1	0.0002	0.0008
己酸烯丙酯	91.6~112.2	0.0003	0.0010
壬酸乙酯	87.9~108.2	0.0004	0.0013
苯甲酸甲酯	90.1~106.8	0.0003	0.0012
苯乙酸乙酯	92.6~112.7	0.0007	0.0024
二氢茉莉酮酸甲酯	90.5~116.8	0.0009	0.0031
肉桂酸甲酯	89.8~110.8	0.0004	0.0013
肉桂酸乙酯	90.8~111.4	0.0006	0.0020
D-柠檬烯	94.9~114.8	0.0003	0.0010

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- 识别被测样品需要的所有信息；
- 依据本试验方法；
- 试验结果；
- 试验日期；
- 试验人员。

附 录 A

(资料性)

目标化合物中文英文名称对照索引

目标化合物中文英文名称对照索引见附表 A.1。

附表 A.1 目标化合物中文英文名称对照索引

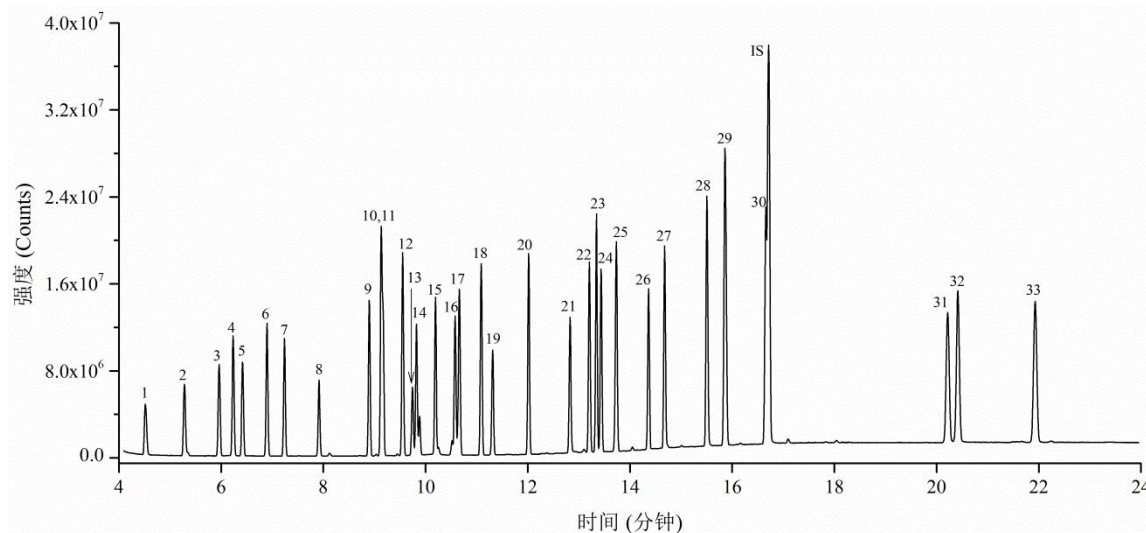
中文名	英文名	CAS 编号
α -当归内酯	α -ANGELICA LACTONE	591-12-8
γ -戊内酯	γ -VALEROLACTONE	108-29-2
γ -己内酯	γ -HEXALACTONE	695-06-7
γ -庚内酯	γ -HEPTALACTONE	105-21-5
γ -辛内酯	γ -OCTALACTONE	104-50-7
γ -十二内酯	γ -DODECALACTONE	2305/5/7
二氢猕猴桃内酯	DIHYDROACTINIDIOLIDE	17092-92-1
乙酸乙酯	ETHYL ACETATE	141-78-6
乙酸丁酯	BUTYL ACETATE	123-86-4
乙酸异丁酯	ISOBUTYL ACETATE	110-19-0
乙酸异戊酯	ISOAMYL ACETATE	123-92-2
乙酸庚酯	HEPTYL ACETATE	112-06-1
乙酸茴香酯	ANISYL ACETATE	104-21-2
乙酸苄酯	BENZYL ACETATE	140-11-4
乙酸糠酯	FURFURYL ACETATE	623-17-6
乙酸香叶酯	GERANYL ACETATE	105-87-3
乙酸叶醇酯	cis-3-HEXEN-1-YL ACETATE	3681-71-8
乙酸薄荷酯	MENTHYL ACETATE	16409-45-3
乙酸苯乙酯	PHENETHYL ACETATE	103-45-7
丙酸乙酯	ETHYL PROPIONATE	105-37-3
丁酸丁酯	BUTYL BUTYRATE	109-21-7
丁酸乙酯	ETHYL BUTYRATE	105-54-4
丁酸异戊酯	ISOAMYL BUTYRATE	106-27-4
异戊酸乙酯	ETHYL ISOVALERATE	108-64-5
异戊酸异戊酯	ISOAMYL ISOVALERATE	659-70-1
己酸烯丙酯	ALLYLHEXANOATE	123-68-2
壬酸乙酯	ETHYL NONANOATE	123-29-5
苯甲酸甲酯	METHYL BENZOATE	93-58-3
苯乙酸乙酯	ETHYL PHENYLACETATE	101-97-3
二氢茉莉酮酸甲酯	METHYL DIHYDROJASMONATE	24851-98-7
肉桂酸甲酯	METHYL CINNAMATE	103-26-4
肉桂酸乙酯	ETHYL CINNAMATE	103-36-6
D-柠檬烯	D-LIMONENE	5989-27-5

附录 B

(资料性)

标准工作溶液色谱图示例

标准工作溶液色谱图示例见附图 B.1。



附图 B.1 标准工作溶液色谱图示例

1—乙酸乙酯；2—丙酸乙酯；3—乙酸异丁酯；4—丁酸乙酯；5—乙酸丁酯；6—异戊酸乙酯；7—乙酸异戊酯；8— α -当归内酯；9—丁酸丁酯；10—乙酸糠酯；11—乙酸叶醇酯；12—D-柠檬烯；13— γ -戊内酯；14—丁酸异戊酯；15—己酸烯丙酯；16—异戊酸异戊酯；17—乙酸庚酯；18—苯甲酸甲酯；19— γ -己内酯；20—乙酸苄酯；21— γ -庚内酯；22—苯乙酸乙酯；23—壬酸乙酯；24—乙酸苯乙酯；25—乙酸薄荷酯；26— γ -辛内酯；27—乙酸香叶酯；28—肉桂酸甲酯；29—乙酸茴香酯；30—肉桂酸乙酯；31—二氢猕猴桃内酯；32—二氢茉莉酮酸甲酯；33— γ -十二内酯；IS—2,2-联吡啶- d_8 。