

CTQTC

国家烟草质量监督检验中心实验室方法

Q/CTQTC 128—2021

电子烟雾化物添加剂 非挥发性有机酸的测定 液相色谱-串联质谱法

Additive in E-atomization Material—Determination of Non-volatile Organic
Acids—Liquid Chromatography-Tandem 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《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》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 非挥发性有机酸的测定

液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了电子烟雾化物中D,L-酒石酸、乳酸、柠檬酸、苯甲酸、乙酰丙酸和苹果酸的液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于电子烟雾化物中D,L-酒石酸、乳酸、柠檬酸、苯甲酸、乙酰丙酸和苹果酸的测定。

2 规范性引用文件

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

用含内标的10%甲醇水溶液萃取电子烟雾化物，液相色谱-串联质谱法测定萃取液中的目标化合物含量。

4 试剂与材料

4.1 水，应为蒸馏水或至少应达到 GB/T 6682 三级水的水平。

4.2 甲醇，色谱纯。

4.3 甲酸铵，色谱纯。

4.4 甲酸，色谱纯。

4.5 标准品：参见附录 A，纯度不低于 90%。

4.6 内标物：苯甲酸-d₅、丁二酸-d₆，纯度不低于 99%。

4.7 10%甲醇水溶液

移取甲醇（4.2）100 mL 于 1 L 容量瓶，用水（4.1）稀释定容至刻度。

4.8 甲酸铵水溶液

将甲酸铵（4.3）溶解于水（4.1），配制成浓度为 5 mmol/L 的甲酸铵水溶液。用甲酸（4.4）调节 pH 至 2.5。

4.9 0.1%甲酸甲醇溶液

移取甲酸（4.4）1 mL 于 1 L 容量瓶，用甲醇（4.2）稀释定容至刻度。

4.10 标准溶液

4.10.1 单一标准储备液

将标准品（4.5）溶解于甲醇（4.2），配制成单一标准储备液，一般为 10 mg/mL。-18℃及以下储存，有效期为 6 个月。

4.10.2 混合标准储备液

准确移取各单一标准储备液（4.10.1），用 10%甲醇水溶液（4.7）配制成混合标准储备液，一般为 0.1 mg/mL。0℃~4℃储存，有效期为 3 个月。

4.10.3 内标储备液

将内标物（4.6）溶解于甲醇（4.2），配制成内标储备液，一般为 1 mg/mL。-18℃及以下储存，有效期为 6 个月。

4.10.4 内标溶液

准确移取内标储备液（4.10.3），用 10%甲醇水溶液（4.7）配制成内标溶液，一般为 0.005 mg/mL。0℃~4℃储存，有效期为 3 个月。

4.10.5 标准工作溶液

移取不同体积的混合标准储备液（4.10.2）于 10 mL 容量瓶，分别加入 0.05 mL 内标储备液（4.10.3），

用 10%甲醇水溶液(4.7)定容至刻度,制备至少 6 个标准工作溶液。质量浓度范围宜为 0.0005~0.05 mg/mL。现配现用。

4.11 有机相滤膜, 0.22 μm 。

5 仪器设备

5.1 分析天平, 感量为 0.1 mg。

5.2 液相色谱-串联质谱仪, 配备电喷雾离子源 (ESI)。

5.3 涡旋振荡器, 最大涡旋速度不小于 2000 r/min。

5.4 pH 计, 测量精度 ± 0.1 pH 单位。

6 分析步骤

6.1 样品前处理

称取 0.1 g 样品于 50 mL 离心管中, 精确至 0.1 mg, 加入 0.05 mL 内标储备液 (4.10.3) 和 10 mL 10% 甲醇水溶液 (4.7), 以 2000 r/min 涡旋振荡 20 min。取萃取溶液以内标溶液 (4.10.4) 稀释 20 倍, 用有机相滤膜 (4.11) 过滤于色谱瓶中待测。

6.2 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。

6.2.1 液相色谱条件

- 色谱柱: C18 色谱柱, 150 mm (长度) $\times$ 2.1 mm (内径), 1.8 μm (粒径) 或等效柱;
- 流动相 A: 甲酸铵水溶液;
- 流动相 B: 0.1% 甲酸甲醇溶液;
- 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$;
- 流速: 0.3 mL/min;
- 进样体积: 1 μL ;
- 梯度: 见表 1。

表 1 液相色谱仪淋洗梯度

时间 (min)	流动相 A %	流动相 B %
0.0	98	2
3.5	98	2
6.0	40	60
6.1	5	95
8.0	5	95
8.1	98	2
10.0	98	2

6.2.2 质谱条件

- 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- 电离模式: 负离子模式;
- 电喷雾电压: -4500 V;
- 离子源温度: 350 $^{\circ}\text{C}$;
- 扫描方式: 多反应监测 (MRM), 目标化合物及内标物的保留时间和 MRM 参数见表 2。

表 2 目标化合物及内标物的保留时间和 MRM 参数

物质名称	保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV
D,L-酒石酸	1.46	149.4	87.0	17
苹果酸	1.84	132.9	115.0	17
乳酸	2.28	88.7	43.1	17
柠檬酸	3.22	190.9	110.9	17
乙酰丙酸	6.14	115.1	70.8	18
苯甲酸	7.85	121.1	77.0	18
丁二酸-d ₆	3.84	121.0	101.8	23
苯甲酸-d ₅	7.84	126.1	82.0	17

6.3 标准工作曲线制作

按照仪器分析条件（6.2）测定标准工作溶液（4.10.5）。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，应加入一个中等含量的标准工作溶液，如果测得的值与原值相差超过 5%，则应重新制作标准工作曲线。

6.4 样品测定

按照仪器分析条件（6.2）测定样品溶液（6.1）。如样品溶液（6.1）测定浓度超出标准工作曲线范围，则用内标溶液（4.10.4）适当稀释后重新进样。

每个样品平行测定两次。

7 结果计算与表述

雾化物中目标物的含量按式（1）计算得出。

$$X = \frac{C \times V}{m} \times d \quad \text{..... (1)}$$

式中：

X ——雾化物中目标物的含量，单位为毫克每克（mg/g）；

C ——样品溶液中目标物的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V ——样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；

d ——稀释因子；

m ——样品质量，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应大于 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应大于 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应大于 5%。

8 回收率、检出限和定量限

本方法的回收率、检出限和定量限见表 3。

表 3 方法的回收率、检出限和定量限

化合物名称	回收率 %	检出限 mg/g	定量限 mg/g
D,L-酒石酸	96.3-103.0	0.026	0.086
乳酸	101.9-111.0	0.200	0.670

化合物名称	回收率 %	检出限 mg/g	定量限 mg/g
柠檬酸	94.4-103.9	0.021	0.071
苯甲酸	99.5-104.7	0.001	0.005
乙酰丙酸	100.7-109.5	0.038	0.130
苹果酸	88.2-99.9	0.002	0.007

9 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表 A. 1。

表 A.1 目标化合物中文英文名称对照索引

序号	中文名称	英文名称	CAS编号
1	D,L-酒石酸	D,L-TARTARIC ACID	133-37-9
2	乳酸	LACTIC ACID	50-21-5
3	柠檬酸	CITRIC ACID	77-92-9
4	苯甲酸	BENZOIC ACID	65-85-0
5	乙酰丙酸	4-OXOPENTANOIC ACID	123-76-2
6	苹果酸	MALIC ACID	6915-15-7

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图 B. 1。

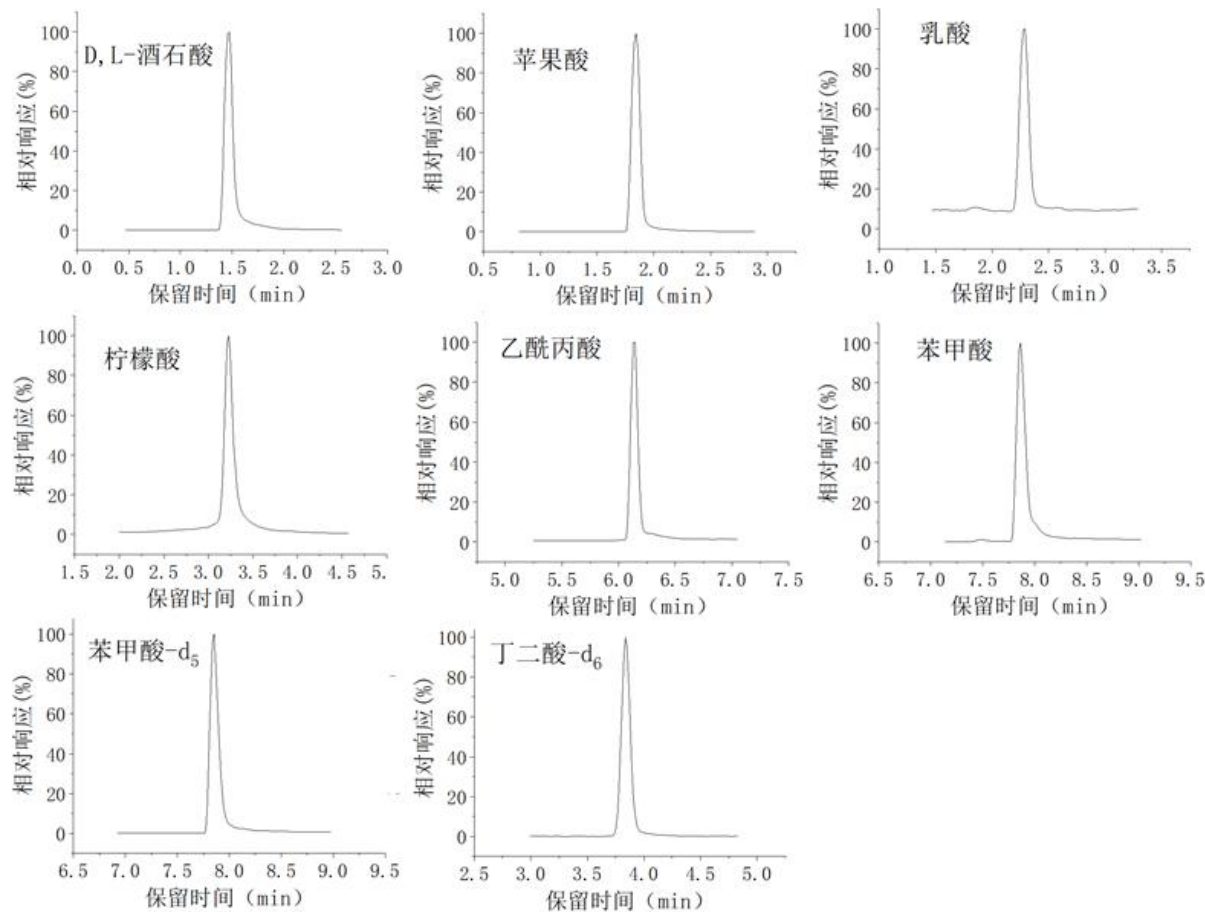


图 B. 1 标准工作溶液色谱图示例