

拉曼光谱法快速测定电子烟烟液中的 1,2-丙二醇和丙三醇

李霞¹,温宝英²,卢昕博¹,徐建¹,胡安福¹,蒋健¹,李剑锋²,周国俊^{*1}

1. 浙江中烟工业有限责任公司技术中心,杭州市西湖区科海路118号 310024

2. 厦门大学化学化工学院,福建省厦门市厦门大学化学楼553室 361005

摘要:为实现电子烟烟液主要成分的简便快速检测,建立了同时测定电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇含量的拉曼光谱分析方法,利用该方法测定了17个电子烟烟液样品,并与气质联用法进行了结果比较。结果表明:①1,2-丙二醇和丙三醇分别在0.125~0.956和0.106~1.120 g/mL时,以522和671 cm⁻¹特征信号峰强度绘制的标准工作曲线线性关系良好($R^2 > 0.999$),单样本和独立样本 t 检验结果证实方法的准确性较高。②17个电子烟烟液样品中,1,2-丙二醇和丙三醇的含量分别为0.533~0.766和0.182~0.476 g/mL。该方法与气质联用法检测结果的配对样本 t 检验结果表明,在95%置信概率下,两种方法的定量结果一致。该方法不需进行样品前处理,更适用于批量电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇的快速定量分析。

关键词:拉曼光谱;电子烟烟液;1,2-丙二醇;丙三醇

中图分类号:TS411.1 文献标志码:A 文章编号:1002-0861(2017)03-0052-05

Rapid determination of 1,2-propylene glycol and glycerol in refill fluids for electronic cigarettes by Raman spectroscopy

LI Xia¹, WEN Baoying², LU Xinbo¹, XU Jian¹, HU Anfu¹, JIANG Jian¹, LI Jianfeng², ZHOU Guojun^{*1}

1. Technology Center of China Tobacco Zhejiang Industrial Co., Ltd., Hangzhou 310024, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: A simple and rapid Raman spectroscopy method for simultaneous determination of 1,2-propylene glycol and glycerol in refill fluids for electronic cigarettes was developed. Samples of 17 refill fluids were analyzed by a portable Raman spectrometer, and the data were compared with those determined by GC-MS. The results showed that: 1) The standard curves of 1,2-propylene glycol and glycerol determined at the Raman intensity of 522 and 671 cm⁻¹ possessed good correlation coefficients (R^2 above 0.999) in the content range of 0.125~0.956 and 0.106~1.120 g/mL, respectively. The results of one sample t -test and independent sample t -test indicated that the Raman method was accurate. 2) The contents of 1,2-propylene glycol and glycerol in 17 refill fluids were in the range of 0.533~0.766 and 0.182~0.476 g/mL, respectively. The result of paired sample t -test showed that the data determined by Raman spectroscopy were consistent with those obtained by GC-MS at a confidence level of 95%. Without sample pretreatment, Raman spectroscopy method is simple to operate and more suitable for the rapid quantitative determination of 1,2-propylene glycol and glycerol in batches of refill fluids for electronic cigarettes.

Keywords: Raman spectroscopy; Refill fluid for electronic cigarette; 1,2-Propylene glycol; Glycerol

收稿日期:2016-07-05 修回日期:2016-10-10

基金项目:浙江中烟工业有限责任公司科技项目“电子烟中烟碱释放行为研究”(ZJZY2015A002)。

作者简介:李霞(1981—),博士,高级工程师,主要从事烟草化学研究。E-mail:lix@zjtobacco.com; *通讯作者:周国俊, E-mail:zhougj@zjtobacco.com

引文格式:李霞,温宝英,卢昕博,等.拉曼光谱法快速测定电子烟烟液中的1,2-丙二醇和丙三醇[J].烟草科技,2017,50(3):52-56.(LI Xia, WEN Baoying, LU Xinbo, et al. Rapid determination of 1,2-propylene glycol and glycerol in refill fluids for electronic cigarettes by Raman spectroscopy[J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(3): 52-56.)DOI:10.16135/j.issn1002-0861.2016.0317

电子烟(Electronic cigarettes, e-cigarettes)又名电子烟碱传送系统(Electronic nicotine delivery systems, ENDS)^[1],是一种将电子烟烟液经雾化器雾化向呼吸系统传送烟碱的电子装置^[2-4]。电子烟烟液的主要成分为溶剂、烟碱和香味物质^[5]。1,2-丙二醇和丙三醇为绝大多数电子烟烟液的溶剂,其总量占电子烟烟液的 90%左右^[6]。目前已报道的用于电子烟烟液中 1,2-丙二醇和丙三醇含量测定的方法主要是色谱法^[6-8],但鉴于电子烟烟液中 1,2-丙二醇和丙三醇的含量较高且黏度较大,采用色谱法进行测定时需要以极性溶剂稀释样品。韩书磊等^[8]以 1,3-丁二醇为内标,通过加入甲醇对电子烟烟液样品进行稀释,然后采用气相色谱配氢火焰离子化检测器测定了 1,2-丙二醇和丙三醇等主要化学成分的含量;蔡君兰等^[6]通过加入异丙醇、甲醇或正丙醇对电子烟烟液样品进行稀释,并采用气相色谱测定了电子烟烟液中烟碱、丙二醇和丙三醇的含量。上述方法的样品前处理步骤中均增加了有机溶剂的使用,不利于批量样品的实时在线检测。拉曼光谱是近年来蓬勃发展的一种快速检测技术,具有高效、无污染、无需前处理、无损分析等优点,已广泛应用于化学、生物、材料等多个领域^[9-11]。但目前利用拉曼光谱测定电子烟烟液中 1,2-丙二醇和丙三醇含量的研究未见相关报道。因此,建立同时测定电子烟烟液中 1,2-丙二醇和丙三醇含量的拉曼光谱分析方法,旨在为电子烟烟液主要成分的批量快速检测提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂和仪器

网上销量位于前列的 7 种电子烟品牌共计 17 个型号电子烟烟液样品,编号为 1#~17#(网购)。

1,2-丙二醇、丙三醇(纯度 $\geq 99\%$,美国 Acros 公司)。

SciAps Inspector 500 便携式拉曼光谱仪(配有聚苯乙烯标准品,美国 SciAps 公司);XP205DR 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司,感量 0.000 1 g);500 μL 液相手动进样针(瑞士 Hamilton 公司);50 mL 离心管(美国 Kirgen 公司)。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

准确称取 1.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、9.0 g 1,2-丙二醇于 50 mL 离心管中,并分别向其中准确加入 9.0、7.0、6.0、5.0、4.0、2.0、1.0 g 丙三醇,充分混合均匀,得到 1,2-丙二醇和丙三醇的混合标准溶

液,按照 1,2-丙二醇的质量百分含量由低到高依次编号 A~G。

以液相手动进样针准确量取 200 μL 混合标准溶液并称量,重复 3 次,得到所量混合标准溶液的平均质量。混合标准溶液的密度按公式(1)计算:

$$\rho = m / (200 \times 10^{-3}) \quad (1)$$

式中: m 为量取的 200 μL 混合标准溶液的平均质量, ρ 为对应混合标准溶液的密度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

混合标准溶液中 1,2-丙二醇的质量浓度按公式(2)计算:

$$C_1 = M_1 \times \rho / (M_1 + M_2) \quad (2)$$

式中: C_1 为所配混合标准溶液中 1,2-丙二醇的质量浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; M_1 和 M_2 分别为所配混合标准溶液中 1,2-丙二醇和丙三醇的质量, g ; ρ 为对应混合标准溶液的密度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

混合标准溶液中丙三醇的质量浓度按公式(3)计算:

$$C_2 = M_2 \times \rho / (M_1 + M_2) \quad (3)$$

式中: C_2 为所配混合标准溶液中丙三醇的质量浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.2.2 样品检测及分析

在对样品进行拉曼光谱检测之前,首先利用聚苯乙烯标准品对便携式拉曼光谱仪进行波数轴校准,并对其激光功率的稳定性进行测试,即在持续 1 h 的时间内,分别于 0、10、20、30、40、50 和 60 min 时采集 1 次聚苯乙烯的拉曼光谱图,每次采谱 10 张。之后,将待测样品置于核磁管中,直接测定其拉曼光谱,每个样品采谱 20 张。利用 NGS Labspec 软件对各个拉曼谱进行去空白和基线校准后取平均光谱图。便携式拉曼光谱仪参数设置:光源 1 030 nm;功率 300 mW;采谱时间 5 s;采谱范围 150~2 450 cm^{-1} 。

分别采用已知浓度的 1,2-丙二醇和丙三醇的混合溶液和文献[12]中气质联用法测定的溶剂,通过 SPSS 软件对检测结果进行单样本 t 检验和独立样本 t 检验,验证本方法的准确性。在实际电子烟烟液样品分析中,通过 SPSS 软件对本方法及气质联用法^[12]的测定结果进行了配对样本 t 检验,进一步检验方法准确性。

2 结果与讨论

2.1 波数轴校准与激光功率稳定性检测

在样品测试之前采用聚苯乙烯标准品对波数轴进行校准,即将聚苯乙烯标准品特征峰校准至 997 cm^{-1} (图 1)。通过检测聚苯乙烯标准品在一定时间内的特征峰强度变化考察了便携式拉曼光谱

仪激光功率的稳定性。结果表明,所测聚苯乙烯特征峰强度的平均值为 35 281.2,标准偏差为 771.7,相对标准偏差(RSD)为 2.19%。可见,数据波动范围小,激光功率稳定性高。

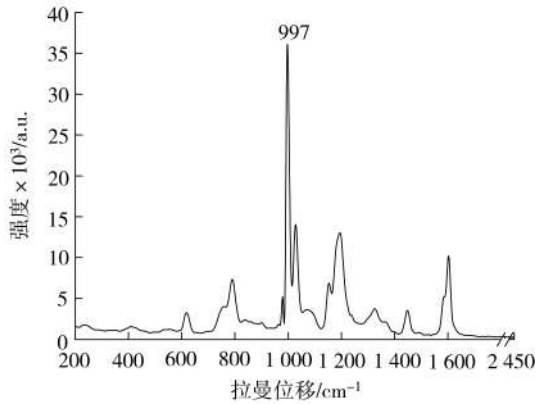


图1 聚苯乙烯标准品的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectrum of polystyrene standard

2.2 1,2-丙二醇和丙三醇的拉曼光谱分析

采用便携式拉曼光谱仪分别测定了1,2-丙二醇和丙三醇标样的拉曼光谱,结果如图2所示。通过对比1,2-丙二醇和丙三醇在450~900 cm⁻¹拉曼位移下的指纹图谱(图3)可以发现,522 cm⁻¹为1,2-丙二醇的特征拉曼峰,丙三醇在此波数下无

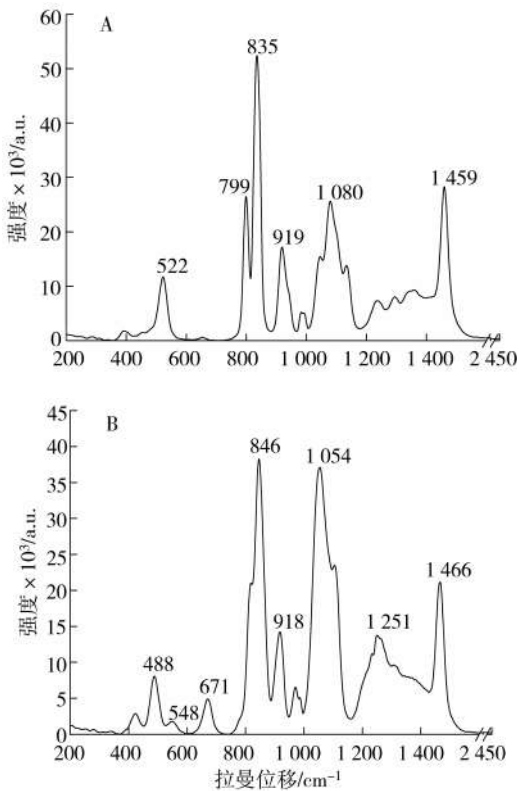


图2 1,2-丙二醇(A)和丙三醇(B)的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of 1,2-propylene glycol (A) and glycerol (B)

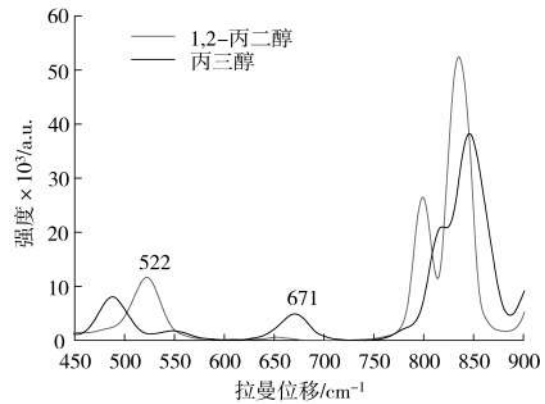


图3 1,2-丙二醇和丙三醇在450-900 cm⁻¹的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of 1,2-propylene glycol and glycerol in the range of 450-900 cm⁻¹

特征拉曼信号,不会干扰1,2-丙二醇的测定,因此选择522 cm⁻¹为1,2-丙二醇的拉曼特征信号峰,对应1,2-丙二醇中C—C—O的弯曲振动^[13];同理选择671 cm⁻¹为丙三醇的拉曼特征信号峰,对应丙三醇中C—C—O的变形振动^[14]。

2.3 1,2-丙二醇和丙三醇的标准工作曲线

考虑到1,2-丙二醇和丙三醇为绝大多数市售电子烟烟液的主要成分,故配制了具有梯度浓度的1,2-丙二醇和丙三醇的混合标准溶液A~G,根据公式(1)~(3)计算得到其中1,2-丙二醇的浓度分别为0.125、0.359、0.469、0.575、0.678、0.866和0.956 g/mL,丙三醇的浓度分别为1.120、0.838、0.704、0.575、0.452、0.216和0.106 g/mL。采用便携式拉曼光谱仪测定混合标准溶液的拉曼光谱。分别以1,2-丙二醇和丙三醇的浓度为横坐标,522和671 cm⁻¹特征信号峰强度为纵坐标,绘制标准曲线。在1,2-丙二醇浓度为0.125~0.956 g/mL范围内,所得线性回归方程为 $y = 995.48 + 10\ 087.85x$, $R^2 = 0.999\ 4$;在丙三醇浓度为0.106~1.120 g/mL范围内,所得线性回归方程为 $y = 222.94 + 3\ 554.34x$, $R^2 = 0.999\ 5$,可见,1,2-丙二醇和丙三醇标准曲线的线性良好,适合于定量分析。

2.4 方法准确度检验

配制已知浓度的1,2-丙二醇和丙三醇的混合溶液,通过单样本t检验考察拉曼光谱法测定电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇含量的准确性。鉴于绝大多数市售电子烟烟液中1,2-丙二醇的含量较丙三醇高,故配制了1,2-丙二醇与丙三醇质量比约为3:2的混合溶液,其中1,2-丙二醇和丙三醇的浓度分别为0.676和0.453 g/mL。采用便携式拉曼光谱仪平行测定9次,根据线性回归方程计算其中1,2-丙二醇和丙三醇的含量,结果如表1所示。混合溶液中1,2-丙二醇和丙三醇平行测定结

果的RSD分别为1.66%和2.65%,精密度良好。在95%置信概率下,进行单样本 t 检验, $t_{1,2-丙二醇}$ 和 $t_{丙三醇}$ 的值分别为1.498和1.618,对应的概率 P 值分别为0.172和0.144,均大于0.05,表明拉曼光谱法平行测定结果与实配值无显著差异。

表1 1,2-丙二醇和丙三醇的拉曼光谱法测定结果
Tab.1 Contents of 1,2-propylene glycol and glycerol determined by Raman spectroscopy

分析物	实配值/ ($g \cdot mL^{-1}$)	测定值/ ($g \cdot mL^{-1}$)	平均值/ ($g \cdot mL^{-1}$)
1,2-丙二醇	0.676	0.646~0.682	0.670
丙三醇	0.453	0.444~0.480	0.460

取某型号电子烟烟液样品,分别采用拉曼光谱法和气质联用法^[12]测定其中1,2-丙二醇和丙三醇的含量,通过独立样本 t 检验进一步考察拉曼光谱法测定电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇含量的准确性。电子烟烟液的拉曼光谱图如图4所示,两种方法的检测结果如表2所示。在95%置信概率下,进行独立样本 t 检验, $F_{1,2-丙二醇}$ 和 $F_{丙三醇}$ 的概率 P 值均大于0.05,表明采用两种方法检测的两组数据的方差均无显著差异; $t_{1,2-丙二醇}$ 和 $t_{丙三醇}$ 的值分别为0.316和0.812,对应的概率 P 值分别为0.760和0.440,均大于0.05,表明两种方法检测结果无显著差异。可见,采用本方法测定电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇含量的结果可靠。

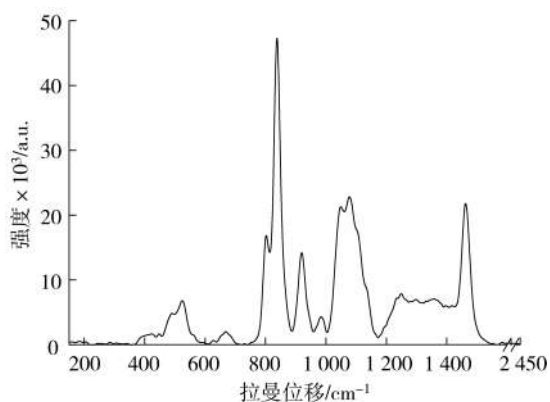


图4 电子烟烟液样品的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectrum of a sample of refill fluid for electronic cigarette

2.5 电子烟烟液样品检测

分别用便携式拉曼光谱仪和气质联用仪^[12]测定17个电子烟烟液中的1,2-丙二醇和丙三醇的含量,结果如表3所示。可以看出,所测17个电子烟烟液中1,2-丙二醇的含量为0.533~0.766 g/mL,丙三醇的含量为0.182~0.476 g/mL,二者的总量为0.901~1.05 g/mL,约占电子烟烟液总质量的82%~93%,表明1,2-丙二醇和丙三醇是所测电

表2 1,2-丙二醇和丙三醇拉曼光谱法和气质联用法的测定结果比较

Tab.2 Comparison of contents of 1,2-propylene glycol and glycerol determined by Raman spectroscopy and GC-MS

分析物	本方法		气质联用法	
	测定值/ ($g \cdot mL^{-1}$)	平均值/ ($g \cdot mL^{-1}$)	测定值/ ($g \cdot mL^{-1}$)	平均值/ ($g \cdot mL^{-1}$)
1,2-丙二醇	0.580	0.572	0.575	0.571
	0.561		0.563	
	0.569		0.565	
	0.574		0.573	
	0.577		0.578	
丙三醇	0.480	0.485	0.481	0.479
	0.473		0.474	
	0.470		0.467	
	0.493		0.483	
	0.511		0.488	

表3 电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇的含量

Tab.3 Contents of 1,2-propylene glycol and glycerol in refill fluids for electronic cigarettes

编号	1,2-丙二醇/($g \cdot mL^{-1}$)		丙三醇/($g \cdot mL^{-1}$)	
	本方法	气质联用法	本方法	气质联用法
1#	0.601	0.592	0.403	0.409
2#	0.624	0.620	0.423	0.417
3#	0.623	0.616	0.408	0.401
4#	0.688	0.701	0.250	0.243
5#	0.574	0.571	0.476	0.478
6#	0.545	0.549	0.472	0.475
7#	0.660	0.661	0.241	0.248
8#	0.717	0.711	0.199	0.193
9#	0.564	0.584	0.436	0.439
10#	0.533	0.538	0.455	0.450
11#	0.659	0.674	0.275	0.263
12#	0.726	0.714	0.203	0.202
13#	0.729	0.722	0.255	0.243
14#	0.766	0.751	0.203	0.200
15#	0.757	0.750	0.182	0.188
16#	0.757	0.777	0.203	0.192
17#	0.766	0.763	0.190	0.184

子烟烟液的主要溶剂。

对拉曼光谱和气质联用两种方法检测的1,2-丙二醇和丙三醇含量分别进行配对样本 t 检验。在95%置信概率下,2种分析物的相关系数分别为0.991和0.999,均大于0.99,概率值均小于显著性水平0.05,表明这两种方法的定量结果高度相关。 t 检验概率值均大于显著性水平0.05,表明这两种方法的定量结果无显著性差异。

3 结论

建立了同时检测电子烟烟液中1,2-丙二醇和丙三醇的拉曼光谱分析方法,单样本 t 检验和独立样本 t 检验结果表明本方法的准确性较高。17个电子烟烟液样品中1,2-丙二醇和丙三醇的含量分别为0.533~0.766和0.182~0.476 g/mL,两者共占电子烟烟液总质量的82%~93%,为电子烟烟液的主要溶剂。本方法的定量结果与气质联用法一致,但与气质联用方法相比,由于不需要对样品进行前处理,因此更加方便快捷,适用于大批量电子烟烟液样品中1,2-丙二醇和丙三醇的快速定量分析。

参考文献

- [1] Pepper J K, Brewer N T. Electronic nicotine delivery system (electronic cigarette) awareness, use, reactions and beliefs: a systematic review[J]. *Tobacco Control*, 2014, 23(5): 375-384.
- [2] Dawkins L, Corcoran O. Acute electronic cigarette use: nicotine delivery and subjective effects in regular users[J]. *Psychopharmacology*, 2014, 231(2): 401-407.
- [3] Goniewicz M L, Hajek P, McRobbie H. Nicotine content of electronic cigarettes, its release in vapour and its consistency across batches: regulatory implications[J]. *Addiction*, 2014, 109(3): 500-507.
- [4] 蒋举兴, 者为, 詹建波, 等. 电子烟的发展现状及其危害性[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(16): 7322, 7353. JIANG Juxing, ZHE Wei, ZHAN Jianbo, et al. Development status of electronic cigarette and its harmfulness[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41(16): 7322, 7353.
- [5] 杨继, 段沅杏, 赵伟, 等. 顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱分析电子烟烟液中的挥发性成分[J]. *烟草科技*, 2015, 48(4): 42-48. YANG Ji, DUAN Yuanxing, ZHAO Wei, et al. Analysis of volatile components in e-liquid by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2015, 48(4): 42-48.
- [6] 蔡君兰, 刘绍锋, 陈黎, 等. 一种电子烟烟液中烟碱、丙二醇和丙三醇的同时测定方法: 中国, 201510122472.9[P]. 2015-05-27. CAI Junlan, LIU Shaofeng, CHEN Li, et al. A method for simultaneous determination of nicotine, propylene glycol and glycerol in refill fluids for electronic cigarettes: China, 201510122472.9 [P]. 2015-05-27.
- [7] 韩书磊, 陈欢, 刘彤, 等. 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[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, 42(24): 8344-8347.
- [8] 韩书磊, 陈欢, 刘彤, 等. 同时测定电子烟烟液中1,2-丙二醇, 薄荷醇, 二甘醇, 丙三醇和三甘醇含量的方法: 中国, 201410094943.5[P]. 2015-03-18. HAN Shulei, CHEN Huan, LIU Tong, et al. A method for simultaneous determination of 1,2-propylene glycol, menthol, diethylene glycol, glycerol and triethylene glycol in refill fluids for electronic cigarettes: China, 201410094943.5[P]. 2015-03-18.
- [9] 伍林, 欧阳兆辉, 曹淑超, 等. 拉曼光谱技术的应用及研究进展[J]. *光散射学报*, 2005, 17(2): 180-186. WU Lin, OUYANG Zhaohui, CAO Shuchao, et al. Research development and application of Raman scattering technology[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2005, 17(2): 180-186.
- [10] 刘燕德, 刘涛, 孙旭东, 等. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(11): 3007-3012. LIU Yande, LIU Tao, SUN Xudong, et al. Application of Raman spectroscopy technique to food quality and safety determination[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(11): 3007-3012.
- [11] 李莉莉, 赵丽娇, 钟儒刚. 拉曼光谱检测生物大分子损伤的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2422-2426. LI Lili, ZHAO Lijiao, ZHONG Rugang. Progress in study of biomolecular damages by Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(9): 2422-2426.
- [12] 储国海, 周国俊, 卢昕博, 等. 一种气相色谱质谱联用测定电子烟烟液中溶剂组成的方法: 中国, 201510582956.1[P]. 2015-11-18. CHU Guohai, ZHOU Guojun, LU Xinbo, et al. A method for determination of solvent composition in refill fluids for electronic cigarettes by gas chromatography-mass spectrometry: China, 201510582956.1 [P]. 2015-11-18.
- [13] 董鸥. 纳米银增强基底制备及分子的拉曼光谱解析[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011: 65-72. DONG Kun. Silver SERS substrate: the preparation and its molecular Raman analysis[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011: 65-72.
- [14] Mendelovici E, Frost R L, Kloprogge T. Cryogenic Raman spectroscopy of glycerol[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31(12): 1121-1126.

责任编辑 洪广峰