

使用 Agilent 5110 ICP-OES 分析电子烟液体中的重金属

符合世界上首个电子烟质量和安全标准要求的常规方法



作者

Bertrand Langevin,
Excell 实验室, 法国

Maud Costedoat,
安捷伦科技公司, 法国

前言

据世界卫生组织报道, 全球每年约有 700 万人死于烟草 (1)。大多数了解烟草危害的吸烟者都想戒烟。越来越多的人开始转而使用电子烟, 其被认为是传统香烟的一种更安全的替代品。预计全球蒸气产品市场将继续快速增长。到 2014 年为止, 已有 466 种品牌和 7764 种口味的电子烟补充液 (电子烟液体) 在市场上销售 (2)。尽管电子烟蒸气中不含烟草烟雾中的有害燃烧产物, 但长期使用电子烟仍会对人体健康造成危害。

2016年5月，欧盟烟草制品指令(2014/40/EU)开始施行。该指令对烟草及相关产品进行了相应规定，包括电子烟的安全性、质量和通知要求(3)。同样，2016年8月，美国FDA最终确定了一项规则，将监管范围扩大到包括电子烟在内的所有烟草制品(4)。

法国国家标准化协会(AFNOR)最近出台了两项针对电子烟(XP D90-300-1)和电子烟液体(XP D90-300-2)的非强制性质量和安全标准(5)。除各种有机化合物外，AFNOR标准规定制造商和测试实验室还必须测定电子烟液体中的某些重金属。

在本研究中，使用ICP-OES测定了两种电子烟液体样品中的砷、镉、汞、铅和锑。由于不同的电子烟液体产品通常使用不同的丙二醇(PG)、甘油(VG)和乙醇(EtOH)配比，因此所有分析标样都进行了基质匹配。本实验的目的是开发一种可靠的方法，用于在AFNOR标准方法规定的浓度水平下对电子烟液体中的重金属进行常规检测。

实验部分

仪器

采用配备SPS 3自动进样器的Agilent 5110垂直双向观测(VDV)ICP-OES进行所有测量。进样系统由SeaSpray雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和标准1.8 mm内径中心管炬管组成。以钪作为内标。向每种溶液中手动加入1 mg/L Sc，以补偿因PG、VG和EtOH的不同配比造成的电子烟液体基质的任何差异。

所有测量均在水平等离子体观测模式下进行，因为仅需要对痕量元素进行分析。仪器操作条件汇总于表1中，分析所选择的波长如表2所示。

表 1. Agilent 5110 VDV ICP-OES 方法和仪器操作参数

参数	设置
RF 功率 (kW)	1.2
辅助气流速 (L/min)	1
等离子体流速 (L/min)	12
雾化器流速 (L/min)	0.7
泵速 (rpm)	10
样品泵管	PVC, 1.02 mm 白色/白色
废液泵管	PVC, 1.65 mm 蓝色/蓝色
读数时间 (s)	20
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30 (快速泵)
稳定时间 (s)	20
冲洗时间 (s)	30 (快速泵)
自动进样器清洗溶液	1% HNO ₃ - 1% HCl

表 2. 分析所用的波长

元素	波长 (nm)	背景校正
As	193.696	FACT
Cd	226.502	FACT
Hg	253.652	拟合
Pb	220.353	FACT
Sb	217.582	FACT

FACT 背景校正

丙二醇和甘油中的碳引起的光谱干扰会导致背景升高并更为复杂。快速自动曲线拟合技术(FACT)是由安捷伦ICP Expert软件提供的一款用于背景校正的谱图解卷积工具。传统的离峰背景校正无法以足够的准确度或精密度的有效测定分析物峰下的背景信号。

FACT无需手动确定所有元素的校正点，从而简化了方法开发过程。使用该软件对碳发射引起的复杂背景结构建模，能够更准确地测量分析物信号。基于空白和分析物的谱图，可轻松创建FACT模型。

FACT可将有机基质中元素的定量限降低一个数量级，且不增加分析时间(6)。

标样和样品前处理

利用纯水稀释丙二醇 (48.5%)、植物甘油 (49.5%) 和乙醇 (2%) 的混合液五次，制得空白溶液。

使用空白溶液稀释含有 1g/L 砷、镉、汞、铅和锑的标准溶液。配制浓度分别为 0、50、100、200 µg/L 的基质匹配校准标样。

清洗溶液含 1% HNO₃ 和 1% HCl (v/v)。

本研究分析了由制造商提供的两种不同样品。样品 1 为 100% 甘油，样品 2 为 50% 丙二醇和 50% 甘油。在分析之前，用纯水将两种电子烟液体样品稀释 5 倍 (v/v)。

将 100 ppb 的每种分析物加标至样品中，测试五种重金属元素的回收率。

结果与讨论

校准线性

表 3 总结了所有五种元素的校准标样浓度范围和相关系数。在所有情况下，相关系数均大于 0.999。As 和 Hg 的代表性校准曲线如图 1 所示。

表 3. 线性校准模型的相关系数

元素	波长 (nm)	校准范围 (µg/L)	相关系数
As	193.696	0–200	0.99980
Cd	226.502	0–200	0.99999
Hg	253.652	0–200	0.99977
Pb	220.353	0–200	0.99995
Sb	217.582	0–200	0.99979

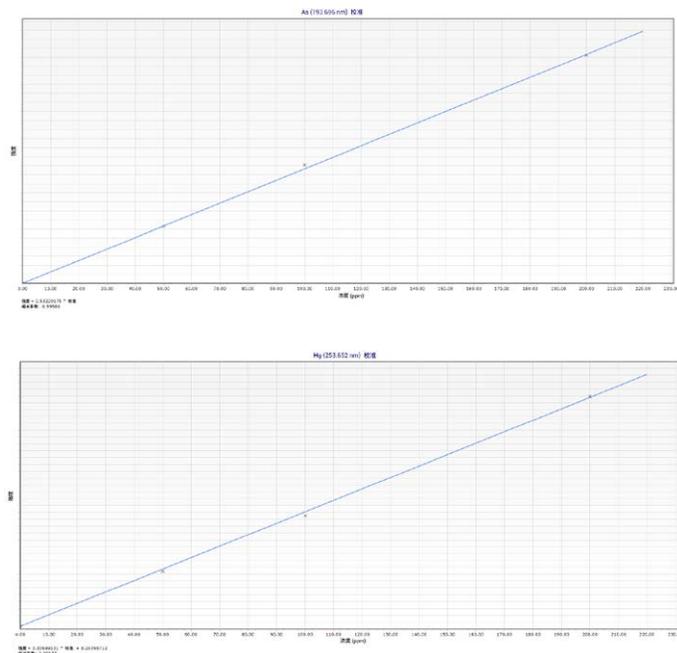


图 1. As 193.696 nm 和 Hg 253.652 nm 的校准曲线，校准范围内表现出优异的线性

检测限和定量限 (LOD 和 LOQ)

根据空白溶液 10 次重复测定的 3σ 和 10σ，分别确定每种元素的检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

AFNOR 标准方法 XP D 90-300-2 规定了电子烟液体中痕量重金属的上限，如表 4 所示。由于样品经过稀释，因此还列出了溶液的 LOQ。使用 FACT 背景校正正在 5110 VDV ICP-OES 上获得的 LOQ 均远低于标准方法规定的最大限值。

表 4. 比较所有元素的方法 LOQ 和标准方法 XP D 90-300-2 中规定的电子烟液体中重金属的含量指标。所有单位均为 mg/L (ppm)

元素	电子烟液体中规定的最大浓度	ICP-OES 方法 LOQ (电子烟液体中)	规定的 LOQ (样品稀释 5 倍)	ICP-OES 方法 LOQ (溶液中)
As	3	0.069	0.6	0.014
Cd	1	0.001	0.2	0.0002
Hg	1	0.051	0.2	0.010
Pb	10	0.032	2	0.006
Sb	5	0.058	1	0.012

图 2 展示了 As、Cd、Pb 和 Sb 的 FACT 背景校正示例。不同颜色的峰展示了 FACT 如何对重叠发射谱线进行解卷积。蓝色为总发射谱线，红色是干扰峰，绿色是从总谱图扣除干扰后的结果。对于复杂基质，FACT 可实现比其他背景校正方法更低的检测限、更高的回收率和更好的精密度。

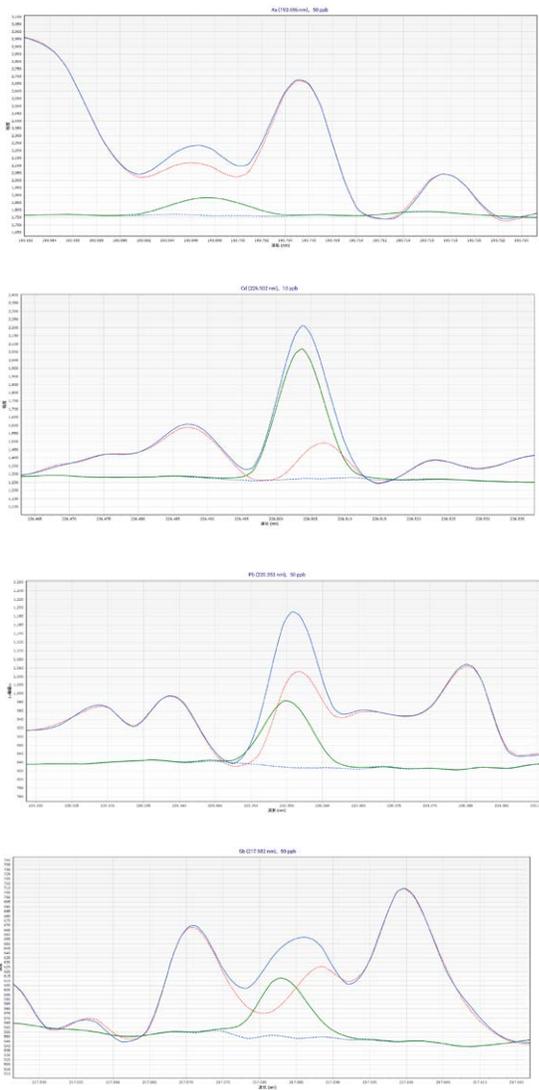


图 2. 采用 FACT 背景校正的 10 µg/L Cd 和 50 µg/L As、Pb 和 Sb 谱图（分析物为绿色，干扰为红色，总发射为蓝色）

方法精密度

为了测试该方法的精密度，多次测量 50 µg/L 基质匹配标样中的五种元素。所有元素 RSD 均小于 3.5%，获得了良好的精密度。回收率均在 ±10% 范围内（表 5）。

表 5. 50 µg/L 标样 10 次测量的平均值、精密度和回收率

元素	波长 (nm)	50 µg/L 标样 10 次测量的平均值 (µg/L)	%RSD	回收率 (%)
As	193.696	45	3.3	90
Cd	226.502	48.3	0.5	96.7
Hg	253.652	48.5	3.1	97
Pb	220.353	46.1	2.1	92
Sb	217.582	46.8	3.0	93.5

加标回收率

向两种不同的电子烟液体稀释样品加标 0.1 mg/L As、Cd、Hg、Pb 和 Sb（在未稀释样品中相当于 0.5 mg/L）。

如表 6 所示，所有回收率均在目标浓度的 ±10% 以内。出色的回收率证明 5110 ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定含有 100% 甘油或 50% 丙二醇/50% 甘油的电子烟液体样品中的 As、Cd、Hg、Pb 和 Sb。在两种电子烟液体样品中，LOQ 之上未检测到五种元素。

表 6. 电子烟液体样品 1 (100% 甘油) 和样品 2 (50% 丙二醇/50% 甘油) 中五种元素的测量值和加标回收率 (0.5 mg/L)

元素	波长 (nm)	电子烟液体样品 1 (mg/L)	加标样品 1 (mg/L)	加标回收率 (%)	电子烟液体样品 2 (mg/L)	加标样品 2 (mg/L)	加标回收率 (%)
As	193.696	< LOQ	0.46	91.7	< LOQ	0.49	98.4
Cd	226.502	< LOQ	0.49	98.2	< LOQ	0.48	95.8
Hg	253.652	< LOQ	0.52	104.3	< LOQ	0.53	107.0
Pb	220.353	< LOQ	0.47	94.1	< LOQ	0.45	90.4
Sb	217.582	< LOQ	0.46	92.0	< LOQ	0.48	95.8

结论

Agilent 5110 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 可用于在 ANFOR XP D90-300-2 标准规定的浓度下对电子烟液体中的五种重金属进行常规分析。法国是首个开发非强制性标准化工具来帮助提高电子烟使用者安全保障的国家。

通过将垂直取向的炬管和等离子体的稳定性与水平观测 ICP-OES 的灵敏度相结合, 在所有选定波长下获得了出色的检测限。

FACT 背景校正进一步改善了电子烟液体样品的方法检测限。FACT 建模可有效校正其他方式无法解决的高度复杂的背景结构。

尽管电子烟液体基质复杂, 在 XP D90-300-2 标准规定的浓度水平下, 对五种重金属的检测仍获得了良好的准确度和精密密度。

参考文献

1. 世界卫生组织, Tobacco fact sheet, 2018 年 5 月查阅, <http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/tobacco>
2. S.H. Zhu, J.Y. Sun, E. Bonnevie et al. Four hundred and sixty brands of e-cigarettes and counting: implications for product regulation. Tob Control 2014; 23 (Suppl 3): iii 3–9
3. Electronic cigarettes: European Union Article 20 of the Tobacco Products Directive (2014/40/EU), 2018 年 5 月查阅, https://ec.europa.eu/health/tobacco/ecigarettes_en

4. The Facts on the FDA's New Tobacco Rule: US Food and Drug Administration, 2018 年 5 月查阅, <https://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm506676.htm>
5. AFNOR. French Standardization. XP D90-300-2. Electronic cigarettes and e-liquids—Part 2: Requirements and test methods for e-liquids, 2018 年 5 月查阅, <https://www.afnor.org/en/news/vaping-afnor-publishes-method-characterizing-emissions/>
6. 使用 FACT 光谱谱图解析软件对复杂样品进行实时光谱校正, 安捷伦出版物, 2016, 5991-4837CHCN

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年9月24日，中国出版
5991-8676ZHCN

