

吹扫捕集-气相色谱检测卷烟包装材料中的苯系物

刘春波^{a,b} 陆舍铭^{①a} 李希强^{a,b} 刘正聪^{a,c} 董学畅^b 缪明明^a

^a[云南红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心 云南省玉溪市红塔大道 118 号 653100]

^b[云南民族大学化学与生物技术学院 昆明市 050031]

^c[云南大学化学科学与工程学院 昆明市 650091]

摘 要 采用吹扫捕集-气相色谱联用,对卷烟包装材料中的苯系物、苯甲醛和苯酚 10 种挥发性有机物进行检测。本方法的检出限为 0.011—0.98ng/cm²;空白样品的加标回收率为 95%—111%;相对标准偏差在 0.73%—5.33%之间;相关系数 0.9991—0.9999。吹扫捕集技术作为样品的不使用有机溶剂的前处理方式,对环境不造成二次污染,具有取样量少、灵敏度高、检出限低、简便快速、结果准确等优点。

关键词 吹扫捕集,气相色谱,卷烟包装材料,苯系物。

中图分类号:O657.7+1 文献标识码:A 文章编号:1004-8138(2008)05-0801-04

1 前言

苯系物通常指苯、甲苯、乙苯、(邻、间、对)二甲苯、异丙苯、苯乙烯 8 种化合物。苯是世界卫生组织公布的具有致癌、致畸、致突变的有害物^[1],其他的苯系物^[2,3]、苯甲醛和苯酚^[4]均对人体有急性或慢性、直接或间接的致毒作用,有的还能积累在组织内部改变细胞的 DNA 结构,严重危害人体健康。卷烟包装材料中残留有机溶剂过高,将影响卷烟的吸味品质^[5],同时还危害人的身体健康。随着生活水平的不断提高,人们对烟草制品提出了“低毒少害、相对安全”的新要求。所以分析和鉴定卷烟包装材料中的苯系物、苯甲醛和苯酚对保护消费者健康和控制产品质量有重要的现实意义。

卷烟包装材料中的苯系物的浓度一般在痕量水平,目前我国对卷烟包装材料的测定采用静态顶空法,静态顶空法的设备较简单,样品基底干扰小,但灵敏度较低。为此建立了动态顶空法(吹扫捕集)与 GC 联用对卷烟包装材料中的苯系物检测的最佳实验方法。吹扫捕集不用有机溶剂萃取和浓缩,免除复杂的前处理步骤,且干扰少,该方法具有检测灵敏度高、操作简单、检出限低、定量准确等优点^[6]。结果表明,该方法操作简单,结果准确,完全适用于卷烟包装材料溶剂残留检测和质量控制。

2 实验部分

2.1 试剂与材料

苯、甲苯、乙苯、(邻、间、对)二甲苯、异丙苯、苯乙烯、苯甲醛和苯酚标准样品(美国 Chem Service 公司);实验用水为二次蒸馏水;卷烟包装材料样品由红塔烟草(集团)有限责任公司提供。

① 联系人,电话:(0877)2968271;E-mail:lusheming@sohu.com

作者简介:刘春波(1978—),男,内蒙古自治区赤峰市人,研究生,主要从事烟草化学工作。

收稿日期:2008-04-02;接受日期:2008-04-16

2.2 仪器设备

Agilent 6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),配备 FID 检测器;Eclipse 4660 吹扫捕集(美国 O-I-Analytical 公司),#10 吹扫捕集浓缩管(美国 OCI-Analytical 公司, Tenax/SG/Charcoal);5mL 进样器和 10 μ L 微量注射器(美国 Kloehn 公司);SZ-93 自动双重纯水蒸馏器;Nichipet Ex 数字可调微量移液器(日本 Nichiryo 公司);PG503-S 电子天平(瑞士 Mettler 公司)。

2.3 样品处理

依照行业标准,随机抽取包装纸,参照印刷压痕准确裁取主包装面,包装纸面积为:5.5cm \times 6.0cm,将所取试样,均剪切成立 3mm \times 3mm 碎片,立即放入吹扫管中,加入 3mL 水,室温下吹扫 11min,脱附 2min,经 GC 程序升温分析。

2.4 仪器条件

由于吹扫捕集方法的影响因素很多,如吸附剂的性质、被吹脱的化合物的性质、吹扫时的气体流速、吹扫时间等^[7]。本实验选择的吹扫捕集条件为:室温下,以流量为 40mL/min 的高纯氮气(99.999%)吹扫样品 11min;水管理器温度 110 $^{\circ}$ C,烘焙温度 240 $^{\circ}$ C;烘焙 20min,捕集管温度 210 $^{\circ}$ C;脱附 2min,脱附温度 190 $^{\circ}$ C。

气相色谱条件:HP-VOC(60m \times 0.32mm \times 1.8 μ m)毛细管色谱柱(美国 Agilent 公司),进样口温度为 150 $^{\circ}$ C,以高纯氮气(99.999%)为载气,流量为 3.8mL/min,分流比 10:1。FID 检测器温度 250 $^{\circ}$ C,氢气流速 35.0mL/min,空气流速 175.0mL/min,尾吹气 30.0mL/min;升温程序:

$$40^{\circ}\text{C} (2\text{min}) \xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}} 70^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}} 120^{\circ}\text{C} (15\text{min})。$$

3 结果与讨论

3.1 校准曲线和检出限

用数字可调微量移液器取苯、甲苯、乙苯、(邻、对)二甲苯、异丙苯、苯甲醛各 10 μ L 和苯酚 0.10 μ g 于 250mL 容量瓶中,再用二次蒸馏水定容,得到浓度为 36mg/L 的标准贮备液 I;用数字可调微量移液器取间位二甲苯、苯乙烯各 10 μ L 于 250ml 容量瓶中,再用二次蒸馏水定容,得到浓度为 36mg/L 的标准贮备液 II。于 4 $^{\circ}$ C 下保存。临用时根据样品含量将标准贮备液稀释至所需标准工作溶液浓度。

由于国外烟草业规定卷烟包装材料中溶剂的残留量小于 3000ng/cm²。为了准确定量卷烟包装材料中挥发性有机溶剂的残留量,严格对卷烟包装材料的质量控制,本试验选择在 0.011—3000ng/cm² 范围内制作校准曲线。将混合标准储备液 I 和 II 配制浓度分别为 7.2、36、72、108、144、180、360、720 μ g/L 的混合标准溶液,在“2.4”节的实验条件下检测,分别得到各物质的峰面积对其浓度的校准曲线。从表 1 的结果中可以看出苯系物以及苯甲醛和苯酚的线性关系良好, r 值均大于 0.9991。

Miller 等^[8]计算检出限的公式: $DL = \frac{(3SE_a + a)}{b}$ (SE_a ——截距标准误差; a ——截距; b ——回归方程的斜率;)对配制的标准溶液的浓度检出限进行计算,结果见表 1。表明吹扫捕集的检出限低,均在 0.011—0.98ng/cm² 之间。

3.2 标准溶液的色谱图

标准样品色谱分离如图 1 所示,本实验方法对苯、甲苯、乙苯、(邻、间、对)二甲苯、异丙苯、苯乙烯、苯甲醛和苯酚检测较好。

表 1 化合物的回归方程、相关系数、线性范围、回收率、相对标准偏差及检出限

分析物	回归方程	相关系数 (r^2)	线性范围 (ng/cm^2)	回收率 (%)	RSD($n=5$) (%)	检出限 (ng/cm^2)
苯	$y=0.1406x-0.1385$	0.9996	0.98—3000	100	2.06	0.98
甲苯	$y=0.1354x-0.1383$	0.9994	0.011—3000	98	3.11	0.011
乙苯	$y=0.1769x-0.0225$	0.9991	0.12—3000	111	4.23	0.12
对二甲苯	$y=0.2127x-0.1365$	0.9994	0.64—3000	104	1.26	0.64
邻二甲苯	$y=0.1453x-0.0523$	0.9998	0.35—3000	95	0.73	0.35
异丙苯	$y=0.1345x+0.0272$	0.9998	0.21—3000	105	1.68	0.21
苯甲醛	$y=0.1038x+0.0452$	0.9998	0.54—3000	97	5.33	0.54
苯酚	$y=0.5228x-0.3606$	0.9991	0.56—3000	103	0.77	0.56
间二甲苯	$y=0.0614x-0.0326$	0.9999	0.52—3000	98	1.57	0.52
苯乙烯	$y=0.0475x-0.0177$	0.9994	0.37—3000	102	1.01	0.37

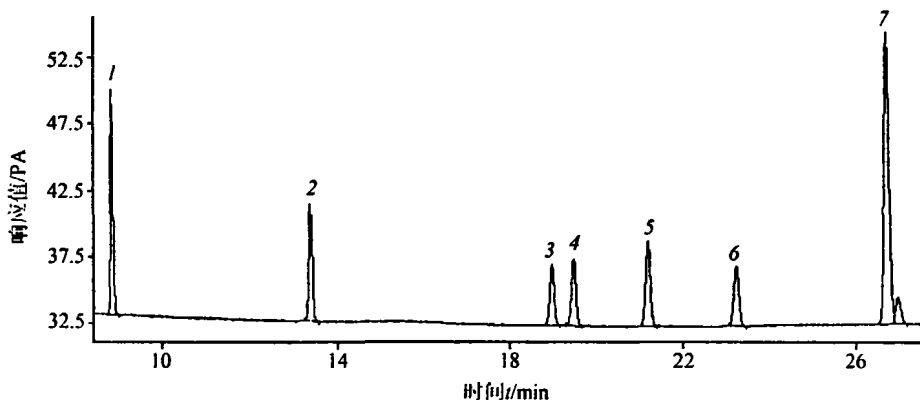


图 1 混合标准溶液的色谱图

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—对/间二甲苯; 5—邻二甲苯/苯乙烯; 6—异丙苯; 7—苯甲醛; 8—苯酚。

3.3 方法精密度和标准回收率

依照行业标准,随机抽取包装纸,参照印刷压痕准确裁取主包装面,包装纸面积为: $5.5\text{cm} \times 6.0\text{cm}$,将所取试样,均剪切成立 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 碎片,立即放入吹扫管中,加入 3mL 水,经吹扫、捕集和色谱分离、测定。重复 5 次对样品测定,得到苯系物以及苯甲醛和苯酚 10 种有机物的相对标准偏差在 $0.73\%—5.33\%$ 之间。在空白样品中加入标准储备液适量,进行回收率实验,连续重复 3 次分析,回收率在 $95\%—111\%$ 之间。精密度和回收率结果见表 1。由表 1 的结果可以看出,所有的检测物质的回收率都达到了 95% 以上,RSD 均在 5.33% 以下,表明本实验方法测定结果比较准确,适合对卷烟包装材料中苯系物、苯甲醛和苯酚的检测。

3.4 样品中挥发性物质的测定结果

对厂内的 7 种卷烟包装材料的样品(A-G)在本实验条件下进行 4 次检测,峰面积定量,并计算出所测到的苯系物、苯甲醛和苯酚 10 种挥发性有机物的含量,见表 2。

通过表 2 可以看出,在样品中能检测到苯系物和苯甲醛,而苯酚在样品中未检测到。其中甲苯、乙苯、苯甲醛检测的含量相对多一些,特别是苯甲醛在每个样品中都能检测到在 $1.21—8.42\text{ng}/\text{cm}^2$ 之间。样品 C 和样品 F 中甲苯、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯/苯乙烯、异丙苯、苯甲醛都含有。

通过实验表明,本方法能很好的检测卷烟包装材料残留的苯系物、苯甲醛和苯酚有机物的含

量。并且所检测的卷烟包装材料残留的挥发性有机物含量都在行业标准允许的范围。

表 2 卷烟包装材料中苯系物、苯甲醛和苯酚的检测结果 (ng/cm²)

分析物	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	样品 F	样品 G
苯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲苯	0.068	ND	0.16	0.67	0.14	0.15	0.15
乙苯	ND	0.98	5.15	1.32	ND	2.73	2.17
对/间二甲苯	ND	ND	3.19	ND	ND	2.11	2.72
邻二甲苯/苯乙烯	ND	ND	1.98	ND	1.24	0.96	ND
异丙苯	ND	ND	4.03	ND	ND	1.80	ND
苯甲醛	1.28	1.21	5.91	2.17	1.41	7.49	8.42
苯酚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND——未检出。

4 结论

吹扫捕集与气相色谱联用对卷烟包装材料中的苯系物以及苯甲醛和苯酚检测,该方法的灵敏度高、检出限低、定量准确。为进厂的卷烟包装材料质量控制提供了可靠的科学依据。

参考文献

- [1] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌.水和废水监测分析方法指南(下)[M].北京:中国环境科学出版社,1997.320—334.
- [2] 何争光,刘军深,蔡伟民.自来水中强致癌物 MX 的研究进展[J].中国给水排水,2003,19(7):24—26.
- [3] 黄嘉祁主编.烟草工业手册[M].北京:中国轻工出版社,1999.148.
- [4] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.725—729.
- [5] 谢焰浦,俊卿.顶空气相色谱法测定卷烟商标纸中的挥发性有机化合物(VOCs)[A].2004中国烟草学会工业专业委员会烟草化学学组年会暨学术研讨会论文集[C].郑州,中国烟草学会工业专业委员会,2004.166—175.
- [6] 李宁,刘杰民,温美娟等.吹扫捕集-气相色谱联用技术在挥发性有机化合物测定中的应用[J].色谱,2003,(4):343—346.
- [7] Bellar T A, Lichtenberg J J. Determining Volatile Organics at Microgram-PerLitre-Evels by Gas Chromatography[J]. *J. Am Water Works Assoc.*, 1974, (4): 66—39.
- [8] Miller J C, Miller J N (Eds). *Statistics for Analytical Chemistry*[M]. Chichester, Ellis Horwood, 1984.

Determination of Benzene Series, Benzaldehyde and Phenol in Cigarette Packing Material by Purge, Trap and Gas Chromatography

LIU Chun-Bo^{a,b} LU She-Ming^a LI Xi-Qiang^{a,b} LIU Zheng-Cong^{a,c}

DONG Xue-Chang^b MIAO Ming-Ming^a

^a(R&D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuzi, Yunnan 653100, P. R. China)

^b(School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, P. R. China)

^c(School of Chemistry Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, P. R. China)

Abstract The benzene series, benzaldehyde and phenol in cigarette packing material were determined by purge & trap and gas chromatography. Detection limit of this method is 0.011—0.98ng/cm², the recovery are in the range of 95% to 111% with the RSD of 0.73%—5.33%, and the correlation coefficients are 0.9991—0.9999. The benzene series, benzaldehyde and phenol can be extracted and concentrated without organic solvent to induce pollution. The method was less sample, high sensitivity, low detection limit, operation simple and quantitative accurate.

Key words Purge and Trap, Gas Chromatography, Cigarette Packing Material, Benzene Series.