吹扫捕集-GC 法检测卷烟包装材料中挥发性有机化合物

刘春波[1,2], 陆舍铭[1*], 李希强[1,2], 倪朝敏[1], 董学畅[2], 缪明明[1]

1.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

2.云南民族大学化学与生物技术学院，昆明市 121 大街 142 号 650031

关键词：吹扫捕集；气相色谱；卷烟包装材料；挥发性有机物

摘要：采用吹扫捕集-气相色谱联用法测定了7种卷烟包装材料样品中的18种挥发性有机物（VOCs）的残留量。结果表明：①方法的检出限0.02 ~ 1.42 ng/cm^2；平均回收率为91.32% ~ 99.37%；RSD在0.17% ~ 2.74%之间；②所有样品中均未检出苯；③采用DB-WAXETR色谱柱能将间二甲苯和对二甲苯分离并准确定量；④条形包装纸样品中所含的VOCs成分较多，且含量较大，含量较高的是乙酸丙酯和乙酸正丁酯；盒包装纸的VOCs残留量较少。

中图分类号：TS761.2, TS411 **文献标识码：**B **文章编号：1002-0861(2009)02-0042-04**

Determination of Volatile Organic Compounds in Cigarette Packing Material by Purge and Trap-Gas Chromatography

LIU CHUN-BO[1, 2], LU SHE-MING*[1], LI XI-QIANG[1, 2], NI CHAO-MIN[1], DONG XUE-CHANG[2], MIAO MING-MING[1]

1.R&D Center of HongTa Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi 653100, Yunnan China

2. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, Yunnan China

Key words：Purge and Trap；Gas chromatography；Cigarette packing material；Volatile organic compounds

Abstract: 18 volatile organic components (vocs) in 7 kinds of cigarette packing material were determined by Purge and Trap-Gas Chromatography. The results indicated that: ① Detection limit of this method was 0.02 to 1.42 ng/cm^2, the average recovery ratios were ranged from 91.32% to 99.37%, and the RSD values were 0.17% to 2.74%. ② No benzene was detected in all samples. ③The *m*-xylene was separated successfully with *p*-xylene using the capillary column of DB-WAXETR. ④ Carton samples contained more VOCs and at higher concentrations, especially propyl acetate and *n*-Butyl acetate; while residual VOCs in packet blanks were at lower concentrations.

卷烟包装材料中残留的微量挥发性有机化合物(VOCs)，可能会对消费者健康和卷烟品质产生影响[1-3]。美国和日本等[4-6]国家已经广泛采用吹扫捕集技术测定VOCs，而我国基本上仍然采用顶空气相色谱法测定卷烟包装材料中VOCs[7]。因此，进行了吹扫捕集（动态顶空）-气相色谱法测定卷烟包装材料中VOCs试验，旨在为我国烟草企业卷烟包装材料中VOCs含量的测定、限量指标建立乃至卷烟包装材料的质量控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂、材料与仪器

异丙醇、正丁醇、异丁醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、4-甲基-2-戊酮、丙酮、环己酮、苯、甲苯、乙苯、（邻、间、对）二甲苯、异丙苯、苯乙烯、苯甲醛（标准样品，99.9%，美国 Chem Service）；二次蒸馏水；卷烟包装材料样品[红塔烟草(集团)有限责任公司提供]。

Agilent 6890气相色谱仪，配备FID检测器、HP-VOC (50 m×0.32 mm i.d.×1.05 μm d.f.)、 DB-5ms (60

作者简介：刘春波（1978-），硕士，内蒙古赤峰市人，研究方向：烟草化学；Email: chunboliu2008@163.com；

***通讯作者：**陆舍铭（1976-），博士，电话：0877-2968271 Email: lusheming@sohu.com

收稿日期：2008-08-15

责任编辑：刘立全 电话：0371-67672637 E-mail:llq@tobaccoinfo.com.cn

m×0.25 mm i.d.×1.4 μm d.f.) 和 DB-WAXETR (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm d.f.)毛细管柱（美国 Agilent 公司）；Eclipse 4660 吹扫捕集器（美国 O-I-Analytical 公司），吹扫捕集浓缩管#10 （Tenax/SG/Charcoal）；SZ-93 自动双重纯水蒸馏器（上海亚荣生化仪器厂）；Nichipet Ex 数字可调微量移液器（日本 Nichiryo 公司）；PG503-S 电子天平（精度 0.0001 g，瑞士 METTLER 公司）。

1.2 样品处理与分析

依照YC/T207-2006的规定进行采样：随机抽取软盒、硬盒和条形包装纸，参照印刷压痕准确裁取主包装面，包装纸面积5.5cm×6.0cm，将纸样剪切成3 mm×3 mm碎片，并立即放入吹扫管中，加入3 mL水，室温下以高纯氮气(纯度99.999%)吹扫，吹扫气用10#捕集阱捕集，捕集阱脱附气直接通入GC仪中进行分析。采用的条件为：

(1) 吹扫捕集条件：吹扫气（N_2）流量：40 mL/min； 吹扫时间：11 min；捕集阱（10#）温度：20 ℃；脱附温度：190 ℃；脱附时间：2 min；捕集阱清扫：210 ℃下烘焙20 min。

(2) 色谱条件：色谱柱：DB-WAXETR (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm d.f.)毛细管柱；进样口温度：150 ℃；载气：N_2，流量 1.0 mL/min；分流比：7:1；检测器（FID）温度：250 ℃；氢气流速：35.0 mL/min；空气流速：350.0 mL/min；尾吹气（N_2）：25.0 mL/min；升温程序：$40°C(2min) \xrightarrow{5°c/min} 230°C(10min)$。

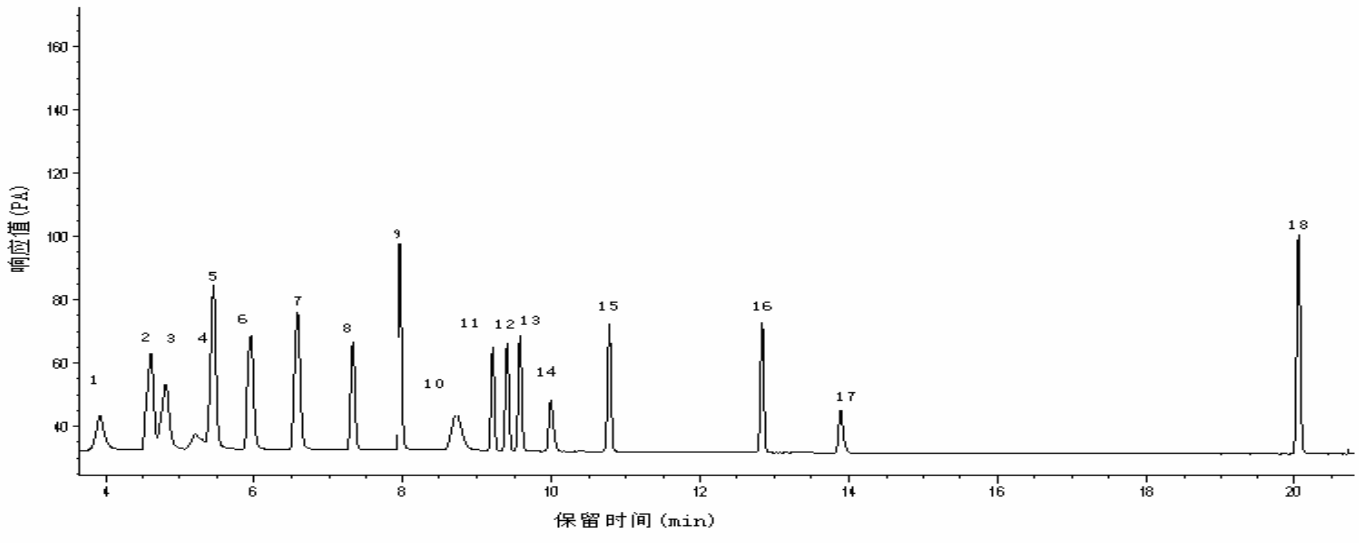
采用与标样比较保留时间法定性，外标法定量。

2 结果与讨论

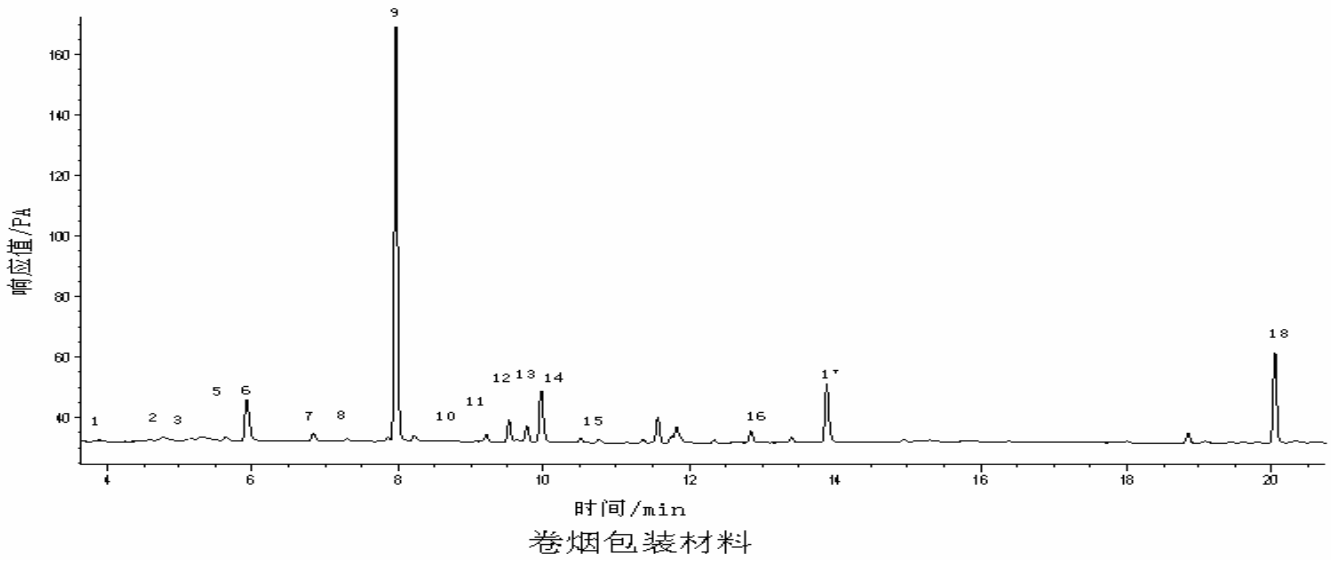
2.1 色谱柱选择及柱流量的确定

在卷烟包装材料常见的挥发性物质中，间二甲苯和对二甲苯的分离是一个难题。间二甲苯和对二甲苯为同分异构体，其特征峰几乎完全一致，无法通过色谱峰进行定性定量[7-8]。郭紫明[7]采用HP-1毛细管柱、刘劲松[8]等采用DB-1701柱都不能将间二甲苯和对二甲苯峰分开。因此，用HP-VOC、 DB-5ms和DB-WAXETR毛细管柱进行了分离实验。结果（图1）显示，采用DB-WAXETR柱能将间二甲苯和对二甲苯很好的分离，而且不管是混合标准溶液，还是卷烟包装材料样品，不仅间二甲苯和对二甲苯得到了很好的分离，其它16种挥发性成分也都分离良好，适合定性定量分析。

而后试验发现，当DB-WAXETR的柱流量为0.5 mL/min时，各物质的分离效果良好，但柱头压力比较低，对最早和最晚出峰的丙酮和苯甲醛的测定准确度造成不良影响。当流量大于3.0 mL/min，则间二甲苯和对二甲苯不能达到基线分离，而柱流量为1.0 mL/min时，所有待测成分均分离良好。因此，设定此柱流量。



标准溶液色谱图



1.丙酮 2. 乙酸乙酯 3.异丙醇 4.苯 5.乙酸丙酯 6.4-甲基-2-戊酮 7.甲苯 8.乙酸正丁酯 9.异丁醇

10.乙苯 11.对二甲苯 12.间二甲苯 13.正丁醇 14.邻二甲苯 15.异丙苯 16.苯乙烯 17.环己酮 18.苯甲醛

图1 混合标准溶液和卷烟包装材料样品的色谱图比较

2.2 工作曲线和检出限

在250 mL容量瓶中分别加入异丙醇、正丁醇和异丁醇各300 mg；丙酮和环己酮各195 mg；乙酸乙酯、乙酸丙酯、4-甲基-2-戊酮、乙酸正丁酯、苯、甲苯、乙苯、（邻、间、对）二甲苯、异丙苯、苯乙烯和苯甲醛各29 mg，用二次蒸馏水定容，得到混合标准贮备液，4 ℃下保存。用二次蒸馏水将混合标准贮备液稀释至浓度分别为0.068、0.160、0.800、4.000、20.000和60.000 mg/mL的混合标准溶液，对不同浓度的混合标准液进行吹扫、捕集、脱附和GC分析，并对得到的各成分的峰面积与其浓度进行回归分析，结果见表1。由表1看出，各成分工作曲线的相关系数均大于0.9996，说明在0.00015～60 mg/m^{2}浓度范围内各成分的峰面积与其浓度之间有较好的线性关系，适合定量分析。检出限（根据Miller[9]的公式计算）在0.02～1.42 ng/cm^{2}之间，表明本方法比较灵敏。

表1. 18种VOCs的保留时间、回归方程、相关系数、回收率、相对标准偏差及检出限①

保留时间 (min)	成分	回归方程	相关系数	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	检出限 (ng/cm^2)
3.91	丙酮	y=0.09814x-0.2484	0.9999	99.23	1.12	0.18
4.62	乙酸乙酯	y=0.1285x-0.08751	0.9998	94.65	1.89	0.03
4.82	异丙醇	y=0.06962x+0.4227	0.9997	95.17	2.51	1.20
5.22	苯	y =0.5967x-1.6185	0.9999	98.26	0.94	0.02
5.46	乙酸丙酯	y =0.2461x-0.5464	0.9999	93.35	1.36	0.18
5.96	4-甲基-2-戊酮	y =0.440 2x-1.4081	0.9999	97.19	0.17	0.11
6.58	甲苯	y =1.9177x-4.9781	0.9999	92.87	0.69	0.04
7.32	乙酸正丁酯	y =0.6150 x-5.1834	0.9998	98.20	2.74	0.27
7.97	异丁醇	y=0.03527x-1.2071	0.9996	91.32	1.38	0.36
8.73	乙苯	y=1.9938x-13.7498	0.9999	99.16	0.57	0.09
9.21	对二甲苯	y=2.1695x-23.1103	0.9998	98.35	0.31	0.06

9.40	间二甲苯	y=2.2594x-7.2426	0.9999	97.65	0.36	0.12
9.58	正丁醇	y=0.01726x-0.2114	0.9997	94.52	1.52	1.42
9.99	邻二甲苯	y=0.01522x-0.3077	0.9998	98.10	0.87	0.18
10.77	异丙苯	y=2.7766x-11.5214	0.9998	98.68	1.21	0.02
12.84	苯乙烯	y =3.4174x-9.6665	0.9999	97.30	0.96	0.04
13.89	环己酮	y=0.02678x-0.1243	0.9999	97.29	0.18	0.02
20.06	苯甲醛	y =0.1935x-0.5824	0.9999	99.37	1.27	0.39

注：①按Miller等[9] 的公式：$DL = \frac{(3SE_a + a)}{b}$ 计算。式中， a是回归方程的截距；b是斜率，SE_a是截距标准误差。

2.3 精密度和回收率

对某一包装盒样品重复测6定次，并根据测定结果的平均值计算18种VOCs的相对标准偏差，结果见表 1 。

在5.5 cm×6.0 cm空白卷烟包装样品中分别加入20、50、100 μg 的18种VOCs标样，分别进行吹扫、捕集、脱附和GC分析，重复3次，并根据加标量和加标后的测定量计算回收率，结果见表 1 。

由表1看出，所有被测VOCs的RSD均小于3%，平均回收率都大于90%，表明本方法重复性好，准确性高，适合卷烟包装材料中的VOCs检测。

2.4 部分卷烟包装材料样品中VOCs残留量比较

采用本方法测定了7种卷烟包装材料样品中18种VOCs的残留量，结果见表2。由表2可见：①所有样品中均没有检测到苯；②样品C中的对、间、邻二甲苯的总含量为0.43 mg/m^2，超过YC/T207-2006限量指标0.25 mg/m^2；③在检出的17种VOCs中，乙酸丙酯、异丙醇、乙酸正丁酯和环己酮在7种样品中的总含量相对较高。其中，乙酸丙酯总含量最高，但每个单独样品的含量都在行标允许范围（小于50.0mg/m^2）内。乙酸正丁酯在样品A中的含量最大为5.33 mg/m^2，比行业标准限量指标（5.0 mg/m^2）略高。乙酸正丁酯对眼及上呼吸道均有强烈的刺激作用，有麻醉作用[10]，因此，样品A适当敞开放置后就可用于卷烟生产。样品D中环己酮含量为5.19 mg/m^2，超出行业限量指标5倍。环己酮5.0×10^{-5} ng/cm^{3}可以刺激人体粘膜，7.0×10^{-5} ng/cm^{3}对眼鼻舌有明显刺激，其嗅觉灵敏度0.24 ng/cm^3[10]，因此，从环己酮考虑，样品D必须敞开放置一段时间才能用于卷烟生产；④仅在样品A～D中检出4-甲基-2-戊酮，且含量较低；⑤样品A和样品B中的总VOCs残留量分别为46.88和50.76 mg/m^2，而其他5种样品的含量在6.58～22.14 mg/m^2，都在行标允许范围内，但为了消费者的健康和卷烟产品的吸味不受包装材料的影响，使用前，最好将样品A和样品B（条形盒包装材料）先打开包装放置几天。

表2. 7 种卷烟包装材料中的VOCs残留量 （mg/m^2）

VOCs	A①	B	C	D	E	F	G
丙酮	0.31	0.45	1.76	1.05	0.46	0.52	0.89
乙酸乙酯	1.99	2.51	1.54	0.46	0.33	0.08	0.46
异丙醇	1.32	4.07	1.51	9.27	2.75	1.44	7.83
乙酸丙酯	28.34	31.96	8.71	1.40	0.59	1.33	3.01
4-甲基-2-戊酮	0.31	0.37	0.22	0.16	—	—	—
甲苯	0.42	0.08	0.16	0.01	0.04	0.69	0.09

乙酸正丁酯	5.33	4.63	2.79	1.93	0.72	0.56	4.96
异丁醇	4.88	2.84	—	0.67	0.88	0.82	—
乙苯	0.26	0.03	0.04	0.12	0.10	0.11	0.11
对二甲苯	0.04	0.03	—	0.09	0.07	0.080	—
间二甲苯	0.03	0.02	0.04	0.01	0.03	0.041	0.08
正丁醇	2.29	1.61	1.46	1.47	0.25	0.42	0.61
邻二甲苯	0.15	0.07	0.39	0.12	0.05	0.11	0.24
异丙苯	0.21	0.02	0.18	0.09	0.07	0.070	0.08
苯乙烯	0.02	0.01	0.03	0.06	0.05	0.050	0.05
环己酮	0.96	2.02	1.05	5.19	0.18	0.13	0.57
苯甲醛	0.02	0.04	0.02	0.04	0.01	0.05	0.08

注：①A和B为条形盒包装纸，C、D和E为硬盒包装纸，F和G为软盒包装纸；② “一”表示未检测到。

3 结 论

采用吹扫捕集-气相色谱法检测卷烟包装材料中 VOCs，取样量少，简便，灵敏度高，重复性好，准确性高，不会对环境造成二次污染，可用于烟草企业卷烟包装材料的质量控制。

参考文献

[1] 李忠, 蒋次清.顶空气相色谱法测定卷烟材料中的溶剂残留[J].烟草科学研究, 2003(4): 77-79.

[2] 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)[C] / / 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.中国烟草学会工业专业委员会, 2004: 166-175.

[3] 刘春波, 陆舍铭. 吹扫捕集-气相色谱对卷烟包装材料中的苯系物检测[J]. 光谱实验室, 2008, 25 (5) : 801- 804.

[4] Roberto R M, Ana G H. Application of purge and trap extraction and gas chromatography for determination of minor esters in cider[J]. J Chromat A, 2005, 1069: 245–251.

[5] Bianchi F, Careri M, Musci M. Volatile norisoprenoids as markers of botanical origin of Sardinian strawberry-tree (*Arbutus unedo L*.) honey: Characterisation of aroma compounds by dynamic headspace extraction and gas chromatography–mass spectrometry [J]. Food Chem, 2005, 89: 527–532.

[6] Amir Salemi, Habib Bagheri. Automated trace determination of earthy-musty odorous compounds in water samples by on-line purge-and-trap–gas chromatography–mass spectrometry [J]. J Chromat A, 2006, 1136: 170–175.

[7] 郭紫明,李艳春.卷烟包装材料中残留的挥发性有机物[J]. 烟草科技, 2007(2): 35-37.

[8] 刘劲松,傅军,金旭忠.吹扫捕集与气相色谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物[J] . 中国环境监测, 2000, 16(4): 18-20.

[9] Miller J C, Miller J N. Statistics for Analytical Chemistry [M]. Chichester：Ellis Horwood, 1984.

[10]徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1998.