

顶空气相色谱-质谱联用法测定卷烟材料中的溶剂残留

朱 斌,徐昕荣,向 弘,尹诗衡,匡同春

(华南理工大学分析测试中心,广东 广州 510640)

摘要:采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC/MS)法测定烟草行业标准 YC263-2008 卷烟条与包装纸中挥发性有机溶剂残留,根据物质峰面积和标样浓度,计算回归方程,以及 16 种溶剂的线性范围、回收率、检出限、精密度等。通过胶粘剂、纸品样的实际检测,验证了方法的可行性,有效避免顶空气相色谱法的干扰问题,顶空气质联用法能准确地检测残留气体。

关键词:静态顶空;气质联用;溶剂残留;卷烟材料

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2010)02-0116-04

Determination of Residual Solvents in Cigarette Materials by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHU Bin, XU Xin-rong, XIANG Hong, YIN Shi-heng, KUANG Tong-chun

(Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Total of 16 volatile organic residual solvent compounds in the cigarette paper and the wrapping paper listed in standard YC263-2008 were analyzed by headspace gas chromatography-mass spectrometry(HS-GC/MS). The linear range, recovery rate, precision and detection limit of the 16 residual solvents were tested. The method proved to be successful by the testing results of the adhesive and wrapping paper samples, which can avoid the disturbance problem brought by HS-GC. The results show that HS-GC/MS tests the residual solvents effectively, and the veracity of HS-GC/MS is better than HS-GC.

Key words: static-headspace;GC/MS;residual solvents;cigarette materials

卷烟包装材料及其他相关材料中的溶剂残留基本上是由原料本身及后加工过程所使用的油墨和粘结剂等化学品带来的,残留溶剂的存在会造成卷烟产生不良气味,且其中大部分有机溶剂(如苯类溶剂)会对人体产生致癌,致畸,致突变等危害。在当今国际烟草包装流行趋向中,

“环保”、“绿色包装”是未来烟草包装的重点发展方向。因此,研究开发有效、准确的分析测试方法,对保证产品的品质和人民健康有积极意义。常见的溶剂残留分析方法主要是顶空气相色谱法(是行业标准所确定的方法)^[1-2],主要优点是测试方便、前处理简单、干扰较少,适用于固体及

液体材料^[3-4]。但在对部分包装材料,特别是粘结剂的顶空色谱分析过程中发现部分样品存在干扰,常造成误检现象。本工作使用顶空气质联用分析法检测烟草包装材料及相关材料中的残留溶剂,通过对色谱-质谱相关条件的优化,对标准样品和实际样品的分析测试,出色谱质谱联用法的优点。

1 实验条件

1.1 仪器及试剂

3000 型气相色谱/4000 质谱联用仪,三合一全自动顶空进样器;美国瓦里安公司产品。

甲醇、丙酮、正己烷、乙醇(色谱纯);Merk 公司产品;苯、甲苯、二甲苯、异丙醇、正丁醇、丁酮、乙酸乙酯、环己酮(纯度 $\geq 99.5\%$);天津大茂化学试剂厂产品;乙苯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、丙二醇甲醚、4-甲基-2-戊酮(纯度 $\geq 99.5\%$);国药集团化学试剂有限公司产品;三醋酸甘油酯(分析纯)。

1.2 分析测试

1.2.1 样品处理 将 0.1 mL 液体样品放入 20 mL 顶空瓶中,如果是纸质样品,则将面积为 20 cm \times 5 cm 的样品按标准方法,印刷面朝里卷成筒状,装入顶空瓶中,加入 1 mL 三醋酸甘油酯,进行分析测定。

1.2.2 顶空条件 顶空瓶加热温度 80 $^{\circ}\text{C}$,样品

保温振荡时间 45 min,样品进样量 100 μL 。

1.2.3 色谱条件 Agilent 19091R-316, VOC 毛细管柱(60 m \times 0.32 mm \times 1.80 μm);载气为高纯氦气;进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$;柱流量 1.0 L \cdot min $^{-1}$;分流比 10 : 1;程序升温:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.4 质谱条件 电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,传输线温度 230 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 170 $^{\circ}\text{C}$,离子阱温度 180 $^{\circ}\text{C}$,TIC 模式,扫描质量范围 m/z 30~150。分析结果运用 NIST 检索和标准物质对比保留时间进行组分鉴定。

2 结果与讨论

2.1 溶剂标准工作曲线、检测限及精密度

用聚乙二醇水溶液配制 16 种溶剂溶液,其浓度分别为 0.000 1、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、1.0 g \cdot L $^{-1}$,取样 0.1 mL,加入 1 mL 三醋酸甘油酯,进行分析测定,结果列于表 1。在实验结果处理时,保留时间接近的异丙醇和丙酮、乙酸异丙酯、丁醇和苯,分别抽取特征离子进行定量分析。

使用 0.01 g \cdot L $^{-1}$ 标准工作点样品,加入 1 mL 三醋酸甘油酯,平行检测 6 份,考察方法的精密度,16 种溶剂的相对标准偏差小于 5%,符合方法的要求。

表 1 16 种残留溶剂的校准曲线线性回归方程、检测限及回收率

Table 1 The standard line, testing limits and recovery rate of 16 residual solvents

溶剂	回归方程 ($n=3$)	线性范围	线性相 关系数 r	检测限/(g \cdot L $^{-1}$)		回收 率/%	RSD/%	YC263-2008 允许最高浓度 (/mg \cdot m $^{-2}$)
				定性	定量			
乙醇	$y=0.0611x-0.0268$	0.002~10	0.9997	0.0005	0.002	95.5	3.2	50.0
异丙醇(m/z 45)	$y=0.0307x-0.0079$	0.001~10	0.9994	0.0005	0.001	93.2	4.5	5.0
丙酮(m/z 43)	$y=0.0142x-0.0103$	0.001~10	0.9994	0.0005	0.001	90.3	3.2	1.0
丁酮	$y=0.0113x-0.0068$	0.001~10	0.9997	0.0005	0.001	92.4	3.6	0.5
乙酸乙酯	$y=0.0049x-0.0050$	0.001~10	0.9995	0.0005	0.001	97.8	3.8	10.0
乙酸异丙酯(m/z 43)	$y=0.0054x-0.0034$	0.001~10	0.9998	0.0005	0.001	90.3	4.2	5.0
正丁醇(m/z 56)	$y=0.2231x-0.0106$	0.005~100	0.9996	0.0005	0.005	97.7	4.4	2.5
苯(m/z 78)	$y=0.0049x-0.0070$	0.001~10	0.9996	0.0001	0.001	98.2	4.2	0.01
丙二醇甲醚	$y=0.0122x+0.0100$	0.01~10	0.9999	0.001	0.01	89.3	4.3	60.0

续表

溶剂	回归方程 ($n=3$)	线性范围	线性相 关系数 r	检测限/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		回收 率/%	RSD/%	YC263-2008 允许最高浓度 /($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)
				定性	定量			
乙酸正丙酯	$y=0.0038x-0.0026$	0.001~10	0.9982	0.0002	0.001	98.6	4.5	50.0
4-甲基-2-戊酮	$y=0.0042x-0.0010$	0.001~10	1	0.0002	0.001	101.5	4.6	1.0
甲苯	$y=0.0019x-0.0025$	0.001~10	0.9999	0.0001	0.001	99.7	3.2	0.5
乙酸正丁酯	$y=0.0034x-0.0022$	0.001~10	0.9999	0.0005	0.001	96.1	4.5	5.0
乙苯	$y=0.0009x-0.0014$	0.0001~1	1	0.0001	0.001	99.9	4.5	0.25
二甲苯	$y=0.0037x-0.0055$	0.001~1	1	0.0003	0.001	98.3	4.4	0.25
环己酮	$y=0.0390x-0.0131$	0.01~10	0.9941	0.002	0.01	87.2	4.3	1.0

注:样品量指 20 mL 顶空瓶中加入的溶剂毫克数;保留时间接近的异丙醇和丙酮、乙酸异丙酯丁醇和苯,分别抽取特征离子进行定量,标准的单位是 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$,如液体产品,标准按 $6 \text{ g} \cdot \text{m}^2$ 计算

2.2 16 种溶剂残留物的保留时间和主要特征离子

经优化色谱质谱条件,16 种溶剂残留经过色谱柱的 GC/MS 总离子流图示于图 1,保留时间和质谱的特征离子列于表 2。谱库检索匹配度高,能准确定性定量检出残留溶剂。

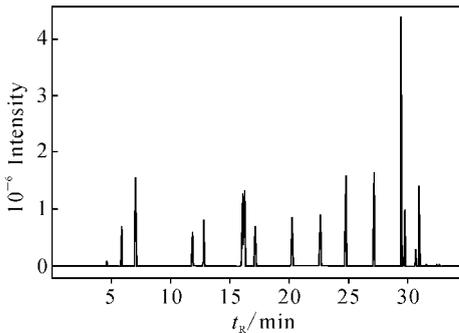


图 1 16 种溶剂的 GC/MS 总离子流图

Fig. 1 TIC of 16 solvents

2.3 液态材料溶剂残留回收率

用不含此 16 种溶剂的聚乙二醇水溶液作为基体,配成浓度均为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合样品,经 6 次检验,测定各种溶剂的平均回收率。16 种溶剂的回收率中环己酮最低,为 87.2%,苯类溶剂的回收率在 98% 以上,列于表 1。由于实验过程用的是水性胶粘剂作为基料,醇类溶剂具有一定的水溶性,环己酮挥发温度较高,所以从表 1 所列出的回收率来分析,非极性溶剂的回收率较高,水溶性好的醇类和环己酮的回收率低一些。

表 2 16 种残留溶剂的保留时间和特征离子

Table 2 The retain time and characteristic ions of 16 residual solvents

序号	溶剂	保留时间/min	特征离子/(m/z)
1	乙醇	6.15	31,45
2	异丙醇	7.34	45
3	丙酮	7.37	43,58
4	丁酮	12.20	29,43,57,72
5	乙酸乙酯	13.20	15, 29, 43, 61, 70, 73,88
6	乙酸异丙酯	16.52	43,61,87
7	正丁醇	16.58	31,41,56,73
8	苯	16.70	78
9	丙二醇甲醚	17.20	59,75
10	乙酸正丙酯	20.70	43
11	4-甲基-2-戊酮	23.10	43,58,85
12	甲苯	25.10	91,92
13	乙酸正丁酯	27.40	43,61,73
14	乙苯	29.60	27, 39, 51, 65, 77, 91,106
15	二甲苯	30.00,30.80	39, 51, 65, 77, 91, 103,106
16	环己酮	31.30	27,42,55,69,98

2.4 异丙醇、丙酮、乙酸异丙酯、正丁醇、苯的定量分析

此分离专用柱对异丙醇、丙酮及乙酸异丙酯、正丁醇、苯的分离不理想,所以在进行定量分

析时,采用抽取特征离子的方法排除相互干扰。异丙醇选取 m/z 45,丙酮选取 m/z 43,乙酸异丙酯选取 m/z 43,正丁醇选取 m/z 56,苯选取 m/z 78;保留时间分别是异丙醇 7.34 min,丙酮 7.37 min,乙酸异丙酯 16.52 min,正丁醇 16.58 min,苯 16.80 min,能达到定性定量分析条件。

2.5 粘结剂、纸品实际检测结果

应用此气质联用方法对烟草行业常用胶粘

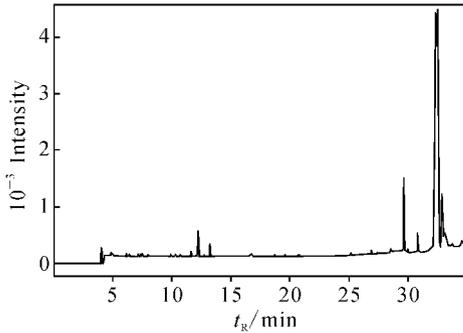


图 2 烟草包装纸样测试 GC/MS 总离子流图

Fig. 2 TIC of cigarette wrapping paper

剂和纸品进行检验,结果理想,分析结果准确。通过对两个企业样品的检验,总离子流图结果示于图 2 和图 3。从谱图分析,乙苯保留时间有较严重的干扰物,如果仅用气相色谱分析,就会出现误检,通过抽取乙苯特征离子 m/z 106,能准确地检出乙苯的残留量,图 3 检出丙烯酸、甲基丙烯酸酯对二甲苯的检验干扰严重,通过抽取 m/z 91、103,检出二甲苯的残留量。

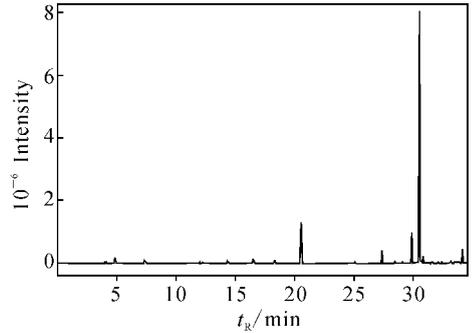


图 3 烟草胶粘剂样测试 GC/MS 总离子流图

Fig. 3 TIC of cigarette adhesive

3 结 论

通过实验,以顶空进样气质联用法对烟草行业包装材料的溶剂残留进行定性定量分析,得到了 16 种溶剂的保留时间及回归方程,计算了线性范围、线性相关系数、及信噪比大于 3 的检出限。并应用此方法对 16 种溶剂的水溶液回收率进行了实验,最低回收率是环己酮为 87.2%。对企业胶粘剂和纸品样进行检测,取得了理想的检测结果,并能准确的检测溶剂残留,排除苯乙烯烯酸、甲基丙烯酸及酯类物对检测结果干扰。

参考文献:

- [1] 国家烟草专卖局发布. YC 263—2008 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 国家烟草专卖局发布. YC/T 207—2006 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量:顶空气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [3] 张承明,徐若飞,孔维松,等. 顶空气相色谱法测定卷烟包装材料中的溶剂残留[J]. 理化检验-化学分册,2007,43(5):397-399.
- [4] 李 忠,蒋次清,杨光宇,等. 顶空气相色谱法测定卷烟包装材料中的溶剂残留[J]. 中国烟草学报,2004,10(6):7-9.