

卷烟包装纸中挥发性有机化合物(VOCs)的 顶空-气相色谱分析

谢 焰, 陆怡峰, 孙文梁, 刘百战

上海烟草(集团)公司技术中心, 上海市长阳路 717 号 200082

摘 要:采用顶空-气相色谱法分析了卷烟包装纸中的 16 种挥发性有机化合物(VOCs),方法快速简便,准确可靠。对部分国内卷烟包装纸进行了检测,并对卷烟包装纸的 VOCs 现状进行了讨论。

关键词:卷烟包装纸,挥发性有机化合物(VOCs),顶空-气相色谱法

中图分类号:TS411.1 文献标识码:A 文章编号:1004-5708(2007)06-0013-07

Determination of volatile organic compounds in printed cigarette packaging by headspace gas chromatography

XIE Yan, LU Yi-feng, SUN Wen-liang, LIU Bai-zhan

Technical Centre of Shanghai Tobacco (Group) Corporation, Shanghai 200082

Abstract: Sixteen volatile organic compounds (VOCs) in cigarette packaging materials were analyzed by headspace gas chromatography which was simple, fast, and reliable. A quantitative analysis of VOCs in some Chinese cigarette packing papers was made. Current status of VOCs in cigarette packages was also discussed.

Key words: printed cigarette package; volatile organic compounds (VOCs); headspace gas chromatography

包装材料的挥发性有机化合物(VOCs)释放量日益引起关注,烟草行业也在这方面投入了越来越多的研究力量。卷烟包装纸中的 VOCs 主要来源于印刷工艺中产生的溶剂残留,在含量过高时会对卷烟的吸味产生不良影响。因此,对卷烟包装纸中的 VOCs 进行定量研究,无论是在技术进步上还是在品质控制方面都具有重要的现实意义。同时,也是把好卷烟辅材质量关,跟上卷烟产品“健康、环保”这一国际趋势的必然要求。国际上烟草大公司对纸张类卷烟辅料均有较严格的 VOCs 定量控制指标^[1-2],国内部分烟草企业也在不同程度上开展了这方面的研究工作。

在参考国内外的研究资料和控制指标的基础上,我们采用顶空-气相色谱法测定了卷烟包装纸中挥发性有机化合物。顶空分析法是通过分析样品基质上方的气体组分(称作顶空)来测定这些组分在样品中的含

量,其最大的优点是不需要对样品进行复杂的预处理,测定过程简便、快速、重复性好。在选择目标化合物时,重点考虑三点:1. 对健康危害大的化合物;2. 有不良气味的化合物;3. 在不同烟用辅材和不同印刷工艺中使用较广泛的化合物。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

标样:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙醇、异丙醇、正丁醇、丙酮、丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、丙二醇甲醚(均为分析纯)。

基质校正剂:三醋酸甘油酯

仪器:美国安捷伦公司 7694 顶空仪;6890N/5973N GC/MS 气质联用仪;6890N 气相色谱仪(配 FID 检测器)。

样品瓶:20 mL 专用顶空瓶。

1.2 标样配制

在 250 mL 容量瓶中加入苯、甲苯、乙苯和二甲苯

作者简介:谢焰,女,工程师,主要从事烟用材料和烟草化学研究,

Tel:021-61669453,Email:xiey@mail.sh-tobacco.com.cn

收稿日期:2007-05-11

各 20 ~ 30 mg、其余标样 200 ~ 300 mg,准确称重(准确至 0.1 mg),三醋酸甘油酯定容,定为第 1 级标准溶液。取第 1 级标准溶液 50 mL 加入 250 mL 容量瓶中,三醋酸甘油酯定容,定为第 2 级标准溶液。以此类推,得到第 3-5 级标准溶液。

1.3 样品制备

样品取样区的选择,遵循尽可能全面、准确、有代表性的原则,同一样品取样部位要一致,取样面积要相同。

1.3.1 硬盒包装纸

取一张硬盒包装纸,对称于纵轴线裁取试样,面积为 $22.0\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$,将所取试样印刷面朝里卷成筒状,立即放入顶空瓶中,加入 $1000\text{ }\mu\text{L}$ 三醋酸甘油酯,密封后待测。

1.3.2 软盒包装纸

将整张软盒包装纸作为试样,面积为 $15.5\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$,将所取试样印刷面朝里卷成筒状,立即放入顶空瓶中,加入 $1000\text{ }\mu\text{L}$ 三醋酸甘油酯,密封后待测。

1.3.3 条包装纸

取一张条包装纸,对称于印刷图案面纵横轴线裁取试样,面积为 $22.0\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$,将所取试样印刷面朝里卷成筒状,立即放入顶空瓶中,加入 $1000\text{ }\mu\text{L}$ 三醋酸甘油酯,密封后待测。

1.4 仪器分析条件

1.4.1 顶空仪(HS)

样品环体积: 3.0 mL ,样品瓶平衡温度: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品环温度: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,传输线温度: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品瓶平衡时间: 45.0 min ,样品瓶加压压力: 138 kPa ,加压时间: 0.20 min ,充气时间: 0.20 min ,样品环平衡时间: 0.05 min ,进样时间: 1.0 min 。

1.4.2 气相色谱仪(GC)

色谱柱:美国 SUPELCO 公司 VOC 毛细管柱($60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$);载气: He,恒流模式,流速 3.8

mL/min ,分流比 10:1,检测器 FID: H_2 $40\text{ mL}/\text{min}$,空气 $450\text{ mL}/\text{min}$,辅助气(He) $30\text{ mL}/\text{min}$,检测器温度: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样口温度: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,程序升温: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min ,然后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 15 min 。

2 结果与讨论

本文仅以 A 硬盒包装纸为例来进行讨论。

2.1 平衡时间和平衡温度的选择

结合本分析方法的研究目的、顶空的特性和目标化合物的理化性质,我们设计了不同平衡温度($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$)和不同平衡时间(10 min 、 15 min 、 30 min 、 45 min 、 60 min),在 VOC 专用色谱柱上进行试验。

图 1 是平衡温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不同平衡时间(30 min 、 45 min 、 60 min)实际样品中的 VOCs 响应情况色谱图重叠(局部)。可以看出:尽管平衡时间不同(30 min 、 45 min 、 60 min),但色谱峰几乎一致,VOCs 峰面积基本无差异,说明均已达到各相平衡。由于设定的 GC 程序为 52 min ,有足够的时间提供给样品平衡,为确保各种样品的 VOC 均能达到充分平衡,选择平衡时间为 45 min 。

图 2 是相同平衡时间(45 min)不同平衡温度下实际样品中的 VOCs 色谱图。结果表明,随着平衡温度的提高,VOCs 峰面积迅速增大,达到一定温度($80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)后再升高至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,VOCs 峰面积的增速明显趋缓。考虑到本方法研究旨在检测常温下卷烟辅材中的挥发性有机化合物含量,同时兼顾样品 VOCs 充分挥发及提高方法灵敏度两方面的要求,选择平衡温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 标样定性分析

以硬盒为试样基质,加入一定量的标准溶液,进行顶空-气质/联用(HS-GC/MS)分析,确定目标化合

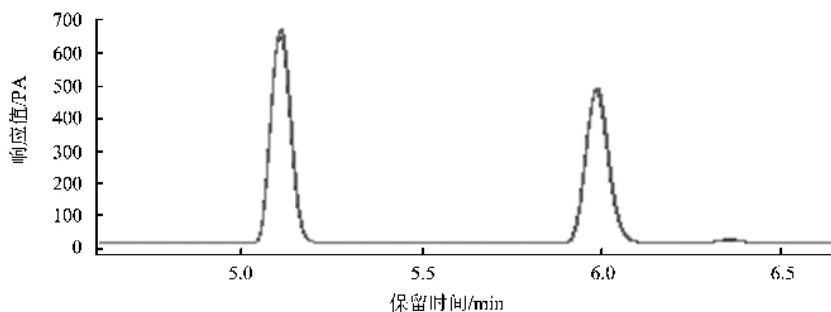


图 1 平衡温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不同平衡时间的 VOCs 色谱图重叠(局部)

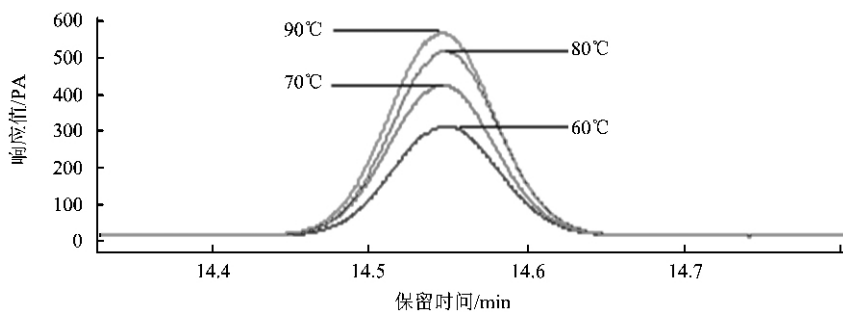


图2 平衡时间 45min 下不同平衡温度的 VOCs 色谱图重叠(局部)

物出峰顺序和保留时间。再以硬盒为试样基质,加入 1000 μL 标准溶液,进行顶空 - 气相色谱(HS - GC)分析,对照标样在 GC/MS 总离子流图上的出峰情况,确

定目标化合物在 GC 上的保留时间。该试样的标样色谱图如图 3 所示。各目标化合物峰形对称,在 VOC 专用色谱柱上得到了较好的分离。

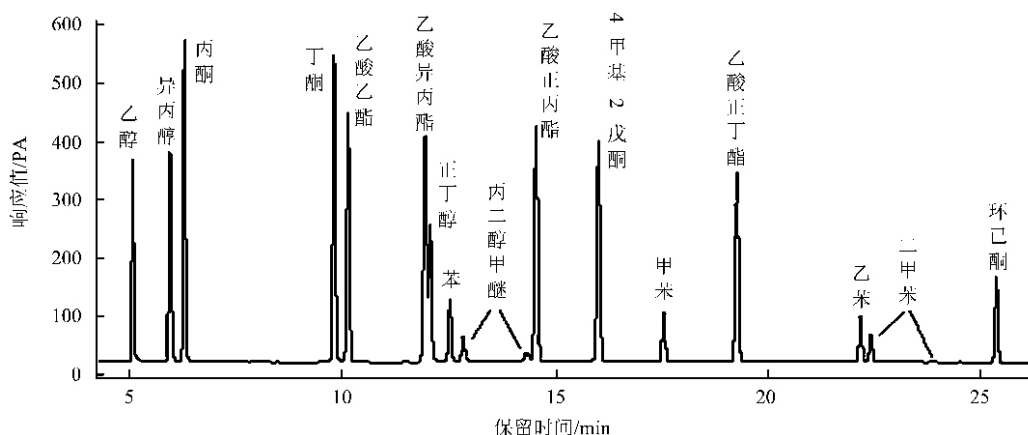


图3 以硬盒试样为基质的标样色谱图

表1 标样在硬盒试样基质上的
工作曲线和线性相关系数

化合物	工作曲线	线性相关系数
乙醇	Area = 71.37 Amount	0.9998
异丙醇	Area = 82.30 Amount	1.0000
丙酮	Area = 121.34 Amount	1.0000
丁酮	Area = 104.54 Amount	1.0000
乙酸乙酯	Area = 80.88 Amount	1.0000
乙酸异丙酯	Area = 85.90 Amount	1.0000
正丁醇	Area = 37.88 Amount	0.9997
苯	Area = 239.44 Amount	1.0000
丙二醇甲醚	Area = 10.98 Amount	0.9997
乙酸正丙酯	Area = 63.52 Amount	0.9999
4-甲基-2-戊酮	Area = 66.96 Amount	0.9999
甲苯	Area = 139.02 Amount	0.9999
乙酸正丁酯	Area = 40.52 Amount	0.9999
乙苯	Area = 100.71 Amount	0.9999
二甲苯	Area = 68.58 Amount	0.9999
环己酮	Area = 15.13 Amount	1.0000

注:Area—目标化合物色谱峰面积,Amount—目标化合物浓度。

2.3 工作曲线

以硬盒试样为基质,分别加入 1000 μL 各级标准溶液,每级标液平行检测 2 次。以标样的色谱图峰面积为纵坐标,浓度(已换算为单位面积硬盒包装纸中所含化合物的质量数, mg/m^2)为横坐标绘制工作曲线。各标准物质工作曲线方程及线性回归系数见表 1。

2.4 重复性

按上述方法,对 A 硬盒包装纸平行测定 5 次,结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,所有检测出的 VOCs 成分相对标准偏差较好,表明该方法分析卷烟包装纸中的 VOCs 具有良好的重复性。

2.5 回收率

取 1000 μL 标准溶液加入 A 硬盒试样中,平行测定 5 次,结果见表 3。

表2 A 硬盒包装纸样品重复性测定结果($n=5$)(mg/m²)

化合物	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	平均值	相对标准偏差/%
乙醇	9.35	9.33	9.56	10.32	10.48	9.81	5.62
异丙醇	—	—	—	—	—	/	/
丙酮	0.10	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	5.83
丁酮	—	—	—	—	—	/	/
乙酸乙酯	0.59	0.52	0.57	0.61	0.62	0.58	6.81
乙酸异丙酯	—	—	—	—	—	/	/
正丁醇	—	—	—	—	—	/	/
苯	—	—	—	—	—	/	/
丙二醇甲醚	0.48	0.42	0.43	0.46	0.49	0.46	6.69
乙酸正丙酯	10.34	10.28	10.69	11.93	12.11	11.07	7.98
4-甲基-2-戊酮	—	—	—	—	—	/	/
甲苯	—	—	—	—	—	/	/
乙酸正丁酯	—	—	—	—	—	/	/
乙苯	—	—	—	—	—	/	/
二甲苯	—	—	—	—	—	/	/
环己酮	—	—	—	—	—	/	/

注:—表示未检出

表3 样品回收率试验

(mg/m²)

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	平均值	相对偏差/%	加入标样浓度	回收率/%
乙醇	13.61	13.53	13.30	13.82	13.19	13.49	1.86	3.90	94.34
异丙醇	3.83	3.85	3.82	4.00	3.87	3.87	1.88	3.83	101.02
丙酮	3.35	3.32	3.36	3.44	3.34	3.36	1.37	3.67	89.07
丁酮	3.98	4.02	3.95	4.11	4.02	4.02	1.50	3.99	100.71
乙酸乙酯	4.99	5.03	4.94	5.13	5.01	5.02	1.39	4.44	100.04
乙酸异丙酯	4.35	4.34	4.31	4.55	4.37	4.38	2.17	4.30	101.91
正丁醇	3.73	3.55	3.58	3.66	3.69	3.64	2.07	3.98	91.62
苯	4.36	4.33	4.28	4.55	4.34	4.37	2.37	4.36	100.19
丙二醇甲醚	3.61	3.52	3.57	3.69	3.55	3.59	1.83	3.26	95.95
乙酸正丙酯	16.00	15.71	15.63	15.94	15.41	15.74	1.52	4.39	106.27
4-甲基-2-戊酮	3.70	3.68	3.69	3.79	3.70	3.71	1.20	3.63	102.31
甲苯	4.28	4.26	4.34	4.39	4.30	4.31	1.20	4.32	99.90
乙酸丁酯	4.50	4.47	4.55	4.60	4.52	4.53	1.10	4.47	101.27
乙苯	4.21	4.24	4.22	4.30	4.30	4.25	1.02	4.31	98.61
二甲苯	4.22	4.26	4.24	4.31	4.31	4.27	0.96	4.33	98.55
环己酮	4.65	4.47	4.88	4.75	4.64	4.68	3.23	4.73	98.87

表3显示,有14种目标化合物回收率高达94%以上,唯一回收率稍低的丙酮也达到了89%以上,表明该方法测定结果比较准确。

综合以上分析讨论,本方法简便快速,重复性和回收率好,适宜定量分析卷烟商标纸中的VOCs成分。

3 应用检测

采用本方法对部分国产卷烟包装纸进行了VOCs

检测,取样位置为一包包装纸取中间部分,检测结果见表4。检测结果表明,目前国内正在使用的卷烟包装纸,无论是硬盒、软盒、条盒,绝大部分含有乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、丙二醇甲醚、乙酸正丙酯、和乙酸正丁酯,部分商标纸还含有丁酮、正丁醇、4-甲基-2-戊酮、甲苯、乙苯、二甲苯和环己酮。

从卷烟包装纸分类来看,硬盒和条盒包装纸的VOCs总量普遍高于软盒包装纸,不同品牌之间VOCs

含量差异悬殊。部分包装纸中的 VOCs 总量较高,如硬盒 3 为 653.31 mg/m^2 ,硬盒 17 为 311.31 mg/m^2 ,条盒 9 为 496.63 mg/m^2 ,也有一些品牌 VOCs 含量较低,如硬盒 15 只有 8.32 mg/m^2 ,软盒 3 只有 2.50 mg/m^2 。个别包装纸中有害挥发性有机化合物含量过高,如硬盒 6 甲苯含量为 15.47 mg/m^2 ,条盒 1 甲苯含量高达 43.62 mg/m^2 。被测包装纸中 58.82% VOCs 含量超过 30 mg/m^2 。同国际上比较,菲莫公司规定包装纸 VOCs 总量不得大于 30 mg/m^2 ,从这一点来看,国内卷烟包装纸做得还不够好。

同时检测了外烟硬盒包装纸 1 和外烟硬盒包装纸 2,取样方法相同,检测结果见表 4。2 种外烟硬盒包装纸仅检出了乙醇、异丙醇、丙酮和乙酸乙酯,总量分别为 4.73 和 3.74 mg/m^2 ,低于所有被测国产硬盒卷烟包装纸。

总体看来,被测国产卷烟包装纸中挥发性有机物

的总量偏高,同国际先进水平比较仍有很大差距,特别是不少样品中易引起异味的物质乙酸丁酯含量偏高,还有些包装纸中个别挥发性有机化合物含量奇高。随着国内外烟草行业对环保、健康等问题的日益重视,控制和降低卷烟包装纸中的 VOCs 含量已成为必然趋势。国内烟草企业应当采取各种措施推进卷烟包装纸无毒无味的进程,如采用无苯油墨、用乙酸丙酯代替乙酸丁酯作溶剂、加强辅材进货检验等等,待新的油墨配方和印刷工艺得到推广后,以上问题有望得到较好的解决,逐步达到国际质量控制要求。

参考文献

- [1] 菲利普-莫里斯公司.“卷烟包装材料中挥发性有机化合物的残留限定”。
- [2] 英美烟草公司.“卷烟包装材料中挥发性有机化合物的残留限定”。

[续表]

样品名	乙醇	异丙醇	丙酮	丁酮	乙酸乙酯	乙酸异丙酯	正丁醇	苯	丙二醇甲醚	乙酸正丙酯	4-甲基-2-戊酮	甲苯	乙酸正丁酯	乙苯	二甲苯	环己酮	总量
软盒 8	1.14	1.20	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00	—	91.35	0.00	0.00	0.00	1.16	0.00	0.00	0.00	96.62
软盒 9	4.92	5.36	0.18	0.00	3.50	0.00	0.60	—	5.52	12.10	0.00	0.79	37.77	0.19	0.00	0.00	70.93
软盒 10	0.99	0.21	0.00	0.00	5.38	0.00	0.00	—	2.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.75
软盒 11	0.81	1.44	0.00	0.00	1.52	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00	0.63	3.24	0.00	0.00	0.00	7.65
软盒 12	0.31	0.37	0.61	0.00	1.51	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.80
软盒 13	18.71	0.00	0.00	0.00	12.42	0.00	0.00	—	6.04	0.26	0.00	0.10	19.44	0.00	0.00	0.00	56.97
软盒 14	0.66	1.10	0.07	0.00	3.32	0.00	0.00	—	7.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.18
软盒 15	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	2.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.62
软盒 16	24.72	0.00	0.11	0.00	4.56	0.00	0.48	—	4.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.53	35.96
软盒 17	7.99	5.97	0.00	0.00	4.41	0.00	0.38	—	100.19	0.00	0.00	0.30	5.30	0.00	0.00	0.00	124.54
条盒 1	0.95	0.76	0.24	0.92	12.47	0.00	0.00	—	5.31	3.40	10.86	43.62	20.22	0.05	0.50	3.35	102.66
条盒 2	28.81	0.00	0.23	0.08	2.90	0.00	0.82	—	0.00	13.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	46.00
条盒 3	55.13	106.18	0.45	0.13	30.82	0.00	1.54	—	57.32	5.95	0.00	4.95	0.65	0.00	0.21	0.00	263.33
条盒 4	3.36	3.35	0.04	0.00	1.75	0.00	0.74	—	73.02	0.00	0.00	0.60	2.51	0.00	0.00	0.00	85.38
条盒 5	58.15	0.15	0.37	0.00	18.04	0.00	0.56	—	49.72	34.88	0.00	0.10	11.83	0.00	0.00	0.00	173.80
条盒 6	0.60	0.00	0.94	0.00	0.95	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	2.99
条盒 7	0.41	0.00	0.08	0.00	2.33	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00	0.87	6.72	0.00	0.19	0.00	10.61
条盒 8	0.86	1.22	0.26	0.00	12.30	0.00	0.00	—	5.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.72
条盒 9	15.23	14.82	0.32	0.00	5.21	0.00	0.00	—	459.97	0.66	0.33	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	496.63
条盒 10	0.43	0.31	0.24	0.00	3.06	0.00	0.47	—	0.00	0.00	0.00	0.89	5.06	0.00	0.39	0.00	10.85
条盒 11	10.89	2.56	0.19	0.21	2.78	0.00	2.68	—	34.38	11.37	0.00	0.00	12.91	0.00	0.00	0.00	77.97
条盒 12	0.29	0.23	0.08	0.00	1.95	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	2.69
条盒 13	88.29	0.49	0.16	0.00	29.00	0.00	0.00	—	7.60	23.92	0.00	9.81	0.00	3.59	1.97	0.00	164.83
条盒 14	18.94	0.16	0.17	0.00	5.11	0.00	1.07	—	2.92	0.48	0.00	0.12	183.92	0.00	0.00	0.00	212.88
条盒 15	2.26	30.63	0.19	0.31	2.07	0.00	0.00	—	2.24	0.00	0.72	5.82	28.83	0.22	0.52	4.85	78.78
条盒 16	3.10	0.26	0.09	0.00	1.79	0.00	0.00	—	23.46	0.20	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	3.23	32.96
条盒 17	5.81	3.22	0.10	0.00	3.53	0.00	15.68	—	329.95	3.69	0.00	0.14	1.83	0.00	0.00	0.00	363.96

注：— 表示未检出