

浅谈烟包中挥发性有机化合物的检测

作者：李强

【内容提要】在日益追求绿色、环保以及食品安全的大环境下，如何采取有效的措施和方法来降低烟包 VOC 含量，切实践行“消费者利益至上”的精神，为烟草企业提供安全放心的烟包产品，保障消费者的健康，是我们烟包印刷人不可推卸的责任，让我们携手共进！

烟草行业 VOC 控制相关标准实施以来，烟包 VOC 控制技术便一直是烟包印刷企业所面对的技术难点。企业在践行标准的过程中，随着对标准的学习和掌握更加深入，也发现了更多的问题，本文的精彩之处不仅在于其对标准进行了深入解析，也提出了其在实际工作中遇到的一些疑惑人物，希望借助第八届《印刷技术》全国有奖征文大赛的平台，与业界交流和探讨。《印刷技术》编辑部也非常希望这一平台能起到这样的作用，我们希望有更多的企业能与我们互动起来，共同促进行业的交流与发展。

随着烟草行业标准 YC/T207-2006《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定

顶空-气相色谱法》、YC/T263-2008《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量》的相继颁布实施，挥发性有机化合物（VOC）限量成为烟包质量判定的重要标准科印精品调研，给广大烟包印刷企业带来了严峻的考验。

都配备了检测仪器，用于控制烟包中 VOC 含量。笔者根据理论知识和检测经验，谈一下烟包 VOC 的检测方法，并对两项行业标准进行初步的探讨，受笔者水平所限重组，不当之处在所难免，欢迎业内同仁批评指正。

烟包 VOC 含量检测方法

行业标准 YC/T207-2006《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定 顶空-气相色谱法》规定了卷烟条、盒包装纸中 VOC 的测定方法。

1. 检测方法及设备

行业标准 YC/T207-2006《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定

顶空-气相色谱法》是采用顶空-气相色谱法（HS-GC）来检测烟包 VOC 含量，该方法最大的优点是不需要对样品进行复杂的预处理，直接取其顶空气体进行分析即可，既简便又快速。检测设备由顶空仪（HS）和气相色谱仪（GC）组成数字印刷机，顶空仪主要对样品进行预处理，并作为气相色谱仪的进样器；气相色谱仪主要对样品进行分离分析。常用的是安捷伦 G1888A/7694E 顶空仪和安捷伦 6890/7890 气相色谱仪（配备 FID 检测器）。

2. 检测步骤 包装物流

（1）定性分析

对需要检测的 16 种目标化合物，分别取单个标样逐一进行顶空-气相色谱分析，确定目标化合物的保留时间和出峰顺序。需要注意的是，使用不同的色谱柱应采用不同的程序升温方法收购，否则无法得出正确的色谱峰，同时，用不同的色谱柱检测，16 种化合物的出峰顺序可能会有所不同，但都要对各目标化合物有较好的分离度印后工艺，且峰形对称。据笔者了解，常用的主要是 SUPELCO-VOC 色谱柱和安捷伦 DB-624 色谱柱。

YC/T207-2006《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定 顶空-气相色谱法》中推荐的仪器分析条件检测，混合标样的色谱图如图 1 所示。



图 1 混合标样色谱图

(2) 定量分析

①绘制工作曲线

以相应烟包原纸为样品基质(一般硬包采用白卡纸、软包采用铜版纸)制取试样,分别加入 1ml 第 1~5 级标准溶液,进行顶空-气相色谱分析。每级标准溶液重复测定 2 次设备,取平均值。根据目标化合物的出峰面积及其含量建立相应工作曲线。

②样品检测奥西

气相色谱分析,根据相应组分的峰面积计算样品中各组分的含量。

3.检测注意事项

(1) 仪器改装

检测设备必须进行调整改装流程,主要改动以下 2 个方面。

①将定量环体积改为 3ml(安捷伦 G1888A/7694 顶空仪标准配置为 1ml 定量环);
胶片

大幅提高检测灵敏度。

(2) 色谱条件

外标法定量检测时,必须严格重现色谱条件(即分析条件),特别是进样量,要求等体积准确进样。如果测定未知物和测定工作曲线时的分析条件有所不同,就会导致较大的定量误差,因此,必须使用带有自动顶空进样器和 EPC 的气相色谱仪,保证进样的准确性和进样的组成与样品瓶中试样组成的一致。

(3) 标液配制

配制标液时应注意以下几点。

①配制标液应在独立制样间进行,室温应低于 25℃,必须关闭门窗及通风橱,尽量减少空气流动,以减少 VOC 的挥发对检测结果造成影响;为了保障检测人员的身体健康,要求检测人员须佩戴防毒面具;制样完成后,应打开通风橱,将 VOC 排出制样间,减少对待测样品的影响和对人体的伤害。

②为了保证标液配制的准确性,配制时应首先称量挥发性较弱的标准物质,而后称量挥发性较强的物质,最后称量毒性较强、含量最少的苯系物。

③稀释剂三醋酸甘油酯黏度较大,残留严重检测系统及仪器,采用 50ml 大移液管能够有效减少相对误差。

⑤需要注意的是,各烟包印刷企业自行配制标液困难较多,质量上也难以保障,而高质量的标液是定量分析的先决条件,因此笔者建议企业可从郑州烟草研究院标准化中心购买标液。

(4) 标准曲线的制作

标准曲线的制作是外标法准确量的关键所在,其好与坏直接关系到定量分析的准确度。标准曲线的制作应注意以下几个方面。

①每级标液应重复测定 2 次,取平均值;

②标准曲线必须经过原点;



③要求各目标化合物的标准曲线相关线性达到 0.999 以上；
差应重新制作标准曲线。

(5) 试样制备

- ①样品制作应在常温、常压下进行，并尽量保证低湿、低风速；
- ②制样要求快速准确，确保样品不受污染；
- ③每个样品制备 2 个平行样；
- ④实验室内不能摆放相关 VOC 溶剂，防止污染样品；
- ⑤试样裁剪区必须涵盖烟包的主印刷面；
- ⑥试样不要卷得太紧，以保证将顶空瓶中间位置空出，防止损坏进样针。

(6) 结果计算

①每个试样必须同时测定 2 个平行样，平行样结果之差大于 10%时应重新检测；
橡胶制品

苯应该合并计算。

另外，需要注意的是，气体纯度会影响到 FID 检测器的灵敏度和稳定性，购买钢瓶气一定要选用 99.999%以上的高纯度气体，因为我们的检测是针对 VOC，所以特别要求检测使用的气体要经过脱油处理；同时，使用钢瓶气要注意安全，换气后必须进行检漏工作。

4. 问题讨论

根据理论知识及检测经验认证，笔者对行业标准 YC/T207-2006《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定

顶空-气相色谱法》中的相关规定有两个方面疑问，希望能与广大同仁讨论。

(1)标准中标液采取的是 1:5 的比例稀释 4 次，即 1~5 级标液浓度比为 1:5:25:125:625。笔者认为，浓度相差过大，不利于定量分析印刷市场，特别是苯，所需检测的浓度 (0.007mg/m²) 在郑州烟草研究院 5#标液浓度 (一般在 0.012mg/m²) 以下。

(2)采用气相色谱法检测，定性能力不足，有时难以准确定量，主要表现在 2 个方面。

①由于气相色谱法根据保留时间定性包装总论，而不同化合物可能具有相同的保留时间而同时出峰，因此具有一定局限性。笔者曾经遇到过经气相色谱仪检测某产品含苯量很高，但经气质联用仪判定并不是含苯量过高的情况；

②由于使用外标法，采用峰面积定量，而气相色谱法分析经常会出现色谱图上两个峰分不开或分离度很差的情况投资采购，此时便无法做到准确定量。虽然 FID 检测器的灵敏度高于 MS (质谱)，但有时定量反而不如 MS。

烟包 VOC 的限量指标和判定规则

1. 限量指标

行业标准 YC/T263-2008《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量》是在全国性大规模样品普查的基础上，参照国际指标和国内实际情况，结合各挥发性有机物对人体的危害程度而制定的。标准详细规定了烟包中出现频率较高、对人体危害较大的 5 大类 (醇类、酯类、醚类、酮类、苯系物) 16 种挥发性有机化合物 (乙醇、异丙醇、正丁醇；乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯；丙二醇甲醚；丙酮、丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮；苯、甲苯、二甲苯、乙苯) 的限量指标，如表 1 所示。



表 1 卷烟条与盒包装纸中 VOC 的限量指标

2.判定规则

烟包样品检测结果出现下列情况之一者，则判该产品不合格。

- (1) 苯含量 $\geq 0.01\text{mg}/\text{m}^2$;
- (2) 检测结果不符合下式要求:

$$\Sigma (x_i/y_i-1) < 15.0$$

① i 为表 1 中的序号, $i=1, 2, 3\cdots\cdots 15$;

② x_i 为测定值, “未检出”时取值为 0;

③ y_i 为指标值;

$y_i-1 < 0$ 时取值为 0。

3.判定规则解读

该判定规则主要传达了 2 层含义: ①苯为一票否决项, 即只要在烟包中定量检测苯不合格, 无论其他 15 种化合物是否合格, 该烟包判定为不合格。②允许多项超标 (含单项超标), 但总超标倍数必须小于 15, 大于或等于 15 则判定为不合格。根据该判定规则我们可以发现, 只有苯是绝对不允许超标的, 具体实施起来印后工艺, 笔者认为, 可以首先看苯是否超标, 在苯不超标的前提下, 再看总的超标倍数是否小于 15。

需要特别注意该标准中关于数据处理的相关规定: 每个样品重复测定两次, 测定结果取两次测定的平均值; 当某化合物的测定结果小于该化合物的定量检出限时, 应报告该化合物“未检出”, 同时报告定量检出限值; 当测定结果大于或等于定量检出限值但小于 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 时, 按 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 报告, 同时报告定量检出限值。

苯这一项上须特别注意。由于苯的定量检出限值为 $0.007\text{mg}/\text{m}^2$, 即苯含量不得 $\geq 0.007\text{mg}/\text{m}^2$ (即不得定量检出), 那么, 如果测定结果中苯含量在 $0.007\sim 0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 时, 均按 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 报告。举个例子, 测定某烟包样品苯含量为 $0.008\text{mg}/\text{m}^2$, 虽然从表面上看符合判定规则第一条 (苯含量 $\geq 0.01\text{mg}/\text{m}^2$) 的要求, 但根据数据处理规定我们要按 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 来报告苯含量, 那么该烟包应该判定不合格。对此, 笔者认为, 我们在做该项判定时, 可根据检测的原始数据来看苯的含量是否小于 0.007

mg/m^2 来进行。

4.判定规则探讨

行业标准 YC/T263-2008《卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量》的判定规则是标准制定项目组经过讨论并在征求部分领导和专家意见的基础上设备操作, 为了便于实际操作而最终确定采用的。根据项目组资料, 不同判定规则 (苯的判定规则不变) 下的样品合格率见表 2。

表 2 不同判定规则的普查产品合格率

考虑到了本标准在当时情况下的可操作性, 才将样品的合格率控制在 85%左右的, 从而采取了上述两条判定规则。然而, 从当时的普查情况来看, 由于苯超标造成的不合格品占 7.9%, 约占总不合格样品数的 50%, 时至今日, 因苯超标而导致 VOC 不合格的烟包已经很少了, 要把总超标倍数控制在 15 以内相对于苯的控制来讲要容易一些印刷配件, 所以, 目前大部分烟包产品都能符合该标准的限量要求, 即合格率已经远远超过了 85.46%, 因此, 笔者认为将来该标准客观上存在进一步严格的可能重组, 这就要求我们对烟包 VOC 的控制不能仅局限在能符合限量标准, 而是要想尽一切办法来降低烟包 VOC 含量, 为将来可能存



在的变化做好准备。

在正确理解烟包 VOC 检测行业标准的前提下，以及准确检测烟包 VOC 含量的基础上，制定合理的控制措施是使烟包顺利达到烟包 VOC 限量标准的有效途径。控制措施可谓仁者见仁、智者见智，笔者认为无非是三大方面：一是根据实际情况制定原材料的内部控制标准，严格控制原材料的 VOC 含量；二是对生产工艺进行调整改进；三是在成品包装储存过程中采取有效措施。

全的大环境下，如何采取有效的措施和方法来降低烟包 VOC 含量，切实践行“消费者利益至上”的精神，为烟草企业提供安全放心的烟包产品设备操作，保障消费者的健康，是我们烟包印刷人不可推卸的责任，让我们携手共进！

