

GCMS 结合 HS-20 顶空自动进样器测定 卷烟盒中有机溶剂残留

GCMS-182

摘要： 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了卷烟盒中 12 种有机溶剂残留的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 大于 0.992；峰面积重复性良好，RSD 小于 7.85%。该方法可用于卷烟盒中有机溶剂残留的快速定性定量测定。

关键词： 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 卷烟盒 有机溶剂残留

卷烟盒是烟草行业用量较大的纸质包装材料，品种繁多，工艺复杂，印制过程中需使用大量的有机溶剂。一旦卷烟盒中残留的有机溶剂过量，很可能影响卷烟产品的吸味，甚至危害消费者的健康。

随着人们生活水平和消费理念的不断提升，卷烟盒的安全性受到广泛关注。2006 年 10 月，国家烟草专卖局发布了行业标准《YC/T 207-2006 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定》。2008 年 5 月，国家烟草专卖局又发布了行业标准《YC263-2008 卷烟条与盒包

装纸中挥发性有机化合物的限量》，其中涉及到 16 种挥发性有机物，限量值范围在 0.01~60 mg/m²。因此为了严格控制烟草包装材料的质量，需要进行卷烟盒中有机溶剂残留量的监测和控制。

行业标准《YC/T 207-2006》中提供的测定方法为顶空进样。本文建立了一种顶空进样测定卷烟盒中有机溶剂残留含量的应用方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)
GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：
顶空瓶平衡温度：80℃
定量环温度：110℃，传输线温度：120℃
平衡时间：30 min，进样时间：1 min
GCMS 条件：
色谱柱：Rtx-624，60 m × 0.32 mm × 1.8 μm
柱温程序：40℃ (2 min)_5℃ /min_ 200℃ (2 min)

进样方式：分流，分流比：10:1
载气：氦气
载气控制方式：恒线速度，35.0 cm/sec
接口温度：230℃
离子源温度：200℃
离子化方式：EI
采集方式：SIM，定性定量离子见表 1。

1.3 样品前处理

精密剪取 15 cm² 样品于 20 mL 顶空瓶中，加 10 mL 纯水，待测。

结果讨论

2.1 标准谱图

12 种有机溶剂混标总离子流图如图 1 所示。

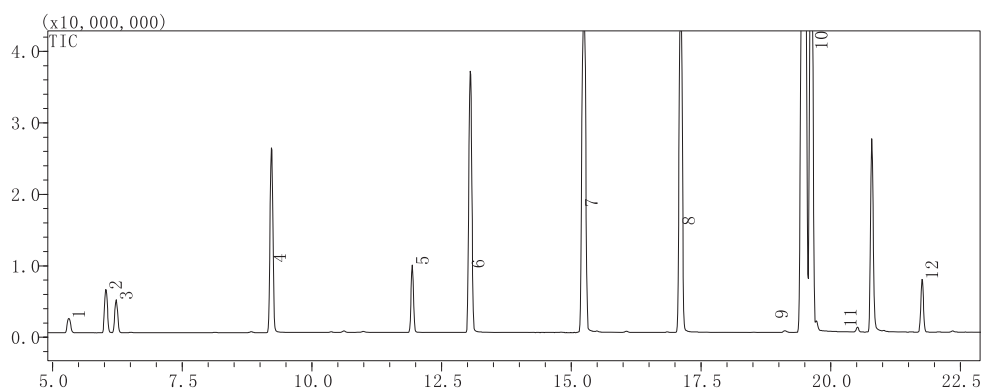


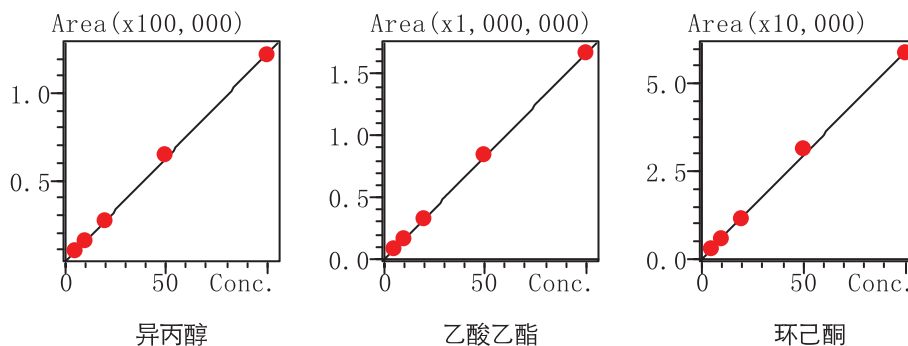
图1 有机溶剂混标总离子流图(10 ppm)

表1 组分保留时间、中英文名称和CAS号

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	5.308	乙醇	Ethanol	64-17-5	31	45、46
2	6.025	丙酮	Acetone	67-64-1	43	58、42
3	6.233	异丙醇	Isopropyl Alcohol	67-63-0	45	43、29
4	9.225	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	43	61、29
5	11.942	丁醇	1-Butanol	71-36-3	56	43、41
6	13.050	乙酸正丙酯	n-Propyl acetate	109-60-4	43	61、73
7	15.250	甲苯	Toluene	108-88-3	91	92、65
8	17.108	乙酸正丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	43	56、73
9	19.117	间二甲苯	o-Xylene	108-38-3	91	106、105
10	19.625	乙酸异戊酯	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	123-92-2	43	70、55
11	20.525	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	91	106、105
12	21.767	环己酮	Cyclohexanone	108-94-1	55	42、98

2.2 标准曲线

使用纯水配制有机溶剂混合标准系列，浓度分别为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分有机溶剂组分标准曲线如下所示，各组标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 μg 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算)。各组分检出限见表 2, 且峰面积重复性良好。

表2 各组分检出限及面积重复性(n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	%RSD
1	乙醇	0.9996	0.83	5.65	7	甲苯	0.9924	0.02	2.82
2	丙酮	0.9999	0.23	5.60	8	乙酸正丁酯	0.9999	0.19	3.51
3	异丙醇	0.9999	1.15	3.85	9	间二甲苯	0.9974	1.31	7.85
4	乙酸乙酯	0.9999	0.43	3.13	10	乙酸异戊酯	0.9999	0.40	2.55
5	丁醇	0.9992	1.51	4.77	11	对二甲苯	0.9939	3.56	7.83
6	乙酸正丙酯	0.9999	0.07	3.71	12	环己酮	0.9991	1.44	5.29

2.4 回收率

将溶剂残留混标溶液分别添加到样品中 (市售某品牌香烟), 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平行制样 3 次, 回收率结果见表 3。由于样品中含有较高浓度乙醇、丙酮、乙酸正丙酯、间二甲苯和对二甲苯, 样品经前处理后得到的样液中这五种有机溶剂残留的浓度均大于 500 $\mu\text{g}/\text{L}$, 所以对这几种有机溶剂残留不计算回收率。

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 (mg/m^2)	回收率(%)			平均值 (%)	RSD% (n=3)
			1	2	3		
1	乙醇	32.26	-	-	-	-	-
2	丙酮	3.96	-	-	-	-	-
3	异丙醇	0.25	91.13	99.36	79.87	91.13	8.87
4	乙酸乙酯	0.21	89.81	80.80	85.54	89.81	4.31
5	丁醇	0.08	83.26	90.20	93.49	83.26	4.79
6	乙酸正丙酯	6.28	-	-	-	-	-
7	甲苯	N.D.	79.48	79.77	79.31	79.48	0.24
8	乙酸正丁酯	N.D.	94.71	92.31	96.52	94.71	1.83
9	间二甲苯	7.67	-	-	-	-	-
10	乙酸异戊酯	N.D.	87.21	87.62	87.40	87.21	0.19
11	对二甲苯	0.89	-	-	-	-	-
12	环己酮	N.D.	96.24	97.49	97.15	96.24	0.54

结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析卷烟盒中的有机溶剂残留, 方法操作简单, 在 5~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准曲线范围内线性良好, 样品加标回收率为 79.31~99.36%。本方法可以用于卷烟盒中的有机溶剂残留定性定量检测。