

GC-MS 测定卷烟包装材料中 26 种挥发性有机溶剂残留

作者：李丕

审核人：姜振喜

摘要：本文使用 SHS-40 顶空与 SCION 456 GC-SQ 联用，建立了一种同时测定卷烟包装材料中 26 种有机溶剂残留的气质联用方法。26 种目标物质的标准曲线线性良好，相关系数在 0.99 以上。本方法前处理简单，工作站运算简便，适用于卷烟包装材料中 26 种有机溶剂残留的日常检测。

关键词：有机溶剂残留，卷烟包材，SCION 456 GC-SQ

近年来，随着烟包印刷材料和工艺的多样化，以及烟包装潢效果的日益考究，烟包印刷由单一的胶印、凹印或柔印向组合印刷方向发展，并大量使用涂布技术，极大地丰富了烟包的色彩及层次，使烟包印刷质量和装潢效果提高到一个前所未有的水平。为达到较好的涂布效果，涂布中需要使用溶剂调和颜料以及调节涂料的黏度和干燥速度。虽然这些溶剂绝大部分都会在印刷和印后加工过程中挥发到空气中，但还是会有微量溶剂残留在烟包及其使用的各类材料的涂层中。这些残留溶剂除了会对消费者健康产生不良影响外，还会对烟包质量带来各种问题，如墨层附着力下降、烫印糊版、烟包“水渍”等质量缺陷。

本文建立了一种同时测定卷烟包装材料中 25 种有机溶剂残留的顶空-气质联用法。该方法操作简单，定量准确，目标物质涵盖全面，适用于卷烟包装材料的日常大量检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SHS-40 顶空自动进样器，SCION 456GC-SQ 气相色谱-单四极杆质谱仪。

标准物质：26 种有机溶剂标准品，购自郑州烟草研究院。

其他试剂为分析纯。

1.2 样品前处理

取实验室样品进行试样制备，平张的烟用纸张应从中间位置或从 4、5 层抽取样品来制备试样；卷筒和成盘的烟用纸张均应至少弃去表面 3 层后取样制备试样。每个样品制备两个平行试样。特殊规格的烟用纸张，应参照相应用途的烟用纸张取样面积制备试样。试样制备应快速准确，并确保样品不受污染。

1.2.1 接装纸 取一张接装纸样品，裁取面积为 20.0 cm×4.0 cm 的试样，试样应包含一个单边，将所裁试样印刷面朝里卷成筒状，立即放入顶空瓶中，加入 1 mL 三乙酸甘油酯，密封后待测。

1.2.2 软盒包装纸 取一张软盒包装纸样品，裁取面积为 15.5 cm×10.0 cm 的试样，试样应包含主包装面，将所取试样印刷面朝里卷成筒状，立即放入顶空瓶中，加入 1 mL 三乙酸甘油酯，密封后待测。

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651

f 010-64060202

e techcomp@techcomp.cn

w www.techcomp.cn

1.2.3 条盒包装纸 取一张条包装纸样品，在包装纸正面中央区域裁取面积为 22.0 cm×5.5 cm 的试样，将所裁试样印刷面朝里卷成筒状，立即放入顶空瓶中，加入 1 mL 三乙酸甘油酯，密封后待测。

1.3 工作曲线

抽取接装纸、软盒包装纸、条盒包装纸，在 100℃下烘烤 2 h，确保其中的有机溶剂残留挥发干净。分别按照 1.2.1~1.2.3 取样和裁剪，立即放入顶空瓶，加入 1 mL 标准溶液，密封后测定。

1.4 分析条件

仪器条件如表 1 所示。目标物质及内标的化合物信息及特征离子如表 2 所示。

表 1 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的仪器检测条件

气质联用仪	SCION 456GC-SQ 气相色谱-单四极杆质谱仪 (部件号 SCIONSQSEL512)
顶空进样器	SHS-40 顶空自动进样器
色谱柱	BR-624ms , 60 m×0.32 mm×1.8 μm (部件号 : BR86128)
孵化室	温度 80 °C , 样品平衡 45 min
样品环	温度 160 °C
顶空气相传输线	温度 180 °C
进样量	1 mL , 进样时间 1 min
顶空瓶	20 mL
进样口	180 °C
载气	氦气 , 流速 2 mL/min
升温程序	初始温度 40°C , 保持 1 min , 以 4 °C/min 的速率至 200°C , 保持 10 min
气质传输线	220 °C
离子源	EI 源 , 温度 200 °C
电离能量	70 eV
溶剂延迟	3 min
扫描方式	SCAN 定性 (扫描范围 29-350 m/z) , SIM 定量

表 2 目标物质化合物信息及特征离子

序号	名称	CAS 号	分子式	分子量	RT/min	RT Window	特征离子
1	甲醇	67-56-1	CH ₄ O	32.04	4.47	1	31*、29
2	乙醇	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46.07	5.76	1	31*、45
3	异丙醇	67-63-0	C ₃ H ₈ O	60.1	6.80	1	45*、43
4	丙酮	67-64-1	C ₃ H ₆ O	58.08	6.60	1	43*、58
5	正丙醇	71-23-8	C ₃ H ₈ O	60.1	9.05	1	31*、59

6	丁酮	78-93-3	C ₄ H ₈ O	72.11	10.21	1	72*、43
7	乙酸乙酯	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	10.23	1	61*、43
8	乙酸异丙酯	108-21-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.13	12.22	1	43*、61
9	正丁醇	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	74.12	13.51	1	56*、41
10	苯	71-43-2	C ₆ H ₆	78.11	12.05	1	78*、77
11	1-甲氧基-2-丙醇	107-98-2	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.12	13.58	1	47*、45
12	乙酸正丙酯	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.13	14.71	1	43*、61
13	2-乙氧基乙醇	110-80-5	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.12	15.64	1	59*、72
14	4-甲基-2-戊酮	108-10-1	C ₆ H ₁₂ O	100.16	16.72	1	43*、58
15	1-乙氧基-2-丙醇	1569-02-4	C ₅ H ₁₂ O ₂	104.15	17.02	1	59*、45
16	甲苯	108-88-3	C ₇ H ₈	92.14	17.08	1	91*、92
17	乙酸正丁酯	123-86-4	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	19.50	1	43*、56
18	乙苯	100-41-4	C ₈ H ₁₀	106.17	21.69	1	91*、106
19	间/对-二甲苯	108-38-3/ 106-42-3	C ₈ H ₁₀	106.17	22.08	1	91*、106
20	邻-二甲苯	95-47-6	C ₈ H ₁₀	106.17	23.40	1	91*、106
21	苯乙烯	100-42-5	C ₈ H ₈	104.15	23.48	1	104*、78
22	2-乙氧基乙基乙酸酯	111-15-9	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.16	24.28	1	43*、59
23	环己酮	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	98.14	25.14	1	55*、98
24	丁二酸二甲酯	106-65-0	C ₆ H ₁₀ O ₄	146.14	30.70	1	115*、114
25	戊二酸二甲酯	1119-40-0	C ₇ H ₁₂ O ₄	160.17	35.01	1	100*、129
26	己二酸二甲酯	627-93-0	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.19	39.1	1	114*、143

注：“*”表示定量离子

2 实验结果

2.1 色谱条件的优化

待测溶剂残留挥发性强，分子量小，物质种类较多，选择 60 m 长的挥发性有机物专用柱 BR-624ms，获得了较好的分离效果，SCAN 的总离子流出图如图 1 所示。有几种物质在 SCAN 模式不能达到基线分离，但通过不同的特征离子可在 SIM 模式下进行定性和定量，见图 1 右上小图。

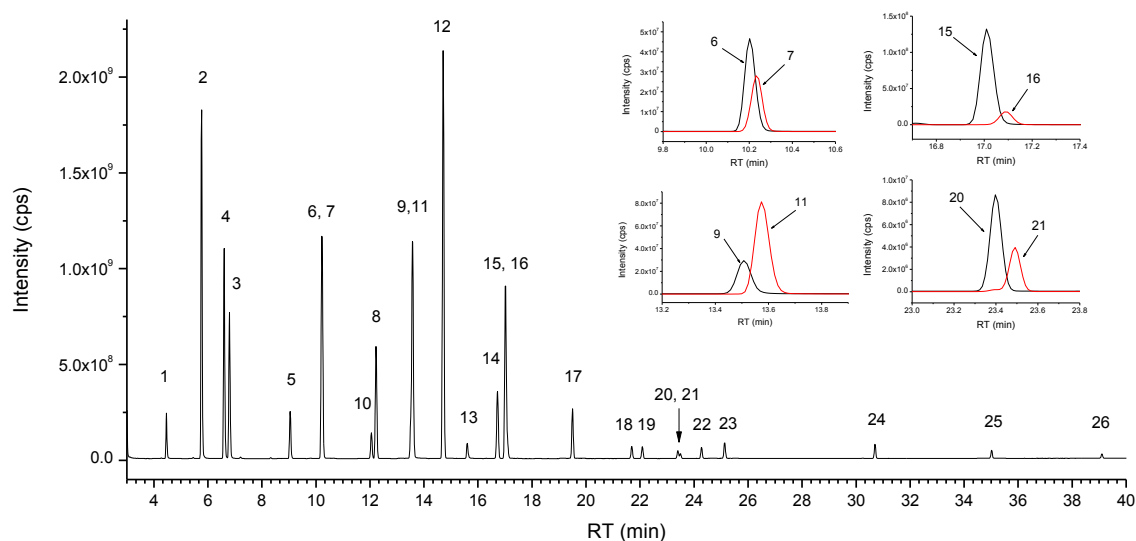


图 1 26 种挥发性有机溶剂残留的 SCAN 总离子流出图

Peaks: 1. 甲醇, 2. 乙醇, 3. 异丙醇, 4. 丙酮, 5. 正丙醇, 6. 丁酮, 7. 乙酸乙酯, 8. 乙酸异丙酯, 9. 正丁醇, 10. 苯, 11. 1-甲氧基-2-丙醇, 12. 乙酸正丙酯, 13. 2-乙氧基乙醇, 14. 4-甲基-2-戊酮, 15. 1-乙氧基-2-丙醇, 16. 甲苯, 17. 乙酸正丁酯, 18. 乙苯, 19. 间/对-二甲苯, 20. 邻-二甲苯, 21. 苯乙烯, 22. 2-乙氧基乙基乙酸酯, 23. 环己酮, 24. 丁二酸二甲酯, 25. 戊二酸二甲酯, 26. 己二酸二甲酯

2.2 工作曲线

使用 1.3 条配置的工作曲线溶液, 按照 1.4 条分析, 得到 25 种有机溶剂残留的工作曲线, 如表 3 所示。

表 3 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的工作曲线

序号	名称	线性范围(mg/L)	标准曲线 (相关系数)		
			接装纸	软包纸	条盒纸
1	甲醇	1.509~150.9	Y=651600X+288820 (0.9905)	Y=424460X+257390 (0.9912)	Y=178780X+620480 (0.9958)
2	乙醇	9.974~997.4	Y=682130X+4722600 (0.9977)	Y=440670X+4410100 (0.9971)	Y=197660X+5319400 (0.9946)
3	异丙醇	1.534~153.4	Y=4895300X+2009000 (0.9966)	Y=3567900X+1321700 (0.9890)	Y=2328100X+1093700 (0.9988)
4	丙酮	1.538~153.8	Y=4795800X+1834600 (0.9897)	Y=3642500X+1074800 (0.9885)	Y=2024600X+799980 (0.9930)
5	正丙醇	1.527~152.7	Y=761970X+120900 (0.9995)	Y=579650X+1841 (0.9987)	Y=294100X+9546 (0.9977)

6	丁酮	1.513~151.3	$Y=1224800X+387510$ (0.9988)	$Y=1051400X+125990$ (0.9972)	$Y=722180X+79078$ (0.9981)
7	乙酸乙酯	1.534~153.4	$Y=787380X+487490$ (0.9949)	$Y=670920X+342030$ (0.9907)	$Y=494130X+559330$ (0.9913)
8	乙酸异丙酯	1.480~148.0	$Y=3772300X+916680$ (0.9977)	$Y=3241100X+50856$ (0.9983)	$Y=2901500X+78190$ (0.9950)
9	正丁醇	1.497~149.7	$Y=801570X+169750$ (0.9996)	$Y=688360X+112560$ (0.9989)	$Y=465670X+91890$ (0.9985)
10	苯	0.160~16.0	$Y=8550200X+192650$ (0.9999)	$Y=7654700X+7.6269$ (0.9996)	$Y=6636200X+150750$ (0.9989)
11	1-甲氧基-2-丙醇	10.104~1010.4	$Y=350960X+291550$ (0.9985)	$Y=283260X-10830$ (0.9970)	$Y=179720X+76183$ (0.9955)
12	乙酸正丙酯	10.007~1000.7	$Y=2063200X+7570700$ (0.9934)	$Y=1825800X+5207200$ (0.9933)	$Y=1529300X+5887000$ (0.9920)
13	2-乙氧基乙醇	1.570~157.0	$Y=309960X-118250$ (0.9999)	$Y=252680X-135540$ (0.9998)	$Y=100190X+17305$ (0.9995)
14	4-甲基-2-戊酮	1.531~153.1	$Y=1577000X+425670$ (0.9994)	$Y=1426000X+217880$	$Y=1286700X+331180$ (0.9979)
15	1-乙氧基-2-丙醇	9.961~996.1	$Y=593310X+836950$ (0.9982)	$Y=527770X+252550$ (0.9947)	$Y=411360X+549150$ (0.9979)
16	甲苯	0.147~14.7	$Y=5255700X+179170$ (0.9995)	$Y=4883000X+110130$ (0.9993)	$Y=4374900X+142670$ (0.9992)
17	乙酸正丁酯	1.515~151.5	$Y=1202800X+304380$ (0.9992)	$Y=1120500X+142710$ (0.9994)	$Y=982230X+281590$ (0.9984)
18	乙苯	0.160~16.0	$Y=2792300X+70314$ (0.9998)	$Y=270900X+40740$ (0.9992)	$Y=2479500X+64026$ (0.9998)
19	间/对-二甲苯	0.149~14.9	$Y=2820200X+59738$ (0.9999)	$Y=2701200X+87288$ (0.9993)	$Y=2464600X+98198$ (0.9998)
20	邻-二甲苯	0.152~15.2	$Y=2363700X+43771$ (0.9999)	$Y=2331100X+36374$ (0.9996)	$Y=2133800X+51423$ (0.9999)
21	苯乙烯	0.152~15.2	$Y=1097200X+12461$ (0.9999)	$Y=1123600X-117$ (0.9989)	$Y=1018300X+10179$ (0.9999)
22	2-乙氧基乙基乙酸酯	1.513~151.3	$Y=234970X+165110$ (0.9998)	$Y=232820X+121320$	$Y=186880X+158170$ (0.9995)
23	环己酮	1.515~151.5	$Y=315510X+63168$ (0.9998)	$Y=315030X+34299$ (0.9980)	$Y=281860X+55619$ (0.9995)

24	丁二酸二甲酯	10.059~1005.9	$Y=50876X+277880$ (0.9997)	$Y=52212X+68509$ (0.9996)	$Y=40210X+244000$ (0.9999)
25	戊二酸二甲酯	9.965~996.5	$Y=14583X+220230$ (0.9999)	$Y=15519X+63161$ (0.9999)	$Y=11452X+179580$ (0.9995)
26	己二酸二甲酯	10.059~1005.9	$Y=5851X+242150$ (0.9982)	$Y=5508X+82084$	$Y=3770X+146930$ (0.9988)

2.3 实际样品检出结果

本实验测定了 6 个实际样品，结果如表 4 所示。典型样品检出图如图 2 所示。

在图 2 中非常直观地看到，阳性样品中丁酮和乙酸乙酯，1-乙氧基-2-丙醇和甲苯通过特征离子定性定量，能够更准确地检定样品中待测物的有无及含量。

表 4 实际样品检测结果

序号	简称	样品中待测物含量 (mg/m ²)					
		接装纸-1	接装纸-2	软包纸-1	软包纸-2	条盒纸-1	条盒纸-2
1	甲醇	ND	ND	0.010	0.211	0.577	0.148
2	乙醇	0.198	2.528	1.251	13.18	69.18	3.132
3	异丙醇	ND	ND	ND	ND	1.744	0.161
4	丙酮	ND	ND	0.005	ND	0.018	0.114
5	正丙醇	ND	ND	0.005	0.007	0.011	0.117
6	丁酮	ND	ND	ND	ND	0.079	0.531
7	乙酸乙酯	ND	ND	ND	ND	0.020	0.530
8	乙酸异丙酯	ND	ND	0.007	ND	0.002	0.019
9	正丁醇	ND	ND	ND	0.012	0.162	0.120
10	苯	ND	ND	ND	0.002	0.002	ND
11	1-甲氧基-2-丙醇	ND	ND	0.012	ND	ND	2.912
12	乙酸正丙酯	ND	ND	0.284	ND	2.253	3.631
13	2-乙氧基乙醇	ND	ND	ND	ND	ND	1.110
14	4-甲基-2-戊酮	ND	ND	ND	0.030	ND	ND
15	1-乙氧基-2-丙醇	ND	ND	ND	ND	ND	0.026

16	甲苯	ND	ND	ND	0.005	ND	0.008
17	乙酸正丁酯	ND	0.046	ND	ND	0.310	0.014
18	乙苯	ND	ND	ND	ND	0.012	0.002
19	间/对-二甲苯	0.002	0.001	ND	0.001	0.003	0.001
20	邻-二甲苯	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	苯乙烯	0.002	0.002	0.003	0.003	0.017	0.010
22	2-乙氧基乙基乙 酸酯	0.049	0.042	0.032	0.019	ND	0.024
23	环己酮	ND	ND	ND	ND	ND	ND
24	丁二酸二甲酯	6.933	ND	ND	3.816	2.410	11.50
25	戊二酸二甲酯	ND	ND	ND	ND	ND	0.622
26	己二酸二甲酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注：“ND”means Not detected.

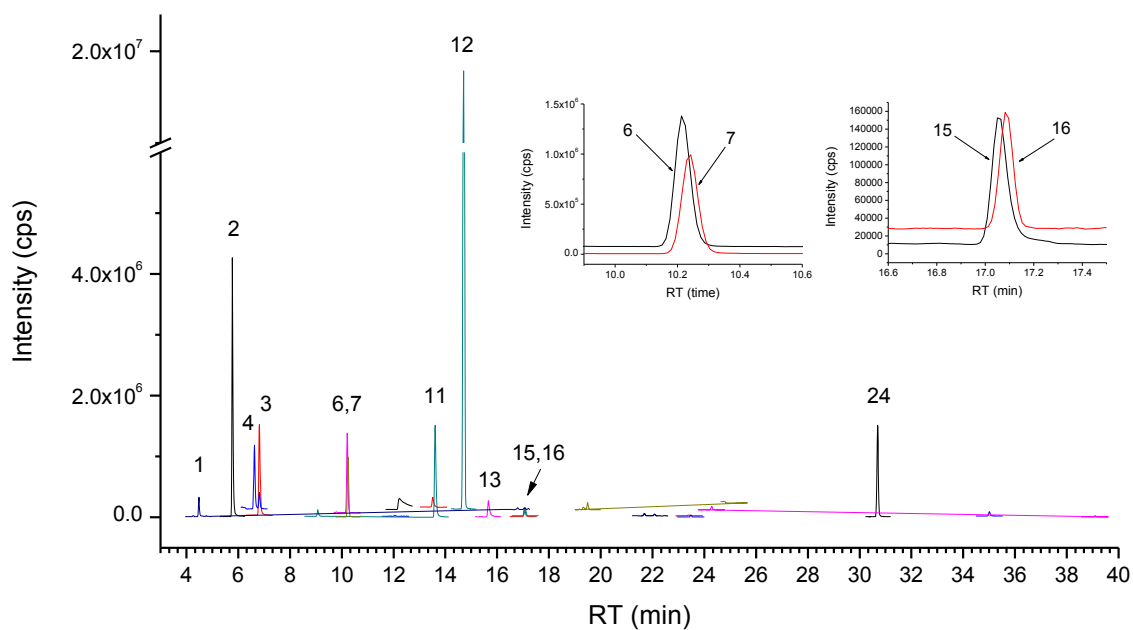


图 2 典型检出样品的 SIM 离子流图

3 结论

本实验采用 SCAN 定性，SIM 定量，建立了同时测定 26 种有机溶剂残留的 GC-MS 方法。并对若干实际样品进行测试，效果较好。本方法操作简便，定性准确，在色谱无法达到基线分离的情况下，采用特征离子定性和定量，更适用于检测种类较多的有机溶剂残留。