

分析测试新方法(081~085)

顶空-气质联用法对醋酸纤维滤棒中 溶剂残留的测定

崔 迟,张 霞,吕长平,倪博立,朱先约

(甘肃烟草工业有限责任公司,甘肃 兰州 730050)

摘要: 利用顶空-气质联用仪(HS/GC-MS)建立了一种同时测定醋酸纤维滤棒中溶剂残留的测定方法. 利用顶空气相色谱技术,用选择离子模式对醋酸纤维滤棒中溶剂残留进行了定量分析. 分析结果表明,方法线性关系良好,相关系数均大于 0.998 0,检出限为 0.010 4~0.157 8 mg/kg. 9 种溶剂残留的平均回收率为 90.3%~102.2%,相对平均偏差小于 10%. 方法适用于醋酸纤维滤棒溶剂残留的测定且高效、准确、简便.

关键词: 顶空/气相色谱-质谱法;溶剂残留;醋酸纤维滤棒

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2018)02-0081-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.02.003

Analysis of Organic Solvent Residues in Acetate Fiber Filter Rod by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CUI Chi, ZHANG Xia, LU Chang-ping, NI Bo-li, ZHU Xian-yue

(Gansu Tobacco Industrial Co., Ltd., Lanzhou 730050, China)

Abstract: A headspace gas chromatography-mass spectrometric(HS/GC-MS) method was developed for the determination of organic solvent residues in acetate fiber filter rod. The target compounds were separated using the headspace gas chromatography and detected by the mass spectrometry in the selected ion monitoring mode. The results showed that the calibration curves were linear and correlation coefficients were higher than 0.998 0, the limits of detection ranged from 0.010 4 to 0.157 8 mg/kg, the average recoveries ranged from 90.3% to 102.2% of 9 organic solvent residues with relative deviations lower than 10%. The method is efficient, rapid, simple and is suitable for the determination of organic solvent residues in acetate fiber filter rod.

Key words: HS/GC-MS; organic solvent residues; acetate fiber filter rod

醋酸纤维滤棒是卷烟产品重要的辅助材料^[1]. 近年来,随着卷烟工业企业对卷烟产品个性化的追求,醋酸纤维滤棒也呈现多元化发展趋势. 目前测定醋酸纤维滤棒中溶剂残留的方法主要涉及对象为胶^[2-4]、涂料^[5-6]和包装材料^[7-16]等,主要仪器为顶空-气相色谱和顶空-气质联用. 关于醋酸纤维滤棒中溶剂残留的检测方法报道很少,烟草现有行业标

准 YC/T 373-2010《丙纤丝束及丙纤滤棒苯、甲苯、乙苯和二甲苯残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》采用正己烷萃取样品,气质联用分析的方法测定了丙纤丝束及丙纤滤棒中苯系物的残留量^[17]. 该方法操作较为复杂,对正己烷的纯度要求高,干扰因素较多,测定的溶剂残留种类较少且未涉及到醋酸纤维滤棒样品. 本文采用顶空-气质联用法,建立了

收稿日期:2018-04-23; 修订日期:2018-05-25.

作者简介:崔迟,男,硕士,主要从事烟草制品及其原辅材料分析,E-mail: cuichi87@163.com.

同时测定醋酸纤维滤棒样品中9种溶剂残留的分析方法。

1 试验部分

1.1 材料、试剂和仪器

醋酸纤维滤棒样品均由甘肃烟草工业有限公司提供,其中:80 mm 醋纤沟槽滤棒,样品编号1;100 mm 醋纤沟槽滤棒,样品编号2;120 mm 醋纤沟槽滤棒,样品编号3;80 mm 醋纤滤棒,样品编号4;100 mm 醋纤滤棒,样品编号5;120 mm 醋纤滤棒,样品编号6;100 mm 空管二元复合滤棒,样品编号7;120 mm 空管二元复合滤棒,样品编号8;100 mm 细支醋纤滤棒,样品编号9;120 mm 细支醋纤滤棒,样品编号10;100 mm 细支空管二元复合滤棒,样品编号11;120 mm 细支空管二元复合滤棒,样品编号12。

乙醇、丙酮、异丙醇、2-丁酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(纯度 $\geq 99\%$,百灵威科技有限公司),三乙酸甘油酯(分析纯,天津市光复精细化工研究所)。

Agilent G1888-5975B-6890N 静态顶空气相色谱质谱联用仪、20 mL 顶空瓶(美国 Agilent 公司),电子天平(感量 0.1 mg,上海梅特勒公司),101A-3B 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂)。

1.2 标准溶液的配制

准确称取 20~30 mg 苯、甲苯、乙苯、二甲苯和 200~300 mg 乙醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯至 250 mL 容量瓶中,三醋酸甘油酯定容,作为标准储备液。根据需要标准储备液配制成标准工作溶液。

1.3 标准样品制备

空白样品的制备:抽取醋纤滤棒样品放入烘箱,150 °C 烘烤 6 h,将每支滤棒沿纵向撕开,再剪成 10~20 mm 长的小段混合均匀。

取 0.450 0 g 空白样品置于顶空瓶,精确至 0.000 1 g,再加入 100 μ L 各级标准溶液,静态顶空进样-气质联用色谱分析。

1.4 样品前处理

随机抽取 5 支滤棒,将每支滤棒沿纵向撕开,再剪成 10~20 mm 长的小段混合均匀,每次取约 0.450 0 g 样品放置于顶空瓶,精确至 0.000 1 g,再加入 100 μ L 三醋酸甘油酯。试样制备在常温下进行,快速制样以确保样品不受污染。

1.5 静态顶空进样-气质联用色谱分析

1.5.1 静态顶空仪

样品环 3.0 mL;样品平衡温度 80 °C;样品环境温度 100 °C;传输线温度 120 °C;样品平衡时间 45.0 min;样品瓶加压压力 0.133 MPa;加压时间 0.2 min;充气时间 0.2 min;样品平衡时间 0.05 min;进样时间 1.0 min。

1.5.2 气相色谱

DB-624 毛细管柱 60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m;载气:氦气(He);进样口温度:150 °C;恒流模式;柱流量 2.5 mL/min,分流比 10:1;程序升温:40 °C,保持 10 min,然后以 4 °C/min 的速率升温至 50 °C,保持 9 min,后再以 15 °C/min 的速率升温至 190 °C,保持 0 min,后运行 210 °C,保持 9 min。

1.5.3 质谱检测器

传输线温度:230 °C;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;溶剂延迟时间:3.5 min;电子电压:70 eV;定量使用选择离子 SIM 条件:乙醇(31,45),丙酮(43,58),异丙醇(45,43),乙酸乙酯(43,61),苯(77,78),甲苯(91,92),乙苯(91,106),二甲苯(91,106)。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的选择

醋酸纤维滤棒由醋纤丝束制成,醋酸纤维素是一个链状高分子化合物,可溶于丙酮、乙醚及一些有机酸酯类化合物,不溶于水和醇类化合物,所以不能用有机酸酯类作为萃取溶剂。醇类化合物又是醋酸纤维滤棒中溶剂残留化合物,若用水和不挥发性的酸碱作为萃取溶剂,与无溶剂萃取顶空进样-气质联用色谱分析比较,发现无溶剂萃取峰型和峰面积更好,故选择无溶剂萃取方式。为了消除基质效应,保持与标样一致,加入 100 μ L 乙酸甘油酯。

2.2 定性分析

分别测定所有标样,确定标样的保留时间。图 1 中(a)和(b)分别为混合标准样品和试验样品分离色谱图。由图 1 可见,每个样品峰得到了较好的分离。

2.3 定量分析

取空白样品 0.450 0 g 放置于顶空瓶,精确至 0.000 1 g,分别加入 100 μ L 各级标准溶液,进行顶空-气质联用色谱(HS/GC-MS)分析。每级标准溶液重复测定两次,取平均值。根据目标化合物的峰

面积及其含量,建立相应工作曲线,工作曲线强制过原点(烟草行业包装纸中溶剂残留测定方法中标准曲线绘制中要求强制过原点,因此,我们企业在制定醋纤滤棒溶剂残留测定方法时,为了和行业现有方

法保持一致,也选择标准曲线强制过原点)。结果表明,在相关浓度范围内,质量浓度与其峰面积呈显著线性相关,同时以 3 倍信噪比计算检测限和 10 倍信噪比计算定量限,结果如表 1 所列。

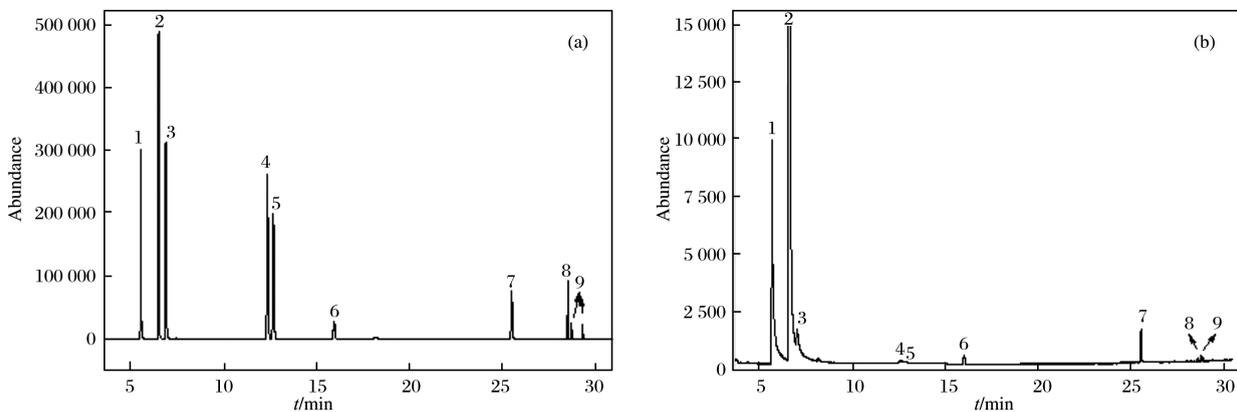


图 1 混合标准样品 (a) 与试验样品 (b) 选择离子色谱图

Fig. 1 Selected ion chromatograms of mixed standard (a) and sample (b)

(1) 乙醇, (2) 丙酮, (3) 异丙醇, (4) 2-丁酮, (5) 乙酸乙酯, (6) 苯, (7) 甲苯, (8) 乙苯, (9) 二甲苯

表 1 线性回归方程及检测限、定量限

Table 1 Linear regression equations detection and quantification limits

化合物	线性回归方程	相关系数	检测限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
乙醇	$y = 4\ 686x$	$R^2 = 0.999\ 1$	0.126 6	0.422 0
丙酮	$y = 9\ 031x$	$R^2 = 0.999\ 5$	0.157 8	0.526 0
异丙醇	$y = 7\ 114x$	$R^2 = 0.998\ 3$	0.076 2	0.254 1
2-丁酮	$y = 7\ 320x$	$R^2 = 0.998\ 1$	0.044 3	0.147 7
乙酸乙酯	$y = 6\ 325x$	$R^2 = 0.998\ 5$	0.036 9	0.123 0
苯	$y = 13\ 629x$	$R^2 = 0.999\ 8$	0.010 4	0.034 5
甲苯	$y = 14\ 703x$	$R^2 = 0.999\ 6$	0.010 9	0.036 5
乙苯	$y = 16\ 246x$	$R^2 = 0.999\ 6$	0.013 8	0.045 9
二甲苯	$y = 9\ 725x$	$R^2 = 0.999\ 7$	0.025 1	0.083 7

2.4 方法的精密度、回收率及重复性

在相同条件下按相同处理方法对同一样品测定 10 次,计算其精密度,对试验样品添加不同质量水平的标准溶液,计算添加回收率以及测定结果的相对标准偏差,精密度、回收率和重复性试验结果如表 2 所列。由表 2 可知,10 次测定结果中,9 种化合物的相对标准偏差均小于 10%,9 种化合物的回收率均大于 90%。在相同条件下按相同处理方法对同一样品测定 9 次,9 种化合物的相对标准偏差乙醇、丙酮、2-丁酮、苯和甲苯均小于 10%。方法的准确度及

精密度满足检测方法要求。

2.5 样品测定

在上述试验条件下,测定了不同种类的烟用醋酸纤维滤棒样品,测定结果如表 3 所列。由表 3 可知,不同种类滤棒中 9 种化合物的含量相差较大,高含量的苯系物对吸烟者的身体健康尤为不利。乙醇和丙酮作为常见化合物在生产过程中残留在醋纤滤棒中,含量较高。异丙醇、2-丁酮、乙酸乙酯和苯系物作为杂质被带入滤棒中,含量较小。通过一定的生产原料和工艺可以有效控制醋纤滤棒中有害杂质

的含量.

表2 方法的精密度、回收率及重复性
Table 2 Recovery and precision of method

化合物	质量分数 /(mg/kg)	添加质量分数 /(mg/kg)	测定量质量分数 /(mg/kg)	精密度 /%	回收率 /%	回收率 RSD /%
乙醇	7.259	100.120	109.482	7.883	102.1	6.302
丙酮	100.252	101.234	200.271	4.521	98.8	5.298
异丙醇	1.236	99.476	97.230	7.752	96.5	8.998
2-丁酮	0.156	98.982	89.537	5.507	90.3	8.012
乙酸乙酯	0.233	100.583	103.029	8.903	102.2	7.104
苯	0.103	15.021	15.019	3.826	99.3	5.083
甲苯	0.195	14.988	15.348	3.662	101.1	8.030
乙苯	0.100	15.525	15.734	6.873	100.7	6.211
二甲苯	0.152	15.098	15.069	6.428	98.8	9.714

表3 不同样品的测定结果
Table 3 Determination results of various samples

样品编号	乙醇	丙酮	异丙醇	2-丁酮	乙酸乙酯	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
1	7.259	100.252	1.236	0.156	0.233	0.103	0.195	0.100	0.152
2	6.394	96.928	-	0.167	0.178	0.094	0.136	0.102	0.171
3	6.234	82.229	1.252	0.352	-	-	0.201	0.103	0.183
4	6.026	94.110	1.167	0.327	1.110	0.100	0.156	0.147	0.191
5	5.879	91.647	-	-	0.166	-	-	-	-
6	5.404	76.957	1.785	0.230	0.169	-	0.223	-	0.141
7	5.250	105.160	-	-	-	-	-	-	-
8	9.251	60.056	0.989	-	0.106	-	0.205	-	0.156
9	10.230	72.142	-	0.252	-	-	-	-	0.208
10	5.568	85.562	1.005	-	-	-	-	-	0.189
11	-	50.231	-	-	-	-	-	0.105	-
12	8.120	59.542	1.105	-	-	-	-	-	-

-:未检出

3 结论

采用顶空-气质联用色谱建立了醋纤滤棒中溶剂残留(乙醇、丙酮、异丙醇、2-丁酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯)的测定方法. 该方法操作简便快速,结果准确,稳定性好,为卷烟醋酸纤维滤棒中溶剂残留的检测提供了一种快速有效的方法. 这些化合物都构成对吸烟者健康的安全隐患,从吸烟者的健康考虑,出台相关的行业标准严格限制添加化

合物的种类和含量尤为迫切.

参考文献:

- [1] 杨厚民. 滤棒的理论与技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994:265-268.
- [2] 徐苗森,刘海玲. 顶空-气相色谱法及其在胶粘剂有机残留测定中的应用[J]. 浙江化工,2014,45(7):45-48. [XU Miao-sen, LIU Hai-ling. Headspace gas chromatography and its application in the determination of organic residual for adhesives[J]. Zhe Jian Chemical

- Industry, 2014, 45(7):45-48.]
- [3] 焦芑然,王馨,阎瑾,等. 顶空-气相色谱法测定烟用水基胶中乙酸乙烯酯的残留量[J].理化检验:化学分册,2015,51(9):1263~1265. [JIAO Peng-ran, WANG Xin, YAN Jin, et al. Determination of residual amounts of vinyl acetate in water-based adhesives for cigarettes by headspace-GC[J]. Physical Testing and Chemical Analysis part B: Chemical Analysis, 2015, 51(9):1263~1265.]
- [4] 姬厚伟,刘剑,叶冲,等. 静态顶空-气相色谱质谱法测定烟用白乳胶中残余的乙酸乙烯酯[J].烟草科技,2011,11:32-35. [JI Hou-wei, LIU Jian, YE Chong, et al. Determination of Residual vinyl acetate in polyvinyl acetate emulsion adhesives for cigarette with static headspace - gas chromatography - mass spectrometry [J]. Tobacco Science & Technology, 2011, 11:32-35.]
- [5] 何国山,叶元坚,曹志祥,等. 气相色谱-质谱联用法测定聚氨酯类防水涂料中8种芳香族化合物[J].分析测试学报,2012,31(12):1540-1544. [HE Guo-shan, YE Yuan-jian, CAO Zhi-xiang, et al. Determination of eight Aromatic compounds in polyurethane waterproof coating by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(12):1540-1544.]
- [6] 曹京宜,付大海,郭铭,等. 裂解气相色谱-质谱闪蒸法剖析涂料的溶剂系统[J].分析测试学报,2001,20:235. [CAO Jing-yi, FU Da-hai, GUO Ming, et al. Identification of the coating solvent by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2001, 20:235.]
- [7] 孙林,杨柳,缪明明,等. 吹扫捕集-串联双检测器气相色谱法同时测定卷烟包装材料中的6种溶剂残留[J].中国烟草学报,2008,14(3):8-12. [SUN Lin, YANG Liu, MIAO Ming-ming, et al. Simultaneous determination of six solvent residues in cigarette packaging materials by purge-and-trap coupled gas chromatography with series connected detectors [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2008, 14(3):8-12.]
- [8] 郭紫明,李艳春,董道竹,等. 卷烟包装材料中残留的挥发性有机物[J].烟草科技,2007,2:35-37,42. [GUO Zi-wei, LI Yang-chun, DONG Dao-zhu, et al. Chromatographic determination of VOC residues in cigarette packing material [J]. Tobacco Science & Technology, 2007, 2:35-37, 42.]
- [9] 李伟,许华,常宇文,等. 顶空-气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中11种有机溶剂残留量[J].化学试剂,2007,29(8):36-37. [LI We, XU Hua, CHANG Yu-wen, et al. Determination of 11 kinds of solvent residues in plastic food packing material by headspace gas chromatography [J], Chemical Reagents, 2007, 29(8):36-37.]
- [10] 朱斌,徐昕荣,向弘,等. 顶空气相色谱-质谱联用法测定卷烟材料中的溶剂残留[J].质谱学报,2010,31(2):54-57. [ZHU Bin, XU Xin-rong, XIANG Hong, et al. Determination of residual solvent in cigarette materials by headspace gas chromatography - mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(2):54-57.]
- [11] 肖原,邵宇政,马海东. 顶空-气相色谱/质谱法测定餐垫纸中16种挥发性有机物残留[J].化学分析计量,2014,23(4):23-26. [XIAO Yuan, SHAO Yu-zhen, MA Hai-dong. Determination of 16 kinds volatile organic compounds in paper placemats by headspace-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(4):23-26.]
- [12] 王成云,褚乃清,谢堂堂,等. 微波辅助萃取/气相色谱-质谱法同时测定纸质食品接触材料中18种多环芳烃[J].分析测试学报,2013,32(12):1453-1459. [WANG Cheng-yun, CHU Nang-qing, XIE Tang-tang, et al. Simultaneous determination of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in paper packaging materials contacting with foodstuffs using gas chromatography - mass spectrometry/selected ion monitoring technique coupled with microwave assisted extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(12):1453-1459.]
- [13] 谢文斌,刘春生,谢永萍,等. 顶空/气相色谱-质谱法同时测定报纸中14种溶剂残留[J].分析测试学报,2015,34(2):183-188. [XIE Wen-jian, LIU Chun-sheng, XIE Yong-ping, et al. Determination of 14 organic solvent residues in Newspaper by headspace gas chromatography - mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(2):183-188.]
- [14] 招云芳,陆舍铭,曲国福,等. HS/GC-MS法对卷烟包装材料中挥发性有机化合物的检测[J].分析测试学报,2009,28(8):954-957. [ZHAO Yun-fang, LU She-ming, QU Guo-fu, et al. Analysis of volatile compounds in packaging materials using HS/GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(8):954-957.]
- [15] 国家烟草专卖局.YC/T 373-2010 丙纤丝束及丙纤滤棒苯、甲苯、乙苯和二甲苯残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S].