

顶空气相色谱法测定卷烟条和盒包装纸的苯系物

张丹青, 郑建明, 肖时俊

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 苏州 215300)

摘 要:建立卷烟条和盒包装纸中多种苯系物的测定方法。采用顶空气相色谱法测定卷烟条和盒包装纸中的苯、甲苯、乙苯、二甲苯。用建立的方法对某卷烟厂卷烟纸样品进行测定, 平均加标回收率为 91.4% ~ 105.4% 之间, 相对标准偏差小于 3%, 最低检出限为 0.005 ~ 0.02 mg/m²。所建立的方法简便、快捷, 具有较好的精密度与更低的检出限, 可用于烟草行业卷烟条和包装纸中的苯系物的测定。

关键词:顶空气相色谱法; 苯系物

Determination of Benzene Homologues in Cigarette Carton and Packet Packing Papers by Headspace Gas Chromatography

ZHANG Dan - qing, ZHENG Jian - ming, XIAO Shi - jun

(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Jiangsu Suzhou 215300, China)

Abstract: A new method for determination of benzene homologues in cigarette carton and packet packing paper was established. Headspace gas chromatography was used to determine benzene, toluene, ethylbenzene, xylene. Cigarette packing paper samples from one tobacco factory were determined by this method. The recovery of these samples was 91.4% ~ 105.4%, and the RSD was less than 3%, and detection limit was 0.005 ~ 0.02 mg/m². The method was simple, rapid, and sensitive with lower detection limit. Therefore, it was suitable for determination of benzene homologues in cigarette carton and packet packing papers in tobacco industry.

Key words: headspace gas chromatography; benzene homologues

随着人们生活水平和消费理念的不断提升, 烟用包装材料的适用性和安全性受到广泛关注。而卷烟及其制品中会残留一些挥发性有机化合物 (VOCs), 它们是包装纸中潜在污染物的主要来源之一, 不仅影响卷烟产品的吸味, 而且危害消费者的健康。苯、甲苯等苯系物 (BTEX) 是世界卫生组织所确认的强烈致癌物质, 是世界卫生组织“烟草制品管制研究小组” (WHO TobReg) 建议的烟气释放物管制成分^[1], 且已被列入 Hoffmann 清单和加拿大政府烟草制品有害成分清单之中。我国烟草专卖局于 2008 年 5 月 27 日出台了卷烟包装材料中残留的有机溶剂限量标准和判定规则^[2]。标准中采用的顶空气相色谱法^[3]是近年来发展较为迅速的一种方法, 由于设备简单、操作方便、基体干扰少, 而被广泛应用于烟草行业中挥发性有机化合物的测定^[4-5]。

我们在符合烟草行业标准 YC/T207 - 2006^[6] 的基础上, 重点对苯、甲苯、乙苯、二甲苯几种苯系物分别进行了检测, 利用国产仪器研究了在不同的色谱条件及顶空平衡时间下对我们测试结果的影响, 经过多次试验确立了最佳分析卷烟条和盒包装纸中苯系物的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: 天瑞 GC5400 气相色谱仪 - 氢火焰离子化检测器,

500 μ L 气体进样针、华谊三普 AHS6890 顶空仪; 样品瓶: 20 mL 具塞顶空瓶。

试剂标样: 苯、甲苯、乙苯、二甲苯 (均为分析纯)。

基质校正剂: 三醋酸甘油酯。

1.2 色谱条件

色谱柱: HP - VOC 石英毛细管柱 (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.8 μ m), 进样口温度: 150 $^{\circ}$ C, 检测器温度: 250 $^{\circ}$ C, 分流模式: 不分流, 载气: 高纯氮气, 柱前压: 0.27 MPa; 柱温: 70 $^{\circ}$ C。

1.3 标准溶液的配制

在 100 mL 容量瓶中加入苯、甲苯、乙苯和二甲苯各 8 ~ 12 mg, 用三醋酸甘油酯定容, 定为第 1 级标准溶液。取第 1 级标准溶液 20 mL 加入到 100 mL 容量瓶中, 用三醋酸甘油酯定容, 定为第 2 级标准溶液。依次类推, 得到第 3 ~ 5 级标准溶液。

1.4 样品处理

根据 YC/T 207 - 2006, 截取不同牌号和相应大小的包装材料: 硬盒包装纸 22.0 cm $\times$ 5.5 cm, 软盒包装纸 15.5 cm $\times$ 10.0 cm, 条包装纸 22.0 cm $\times$ 5.5 cm, 将其印刷面朝外对折成筒状, 放入顶空瓶中, 加入 1 000 μ L 三醋酸甘油酯, 密封后待测。

顶空瓶在每次使用前用纯水煮沸、晾干, 并在 120 $^{\circ}$ C 下烘 20 min, 放凉备用。

作者简介: 张丹青, 男, 主要从事气相色谱研究。E - mail: zdq138149@163.com

通讯作者: 肖时俊, 男, 方法研究工程师。E - mail: xiaoshijun063@yahoo.com.cn

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 程序升温 and 分流比的选择

参考 YC/T 207-2006,选择初始温度为 40 ℃,末温 180 ℃ 程序升温时,发现分离效果不好,在恒温 70 ℃ 条件下,分离得到的峰形较好,同时可节约时间。我们同时考察了分流进行分离,发现分流情况下峰面积太小,在兼顾灵敏度 and 分离效果的情况下,采用不分流效果更好。

2.1.2 样品平衡时间的选择

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,我们在文献^[6]的基础上,采用 80 ℃ 的平衡温度下,研究了不同的样品平衡时间,在 HP-VOC 专用柱上进行了试验。在 80 ℃ 条件下,分别选择加热时间为 45、60、75、90 min 进行了研究,我们发现,尽管平衡时间不同,但它们色谱峰几乎一致,峰面积差异不大,说明均已达各相平衡。考虑到让样品能充分平衡,因此在本实验的条件下,选择平衡时间为 60 min。

在所选择的实验条件下,标准溶液色谱分离情况见图 1。

2.2 工作曲线及线性范围

按照 1.3 讲述的方法配制标准溶液,加入 1 000 μL 到装有白卡纸试样为基质的顶空瓶中,将瓶口密封好。各级标液在选定的色谱条件下进行测定,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/m²)为横坐标绘制工作曲线,各标准物质的工作曲线方程及线性回归系数见表 1。

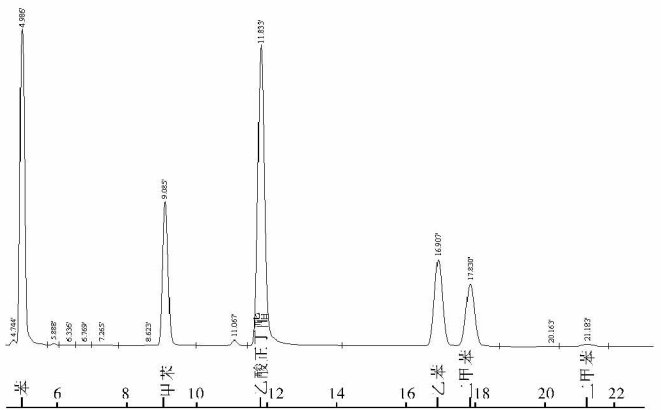


图 1 标准样品色谱图
Fig. 1 Chromatogram of standard sample

表 1 标样在白卡纸基质上的工作曲线和线性相关系数

化合物名称	回归方程	线性相关系数
苯	$Y = 3 \times 10^6 x - 901.39$	1.000 0
甲苯	$Y = 2 \times 10^6 x - 1259.6$	1.000 0
乙苯	$Y = 1 \times 10^6 x - 1665.2$	1.000 0
二甲苯	$Y = 656973x - 510.37$	0.999 9

2.3 方法的精密度与准确度

按照上述方法,对某硬盒包装纸平行测定 5 次,做精密度实验,另取 1 000 μL 标准溶液加入到该硬盒包装纸中,做加标回收率实验,结果见表 2、表 3。

表 2 精密度测定结果(n=5)

化合物	样品 1/(mg/m ²)	样品 2/(mg/m ²)	样品 3/(mg/m ²)	样品 4/(mg/m ²)	样品 5/(mg/m ²)	平均值/(mg/m ²)	相对标准偏差/%
苯	0.074 3	0.074 6	0.073 3	0.074 1	0.067 5	0.072 8	4.09
甲苯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙苯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
二甲苯	0.008 5	0.009 0	0.009 0	0.009 3	0.009 3	0.009 0	3.63

注:“ND”表示在硬盒包装纸中无该组分测出。

表 3 回收率测定实验结果(n=4)

化合物	加入量/(mg/m ²)	原含量/(mg/m ²)	平均测定值/(mg/m ²)	平均加标回收率/%	回收率范围/%
苯	0.129	0.07	0.206	97.66	96.12~99.20
甲苯	0.107	ND	0.106	99.69	98.13~100.93
乙苯	0.192	ND	0.186	96.70	95.83~97.40
二甲苯	0.237	0.01	1.267	101.55	100~103.38

注:“ND”表示在硬盒包装纸中无该组分测出。

表 4 几种卷烟包装纸中的苯系物测定结果

化合物	硬盒包装纸/(mg/m ²)	软盒包装纸/(mg/m ²)	铝箔纸/(mg/m ²)	亮卡纸/(mg/m ²)	接装纸/(mg/m ²)
苯	0.035	ND	0.16	0.08	ND
甲苯	ND	ND	ND	ND	0.01
乙苯	ND	ND	ND	ND	ND
二甲苯	ND	ND	ND	0.01	ND

注:“ND”表示在硬盒包装纸中无该组分测出。

3 应用检测

采用本方法对几种国产品牌硬盒包装纸、软盒包装纸、铝箔纸、亮卡纸和接装纸进行了 BTEX 检测,其中硬盒包装纸取样位置为包装纸的中间部分结果如表 4 所示。

万方数据

抽样检测表明,亮卡纸中的苯系物较多,而软盒包装纸中没有苯系物检测出,且不同品牌香烟包装纸中的苯系物含量也差别各异,主要检测出来的组分为苯、甲苯和二甲苯。亮卡纸中的苯系物组分相对较多,可能是亮卡纸中的溶剂渗透进入卡纸。

(下转第 163 页)

表 6 石南 21 井区单方向水窜并组调剖效果明细表

井组	堵剂类型	堵剂用量/m ³	水淹油井数	见效井数			增油量/t
				含水下降	含水稳定	见效率/%	
SN6347	BG-Spring	2 000	4	-	4	100	1 000
SN6471	BG-Spring	1 800	3	2	1	100	830
石 122	BG-Spring	3 200	3	2	1	100	600
SN6383	BG-Spring	2 470	3	1	-	33	460
SN6189	冻胶	876	3	1	-	33	450
SN6349	BG-Spring	1 800	2	-	2	100	270
SN6191	弱凝胶+强凝胶	560	3	1	1	67	140
SN6429	BG-Spring	3 100	2	1	1	100	100

这是因为使用的凝胶和冻胶等堵剂,虽然封堵效果好,但增油有效期短,这两种配方体系的原理是在孔隙介质中形成物理堵塞,在后注驱替液的粘滞力作用下,对剩余油产生驱替作用;而 BG-Spring 深部调驱剂在对水窜通道进行封堵的同时,能够使后续注入水转向,扩大注入水波及体积。

3.3 调剖剂用量的影响

表 7 冻胶用量对调剖效果的影响

井号	实施日期	堵剂类型	堵剂用量/m ³	措施后 注水压力 升幅/MPa
SN6189	2008-4-20	冻胶(ZYJ3+DCJL)	614+262(876)	2.7
SN6155	2008-6-15	冻胶(DCJL+ZYJ3)	522+348(870)	2.2
SN6157	2008-5-28	冻胶(DCJL+ZYJ3)	350+250(600)	0.6
SN6153	2008-4-9	冻胶(ZYJ3型堵剂)	390+168(558)	0.9
SN6391	2008-7-5	冻胶(DCJL+ZYJ3)	300+200(500)	1.3
SN6315	2008-7-16	冻胶(DCJL型堵剂)	500	0.3
SN6311	2008-5-15	冻胶(DCJL型堵剂)	275+183(458)	1.7
SN6115	2009-11-12	冻胶(ZYJ3型堵剂)	1500	0.3

调剖时,在冻胶体系中(表 7),冻胶型堵剂用量在 400~600 m³ 之间的井调剖后注水压力升幅基本上在 1.0 MPa 左右;堵剂

用量 800 m³ 以上的井调剖后注水压力升幅更大,在 2.0 MPa 以上(SN6155、SN6189);但当用量为 1 500 m³ 时,注水压力仅上升了 0.3 MPa,调剖效果变差(SN6115)。说明,调剖效果,不仅取决于药剂本身的性能,而且还取决于调剖剂的用量。

4 结论及建议

(1)调剖技术在石南 21 井区应用效果较好,2007~2009 年调剖的 25 口见效井,截止 2010 年 5 月 31 日,共计增油 1.03×10⁴ t。调剖是当前稳油控水的一项重要措施。

(2)与笼统调剖相比,分层调剖工艺能够更加准确的将堵剂注入目的层,同时保护其它吸水层段不受污染,增油效果明显。在隔夹层发育的待措施井中应进行推广;同时,在非均质性较强的单层井中也可开展。

(3)三种调剖剂中,BG-Spring 深部调剖剂取得的效果最好。这是因为 BG-Spring 深部调驱剂在对水窜通道进行封堵的同时,能够使后续注入水转向,扩大注入水波及体积,产生调驱作用。另外,调剖能否成功,不仅取决于药剂本身的性能,而且还取决于调剖剂的用量。

参考文献

[1] 赵玲莉,王晓惠,白翔,等. 石南 21 井区低渗油藏堵水工艺技术研究[J]. 新疆石油天然气,2009,5(2):45-49.

[2] 李宜坤,覃和,蔡磊. 国内堵水调剖的现状与发展趋势[J]. 钻采工艺,2006,29(5):105-107.

[3] GB/T17130-1997. 顶空气相色谱法[S]. 北京:中国国家标准出版社,1997.

[4] 李忠,蒋次清,杨光宇,等. 顶空气相色谱法测定卷烟包装材料中的溶剂残留[J]. 中国烟草学报,2004,10(6):7-9.

[5] 谢焰,陆怡峰,孙文梁,等. 卷烟包装纸中挥发性有机化合物(VOCs)的顶空-气相色谱分析[J]. 中国烟草学报,2007,13(6):13-17.

[6] YC/T 207-2006,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[S]. 北京:中国国家标准出版社,2007.

[1] 赵百东.《烟草控制框架公约》研究 II. 主要内容、对烟草业的影响和需采取的措施[J]. 中国烟草学报,2003,9(4):40-44.

[2] 国家烟草专卖局. YC 263-2008 卷烟条和盒包装纸中挥发性有机化合物的限量[S]. 北京:中国国家标准出版社,2008.

(上接第 127 页)

本方法利用国产仪器简单快捷的进行 BTEX 测定,谱图简单,重现性和精密度较好,具有良好的应用价值。

参考文献