

## 【化学测定方法】

## 自动顶空-气相色谱法测定食品包装材料中残留氯乙烯单体

戴华<sup>1</sup>, 李风华<sup>2</sup>, 刘俊<sup>1</sup>, 田延河<sup>1</sup>, 刘宏祥<sup>1</sup>, 全小盾<sup>1</sup>, 张旭龙<sup>1</sup>

(1 新疆出入境检验检疫局技术中心, 乌鲁木齐 830063; 2 新疆伊犁州友谊医院, 新疆伊犁 835000)

**[摘要]** 目的: 建立了自动顶空毛细管气相色谱法测定食品包装材料中残留氯乙烯单体含量的分析方法。方法: 采用 DB-624 毛细管色谱柱和氢火焰检测器测定, 外标法定量。结果: 样品加标平均回收率大于 100.25%, 相对标准偏差 (RSD) 小于 3.47%。结论: 实验结果表明, 该方法简便、快速, 适合食品包装材料中残留氯乙烯单体的测定。

**[关键词]** 食品包装材料; 毛细管柱; 顶空气相色谱; 氯乙烯单体

**[中图分类号]** O657.7+1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1004-8685(2011)01-0036-02

## Determination of residual vinyl chloride monomer in food packaging by Capillary Gas Chromatography with AutoHS headspace sampler

DAI Hua<sup>1</sup>, LI Feng-hua<sup>2</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>, TIAN Yan-he<sup>1</sup>, LIU Hong-xiang<sup>1</sup>, QUAN Xiao-dun<sup>1</sup>, ZHANG Xu-long<sup>1</sup>

(1 Xinjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China, Urumqi Xinjiang 830063, China; 2 Friendship Hospital of Yili Autonomous Region, Yili Xinjiang 835000, China)

**[Abstract]** **Objective** A method for determination of residual vinyl chloride monomer in food packaging by headspace capillary gas chromatography has been developed. **Methods** DB-624 capillary column and flame ionization detector (FID) were employed. External standards were used for quantitative determination. **Results** The recoveries and relative standard deviations were > 100.25% and < 3.47% respectively. **Conclusion** The results showed that the method was simple and quick. It was suitable for the determination of residual vinyl chloride monomer in food packaging.

**[Key words]** Food packaging; Capillary column; Headspace Gas Chromatography; Vinyl chloride monomer

氯乙烯单体 (vinyl chloride monomer, VCM) 是一种重要的化工原料, 主要用于合成聚氯乙烯 (PVC)。近年来, 以聚氯乙烯树脂为原材料的产品广泛的应用在我们的日常生活中, 比如保鲜膜, 速食产品的包装等。而成型品中残留的氯乙烯单体 (VCM) 是一种确认的人类致癌物 (I A 级), 可导致肝血管肉瘤, 流行病学调查还显示 VCM 是一种多系统、多器官的致癌剂。聚氯乙烯树脂中未聚合的氯乙烯有可能会慢慢的溶解在食品和环境, 对食品和环境造成污染, 危害消费者的健康。GB 9681-88 食品包装材料用聚氯乙烯成型品卫生标准要求氯乙烯单体小于 1 mg/kg<sup>[1]</sup>, GB 18586-2001 要求室内装饰装修材料聚氯乙烯卷材地板中氯乙烯单体含量小于 5 mg/kg<sup>[2]</sup>。

国家标准已制定气相色谱法测定聚氯乙烯树脂中氯乙烯单体<sup>[3]</sup>, 但采用填充柱-顶空气相色谱法, 操作烦琐、灵敏度低, 已远远不能满足当前快速检测的需要, 我们将自动顶空进样器与气相色谱仪联用, 采用 DB-624 毛细管色谱柱, 在参考文献的基础上<sup>[4-6]</sup>, 对测定条件进行了优化, 建立了自动顶空气相色谱测定食品包装材料中残留氯乙烯单体的方法。该方法简便、快速、灵敏、准确, 在食品包装材料中应用良好。

**[基金项目]** 国家质检总局科技项目 (2009K199)

**[作者简介]** 戴华 (1962-), 女, 工程师, 主要从事食品接触包装材料及服装研究。

\* 通讯联系人, E-mail: xll1115@Sina.com

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器和试剂

Agilent 7890 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 增强型化学工作站, 带有氢火焰检测器 (FID), G1888A 自动顶空进样器 (美国安捷伦公司), 20.0 mL 顶空样品瓶 (美国安捷伦公司)。N,N-二甲基乙酰胺 (DMA, 色谱纯), 甲醇 (色谱纯), 氯乙烯单体标准溶液 (vinyl chloride): SUPELCO 公司提供, 2000 μg/mL 的甲醇溶液。氯乙烯单体标准储备液: 吸取 2000 μg/mL 的氯乙烯甲醇溶液 1000 μL 用甲醇定容 10 mL 得 200 μg/mL 氯乙烯标准中间溶液。

#### 1.2 色谱、顶空汽化条件

DB-624 毛细管色谱柱, 30.0 m × 0.53 mm × 0.30 μm (膜厚), 分流/不分流进样口, 进样口温度 220°C, 分流进样, 分流比为 2:1, 载气: 高纯氮气 (纯度 99.999%), 流速 1.0 mL/min, 程序升温: 35°C 保持 10 min, 以 10°C/min 的速率升温至 70°C, 保持 5 min, 然后以 50°C/min 升温至 220°C 保持 2 min; FID 温度 250°C, 氢气: 30 mL/min, 空气: 400 mL/min, 补偿气: 氮气, 流速为 30 mL/min, 自动顶空进样。

顶空汽化条件: 样品平衡时间 30 min, 加压时间 0.4 min, 定量管填充 0.2 min, 定量平衡 0.05 min, 进样时间 0.3 min, 柱箱温度 90°C, 定量管温度 120°C, 传输线温度 120°C。

#### 1.3 标准曲线的制作

准确吸取 2000 μg/mL 的氯乙烯甲醇溶液 1000 μL 用色谱

纯甲醇定容 10 mL 得 200 μg/mL 氯乙烯标准储备液。并根据需要吸取 200 μg/mL 氯乙烯标准储备液 0.125 mL、0.250 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL 分别移入 10 mL 容量瓶,以甲醇定容刻度,得氯乙烯标准溶液 2.5 μg/mL、5.0 μg/mL、20 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL。取 5 个顶空瓶,分别加入 3 mL DMA,再加入以上配置的标准溶液 0.20 mL。此时各瓶中氯乙烯含量分别为 0.5 μg、1.0 μg、4.0 μg、10.0 μg、20.0 μg。以氯乙烯的含量为横坐标 (X), 相对应的峰面积为纵坐标 (Y) 得出回归方程:  $Y = 5.64277X + 1.87482$ ,  $R = 0.99313$ 。

1.4 样品处理

准确称取 1.0 g 样品剪碎并置于 20 mL 顶空瓶中,加入 3 mL DMA, 加盖密封,放入自动顶空进样器,供气相色谱分析。

2 结果和讨论

2.1 顶空平衡时间、平衡温度的优化

顶空平衡时间为顶空瓶中待测物液-气二相达到平衡的时间,在 10 min~60 min 范围内的测定,结果表明,刚开始随着平衡时间的增加,氯乙烯的峰面积也有所增加,当平衡时间超过 30 min 后,随时间增加分析物的响应值降低,选择恒温时间 30 min。根据样品中被分析物的沸点来选择顶空平衡温度,平衡温度升高,使更多的分析物从基体中释放到顶空,使分析物的分析浓度增加灵敏度增加,并使达到平衡的时间缩短,研究了 60°C~120°C 范围内,平衡温度对氯乙烯的富集效果影响。结果表明,在相同平衡时间下,顶空温度 90°C 可达到满意效果。

2.2 气相色谱条件的优化

比较 HP-50<sup>+</sup>, HP-INNOWAX, DB-624 等不同极性 & 内径的毛细柱对氯乙烯的响应值和分离效果,结果表明当选用 HP-50<sup>+</sup>, HP-INNOWAX 等色谱柱时氯乙烯单体出峰都在溶剂 DMA 之后,导致氯乙烯单体峰几乎被 DMA 淹没,无法进行氯乙烯单体的定量。而选用 DB-624 色谱柱,氯乙烯单体在溶剂 DMA 之前出峰,不受溶剂的干扰,通过进一步对色谱条件进行优化,汽化温度为 220°C, FID 检测器温度 250°C, 柱温 35°C 保持 10 min,以 10°C/min 升至 70°C,保持 5 min,然后以 50°C/min 升温至 220°C 保持 2 min,分流比为 2:1 时可得到尖锐对称的待测物色谱峰。

2.3 样品氯乙烯单体色谱图

样品中氯乙烯单体色谱图见图 1,氯乙烯单体的保留时间为 4.034 min。

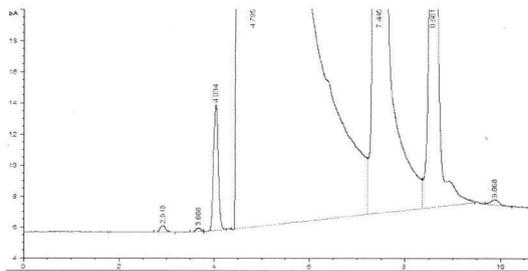


图 1 样品中氯乙烯单体色谱图

2.4 方法的精密度和回收率

将 3 个不同质量浓度水平的氯乙烯标样添加到食品包装材料 (聚氯乙烯塑料, 实测值为未检出) 中,按前述方法进行样品前处理和气相色谱分析,测定添加回收率。测定结果列于表 1,结果表明,平均回收率为 100.25%~104.00%,相对标准偏差 (RSD) 1.75%~3.47%,每个添加水平重复 3 次,方法回收率和相对标准偏差符合国内外有关标准和法规的要求,见表 1。

表 1 精密度和回收率结果 (n=3)

添加水平 (mg/kg)	回收值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD (%)	平均回收率 (%)
	0.51			
0.5	0.52	0.51	3.01	102.00
	0.49			
	1.01			
1.0	1.08	1.04	3.47	104.00
	1.03			
	4.08			
4.0	3.94	4.01	1.75	100.25
	4.00			

3 样品测定

依据本文建立的测定方法,我们对出口报检、社会委托、市场采购的 41 份食品接触包装材料进行了氯乙烯单体实际分析测定,部分检出氯乙烯单体,其中最高检出含量为 2.10 mg/kg。

4 结论

实验结果表明,本方法测定食品包装材料中残留氯乙烯单体具有简便、快速、灵敏、准确等优点,适合食品包装材料中残留氯乙烯单体的测定。

[参考文献]

[1] GB 9681-88 食品包装材料用聚氯乙烯成型品卫生标准 [S].  
 [2] GB 18586-2001. 室内装饰装修材料聚氯乙烯卷材地板中有害物质限量 [S].  
 [3] GB/T 4615-2008 聚氯乙烯树脂残留氯乙烯单体含量的测定-气相色谱法 [S].  
 [4] 王东利, 赵金辉, 梁亚莉, 等. 气相色谱法测定不同环境介质中的氯乙烯含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (5): 626.  
 [5] 杨静红, 马亚文, 钱保勇. 毛细管气相色谱法检测氯乙烯单体的含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(3): 450.  
 [6] 张榕杰, 夏芳, 刘红丽, 等. 生活饮用水中氯乙烯残留量的测定 [J]. 医药论坛杂志, 2008, 29(11): 19.

(收稿日期: 2010-10-09)