

食品包装用聚苯乙烯树脂中 苯乙烯和乙苯单体的测定方法

张可冬 余晓志 李慧勇 席绍峰 王继才 沈聪文 谢永萍

(广州市质量监督检测研究院, 广州, 510110)

摘要 探讨了测定食品包装用聚苯乙烯树脂中苯乙烯和乙苯单体的粉碎-溶解-气相色谱法。采用液氮冷冻粉碎仪粉碎样品,用 25mL 体积分数为 4:1 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMA)混合溶液溶解,选用安捷伦 19091S-433 毛细管柱作为分离色谱柱。结果表明,经过液氮冷冻粉碎样品能使苯乙烯和乙苯单体的提取效果大大提高。该方法中,苯乙烯单体的检出限为 0.002%,乙苯单体的检出限为 0.001%。苯乙烯单体的加标回收率为 85%~105%,相对标准偏差(RSD)<10%;乙苯单体的加标回收率为 92%~110%,相对标准偏差(RSD)<9%。

关键词 食品包装 聚苯乙烯树脂 苯乙烯 乙苯 液氮冷冻粉碎 外标法

聚苯乙烯(polystyrene, PS)是指由苯乙烯单体的自由基缩聚反应合成的聚合物,是一种无色透明的热塑性塑料,具有高于 100℃ 的玻璃转化温度,因此经常被用来制作各种需要承受开水温度的一次性容器,以及一次性泡沫饭盒等。在生产和加工聚苯乙烯树脂的过程中会有部分未参与聚合的乙苯单体和苯乙烯单体因长期暴露在空气中而逸出,进入环境,危害人类的健康。苯乙烯单体和乙苯单体对人体都有刺激麻痹作用,吸入浓度高会产生呕吐,头晕,恶心等症状,影响心肺功能,而且有致癌作用。因此对于这两种物质的准确定量检测十分重要。

美国食品及药物管理局(FDA)规定聚苯乙烯改性橡胶中苯乙烯单体含量不得超过 0.5%^[1]。我国的食品包装用聚苯乙烯树脂卫生标准也规定苯乙烯单体的含量不超过 0.5%,乙苯单体的含量不超过 0.3%^[2]。现在国内的标准检测方法是气相色谱法^[3],内标法定量,没有明确指出实验前的处理条件,而且数据的重现性差,灵敏度低,内标物配制繁琐,不适合准确地定量测定苯乙烯单体和乙苯单体。杨修堃^[4]用气相色谱法测定了聚酯树脂中残留的苯乙烯单体,但其检出限较高,而且没有研究同时测定聚酯树脂中乙苯单体的含量。许德珍,王宏菊^[5]研究了用顶空法来测定残留苯乙烯单体的含量,但是顶空法平衡时间较长而且苯乙烯单体和乙苯单体在平衡过程中容易挥发造成损失,不适合批量快速地测定样品。本方法建立了一种快速准确同时测定苯

乙烯单体和乙苯单体的方法,具有较好的线性、回收率和重复性,适合批量快速测定样品。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Agilent 7890 气相色谱仪(FID 检测器); BP221S 分析天平; spex 6870 液氮冷冻粉碎仪。

99.5% 苯乙烯、乙苯标准品(德国 DrEhrenstorefer 公司产品);二甲基乙酰胺 DMA(分析纯); N,N-二甲基甲酰胺 DMF(分析纯)。

1.2 气相色谱条件

Agilent 19091N-136 色谱柱(60m×250μm×0.25 μm);柱温 50℃,保持 8min,3℃/min 升至 75℃,运行 16min。进样口温度 250℃;分流比 20:1;载气氮气,流速 24mL/min,氢气流量 35mL/min,空气流量 400mL/min。

1.3 样品前处理

准确称取 1.0000g 的样品,于液氮冷冻粉碎仪中粉碎 8min,循环两次,取出样品后加入 20mL DMA、5mL DMF 溶解,超声振荡 10min,静止 30min 后待测。

1.4 标准曲线制作

采用外标法定量,将苯乙烯单体和乙苯单体的标准母液用 DMA 配制成 4000μg/mL 的混合母液,再将标准混合母液稀释 100 倍制成标准使用液。吸取标准使用液 0.25mL,0.5mL,1mL,2mL 于 25mL

比色管中,加入 5mL DMF,再用 DMA 定容至刻度用来制做标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化实验

分别考察了 19091N-136、19091S-433、HP-5 三种不同极性的毛细管柱对苯乙烯单体和乙苯单体分离的效果。实验结果表明,19091N-136 柱子的分离效果较好,抗干扰能力更强,故选择 19091N-136 毛细管柱作为分离柱。比较初始温度为 45℃、50℃、55℃、60℃ 时苯乙烯单体和乙苯单体的分离效果,结果表明,50℃ 时能较好地避开溶剂峰和杂质峰干扰,因此选择 50℃ 为分离初始柱温。采取优化条件后的标样色谱图见图 1。

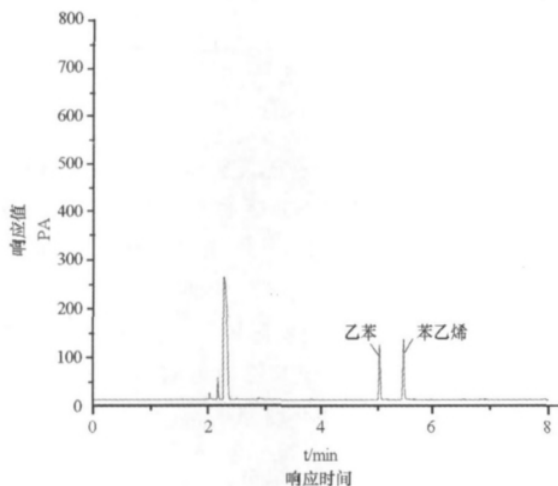


图 1 优化条件下苯乙烯和乙苯的标准色谱图

2.2 样品粉碎条件优化实验

分别采用机械粉碎法和液氮冷冻粉碎法粉碎样品。液氮冷冻法粉碎样品,乙苯和苯乙烯的峰面积分别为 15.3 和 53.4;机械粉碎法粉碎样品,乙苯和苯乙烯峰面积分别为 9.8 和 36.4。实验结果见图 2、3。液氮冷冻粉碎法能使乙苯和苯乙烯的峰面积分别提高 56% 和 47%。比较不同的粉碎时间对苯乙烯和乙苯峰面积的影响,结果表明,冷冻粉碎 8min 为较合适的粉碎时间,既可保证苯乙烯和乙苯有较高的响应,又可保证较快的分析速度。

2.3 提取溶剂优化实验

选择溶解性强的 DMA、DMF 和 CS₂ 三种溶剂作为提取溶剂。比较加入相同体积的 DMA、DMF 及 CS₂ 分别对苯乙烯和乙苯峰面积的影响,见图 4。

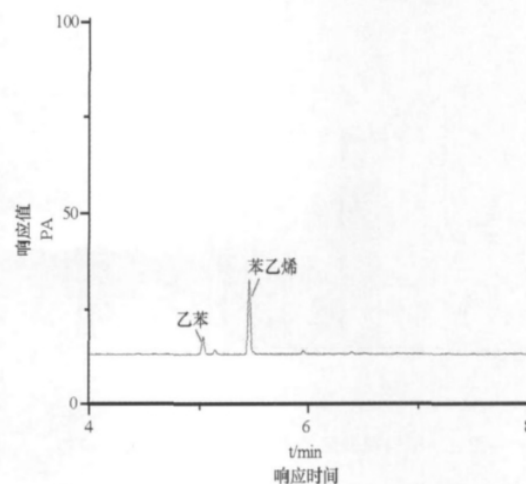


图 2 机械粉碎法的样品色谱图

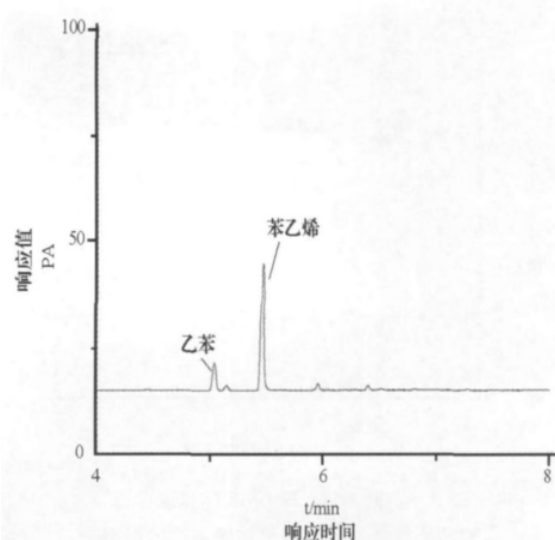


图 3 液氮冷冻粉碎法的样品色谱图

结果表明,苯乙烯和乙苯在采用 DMA 及 DMF 作为溶剂时的峰面积比用 CS₂ 时要高。根据相似相溶原理,苯乙烯和乙苯更容易溶解于强极性的 DMA 和 DMF 中,故选择 DMA 和 DMF 作为提取溶剂。

考察了两者体积比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1 的混合溶剂对苯乙烯和乙苯峰面积的影响,结果见图 5。图 5 表明,苯乙烯在不同的体积比的混合溶剂中峰面积变化不明显,而乙苯在体积比在 3:1 及 4:1 的混合溶剂中峰面积最大。综合考虑,采取 DMA 与 DMF 体积比为 4:1 的混合溶剂作为提取剂。

2.4 方法的线性及检出限

在设定的色谱条件下,测定不同浓度的混合标

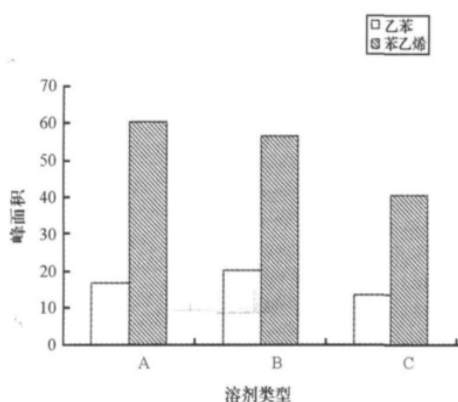


图4 不同提取溶剂对乙苯单体和苯乙烯单体峰面积的影响
A. DMA B. DMF C. CS₂

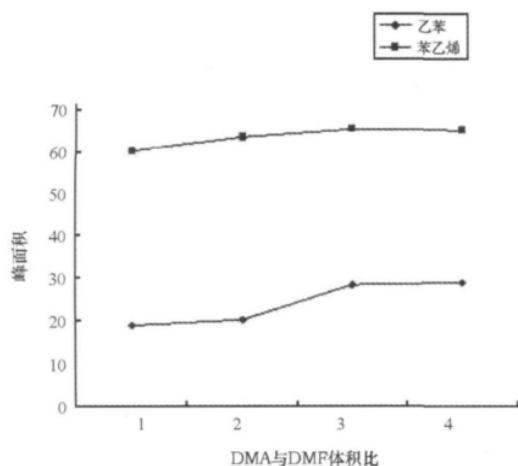


图5 不同DMA与DMF体积混合比对乙苯单体和苯乙烯单体峰面积的影响

准溶液,检出限为3倍信噪比时各组份相对应的浓度。苯乙烯和乙苯的出峰面积与浓度成正比,其回归方程、相关系数以及检出限见表1。

表1 标准曲线的回归方程、相关系数以及检出限

组分	回归方程	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
乙苯	$Y=3.1314X+0.7565$	0.9992	0.4
苯乙烯	$Y=6.6547X+0.7213$	0.9994	0.8

2.5 回收率及精密度实验

分别称取1.0000g空白聚苯乙烯树脂于4支空白试管中,分别加入相当于各 $2\mu\text{g/mL}$ 的苯乙烯单体和乙苯单体标准溶液,测定4次,实验结果的回收率及精密度见表2。

表2 加标回收实验结果

组分	本底值 (μg)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
乙苯	0	2	1.84	92	8.31
	96	0	2	1.96	
	108	0	2	2.16	
	110	0	2	2.20	
苯乙烯	0	2	1.70	85	9.09
	90	0	2	1.80	
	94	0	2	1.88	
	105	0	2	2.10	

3 结论

本文采用液氮冷冻粉碎仪粉碎样品8min,循环两次,用25mL DMA与DMF体积比为4:1的混合溶液溶解,安捷伦19091S-433毛细管柱分离,极大地提高了苯乙烯单体和乙苯单体的提取率。该方法简单、方便、灵敏度高,对实际树脂样品进行测定,加标回收率满意,适合以聚苯乙烯为原料的树脂中残留苯乙烯单体及乙苯单体含量的检测。

参考文献

- [1] Food and Drug Administration. Polystyrene and Rubber Modified Polystyrene. 21 CFR Ch. 1 (4-1-98 Edition) 177. 1640. Washington: U. S. Consumer Product Safety Commission, 1998. 290-291.
- [2] GB 9692-1988 食品包装用聚苯乙烯树脂卫生标准.
- [3] GB/T 5009.59-2003 食品包装用聚苯乙烯树脂卫生标准的分析方法.
- [4] 杨修堃. 化学世界,1993,(5): 220-223.
- [5] 许德珍,王宏菊. 光谱实验室,2002,19(5): 695-698.

收稿日期: 2011-01-22

Determination of styrene and ethylbenzene monomers in food packaging polystyrene. Zhang Kedong, Yu Xiaozhi, Li Huiyong, Xi Shaofeng, Wang Jicai, Shen Congwen, Xie Yongping (Guangzhou Municipal Quality Supervision and Inspection Institute, Guangzhou, 510110)

A smash-dissolution-gas chromatographic method is discussed for the determination of styrene and

ethylbenzene monomers in polystyrene used for food packaging. Samples were smashed by liquid nitrogen frozen grinding device, and dissolved in 25mL DMF and DMA mixed solution (4:1, V/V). An Agilent 19091S-433 capillary column was used for separation. It was showed that the extraction efficiency for styrene and ethylbenzene monomers was enhanced greatly by liquid nitrogen frozen smash method. The detection limits were 0.002% and 0.001% and the recoveries were 85%~105% (RSD<10%) and 92%~110% (RSD<%) for styrene monomer and ethylbenzene monomer, respectively.