

聚苯乙烯餐具中残留苯乙烯单体的 顶空气相色谱法测定

许德珍^① 王宏菊

(深圳出入境检验检疫局 广东省深圳市福田区福强路 1011 号 518045)

摘 要

采用带有顶空进样器的气相色谱仪,分析聚苯乙烯餐具中残留苯乙烯单体量;以校准曲线法进行定量测定;在选定的色谱条件下,测定苯乙烯含量的线性范围为 5.0—1000mg/L,检出限小于 0.1mg/L;本方法操作简便、快速、结果准确,适应于残留苯乙烯单体含量的测定。

关键词 顶空气相色谱法,聚苯乙烯,餐具,残留苯乙烯单体。

中图分类号:O657.7⁺1

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2002)05-0694-05

1 引言

科技的发展在带给人们方便和舒适的同时,也带来了潜在的对人体健康有害、甚至足以致命的毒物!在我们日常生活中,由聚苯乙烯制成的各种不同形状和用途的餐具品种繁多,在这些餐饮器具中残留的苯乙烯单体对人体是有害的,这已引起发达国家的关注,在美国市场已要求与食品接触的塑料制品,必须符合美国食品及药物管理局(FDA)的规定,FDA 规定与食品接触的聚苯乙烯和橡胶改性聚苯乙烯中的残留苯乙烯单体不得超过 0.5%^[1];欧共体市场规定了仪器级塑料产品进口,需根据接触食物性质进行测试。我国亦规定用于制作食品包装材料、容器及食品工业的聚苯乙烯树脂,其中苯乙烯含量不得超过 0.5%^[2]。因此,建立一种测定聚苯乙烯餐具中残留苯乙烯单体的分析方法是十分必要的。

有关测定聚苯乙烯原料中的苯乙烯含量的方法:采用二氯甲烷或二硫化碳溶解样品,填充色谱柱分离,气相色谱直接进样定性、单标或内标法定量^[2,3],其缺点是样品中的高聚物进入色谱柱后,对柱子造成极大的伤害,对毛细管色谱柱的危害尤其严重;对掺有填充物的聚苯乙烯样品,溶解后溶液混浊,必须经离心分离或滤膜过滤(因填充物颗粒很细,分离很困难),才能进样分析,单点定量测定误差较大,结果准确度较差;杨修堃^[4]用气相色谱法测定了不饱和聚脂树脂增强塑料中残留的苯乙烯含量,其最小检测量为 10mg/kg,精密度在 10%左右。

本文采用二甲基甲酰胺(DMF)提取,DB-WAX 30m×0.32mm×0.5μm 石英毛细管色谱柱分离,顶空气相色谱法定性、定量测定;减少了样品前处理过程和有机溶剂用量,缩短了分析时间,对有填料的样品,也无须分离和过滤,避免了高聚物对毛细管色谱柱造成的损害,采用校准曲线定量,提高了测定结果的准确度。经过对国内外有关资料的查询,尚未发现有关这方面的报道。

^① 联系人,电话:(0755)3395999-1216;E-mail:xudezhen@21cn.com

作者简介:许德珍(1953—),女,四川省蓬溪县人,高级工程师,主要从事色谱分析及研究。

收稿日期:2002-05-09

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Varian GC-3800 气相色谱仪,带液体、顶空、固相微萃取三合一自动进样器(美国瓦里安公司);20mL 顶空瓶;压盖器,启盖器;色谱柱为 DB-WAX 30m×0.32mm×0.5μm(美国 J & W 公司)。

二甲基甲酰胺(A R);

苯乙烯标准储备液:准确称取色谱纯苯乙烯(含量 99.8%) 0.1000g 于 100mL 容量瓶中,用二甲基甲酰胺定容,配成为 1000mg/L 的储备液,使用时稀释成所需浓度的工作液。

2.2 色谱条件

进样口温度 220℃;检测器温度 230℃;载气为高纯氮气,流速 2.0mL/min;无分流进样;柱温:初始温度 35℃,以 5℃/min 的速度升至 70℃,保持 5min,再以 5℃/min 的速度升至 120℃,保持 2min。

2.3 实验方法

称取剪碎的样品 1g(准确至小数点后 4 位),置于 20mL 顶空瓶中,用移液管准确加入 10.0mL 二甲基甲酰胺,盖上瓶盖,用压盖器压紧,震荡顶空瓶,使其全部溶解。将顶空瓶放入三合一自动进样器的震荡器中,在 80℃下,震荡提取 30min,进行色谱测定,色谱图见图 1。

3 结果与讨论

3.1 提取溶剂的选择

通过直接加热法和乙醇、二氯甲烷、二甲基甲酰胺 3 种溶剂的顶空提取实验,选择出一种能准确测定聚苯乙烯餐具中残留苯乙烯单体含量的提取溶剂。(1) 直接加热提取,不用溶剂,方法简单,但定量分析比较困难。(2) 乙醇提取无毒性,并且苯乙烯易溶于乙醇,是较理想的溶剂,在提取标准溶液中的苯乙烯时,50℃下 60min 就能达到平衡,提取率在 95.6%—104%之间,但对具有液固两相的餐具样品,在此条件下,提取量较低(见图 2),可能是固体内部的苯乙烯未被提取出来的缘故。通过样品颗粒大小对提取量的影响实验,结果表明剪碎样品与粉碎样品的色谱响应值相差约 30%,此溶剂不适合于残留苯乙烯总含量的提取。(3) 二氯甲烷因沸点低(40—41℃),限制了提取温度,在 35℃下提取 10min 为最大值,10min 以后响应值快速下降,随着时间的延长而减少,到 60min 时已不能检出(见图 3),该溶剂不适合用作顶空提取溶剂。(4) 二甲基甲酰胺可溶解聚苯乙烯餐具,使样品液成为均匀的液体,且沸点较高,提取温度选择范围大,适合于顶空提取,实验证明该溶剂是提取聚苯乙烯餐具中残留苯乙烯单体的较好溶剂,并且适合于顶空分析,因此,选用二甲基甲酰胺作为本研究的提取溶剂。

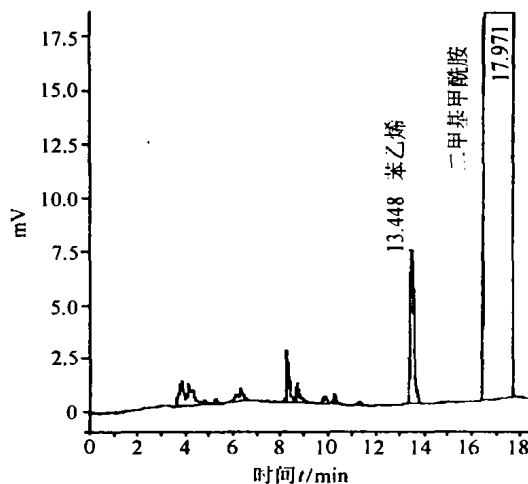


图 1 聚苯乙烯餐具样品二甲基甲酰胺提取色谱图

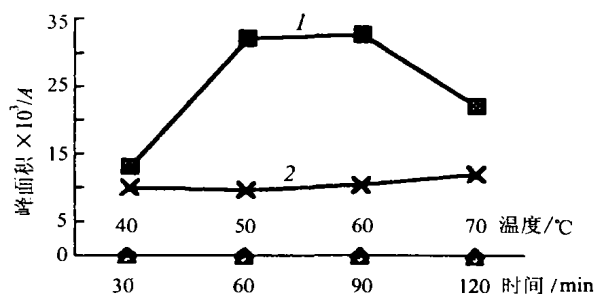


图 2 乙醇提取温度、时间实验

1——提取温度曲线(时间为 60min);
2——提取时间曲线(温度为 50℃)。

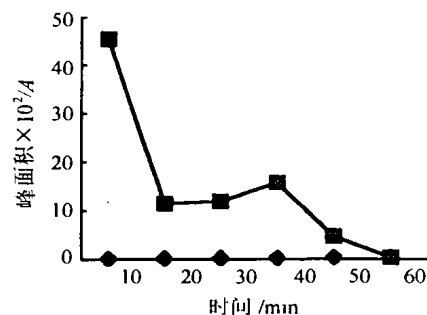


图 3 二氯甲烷提取时间实验

提取温度: 35℃。

3.2 提取时间和温度选择实验

顶空提取过程是一个气-液平衡过程,其平衡与提取时间的长短、提取温度的高低、待提取物的性质、在溶剂中的分配常数及扩散系数等有关。当温度一定时,延长提取时间,可增加提取量,当时间一定时,升高温度有利于提取物向气相中扩散,可加快提取速度,缩短平衡时间,增加提取量,因此,提取时间和温度的选择直接影响测定结果的准确性。对于二甲基甲酰胺提取剂(见图 4),在 80℃下,随着提取时间的延长,峰面积增加较快,30min 后,增加量逐渐减慢,到 40min 时,达到最大值,当提取时间延长到 50min 时,提取量已减少,因此,综合考虑提取时间定为 30min;在 30min 下,随着提取温度的升高,苯乙烯提取量增加较快,70—80℃提取速度最快,80℃时,达到最大值,80℃之后提取量快速减少,故提取温度定为 80℃。

3.3 线性范围与检出限

将苯乙烯标准溶液用二甲基甲酰胺配制成 5.0、100、200、400、600、800、1000mg/L 的浓度,分别吸取上述标准溶液 10mL,置于 20mL 顶空瓶中,在 80℃下,提取 30min,以苯乙烯的浓度对峰面积作图(见图 5),其线性方程为 $Y=1460X+24644$,相关系数为 $r=0.9994$,线性范围为 5.0—1000mg/L,此线性范围已完全满足检验要求,因此,未做进一步实验。信噪比为 5 倍时,其检出限小于 0.1mg/L,完全满足 FDA 和我国规定的限量要求。

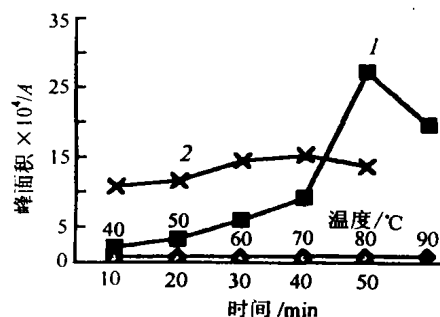


图 4 二甲基甲酰胺提取温度、时间实验

1——提取温度曲线(时间为 60min);
2——提取时间曲线(温度为 80℃)。

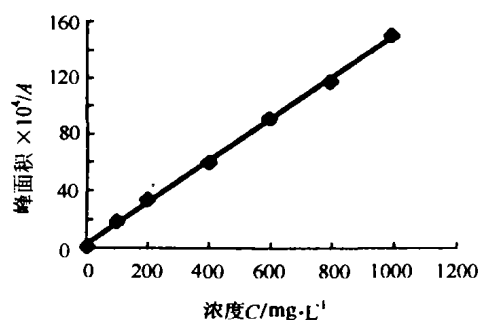


图 5 二甲基甲酰胺提取线性实验

3.4 精密度与回收率

聚苯乙烯餐具样品经 9 次重复测定,平均含量为 371.8mg/kg,其相对标准偏差(RSD)为 3.4%。用测定精密度的聚苯乙烯餐具样品,分别加入一定量的标准溶液,进行加标回收实验,经 2 次平行测定,其平均回收率在 95.6%—100.6%之间。回收率结果见表 1。

表 1 回收率实验 (mg/kg)

序号	原含量	加入量	测定值	回收率(%)
1	371.8	200	563.6	95.6
2	371.8	600	975.6	100.6
3	371.8	1000	1327.9	95.6

3.5 样品测定

采用本方法对聚苯乙烯餐具、调味杯、酒杯进行了实际样品中残留苯乙烯单体含量测定,其结果见表 2。

表 2 样品测定 (mg/kg)

样 品	苯乙烯残留量
餐具	371.8
调味杯	310.7
酒杯	377.5

3.6 测定方法比较

用本方法与美国 FDA 177.164 方法对聚苯乙烯酒杯样品进行 3 次平行测定,两种方法所得结果基本一致,其测定结果见表 3。

表 3 测定方法比较

序号	测定值(mg/kg)		RSD(%)	
	FDA 177.164 法	本方法	FDA 177.164 法	本方法
1	374.1	386.9		
2	362.1	368.6	5.6	2.9
3	334.3	367.6		

4 结论

顶空气相色谱法能方便、快速、准确地定性定量测定聚苯乙烯餐具中残留苯乙烯单体,该方法样品前处理简单,有机溶剂用量少,灵敏度高,检出限小于 0.1mg/L,其相对标准偏差为 3.4%,回收率在 95.6%—100.6%之间。能有效保护毛细管色谱柱,减少有机溶剂对分析人员身体健康造成的伤害和对环境造成的污染。

参考文献

- [1] Food and Drug Administration. *Polystyrene and rubber-modified Polystyrene*[S]. 21 CFR CH. 1(4-1-98 Edition) 177.1640,1998. 290—291.
- [2] 厉蕾等主编. *塑料技术标准手册*[M]. 北京:化学工业出版社,1996.154.
- [3] 中华人民共和国国家标准汇编: *食品包装用聚苯乙烯树脂卫生标准的分析方法*[S]. GB/T5009.59-1996. 北京:中国标准出版社,1996.1—4.
- [4] 杨修堃. 用气相色谱法测定不饱和聚脂树脂增强塑料中残留苯乙烯含量[J]. 化学世界,1993,5:220—223.

Determination of Styrene in Polystyrene Tableware by Headspace Gas Chromatography

XU De-Zhen WANG Hong-Ju

(Shenzhen Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No. 1011 Fuqianglu, Shenzhen, Guangdong 518045, P. R. China)

Abstract

Residues of styrene in polystyrene tableware were analyzed by headspace gas chromatography. The standard curve was used for quantitative determination. Under the selected conditions the contents of styrene are linearly related to their peak areas in the range of 5.0—1000mg/L. The detection limit is lower than 0.1mg/L. The method is convenient, rapid and the results are well repeatable.

Key words Headspace Gas Chromatography, Polystyrene, Tableware, Residue of Styrene.

Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(CJSL)

ISSN 1004-8138

CN 11-3157/O4

Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory is one of the academic journals of the Chinese Academy of Sciences. It is distributed at home and abroad. First published in 1984, it is jointly managed by Institute of Chemical Metallurgy, the Chinese Academy of Sciences, Beijing Central Research Institute of Iron and Steel and Beijing Institute of Aeronautical Materials etc.

Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory is published bi-monthly with around 200 thousands Chinese words each issue. There is one volume each year. Up to date there are total 19 volumes. The major contents include emission spectroscopy, molecular fluorescence, phosphorescence, chemiluminescence spectrometry, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectrometry, ultraviolet and light absorption spectrometry, atomic absorption, atomic emission, flame emission spectrometry, mass spectrometry, X-ray spectrometry, surface analysis X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy etc.

The classification of the articles includes: review, research papers, book and journal review, technical communication, instrumental research, discussion, knowledge introduction, translation and introduction of scientists etc. Our journal's publishing cycle is short (the fastest one is 2—6 months). We welcome people working in the field of spectroscopy to subscribe our journal.

The Journal is published for readers ranging from analysts, researchers and engineers both in scientific institute and industrial enterprises to professors, lectures and postgraduate students in universities.

Editor in Chief: ZHOU Kai-Yi (Professor).

Address of Editorial Department:

- (1) Institute of Chemical Metallurgy, the Chinese Academy of Sciences, No. 1 Beiertiao, Zhongguancun, Beijing 100080, P. R. China.
- (2) Central Iron & Steel Research Institute, No. 448 Zhulou, Box 7, No. 76 Xueyuannan Lu, Beijing 100081, P. R. China.