

【论著】

自动顶空气相色谱法同时测定食品包装材料中氯乙烯、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷单体

刘俊¹, 贾丽君¹, 田延河¹, 李新², 张旭龙¹, 全小盾¹

(1. 新疆出入境检验检疫局技术中心, 乌鲁木齐 830063; 2. 新疆大学化学与化工学院, 乌鲁木齐 830046)

【摘要】 目的: 建立食品包装材料中残留氯乙烯、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷单体含量的自动顶空毛细管气相色谱分析方法。方法: 准确称取样品于顶空瓶中, 加入N,N-二甲基乙酰胺, 加盖密封, 放入自动顶空进样器, 供气相色谱分析, 外标法定量。采用DB-624毛细管柱和火焰离子化检测器测定。结果: 在本实验条件下, 氯乙烯、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷单体线性关系良好(r 分别为0.9950、0.9992和0.9977)。平均回收率为84%~102%, 相对标准偏差(RSD)为0.29%~1.72%。结论: 该法简便、快速、灵敏、准确, 适合食品包装材料中残留氯乙烯、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷单体的测定。

【关键词】 食品包装材料; 毛细管气相色谱法; 顶空法; 氯乙烯; 1,1-二氯乙烷; 1,2-二氯乙烷

【中图分类号】 O657.7⁺1

【文献标识码】 A

【文章编号】 1004-8685(2011)12-2821-03

Determination of vinyl chloride, 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane monomer in food packaging materials by capillary gas chromatography with auto headspace sampling

LIU Jun¹, JIA Li-jun¹, TIAN Yan-he¹, LI Xin², ZHANG Xu-long¹, QUAN Xiao-dun¹

(1. Technical Center of Xinjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Urumqi 830063, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

【Abstract】 Objective: To establish an analytical method for determination of vinyl chloride, 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane monomer in food packaging materials by headspace capillary gas chromatography. **Methods:** Vinyl chloride, 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane monomer were collected from a standard solution or samples using a headspace system, then analyzed by GC. External standards methods were used for quantitation. DB-624 capillary column and flame ionization detector (FID) were employed. **Results:** The linear correlation coefficients of the method for vinyl chloride, 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane monomer were 0.9950, 0.9992 and 0.9977, respectively ($n=5$). The average recoveries were in the range of 84%~102% with relative standard deviations of 0.29%~1.72%. **Conclusion:** The method was simple and quick. It was suitable for the determination of residual vinyl chloride, 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane monomer in food packaging materials.

【Key words】 Food packaging materials; Capillary column gas chromatography; Headspace; Vinyl chloride monomer; 1,1-dichloroethane monomer; 1,2-dichloroethane

氯乙烯单体(VCM)是生产聚氯乙烯(PVC)和聚偏二氯乙烯(PVDC)的重要原料,氯乙烯是无色易液化的气体,易聚合,对人体危害极大。中毒主要表现为神经衰弱综合征、肝脏损伤、消化功能障碍、肢端溶骨症、皮肤损伤,可致肝血管瘤等^[1]。二氯乙烷(DCE)是生产氯乙烯(VCM)的重要原料,二氯乙烷(dichloroethane)有1,1-二氯乙烷(1,1-DCE)和1,2-二氯乙烷(1,2-DCE)两种异构体。二氯乙烷刺激胃肠道和引起肝、肾和肾上腺损害。皮肤与液体反复接触能引起皮

肤干燥、脱屑和裂隙性皮炎。液体和蒸气还能刺激眼,引起严重操作、角膜混浊。吸入高浓度的蒸气能刺激黏膜,抑制中枢神经系统,引起眩晕、恶心、呕吐、精神错乱,有的可致肺水肿,还能刺激胃肠道,引起肝和肾的脂肪性病变,严重的直至死亡^[2-4]。当以氯乙烯、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷单体为原料合成的高分子聚合物作为食品接触材料与食品接触时,未聚合的氯乙烯、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷单体有可能会慢慢的迁移至食品和环境,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卫生标准要求氯乙烯单体小于1 mg/kg^[5]。GB 4803-94要求食品容器、包装材料用聚氯乙烯卫生标准,即氯乙烯单体含量小于5 mg/kg,1,1-二氯乙烷单体含量小于2 mg/kg,

【基金项目】 国家质检总局科技项目(2009IK199)

【作者简介】 刘俊(1978-),男,硕士,工程师,主要从事进出口食品接触包装材料、食品及纺织品检验。

1,2-二氯乙烷单体含量小于 150 mg/kg^[6]。

目前国内没有关于利用毛细管气相色谱法同时测定食品包装材料中残留氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体相关文献报道,但国家标准分别制定了气相色谱法测定聚氯乙烯树脂中氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体,采用填充柱-顶空气相色谱法^[7,8],但操作繁琐、灵敏度低,已远远不能满足当前快速检测的需要,而采用毛细柱技术进行检测具有简便、快速、灵敏、准确等优点。

本研究将自动顶空进样器与气相色谱仪联用,在参考文献的基础上^[9-15]对测定条件进行了优化,建立了自动顶空气相色谱同时测定食品包装材料中残留氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体的方法。该法简便、快速、灵敏、准确,适合进出口食品包装材料中残留氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体的日常检验。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent-7890A 气相色谱仪(安捷伦公司);带有火焰离子化检测器(FID),Agilent-G1888 自动顶空进样器;顶空样品瓶(20 ml),N,N-二甲基乙酰胺(DMA,色谱纯),甲醇(色谱纯),丙烯腈(分析纯,98%),氯乙烯(分析纯,德国 Dr Ehrenstorfer GmbH)。

1.2 标准工作溶液的配制

将 3 种目标物分别用 DMA 配制成 1000 μg/ml 标准储备液。并根据需要稀释成适当质量浓度的标准工作液,与棕色储存瓶 4℃ 下保存,有效期 3 个月。

标准溶液的配制:吸取 1000 μg/ml 氯乙烯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷目标标准储备液 0.20 ml 移入 10 ml 容量瓶,以 DMA 定容刻度,得到氯乙烯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷标准溶液 20 μg/ml。依次加入 3 种标准溶液于预先盛有 3 ml DMA 溶液顶空瓶中 0.025 ml、0.050 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml; 0.025 ml、0.050 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml; 0.050 ml、0.10 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、7.50 ml。此时得到氯乙烯绝对含量为 0.50 μg、1.00 μg、2.00 μg、4.00 μg、10.0 μg、20.0 μg; 1,1-二氯乙烷绝对含量为 0.50 μg、1.00 μg、2.00 μg、4.00 μg、10.0 μg、20.0 μg; 1,2-二氯乙烷绝对含量为 1.00 μg、2.00 μg、5.00 μg、10.0 μg、20.0 μg、150 μg。

1.3 顶空条件

顶空汽化条件:加热温度 100℃,定量管温度 120℃,传输线温度 120℃,载气压力 29 psi,加压时间 0.4 min,进样时间 0.3 min,平衡时间 40 min,循环时间 30 min,定量管平衡时间 0.05 min,定量管填充时间 0.2 min。

1.4 色谱条件

采用 DB-624 毛细管色谱柱(30.0 m × 0.53 mm, 3.0 μm),进样口温度 220℃,分流进样比为 3:1,载气:高纯氮气(纯度 99.999%),流速 20 ml/min;程序升温:35℃ 保持 8 min,以 50℃/min 的速率升温至 80℃,保持 3 min,以 80℃/min 的速率升温至 220℃,保持 5 min;FID 温度 250℃,氢气:30 ml/min,空气:400 ml/min,尾吹流量(氮气)15 ml/min,自动顶空进样。

1.5 样品处理

称取 1.00 g 样品剪碎,置于顶空瓶中,加入 3 ml DMA,加盖密封,供气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 顶空条件的优化

影响顶空分析结果的因素主要有平衡温度,平衡时间,加压压力,加压时间和进样量等。本研究主要对平衡温度、平衡时间两个条件进行了优化。

2.1.1 顶空平衡温度 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,但应兼顾样品的热分解特性,避免样品产生挥发性热分解产物对测定的干扰。实验研究了平衡温度(温度范围 60℃~120℃)对氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体的富集效果影响。

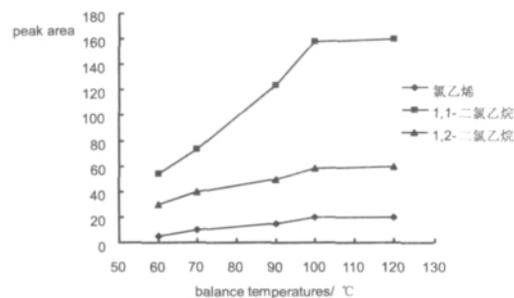


图 1 平衡温度的影响

结果表明:在其它条件相同的情况下,随着平衡温度的升高,三种分析物的响应值均在逐渐增加;当温度达到 100℃ 后,氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷的峰面积几乎不再发生变化。因此实验选择 100℃ 炉温作为顶空平衡温度。

2.1.2 顶空平衡时间 顶空瓶中待测物气液两相达到平衡的时间主要与待测物的挥发性和平衡温度有关。在平衡温度 100℃ 下,实验比较了平衡时间对待测物富集效率的影响。

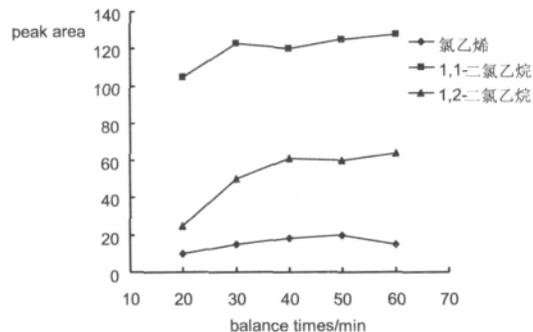


图 2 平衡时间的影响

结果表明:在其它条件相同的情况下,随着平衡时间的增加,三种分析物的响应值均在逐渐增加;40 min 后,氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷的峰面积几乎不再发生变化。因此实验选择 40 min 作为顶空平衡时间。

2.2 色谱柱选择

实验比较了 HP-50⁺, DB-1, HP-INNOWAX, DB-624 等不同极性毛细管色谱柱对氯乙烯单体, 1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体的响应和分离效果。结果表明,当选用 HP

-50⁺, DB-1, HP-INNOWAX 等色谱柱时氯乙烯单体、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷都可以较好的分离,但其响应值不如 DB-624 柱高,且氯乙烯单体都在溶剂 DMA 之后出峰,导致氯乙烯单体峰几乎被 DMA 覆盖,无法定量。选用 DB-624 色谱柱,氯乙烯单体在溶剂 DMA 之前出峰,不受溶剂干扰,能很好的与 1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体分离。标准色谱图见图 3。

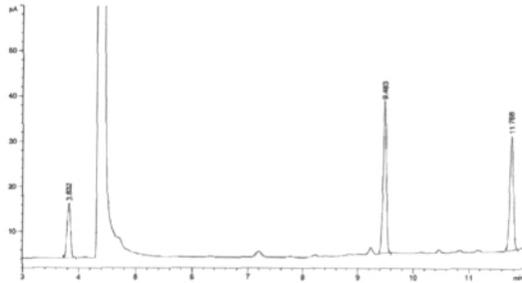


图 3 混合标准溶液的色谱图

氯乙烯保留时间为 3.826 min, 1,1-二氯乙烷保留时间为 9.483 min, 1,2-二氯乙烷保留时间为 11.768 min。

2.3 方法的回收率和精密度

分别将 3 个不同浓度水平的氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷标样添加到食品包装材料(聚氯乙烯树脂材料,实测值为未检出)中,按本法进行处理和气相色谱分析,计算回收率,结果见表 1。结果表明,本法平均回收率大于 84%,相对标准偏差(RSD)小于 1.72%。

表 1 标准曲线回归方程、相关系数、平均回收率和精密度($n=5$)

化合物	标准曲线回归方程	相关系数	添加水平	平均回收率	RSD
			(mg/kg)	(%)	(%)
氯乙烯	$Y=0.4635X+0.1257$	0.9950	2, 4, 10	96, 84, 99	0.32, 0.56, 1.66
1,1-二氯乙烷	$Y=0.7393X+0.4185$	0.9992	2, 4, 10	87, 96, 102	0.29, 0.81, 1.72
1,2-二氯乙烷	$Y=0.3012X+0.1251$	0.9977	2, 4, 10	93, 101, 99	0.31, 0.68, 1.66

3 样品测定

依据本文建立的测定方法,对出口报检、社会委托、市场采购的食品包装材料进行了氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体实际分析测定,部分样品检出氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体,其中氯乙烯单体最高检出含量为 4.6 mg/kg, 1,1-二氯乙烷最高检出含量为 45 mg/kg, 1,2-二氯乙烷最高检出含量为 12.5 mg/kg。

4 结论

实验结果表明,本文建立的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、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体含量的分析方法,优化了顶空平衡时间和平衡温度条件,选择 DB-624 毛细管柱作为分析柱。该方法具有简便、快速、灵敏、准确等优点,且不受溶剂干扰,并能很好的分离氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体,适合进出口食品包装材料氯乙烯、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷单体的日常检验。

【参考文献】

- [1] 马世伟, 汤乃军, 赵力军, 等. 氯乙烯作业工人肝脏功能损伤的影响因素研究[J]. 中国工业医学杂志, 2008, 21(2): 10-13.
- [2] Weisburger EK. Carcinogenicity studies on halogenated hydrocarbons[J]. Environ Health Perspect, 1977, 21(3): 7-16.
- [3] 林海勇, 杨志辉. 1,2-二氯乙烷中毒性脑病的 CT 和 MRI 表现[J]. 实用放射学杂志, 2009, 25(5): 628-636.
- [4] 陆肇红, 肖卫, 周建华, 等. 1,2-二氯乙烷对小鼠睾丸细胞 DNA 的影响[J]. 工业卫生与职业病, 2007, 33(1): 41-43.
- [5] GB 9681-88. 食品包装材料用聚氯乙烯成型品卫生标准[S].
- [6] GB 4803-94. 食品容器、包装材料用聚氯乙烯树脂卫生标准[S].
- [7] GB/T 5009.67-2003. 食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
- [8] GB/T 5009.122-2003. 食品容器、包装材料用聚氯乙烯树脂及成型品中残留 1,1-二氯乙烷的测定[S].
- [9] 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].
- [10] 陈辉. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中 1,2-二氯乙烷[J]. 污染防治技术, 2009, 22(3): 105-106.
- [11] 张丽, 万延延, 李楠, 等. 气相色谱法测定空气中的 1,2-二氯乙烷[J]. 污染防治技术, 2009, 22(1): 88-89.
- [12] 钱晓燕, 李刚. 克林霉素磷酸酯中残留三氯甲烷、1,2-二氯乙烷的顶空气相色谱测定法[J]. 中国血液流变学杂志, 2009, 19(1): 130-148.
- [13] 黄星. 顶空气相色谱法测定聚氯乙烯固体药用硬片中氯乙烯单体含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2010, 19(2): 16-18.
- [14] 陈志锋, 程劫, 孙利, 等. 毛细管气相色谱法测定聚氯乙烯食品包装中的氯乙烯单体[J]. FOOD&MACHINERY, 2009, 25(4): 92-152.
- [15] 李鹏, 耿健强, 阚兴传, 等. 顶空气相色谱法同时测定食品包装中氯乙烯和偏氯乙烯单体[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(1): 129-131.

(收稿日期: 2011-08-09)