

中华人民共和国国家标准
食品包装用苯乙烯-丙烯腈共聚物
和橡胶改性的丙烯腈-丁二烯-苯
乙烯树脂及其成型品中残留
丙烯腈单体的测定

Determination of residual acrylonitrile monomer
In styrene-acrylonitrile copolymers and rubber-
modified acrylonitrile-butadiene-styrene resins
and their products used for food packaging

GB/T 17338—1998

1 范围

本标准规定了顶空气相色谱法 (HP-GC) 测定丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS) 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 中残留丙烯腈的方法。

本标准适用于丙烯腈-苯乙烯以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂及其成型品种中残留丙烯腈单体的测定, 也适用于橡胶改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂及其成型品中残留丙烯腈单体的测定。

本方法最低检出量: 氮-磷检测器法 (NPD) 为 0.5 mg/kg; 氢火焰检测器法 (FID) 为 2.0 mg/kg。

第一篇 气相色谱氮-磷检测器法 (NPD)

2 原理

将样品置于顶空瓶中, 加入含有已知量内标物丙腈 (PN) 的溶剂, 立即密封, 待充分溶解后将顶空瓶加热使气液平衡后, 定量吸取顶空气进行色谱 (NPD) 测定, 根据内标物响应值定量。

3 试剂

3.1 试剂纯度: 用于本试验的应是分析纯试剂。若采用其他级别的试剂, 则必须有足够高的纯度, 不致降低测定的准确度。

3.2 溶剂: N, N-二甲基酰胺或 N, N-二甲基乙酰胺 (DMA)。溶剂的顶空气进入色谱测定时, 在丙烯腈 (AN) 和丙腈 (PN) 的保留时间处不得出现干扰峰。

3.3 丙腈: 色谱级。

3.4 丙烯腈: 色谱级。

4 仪器

4.1 气相色谱仪

应配有氮-磷检测器。

最好使用具有自动采集分析顶空气的装置, 如人工采集和分析顶空气, 应附加下列设备:

4.1.1 恒温浴, 能保持 $90^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.2 采集和注射顶空气的气密性好的注射器。

4. 2 顶空瓶瓶口密封器。
 4. 3 5.0 mL 顶空采样瓶。
 4. 4 铝质密封瓶帽。
 4. 5 内表层覆盖有聚四氟乙烯膜的气密性优良的丁基橡胶或硅橡胶。

5 分析步骤

5. 1 内标法校准

5. 1. 1 准备一个含有已知量内标物 (PN) 聚合物溶剂。
 5. 1. 2 用 100 mL 容量瓶, 事先注入适量的溶剂 (3. 2)。准确称入约 10 mg 的 PN, 用溶剂 (3. 2) 稀释到刻度, 摇匀。计算出此溶液 A 中 PN 的溶液 (mg/mL)。
 5. 1. 3 准确移取 15.0 mL 溶液 A 置于 250 mL 容量瓶中, 用溶剂 (3. 2) 稀释到体积刻度, 摇匀。此溶液每月配制一次。如下计算此溶液 B 中 PN 的浓度 (见式 1):

$$C_B = \frac{C_A \times 15}{250} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C_A ——溶液 B 中 PN 浓度, mg/mL;

C_B ——溶液 A 中 PN 浓度, mg/mL。

5. 1. 4 在事先置有适量溶剂 (3. 2) 的 50 mL 容量瓶中, 准确称入约 150 mg 丙烯腈 (AN), 用溶剂 (3. 2) 稀释至体积刻度, 计算此溶液 C 中 AN 的溶液 (mg/mL)。此溶液每月配制一次。
 5. 1. 5 于三只顶空气瓶中各移入 5.0 mL 溶液 B, 用垫片和铝帽封口。
 5. 1. 6 用一支经过校准的注射器, 通过垫片向每个瓶中准确注入 10 μ L 溶液 C, 摇匀。作为工作标准液。
 5. 1. 7 计算工作标准液 (5. 1. 6) 中 AN 的含量 (m_i) 和 PN 的含量 (m_s), 见式 (2) 和式 (3)。

$$m_i = V_c \times C_{AN} \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_i ——工作标准液中 AN 的含量, mg;

V_c ——溶液 C 的体积, mL;

C_{AN} ——溶液 C 中的 AN 的浓度, mg/mL。

$$m_s = V_B \times C_{PN} \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_s ——工作标准溶液中 PN 的含量, mg;

V_B ——溶液 B 的体积, mL;

C_{PN} ——溶液 B 中 PN 的浓度, mg/mL。

5. 1. 8 按 5. 3 中所推荐的操作条件和 5. 2、5. 4 中叙述的操作过程的同样条件, 抽取 2.0 mL 工作标准液 (5. 1. 6) 的顶空气注入气相色谱仪。由 AN 的峰面积 A_i 和 PN 的峰面积 A_s 以及他们的已知量 (5. 1. 7), 按式 (4) 确定校正因子 R_f :

$$R_f = \frac{m_i \times A_s}{m_s \times A_i} \dots\dots\dots (4)$$

式中: R_f ——校正因子;

m_i ——工作标准溶液中 AN 的含量, mg;

- A_s ——PN 的峰面积;
 m_s ——工作标准溶液中 PN 的含量, mg;
 A_i ——AN 的峰面积。

举例:

	质量 (mg)	峰面积 (积分计数)
丙烯腈 (AN)	0.030	21 633
丙腈 (PN)	0.030	22 282

$$R_f = \frac{0.030 \times 22282}{0.030 \times 21633} = 1.03$$

5.2 样品处理

取来的样品应全产保存在密封瓶中。制成的样品溶液应在 24 h 内分析完毕,如超过 24 h 应报告溶液的存放时间。

5.2.1 充分混合被测样品,使所选的试样有足够的代表性,称取 $0.5 \text{ g} \pm 0.005 \text{ g}$ 样品于顶空瓶中,记录试样质量。

5.2.2 向顶空瓶中加 5.0 mL 溶液 B (5.1.3)。盖上垫片、铝帽密封后,充分密封后,充分振摇,使瓶中的聚合物完全溶解或充分分散。

5.3 气相色谱条件

5.3.1 色谱柱: $\Phi 3 \text{ mm} \times 4 \text{ m}$ 不锈钢材质柱

填充涂有 15% 聚乙二醇-20M 于上试 101 白色酸性担体 (60~80 目)。

5.3.2 温度

柱温: 130°C ;

汽化温度: 180°C ;

检测器温度: 200°C 。

5.3.3 气体速度

载气 N_2 流速: $25 \sim 30 \text{ mL/min}$ 。

5.3.4 其他条件

氮气 99.95% 或更高纯度。

氢气经干燥、纯化。

空气经干燥、纯化。

5.4 测定

5.4.1 把顶空瓶置于 90°C 的浴槽里热平衡 50 min。用一支加热的气体注射器,从瓶中抽取 2.0 mL 已达气液平衡的顶空气,立刻注入气相色谱仪进行测定。气相色谱仪操作条件按 5.3 所述内容设定,如使用自动顶空分析的商品仪器,按该仪器的说明书调节。

5.5 计算

样品中残留丙烯腈的含量 (c , mg/kg) 按式 (5) 计算:

$$c = \frac{m_s' \times A_i' \times R_f \times 1000}{A_s' \times m} \dots\dots\dots (5)$$

式中: c ——样品含量, mg/kg;

A_i' ——试样溶液中 AN 的峰面积或积分计数;

A_s' ——试样溶液中 PN 的峰面积或积分计数;

m_s' ——试样溶液 PN 的量, mg;

m ——试样的质量, g。

举例:

$$A_i'=35\ 416 \text{ (积分计数)}$$

$$A_s'=25\ 112 \text{ (积分计数)}$$

$$m_s'=0.030 \text{ mg}$$

$$R_f=1.03$$

$$m=0.5000 \text{ g}$$

$$c = \frac{0.030 \times 35416 \times 1.03 \times 1000}{25112 \times 0.5000} = 87.2 \text{ mg/kg}$$

5.6 重复性

同一操作者, 在同一仪器上, 对同一试样的两次平行测定的相对偏差, 应不超过 15%。

第二篇 气相色谱氢火焰检测器法 (FID)

6 原理

样品经 N, N-二甲基甲酰胺溶剂溶解于顶空气测定瓶中, 加热使待测成分达到气液平衡, 然后定量吸取顶空气进行色谱 (FID) 测定。根据保留时间定性, 并与标准峰高比较定量。

7 试剂

7.1 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 在丙烯腈保留时间处应无干扰峰。

7.2 丙烯腈 (AN): 分析纯。

7.3 GDX-102 (60~80 目)。

7.4 丙烯腈标准贮备液: 称取丙烯腈 0.0500 g, 加 N, N-二甲基甲酰胺稀释定容至 50 mL, 此贮备液每毫升相当于丙烯腈 1.0 mg, 贮于冰箱中。

7.5 丙烯腈标准使用液: 吸取贮备液 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.6 mL。分别移入 10 mL 容量瓶中, 各加 N, N-二甲基甲酰胺稀释至刻度, 混匀 (每毫升分别相当于丙烯腈 20, 40, 60, 80, 160 μ g)。

8 仪器

8.1 气相色谱仪 (带氢火焰检测器)。

8.2 1 mL 中头式玻璃注射器。

8.3 12 mL 顶空气测定瓶; 配有表层涂聚氟乙烯硅橡胶盖及铝片帽。

8.4 电热恒温水浴锅。

9 分析步骤

取来的样品应全部保存在密封瓶中。制成的样品溶液应在 24 h 内分析完毕, 如超过 24 h 应报告溶液的存放时间。

9.1 样品处理

称取 0.5~1 g (精确至 0.001 g) 均匀样品试样至顶空气测定瓶中, 加入 3 mL N, N-二甲基甲酰胺, 立即加盖密封, 样品溶解后待测。

9.2 气相色谱条件

9.2.1 色谱柱: $\Phi 4 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$ 玻璃柱。填充 GDX-102 (60~80 目)。

9.2.2 温度

柱温：170℃；
汽化温度：180℃；
检测器温度：220℃。

9.2.3 气体速度

载气 N₂ 流速：40 mL/min；
氢气流速：44 mL/min；
空气流速：500 mL/min。

9.2.4 其他条件

仪器灵敏度：10¹；
衰减：1；
纸速：0.7 cm/min。

9.3 测定

9.3.1 气相色谱调至最佳工作状态（参考 9.2），将待测样品瓶放入 90℃±1℃ 水浴中准确加热 40 min，取液上气 1.0 mL 进色谱，必在时可调节顶空气孤取用量，以适应不同含量样品的测定。

9.3.2 标准曲线制作：先将 5 只顶空气瓶分别加 3.0 mL，N，N 二甲基酰胺，然后各取 0.2 mL 标准使用液系列（7.5），分别加入测定瓶中。此时各测定瓶中的丙烯腈含量分别相当于 4，8，12，16，32 μg，立即将瓶盖密封，混匀，置于 90℃ 水浴中，以下同样品测定，即分别取顶空气 1.0 mL。注入色谱仪，测量峰高。以丙烯腈含量为横坐标，峰高为纵坐标绘制标准曲线，根据样品的峰高定量。

9.4 计算

见式（6）。

$$X = \frac{A \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (6)$$

式中：X——样品中丙烯腈的含量，mg/kg；

A——相当于标准的含量，μg；

m——试样的质量，g。

9.5 重复性

同一操作者，在同一仪器上，对同一试样的两次平行测定的相对偏差，应不超过 15%。

