

# 聚氯乙烯 (PVC) 管材中氯乙烯单体的溶解 沉淀 - 顶空 - 气相色谱法测定

余胜兵, 朱炳辉, 许瑛华, 戴光伟, 钟秀华

(广东省疾病预防控制中心, 广东 广州 510300)

**摘要:** 建立了聚氯乙烯 (PVC) 管材中氯乙烯单体的溶解沉淀 - 顶空 - 气相色谱法。选择 HP-Wax 毛细管柱为分离色谱柱, 4 mL 含水量为 37.5% (体积分数) 的 N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) 溶液溶解 PVC 管材, 在 75 °C 平衡 35 min 的条件下顶空进样进行气相色谱分析。结果显示, 氯乙烯在 0.025~2.50 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数  $r=0.9993$ 。以 3 倍信噪比计算, 该方法的检出限为 4.75  $\mu\text{g/L}$ 。对样品加标测定 6 次, 加标回收率为 90%~96%, 相对标准偏差 (RSD) 小于 6.0%。该方法比常规的顶空进样方法的灵敏度提高了近 9 倍, 具有操作简单、快速、灵敏度高、准确度和精密度好等优点, 适合于 PVC 管材中氯乙烯单体的检测。

**关键词:** 溶解沉淀; 顶空; 毛细管色谱柱; 氯乙烯

中图分类号: O657.71; TQ222.423 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)10-1083-04  
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.10.018

## Determination of Vinyl Chloride Monomer in Poly(vinyl chloride) (PVC) Pipes by Dissolution Precipitation-Headspace-Capillary Gas Chromatography

YU Sheng-bing ZHU Bing-hui XU Ying-hua DAIGuang-wei ZHONG Xu-hua  
(Center for Disease Prevention and Control of Guangdong Province, Guangzhou 510300, China)

**Abstract** A new method was established for the determination of vinyl chloride monomer in poly(vinyl chloride) (PVC) pipes by dissolution precipitation-headspace-capillary gas chromatography with flame ionization detector (FD). The principle of this method was based on that a proper percent of water added to N,N-dimethylacetamide (DMA) solution could decrease the solubility of vinyl chloride in DMA solution and thus increase the concentration of vinyl chloride in gas phase. Smashed pipes were dissolved by DMA and water was added to precipitate the polymers. 4 mL DMA solution with 37.5% (by volume) water was used for the dissolution and precipitation of the polymer. The samples were injected into the gas chromatograph with headspace sampler after equilibrated at 75 °C for 35 min. The vinyl chloride was separated by HP-Wax capillary column and quantified by the external standard method. The calibration curve of vinyl chloride was linear in the range of 0.025-2.50 mg/L ( $r=0.9993$ ). The limit of detection ( $SN=3$ ) was 4.75  $\mu\text{g/L}$ , which is 9 times higher than that of the conventional headspace gas chromatography. The spiked recoveries of vinyl chloride were in the range of 90% - 96% with relative standard deviations (RSDs,  $n=6$ ) less than 6.0%. The new method was simple, convenient, sensitive and accurate, and was suitable for the determination of vinyl chloride monomer in PVC pipes.

**Key words** dissolution precipitation; headspace; capillary gas chromatography; vinyl chloride

近年来, 以聚氯乙烯 (PVC) 为原料的给水管材广泛使用。氯乙烯单体不仅具有毒性, 还有致癌作用<sup>[1-2]</sup>。我国《生活饮用水卫生规范》规定涉水管材中氯乙烯单体的残留量不得高于 1.0 mg/kg<sup>[3]</sup>。因此, 加强氯乙烯单体残留量的检测具有非常重要的卫生学意义。

目前主要采用溶剂溶解 - 液体直接进样气相色谱法和顶空进样气相色谱法对氯乙烯单体进行分析。溶剂溶解 - 液体直接进样由于溶解液中存在高聚物而易使进样口衬管堵塞, 同时还会污染柱子, 缩短

收稿日期: 2010-06-09 修回日期: 2010-08-10

基金项目: 广东省医学科研基金资助项目 (B2010027)

第一作者: 余胜兵 (1979-), 男, 湖北黄梅人, 技师, 博士, Tel: 020-84451366-8156 E-mail: shengbingyu@sina.com

柱寿命<sup>[4-7]</sup>。顶空进样可排除高聚物及其它一些难挥发物质的干扰,具有操作简单的特点,非常适合大量样品的测定<sup>[8-10]</sup>。由于《生活饮用水卫生规范》中氯乙烯单体残留量的限值较低,而通常顶空进样法对氯乙烯的检出限仅为 $0.50 \mu\text{g}^{[11-14]}$ 。因而,对于可疑的超标样品判断存在较大的风险,有必要建立更灵敏的检测方法。GC-MS法可较好地提高氯乙烯检测的灵敏度,但不适用于基层实验室<sup>[15]</sup>。溶解沉淀法可有效地分离高分子材料中的高聚物和有机残留单体,并提高分析方法的灵敏度,但经溶解沉淀法分离后的有机残留单体仍然需要从两相中取出,上清液易受沉淀干扰,操作较复杂,不适合大量样品的检测。而采用溶解沉淀与顶空进样联用分析氯乙烯残留单体尚未见报道。本文以N,N-二甲基乙酰胺(DMA)为溶剂溶解聚氯乙烯管材,以水为沉淀剂沉淀高聚物,将溶解的单体通过顶空进样的方法进行气相色谱分析。采用该方法比常规的顶空进样方法灵敏度提高近9倍,具有操作简单、快速、灵敏度高、准确度和精密度好等优点,适合各基层实验室开展此项目的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890气相色谱仪(美国Agilent公司); Turbo Matrix 110自动顶空进样器(美国PerkinElmer公司); 99.9%氯乙烯标准品(德国Dr. Ehrenstorfer公司); DMA(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 仪器条件

气相色谱: 色谱柱: HP-Wax(30 m × 0.32 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ ); 柱温: 35  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min; 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min; 进样口温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ; 检测器温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 分流比 5 : 1; 载气: 氮气, 流速 45 mL/min; 氢气流速 40 mL/min; 空气流速 450 mL/min。

顶空进样器: 炉温 75  $^{\circ}\text{C}$ , 取样针 85  $^{\circ}\text{C}$ , 传输线 110  $^{\circ}\text{C}$ ; 顶空瓶平衡 30 min, 加压 1 min, 拔针 0.5 min, 进样时间 0.03 min。

### 1.3 样品前处理

精确称取已粉碎样品 0.50 g 于 20 mL 顶空瓶中, 加入 3.0 mL DMA 后立即用聚四氟乙烯的瓶盖密封, 混匀样品溶解后待测。

### 1.4 标准曲线制作

临用前将溶于甲醇的氯乙烯标准溶液用 DMA 稀释为 0.10 g/L 的储备液。分别取 0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用 DMA 定容得到氯乙烯标准溶液的质量浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 mg/L。在顶空瓶中加入 4.0 mL 含水 37.5% 的 DMA 溶液和 0.10 mL 上述标准溶液, 使顶空瓶中氯乙烯单体的质量浓度分别为 0.025、0.050、0.125、0.25、0.50、1.25、2.50 mg/L。以氯乙烯的质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标作标准曲线。样品与标准曲线比较, 根据保留时间定性, 峰面积定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

分别考察了 HP-5、HP-624 和 HP-Wax 3 种极性不同的毛细管柱对氯乙烯分离的效果。结果表明, HP-5 柱存在较大的溶剂峰干扰, HP-624 柱和 HP-Wax 柱对氯乙烯均能达到较好的分离。与 HP-624 柱相比, HP-Wax 柱抗干扰能力更强, 故选择 HP-Wax 为优化的色谱柱。比较初始柱温为 35、45、55、65  $^{\circ}\text{C}$  时氯乙烯的分离效果, 结果表明 35  $^{\circ}\text{C}$  (对应流速 1.8 mL/min) 时能较好地避免溶剂峰和样品中杂质的干扰, 故选择 35  $^{\circ}\text{C}$  为氯乙烯分离初始柱温。

### 2.2 顶空平衡温度与平衡时间的优化

在 55~85  $^{\circ}\text{C}$  范围内, 考察顶空温度对氯乙烯富集效果的影响。结果表明, 在相同平衡时间下, 顶空温度为 75  $^{\circ}\text{C}$  时可达到满意效果。比较 75  $^{\circ}\text{C}$  时不同平衡时间下氯乙烯峰面积的响应值则发现, 35 min 为较合适的平衡时间, 此时既可保证氯乙烯峰面积有较高的响应, 又可保证较快的分析速度。

### 2.3 平衡体积的优化

在优化的平衡温度和平衡时间下, 考察了 DMA 体积对氯乙烯峰面积的影响。结果表明, 峰面积响应值随着 DMA 体积的增加而显著降低(图 1)。故应选择尽可能少的 DMA 溶解样品, 考虑到溶解实际样品的需要, 选择 4 mL DMA 溶解样品, 以达到较高的灵敏度。

### 2.4 沉淀剂的选择及体积的优化

水、醇等是氯乙烯树脂较好的沉淀剂。比较了添加相同体积(4 mL)的水、氯化钠溶液和甲醇对氯乙烯峰面积的影响(见图 2)。结果表明, 添加适量的水比单独用 DMA 以及含甲醇的 DMA 溶液溶解氯乙烯聚合物的灵敏度高。这可能是因为氯乙烯在水中的溶解度远低于其在 DMA 和甲醇中的溶解度, 而溶解在 DMA 中的水可有效地降低氯乙烯在 DMA 中的溶解度, 从而使氯乙烯挥发至气相。因此, 在 DMA 中添加适量的水可有效提高氯乙烯分析的灵敏度。由于氯化钠对氯乙烯在 DMA 溶液中的溶解度影响不明显, 因而氯乙烯在 DMA 水溶液中的响应值和其在含有氯化钠水溶液的 DMA 溶液中的响应值相当。

选择总体积为 4 mL, 比较不同体积分数的水对氯乙烯峰面积的响应(见图 3)。由图 3 可知, 氯乙烯峰面积随着含水量的增加而逐渐增加; 当水的体积分数达到 37.5% 后, 其增加趋势不明显, 故选择含水量为 37.5% 的 DMA 溶液为优化的沉淀条件。图 4 为含量为 1.04 mg/kg 的样品用 4 mL DMA 直接溶解顶空进样和用溶解沉淀顶空进样的色谱图, 前者峰面积响应值仅为后者的 1/9。

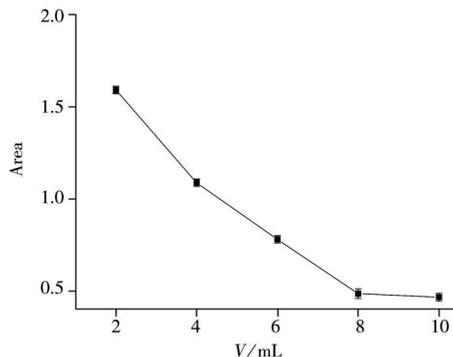


图 1 DMA 体积对峰面积的影响  
Fig. 1 Effect of DMA volume on the peak area of vinyl chloride

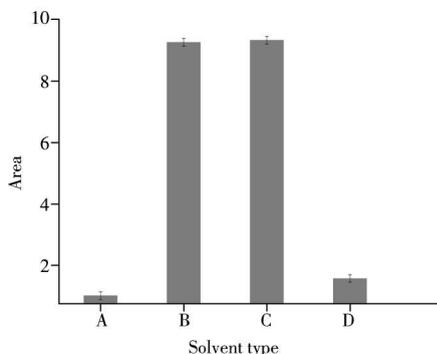


图 2 不同沉淀剂对峰面积的影响  
Fig. 2 Effect of solvent types on the peak area of vinyl chloride  
A. DMA, B. DMA+H<sub>2</sub>O, C. DMA+H<sub>2</sub>O+N aCl, D. DMA+CH<sub>3</sub>OH

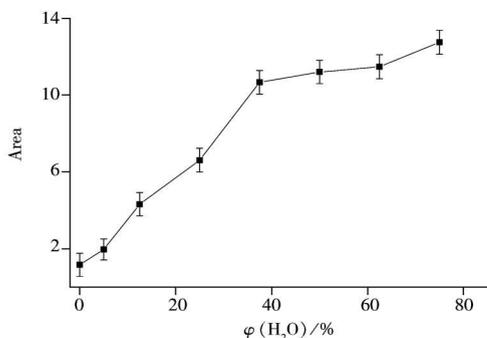


图 3 水的体积分数对峰面积的影响  
Fig. 3 Effect of water percentage on the peak area of vinyl chloride

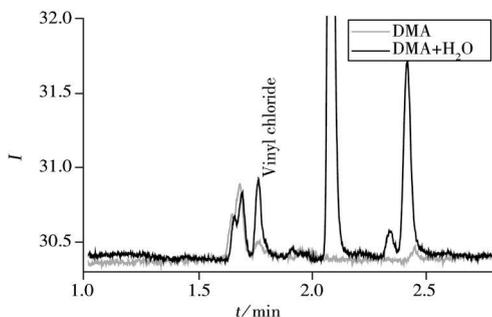


图 4 实际样品中氯乙烯的分离色谱图  
Fig. 4 Chromatograms of vinyl chloride injected by different headspace conditions

### 2.5 方法的线性范围与检出限

将质量浓度分别为 0.025、0.050、0.125、0.25、0.50、1.25、2.50 mg/L 的总体积为 4 mL 的氯乙烯标准溶液在 75 °C 平衡 35 min 顶空进样, 供气相色谱分析。结果表明, 在 0.025~2.50 mg/L 范围内, 氯乙烯单体质量浓度 (X, mg/L) 与峰面积 (Y) 呈线性, 其线性方程为  $Y = 0.6393X + 0.09091$ , 相关系数  $r = 0.9993$ 。以 3 倍信噪比计算, 该方法的检出限为 4.75 μg/L (约为 0.019 μg), 比常规的顶空进样法的灵敏度提高 9 倍, 方法显示了较好的灵敏度。

## 2.6 方法的精密度与回收率

取耐温氯化聚氯乙烯和硬聚氯乙烯管材两份不同的样品, 分别添加 0.40、2.0、10.0 mg/kg 3 个水平的标准样品, 平行测定 6 次, 做加标回收率和精密度实验 (结果见表 1)。结果表明, 两个样品的加标回收率为 90%~96%, 相对标准偏差 (RSD) 小于 6.0%, 符合方法的性能指标要求。

表 1 氯乙烯单体的回收率实验结果 ( $n=6$ )

Table 1 Recoveries of vinyl chloride monomer in real sample ( $n=6$ )

Sample	Background	Added	Found	Average recovery	RSD $s_r$ /%
	$w_B / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w_A / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w_F / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\bar{R} / \%$	
High-temperature resistance PVC pipe	-*	0.40 2.0 10.0	0.36 1.86 9.48	90 93 95	5.1 4.2 2.8
Hard PVC pipe	1.04	0.40 2.0 10.0	1.42 2.96 10.6	95 96 96	5.6 4.0 3.1

\* no detected

## 3 结论

本文通过在 DMA 中添加适量的水作沉淀剂, 采用溶解沉淀与顶空进样联用法较好地提高了氯乙烯的检测灵敏度。方法简单、快速、灵敏度高, 对实际涉水管材进行测定, 加标回收率较为满意, 适合以氯乙烯为原料的涉水管材中残留氯乙烯单体的检测。

### 参考文献:

- [1] KALMAZE E, KALMAZ G D. Carcinogenicity and epidemiological profile analysis of vinyl chloride and polyvinyl chloride [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 1984, 4(1): 13-27.
- [2] GIRIA K. Genetic toxicology of vinyl chloride — a review [J]. Mutat Res, 1995, 339(1): 1-14.
- [3] 李延平, 蔡祖根. 生活饮用水卫生标准实用指南 [M]. 南京: 东南大学出版社, 2002: 390.
- [4] WILLIAM S D T, MILES W F. Gas-liquid chromatographic determination of vinyl chloride in alcoholic beverages, vegetable oils and vinegars [J]. J Assoc Off Anal Chem, 1975, 58(2): 272-277.
- [5] EZERSKIS Z, MORKUNAS V, SUMAN M, SMONEAU C. Analytical screening of polyadditives and other plasticisers in poly(vinyl chloride) gasket seals and in fatty food by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2007, 604(1): 29-38.
- [6] 陈志峰, 孙利, 雍炜, 储晓刚, 陈会明, 唐英章. 溶解沉淀-气相色谱法测定聚氯乙烯食品保鲜膜中增塑剂己二酸二(2-乙基)己酯 (DEHA) 含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 6(7): 772-774.
- [7] 袁丽凤, 郭蓓蕾, 崔家玲, 华正江. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 塑料中残留单体的溶解沉淀-气相色谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(10): 1095-1098.
- [8] 沈宏林, 向能军, 高茜, 杨柳, 陆舍铭, 缪明明. 顶空液相微萃取/气相色谱-质谱对中药枳壳中有机挥发物的快速分析 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 186-189.
- [9] 祝波, 赵鲁青, 陈安珍, 华玉琴, 栾成章. 顶空采样-毛细管气相色谱法分析格列美脲原料药中的溶剂残留 [J]. 色谱, 2009, 27(6): 755-759.
- [10] 杨再波. 顶空萃取-气相色谱-质谱法分析马鞭草的挥发油组分 [J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(6): 514-516.
- [11] 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): 450-451.
- [12] BERENS A R, CRIDER L B, TOMANEK C J, WHITNEY J M. Analysis for vinyl chloride in PVC powders by head-space gas chromatography [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 19(12): 3169-3172.
- [13] 王予, 叶乃青, 赵欣. 壁纸中氯乙烯单体残留量检测方法研究 [J]. 资源环境与工程, 2006, 20(5): 570-572.
- [14] 虞爱旭, 吴龙, 金钰. 气相色谱法同时测定树脂及成型品中氯乙烯和偏氯乙烯含量的分析方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(5): 1046-1048.
- [15] BENFENATIE, NATANGELO M, DAVOLIE, FANELLIR. Migration of vinyl chloride into PVC-bottled drinking water assessed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chem Toxicol, 1991, 29(2): 131-134.