

# 用 DNP 和有机皂土混合固定液的固上气相色谱法测定 食品包装材料中的微量氯乙烯、偏氯乙烯和 1,1-二氯乙烷

陈筱君 徐振华 丁友昌

(杭州市卫生防疫站, 310006)

聚氯乙烯、聚偏氯乙烯塑料作为食品包装材料在我国应用日趋广泛。这些制品中残存的氯乙烯、偏氯乙烯、1,1-二氯乙烷对人体有害,有必要进行卫生指标限量分析。采用液上 GC 法测定氯乙烯单体已有报道<sup>〔1〕</sup>。但上述物质共存时,后两种组分因蒸气压较低造成测定结果不理想。本文采用邻苯二甲酸二壬酯 (DNP) 和有机皂土混合固定液色谱柱,固上 GC 法<sup>〔2〕</sup>测定,取得较为满意的结果。

## 实 验 部 分

### (一) 试剂与仪器

1. 氯乙烯单体: 纯度 99.5% 以上; 2. 偏氯乙烯单体: 纯度 99.5% 以上; 3. 1,1-二氯乙烷: 色谱纯; 4. 带氢火焰离子化鉴定器的气相色谱仪; 5. 小型恒温干燥箱; 6. 注射器: 10 $\mu$ l, 1、2、5、100ml; 7. 配气瓶: 600ml; 8. 密封平衡瓶: 25ml。

### (二) 色谱条件

1. 色谱柱: 2m  $\times$   $\Phi$ 4mm, 2.5% DNP 和 2.5% 有机皂土涂于 60—80 目的 102 白色担体上; 2. 温度: 层析室 70 $^{\circ}$ C, 汽化、检测室 130 $^{\circ}$ C; 3. 流量: N<sub>2</sub> 25ml/min, H<sub>2</sub> 30ml/min, 空气 400ml/min。

### (三) 操作步骤

1. 标准曲线绘制: 抽取氯乙烯气体 2ml, 偏氯乙烯、1,1-二氯乙烷液各 10 $\mu$ l, 注入已抽真空的配气瓶, 开关考克阀平衡内外压力, 振摇配气瓶, 静置 10min 待用。取上述标准气 5ml 注入装有 95ml 清洁空气的 100ml 注射器, 混匀。抽稀释后的标准气 1、2、3、4、5ml, 分别注入装有 1.000g 空白试样的五只平衡瓶, 具塞密封于 80 $^{\circ}$ C

恒温干燥箱中平衡 30min, 取 1ml 固上气进样。以各组分含量为横座标, 对应峰高为纵座标, 绘制标准曲线。

$$C = \frac{V_s \times d \times 1000}{V} \times \frac{5}{100}$$

式中: C——标准气浓度,  $\mu$ g/ml; V<sub>s</sub>——各组分注入配气瓶的体积,  $\mu$ l(氯乙烯气体以 ml 计); V

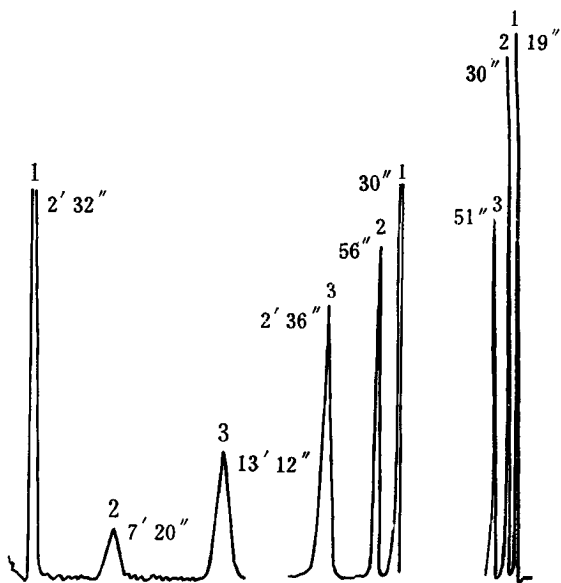


图 1(左图) 采用 407 有机担体柱色谱分析图  
L2m  $\times$   $\Phi$ 4mm, 柱温 120 $^{\circ}$ C, 标准气样。峰: 1. 氯乙烯, 2. 偏氯乙烯, 3. 1,1-二氯乙烷

图 2(中图) 采用  $\beta, \beta$ -氧二丙腈柱色谱图  
L2m  $\times$   $\Phi$ 4mm, 柱温 70 $^{\circ}$ C, 标准气样。峰: 1. 氯乙烯, 2. 偏氯乙烯, 3. 1,1-二氯乙烷,

图 3(右图) 采用 DNP+有机皂土柱色谱图  
L2m  $\times$   $\Phi$ 4mm, 柱温 70 $^{\circ}$ C, 标准气样。峰同图 2

—配气瓶体积, ml; d—各组分比重;  $\frac{5}{100}$ —稀释倍数。

2. 试样分析: 称取样品 1.000g(成型品洗净、剪碎)放入平衡瓶, 具塞密封于 80℃ 恒温干燥箱平衡 30min, 取 1ml 固上气进样。测量各组分峰高, 查标准曲线求出对应含量。

### 结果与讨论

#### (一) 实验条件

1. 色谱柱选择: 选用不同极性的色谱柱进行分离比较, 从图谱 1—3 可见: 采用 407 有机担体柱, 偏氯乙烯、1,1-二氯乙烷保留时间长, 灵敏度低。用  $\beta$ 、 $\beta$ -氧二丙腈柱, 试样中的助剂对待测组分有干扰。图 3 使用 DNP 和有机皂土柱, 保留时间短, 分离效果好, 完全避免了试样中助剂的干扰。

2. 本法与液上气法比较: 取不同浓度的试样分别用两种方法进行对比测定, 液上 GC 法灵敏度明显偏低, 见表 1。

表 1 本法与液上 GC 法比较

氯乙烯 ( $\mu\text{g}$ )	液上 GC 法 峰高	本法峰高 (mm)	偏氯乙烯 ( $\mu\text{g}$ )	液上 GC 法 峰高(mm)	本法峰高 (mm)	1,1-二氯乙烷 ( $\mu\text{g}$ )	液上 GC 法 峰高(mm)	本法峰高 (mm)
0.45	10	21	1	2	13	1	—	8
0.90	22	43	2	3.5	27	2	—	17
0.135	29	62	3	5.5	40	3	—	23
0.180	40	84	4	7.5	49	4	—	31
2.25	51	102	5	10	63	5	—	39

#### (二) 准确度与精密密度

气, 操作同前, 结果见表 2。

#### 1. 方法准确度: 试样中加入不同浓度的标准

表 2 回收试验结果

氯乙烯( $\mu\text{g}$ )				偏氯乙烯( $\mu\text{g}$ )				1,1-二氯乙烷( $\mu\text{g}$ )			
本底量	加入量	测得量	回收率%	本底量	加入量	测得量	回收率%	本底量	加入量	测得量	回收率%
0.32	0.45	0.72	88.8	0.87	1	1.82	95.0	0.76	1	1.66	90.0
0.32	0.45	0.72	88.8	0.87	1	1.97	110.0	0.76	1	1.82	106.0
0.85	0.90	1.68	92.2	1.90	2	3.76	93.0	1.89	2	3.77	94.0
0.85	0.90	1.72	96.7	1.90	2	3.87	98.5	1.89	2	3.90	100.5
2.03	2.25	4.28	100.0	4.50	5	9.10	92.0	4.03	5	9.10	101.4
2.03	2.25	4.06	90.2	4.50	5	9.23	94.6	4.03	5	8.71	93.6

表 3 精密密度试验结果

组 分	测定次数	均值( $\mu\text{g}$ )	标准差	变异系数(%)
氯乙烯	6	0.312	0.022	7.1
偏氯乙烯	6	0.956	0.079	8.3
1,1-二氯乙烷	6	7.79	0.0162	2.1

### 参 考 文 献

- (1) 中华人民共和国标准, 食品卫生检验方法理化部分, GB5009 67-85.
- (2) J.GilBert, M.J.Shepherd, J.R.Startin, D.J.McWeeny, J.Chromatogr., 197, 71-78 (1980).

2. 方法精密密度: 同一试样重复测定 6 次, 结果见表 3。

(收稿日期: 1989 年 11 月 15 日)