

顶空气相色谱法测定 食品包装用 VDC—MA 共聚树脂中的 MA 单体

陈筱君 徐振华 杭州市卫生防疫站 (310006)

偏氯乙烯—丙烯酸甲酯 (VDC—MA) 共聚树脂是一种新型的包装材料, 对水蒸汽、氧气、二氧化碳等具有良好的阻隔性。国际上自 80 年代末开发以来发展很快, 已在高阻隔性能树脂中占主导地位, 被广泛地用于食品、军工产品及精密仪器的包装材料。

VDC—MA 共聚树脂的合成原料 VDC 和 MA 是中等毒性物质。^{〔1〕} 国外对其残留量有相应的限量标准。^{〔2、3〕} 两种单体的测定方法分别亦有报导。^{〔4〕} 笔者曾用 D. N. P 和有机皂土混合色谱柱, 顶空气法成功地分离了 VDC—VC 共聚树脂, PVC 树脂中残留的 VC、VDC 和 1.1—二氯乙烯。^{〔5〕} 在该柱上如果能同时测定 MA, 便可一柱多用, 避免拆装色谱柱, 变动分析方法所造成的麻烦。本文对 MA 的测定条件作了多次试验, 证实是可行的。

1 材料与方 法

1.1 原理 采用顶空气法原理。置试样于密封容器中, 在一定温度下, MA 单体从试样中逸出向空间扩散达到平衡, 取顶空气进行分析。

1.2 试剂和仪器

MA 单体 衢化公司提供, 纯度 99.9%
密封平衡瓶 25ml
配气瓶 600ml
注射器 1ml、5 μ l
小型恒温干燥箱

1.3 色谱条件 带氢火焰离子检测器的气相色谱仪。色谱柱 2m \times 4mm i. d. 内装涂渍 2.5% D. N. P 和 2.5% 有机皂土的 102 白色担体。柱温 70 $^{\circ}$ C, 汽化室和检测室温度 150 $^{\circ}$ C。氮气: 25ml/min、氢气: 35ml/min、空气: 400ml/min。

1.4 操作步骤

1.4.1 标准气配制 用微量注射器抽取 MA 单体注入已称重 (W_1) 的安瓿瓶内, 酒精灯上封口再称重 (W_2), 放入配气瓶中。将配气瓶抽真空后振摇至安瓿瓶破碎。开关配气瓶活塞平衡内外压力, 静置数分钟后便可使用。标准气浓度按下式计算:

$$C = \frac{W_2 - W_1}{V} \times 10^6$$

式中 C — 标准气浓度, μ g/ml
V — 配气瓶体积, ml

1.4.2 标准曲线绘制 取四只密封瓶, 装入 1000g 空白树脂后分别注入标准气 0.2、0.4、0.6、0.8ml, 放入 90 $^{\circ}$ C 干燥箱内恒温 30min, 取 1ml 顶空气注入色谱仪, 以峰高对含量绘制曲线 (见图 1)。

1.4.3 试样测定 称取样品 1.000g 于密封瓶中, 90 $^{\circ}$ C 恒温 30min, 取 1ml 顶空气分析, 从标准曲线上查得结果。

2 结果与讨论

2.1 顶空气法测定试样的关键是被测组份必须从试样中完全逸出。为此平衡温度和平衡时间的选择至关重要。表 1、表 2 结果

证明 90℃ 恒温 30min, 样品中的 MA 能均匀扩散达到平衡。

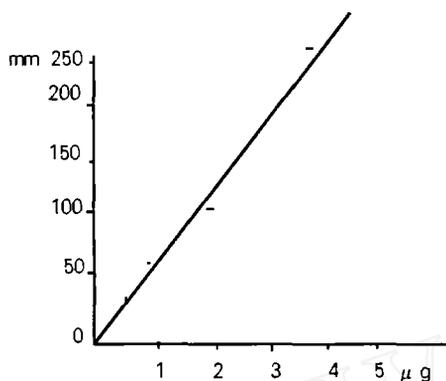


图 1 MA 标准曲线

表 1 平衡温度—浓度的峰高值 (单位 mm)

MA $\mu\text{g/ml}$	70℃	80℃	90℃	100℃
0.4	13	24	26	24
0.8	28	44	51	53
1.6	70	102	96	92
3.2	151	190	203	210

表 2 平衡时间—浓度的峰高值 (单位 mm)

MA $\mu\text{g/ml}$	20min	30min	40min
	37	50	53
0.8	34	49	51
	32	54	48

2.2 试样中加入不同浓度的标准气, 回收试验结果见表 3。

表 3 回收率试验

本底量		加入量		测得量		回收率 %
峰高 (mm)	mg/Kg	峰高 (mm)	mg/Kg	峰高 (mm)	mg/Kg	
49	0.8	48	0.8	85	1.4	87.5
49	0.8	95	1.6	150	2.5	104.0
49	0.8	205	3.2	234	3.7	92.5
49	0.8	200×2	6.4	202×2	6.5	90.0

2.3 同一浓度的试样测定 6 次, 结果见表 4。

2.4 取 VC、VDC、1.1—二氯乙烷 MA

适量, 配制成混合标准气, 色谱分离效果见图 2。

表 4 精密度试验

MA 浓度 (mg/Kg)	测定次数	均值	标准差	变异系数
4.0	6	3.7	0.162	4.3%

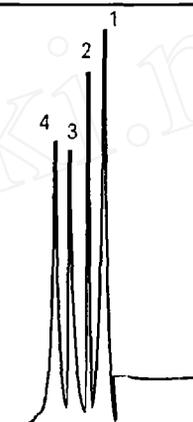


图 2 1. VC,19' 2. VDC,30'
3. 1.1—二氯乙烷, 50'
4. MA 1'23'

2.5 由中国包装总公司下达的“研制食品包装用 VDC—MA 共聚树脂”项目在浙江省衢化工业公司和我站的共同努力下初步获得成功。采用本法测试样品 20 余批, 结果令人满意。部分实测数据见表 5。

表 5 部分样品实测数据

釜号	VDC mg/Kg	MA mg/Kg
6-08	0.06	0.08
6-09	0.30	0.08
6-10	0.06	0.04
7-01	0.12	0.08
7-02	1.20	0.06
7-04	0.36	0.08
9-53	0.78	0.16
9-54	0.24	0.04

2.6 本法操作简便, 灵敏快速, 试样中的其他组份不产生干扰。适用于卫生部门的监督检测和工厂的日常控制分析。

[下接第 22 页]

积取样透析测定。

(本文承蒙周忠文副主任检验师的指导, 谨此致谢。)

参 考 文 献

1 卫生部·食品卫生检验方法(理化部分)·第一版·北京: 中国标准出版社, 1985:127—129

2 钮伟民·含增稠剂食品中着色剂的提取·中华预防医学杂志 1989;23(3):183

3 凌关庭, 等·食品添加剂手册·第一版·北京: 化学工业出版社, 1989:226—338

4 刘仁庆·纸的品种与应用·第一版·北京: 轻工出版社, 1989:198

[上接第15页]

的生物抗氧化剂和自由基清除剂, 有着广泛的应用价值和开发前景。

参 考 文 献

1 Knasmuller, et al. • Studies on the Anti-Mutagenic Activities of Garlic Extract • Environ and Mol Mutat 1989;13: 357—365

2 Toshiharu Horie, et al. • Protection of Liver Microsomal Membranes from Lipid Peroxidation by Garlic Extract • Planta Medica 1989; 55: 506—508

3 Perchellet, et al. • Effect of Garlic and Onion Oils

on Glutathione Peroxidase Activity, the Ratio of Reduced Oxydised Glutathione and Ornithine Decarboxylase Induction in Isolated Mouse Epidermal Cells Treated with Tumor Promoters • Cancer Biochem Biophys 1986; 8:299—312

4 Buege JA, et al. • Methods in Enzymology 1978; 52: 302

5 Etiman GL, et al. • Arch of Biochem Biophys 1959; 82: 70

6 Marsh CI, Spamins VL. • Superiority of Intravesical Immunotherapy with Coryne Bacterium Parvum and Allium Sativum in Control of Murine Bladder Cancer. J Urol 1967; 137(2): 359—362

[上接第19页]

参 考 文 献

1 夏元询, 主编·化学物质毒性全书·第一版·上海: 上海科学技术出版社

2 PB 273205 • USA 1977 107—111

3 CA 99:138257 (Rockville MD 20857) USA

4 日本昭和 62—280207 特许分报

5 陈筱君, 等·D. N. P. 和有机皂土色谱柱测定食品包装材料中的微量氯乙烯、偏氯乙烯、1,1—二氯乙烯·色谱杂志 1991;(3)

说明 本刊第5卷第3期的《煎、煮、蒸广式食品的危险度分析》一文译自1982年 Journal of Food

Protection 第45卷第5期 410—421页。