

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 **GB/T 17338—1998**
Determination of residual acrylonitrile monomer in
styrene- acrylonitrile copolymers and rubbermodified
acrylonitrile- butadiene- styrene resins and their
products used for food packaging

前言

本标准分为第一篇(NPD法) 第二篇(FID法)。本标准参考了ASTM 4322—83(1991)《顶空气相色谱法测定苯乙烯- 丙烯腈共聚物和腈橡胶中的残留丙烯腈单体的标准试验法》及ISO 4581—94《苯乙烯- 丙烯腈共聚物的塑料制品中丙烯腈单体残留量的气相色谱测定法》。借鉴了其测定原理和主要技术内容方面。但对具体测定条件和过程作了调整和改变, 以使本标准更适用于我国的实际情况。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准第一篇由上海高桥石化公司化工厂、上海市卫生防疫站负责起草; 第二篇由上海市卫生防疫站、广西壮族自治区食品卫生监督检验所、上海市卢湾区卫生防疫站负责起草。

本标准第一篇主要起草人: 吴克勤、王均甫、董建芳、潘希和; 第二篇主要起草人: 朱颖民、沈文、叶碧沙、劳宝法。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院负责解释。

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- 二甲基甲酰胺或N, N- 二甲基乙酰胺(DMA)。溶剂的顶空气进行色谱测定时, 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℃ ±1℃。
- 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) 稀释至刻度, 摇匀。计算出此溶液 A 中 PN 的浓度(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, 摇匀, 计算此溶液 C 中 AN 的浓度(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 5.0mL 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 10μL 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 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

$$R_f=\frac{0.030 \times 22\,282}{0.030 \times 21\,633}=1.03$$

5.2 样品处理

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。

5.2.1 充分混合被测试样, 使所选的试样有足够的代表性, 称取 0.5 g ±0.005 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

填装涂有 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 ℃;
 汽化温度: 180 ℃;
 检测器温度: 200 ℃。

5.3.3 气体速度

载气 N_2 流速: 25~ 30 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 ℃的浴槽里热平衡 50 min。用一支加过热的气体注射器, 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:

$$c = \frac{m_s' \times A_i' \times R_f \times 1\,000}{A_s' \times m} \dots\dots\dots(5)$$

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' ——试样溶液中 PN 的量, mg;

m ——试样的质量, g。

举例:

$$A_i' = 35\,416 \text{ (积分计数)}$$

$$A_s' = 25\,112 \text{ (积分计数)}$$

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

$$R_f = 1.03$$

$$m = 0.500\,0 \text{ g}$$

$$c = \frac{0.030 \times 35\,416 \times 1.03 \times 1\,000}{25\,112 \times 0.500\,0} = 87.2 \text{ mg/kg}$$

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 0.050 0 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 μg)。

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: 10⁻¹;
- 衰减: 1;
- 纸速: 0.7cm/ 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, 必要时可调节顶空气的取用量, 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- 二甲基甲酰胺, 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) 。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(6)$$

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 ——样品的质量, g。

9.5 重复性

同一操作者, 在同一仪器上, 对同一样品的两次平行测定的相对偏差, 应不超过 15% 。