

食品包装用聚氯乙烯树脂中 1,1-二氯乙烷含量的测定

——固上气体气相色谱法

杭州市卫生防疫站 徐振华 陈筱君

近年来聚氯乙烯树脂作为食品包装材料在国内的应用日趋广泛。其主要毒性来自于残留的氯乙烯单体。然而对氯乙烯合成时的副产物 1,1-二氯乙烷尚未引起人们的重视。世界卫生组织规定未经研磨的原粮中 1,2-二氯乙烷的限量为 50PPm^[1]。而 1,1-二氯乙烷的急性毒性和 1,2-二氯乙烷类同^[2]。为了保障消费者的身体健康,有必要对聚氯乙烯树脂中 1,1-二氯乙烷的残留量进行调查,并制定允许限量。因此需要建立一个合适的分析方法。经实验室摸索,我们采用固上气体一气相色谱法测定聚氯乙烯树脂中 1,1-二氯乙烷的含量。

材料与方 法

1.1 原理:

把吸附有 1,1-二氯乙烷的聚氯乙烯树脂或样品置于密封容器中。在一定温度下,树脂中的 1,1-二氯乙烷迅速气化扩散并达到平衡,取定量气体注入色谱仪,以保留时间定性,峰高定量。

1.2 试剂和仪器:

- 1.2.1 1,1-二氯乙烷:色谱纯
- 1.2.2 密封平衡瓶:25±0.5 毫升,带硅胶垫圈和金属螺旋密封帽。
- 1.2.3 恒温水浴箱:±1℃
- 1.2.4 医用注射器:1 毫升、5 毫升
- 1.2.5 微量注射器:10 微升、100 微升
- 1.2.6 配气瓶

1.3 色谱条件:

102G 气相色谱仪附氢火焰离子化检测器。

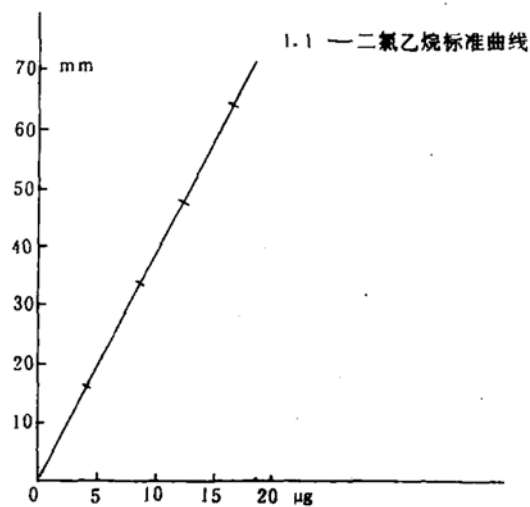
色谱柱:L2M×φ4mm,5% β、β 氧二丙睛,102 白色担体,60-80 目。

柱温:50℃ 汽化室:150℃ 检测室:130℃

氮气:25 毫升/分。氢气:35 毫升/分。空气:400 毫升/分。

1.4 操作步骤:

1.4.1 1,1-二氯乙烷标准曲线绘制:



将安培瓶在分析天平上称重为 W_1 (准确到 0.1 毫克),加入 1,1-二氯乙烷后于酒精灯上封口,再称重 W_2 。然后放入经过体积校正的配气瓶中,将配气瓶抽真空后,剧烈振摇至安瓶瓶破碎,1,1-二氯乙烷完全汽化。开关配气气瓶塞平衡内外压力,并将配气瓶充分振摇,静置 10 分钟后便可使用。标准气浓度按下式计算。

$$(\text{微克/毫升}) = \frac{W_2 - W_1}{V} \times 10^6$$

在四只密封平衡瓶中装入不含 1,1-二氯乙烷的聚氯乙烯树脂 1 克,分别准确注入

标准气 0 烷的聚氯乙烯树脂 1 克,分别准确注入标准气 0.1、0.3、0.5、0.7 毫升。放入 80 ±1°C 水浴中恒温 30 分钟,取 1 毫升上部气体注入色谱仪分析。以峰高对含量绘制曲线。见图 1。1.1-二氯乙烷含量按下式计算。

$$1.1\text{-二氯乙烷(微克)} = C \times V$$

式中:C—标准气浓度(微克/毫升)

V—标准气体积(毫升)

1.4.2 试样测定:

把充分混匀的样品在分析天平上称取 1

克(准确到 0.1 毫克),置于密封平衡瓶中,80 ±1°C 的水浴中恒温 30 分钟,取 1 毫升上部气体注入色谱仪分析。结果于标准曲线中查得。

1.4.3 方法精密度与回收率:

取 18 只密封平衡瓶。6 只各加聚氯乙烯树脂 1 克作为本底,6 只各加 1.1-二氯乙烷 16.7 微克,6 只各加聚氯乙烯树脂 1 克与 1.1-二氯乙烷 16.7 微克。以测定峰高计算精密度与回收率,结果见表 1。

表1 方法精密度与回收率

	聚氯乙烯树脂中 1.1-二氯乙烷峰高 (毫米)	1.1-二氯乙烷 标准峰高 (毫米)	聚氯乙烯树脂中 加入1.1-二氯乙烷标准 峰高(毫米)	回收率%
	3.5	64	69	102
	5	67	69	95.5
	5	67	71	98.5
	4.5	66	70	99.2
	5	63	68	100
	5	64.5	68	97.6
X	4.7	65	69	98.8
S	0.60	1.66	1.17	
CV	12%	2%	1.6%	

表2 肖山树脂厂聚氯乙烯树脂中1.1-二氯乙烷含量测定结果

样品编号	PPm	样品编号	PPm
4-212	66.6	3-209	4.0
4-210	59.2	4-215	7.4
5-222	120.9	2-255	12.5
5-227	33.3	2-232	5.0
2-231	55.5	4-214	34
5-220	88.5	4-211	55.5
2-229	81.5	5-225	4.0
2-215	16.5	6-172	3.0
5-221	59	3-310	1.5
5-223	6.5	3-211	0.40

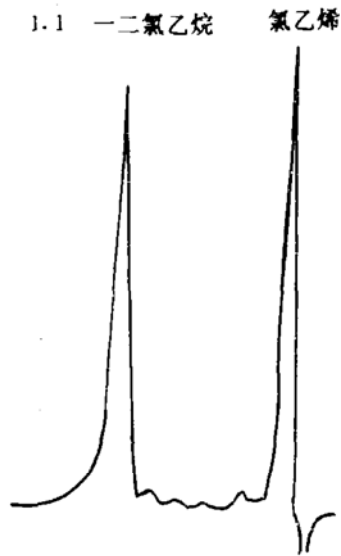


图 2

2. 小结

2.1 采用本法测定聚氯乙烯树脂中 1.1—

二氯乙烷残留量灵敏度高,分离度好,能同时测定聚氯乙烯树脂中氯乙烯单体。见图 2。

2.2 本法最低检出限 0.25ppm,平均回收率 98%,变异系数 1.6~12%。

2.3 采用本法对杭州电化厂,肖山树脂厂 400 余件样品进行测试。部分实测数据见表 2,测定过程简便、快速,方法令人满意。

参 考 文 献

[1]李等译《有毒化学品毒性和标准资料汇编》第二集 127 (1983)

[2]《化学物的量性及其环境保护参数手册》 114-117

【上接 24 页】有 27 株释放噬菌体,近年来, Tsubokura 等(1982)^[5]从日本各地分离 O:3 和 O:5B28 株全可释放噬菌体。现已发现耶氏菌的溶原性菌株很普遍。于恩庶等(1984)^[5,6]检测了 16 个 O:3 型菌株,也全部为溶原性。

耶氏菌抗原比较复杂,有 4 个种^[2],即典型的小肠结肠炎耶尔森氏菌第一种被认为是致病性的,而后三种则是弗氏、克氏、中间型耶氏菌对人是非致病性的。为此按 Aleksic 等提出 18 个血清型,对人有关属于致病性血清型,对人关系不大的属于非致病性血清型。我们从人便、猪喉、蚂蚁、苍蝇、乳类等 2645 份样品,分离出耶氏菌 55 株(2.1%),检出 19 个血清型(包括未定型),利用 J+H 噬菌体,对各血清型进行了裂解试验,对于致病性菌株裂解率 80%,非致病性菌株裂解率 35%,未定型裂解率 20%,从我们试验中看出,耶氏菌毒力测定是阳性的, J+H 噬菌体对其裂解性较强,尤其近年来,新血清型菌株

在不断的增加,而在实际工作中出现了一些不凝集的菌株。因此,用 J+H 噬菌体,对致病性与非致病性血清型的区分和新菌型未定型鉴定,及其他肠道菌的鉴别,得到了较满意的结果,是一种较理想的诊断噬菌体。该方法经济、使用、操作方便,易于推广。

[本文部分菌株,承蒙于恩庶教授鉴定,陈效贤、台学信主任技师审修,一并致谢]。

参 考 文 献

[1]于恩庶,等。小肠结肠炎诊断噬菌体(J+H)溶菌谱的进一步研究,中国人兽共患病杂志 1986;2(4):8。

[2]贾明和,等,利用噬菌体鉴定小肠结肠炎耶氏菌的评价,福建卫生防疫 1987;16:97。

[3]李笃唐,等,布鲁氏菌及耶尔森氏菌研究进展,新疆免疫学会 1984:76-104。

[4]魏美华,等,小肠结肠炎耶尔森氏菌新血清型的报导,中华医学检验杂志 1988:11(1):55。

[5]齐素英,等主编,食品中小肠结肠炎耶尔森氏菌及其检验技术,第一版,北京,北京轻工业出版社。1988:1-36。

[6]李笃唐,等,小肠结肠炎耶氏菌分型噬菌体,厦门全国布氏菌及耶尔森氏菌学术会议交流资料 1988:1