



中华人民共和国国家标准

GB/T 17338—1998

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

Determination of residual acrylonitrile monomer
in styrene-acrylonitrile copolymers and rubber-
modified acrylonitrile-butadiene-styrene resins
and their products used for food packaging



1998-04-20 发布



C9912081

1999-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

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。

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 rubber-
modified acrylonitrile-butadiene-styrene resins
and their products used for food packaging



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 $90^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- 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 5.0 mL 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 10 μL 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_i :

$$R_i = \frac{m_i \times A_s}{m_s \times A_i} \dots\dots\dots (4)$$

式中: R_i ——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

$$R_f=\frac{0.030\times22\,282}{0.030\times21\,633}=1.03$$

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 充分混合被测样品,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:φ3 mm×4 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 N₂ 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:

$$A_i'=35\,416(\text{积分计数})$$

$$A_s'=25\,112(\text{积分计数})$$

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

$$R_f=1.03$$



$$m = 0.5000 \text{ g}$$

$$c = \frac{0.030 \times 35416 \times 1.03 \times 1000}{25112 \times 0.5000} = 87.2 \text{ mg/kg}$$

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0.0500g,加N,N-二甲基甲酰胺稀释定容至50mL,此贮备液每毫升相当于丙烯腈1.0mg,贮于冰箱中。

7.5 丙烯腈标准使用液:吸取贮备液0.2,0.4,0.6,0.8,1.6mL。分别移入10mL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20,40,60,80,160μg)。

8 仪器

8.1 气相色谱仪(带氢火焰检测器)。

8.2 1mL中头式玻璃注射器。

8.3 12mL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24h内分析完毕,如超过24h应报告溶液的存放时间。

9.1 样品处理

称取0.5~1g(精确至0.001g)均匀样品试样至顶空气测定瓶中,加入3mL 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:φ4mm×2m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:40mL/min;

氢气流速:44mL/min;

空气流速:500mL/min。

9.2.4 其他条件

仪器灵敏度:10¹;
衰减:1;
纸速:0.7 cm/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

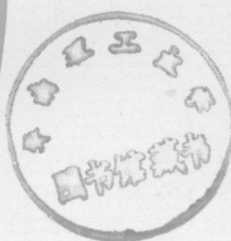
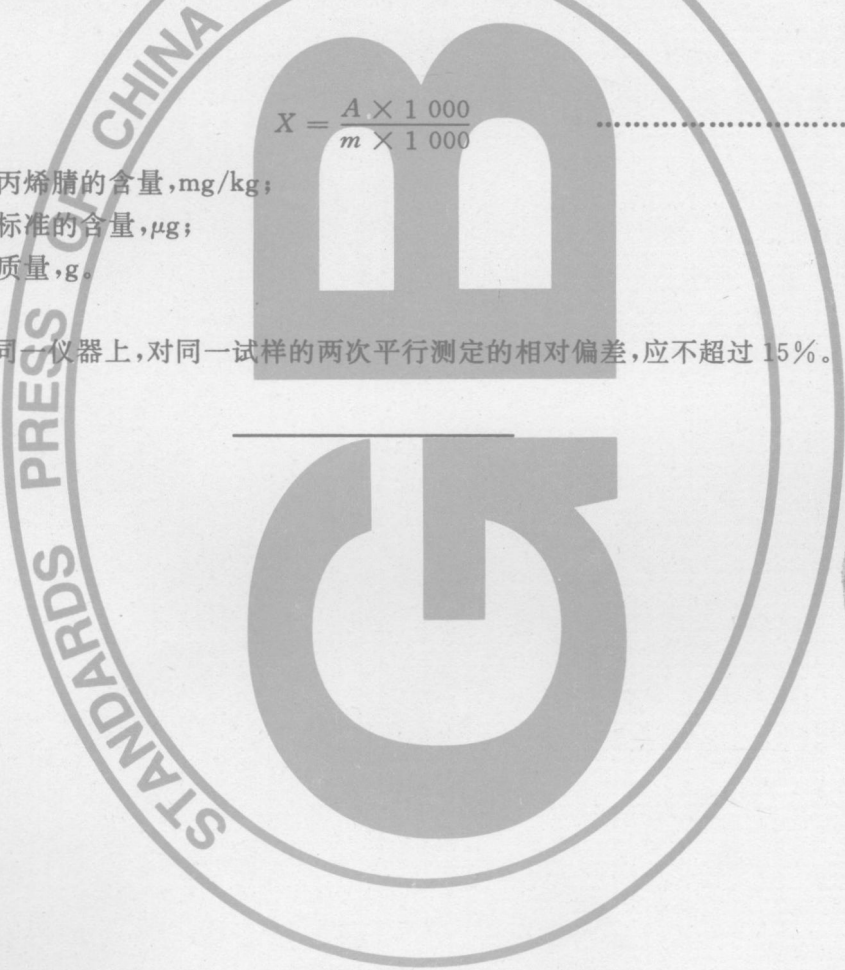
见式(6)。

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

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——试样的质量,g。

9.5 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%。



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

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 11 千字

1998年10月第一版 1998年10月第一次印刷

印数 1—2 000

*

书号: 155066·1-15228 定价 8.00 元

*

标 目 351—40