



中华人民共和国纺织行业标准

FZ/T 50032—2015

聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法

Determination of residual solvent content in PAN-based carbon fiber precursors

2015-07-14 发布

2016-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

中 华 人 民 共 和 国 纺 织
行 业 标 准
聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法
FZ/T 50032—2015

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

010-68522006

2015年9月第一版

*

书号: 155066 • 2-28830

版权专有 侵权必究

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国纺织工业联合会提出。

本标准由上海市纺织工业技术监督所归口。

本标准起草单位：中国科学院宁波材料技术与工程研究所、浙江精功新兴材料有限公司、广州纤维产品检测研究院、江苏省高性能纤维产品质量监督检验中心、中国石化上海石油化工股份有限公司、江苏恒神纤维材料有限公司、邯郸市硅谷新材料有限公司、中国化学纤维工业协会、上海市纺织工业技术监督所。

本标准主要起草人：李德宏、向峰、张锦伟、李德利、白艳华、刘钟玲、宋志强、廖幅英、周禎德、钟俊俊、薛采智、孙兴祥、王玉萍、陈礼群。

聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法

1 范围

本标准规定了聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法——气相色谱法(方法 A)、比色法(方法 B)和汞盐滴定法(方法 C)。

方法 A 和方法 B 适用于以二甲基亚砜(DMSO)、二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂的聚丙烯腈基碳纤维原丝,仲裁时采用方法 A。

方法 C 适用于以硫氰酸钠(NaSCN)为溶剂的聚丙烯腈基碳纤维原丝。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3291.1 纺织 纺织材料性能和试验术语 第 1 部分:纤维和纱线

GB/T 4146.1 纺织品 化学纤维 第 1 部分:属名

GB/T 4146.3 纺织品 化学纤维 第 3 部分:检验术语

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 3291.1、GB/T 4146.1 和 GB/T 4146.3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 气相色谱法(方法 A)

4.1 原理

用水萃取聚丙烯腈基碳纤维原丝中的残留溶剂,采用气相色谱内标法测试萃取液,计算得到溶剂残留率。

4.2 仪器设备

4.2.1 气相色谱仪配有如下装置:

- 毛细管分流/不分流进样口;
- FID 检测器;
- 柱箱,温度满足色谱分离条件;
- 记录装置、电子积分仪或色谱工作站。

4.2.2 色谱柱:

聚乙二醇毛细管柱或其他能够满足分离要求的毛细管柱,参考参数见表 1。

表 1 分离用毛细管柱参考参数

柱长/m	30
内径/mm	0,25
材料	熔融石英
固定相	聚乙二醇
液层厚度/ μm	0,25

4.2.3 微量注射器:5 μL 、50 μL 。

4.2.4 移液管:50 mL。

4.2.5 容量瓶:50 mL、100 mL。

4.2.6 分析天平:最小分度值 0.1 mg。

4.2.7 烧瓶:250 mL。

4.2.8 球形冷凝管:50 cm~100 cm。

4.2.9 电热套:容量 250 mL。

4.2.10 密封试剂瓶:100 mL。

4.2.11 水浴装置:恒温水浴振荡器(室温~100 $^{\circ}\text{C}$,控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$)或水浴锅。

4.3 试验用气及化学试剂

4.3.1 氮气:高纯,99.999%。

4.3.2 氢气:高纯,99.999%。

4.3.3 压缩空气:无有机杂质。

4.3.4 蒸馏水:符合 GB/T 6682 的三级水。

4.3.5 无水乙醇:内标,分析纯。

4.3.6 二甲基亚砜(DMSO):分析纯。

4.3.7 二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯。

4.4 测试步骤

4.4.1 设定色谱条件

开机后,待仪器稳定至适宜的操作条件。参考值见表 2。

表 2 色谱条件参考值

初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	50
初始时间/min	2
升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	20
终止温度/ $^{\circ}\text{C}$	200
保持时间/min	2
进样器温度/ $^{\circ}\text{C}$	180
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	300
载气流速/(mL/min)	2

表 2 (续)

分流比	30 : 1
检测器空气流速/(mL/min)	300
氢气流速/(mL/min)	30
尾吹气流速/(mL/min)	25
隔垫吹扫/(mL/min)	2
进样体积/ μ L	1.0

4.4.2 标准曲线的制作

4.4.2.1 标准溶液配制

用微量注射器吸入 1 μ L、5 μ L、10 μ L、20 μ L、40 μ L DMSO 和/或 1 μ L、5 μ L、10 μ L、20 μ L、40 μ L DMAC, 分别注入到 5 个 100 mL 带塞容量瓶中, 在天平上精确称量注射器注射前后质量, 质量差值记为 M_0 , 准确至 0.1 mg。加蒸馏水至容量瓶刻度线, 加入 10 μ L 无水乙醇内标, 充分混匀。

在测试线性范围内, 可以配制其他浓度范围的标准溶液。

4.4.2.2 吸取 1 μ L 上述标液, 依次在气相色谱进样, 每个标准溶液重复进样 2 次, 计算其峰面积平均值, 记为 A_s ; 内标峰面积同样计算平均值, 记为 A_0 。

4.4.2.3 用式(1)分别计算五个标准溶液样品峰面积对内标面积比 R_s :

$$R_s = \frac{A_{si}}{A_{0i}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

R_s ——第 i 个标准溶液样品峰面积对内标面积比, 无量纲, $i=1\sim 5$;

A_{si} ——第 i 个标准溶液样品峰面积, 单位为毫伏秒(mVs)或峰高单位秒(pAs), $i=1\sim 5$;

A_{0i} ——第 i 个标准溶液内标峰面积, 单位为毫伏秒(mVs)或峰高单位秒(pAs), $i=1\sim 5$ 。

4.4.2.4 以 R_s 对 M_0 分别做出 DMSO 和/或 DMAC 标准曲线, 线性相关系数 ≥ 0.99 , 方可使用, 否则需重新配制样品。

4.4.3 溶剂萃取

4.4.3.1 回流法

称取 4 g~5 g 纤维样品, 准确至 0.01 g, 质量记为 W , 放入 250 mL 烧瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水后, 与球形冷凝管相连, 放入电热套内。启动加热器, 使样品回流煮沸 2 h, 冷却至室温。

4.4.3.2 密封萃取法

称取 4 g~5 g 纤维样品, 准确至 0.01 g, 质量记为 W , 放入 100 mL 密封试剂瓶中, 加入 100 mL (V_1) 蒸馏水后旋紧瓶盖, 放入沸水或 95 $^{\circ}$ C 恒温水浴振荡器中 2 h, 取出密封试剂瓶并冷却至室温。

4.4.4 萃取液测试

吸取 50 mL 萃取液于 50 mL 容量瓶中。加入 5 μ L 无水乙醇内标, 盖上瓶盖摇均匀。吸取 1 μ L 样品, 在气相色谱进样, 仪器运行完毕, 根据峰面积由标准曲线计算出所测溶剂量, 记为 M 。

样品测试典型色谱图见图 1:

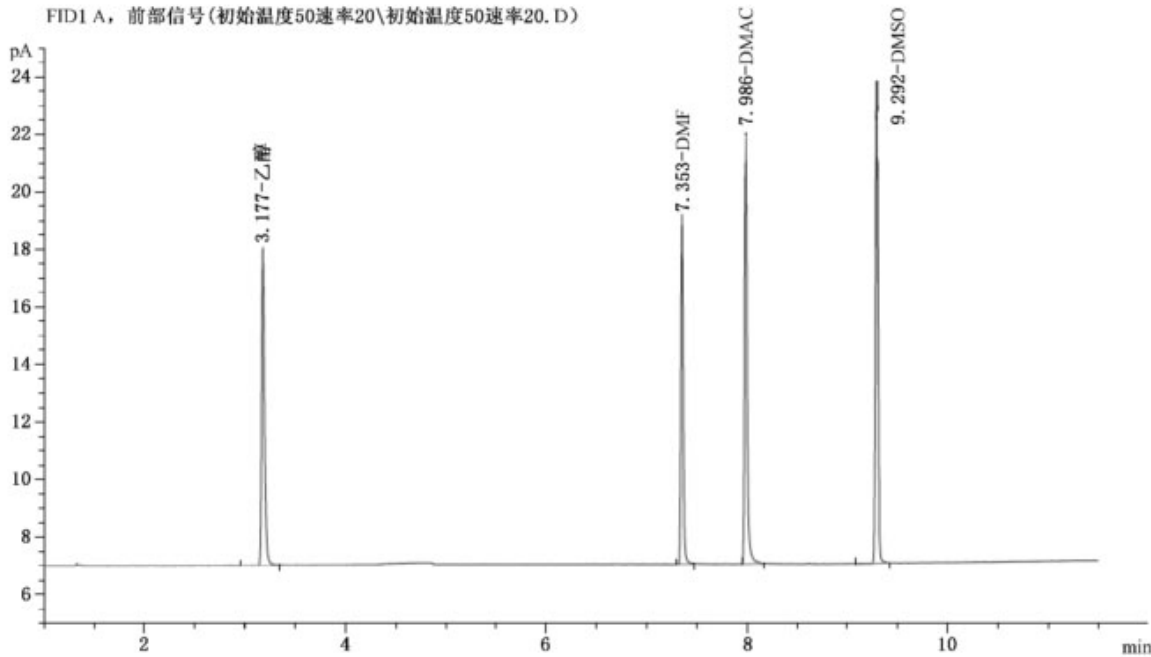


图 1 DMF、DMAC、DMSO 及内标乙醇典型色谱图

4.5 结果计算

溶剂残留率按式(2)计算:

$$PC_1 = \frac{M}{W} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- PC_1 ——溶剂残留率;
- M ——根据标准曲线计算出的所测溶剂的质量,单位为克(g);
- W ——所取样品的质量,单位为克(g)。

以两次平行试验的算术平均值表示测定结果,数值按 GB/T 8170 修约至三位小数。

5 比色法(方法 B)

5.1 原理

用水萃取聚丙烯腈基碳纤维原丝中的残留溶剂,采用气比色法测试萃取液,计算得到溶剂残留率。

5.2 仪器

- 5.2.1 紫外/可见分光光度计:A 段 II 级。
- 5.2.2 石英比色皿:10 mm 配对。
- 5.2.3 刻度移液管:20 mL。
- 5.2.4 容量瓶:100 mL、1 000 mL。
- 5.2.5 分析天平:最小分度值 0.1 mg。
- 5.2.6 烧瓶:250 mL。
- 5.2.7 冷凝管:50 cm~100 cm。

5.2.8 电热套:容量 250 mL。

5.2.9 密封试瓶:100 mL。

5.2.10 水浴装置:恒温水浴振荡器(室温~100℃,控温精度±1℃)或水浴锅。

5.2.11 棕色试剂瓶:1 000 mL。

5.3 化学试剂

5.3.1 蒸馏水:符合 GB/T 6682 的三级水。

5.3.2 二甲基亚砜(DMSO):分析纯。

5.3.3 二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯。

5.4 标准曲线的制作

5.4.1 标准溶液的配制

5.4.1.1 用天平称取(10.000±0.001)g DMSO 或 DMAC,定量移入 1 000 mL 容量瓶中。加入蒸馏水至刻线,摇匀,为溶液 M。每毫升溶液 M 含 0.01 g DMSO 或 DMAC。

5.4.1.2 准确量取 10 mL 溶液 M 于一个 1 000 mL 容量瓶中。加蒸馏水至刻线,摇匀,为溶液 N。每毫升溶液 N 含 0.1 mg DMSO 或 DMAC。

5.4.1.3 把溶液 M 和溶液 N 存放在棕色试剂瓶中。

5.4.2 标准曲线的绘制

5.4.2.1 用移液管准确量取 5 mL、8 mL、10 mL、12 mL、15 mL 溶液 N,分别加入 100 mL 容量瓶中。加蒸馏水至刻线,并摇匀,这些溶液分别含 5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、12 mg/L、15 mg/L 标样。

5.4.2.2 用分光光度计在 210 nm 波长下,测定 5 个试样的吸光度,用蒸馏水作参比。

5.4.2.3 绘制吸光度对标样含量(mg/L)的关系图,计算回归曲线的斜率 K。

5.4.3 溶剂萃取

按 4.4.3 进行。

5.5 样品测试

5.5.1 用移液管移取 5 mL(V_2)萃取液入 100 mL(V_3)容量瓶中,加蒸馏水至刻线,并摇匀。

5.5.2 用紫外/可见分光光度计,在 210 nm 波长下,用 10 mm 的石英比色皿,测其吸光度,用蒸馏水作参比。

5.5.3 若纤维中残留溶剂含量超出标准曲线的适用范围,则要适当稀释后再测试。

5.6 结果计算

溶剂残留率按式(3)计算:

$$PC_2 = \frac{K \times A \times V_3 \times V_1}{V_2 \times W_1} \times 10^{-6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

PC_2 ——溶剂残留率;

K ——标准曲线的斜率,单位为毫克每升(mg/L);

A ——样品的吸光度;

V_3 ——萃取液稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——加入的萃取剂(见 4.4.3)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——移取的萃取液的体积,单位为毫升(mL);

W_1 ——样品质量,单位为克(g)。

以两次平行试验的算术平均值表示测定结果,数值按 GB/T 8170 修约至三位小数。

6 汞盐滴定法(方法 C)

6.1 原理

硫氰酸根与三价铁(指示剂)反应,生成硫氰酸根-铁络合离子而显示红色。用硝酸汞标准溶液滴定时,生成难于离解的硫氰酸汞白色沉淀,滴定终点时,硫氰酸根完全消耗,溶液变为无色。根据滴定消耗的硝酸汞标准溶液的体积,计算出溶剂残留率。

6.2 仪器

6.2.1 恒温水浴锅:室温~100℃,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

6.2.2 真空泵:抽速 0.5 L/s~2 L/s。

6.2.3 天平:最小分度值 10 mg。

6.2.4 分析天平:最小分度值 0.1 mg。

6.2.5 抽滤瓶:500 mL。

6.2.6 布氏漏斗:80 mm。

6.2.7 微量滴定管:5 mL。

6.2.8 三角烧瓶:250 mL、500 mL。

6.2.9 镊子:25 cm。

6.2.10 马弗炉:室温~1 100℃

6.2.11 容量瓶:100 mL、1 000 mL。

6.2.12 量筒。

6.2.13 烧杯。

6.3 试剂

6.3.1 硝酸:分析纯。

6.3.2 硝酸:2 mol/L。

6.3.3 硝酸汞:分析纯。

6.3.4 硫酸铁铵:分析纯。

6.3.5 乙醇:分析纯。

6.3.6 溴酚蓝:指示剂。

6.3.7 二苯偶氮碳酰肼:高效液相色谱级(HPLC) $\geq 95\%$ 。

6.3.8 氯化钠:基准试剂。

6.3.9 蒸馏水:符合 GB/T 6682 的三级水。

6.3.10 铁矾指示剂:50 g/L。

称取 5.0 g 硫酸铁铵 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}=482.2]$ 溶于适量水中,加 10 mL 硝酸(6.3.1),稀释至 100 mL。

6.3.11 溴酚蓝指示剂:1 g/L。

称取 0.1 g 溴酚蓝溶于乙醇中,并用乙醇稀释至 100 mL。

6.3.12 二苯偶氮碳酰肼指示剂:5 g/L。

称取 0.5 g 二苯偶氮碳酰肼溶于乙醇中,并用乙醇稀释至 100 mL。

6.3.13 硝酸汞标准溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=0.05 \text{ mol/L}$ 。

警告:硝酸汞溶液属于 6.1 类毒害品。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

6.3.13.1 溶液的制备

称取 $8.56 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 置于烧杯中,加 8 mL 硝酸溶液(2 mol/L, 6.3.2),加少量水,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.3.13.2 溶液的标定

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 500 °C~600 °C 下灼烧至恒量并置于干燥器的基准氯化钠试剂,置于 250 mL 三角瓶中,加 40 mL 水,再加入 3 滴溴酚蓝指示剂溶液(6.3.11),逐滴加入硝酸溶液(2 mol/L, 6.3.2),使溶液由蓝色变为黄色,加 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示剂溶液(6.3.12),用待标定的硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成紫色为终点。同时以水做空白试验。

硝酸汞标准滴定溶液的实际浓度按式(4)计算:

$$c = \frac{m}{M_1 \times (V_4 - V_{40})} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c ——硝酸汞标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——氯化钠基准试剂的质量,单位为克(g);

M_1 ——氯化钠的摩尔质量的数值, $M_1=58.443$,单位为克每摩尔(g/mol);

V_4 ——滴定消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{40} ——空白消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.4 样品测试

6.4.1 在天平上称取纤维样品 5 g,准确至 0.01 g(W_2)。放入 500 mL 三角烧瓶内,加入蒸馏水 300 mL,把纤维浸没在水中,在 100 °C 恒温水浴锅加热 1 h,取出三角烧瓶冷却至室温。

6.4.2 用镊子取出纤维试样,放在布氏漏斗中抽滤洗涤,滤液倒入原来三角烧瓶中,再用 50 mL 蒸馏水分三次淋洗,淋洗液一并移入原三角烧瓶中。

6.4.3 在三角烧瓶中,加入 5 mL 铁矾指示剂(6.3.10),3 mL 硝酸(6.3.1),此时溶液呈橘红色,用硝酸汞标准溶液滴定至溶液无色为终点。

6.5 结果计算

纤维中硫氰酸钠含量按式(5)计算:

$$PC_3 = \frac{2 \times c \times V_5 \times M_2}{1\,000 \times W_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

PC_3 ——纤维中硫氰酸钠含量;

c ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_5 ——滴定消耗的硝酸汞标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

M_2 ——硫氰酸钠的摩尔质量, $M_2=81.08$,单位为克每摩尔(g/mol);

W_2 ——纤维试样的质量,单位为克(g)。

以两次平行试验的算术平均值表示测定结果,数值按 GB/T 8170 修约至三位小数。

7 试验报告

试验报告包括：

- a) 样品的名称、规格与编号；
 - b) 被选作批量样品包装件的号码标识；
 - c) 试验人员、试验日期；
 - d) 采用的试验方法；
 - e) 经协商后对试验步骤的修改提示及其他与本标准不一致的部分；
 - f) 观察到的异常现象；
 - g) 残留溶剂名称；
 - h) 试验结果。
-



FZ/T 50032-2015

版权专有 侵权必究

*

书号：155066 · 2-28830