



中华人民共和国国家标准

GB/T 38271—2019

塑料 聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯 (PS-I)中残留苯乙烯单体含量的测定 气相色谱法

Plastics—Determination of residual styrene monomer in polystyrene(PS)
and impact-resistant polystyrene(PS-I)—Gas chromatography

[ISO 2561:2012,Plastics—Determination of residual styrene monomer
in polystyrene(PS) and impact-resistant polystyrene(PS-I) by gas
chromatography,MOD]

2019-12-10 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 2561:2012《塑料 气相色谱法测定聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯(PS-I)中残留苯乙烯单体含量》。

本标准与 ISO 2561:2012 相比,在结构上进行了调整,附录 A 列出了本标准与 ISO 2561:2012 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 2561:2012 相比,存在技术性差异,附录 B 给出了技术性差异及其原因一览表。

本标准做了下列编辑性修改:

- 为与现有标准系列一致,将标准名称修改为《塑料 聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯(PS-I)中残留苯乙烯单体含量的测定 气相色谱法》;
- 删除了 ISO 2561:2012 的资料性附录 A 中有关仪器设备厂家型号及相应操作等信息,只保留了气相色谱图内容作为本标准附录 C;
- 删除了 ISO 2561:2012 资料性附录 B“方法 A 和方法 B 典型条件下校正溶液中的芳香烃质量和样品溶液中芳香烃浓度的相关性”。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、北京燕山石化高科技术有限责任公司、镇江奇美化工有限公司、雅仕德化工(江苏)有限公司、上海赛科石油化工有限公司。

本标准主要起草人:王莉、祖风华、义建军、郑慧琴、陶红辉、邱建福、窦碗仇、洪柳婷、杨春梅。

塑料 聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯 (PS-I)中残留苯乙烯单体含量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定聚苯乙烯(PS)和抗冲击聚苯乙烯(PS-I)中残留苯乙烯单体含量的三种方法:

A 法——溶解法;

B 法——溶解-沉淀法;

C 法——顶空法。

本标准适用于测定 PS 及 PS-I 中的苯乙烯单体含量,也适用于同时测定 PS 及 PS-I 中其他挥发性芳香烃的含量。

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 2035 塑料术语及其定义(GB/T 2035—2008,ISO 472:1999,IDT)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—2011,ISO 1042:1998,NEQ)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 术语和定义

GB/T 2035 界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

将聚合物样品溶于含有一种内标物的溶剂中,样品处理后注入气相色谱仪,使苯乙烯和其他挥发性芳香烃分离并进行定量测定。A 法:将少量聚合物溶液直接注入气相色谱仪;B 法:将沉淀剂加入到聚合物溶液中,聚合物沉淀后取上层清液注入气相色谱仪;C 法:将聚合物溶液进行封闭加热,待达到气液平衡时取上层气体注入气相色谱仪。A 法简单,且与 B 法、C 法具有同样的准确性。但是,A 法在使用一段时间后,聚合物和低聚物可能会污染进样器,导致错误结果。

5 试剂与材料

5.1 内标物

内标物应根据包含在聚合物样品和溶剂中物质的保留时间来进行选择,纯度不低于 99%。建议使用

用正丁苯、环戊醇、1,2,4-三甲基苯或1,4-二乙基苯。

5.2 溶剂

N,N-二甲基甲酰胺、丁酮、二氯甲烷或四氢呋喃,分析纯。四氢呋喃仅用于A法。

5.3 沉淀剂

2,2,4-三甲基戊烷或乙醇,分析纯。

5.4 苯乙烯

苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃,如乙苯、异丙苯或 α -甲基苯乙烯),分析纯。当苯乙烯与等体积的乙醇混合时,混合物应澄清、透明。

5.5 载气

氦气或氮气,纯度不低于99.99%。

5.6 燃气

氢气,纯度不低于99.99%。

5.7 助燃气

空气,不应含有影响仪器正常工作的灰尘、烃类、水分及腐蚀性物质。

6 仪器设备

6.1 一般要求

需要配备实验室常用器材以及下面所列仪器。

6.2 气相色谱仪

6.2.1 进样口

A法和B法,采用液体进样的进样口。C法,采用顶空进样的进样口。
当使用毛细管柱时,可使用具有分流进样模式的进样口。

6.2.2 色谱柱

填充柱或毛细管柱,应根据色谱柱分离度和校正曲线线性相关系数选择色谱柱的直径和长度以及填料和液相。推荐使用毛细管柱。

6.2.3 检测器

氢火焰离子化检测器(FID)。

6.3 数据处理系统

使用记录器或微处理器记录检测器信号。

6.4 样品注入注射器

1 μL ~50 μL 微量注射器,也可使用带有微量注射器的自动进样器。

6.5 顶空进样器

推荐使用可对样品进行加热,温度和时间可控,并可自动抽取一定量的气体样品注入气相色谱仪中的自动进样器,定量环体积为 1 mL~5 mL。

6.6 分析天平

最小分度值为 0.1 mg。

6.7 容量瓶

符合 GB/T 12806 的要求。

6.8 移液管

符合 GB/T 12808 的要求。

6.9 顶空样品瓶

10 mL 或 20 mL 玻璃瓶,配有可密封瓶盖,瓶盖内层覆盖聚四氟乙烯膜或气密性优良的丁基橡胶或硅橡胶等其他耐腐蚀垫片。

7 样品制备

样品可以是粉末、颗粒或制品。制品应处理为较小并合适质量的试样。

8 试验步骤

8.1 一般要求

在下面所述的试验过程中,溶液温度都应保持在 25 ℃ 以下。

8.2 A 法:溶解法

8.2.1 内标溶液的配制

用分析天平(6.6)称取约 200 mg 内标物(5.1),精确到 1 mg,放入 1 000 mL 容量瓶(6.7)中。然后加入溶剂(5.2)定容至刻度,盖紧并混合均匀。

8.2.2 样品溶液的配制

用分析天平(6.6)称取约 500 mg 样品,精确到 1 mg,放入体积为 25 mL~100 mL 具塞玻璃器皿中。用移液管(6.8)加入 20 mL 内标溶液(8.2.1),盖紧并混合直至样品完全溶解。

8.2.3 标准溶液的配制

8.2.3.1 一般要求

该方法测定的浓度范围取决于待测样品中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的含量及其溶液浓度(见表 1)。配制一系列浓度值的苯乙烯标准溶液,需要测定的其他芳香烃也需要分别配制标准溶液。

表 1 标准溶液和样品溶液中苯乙烯含量的对应关系

1 000 mL 标准溶液中苯乙烯质量 mg	样品溶液中苯乙烯含量(PS 样品质量为 500 mg) mg/kg
2.5	100
5.0	200
10.0	400
20.0	800
25.0	1 000
50.0	2 000

8.2.3.2 配制方法

参考表 1 选取不少于 4 个标准溶液浓度值,称取苯乙烯精确到 0.1 mg,分别放入不同容量瓶(6.7)中。如需测定其他芳香烃,如乙苯、异丙苯或 α -甲基苯乙烯等,还应按同样的方法称取并加入其他芳香烃至容量瓶中。再分别加入内标溶液,溶解并定容至刻度。

8.2.4 测定

8.2.4.1 气相色谱仪操作条件

选择气相色谱仪条件、溶剂及内标物等,应对苯乙烯和其他组分有足够的分离能力。如果难以分离内标物与其他除苯乙烯以外的待测组分色谱峰,可以使用外推法进行测试。如果难以分开内标物与杂质色谱峰,可以提高内标物浓度,直到杂质峰可以忽略。

内标物与苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的色谱峰分离度、待测组分与相邻组分的色谱峰分离度都应大于 1,最好大于 1.5。

峰面积相近的两个色谱峰分离度 R 。定义如式(1)所示:

$$R_e = \frac{2(t_2 - t_1)}{(W_1 + W_2)} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

t_1 和 t_2 ——两个色谱峰的保留时间;

W_1 和 W_2 ——两个色谱峰的峰宽。

气相色谱仪典型参数如下:

- 色谱柱:毛细管柱,固定相为聚乙二醇,膜厚 0.25 μm ~1 μm ,直径 0.25 mm~0.53 mm,长度 30 m~60 m;
- 柱温:等温,110 $^{\circ}\text{C}$ ~130 $^{\circ}\text{C}$;或程序升温,初始温度 110 $^{\circ}\text{C}$,保持 3.5 min,以 90 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;
- 进样口温度:200 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$;
- 检测器温度:200 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气:氦气或氮气;
- 载气流速:0.5 mL/min~2 mL/min;
- 分流比:20:1~60:1;
- 进样量:1 μL 。

注:使用 A 法可能引起聚合物在色谱柱上的沉积,缩短色谱柱使用寿命。

8.2.4.2 样品溶液和标准溶液的测定

根据所用气相色谱仪的灵敏度,依次注入适量的标准溶液(8.2.3)和样品溶液(8.2.2)。注入的样品溶液应与注入的标准溶液具有相同的体积。谱图应包含内标物和苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的色谱峰。

8.2.4.3 气相色谱峰的评价

内标物、苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的保留时间应提前测定。

表2给出了一些常见组分的保留时间示例。准确的数值由测试所使用的气相色谱仪和操作条件决定,谱图示例参见附录C。

表2 苯乙烯和其他芳香烃保留时间典型值

芳香烃	保留时间 min	相对保留时间(正丁苯)
乙苯	3.4	0.29
异丙苯	4.7	0.39
正丙苯	5.9	0.50
苯乙烯	8.2	0.69
正丁苯	11.9	1.00
α -甲基苯乙烯	13.7	1.15

其他可能出现的少量组分有苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻乙基甲苯、间乙基甲苯、对乙基甲苯和仲丁基苯。

各组分和内标物的峰面积由仪器自动积分测定。

8.3 B法:溶解-沉淀法

8.3.1 内标溶液的配制

见8.2.1。

8.3.2 样品溶液的配制

称取约500 mg样品,精确到1 mg,放入体积为50 mL~100 mL的具塞玻璃器皿中。用移液管加入20 mL内标溶液(8.3.1),盖紧并混合直至样品完全溶解。然后用移液管加入10 mL~30 mL适量的沉淀剂(5.3)。混匀后静置沉淀,取上层清液注入气相色谱仪。

8.3.3 标准溶液的配制

8.3.3.1 一般要求

见8.2.3.1。

8.3.3.2 配制方法

量取500 mL内标溶液(8.3.1),精确到1 mL,加入具塞玻璃器皿中。然后加入与样品溶液沉淀剂加入体积比例相同的250 mL~750 mL沉淀剂(5.3),盖紧并混合均匀,得到标准溶液配制用沉淀溶液。

参考表 1 选取不少于 4 个标准溶液浓度值,称取苯乙烯精确到 0.1 mg,分别放入不同容量瓶(6.7)中。如需测定其他芳香烃,如乙苯、异丙苯或 α -甲基苯乙烯等,还应同法称取并加入其他芳香烃至容量瓶中。然后在每个容量瓶中分别加入沉淀溶液,溶解并定容至刻度。

注:基于安全性和经济性,可以根据需要等比例减少沉淀溶液和标准溶液的配制体积。

8.3.4 测定

见 8.2.4。

8.4 C 法:顶空法

8.4.1 内标溶液的配制

见 8.2.1。

8.4.2 样品溶液的配制

见 8.2.2。

8.4.3 样品溶液热平衡

用移液管(6.8)向顶空瓶中加入适量样品溶液(8.4.2),推荐 10 mL 顶空瓶中加入 5 mL 样品溶液,或 20 mL 顶空瓶中加入 10 mL 样品溶液。密封顶空瓶并将其置于一定温度下进行一定时间热平衡,推荐样品溶液在 120 °C 下平衡 50 min。

8.4.4 标准溶液的配制

8.4.4.1 一般要求

见 8.2.3.1。

8.4.4.2 配制方法

见 8.2.3.2。

8.4.5 标准溶液热平衡

与样品溶液热平衡条件相同,见 8.4.3。

8.4.6 测定

8.4.6.1 气相色谱仪操作条件

见 8.2.4.1。

8.4.6.2 样品溶液和标准溶液的测定

根据所用气相色谱仪的灵敏度,依次注入适量的标准溶液热平衡气体和样品溶液热平衡气体。注入的样品溶液热平衡气体应与注入的标准溶液热平衡气体具有相同的体积。谱图应包含内标物、苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)等色谱峰。

8.4.6.3 气相色谱峰的评价

见 8.2.4.3。

9 结果计算

9.1 当使用 4 种或 4 种以上不同浓度的标准溶液分析芳香烃时,首先应按式(2)计算每个标准溶液的峰面积比 Y' :

$$Y' = \frac{A'_s}{A'_i} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A'_s ——标准溶液中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的峰面积;

A'_i ——标准溶液中内标物的峰面积。

以峰面积比 Y' 为纵坐标,以苯乙烯的浓度为横坐标,绘制标准曲线,得到线性回归方程,见式(3):

$$Y' = a \times \rho'_s + b \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

Y' ——标准溶液中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)与内标物的峰面积比;

a ——标准曲线的斜率;

ρ'_s ——苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)在标准溶液中的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

b ——标准曲线的截距。

如果相关系数低于 0.995,应考虑重新试验和绘制标准曲线,必要时采用更多的浓度点。

按式(4)计算样品溶液的峰面积比 Y :

$$Y = \frac{A_s}{A_i} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A_s ——样品溶液中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的峰面积;

A_i ——样品溶液中内标物的峰面积。

按式(5)计算样品溶液中苯乙烯的浓度:

$$\rho_s = \frac{Y - b}{a} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ρ_s ——苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

Y ——样品溶液的峰面积比;

b ——标准曲线的截距;

a ——标准曲线的斜率。

按式(6)计算样品中苯乙烯的质量分数 P_s :

$$P_s = \left(\frac{20 \times \rho_s}{m_p} \right) \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

P_s ——样品中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_s ——样品溶液中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m_p ——试样的质量,单位为克(g);

20——内标溶液的体积,单位为毫升(mL)。

9.2 每个样品平行测定两次,每次测定结果与两次测定结果算术平均值的差值不大于平均值的 5%。结果取两次测定值的平均值,按 GB/T 8170 修约至十数位。

本标准的检出限预期能达到 10 mg/kg 数量级的水平。

10 试验报告

报告应包括下列内容：

- a) 注明使用本标准；
- b) 样品的种类以及样品完整标识所需的全部信息；
- c) 使用的方法(A法、B法或C法),以及气相色谱仪和测试条件；
- d) 样品中苯乙烯(或需要测定的其他芳香烃)的含量,以 mg/kg 表示,保留至十数位；
- e) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 2561:2012 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 2561:2012 相比,在结构上进行了调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 2561:2012 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 2561:2012 章条编号
5.5,5.6,5.7	5.5
6.5	—
6.6	6.5
6.7	6.6
6.8	—
6.9	—
8.2	—
8.2.1	8.2
8.2.2	8.3
8.2.3	8.5
8.2.3.1	8.5.1
8.2.3.2	8.5.2
8.2.4	8.6
8.2.4.1	8.6.1
8.2.4.2	8.6.2
8.2.4.3	8.6.3
8.3	—
8.3.1	8.2
8.3.2	8.4
8.3.3	8.5
8.3.3.1	8.5.1
8.3.3.2	8.5.3
8.3.4	8.6
8.4	—
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 A
—	附录 B

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 2561:2012 的技术性差异及其原因

本标准与 ISO 2561:2012 相比,存在技术性差异,具体差异及其原因见表 B.1。

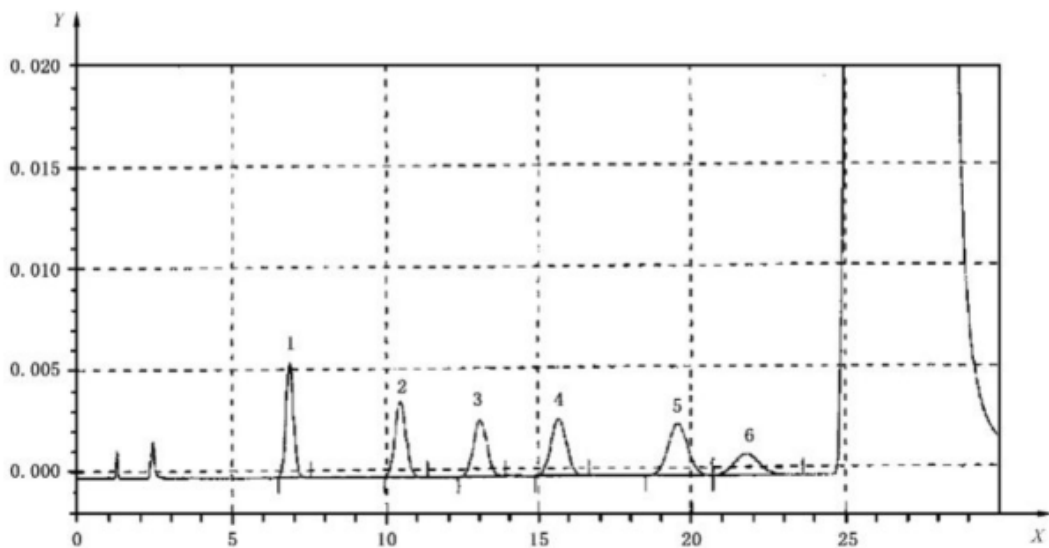
表 B.1 本标准与 ISO 2561:2012 主要技术性差异及其原因

本标准的条款编号	技术性差异	原因
1	列出了标准包括的三种方法:A 法、B 法和 C 法	增加可操作性,便于标准的执行
2	将规范性引用文件 ISO 472 修改为相应我国国家标准 GB/T 2035;增加了有关数值修约规则的我国国家标准 GB/T 8170;将参考文献中 ISO 1042 移至规范性引用文件中,并修改为相应我国国家标准 GB/T 12806;增加了移液管相应我国国家标准 GB/T 12808	以符合我国国情,适应我国技术条件。 与后续增加内容保持一致
4	增加了 C 法——顶空法的描述	与后续增加内容保持一致
5.5、5.6、5.7	将气相色谱用气体进行分类说明,增加纯度要求	增加可操作性,便于标准的执行
6.5	增加了 C 法涉及的顶空进样器的相关内容	与后续增加内容保持一致
6.8	增加了溶液配制过程中所使用的移液管	增加可操作性,便于标准的执行
6.9	增加了 C 法涉及的顶空样品瓶的相关内容	与后续增加内容保持一致
8.3.2	对 ISO 2561:2012 中 B 法——溶解-沉淀法的沉淀剂用量进行了修改	增加可操作性,便于标准的执行
8.4	增加了 C 法试验步骤的相关内容	增加可操作性,便于标准的执行
9.2	增加试验结果修约内容	符合 GB/T 8170 中有关数值修约规则
10	将结果保留两位有效数字,改为保留至十数位	符合 GB/T 8170 中有关数值修约规则

附录 C
(资料性附录)

苯乙烯及其他挥发性芳香烃的气相色谱谱图示例

图 C.1 给出了苯乙烯及其他挥发性芳香烃的气相色谱谱图示例。



说明：

X 轴——时间(min)；

Y 轴——信号强度(V)。

峰号	保留时间/min	化合物名称
1	6.867	甲苯
2	10.458	乙苯
3	13.075	异丙苯
4	15.683	正丙苯
5	19.575	苯乙烯
6	21.783	环戊醇

图 C.1 苯乙烯及其他挥发性芳香烃气相色谱谱图示例