



中华人民共和国国家标准

GB/T 22312—2008

代替 GB/T 12005.3—1989, GB/T 12005.4—1989, GB/T 12005.5—1989

塑料 聚丙烯酰胺 残留丙烯酰胺 含量测定方法

Plastics—Polyacrylamide—Determination for residual acrylamide

2008-08-04 发布

2009-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 12005.3—1989《聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量测定方法 溴化法》、GB/T 12005.4—1989《聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量测定方法 液相色谱法》、GB/T 12005.5—1989《聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量测定方法 气相色谱法》，将 GB/T 12005.3—1989、GB/T 12005.4—1989 和 GB/T 12005.5—1989 整合，分别为本标准的方法 A、方法 B 和方法 C。

本标准与原标准差异如下：

- a) 标准名称更改为“塑料 聚丙烯酰胺 残留丙烯酰胺含量测定方法”；
- b) 原“引用标准”改为“规范性引用文件”，添加一个规范性引用文件；
- c) 编辑性修改。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准负责起草单位：国家合成树脂质量监督检验中心。

本标准参加起草单位：黑龙江大学、核工业部北京第五研究所。

本标准主要起草人：王琰、陈九顺、白续铎、郝惠莲、张凤莲。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 12005.3—1989；

——GB/T 12005.4—1989；

——GB/T 12005.5—1989。

塑料 聚丙烯酰胺 残留丙烯酰胺 含量测定方法

1 范围

1.1 本标准规定了聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量的测定方法。

1.2 方法 A 规定了用水溶液法和甲醇-水提取法制备试样溶液,以溴加成测定聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量的方法。适用于不同聚合法制得的粉状和胶状的非离子型和阴离子型聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量的测定。残留丙烯酰胺含量高于 0.5% 的聚丙烯酰胺适于采用水溶液法制备试样进行测定,残留丙烯酰胺含量高于 0.05% 的聚丙烯酰胺适于采用提取法制备试样进行测定。

1.3 方法 B 规定了从聚丙烯酰胺中浸取残留丙烯酰胺并用液相色谱法测定其含量的方法。适用于测定残留丙烯酰胺含量为 0.01% 以上的粉状和胶状聚丙烯酰胺。

1.4 方法 C 规定了从聚丙烯酰胺中浸取残留丙烯酰胺并用气相色谱仪测定其含量的方法。适用于粉状及胶状非离子型聚丙烯酰胺和阴离子型聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量的测定,以及丙烯酰胺含量高于 0.01%,特别是高于 0.05% 的试样的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 4946—2008 气相色谱法术语

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12005.2—1989 聚丙烯酰胺固含量测定方法

3 方法 A:溴化法

3.1 原理

在试样溶液中加入过量的溴酸钾-溴化钾溶液,在酸性介质中溴酸钾和溴化钾反应生成的溴与试样中丙烯酰胺的双键加成。反应完成后,加入过量的碘化钾还原未反应的溴而生成碘,用硫代硫酸钠标准溶液回滴析出的碘。

3.2 试剂

本标准除另有规定外,所用试剂的纯度应在分析纯以上,实验用水应符合 GB/T 6682—1992 中三级或以上的水的规格。

3.2.1 盐酸。

3.2.2 甲醇-水提取液:体积比为 8:2。

3.2.3 溴酸钾-溴化钾溶液: $c(1/6\text{KBrO}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 。按 GB/T 601—2002 配制。

3.2.4 碘化钾溶液:20%。

3.2.5 盐酸水溶液:体积比为 1:1。

3.2.6 淀粉指示剂:按 GB/T 603—2002 配制。

3.2.7 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05 \text{ mol/L}$ 。按 GB/T 601—2002 配制。

3.3 仪器

3.3.1 碘量瓶:容量 250 mL。

3.3.2 锥形瓶:容量 250 mL。

3.3.3 量筒:容量 10 mL, 50 mL, 100 mL, 500 mL。

3.3.4 移液管:容量 10 mL, 20 mL, 50 mL。

3.3.5 容量瓶:容量 1 000 mL。

3.3.6 棕色细口瓶:容量 1 000 mL。

3.3.7 滴定管:25 mL。

3.3.8 分析天平:精确至 0.000 1 g。

3.3.9 托盘天平:精确至 0.1 g。

3.3.10 康氏振荡器。

3.4 试样溶液制备

3.4.1 水溶液法

称取 0.3 g~0.5 g 粉状试样或相当于 0.5 g 固含量的胶状试样,准确至 0.000 1 g,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,振荡至试样完全溶解。

3.4.2 提取法

称取 14 g~16 g 粉状试样,准确至 0.000 1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,用移液管加入 150 mL 提取液,用胶塞盖紧瓶口,在高于 15 ℃ 的室温下放置 20 h 后,在康氏振荡器上振荡 4 h。用移液管吸取上层清液 10 mL~40 mL(根据残留丙烯酰胺的大致含量确定吸取量,使式(1)中试样和空白试验所用硫代硫酸钠标准溶液的体积之差约为 2 mL~4 mL),放入 250 mL 碘量瓶中,加入蒸馏水使总体积为 100 mL。

3.5 操作步骤

在 3.4.1 或 3.4.2 试样溶液中,用移液管在碘量瓶中加入 20 mL 溴酸钾-溴化钾溶液,10 mL 盐酸水溶液,立即盖紧塞子,水封、摇匀,置于暗处 30 min 后迅速加入 10 mL 碘化钾溶液,立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定。滴定至浅黄色时,加入 1 mL~2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝紫色消失时即为终点。记录滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的毫升数。

同时做空白试验。

注 1:在滴定过程中应避免阳光照射,滴定速度要适当快些,不应剧烈摇动。

注 2:在滴定 3.4.2 试样溶液时,若室温高于 20 ℃,应将碘量瓶置于冷水中滴定。

3.6 结果表示

聚丙烯酰胺中的残留丙烯酰胺含量按式(1)计算:

$$w(\text{AM}) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c_1 \times 0.035\ 54}{m \cdot s} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w(\text{AM})$ ——丙烯酰胺含量, %;

V_1 ——空白试验所用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定所用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.035 54——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的丙烯酰胺的质量;

m ——试样质量,单位为克(g);

s ——试样固含量, %。

当用提取法制备试样溶液时, 试样质量按式(2)计算:

$$m = \frac{m_0 \cdot V}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_0 ——3.4.2 称取的试样质量, 单位为克(g);

V ——吸取的提取液的体积, 单位为毫升(mL);

V_0 ——加入的提取液总体积, 单位为毫升(mL)。

做三个平行试验, 取其算术平均值, 结果取两位有效数字。

水溶液法制样时单个测定值与平均值的最大偏差不超过 $\pm 5\%$, 提取法制样时单个测定值与平均值的最大偏差不超过 $\pm 10\%$ 。如超过最大偏差, 应重新测定。

4 方法 B: 液相色谱法

4.1 原理

用规定体积和浓度的甲醇水溶液浸取聚丙烯酰胺试样至浸取平衡。以阳离子交换树脂为色谱柱固定相, 水为流动相, 对所得浸取液进行液相色谱分离。用紫外检测器测定丙烯酰胺的色谱峰, 利用外标法计算残留丙烯酰胺的含量。

4.2 试剂

除另有规定外, 所用试剂均为分析纯。

4.2.1 甲醇。

4.2.2 液相色谱流动相: 蒸馏水经阳离子及阴离子交换树脂混合床处理的去离子水。

4.2.3 苯。

4.3 仪器

4.3.1 液相色谱仪

4.3.1.1 平流泵

平流泵要求如下:

- 流量范围: $0.01 \text{ mL/min} \sim 5 \text{ mL/min}$;
- 工作压力: $2.45 \times 10^7 \text{ Pa}$;
- 压力波动: $\pm 1\%$;
- 流量稳定性: $\pm 1\%$ (流量应大于 0.15 mL/min , 小于 5 mL/min)。

4.3.1.2 紫外检测器

紫外检测要求如下:

- 波长: $200 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$;
- 波长精度: $\pm 2 \text{ nm}$ 。

4.3.1.3 六通阀

有定量取样管, 体积约为 0.1 mL 。

4.3.1.4 色谱柱

4.3.1.4.1 色谱柱类型: 填充柱。

4.3.1.4.2 色谱柱的特征要求如下:

- 材料: 钛钢管;
- 长度: 300 mm ;
- 内径: 6 mm ;

d) 形状:直形。

4.3.1.4.3 固定相:38 μm ~48 μm (300 目~400 目)的 001 $\times$ 7 阳离子交换树脂。

4.3.1.5 记录器

记录器要求如下:

a) 量程:1 mV~5 V;

b) 走纸速度:0.01 mm/s~5 mm/s。

4.3.2 分析天平

精确至 0.000 1 g。

4.3.3 其他

试验室常规玻璃仪器。

4.4 试样溶液制备

4.4.1 称取 0.1 g~0.15 g 粉状或胶状聚丙烯酰胺试样准确至 0.000 1 g,放入已干燥的 50 mL 磨口锥形瓶中。用移液管吸取 10 mL 体积比为 8:2 的甲醇水溶液浸泡试样,轻轻摇动,使其散开。浸泡 6 h 以后,可间断摇动 3 次~4 次,浸泡 24 h 后,待测定。

4.4.2 分子量过大及粒度较大的非离子型聚丙烯酰胺试样,用体积比 7.5:2.5 的甲醇水溶液浸泡。其他操作同 4.4.1。

4.4.3 胶状聚丙烯酰胺试样,在称样前将其剪成小碎块再进行称样。如不能剪碎,浸泡 6 h 后,用不锈钢小勺将试样捣碎,再继续浸泡至 24 h。其他操作同 4.4.1。

4.5 操作步骤

4.5.1 调整仪器

4.5.1.1 色谱柱温度:常温。

4.5.1.2 流动相流速:1.3 mL/min。

4.5.1.3 紫外检测器波长:210 nm。

4.5.1.4 记录仪量程及走纸速度根据要求的色谱峰大小进行适当选择。

4.5.2 校准

4.5.2.1 外标法

按 GB/T 4946—2008 规定。

4.5.2.2 丙烯酰胺标准样品的制备

工业品或化学纯的固体丙烯酰胺经苯二次重结晶,即得含量为 99%以上的丙烯酰胺标准样品。

4.5.2.3 丙烯酰胺标准样品溶液的配制

4.5.2.3.1 称取丙烯酰胺标准样品 0.100 0 g $\pm$ 0.000 1 g 放入 10 mL 烧杯中,加入去离子水使其完全溶解,定量转移至 100 mL 容量瓶中,再用去离子水稀释至刻度,该溶液为 1 mg/mL 的丙烯酰胺溶液。

4.5.2.3.2 用移液管吸取 1 mg/mL 的丙烯酰胺溶液 5 mL,放入 50 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,该溶液为 0.1 mg/mL 的丙烯酰胺溶液。

4.5.2.3.3 用移液管吸取 0.1 mg/mL 的丙烯酰胺溶液 0.1 mL,0.5 mL,1.0 mL,2.0 mL,3.0 mL,分别放入 10 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,该溶液分别为 0.001 mg/mL,0.005 mg/mL,0.01 mg/mL,0.02 mg/mL,0.03 mg/mL 的丙烯酰胺标准样品溶液。

注:标准样品溶液采用与测定试样相同的色谱条件进行测定,得到色谱图,计算峰面积,绘制曲线。检查各标准样品溶液与测得的峰面积是否成线性关系,若不成线性关系应重新配制标准样品溶液。

4.5.3 进样

4.5.3.1 通过六通阀使试样溶液进入色谱柱,得到色谱图(见图 1),计算峰面积。

4.5.3.2 取一个色谱峰高与试样色谱峰高相近的标准样品溶液,经六通阀进入色谱柱,得到标准样品色谱图,计算峰面积。

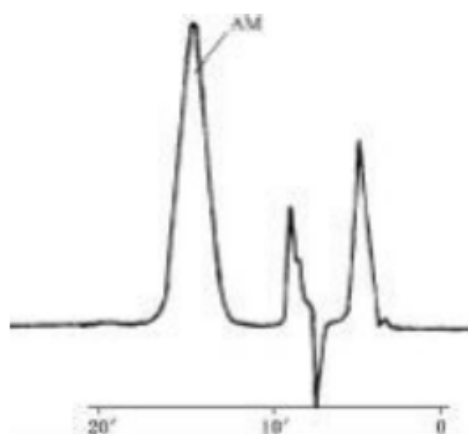


图 1 丙烯酰胺液相色谱图

4.6 结果表示

4.6.1 残留丙烯酰胺含量按式(3)计算:

$$w(\text{AM}) = \frac{A \cdot c_2}{A_0 \cdot m \cdot s \cdot 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{AM})$ ——残留丙烯酰胺含量, %;

A ——试样的峰面积, 单位为平方毫米(mm^2);

c_2 ——丙烯酰胺标准样品溶液浓度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——试样质量, 单位为克(g);

s ——试样固含量(按 GB/T 12005.2—1989 测定), %。

4.6.2 取两个试样测定结果的算术平均值, 结果修约到小数点后第三位。单个试样测定值与算术平均值的相对偏差不大于 5%, 否则应重新取样测定。

5 方法 C: 气相色谱法

5.1 原理

用规定体积和浓度的甲醇-水溶液浸取聚丙烯酰胺至平衡, 用气相色谱仪测定浸取液中丙烯酰胺色谱峰面积, 并将其与丙烯酰胺标准样品的工作曲线比较, 即可得到聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺的含量。

5.2 试剂和材料

本标准除另有规定外, 所用试剂的纯度应在分析纯以上, 实验用水应符合 GB/T 6682—1992 中三级或以上的水的规格。

5.2.1 甲醇。

5.2.2 混合溶剂: 甲醇-水, 体积比 8:2。

5.2.3 氮气: 纯度 99.99%。

5.2.4 载体: Chromosorb W-HP 型, 粒度 $180\ \mu\text{m} \sim 250\ \mu\text{m}$ (60 目 $\sim$ 80 目)。

5.2.5 固定液: 聚乙二醇, 相对分子质量 20 000。

5.3 仪器

5.3.1 气相色谱仪: 具有氢火焰离子化检测器, 灵敏度小于或等于 $1 \times 10^{-10}\ \text{g/s}$ 。

5.3.2 进样器: $2\ \mu\text{L}$ 或 $5\ \mu\text{L}$ 微量注射器。

5.3.3 色谱柱: 长 2 m, 内径 3 mm 的不锈钢柱, 装填表面涂有与其重量比为 20% 聚乙二醇固定液的 Chromosorb W-HP 载体。使用前该色谱柱需在 $175\ ^\circ\text{C} \sim 180\ ^\circ\text{C}$, 以 $20\ \text{mL/min}$ 的氮气流老化处理 12 h 以上。

5.3.4 记录器:满标量程 5 mV。

5.3.5 分析天平:精确至 0.000 1 g。

5.3.6 康氏振荡器或磁力搅拌器。

5.4 试样溶液的制备

5.4.1 粉状聚丙烯酰胺试样

5.4.1.1 在已经干燥好的 100 mL 磨口锥形瓶中称量 2.9 g~3.1 g 试样,准确至 0.000 1 g,用移液管吸取 30 mL 混合溶剂于其中,盖好瓶塞。

5.4.1.2 摇动锥形瓶,使试样分散均匀,在室温下放置 20 h。然后将锥形瓶固定在康氏振荡器上,勿使瓶塞松动,于室温下振荡 4 h。静置后取上层清液作为试样溶液。

注:除用康氏振荡器外,也可以用磁力搅拌器,以能将试样搅动为宜。

5.4.2 胶状聚丙烯酰胺试样

在已干燥的 250 mL 磨口锥形瓶中称量 9 g~11 g 试样,准确至 0.000 1 g。往其中加入相当于试样含水体积 4 倍的甲醇。盖好瓶塞,按 5.4.1.2 操作。

5.5 操作步骤

5.5.1 调整仪器

5.5.1.1 气化室温度:230 ℃。

5.5.1.2 柱温:165 ℃。

5.5.1.3 检测器温度:230 ℃~240 ℃。

5.5.1.4 气体流速:氮气流速 20 mL/min;氢气流速 50 mL/min;空气流速 550 mL/min。

5.5.1.5 柱前压:约 0.16 MPa。

5.5.1.6 记录仪走纸速度:根据要求和色谱峰宽窄适当选择。

5.5.2 校准

5.5.2.1 外标法

按 GB/T 4946—2008 中的 5.15 进行。

5.5.2.2 丙烯酰胺标准样品的制备

将工业品或化学纯的固体丙烯酰胺经二次重结晶处理,即得含量为 99% 以上的丙烯酰胺标准样品。

5.5.2.3 丙烯酰胺标准样品溶液的配制

5.5.2.3.1 称取 0.100 0 g±0.000 1 g 丙烯酰胺置于 100 mL 烧杯中,加入约 15 mL 混合溶剂溶解。将溶解好的丙烯酰胺溶液转移到 50 mL 容量瓶中,用混合溶剂稀释至刻度,得到含量为 2.00 mg/mL 的丙烯酰胺标准样品溶液。

5.5.2.3.2 用移液管分别吸取 5 mL 及 10 mL 5.5.2.3.1 的溶液加入 20 mL 的容量瓶中,用混合溶剂稀释至刻度,得到含量为 0.50 mg/mL 及 1.00 mg/mL 的丙烯酰胺标准样品溶液。

5.5.2.3.3 用移液管吸取 5 mL 5.5.2.3.1 的溶液加入 50 mL 的容量瓶中,用混合溶剂稀释至刻度,得到含量为 0.20 mg/mL 的丙烯酰胺标准样品溶液。

5.5.2.3.4 用移液管吸取 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL 5.5.2.3.3 的溶液,分别加入 4 个 20 mL 容量瓶中,用混合溶剂稀释至刻度,得到含量分别为 0.01 mg/mL, 0.02 mg/mL, 0.05 mg/mL, 0.10 mg/mL 的丙烯酰胺标准样品溶液。

5.5.2.4 工作曲线的绘制

5.5.2.4.1 按照 5.5.1 调节色谱仪使之稳定一段时间,待记录仪基线呈直线后,用微量注射器分别吸取含量为 0.01 mg/mL, 0.02 mg/mL, 0.05 mg/mL, 0.10 mg/mL, 0.20 mg/mL, 0.50 mg/mL, 1.00 mg/mL, 2.00 mg/mL 的丙烯酰胺标准样品溶液 2 μ L 注入气相色谱仪内,并适当调节衰减,使色谱峰在记录纸上处于适当位置。

5.5.2.4.2 根据记录仪记录的不同丙烯酰胺标准样品溶液的色谱峰大小计算面积。

5.5.2.4.3 在双对数坐标纸上,以 5.5.2.4.1 中各丙烯酰胺标准样品溶液的含量为横坐标,以相应含量的色谱峰面积为纵坐标作图,得到线性工作曲线。该工作曲线可绘制两条:由丙烯酰胺含量等于和小于 0.20 mg/mL 的各点对相应各色谱峰面积作图得一条直线;由丙烯酰胺含量大于 0.10 mg/mL 的各点对相应色谱峰面积作图得另一直线。

5.5.3 测定

5.5.3.1 在 5.5.1 条件下,吸取 2 μ L 试样溶液注入气相色谱仪内,并对试样溶液作三次平行试验,得到三个色谱峰。

5.5.3.2 根据记录仪得到的试样溶液中丙烯酰胺的色谱峰大小计算面积。

5.5.4 色谱图

以下为丙烯酰胺标准样品色谱图(见图 2)和试样溶液中丙烯酰胺色谱图(见图 3)。



A——甲醇峰;
B——丙烯酰胺标准样品色谱峰。

图 2 丙烯酰胺标准样品色谱图



A'——甲醇峰;
B'——试样溶液中丙烯酰胺色谱峰。

图 3 试样溶液中丙烯酰胺色谱图

5.5.4.1 取三个色谱峰面积的平均值作为试样溶液中峰面积。如果单个测定值与算术平均值的偏差大于 20%,应重新测定。

5.5.4.2 由色谱峰面积,在工作曲线上查得对应的丙烯酰胺含量。

5.6 结果表示

5.6.1 试样中残留丙烯酰胺含量按式(4)计算:

$$w(\text{AM}) = \frac{\alpha \cdot V}{m \cdot s \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$w(\text{AM})$ ——残留丙烯酰胺含量, %;

α ——由工作曲线查得的丙烯酰胺含量,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试样溶液中甲醇与水的体积之和,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

s ——试样的固含量(按 GB/T 12005.2—1989 测定), %。

5.6.2 由 5.6.1 计算出的结果,其数值修约到小数点后第二位。

6 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 注明采用本标准及方法；
 - b) 试样的名称、型号、生产厂家、生产日期等；
 - c) 试样中残留丙烯酰胺含量；
 - d) 试样单个测定值及算术平均值；
 - e) 试验人员及日期。
-