



中华人民共和国国家标准

GB/T 28112—2011

硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷 残留量的测定

Determination of residual dimethylcyclsiloxane volatiles in silicone rubber

2011-12-30 发布

2012-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国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。

本标准同美国材料与试验协会标准 ASTM F 2466-05《运输用硅酮橡胶中硅酮挥发物测定的标准实施规程》的一致性程度为非等效。

本标准与 ASTM F 2466-05 相比存在以下技术性差异：

- 适用范围不同。本标准适用于硅橡胶生胶，而 ASTM F 2466-05 适用于硫化后的硅橡胶制品。
- 萃取剂不同。本标准采用丙酮作为萃取剂，而 ASTM F 2466-05 采用正戊烷作为萃取剂。
- 检测器工作原理不同。本标准采用气相色谱氢火焰离子化检测器(FID)检测方法，而 ASTM F 2466-05 采用气相色谱热导检测器(TCD)检测方法。
- 本标准选择十甲基环五硅氧烷(D5)或十二甲基环六硅氧烷(D6)之一作为标准物，正构十四烷烃($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$)或正构十二烷烃($n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$)之一作为内标物，通过测试标准物与内标物的相对校正因子，内标法测定硅橡胶生胶中残留挥发性甲基环硅氧烷(D4~D10)含量。ASTM F 2466-05 则需要七个甲基环硅氧烷(D4~D10)和正构十二烷烃共八个标准品对样品中挥发性甲基环硅氧烷(D4~D10)进行定量。
- 定性用标准对照样品的形式不同。本标准采用一个混合甲基环硅氧烷(D4~D10)标准对照样品，而 ASTM F 2466-05 方法采用 D4~D10 七个单独的甲基环硅氧烷标准样品。
- 增加了气相色谱-质谱联用(GC-MS)定性方法。
- 增加了方法的精密度。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位：中山大学测试中心、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

本标准起草人：谢惜媚、陆慧宁、孙丽君、秦鹏。

硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷 残留量的测定

警告 1——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。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。

警告 2——本标准的某些步骤中生成的物质和废料可能对当地的环境有所损害。应制定使用后安全处理的有关文件。

1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定硅橡胶生胶中残留挥发性甲基环硅氧烷 D4(八甲基环四硅氧烷)~D10(二十甲基环十硅氧烷)含量的原理及试验方法。

本标准适用于硅橡胶生胶,甲基环硅氧烷(D4~D10)单组分最低检出量为 50 mg/kg。

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 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14838—2009 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定(ISO/TR 9272:2005,IDT)

GB/T 15340—2008 天然、合成生胶取样及其制样方法(ISO 1795:2000,IDT)

3 原理

用无水硫酸钠分散硅橡胶生胶试样,再用丙酮溶剂浸泡、超声波萃取其中残留的挥发性甲基环硅氧烷,气相色谱氢火焰离子化检测器(FID)检测。以定性用混合甲基环硅氧烷(D4~D10)标准对照品的保留时间定性或 GC-MS 定性。根据甲基环硅氧烷的碳氢组成比例相同,相同质量的各组分甲基环硅氧烷在 FID 检测器上的响应值一致,以十甲基环五硅氧烷(D5)或十二甲基环六硅氧烷(D6)为标准物,正构十四烷烃($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$)或正构十二烷烃($n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$)为内标物测定相对校正因子。按内标法测定各个甲基环硅氧烷的残留量。

4 仪器

实验室常规仪器设备及以下:

- 4.1 气相色谱仪(GC):具备自动进样或手动进样装置,配有氢火焰离子化检测器(FID),能满足分析要求;定性分析也可采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。
- 4.2 毛细管柱:非极性的 100%二甲基聚硅氧烷高惰性交联毛细管柱 DB-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm),也可使用其他能达到同等分离效果的非极性毛细管色谱柱。
- 4.3 数据处理系统:色谱积分仪或色谱工作站。
- 4.4 分析天平:精确至 0.1 mg。

- 4.5 超声波清洗器:输出功率可达 70 W~100 W。
- 4.6 微量注射器:1 μ L、10 μ L 或其他适宜体积。
- 4.7 移液管:2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、10.0 mL。
- 4.8 锥形瓶:50 mL,带 19# 或 24# 磨口标准塞。
- 4.9 容量瓶:10 mL、100 mL。

5 试剂

- 5.1 正构十四烷烃($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$):纯度>99%;或正构十二烷烃($n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$):纯度>99%。
- 5.2 十甲基环五硅氧烷(D5):纯度>98%;或十二甲基环六硅氧烷(D6):纯度>98%。
- 5.3 丙酮:分析纯。
- 5.4 无水硫酸钠:分析纯。
- 5.5 定性用混合甲基环硅氧烷标准对照品(D4~D10):附有色谱条件下的气相色谱图及各色谱峰对应的化合物组分名称。

注:定性用混合甲基环硅氧烷标准对照品(D4~D10)由中山大学测试中心研制和提供。

- 5.6 氮气:纯度满足气相色谱分析要求,使用前需经过净化处理。
- 5.7 氢气:纯度满足气相色谱分析要求,使用前需经过净化处理。
- 5.8 空气:无腐蚀性杂质,使用前需经过净化处理。
- 5.9 含内标物的萃取剂
 - 5.9.1 称取正构十四烷烃或正构十二烷烃(见 5.1)内标物约 200 mg(准确至 0.1 mg),置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮(见 5.3)溶解并定容至刻度,得到浓度约为 2 mg/mL 的储备液,将该储备液密封置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冰箱中保存,最长保存时间不超过 7 d。
 - 5.9.2 根据样品中被测组分含量,将储备液稀释为含内标物浓度为 20 mg/L~200 mg/L 的萃取剂。内标物浓度应选择使其在气相色谱的峰面积与被测组分峰面积接近。
- 5.10 测试相对校正因子用标准溶液
 - 5.10.1 称取约 0.2 g(准确至 0.1 mg)的正构十四烷烃或正构十二烷烃(见 5.1)内标物和约 0.5 g(准确至 0.1 mg)的十甲基环五硅氧烷或十二甲基环六硅氧烷(见 5.2)标准物置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并定容至刻度,得到内标物浓度约为 2 mg/mL、标准物浓度约为 5 mg/mL 的储备液,将该标准储备液密封置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冰箱中保存,最长保存时间不超过 7 d。
 - 5.10.2 取上述标准储备液稀释 20 倍后进行气相色谱分析。

6 取样和制样

- 6.1 按 GB/T 15340—2008 的规定取样。
- 6.2 将适量样品置于干净的玻璃板上,快速混合均匀,用小刀切成小块状,准确称取 1.0 g $\pm$ 0.1 g(准确至 0.1 mg),置于锥形瓶(见 4.8)中,加入 5 g 无水硫酸钠(见 5.4),用干净玻璃棒挤压搅拌,使样品在无水硫酸钠中充分混合,直至试样与无水硫酸钠混合成大小均匀的粒状或片状。准确加入 10.0 mL 含已知浓度的内标物萃取剂(见 5.9.2),然后用少量丙酮溶剂冲洗玻璃棒及锥形瓶口,盖上塞子,轻轻摇匀,放置浸泡 4 h 以上,再放入超声波清洗器(见 4.5)振荡 10 min,静置 30 min,取上层清液(即试样萃取液)进行气相色谱分析。

注 1:残留甲基环硅氧烷组分具有挥发性,检测样品通常都贮存在密封的容器中。

注 2:残留甲基环硅氧烷组分具有渗透性和挥发性,样品不应接触纸板及其他易渗透的物品,混合操作时间不能过长,否则可能会因为部分甲基环硅氧烷组分渗透或挥发而影响测定结果的准确性。

注 3: 对于组分不确定的样品,首次检测时不要加内标物,观察在内标物的峰位置处是否有干扰峰出现,如果存在,加内标物检测时要对内标物的峰进行必要的校正。

7 气相色谱分析条件

- 7.1 进样口温度:280℃。
 7.2 FID 检测器温度:300℃。
 7.3 载气(氮气)柱流速:1.0 mL/min。
 7.4 升温程序:起始温度 60℃,保持 3 min,然后以 10℃/min 升温到 300℃,再保持 13 min。
 7.5 进样方式:不分流进样(进样 1.0 min 后分流吹扫,分流比 10:1),进样体积 1.0 μL。

注:气相色谱分析条件非常关键。进样方式直接影响测定结果。

8 分析步骤

8.1 组分定性

8.1.1 按照第 7 章的规定调整气相色谱仪分析条件,将定性用混合甲基环硅氧烷标准对照品(见 5.5)注入气相色谱仪(见 4.1)中进行测试,对照标准谱图,确定试样中各甲基环硅氧烷的保留时间。再将试样萃取液注入气相色谱仪中进行测试,与定性标准样品谱图进行比较,按 D4~D10 保留时间确定试样中各种甲基环硅氧烷的出峰位置,典型的气相色谱图参见附录 A,相对保留时间(相对正构十四烷烃、正构十二烷烃)参见附录 B。

8.1.2 在没有定性用混合甲基环硅氧烷标准对照品时,采用相同的气相色谱条件,将试样萃取液用 GC-MS 分析,各个色谱峰用 MS 定性,以确定各挥发性甲基环硅氧烷的出峰位置,供 GC 定性参考。

8.2 组分定量

8.2.1 按照第 7 章规定的气相色谱分析条件,对相对校正因子用标准溶液(见 5.10.2)进行测试,得出内标物峰面积 A_s 和标准物峰面积 A_i ,按照式(1)计算相对校正因子值。

8.2.2 按照第 7 章规定的气相色谱分析条件,分别对加内标物的空白丙酮溶液和试样萃取液进行测试,得出内标物峰面积 A_s 和各个甲基环硅氧烷的峰面积 A_i 。按照式(2)和式(3)分别计算内标空白溶液及样品萃取液中各甲基环硅氧烷的浓度,按照式(4)计算出扣除空白后的样品中各组分甲基环硅氧烷含量。样品萃取液中内标物及各甲基环硅氧烷组分的响应值均应在仪器检测的线性范围内。当萃取液中被检测组分浓度超出仪器检测线性范围时,应稀释萃取液后再进行分析测试。

注:由于样品萃取液中可能还含有较难挥发的组分,有可能会在进样口残留,建议在玻璃衬管内加石英棉隔层;当基线出现残留峰时,建议更换干净的玻璃衬管及石英棉隔层。

9 结果的表示

硅橡胶中各组分甲基环硅氧烷的残留量 D_i 以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)~(4)计算:

$$f_{is} = \frac{m_i A_s}{m_s A_i} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$C_i = f_{is} \times \frac{A_i}{A_s} \times C_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$C_{i0} = f_{is} \times \frac{A_{i0}}{A_s} \times C_s \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$D_i = (C_i - C_{i0}) \times (V/M) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

f_{is} ——相对校正因子;

m_i ——标准溶液中被测组分的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_s ——标准溶液中内标物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_s ——内标物的峰面积;

A_i ——被测组分的峰面积;

A_{i0} ——空白内标液中被测组分的峰面积;

C_s ——萃取液中内标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_{i0} ——空白内标液中被测组分的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_i ——萃取液中被测组分的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样萃取液体积,单位为毫升(mL);

M ——试样质量,单位为克(g);

D_i ——被测组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

取重复两次测试结果的算术平均值为试验结果,按 GB/T 8170—2008 的规定进行数值修约,结果保留三位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

甲基环硅氧烷组分为 D4~D8 时,同一样品重复两次测试结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%;

甲基环硅氧烷组分为 D9~D10 时,同一样品重复两次测试结果的绝对差值不应超过算术平均值的 15%。

10.2 再现性

再现性参见附录 C。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 本标准的编号;
- b) 关于样品的详细说明;
- c) 采用的组分定性方法;
- d) 使用的内标物及相对校正因子值;
- e) 单次测定的结果和两次重复测定的算术平均值;
- f) 试验过程中观察到的任何异常现象;
- g) 本标准中未包括的任何自选操作。

附录 A

(资料性附录)

气相色谱法测定硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷残留量的典型图谱

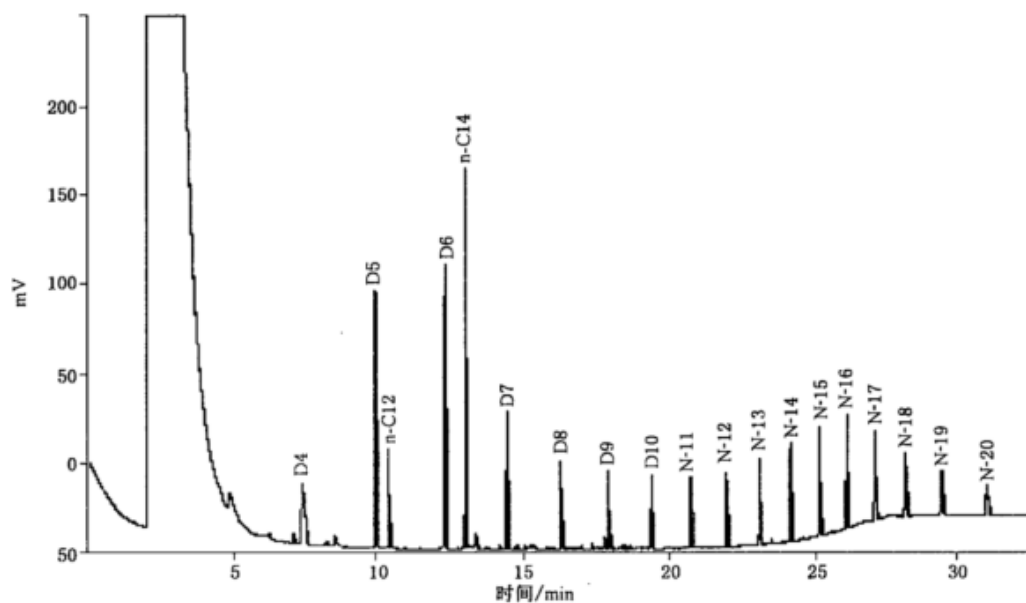


图 A.1 硅橡胶中残留甲基环硅氧烷的典型气相色谱图

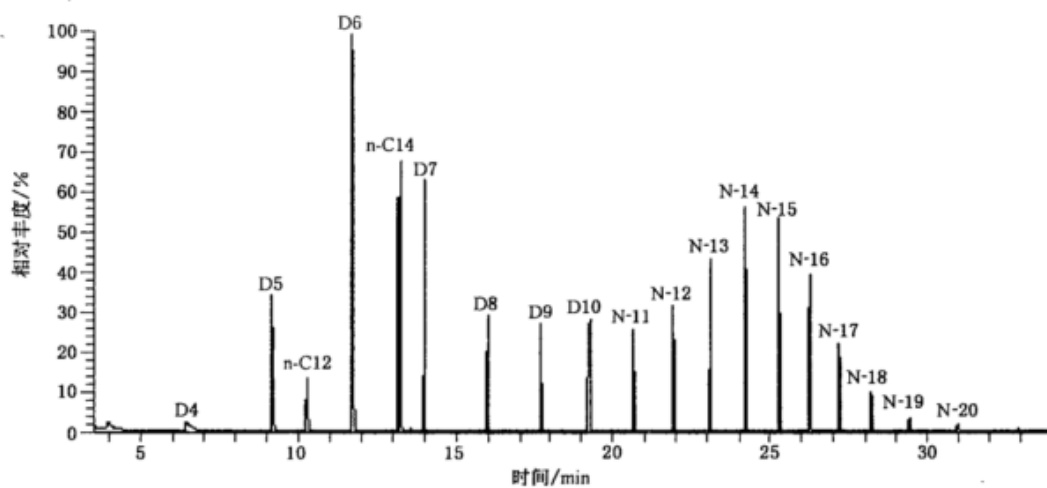


图 A.2 硅橡胶中残留甲基环硅氧烷的典型 GC-MS 总离子流图

注：N-11～N-20 为结构未确定的硅氧烷类化合物。

附 录 B

(资料性附录)

甲基环硅氧烷的保留时间和相对保留时间参考值

表 B.1 甲基环硅氧烷的保留时间和相对保留时间参考值

序号	甲基环硅氧烷名称	保留时间 min	相对保留时间 ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$)	相对保留时间 ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$)
1	D4	7.746	0.57	0.72
2	D5	10.301	0.76	0.96
3	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	10.783	0.80	1.00
4	D6	12.771	0.95	1.18
5	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	13.506	1.00	1.25
6	D7	14.964	1.11	1.39
7	D8	16.914	1.25	1.57
8	D9	18.604	1.38	1.73
9	D10	20.119	1.49	1.87
10	N-11	21.514	1.59	2.00
11	N-12	22.781	1.69	2.11
12	N-13	23.952	1.77	2.22
13	N-14	25.054	1.86	2.32
14	N-15	26.089	1.93	2.42
15	N-16	27.051	2.00	2.51
16	N-17	28.106	2.08	2.61
17	N-18	29.346	2.17	2.72
18	N-19	30.861	2.28	2.86
19	N-20	32.743	2.42	3.04

附 录 C
(资料性附录)
再 现 性

C.1 本再现性试验是三个实验室按照本标准方法针对同一种样品在不同型号仪器上由不同人员完成测试,每个实验室重复测试 3~5 次,按照 GB/T 14838—2009 的规定对测试结果进行检验之后计算出再现性,由于本试验是在水平样和实验室数都比较少的情况下进行的,因此该再现性的准确性有待于检验,该再现性仅供参考。

C.2 本方法再现性参考值为:

甲基环硅氧烷组分为 D4~D8 时,两个实验室测试结果的绝对差值不超过算术平均值的 20%;

甲基环硅氧烷组分为 D9~D10 时,两个实验室测试结果的绝对差值不超过算术平均值的 30%。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷
残留量的测定
GB/T 28112—2011

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2012年5月第一版 2012年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-44466 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 28112-2011

打印日期: 2012年5月22日 F009A