



中华人民共和国国家标准

GB/T 29874—2013

塑料 氯乙烯均聚和共聚树脂 气相色谱法对干粉中 残留氯乙烯单体的测定

Plastics—Homopolymer and copolymer resins of vinyl chloride—
Determination of residual vinyl chloride monomer by gas-
chromatographic analysis of dry powder

(ISO 24538:2008, MOD)

2013-11-12 发布

2014-05-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑 料 氯 乙 烯 均 聚 和 共 聚 树 脂
气 相 色 谱 法 对 干 粉 中
残 留 氯 乙 烯 单 体 的 测 定

GB/T 29874—2013

*

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 18 千字
2014 年 1 月第一版 2014 年 1 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-48104 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

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 24538:2008《塑料 氯乙烯均聚和共聚树脂 气相色谱法对干粉中残留氯乙烯单体的测定》。

本标准与 ISO 24538:2008 相比存在结构变化,附录 B 中列出了本标准与 ISO 24538:2008 章条编号变化对照一览表。

本标准与 ISO 24538:2008 的技术性差异及其原因如下:

- 删除了“范围”章中的“注”及其内容;
- 为适应我国的技术条件,以等同采用国际标准的 GB/T 2035 代替 ISO 472;
- 增加了“5.3 恒温器”,规定了控温精度,保证检测的准确性;
- 增加了精度为 0.01 g 的天平要求;
- 在“方法”章中增加了“以方法 A 为仲裁方法”的规定,提高检测结果判定的操作性,避免纠纷。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

- 以“ $\mu\text{g/g}$ ”代替“ mg/kg ”作为干粉树脂中残留氯乙烯含量的单位;
- 增加了附录 B(资料性附录)。

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聚氯乙烯树脂产品分会(SAC/TC 15/SC 7)归口。

本标准起草单位:杭州电化集团有限公司、新疆中泰化学股份有限公司、锦西化工研究院有限公司、唐山三友氯碱有限责任公司。

本标准主要起草人:谭琛、王建英、石阳秋、梁斌、庞素芳、陈沛云。

塑料 氯乙烯均聚和共聚树脂 气相色谱法对干粉中 残留氯乙烯单体的测定

警告:使用本标准的人员应具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。

1 范围

本标准规定了氯乙烯均聚和共聚树脂中残留氯乙烯单体的测定方法。

本方法基于静态顶空气相色谱技术(即分析恒定温度下与固相平衡的气相),适用于各种粉末状氯乙烯均聚和共聚树脂。

复合材料、粒料、挤出物、薄膜中的残留氯乙烯单体使用 GB/T 4615 进行测定。

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)

3 术语和定义

GB/T 2035 中界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

将已称量的试样密封于玻璃管形瓶中,加热一定时间,使氯乙烯单体(VCM)在粉末和气相间达到平衡。从顶空中取得气态试样注入气相色谱仪,例如通过自动注射。组分在柱中分离并由火焰离子化检测器测定。

5 仪器和材料

5.1 气相色谱仪,具有固定的顶空进样器或手动注射装置。应选定能使 VCM 和杂质完全分离的色谱柱和条件。

注:适宜的色谱柱参见附录 A。

5.2 火焰离子化检测器(FID)。

5.3 恒温器,可控制在 $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

5.4 玻璃管形瓶,方法 A 常用的容积为 $(22 \pm 0.5)\text{mL}$,方法 B 为 $(10 \pm 0.2)\text{mL}$,具衬 PTFE 的硅橡胶或丁基胶垫及铝帽,垫中不应产生能够干扰 VCM 测定的峰。

5.5 卷压及脱帽工具,用于密封和重启玻璃管形瓶。

5.6 气密注射器,容积不大于 5 mL,依据 VCM 的浓度选择适宜的注射器。

5.7 天平,分度值 0.1 mg。

5.8 天平,分度值 0.01 g。

5.9 数据处理系统或相当的系统(自动电位计或积分仪),用于获取和评估气相色谱仪的数据。

5.10 氯乙烯气体标准物,通过连续稀释纯 VCM(体积浓度大于 99.5%)制得,校正用。

对于氮气、氦气或空气,推荐使用商用标准物,气体充装于具有毛细管出口或注射器接头的钢瓶中。

安全预警——氯乙烯在常温下是有害气体。制备校正样时必须在通风良好的通风橱中进行。

5.11 FID 气体和载气,纯度满足气相色谱分析要求,使用前需净化处理。所用的其他气体应具有相似的高纯度。

6 取样

贮存过程中,由于试样表层释放残留 VCM 较快,在所取聚氯乙烯树脂(PVC)中可能存在浓度梯度,可将样品冷却,但应避免湿气冷凝。尽可能快地制备试样,使残留单体的损失最小。样品于实验室间交换或贮存时,应完全充满于管形瓶中并密封。

7 方法

叙述了两种不同的方法。

方法 A 适用于测定残留 VCM 含量在 0.01 $\mu\text{g/g}$ 以上的氯乙烯均聚和共聚树脂。通过向完全无 VCM 的 PVC 试样中加入已知量的 VCM 进行校正。

方法 B 与方法 A 类似,只是试样量较少及使用 VCM 外标物而非将 VCM 加入 PVC 中进行校正。

方法 A 应使用与待测试样类型相同且取样量相等的 PVC 进行校正,同时在校正及分析中,应在同一条件下建立气固相的平衡并考虑管形瓶中 PVC 引起的顶空体积减小。

两种方法中,以方法 A 为仲裁方法。

8 方法 A

8.1 试样制备和分析

取样前,宜以氮气吹扫玻璃管形瓶,尽量除去痕量的 VCM。

称取 2 g~4 g 待测 PVC 树脂(校正取样量与之相同),精确至 0.01 g,置于洁净的玻璃管形瓶(5.4)中,立即以隔垫和铝帽密封。将其置于气相色谱仪的顶空进样器(或恒温器)中,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡 15 min 后取顶空气体进样分析。每个样品测定两次。

8.2 校正

通过向玻璃管形瓶中完全无 VCM 的 PVC 试样中加入已知量的 VCM 进行校正。

为保证校正与分析过程中建立一致的气固平衡及考虑到管形瓶中 PVC 试样引起的顶空体积减小,校正与分析中使用相同质量(例如 2 g)和类型的 PVC。

注:制备校正标准样及试样时所取的 PVC 质量将影响方法的灵敏度。

为获得无 VCM 的 PVC,将 PVC 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热,直至色谱仪不再检测到 PVC 中的 VCM 峰。

以稀释或纯的 VCM 气体进行校正。

取 5 个玻璃管形瓶(5.4),每个瓶中称取 2 g~4 g 无 VCM 的 PVC 树脂,精确至 0.01 g。若使用稀释的 VCM 气体(例如 0.4%)制备校正标准样,可以气密注射器移取例如 0 mL,0.2 mL,0.5 mL,1 mL

和 2 mL 的 VCM 气至各玻璃管形瓶中；若使用纯 VCM 气体，也可以气密注射器移取例如 0 μL ，2.5 μL ，5 μL ，10 μL 和 20 μL 的 VCM 气至各玻璃管形瓶中。

将玻璃管形瓶置于室温下至少半小时，使 VCM 在 PVC 与顶空间达到平衡。将含有校正标准样的玻璃管形瓶置于固定的顶空进样器(或恒温器)中，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 15 min 后进样分析。

8.3 计算

8.3.1 总则

计算结果修约至一位小数。

8.3.2 校正操作的评估

通过评估峰面积进行结果计算。

8.3.3 玻璃管形瓶中 VCM 校正标准样质量的计算

使用气体钢瓶中稀释的商用 VCM 气体进行校正时，若 VCM 气体的浓度以 mL/m^3 表示，需将此浓度转化为 mg/m^3 ，如式(1)：

$$c_{w/v} = \frac{c_{v/v} \times M_{\text{VCM}}}{V} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c_{w/v}$ ——气体钢瓶中 VCM 浓度的数值，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

$c_{v/v}$ ——气体钢瓶中 VCM 浓度的数值，单位为毫升每立方米(mL/m^3)；

M_{VCM} ——氯乙烯摩尔质量的数值(=62.5)；

V ——20 $^{\circ}\text{C}$ ，101.3 kPa 时的摩尔体积(=24.1L)。

按式(2)计算各顶空瓶中 VCM 的质量：

$$c_{st} = c_{w/v} \times V_D \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c_{st} ——玻璃管形瓶中 VCM 质量的数值，单位为微克(μg)；

$c_{w/v}$ ——气体钢瓶中 VCM 浓度的数值，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

V_D ——向玻璃管形瓶中加入的 VCM 气体体积的数值，单位为升(L)；

若以纯 VCM 进行校正，按相同的公式计算 c_{st} ，但 $c_{w/v}$ 的数值为 1。

考虑到所加入的 VCM 校正标准样的体积不可忽略，应按式(3)修正上式的 c_{st} 值：

$$c_{st\text{corr}} = \frac{c_{st} \times (V_V - m/\rho)}{(V_V + V_D - m/\rho)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$c_{st\text{corr}}$ ——VCM 校正标准样进行体积修正后 c_{st} 的数值，单位为微克(μg)；

V_V ——玻璃管形瓶体积的数值，单位为毫升(mL)；

m ——玻璃管形瓶中 PVC 树脂质量的数值，单位为克(g)；

V_D ——加入玻璃管形瓶的 VCM 气体体积的数值，单位为毫升(mL)；

ρ ——PVC 树脂密度的数值，单位为克每毫升(g/mL) (通常为 1.4)。

8.3.4 响应因子的测定

由式(4)计算各校正标准样的检测器响应因子 RF：

$$\text{RF} = \frac{c_{st\text{corr}}}{A_{st}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c_{atcorr} ——对加入的 VCM 标准样进行体积修正后的 c_{st} 的数值,单位为微克(μg);

A_{st} ——标准样中 VCM 峰面积的数值。

计算各校正标准样的 RF 值的算数平均值。

8.3.5 样品中 VCM 含量的计算

由式(5)计算试样中 VCM 的含量:

$$c_{\text{sample}} = \frac{(A_s \times \text{RF}_m)}{m} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c_{sample} ——试样中 VCM 含量的数值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_s ——试样中 VCM 的峰面积的数值;

RF_m ——8.3.4 中的平均响应因子;

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

9 方法 B

9.1 试样制备及分析

称取 $(0.20 \pm 0.001)\text{g}$ 的试样置于洁净 10 mL 的玻璃管形瓶(5.4)中(若使用其他规格的玻璃管形瓶,调整试样量,使试样体积和顶空体积的比例与 0.2 g 试样与 10 mL 玻璃管形瓶的比例大致相同),立即以隔垫和铝帽密封。将其置于气相色谱仪的顶空进样器或恒温器(5.3)中,在 120 °C 下放置 15 min,使试样达到温度平衡,然后开始分析操作。每个样品测定两次。

9.2 校正

以外标物校正为基础,至少使用两个浓度的标准样进行校正。通过每次的校正操作,测定检测器的响应因子。使用平均响应因子,计算试样的 VCM 含量。

以气密注射器从气体钢瓶中取得 VCM 气体(抽动柱塞几次,有效排除注射器中的所有空气)。

从 VCM 钢瓶的毛细管出口处通畅的层流气中平缓地取得例如 1 mL 的 VCM 气体(在一次连续的过程中)并移至空的密封的玻璃管形瓶中。以至少一个玻璃管形瓶重复上述过程,向各玻璃管形瓶中加入不同体积的 VCM。

将含有校正标准样的玻璃管形瓶置于气相色谱仪的顶空进样器或恒温器中。分析前在 120 °C 下平衡 15 min。通过顶空进样器自动注射或手动注射进样分析。

9.3 计算

9.3.1 总则

计算结果修约至一位小数。

9.3.2 校正操作的评估

通过评估峰面积进行结果计算。

9.3.3 玻璃管形瓶中 VCM 校正标准样质量的计算

使用气体钢瓶中稀释的商用 VCM 气体进行校正,若 VCM 气体浓度以 mL/m^3 表示,需将此浓度

转化为 mg/m^3 , 如式(6):

$$c_{w/v} = \frac{c_{v/v} \times M_{\text{VCM}}}{V} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$c_{w/v}$ ——气体钢瓶中 VCM 浓度的数值, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

$c_{v/v}$ ——气体钢瓶中 VCM 浓度的数值, 单位为毫升每立方米(mL/m^3);

M_{VCM} ——VCM 的摩尔质量的数值($=62.5$);

V ——20 $^{\circ}\text{C}$, 101.3 kPa 时的摩尔体积($=24.1 \text{ L}$)。

按式(7)计算各玻璃管形瓶中 VCM 的质量:

$$c_{st} = c_{w/v} \times V_D \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c_{st} ——玻璃管形瓶中 VCM 质量的数值, 单位为微克(μg);

$c_{w/v}$ ——气体钢瓶中 VCM 浓度的数值, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

V_D ——向玻璃管形瓶中加入的 VCM 气体的体积, 单位为升(L);

若以纯 VCM 校正, 以相同的公式计算 c_{st} , 但 $c_{v/v}$ 的值为 1。

9.3.4 响应因子的测定

由式(8)计算各校正标准样的检测器响应因子 RF:

$$\text{RF} = \frac{c_{st}}{A_{st}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c_{st} ——玻璃管形瓶中 VCM 质量的数值, 单位为微克(μg);

A_{st} ——校正操作中 VCM 峰面积的数值。

计算各校正标准样 RF 值的算术平均值。

9.3.5 样品中 VCM 含量的计算

由式(9)计算试样中 VCM 的含量:

$$c_{\text{sample}} = \frac{(A_s \times \text{RF}_m)}{m} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

c_{sample} ——试样中 VCM 含量的数值, 单位为微克每克($\mu\text{g}/\text{g}$);

A_s ——试样中 VCM 的峰面积的数值;

RF_m ——9.3.4 中的平均响应因子;

m ——试样质量的数值, 单位为克(g)。

10 精密度

由于未获得足够的实验室数据, 本方法的精密度是未知的。若获得足够的有效实验室数据, 将在下一版本中增加精密度的说明。

11 试验报告

试验报告中至少应包含下列信息:

- a) 采用本标准及使用的方法(A 或 B)；
- b) 鉴定待测样品所需的所有信息(包括生产商,等级和型号等)；
- c) 所用色谱柱的说明；
- d) 所用检测器的类型；
- e) 校正操作的结果；
- f) 单次测定的结果及其算术平均值；
- g) 与本标准的差异；
- h) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
适宜色谱柱的样例

表 A.1 适宜色谱柱的样例

柱子	长度 m	直径 mm	固定相	担体	操作温度 ℃
1	2.00	2	聚乙二醇 1 500 20%(质量分数)	Carbopack B 180 μm~150 μm	50~70
2 ^a	1.00	2	Porapak Q 或 QS 180 μm~150 μm		120~140
3	3.00	2	邻苯二甲酸二异癸酯 25%(质量分数)	Chromosorb WHP 180 μm~150 μm	50~70
4	3.00	3	1,2,3-三(2-氰乙氧基)丙烷 20%(质量分数)	Chromosorb WAW-DMCS 180 μm~150 μm	35~55
5	3.60	2	聚丙烯-乙二醇 3 000 15%(质量分数)	Kieseiguhr 250 μm~180 μm	40~60
6	2.00	3.175	苦味酸 0.19%(质量分数)	Carbopack C 80/100 目	40
7	5.00	2	癸二酸二(2-乙基己基)酯 15%(质量分数)	Chromosorb WAW-DMCS 180 μm~150 μm	75
8 ^b	10.00	0.53	Poraplot Q (二乙烯基苯/苯乙烯)		60
9	2.00	3	Ucon oil LB 550X 20%	60/80 目	40
10	10.00	0.53	PoraplotU (二乙烯苯-乙二醇-二甲基 丙烯酸酯共聚物)	—	60
11	2~3	3~4	填充柱(β , β' -氧二丙腈-硅油Ⅲ)	6201 釉化担体 180 μm~150 μm	50
^a 2 号柱可能不适用于氯乙烯和醋酸乙烯酯共聚物的测定。 ^b 8 号柱(毛细管),分流比为 10:1。					

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 24538:2008 章条编号变化对照一览表

本标准与 ISO 24538:2008 相比,章条编号发生了变化,具体对照情况见表 B.1。

表 B.1 本标准与 ISO 24538:2008 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
5.3	—
5.4	5.3
5.5	5.4
5.6	5.5
5.7	5.6
5.8	—
5.9	5.7
5.10	5.8
5.11	5.9
附录 B	—



GB/T 29874-2013

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-48104

定价: 16.00 元