



中华人民共和国国家标准

GB/T 30925—2014

塑料 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC) 热塑性塑料 乙酸乙烯酯含量的测定

Plastics—Ethylene-vinyl acetate copolymer(EVAC)thermoplastics—
Determination of vinyl acetate content

(ISO 8985:1998,MOD)

2014-07-08 发布

2014-12-01 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。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 8985:1998《塑料 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)热塑性塑料 乙酸乙烯酯含量的测定》。

本标准与 ISO 8985:1998 的技术性差异如下:

- 修改了红外光谱法中乙酸乙烯酯含量的测试范围,由不小于 10%改为不小于 3%(见第 1 章);
- 增加了红外光谱法中用于含量计算的乙烯吸收峰 720 cm^{-1} 、 $2\,020\text{ cm}^{-1}$ (见 4.1.1);
- 修改了红外光谱法中试验仪器,由红外光谱仪改为傅立叶变换红外光谱仪(见 4.1.2.1);
- 修改了红外光谱法中仪器的波数范围,由 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 改为 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (见 4.1.2.1);
- 修改了红外光谱法试验步骤,将试验步骤改为按傅立叶变换红外光谱仪的操作进行(见 4.1.3.2);
- 修改了红外光谱法中红外光谱图示例及图中吸光度计算方式(见 4.1.3.2.5);
- 修改了红外光谱法中校准曲线示例(见 4.1.3.3)。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分技术委员会(SAC/TC 15/SC 1)技术归口。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所。

本标准参加起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司质量监督检验中心、青岛出入境检验检疫局、北京东方石油化工有限公司有机化工厂、扬子-巴斯夫有限责任公司、北京华美聚合物有限公司。

本标准主要起草人:李景清、高建国、王敏、黄鹤柳、高艳想、李娟。

塑料 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC) 热塑性塑料 乙酸乙烯酯含量的测定

1 范围

本标准规定了测定乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)中乙酸乙烯酯含量的试验方法。

本标准规定的试验方法包括基准方法和测试方法。其中基准方法用于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中乙酸乙烯酯含量测试方法的校准。

本标准规定的测试方法用基准方法进行校准后,如测试结果的重复性可接受,则可以用该测试方法测定乙酸乙烯酯含量。

本标准规定的测试方法中的红外光谱法适用于乙酸乙烯酯含量不小于3%的EVAC样品。

注:乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的缩写EVAC也经常使用EVA。

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 28212—2011 实验室玻璃仪器 冷凝管

3 基准方法

3.1 基准方法 1:水解-返滴定法

3.1.1 原理

将试样溶解于二甲苯中,加入氢氧化钾-乙醇溶液使乙酸酯基水解。再加入过量的硫酸或盐酸,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定过量的酸。

3.1.2 试剂

分析中,使用分析纯试剂。

3.1.2.1 二甲苯。

3.1.2.2 硫酸,浓度约5 g/L,或盐酸,浓度约3.7 g/L。

3.1.2.3 氢氧化钾-乙醇溶液,浓度约5.6 g/L。

将5.6 g固体氢氧化钾溶于500 mL乙醇中,然后稀释至1 000 mL。静置24 h后,取上层清液。

3.1.2.4 氢氧化钠标准溶液, $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

3.1.2.5 酚酞指示剂。将0.7 g酚酞溶解于100 mL乙醇中。

3.1.3 仪器

实验室常用仪器及以下:

3.1.3.1 滴定管,容量50 mL。

- 3.1.3.2 移液管,容量 5 mL、25 mL。
- 3.1.3.3 试管,容量 50 mL。
- 3.1.3.4 具塞烧瓶,容量 300 mL。
- 3.1.3.5 滴瓶,用于盛放酚酞指示剂溶液。
- 3.1.3.6 回流冷凝器,长度至少为 500 mm。符合 GB/T 28212—2011 的要求。
- 3.1.3.7 加热装置,砂浴、油浴或加热套,温度可调至 200 ℃。
- 3.1.3.8 分析天平,准确度为 0.1 mg。

3.1.4 试验步骤

3.1.4.1 测定

3.1.4.1.1 按表 1 的规定,称取干燥的样品,精确至 0.1 mg,装入具塞烧瓶(3.1.3.4)。试样每一个颗粒的质量应小于 0.05 g。

表 1 乙酸乙烯酯含量测定的近似取样量

乙酸乙烯酯含量估计值 $w(\text{VAC})$ %	近似取样量 g
$w(\text{VAC}) \leq 10$	1
$10 < w(\text{VAC}) \leq 20$	0.5
$20 < w(\text{VAC}) \leq 40$	0.3
$40 < w(\text{VAC})$	0.2

当分析未知样品时,首先进行一次预试验,预试验时称取的样品量为 0.3 g。

3.1.4.1.2 在烧瓶中加入 50 mL 二甲苯(3.1.2.1),用移液管(3.1.3.2)加入 25 mL 氢氧化钾-乙醇溶液(3.1.2.3)。将装有回流冷凝器(3.1.3.6)的烧瓶在加热装置上加热 2 h。水解后,取下烧瓶,并将烧瓶冷却至室温。用移液管(3.1.3.2)将 30 mL 硫酸或盐酸(3.1.2.2)加入烧瓶,并用塞子塞住瓶口,用力摇动烧瓶。向烧瓶内滴加少许酚酞指示剂(3.1.2.5),用氢氧化钠标准溶液(3.1.2.4)滴定过量的酸,滴定过程中要摇动烧瓶。

3.1.4.2 空白试验

按上述步骤,不加试样,进行一次空白试验。

3.1.5 结果表示

3.1.5.1 按式(1)计算乙酸乙烯酯含量(质量分数):

$$w(\text{VAC}) = \frac{0.086\ 09(V_1 - V_2)c_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——测定试验中消耗的氢氧化钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验中消耗的氢氧化钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g);

0.086 09——乙酸乙烯酯摩尔质量,单位为千克每摩尔(kg/mol)。

3.1.5.2 进行两次测定,如果试验结果差值大于 1%,则结果无效,应重新测定。以两次测定的算术平

均值报告试验结果。

3.1.6 试验报告

试验报告应包含以下内容：

- a) 注明采用本标准及使用的试验方法；
- b) 样品标识；
- c) 试验结果，按 3.1.5.2 表示。

3.2 基准方法 2：皂化-电位滴定法

3.2.1 原理

将试样溶解于二甲苯和 1-己醇混合液中，加入氢氧化钾-乙醇溶液使乙酸酯基水解，并加入丙酮以防止共聚物沉淀。使用电位滴定仪，用标准盐酸溶液滴定过量的碱。

3.2.2 试剂

分析中，使用分析纯试剂。

3.2.2.1 二甲苯。

3.2.2.2 1-己醇。

3.2.2.3 氢氧化钾-乙醇溶液，浓度约 28 g/L。

3.2.2.4 丙酮。

3.2.2.5 盐酸标准溶液， $c(\text{HCl}) = 0.3 \text{ mol/L}$ 。

3.2.2.6 氯化锂-乙醇溶液，浓度约 40 g/L。

3.2.3 仪器

实验室常用仪器及以下：

3.2.3.1 电位滴定仪，配有一支容量为 10 mL，刻度间隔为 0.02 mL 的滴定管，毫伏表或其他适用的电压表，玻璃测量电极，银/氯化银参比电极，连接桥，装有氯化锂-乙醇溶液(3.2.2.6)的烧杯。也可使用其他类型的电位滴定仪。

3.2.3.2 试管，容量 50 mL，用于二甲苯和丙酮。

3.2.3.3 滴定管，容量 5 mL，用于移取氢氧化钾溶液。

3.2.3.4 移液管，容量 10 mL，用于移取 1-己醇。

3.2.3.5 烧瓶，容量 100 mL。

3.2.3.6 回流冷凝器，长度至少为 300 mm，符合 GB/T 28212—2011 的要求。

3.2.3.7 加热装置：砂浴、油浴或加热套，温度可调至约 200 °C。

3.2.3.8 分析天平，准确度为 0.1 mg。

3.2.3.9 磁力搅拌器。

3.2.4 试验步骤

3.2.4.1 测定

3.2.4.1.1 按表 2 的规定称取一定量干燥的样品，精确至 0.1 mg，装入烧瓶(3.2.3.5)。试样每一颗粒的质量应小于约 0.05 g。

表 2 乙酸乙烯酯含量测定的近似取样量

乙酸乙烯酯估计含量 $w(\text{VAC})$ %	近似取样量 g
$w(\text{VAC}) \leq 2$	1
$2 < w(\text{VAC}) \leq 5$	0.5
$5 < w(\text{VAC}) \leq 30$	0.2
$30 < w(\text{VAC})$	0.1

当分析未知的样品时,须进行一次预测试。预试验时称取的样品量为 0.2 g。

3.2.4.1.2 在烧瓶中加入 25 mL 二甲苯(3.2.2.1),用移液管加入 10 mL 1-己醇(3.2.2.2)和 5 mL 氢氧化钾-乙醇溶液(3.2.2.3)。在装有回流冷凝器(3.2.3.6)的加热装置(3.2.3.7)上加热烧瓶 30 min,加热装置设定为沸腾温度。保持加热回流 30 min 后,移开烧瓶并冷却 5 min~6 min。从回流冷凝器顶部加入 35 mL 丙酮(3.2.2.4)。拆下回流冷凝器,把烧瓶置于磁力搅拌器(3.2.3.9)上(如果是锥形),否则应将溶液先转移至烧杯中。将玻璃电极(见 3.2.3.1)和连接桥的一端插入烧瓶或烧杯中,而将过桥的另一端和银/氯化银参比电极(见 3.2.3.1)插入装有氯化锂-乙醇溶液(3.2.2.6)的烧杯中。

立即开动电位滴定仪,边搅拌边用标准盐酸溶液(3.2.2.5)进行滴定,直至第一次电位下降为止。当接近滴定终点时,盐酸溶液的滴加量为每次 0.04 mL~0.06 mL。

当达到电位平衡时,读取电位计(3.2.3.1)的电位差和所滴加的盐酸的体积。

滴定终点应取滴加的滴定液使电位发生变化最大的那一点。如发生两个类似的变化峰值,则应取首次的值作为终点。该终点也可通过图解得到。

3.2.4.2 空白试验

按相同步骤,不加试样,进行一次空白试验。绘制滴定曲线,以滴定曲线的峰值中间点作为滴定的终点。

3.2.5 结果表示

3.2.5.1 按式(2)计算乙酸乙烯酯的含量(质量分数):

$$w(\text{VAC}) = \frac{0.086\ 09(V_3 - V_4)c_2}{m} \times 100\ \% \dots\dots\dots(2)$$

- 式中:
- V_3 ——空白试验中消耗的标准盐酸溶液体积,单位为毫升(mL);
 - V_4 ——实际测定中消耗的标准盐酸溶液体积,单位为毫升(mL);
 - c_2 ——标准盐酸溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 - m ——试样质量,单位为克(g);
 - 0.086 09——乙酸乙烯酯摩尔质量,单位为千克每摩尔(kg/mol)。

3.2.5.2 进行两次测定,如果结果之差大于 1%,则结果无效,应重新测定。以两次测定的算术平均值报告试验结果。

3.2.6 试验报告

- 试验报告应包含以下内容:
- a) 注明采用本标准及使用的试验方法;

- b) 样品标识;
- c) 试验结果,按 3.2.5.2 表示。

3.3 基准方法 3:氧测定法

3.3.1 原理

使用传统的有机元素分析方法进行氧含量的测定。表 3 给出了三种方法。

表 3 传统的有机元素分析方法

方 法	反 应	测试方法	试验样品	测定	检测范围 %	绝对偏差 %
3.3.3.1	高温分解 再氧化	电计量法	微量	绝对	0.2	0.02
3.3.3.2	高温分解	红外吸收法	微量	相对	0.03	10(相对偏差)
3.3.3.3	高温分解 再氧化	重量测定 法	常量	绝对	0.05	0.05

3.3.2 仪器

符合以下要求的仪器均可以用于测试:

- a) 检测限:0.2%;
- b) 偏差:O₂ 含量小于 1%时,绝对偏差 0.2%或相对偏差 10%。

3.3.3 试验步骤

3.3.3.1 酸量滴定电量分析测定法

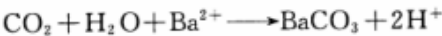
3.3.3.1.1 原理

微量分析的样品在 1 070 ℃氮气或氦气中高温分解,热解气通过内装无定形碳的 1 120 ℃的热解炉,其中的氧转化为一氧化碳。

酸性组分用碱石灰和高氯酸镁的混合物吸收,将一氧化碳通过 250 ℃的氧化铜,氧化后生成可进行电量分析的二氧化碳。

3.3.3.1.2 二氧化碳的电量分析测定

在盛有高氯酸钡溶液(质量浓度约 5 g/L)的库仑池内,二氧化碳被阴极吸收,反应式如下:



H⁺与库仑计电解液产生的 OH⁻中和,反应式如下:



库仑计提供的电荷数通过用玻璃电极和银/氯化银电极测定溶液 pH 值的变化来控制,该电荷数用来计算二氧化碳的量。

3.3.3.1.3 分析

虽然理论上讲,电量分析法是一种绝对方法,但特定条件下的分析应按 3.3.5 的要求进行校准和散

差测定。

仪器的响应因子为 F_0 ，按式(3)计算：

$$F_0 = \frac{m_0}{Q_R - Q_0} = 0.082\ 9 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_0 ——参考样品所含氧的质量，单位为毫克(mg)；

Q_R ——分析质量为 m (mg)的含有 m_0 (mg)氧的参考物质所需的电荷量；

Q_0 ——空白试验需要的电荷量。

氧含量的质量分数按式(4)计算：

$$y = \frac{0.082\ 9(Q_x - Q_0)}{m} \times 100\ \% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

Q_0 ——空白试验需要的电荷量；

m ——样品质量，单位为毫克(mg)；

Q_x ——分析质量为 m (mg)的未知样品所需的电荷量；

0.082 9——上述条件下 1 C 电荷所对应的氧的质量，单位为毫克(mg)。

3.3.3.2 红外吸收测定法

3.3.3.2.1 原理

试样在惰性气体(氮气或氩气)中经高温分解。热解气在 1 120 ℃被碳还原，所有的氧都转化为二氧化碳。将气体送入测量池，用单色红外光通过测量池进行测定。

二氧化碳对红外光的吸收一方面降低光强度，另一方面提高测量池的温度和压力。通过分光光度计或压力传感器产生电子信号，通常与参比用的氮气或氩气池传感器进行对比。电子信号大小与混合气体中二氧化碳的含量成正比，即与试样中氧的含量成正比。

3.3.3.2.2 仪器

仪器包括：

- a) 元素分析仪，配有红外检测器；
- b) 分析天平，准确度为 1 mg；
- c) 坩锅，适于高温分解。

3.3.3.2.3 试剂

不同方法和仪器使用的试剂有所不同。所用试剂的质量应符合“有机物微量分析”的要求。

3.3.3.2.4 试验步骤

不同型号仪器使用的具体步骤各不相同。试验中应注意以下几点：

- a) 准备坩锅时使用坩锅钳；
- b) 称试样时应使用平铲；
- c) 进行正确的校准(见 3.3.5)。

3.3.3.2.5 结果计算

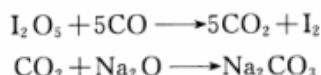
氧的浓度(质量分数)通过分析未知样品与参比样品(空白试验)的检测器输入信号的比例因子来测定。

3.3.3.3 重量分析测定法

3.3.3.3.1 原理

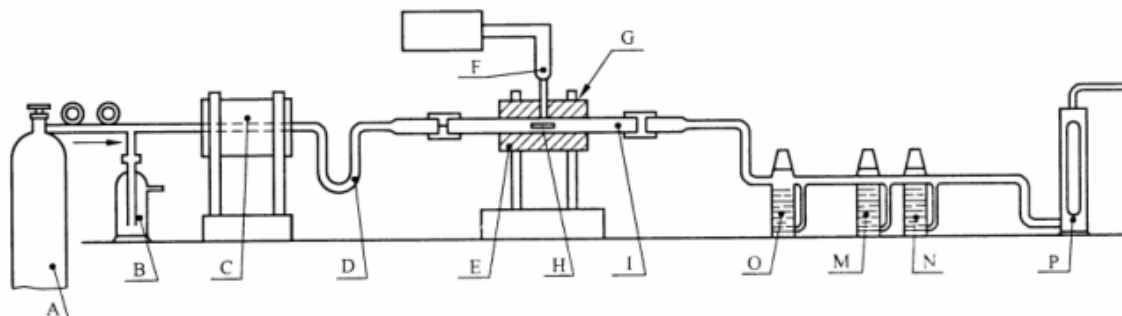
试样在 1 100 ℃ 的氢气中高温分解,生成的一氧化碳被五氧化二碘氧化,然后二氧化碳与经过称量的含有氧化钠的吸收剂发生反应。

吸收剂增加的质量正比于试样中氧的含量。反应式如下:



3.3.3.3.2 仪器

仪器如图 1 所示。



说明:

- A —— 氢气罐,配有压力控制阀;
- B —— 汞阀;
- C —— 接触炉,配有含铂的密封瓷质燃烧管;
- D —— 氢气干燥和纯化装置,含无水高氯酸镁和氧化钠。在直径 25 mm、高约 100 mm 的管子中,用玻璃棉隔开干燥剂,用夹子将装置和接触炉连在一起;
- E —— 电加热炉或电阻炉,由碳化硅或金属制成,能将燃烧管加热至 1 350 ℃;
- F —— 用于测量炉温的热电偶,指针用涂层保护,可靠近反应管的外表面。应事先绘制反应管内部温度与热电偶显示温度的关系曲线;
- G —— 耐高温反应管(测试温度下密封),内径 20 mm~30 mm,最小长度 650 mm,以使燃烧时管的末端不受热;
- H —— 耐火土盘,使用前在 950 ℃ 下于氢气中煅烧 2 h;
- I —— 石英棉塞,用于气体过滤;
- M —— 水蒸气吸收装置,装有无水高氯酸镁;
- N —— 二氧化碳吸收装置,装有氧化钠;
- O —— 五氧化二碘柱;
- P —— 流量计。

图 1 重量分析仪器图

3.3.3.3.3 试剂

试剂包括:

- a) 无水高氯酸镁;
- b) 氧化钠;
- c) 五氧化二碘。

3.3.3.3.4 试验步骤

首先在氩气保护下,将热解装置加热至约 950 ℃,保温 2 h,然后放入干燥器。将炉温调至 1 100 ℃,氩气流量为 20 L/h。通入吸收剂氧化钠,保持 5 min。将热解装置从仪器中取出,置于室温 5 min 后称重(精确至 0.1 mg)。称取约 1 g(精确至 1 mg)试样,将试样装入热解装置并放入接触炉。热解 30 min,关闭气源,切断与吸收剂的接触,置于室温下 10 min 后称重。再与吸收剂接触,打开氩气吹扫 5 min,再次称重。如果两次称量结果差值在 0.5 mg 以内,则认为试样的热分解和气体吸收完全。

3.3.3.3.5 结果计算

氧含量 y 按式(5)计算:

$$y = \frac{0.363(m'_a - m_a)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- m'_a ——热分解后吸收剂质量,单位为克(g);
- m_a ——热分解前吸收剂质量,单位为克(g);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- 0.363——二氧化碳和氧的比例因子。应考虑到实际上一氧化碳氧化成二氧化碳所增加的氧原子来自氧化性吸收剂而不是试样。

3.3.4 样品

样品包括:

- a) 微量分析:约 30 mg;
- b) 常量分析:约 3 g。

3.3.5 校准

测定未知样品时,应使用相同的步骤进行校准,应使用已知氧含量的分析纯试剂。推荐使用的试剂见表 4。

表 4 推荐使用试剂及其氧含量

试剂名称	氧含量 %
胆固醇	4.14
氨基比林	6.92
乙酰苯胺	11.84
色氨酸	15.68

- 不同分析方法的试验步骤稍有不同,但应包括:
- 为建立由检测仪得到信号和所测氧含量的比例因子而处理测定参照样品所得信号的分析仪分析参数的一次抽样结果。
 - 获得信号对应抽样结果的未知试样分析的一次分析结果。一次分析过程中,检查比例因子是否为常数是必要的。这种检查基于一个试样,如分析五次。比例因子值的相对偏差不应超过 0.3%。

3.3.6 结果表示

如果 y 代表样品中氧的含量,按 3.3 规定的三种方法之一测定的乙酸乙烯酯含量为:

$$w(\text{VAC}) = 2.688y$$

3.3.7 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 样品标识;
- b) 注明采用本标准和使用的试验方法;
- c) 单次测定结果及其平均值;
- d) 本标准未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形;
- e) 试验数据。

4 测试方法

4.1 红外光谱法

4.1.1 原理

乙酸乙烯酯含量可用红外光谱法测定。即测定 EVAC 薄膜(厚度为 $50\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$)的乙酸乙烯酯在 $3\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰($\text{C}=\text{O}$ 振动的倍频)吸光度与乙烯在 $2\ 678\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰(CH_2 的振动吸收)吸光度的比值,根据由已知乙酸乙烯酯含量的 EVAC 标准样品获得的校准曲线,计算该吸光度的比值所对应的乙酸乙烯酯含量。不必知道薄膜的精确厚度,可用红外光谱的吸收谱带作为内标。

注 1:当样品厚度大于 $200\ \mu\text{m}$ 时,内标吸收峰 $2\ 678\ \text{cm}^{-1}$ 的吸光度可由 $3\ 605\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的吸光度替代。如果试样的厚度可以准确测出,试样厚度也可作为内标,用于替代那些内标吸收峰的吸光度。

注 2:稳定剂和添加剂可能会对本方法造成影响。当试样的厚度适宜测定乙酸乙烯酯含量时,乙酸乙烯酯的吸收峰也可选择 $610\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 743\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 065\ \text{cm}^{-1}$,乙烯的吸收峰(内标谱带)也可选择 $720\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 等作为定量计算的吸收峰。

4.1.2 仪器和材料

4.1.2.1 傅立叶变换红外光谱仪,波数范围 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

4.1.2.2 试样夹,用于夹持薄膜样品。

4.1.2.3 热压机,压力不低于 $10\ \text{MPa}$,压板加热温度可达到 $150\ ^\circ\text{C}$ 。

4.1.2.4 EVAC 标准样品,其乙酸乙烯酯含量已用第 3 章规定的基准方法之一测得。

4.1.3 试验步骤

4.1.3.1 薄膜制备

将热压机模板温度设定为约 $150\ ^\circ\text{C}$,达到温度后,根据试样的 VAC 含量不同,用热压机压制在一定厚度的薄膜。当 VAC 含量大于或等于 10% 时,薄膜厚度范围为 $50\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$;当 VAC 含量小于 10% 时,薄膜厚度范围为 $200\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ 。

注:为便于薄膜成型和防止试样与模板粘结,可在试样与模板间放置一张薄的聚四氟乙烯(PTFE)膜。当 VAC 含量不大于 20% 时,可用铝箔代替 PTFE 膜。

4.1.3.2 测定

4.1.3.2.1 将红外光谱仪的波数范围设定为 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率设定为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

4.1.3.2.2 光谱仪样品仓内不放置样品,进行背景扫描。

4.1.3.2.3 把制备好的 EVAC 标准样品薄膜置于样品夹内,放于光谱仪的样品仓中。

4.1.3.2.4 在与背景扫描相同的条件下,进行扫描,得到标准样品的红外光谱图。

4.1.3.2.5 选定用于含量测定的乙酸乙烯酯和乙烯的吸收峰,测定其吸光度比值。吸光度测定示例(见图 2)和校准曲线示例(见图 3)中采用的乙酸乙烯酯吸收峰为 $3\,460\text{ cm}^{-1}$,乙烯吸收峰为 $2\,678\text{ cm}^{-1}$ 。

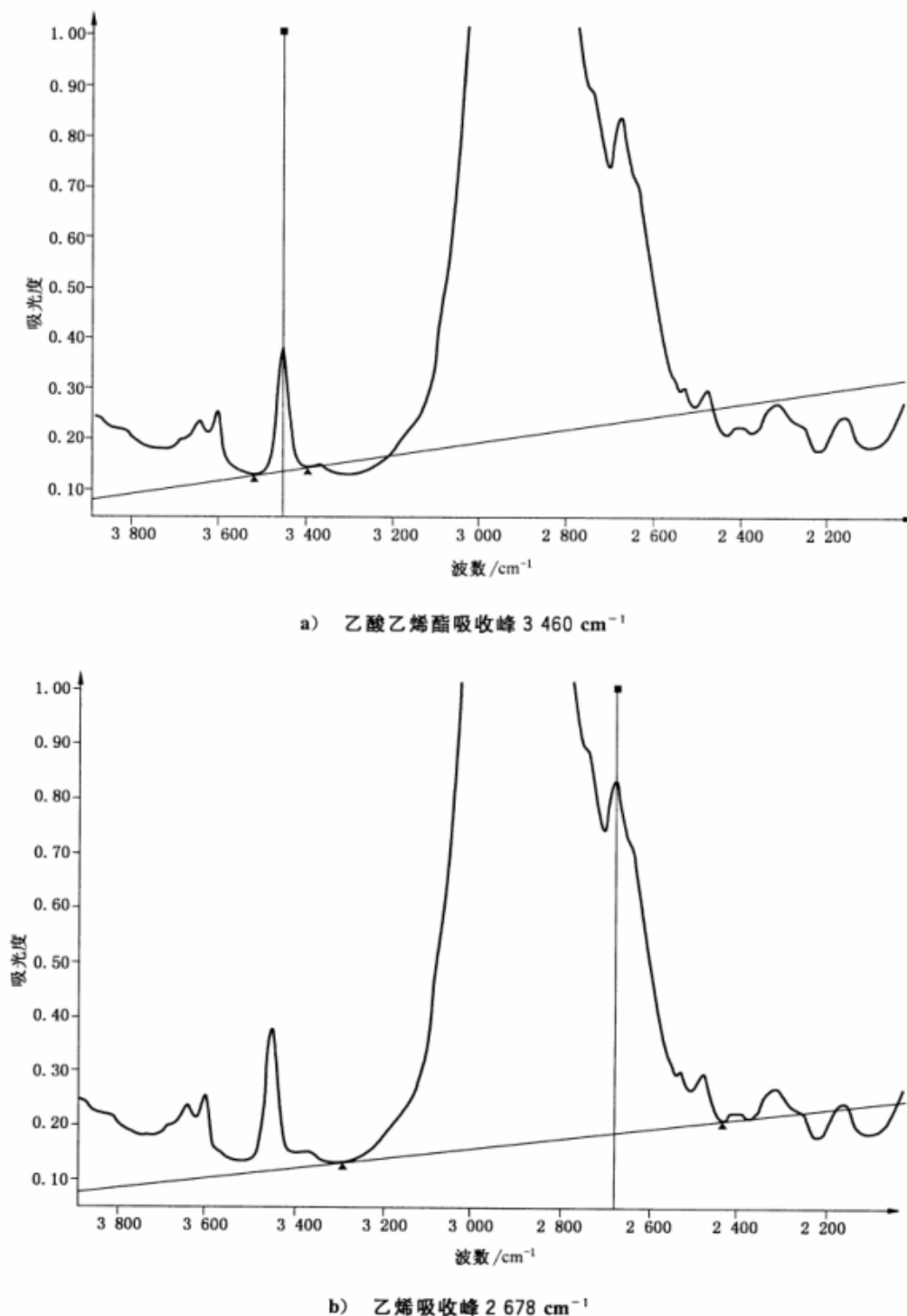
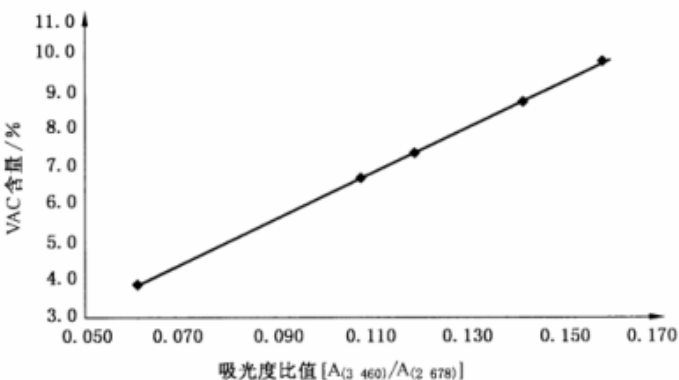


图 2 吸光度测定示例

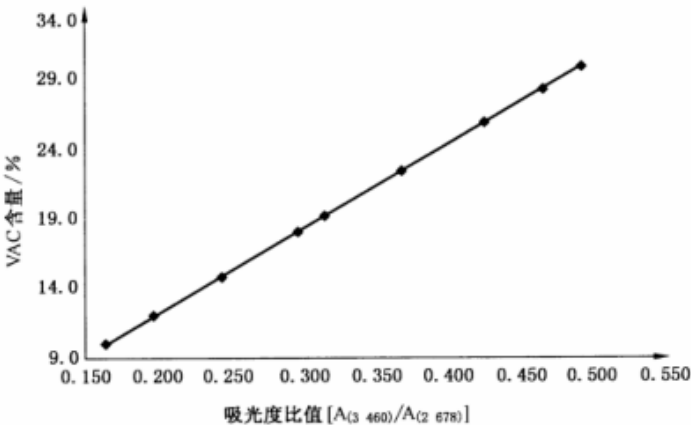
4.1.3.2.6 用制备好的其他 EVAC 标准样品和未知含量的样品薄膜重复步骤 4.1.3.2.2~4.1.3.2.5,在该操作过程中,不改变红外光谱仪操作条件。

4.1.3.3 校准曲线

以标准样品的乙酸乙烯酯含量(用第 3 章的基准方法之一测定)为纵坐标,乙酸乙烯酯吸收峰与乙烯吸收峰的吸光度比值为横坐标,绘制校准曲线并得到线性回归公式。校准曲线示例如图 3 所示。可采用分段回归的方式以保证校准曲线的线性回归系数。本示例以 VAC 含量 10%为分界,进行分段回归。



a) 校准曲线示例 1[3%≤w(VAC)<10%]



b) 校准曲线示例 2[w(VAC)≥10%]

图 3 校准曲线示例

4.1.4 结果表示

乙酸乙烯酯含量以质量分数表示,它可由试样所测得的吸光度比值在校准曲线上读取对应的 VAC 含量值而得。如果试样的吸光度比值 $A_{(3\ 460)}/A_{(2\ 678)}$ 在校准曲线线性部分内,则其乙酸乙烯酯含量可由式(6)计算:

$$w(\text{VAC}) = K \times \frac{A_{(3\,460)}}{A_{(2\,678)}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

K ——校准曲线的斜率;

$w(\text{VAC})$ ——试样中乙酸乙烯酯含量(质量分数), %;

$A_{(3\,460)}$ ——吸收峰 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度;

$A_{(2\,678)}$ ——吸收峰 $2\,678\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度。

4.1.5 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 注明采用本标准及使用的试验方法;
- b) 样品标识;
- c) 试验结果,按 4.1.4 表示;
- d) 本标准未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形。

4.2 酸量滴定法

4.2.1 原理

将试样放于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内。用玻璃管将烘箱与含有氢氧化钾溶液的洗瓶相连。热解产物通过氮气热流进入到洗瓶内,酸分解的气体被氢氧化钾溶液吸收。通过标准盐酸溶液滴定吸收用的氢氧化钾溶液,用酚酞做为指示剂。

4.2.2 试剂和材料

分析中,仅使用分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.2.2.1 氢氧化钾溶液, $c(\text{KOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

4.2.2.2 盐酸标准溶液, $c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$ 。

4.2.2.3 酚酞指示剂溶液,将 0.1 g 酚酞溶解于 100 mL 乙醇中。

4.2.2.4 氮气。

4.2.3 仪器

实验室常用仪器以及以下:

4.2.3.1 热解炉,可调至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.3.2 燃烧舟,由陶瓷制成,长 110 mm ,宽 12 mm ,高 8 mm 。

4.2.3.3 德雷克塞尔(Drechsel)洗瓶,容积 250 mL ,带有烧结玻璃板。示例如图 4 所示。

注:如果可以得到相同的结果,其他相当的设备也可以使用。

4.2.3.4 谢尔巴克(Schellbach)式自动回零滴定管, 50 mL 。

4.2.3.5 锥形烧瓶, 250 mL 。

4.2.3.6 分析天平,准确度为 0.1 mg 。

单位为毫米

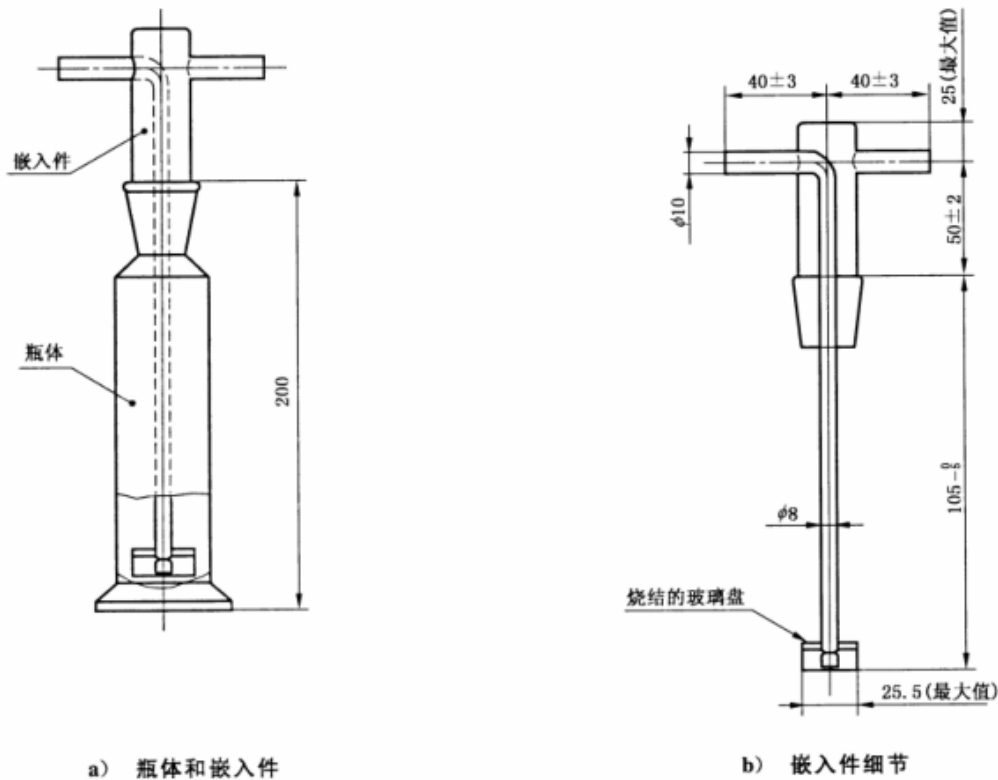


图 4 德雷克塞尔(Drechsel)洗瓶

4.2.4 试验步骤

4.2.4.1 测定

称量约 2.5 g 样品,精确至 0.1 mg,放入燃烧舟(4.2.3.2)中。将燃烧舟放入已加热至 350 ℃的热解炉中。用玻璃管将热解炉内部和装有 100 mL 氢氧化钾溶液(4.2.2.1)的洗瓶连接在一起。确认热解炉和洗瓶间的连接密封良好,每次测定前均应重新连接。使氮气(4.2.2.4)以 15 L/h 的流速进入热解炉,然后进入洗瓶中的氢氧化钾溶液。约 2 h 后,用移液管将 50 mL 氢氧化钾溶液从洗瓶中移至锥形烧瓶(4.2.3.5)内。用盐酸(4.2.2.2)滴定,测定未被盐酸中和的氢氧化钾量,加入几滴酚酞溶液作为指示剂。

4.2.4.2 空白试验

测定时,按相同步骤,不加样品,进行一次空白试验。

4.2.5 结果表示

4.2.5.1 计算方法

乙酸乙烯酯含量 $w(\text{VAC})$ 按式(7)计算,以质量分数表示:

$$w(\text{VAC}) = \frac{2(V_5 - V_6) \times 0.086\ 09c_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- V_5 ——空白试验所用的标准盐酸溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_6 ——测定试验所用的标准盐酸溶液的体积,单位为毫升(mL);

- c_1 ——盐酸溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- 0.086 09 ——乙酸乙烯酯摩尔质量,单位为千克每摩尔(kg/mol)。

4.2.5.2 重复性

本方法获得的结果重复性在 0.3%~0.5% 之间。如果未达到该值,可重复测定已知乙酸乙烯酯含量的样品(该含量已用第 3 章的基准方法之一测定),对仪器进行重新校准。

4.2.6 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- 注明采用本标准及使用的试验方法;
- 样品标识;
- 试验结果,按 4.2.5.1 表示;
- 本标准未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形。

4.3 碘量法

4.3.1 原理

试样中的乙酸乙烯酯在 500 °C 的马弗炉撤离系统中分解为乙酸。将乙酸收集在装有碘化钾/碘酸钾溶液的圆形烧瓶中。乙酸通过碘当量进行释放,用硫代硫酸钠标准溶液滴定进行测定,以淀粉为指示剂。

4.3.2 试剂

分析中,仅使用分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.3.2.1 碘化钾/碘酸钾,中和溶液,碘酸钾质量分数为 10%。

4.3.2.2 硫代硫酸钠标准溶液, $c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right)=0.100\text{ mol/L}$ 。

4.3.2.3 淀粉指示剂,质量分数是 1%。

4.3.3 仪器

实验室常用仪器及以下:

- 马弗炉,可调至 500 °C。
- 圆底或平底烧瓶,100 mL。
- 三通旋塞。
- 玻璃瓶,3 mL。
- 微量滴定管,5 mL。
- 真空泵。

4.3.4 试验步骤

乙酸乙烯酯含量小于等于 5% 的样品,称量约 0.5 g~0.7 g,精确至 0.01 g,放入玻璃瓶(4.3.3.4)中。乙酸乙烯酯含量大于 5% 的样品,相应减少加入量。

注:对于后一种情况,建议加入一些低密度聚乙烯均聚物,确保乙酸蒸气能被定量转移至烧瓶(4.3.3.2)中。

将玻璃瓶、烧瓶、真空泵(4.3.3.6)与三通旋塞连接好,确保玻璃瓶和真空线彼此相对。将系统压力降至 200 Pa ~600 Pa。

注:1 Pa=1 N/m²=0.01 mbar。

将玻璃瓶放在 500 ℃的马弗炉(4.3.3.1)中,放置 4 min。在适当方向上反复打开三通旋塞,利用空气压力将玻璃瓶中的乙酸蒸气转移至烧瓶。取出玻璃瓶。

利用烧瓶和三通旋塞中残留的真空抽取约 50 mL 碘化钾/碘酸钾溶液(4.3.2.1)进入烧瓶。用水清洗玻璃瓶,将洗液也倒入烧瓶中。用硫代硫酸钠标准溶液(4.3.2.2)滴定释放出的碘,其中碘与生成的乙酸当量相同。滴定时加入几滴淀粉溶液(4.3.2.3)作为指示剂。

4.3.5 结果表示

4.3.5.1 计算方法

乙酸乙烯酯含量(质量分数)按式(8)计算:

$$w(\text{VAC}) = \frac{0.086\ 09 V_7 c_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

V_7 ——测定用的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g);

0.086 09 ——乙酸乙烯酯摩尔质量,单位为千克每摩尔(kg/mol)。

4.3.5.2 重复性和准确度

本方法得到的结果重复性在±0.3%。如果未能达到该水平,可重复测定已知乙酸乙烯酯含量的样品(其含量已用第3章的基准方法之一测定),重新校准相应的仪器。

4.3.6 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 注明采用本标准及使用的试验方法;
- b) 样品标识;
- c) 试验结果,按 4.3.5.1 表示;
- d) 本标准未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)
热塑性塑料 乙酸乙烯酯含量的测定
GB/T 30925—2014

*

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.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 1.25 字数 30 千字
2014年12月第一版 2014年12月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-50452 定价 21.00 元



GB/T 30925-2014

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