

前 言

本标准采用溶液注入气相色谱法(Solution Injection Gas Chromatography)和顶空气相色谱法(Headspace Gas Chromatography)测定聚苯乙烯(PS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)中残留苯乙烯单体的含量。本标准在两种测定方法中,均规定了填充色谱柱和毛细管色谱柱,可根据条件进行选用。

我国曾经制定了 GB/T 4614—84《用气相色谱法测定聚苯乙烯中残留苯乙烯单体》和 GB/T 9353—88《气相色谱法测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂中残留苯乙烯单体》两个标准,均采用预沉淀法,但两者采用的溶剂与沉淀剂不同,计算公式也有差异。

采用溶液注入法(A法)和顶空法(B法)测定 PS 和 ABS 中残留苯乙烯单体,避免了沉淀法中由于溶剂和沉淀剂的存在影响有关组分的准确测定。

本标准代替了 GB/T 4614—84 和 GB/T 9353—88。

本标准的附录 A 为提示的附录。

本标准生效之日起,同时代替 GB/T 4614—84 和 GB/T 9353—88。

本标准由中国石油化工总公司提出。

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会归口。

本标准由上海高桥石化公司化工厂起草。

本标准主要起草人:王均甫、吴克勤、董建芳、陈建华、宋兰英。

中华人民共和国国家标准

聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯- 苯乙烯树脂中残留苯乙烯单体 的测定 气相色谱法

GB/T 16867—1997

代替 GB/T 4614—84
GB/T 9353—88

Determination of residual styrene monomer in polystyrene
and acrylonitrile-butadiene-styrene resins by gas chromatography

1 适用范围

本标准规定了用溶液注入气相色谱法(A法)和顶空气相色谱法(B法)测定聚合物中残留苯乙烯单体(St)的方法,两种方法具有同等效果。

本标准适用于聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)中残留苯乙烯单体的测定。本标准也适用于苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)和抗冲击聚苯乙烯(HIPS)中残留苯乙烯单体的测定。

本标准还适用于上述苯乙烯类树脂中其他挥发有机组分如乙苯(EB)、异丙苯(*i*-PB)、邻二甲苯(*o*-Xylene)、正丙苯(*n*-PB)、甲乙苯(MEB)、 α -甲基苯乙烯(α -MS)的测定。

2 试剂与材料

2.1 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)或 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC):在色谱图中被测组分和内标物保留时间处,不应有溶剂杂质色谱峰出现。

2.2 正丁苯:纯度不低于99%。

2.3 苯乙烯、乙苯、异丙苯、邻二甲苯、正丙苯、甲乙苯、 α -甲基苯乙烯:纯度不小于99%。

2.4 氮气:纯度不低于99.95%。

2.5 氢气:纯度不低于99.8%。使用前需用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。

2.6 空气:应无腐蚀性杂质。使用前需进行脱水、脱油处理。

3 样品

取PS或ABS颗粒充分混和作为实验室样品,并密封备用。

4 A法:溶液注入法

4.1 方法提要

在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)或 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)溶剂中将聚合物样品溶解或溶胀,溶剂中含有已知量的正丁苯作为内标物。用微量注射器吸取适量溶液,直接注入色谱仪,使苯乙烯与其他如乙苯、正丙苯等被测组分及内标物得到分离并进行定量测定。

4.2 仪器、设备

4.2.1 气相色谱仪

气相色谱仪应配有火焰离子化检测器(FID),并能适应毛细管柱的分流进样和填充柱进样。进样部位应有可调换、清洗的插入管件,插入管件中应填入适量石英棉或不锈钢丝网,以阻止聚合物或固体颗粒

国家技术监督局1997-06-16批准

1997-12-01实施

粒玷污系统。

4.2.2 色谱柱

4.2.2.1 毛细管色谱柱:长 50 m,内径 0.32 mm,柱体为熔融弹性石英柱,固定液为聚乙二醇 20 M-2-硝基对苯二甲酸(FFAP),液膜厚 0.3 μm 。

4.2.2.2 填充柱:长 3 m,内径 3 mm,柱体为不锈钢柱,载体为酸洗白色硅藻土(粒径 150 μm ~180 μm)。固定液为 FFAP 和磷酸(H_3PO_4),固定液含量为 15%FFAP+1% H_3PO_4 。

本方法建议使用毛细管色谱柱,但也允许使用填充色谱柱。也可使用具有等效或更佳性能的其他色谱柱。

4.2.3 色谱数据处理机或合适的记录仪。

4.2.4 微量注射器:10 μL ,50 μL 。

4.2.5 分析天平:感量 0.1 mg。

4.2.6 容量瓶:50 mL,250 mL。

4.2.7 具磨口塞的玻璃瓶:50 mL。

4.2.8 移液管:5 mL,20 mL。

4.3 设备准备

4.3.1 色谱柱的调节——将色谱柱一端与进样器连接,另一端不接检测器,以免柱内流失物污染检测器。将载气(氮气)的流速调节至表 1 规定的操作条件值,在柱箱温度为 200℃下将毛细管色谱柱老化 1 h 以上,填充柱老化 24 h 以上。

表 1 操作条件

	毛细管色谱柱	填充色谱柱
温度控制:		
进样器,℃	200	200
检测器,℃	200	200
色谱柱,℃	110	120
载气流速(氮气),mL/min	2~4	25~30
分流比	50:1~100:1	—
进样体积, μL	1	1~5

4.3.2 将色谱柱的出口与检测器连接。并按表 1 的操作条件,使仪器达到充分平衡,并在色谱图上呈现稳定的基线。

4.4 内标法校准

4.4.1 校准溶液的配制

4.4.1.1 在 50 mL 容量瓶(4.2.6)中加入适量的 DMF 或 DMAC 溶剂(2.1),并称入 0.25 g 正丁苯,精确至 0.000 1 g,再用该溶剂稀释至体积刻度,摇匀。

用 5 mL 移液管(4.2.8)准确移取 5.0 mL 上述溶液于 250 mL 容量瓶中,用相同溶剂稀释到体积刻度,摇匀,记为溶液 A。计算溶液 A 中正丁苯的浓度(mg/mL)。

4.4.1.2 在另一个 50 mL 容量瓶中加入适量的上述溶剂,并称入 1.0 g 苯乙烯,精确至 0.000 1 g,再用该溶剂稀释至体积刻度,摇匀,记为溶液 B。计算溶液 B 中苯乙烯的浓度(mg/mL)。

4.4.1.3 用 20 mL 移液管(4.2.8)准确移取 20.0 mL 含有内标物的溶液 A,置于 50 mL 具塞玻璃瓶(4.2.7)中,接着用 50 μL 微量注射器(4.2.4)准确注入 20.0 μL 溶液 B,摇匀,作为校准溶液。计算该校准溶液中苯乙烯的含量 M_1 (mg)及正丁苯的含量 M_2 (mg)。

4.4.2 校准溶液的气相色谱测定

按 4.3.1 中表 1 推荐的操作条件,用 10 μL 微量注射器(4.2.4)向气相色谱仪注入 1 μL ~5 μL 校准溶液(4.4.1.3)进行测定。

4.4.3 苯乙烯校正因子的确定

用电子积分仪或其他方法从气相色谱图上确定苯乙烯的峰面积 A_i 和正丁苯的峰面积 A_s , 它们的已知含量如 4.4.1.3, 按公式(1)确定苯乙烯的校正因子 R_i :

$$R_i = \frac{M_i \times A_s}{M_s \times A_i} \quad \dots\dots\dots (1)$$

举例:

	含量(mg)	峰面积(积分计数)
苯乙烯	0.40	19 914
正丁苯(内标物)	2.00	99 698

$$R_i = \frac{0.40 \times 99\,698}{2.00 \times 19\,914} = 1.00$$

4.5 分析步骤

4.5.1 称取 2 g 样品, 精确至 0.000 1 g, 置于 50 mL 具塞玻璃瓶中。向玻璃瓶中加入 20.0 mL 溶液 A (4.4.1.1), 盖紧瓶塞, 充分振摇, 使瓶中的聚合物完全溶解或溶胀。

4.5.2 用 10 μ L 微量注射器(4.2.4)吸取 4.5.1 中制备的试样溶液 1 μ L~5 μ L, 注入气相色谱仪进行测定, 并及时用溶剂(2.1)洗涤注射器。

注: 一般来说, 当进样数达 15 次以上时, 应清洗或更换插入管件(4.2.1)。以免其中残留物影响以后的测定。

4.6 分析结果的表述

用电子积分仪或其他方法从气相色谱图上确定苯乙烯的峰面积 A_i 和正丁苯的峰面积 A_s 。PS、ABS 样品的典型气相色谱图见附录 A。

样品中残留苯乙烯的含量 c_i (mg/kg) 按公式(2)计算:

$$c_i = \frac{M_s' \times A_i' \times R_i}{A_s' \times m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: A_i' —— 试样溶液的苯乙烯(或其他被测组分)的峰面积;

A_s' —— 试样溶液正丁苯的峰面积;

M_s' —— 试样溶液中正丁苯的含量, mg;

m —— 样品的质量, g。

举例:

$A_i' = 60\,443$ (积分计数)

$A_s' = 99\,406$

$M_s' = 2.00$

$R_i = 1.00$

$m = 2.000\,1$

$$c_i = \frac{2.00 \times 60\,443 \times 1.00}{99\,406 \times 2.000\,1} \times 1\,000 = 608 \text{ mg/kg}$$

取两次平行试验的算术平均值作为结果, 并修约至整数位进行报告。

样品中其他被测组分的含量可按同样方法测定。

4.7 精密度

同一实验室内由同一人员用同一仪器测定同一试样, 两次重复测定值的差值不大于其平均值的 10%。

5 B 法: 顶空法

5.1 方法提要

在顶空取样器(顶空瓶)中, 将聚合物样品溶解或溶胀于 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)或 N,N -二甲

基乙酰胺(DMAC)溶剂,溶剂中含有已知量的正丁苯作内标物。密封顶空瓶,将其置于一定温度下进行一定时间热平衡,使残留单体溶解并达到气液平衡后抽取一定量热平衡蒸气(顶空蒸气)注入色谱仪,使苯乙烯与其他如乙苯、正丙苯等被测组分及内标物得到分离并进行定量测定。

5.2 仪器、设备

5.2.1 气相色谱仪

气相色谱仪应配有火焰离子化检测器(FID),并能适应毛细管柱的分流进样和填充柱进样。

尽可能使用具有自动采集和分析顶空蒸气的商品仪器。如用人工采集和分析顶空蒸气,则应附加下列设备:

- a) 恒温浴,能保持恒温 $120^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- b) 采集和注射溶液热平衡蒸气的气密注射器(应带有保温套管)。
- c) 顶空瓶:一个固定容积的玻璃小瓶,瓶口用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垫片的铝质密封瓶帽封紧。
- d) 烘箱,能保持恒温 $120^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,用于加热气密注射器。

5.2.2 色谱柱

5.2.2.1 毛细管色谱柱:长 50 m,内径 0.32 mm,柱体为熔融弹性石英柱,固定液为聚乙二醇 20 M-2-硝基对苯二甲酸(FFAP),液膜厚 0.3 μm 。

5.2.2.2 填充柱:长 3 m,内径 3 mm,柱体为不锈钢柱,载体为酸洗白色硅藻土(粒径 150 $\mu\text{m} \sim 180 \mu\text{m}$)。固定液为 FFAP 和磷酸(H_3PO_4),固定液含量为 15%FFAP+1% H_3PO_4 。

本方法建议使用毛细管色谱柱,但也允许使用填充色谱柱。也可使用具有等效或更佳性能的其他色谱柱。

5.2.3 色谱数据处理机或合适的记录仪。

5.2.4 微量注射器:50 μL 。

5.2.5 分析天平:感量 0.1 mg。

5.2.6 容量瓶:50 mL,250 mL。

5.2.7 顶空瓶:10 mL。

5.2.8 气密注射器:5 mL。建议使用双侧旁通针头。

5.2.9 移液管:5 mL。

5.3 设备准备

见 4.3,具体操作条件如表 2。

表 2 操作条件

	毛细管色谱柱	填充色谱柱
温度控制:		
进样器, $^{\circ}\text{C}$	200	200
检测器, $^{\circ}\text{C}$	200	200
色谱柱, $^{\circ}\text{C}$	110	120
载气流速(氮气),mL/min	2~4	25~30
分流比	50:1~100:1	---
进样体积,mL	2	2
顶空瓶热平衡温度, $^{\circ}\text{C}$	120	120

5.4 内标法校准

5.4.1 校准溶液的配制

5.4.1.1 在 50 mL 容量瓶(5.2.6)中加入适量的 DMF 或 DMAC 溶剂(2.1),并称入 0.5 g 正丁苯,精确至 0.000 1 g,再用该溶剂稀释至体积刻度,摇匀。

准确移取 5.0 mL 上述溶液于 250 mL 容量瓶中,用相同溶剂稀释到体积刻度,摇匀,记为溶液 A。计算溶液 A 中正丁苯的浓度(mg/mL)。

5.4.1.2 在另一个 50 mL 容量瓶中加入适量的上述溶剂,并称入 1.0 g 苯乙烯,精确至 0.000 1 g。再用该溶剂稀释至体积刻度,摇匀,记为溶液 B。计算溶液 B 中苯乙烯的浓度(mg/mL)。

5.4.1.3 用 5 mL 移液管(5.2.9)向三只顶空瓶(5.2.7)中各移入 5.0 mL 溶液 A(5.4.1.1),用垫片和铝帽封口。

5.4.1.4 用一支 50 μ L 微量注射器(5.2.4),通过垫片向每个瓶中准确注入 20 μ L 溶液 B(5.4.1.2),摇匀作为校准溶液。计算该校准溶液中苯乙烯的含量 M_i (mg)及正丁苯的含量 M_s (mg)。

5.4.2 校准溶液的气相色谱测定

按 5.3 中表 2 推荐的操作条件,将顶空瓶置于 120℃ 的浴槽里热平衡 50 min,用在烘箱中预热至不低于 140℃ 的气密注射器(5.2.8)抽取 2 mL 顶空瓶中校准溶液(5.4.1.4)的已达气-液平衡的蒸气迅速注入气相色谱仪进行测定。

5.4.3 苯乙烯校正因子的确定

用电子积分仪或其他方法从气相色谱图上确定苯乙烯的峰面积 A_i 和正丁苯的峰面积 A_s ,它们的已知含量如 5.4.1.4,按公式(3)确定苯乙烯的校正因子 R_i :

$$R_i = \frac{M_i \times A_s}{M_s \times A_i} \quad \dots\dots\dots (3)$$

举例:

	含量(mg)	峰面积(积分计数)
苯乙烯	0.40	22 081
正丁苯(内标物)	1.00	34 226

$$R_i = \frac{0.40 \times 34\,226}{1.00 \times 22\,081} = 0.62$$

5.5 分析步骤

5.5.1 称取 0.5 g 样品于顶空瓶中,精确至 0.000 1 g。用 5 mL 移液管(5.2.9)向顶空瓶中加入 5.0 mL 溶液 A(5.4.1.1)。盖上垫片、铝帽密封后,充分振摇,使瓶中的聚合物完全溶解或溶胀。

5.5.2 按 5.4.2 中叙述的同样操作条件和步骤,用气密注射器(5.2.8)抽取 2 mL 5.5.1 中制备的试样溶液热平衡蒸气注入色谱仪进行测定。

注:如使用自动顶空分析的商品仪器,请按仪器的说明书进行调节和操作。

5.6 分析结果的表述

用电子积分仪或其他方法从气相色谱图上确定苯乙烯的峰面积 A_i 和正丁苯的峰面积 A_s 。PS、ABS 样品的典型气相色谱图见附录 A。

样品中残留苯乙烯的含量 c_i (mg/kg)按公式(4)计算:

$$c_i = \frac{M_s' \times A_i' \times R_i}{A_s' \times m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: A_i' ——试样溶液热平衡蒸气中苯乙烯的峰面积;

A_s' ——试样溶液热平衡蒸气中正丁苯的峰面积;

M_s' ——试样溶液热平衡蒸气中正丁苯的含量,mg;

m ——样品的质量,g。

举例:

$A_i' = 15\,868$ (积分计数)

$A_s' = 27\,399$

$M_s' = 1.00$

$$R_f = 0.62$$

$$m = 0.5001$$

$$c_i = \frac{1.00 \times 15.868 \times 0.62}{27.399 \times 0.5001} \times 1000 = 718 \text{ mg/kg}$$

取两次平行试验的算术平均值作为结果,并修约至整数位进行报告。

样品中其他被测组分的含量可按同样方法测定。

5.7 精密度

同一实验室内由同一人员用同一仪器测定同一试样,两次重复测定值的差值不大于其平均值的10%。

6 试验报告

试验报告应包括以下几项:

- a) 受试聚合物的来源,类型和鉴别特性;
- b) 使用气相色谱装置及操作步骤与本标准规定的内容的任何差别;
- c) 苯乙烯单体(和如需要测定的其他被测组分)含量,以 mg/kg 表示,并修约至整数位进行报告。

附录 A
(提示的附录)
PS、ABS 样品的典型气相色谱图

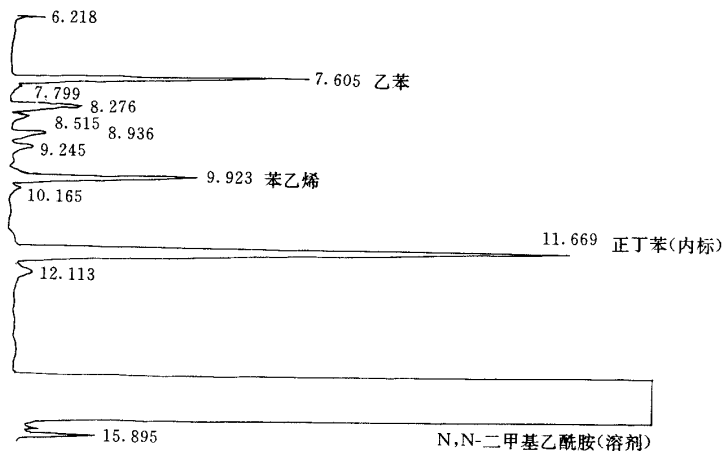


图 A1 PS 样品典型的毛细管柱溶液注入法气相色谱图

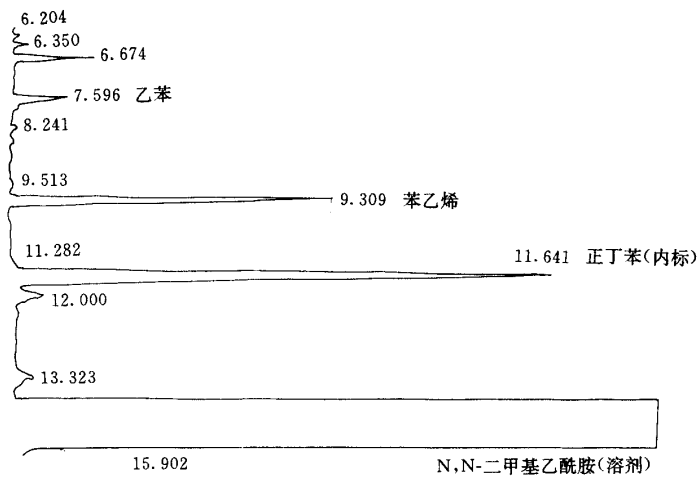


图 A2 ABS 样品典型的毛细管柱溶液注入法气相色谱图

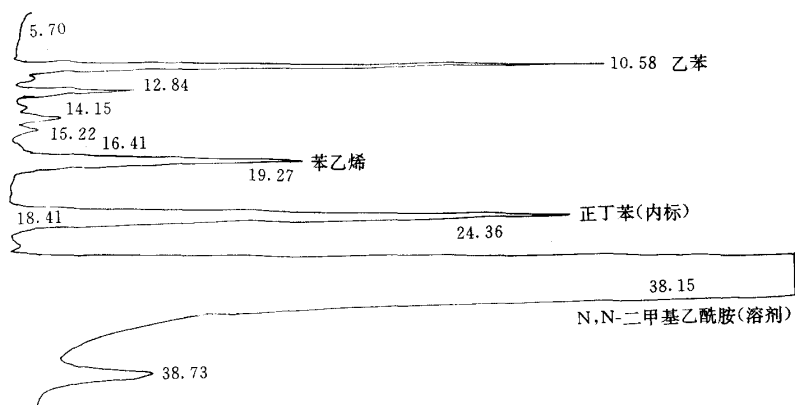


图 A3 PS 样品典型的填充柱溶液注入法气相色谱图

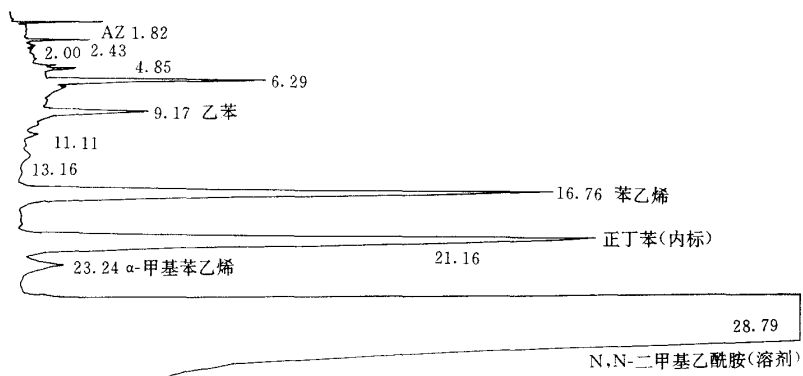


图 A4 ABS 样品典型的填充柱溶液注入法气相色谱图

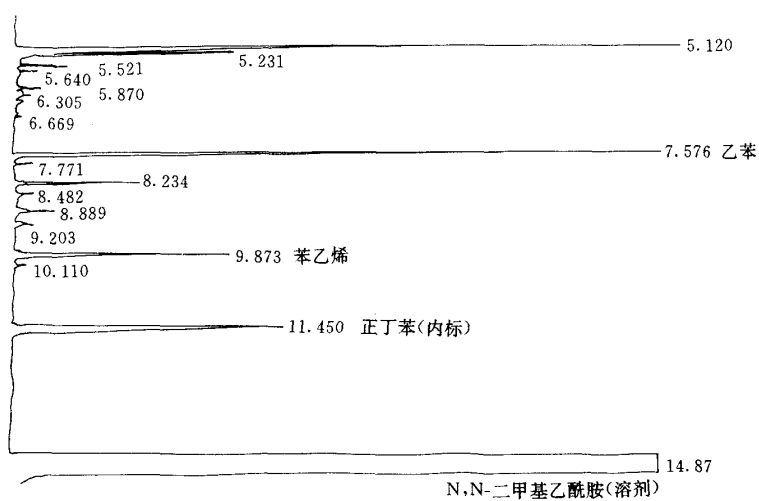


图 A5 PS 样品典型的毛细管柱顶空法气相色谱图

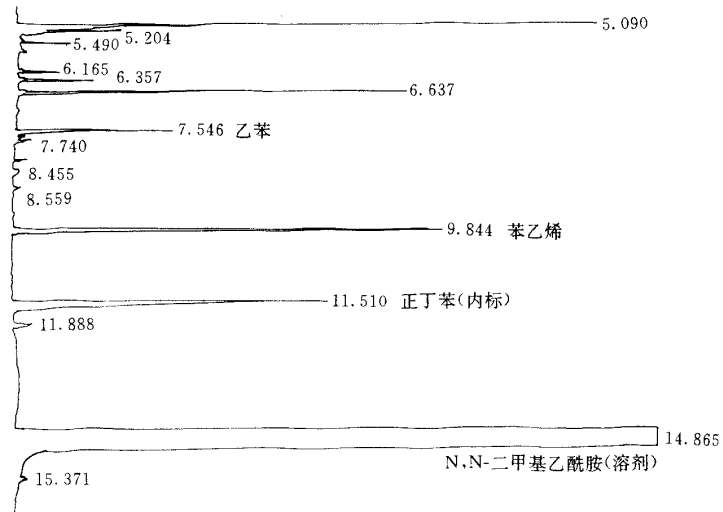


图 A6 ABS 样品典型的毛细管柱顶空法气相色谱图

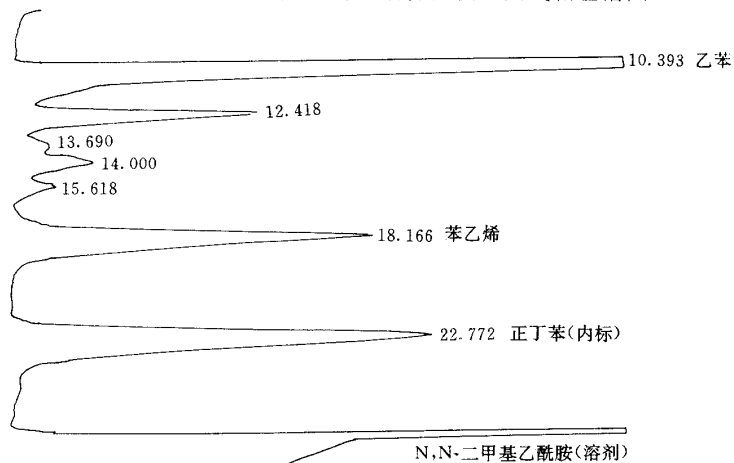


图 A7 PS 样品典型的填充柱顶空法气相色谱图

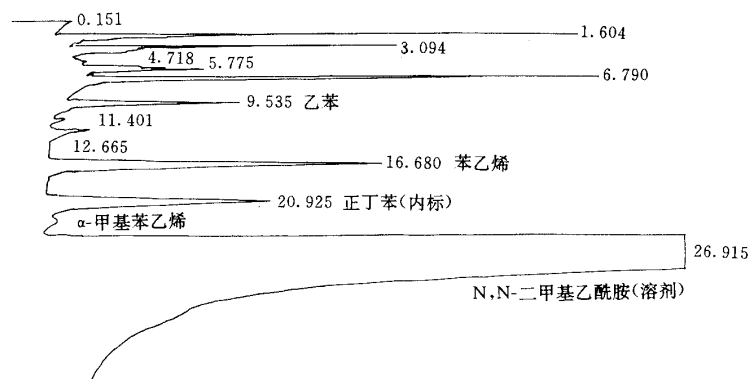


图 A8 ABS 样品典型的填充柱顶空法气相色谱图