



中华人民共和国国家标准

GB/T 4615—2008
代替 GB/T 4615—1984

聚氯乙烯树脂 残留氯乙烯单体含量的测定 气相色谱法

Poly(vinyl chloride)—Determination of residual vinyl chloride monomer content—
Gas chromatographic method

(ISO 6401:1985, Plastics—Homopolymer and copolymer resins of vinyl
chloride—Determination of residual vinyl chloride monomer—
Gas chromatographic method, NEQ)

2008-06-04 发布

2008-12-01 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

本标准对应于 ISO 6401:1985(E)《塑料 氯乙烯均聚和共聚树脂 残留氯乙烯单体的测定 气相色谱法》，与 ISO 6401:1985(E)的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 4615—1984《聚氯乙烯树脂中残留氯乙烯单体含量的测定方法》。

本标准与 GB/T 4615—1984 主要差异如下：

- 修改了标准中英文名称；
- 删除了样品瓶的示意图(1984 年版图 1)；
- 将液上法内容列为方法 A, 附录 A 内容列为方法 B；
- 增加了采用标准曲线的注(本版 6.1.2 注 2, 7.1.2 注 2)；
- 增加了使用已知浓度标准气的注(本版 6.1.2 注 3, 7.1.2 注 3)；
- 修改了标准样配制中注入标准气的体积(1984 年版第 9 章, 本版第 6 章、第 7 章)；
- 修改了固上法的最低检出量(1984 年版附录 A 第 3 段, 本版第 1 章)；
- 附录 B 修改为附录 A(1984 年版附录 B, 本版附录 A)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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聚氯乙烯树脂产品分会(SAC/TC 15/SC 7)归口。

本标准起草单位：锦西化工研究院、新疆天业(集团)有限公司。

本标准主要起草人：郝晶、陈沛云、李芳、孙丽娟。

本标准于 1984 年首次发布。

请注意本标准的某些内容有可能涉及专利。本标准的发布机构不应承担识别这些专利的责任。

聚氯乙烯树脂 残留氯乙烯单体含量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了两种采用顶空气相色谱法测定聚氯乙烯(PVC)中残留氯乙烯单体(RVCM)含量的方法,即方法 A(液上顶空气相色谱法)和方法 B(固上顶空气相色谱法)。

本标准方法 A 适用于氯乙烯均聚及共聚树脂及其制品中残留氯乙烯单体含量的测定;方法 B 适用于氯乙烯均聚树脂(聚氯乙烯)中残留氯乙烯单体含量的测定。

对于氯乙烯均聚树脂,以方法 B 为仲裁方法。

本标准方法 A 最低检出量 0.5 mg/kg;方法 B 最低检出量 0.1 mg/kg。

2 原理

2.1 方法 A

将试样在密封的玻璃瓶中溶解或悬浮在适宜溶剂中,经一定时间的加热调节使氯乙烯在气液两相之间达到平衡,气体自顶空取出,注入气相色谱中,组分在柱中得到分离并经氢火焰离子化检测器(FID)检出。

2.2 方法 B

将试样密封于玻璃瓶中,经一定时间的加热调节使氯乙烯在气固两相之间达到平衡,气体自顶空取出,注入气相色谱仪中,组分在柱中得到分离并经 FID 检出。

3 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

3.1 氯乙烯(VCM),纯度>99.5%。

3.2 氯乙烯标准气,市售含氮气、空气或氮气的已知浓度的氯乙烯标准气。

警告——氯乙烯是有毒物质,并且在室温是气体,接触操作必须在通风橱中进行。

3.3 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),在测试条件下不含与氯乙烯的色谱保留时间相同的任何杂质。

3.4 氮气,纯度满足气相色谱分析要求,使用前需经过净化处理。

3.5 氢气,纯度满足气相色谱分析要求,使用前需经过净化处理。

3.6 空气,应无腐蚀性杂质,使用前需经过净化处理。

4 仪器

4.1 气相色谱仪,具备自动进样装置或手动进样装置。

4.2 氢火焰离子化检测器。

4.3 色谱柱,所使用的色谱柱应能使试样中杂质与氯乙烯完全分开。附录 A 给出了适宜的色谱柱及试验条件,也可选择其他同等效果的色谱柱。

4.4 数据处理系统,或等效系统,用于采集及处理气相色谱信号。

4.5 恒温器,可控制在(70~90)℃±1℃。

4.6 气密注射器,1 mL、5 mL 或其他适宜体积。

4.7 微量注射器, 10 μL 、100 μL 、200 μL 或其他适宜体积。

4.8 玻璃样品瓶及密封盖, (25 $\pm$ 0.5)mL, 使用温度 70 $^{\circ}\text{C}$, 耐压 0.05 MPa。带密封垫和金属螺旋密封帽, 密封垫中不能产生对氯乙烯的干扰峰。

4.9 玻璃样品瓶及密封盖, (23.5 $\pm$ 0.5)mL, 使用温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 耐压 0.05 MPa。带密封垫和金属螺旋密封帽, 密封垫中不能产生对氯乙烯的干扰峰。

4.10 天平, 精确至 0.000 1 g。

4.11 天平, 精确至 0.01 g。

4.12 磁力搅拌器。

5 样品的贮存和保管

为得到准确的结果, 样品的制备应尽快完成以使残留单体的损失最少。

对于氯乙烯均聚及共聚树脂样品, 当试验室间需要交换或者贮存时, 需将样品填满玻璃瓶并密封。如超过 24 h, 试验报告中需注明样品的贮存时间。

对于氯乙烯均聚及共聚树脂制品的样品, 需保存在盖紧瓶塞的玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 方法 A

6.1.1 氯乙烯标准气标准样的配制

6.1.1.1 标准气的配制

在样品瓶(4.8)中放几颗玻璃珠, 盖紧密封盖后称量, 精确至 0.000 1 g。用气密注射器(4.6)取 5 mL 氯乙烯气体(3.1)(取气时注射器先用氯乙烯气体洗两次)注入样品瓶中称量, 精确至 0.000 1 g。摇匀后静置 10 min, 立即使用。

该标准气浓度 c_1 可按式(1)计算, 单位为 $\mu\text{g/mL}$:

$$c_1 = \frac{W_2 - W_1}{V_1 + V_2} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

W_1 ——放进玻璃珠的样品瓶的质量的数值, 单位为克(g);

W_2 ——放进玻璃珠的样品瓶注入 5 mL 氯乙烯气体后的质量的数值, 单位为克(g);

V_1 ——样品瓶的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_2 ——加入氯乙烯气体的体积的数值, 单位为毫升(mL)。

6.1.1.2 标准样的配制

在两个系列各三个样品瓶(4.8)中, 用气密注射器(4.6)分别精确注入 3 mL DMAC, 再用微量注射器(4.7)分别精确注入适宜体积(如 5 μL 、10 μL 、30 μL)标准气摇匀待用。每个标准样瓶中氯乙烯的质量 W_{VCM} 按式(2)计算, 单位为 μg :

$$W_{\text{VCM}} = c_1 \times V \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_1 ——标准气浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——加入的标准气的体积的数值, 单位为微升(μL)。

注 1: 如果能预先估计被测试样中 RVCM 含量, 可注入其他体积标准气配制一个 VCM 含量与被测试样中 RVCM 含量接近的标准样, 而不必同时做三个标准样。

注 2: 也可根据被测试样中 RVCM 含量, 配制两组五个以上不同浓度的标准样做出以氯乙烯含量(mg/L 或 mg/kg)为横坐标、以相应的峰面积为纵坐标的标准曲线, 用插入法从标准曲线上确定试样中的 RVCM 含量。

注 3: 也可使用已知浓度氯乙烯标准气(3.2)直接制备标准样。

6.1.2 试样溶液的制备

6.1.2.1 迅速称取(0.3~0.5)g试样,精确至0.1 mg。置于样品瓶(4.8)中,再放入一根 $\phi 2\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 镀锌的铁丝,立即密封。

6.1.2.2 将上述样品瓶放在磁力搅拌器(4.12)上,在缓慢搅拌下,用气密注射器(4.6)精确注入3 mL DMAC,使试样溶解。

6.1.3 试样的平衡

将标准样瓶和试样瓶一起置于恒温器(4.5)中,于 $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温30 min以上,使氯乙烯在气液两相中达到平衡。

6.1.4 测定

注射器应预先恒温到与试样溶液相同的温度。依次从平衡后的标准样和试样瓶中,采用自动进样装置或手动采用气密注射器(4.6)迅速取出1 mL液上气体,注入色谱仪,通过数据处理系统(4.4)记录氯乙烯的峰面积。

当试样中RVCM含量过高或过低时,可根据实际情况适当降低或增加上部气体取样体积,但要确保有一个含量相近的标准样,且标准样与试样要取相同量的气体,在仪器同一灵敏度下分析。

6.1.5 结果表示

试样中残留氯乙烯单体含量 c_{RVCM} (mg/kg)按式(3)计算:

$$c_{\text{RVCM}} = \frac{A_1 \times W_{\text{VCM}}}{A_2 \times W} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_1 ——试样中氯乙烯的峰面积的数值,单位为平方毫米(mm^2);

A_2 ——与试样峰面积相近的标准样的峰面积的数值,单位为平方毫米(mm^2);

W_{VCM} ——与试样峰面积相近的标准样中VCM质量的数值,单位为微克(μg);

W ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

每一试样进行两次测定,以两次测定值的算术平均值为测试结果。

6.2 方法B

6.2.1 氯乙烯标准气和标准样的配制

6.2.1.1 标准气的配制

在样品瓶(4.9)中放入颗玻璃珠,用气密注射器(4.6)取出5 mL氯乙烯气体(3.1)(取气时注射器先用氯乙烯气体洗两次),注入已密封的样品瓶中,其浓度 c_2 (mL/mL)按式(4)计算:

$$c_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_1 ——样品瓶体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——加入的氯乙烯气体的体积的数值,单位为毫升(mL)。

6.2.1.2 标准样的配制

在两个系列各三个样品瓶(4.9)中,用微量注射器(4.7)分别精确注入适宜体积(如35 μL 、70 μL 和200 μL)的标准气,每个标准样中VCM含量 c_{VCM} 按式(5)计算,单位为 $\mu\text{L/L}$:

$$c_{\text{VCM}} = c_2 \times \frac{V}{V_3} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c_2 ——标准气中氯乙烯的浓度(体积分数)的数值,单位为毫升每毫升(mL/mL);

V ——加入的标准气的体积的数值,单位为微升(μL);

V_3 ——所用样品瓶的体积的数值,单位为毫升(mL)。

注1:如果能预先估计被测试样中RVCM含量,可注入其他体积标准气配制一个VCM含量与被测试样中RVCM含量接近的标准样,而不必同时做三个标准样。

注2:也可根据被测试样中RVCM含量,配制两组五个以上不同浓度的标准样做出以氯乙烯含量(mg/L或mg/kg)为横坐标、以相应的峰面积为纵坐标的标准曲线,用插入法从标准曲线上确定试样中的RVCM含量。

注3:也可使用已知浓度氯乙烯标准气(3.2)直接制备标准样。

6.2.2 试样制备

迅速称取约4 g试样,精确至0.01 g,置于样品瓶(4.9)中,并立即密封。

6.2.3 样品的平衡

将标准样瓶和试样瓶一起置于恒温器(4.5)中,于 $(90 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温60 min以上,使氯乙烯在气固两相中达到平衡。

6.2.4 测定

依次从平衡后的标准样瓶和试样瓶中,采用自动进样装置或手动采用气密注射器(4.6)迅速取出1 mL上部气体,注入色谱仪,通过数据处理系统(4.4)记录氯乙烯的峰面积。

当试样中RVCM含量过高或过低时,可根据实际情况适当降低或增加上部气体取样体积,但要确保有一个含量相近的标准样,且标准样与试样要取相同量的气体,在仪器同一灵敏度下分析。

6.2.5 结果表示

6.2.5.1 试样中残留氯乙烯单体(RVCM)含量 c_{RVCM} (mg/kg)按式(6)计算:

$$c_{\text{RVCM}} = \frac{A_1}{(A_2/c_{\text{VCM}})} \left(4.257\,768 \times 10^{-3} + \frac{6.095\,721 \times 10^{-2}}{W} \right) \dots\dots\dots (6)$$

式中:

A_1 ——试样中氯乙烯的峰面积的数值,单位为平方毫米(mm^2);

A_2 ——与试样峰面积相近的标准样的峰面积的数值,单位为平方毫米(mm^2);

c_{VCM} ——与试样峰面积相近的标准样中VCM含量的数值,单位为微升每升($\mu\text{L/L}$);

W ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

每一试样进行两次测定,以两次测定值的算术平均值为测试结果。

6.2.5.2 采用本方法,应用公式(6)时的测试条件如下:

室温, $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$;

平衡温度, $(90 \pm 1)^\circ\text{C}$;

大气压力, $(750 \pm 10)\text{mmHg}$ ($1\text{ mmHg} = 133.322\,4\text{ Pa}$);

样品瓶体积, $(23.5 \pm 0.5)\text{mL}$;

样品含水量, 低于0.5%。

7 试验报告

试验报告至少应包括以下内容:

- a) 采用本标准;
- b) 测试材料的完整标志;
- c) 所用的方法,即方法A或方法B;
- d) 所使用的色谱柱及工作条件;
- e) 单次测定的结果及其算术平均值;
- f) 试验人员及日期。

附 录 A
(资料性附录)
适宜的色谱柱及操作条件

A.1 适宜的色谱柱见下表

编号	柱长/ m	直径/ mm	担体	固定液组成 (质量比)	固定液/担体 (质量比)	柱温/ ℃
I	2~3	3~4	6201 釉化担体 粒径(150~180) μm	β, β' -氧二丙腈: 硅油 III = 2 : 1	1 : 10	50
II	2	3~4	407 有机担体 粒径(150~180) μm	—	—	125

A.2 使用柱 I 时色谱仪操作条件

A.2.1 各部温度

色谱柱, $(50 \pm 0.5)^\circ\text{C}$;

检测室, $(120 \pm 1)^\circ\text{C}$;

汽化室, $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

A.2.2 气体流量

氮气, 30 mL/min;

氢气, 50 mL/min;

空气, $(350 \sim 400)$ mL/min。