ICS 83.080
G 31

中华人民共和国国家标准

GB/T 8661—2008
代替 GB/T 8661—1988

塑料　苯乙烯-丙烯腈共聚物残留丙烯腈单体含量的测定　气相色谱法

Plastics—Styrene/acrylonitrile copolymers—Determination of residual acrylonitrile monomer content—Gas chromatography method

(ISO 4581:1994,MOD)

2008-06-19 发布　　2009-02-01 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

本标准修改采用 ISO 4581:1994《塑料——苯乙烯/丙烯腈共聚物——残留丙烯腈单体含量的测定——气相色谱法》(英文版)。

本标准与 ISO 4581:1994 相比,主要差异如下:

——对仪器"气相色谱仪",增加条注,说明可使用能够达到同样分离效果的毛细管柱(5.1);

——按照国内容量瓶规格,将 20 mL 容量瓶改为 25 mL 容量瓶,并对相应计算公式作了修改(8.1)。

本标准代替 GB/T 8661—1988《用气相色谱法测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂中残留丙烯腈单体含量》,与 GB/T 8661—1988 的主要差异如下:

——适用范围扩大,本标准不仅适用于测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂中残留丙烯腈单体含量,还适用于测定苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)树脂中残留丙烯腈单体含量;

——对仪器"气相色谱仪",增加条注,说明可使用能够达到同样分离效果的毛细管柱;

——按照国内容量瓶规格,将 20 mL 容量瓶改为 25 mL 容量瓶,并对相应计算公式作了修改;

——增加了附录 A"丙烯腈含量低于 3 mg/kg 的测定　顶空气相色谱法(氮磷检测器)"。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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会(SAC/TC 15/SC 1)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份公司兰州石化公司。

本标准主要起草人:杨伟燕、邹丽琼、欧俊军、赵军霞、王小为。

本标准于 1988 年 1 月首次发布,本次为第 1 次修订。

塑料　苯乙烯-丙烯腈共聚物 残留丙烯腈单体含量的测定 气相色谱法

1　范围

本标准规定了用气相色谱法测定苯乙烯-丙烯腈共聚物和共混物中残留丙烯腈单体含量的方法。

本标准适用于苯乙烯/丙烯腈共聚物和共混物中残留丙烯腈单体含量的测定。

2　规范性应用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

ISO 2561　塑料——聚苯乙烯和抗冲聚苯乙烯中残留苯乙烯单体的测定——气相色谱法

3　原理

用二甲基甲酰胺将试样溶解，将少量体积的溶液注入装有火焰离子化检测器的气相色谱仪中以分离和检测挥发成分。溶剂中含有已知量的丙腈或乙腈做为内标物。此方法适用于共聚物中丙烯腈含量不低于 3 mg/kg 的情况，要使测定下限达到 0.3 mg/kg～0.4 mg/kg，可选取附录 A 中的方法。在附录 A 中，将试样溶于 1,2-丙二醇碳酸酯(PC)，将溶液注入装有氮磷检测器的气相色谱仪中，以丙腈作为内标物。

4　试剂

在试验过程中，仅使用认可的分析级试剂。当使用下面的试剂时要十分谨慎，特别是丙烯腈。

4.1　二甲基甲酰胺：纯度为在待测物质的保留时间内不能有杂质峰。

4.2　丙腈：只要能证明所得结果相同，可用乙腈代替丙腈作为内标物。

4.3　丙烯腈：色谱纯。

5　仪器

5.1　气相色谱仪：装有火焰离子化检测器的气相色谱仪。

气相色谱仪的试验条件：

色谱柱：推荐使用长 1 m～2 m，内径为 3 mm～4 mm 的不锈钢或玻璃管，用粒径为 150 μm～270 μm (即 50 目～100 目)的 Porapak Q[1)] 填充。为了防止溶液里不挥发物进入色谱柱，可采取适当的方法，例如：在进样口加一个玻璃衬管或安装一个更换方便的 5 cm 长的预备柱(与色谱柱填充材料相同)。

色谱柱的填充方法没有规定，但要求得到满意的分离效果，色谱柱要在 230 ℃的气流中老化 24 h。只要能证明所得结果相同，色谱柱的尺寸可以不同。

色谱柱(如果用了预备柱，包括预备柱)温度：160 ℃～180 ℃。

1)　Porapak Q 是 Millipore 公司的商品名。提供本资料是为本标准的用户提供方便，按照有关方面协定，可以使用相同性能的替代产品。

进样口温度：200 ℃～230 ℃。

检测器温度：230 ℃。

载气：氮气(或氮气)，符合 ISO 2561 的要求。

调节载气流速使丙腈出峰时间在 5 min～10 min。

调节火焰离子检测器的氢气和空气流速以得到以下结果：

a) 高灵敏度响应；

b) 在所测范围内有线性响应；

c) 气体流速的微小变化对响应或灵敏度影响很小。

进样用的硅胶垫每一面都应有一层聚四氟乙烯以防止二甲基甲酰胺的腐蚀。如果胶垫只有单面保护层，应使用两层，即使这样，还须经常更换胶垫。

注：可使用能够达到同样分离效果的毛细管柱，如 FFAP 等。

5.2 微量注射器：容积 1 μL 到 50 μL。

5.3 分析天平：精度 0.5 mg。

6 试样的制备

样品可以取自粉末状材料、颗粒或模塑的制品。大块材料应该粉碎成足够小的碎片，以便能称量尽可能接近 1.0 g 的试样量，样品粉碎过程中不应使试样受热。

7 操作步骤

7.1 内标溶液的配制

用移液管精确量取 1.0 mL 丙腈(4.2)转移到 100 mL 的容量瓶中，用二甲基甲酰胺(4.1)稀释到 100 mL 标记处，再用移液管精确量取 5.0 mL 该溶液，移入另一个 100 mL 的容量瓶中，并用二甲基甲酰胺稀释到 100 mL 标记处。如果有必要的话，根据聚合物样品中丙烯腈含量高低用二甲基甲酰胺继续稀释该溶液，以得到相同的检测器的灵敏度。在整个稀释过程中，保持液体温度在 20 ℃±1.0 ℃。

7.2 样品溶液的配制

称量约 1 g 聚合物样品(精确到 1 mg)，装入 25 mL 容量瓶中，加入大约 20 mL 二甲基甲酰胺(4.1)，盖好盖，让聚合物溶解，必要时可以摇动。待完全溶解后，用移液管加入 1.0 mL 按 7.1 制备的内标溶液，溶液温度保持在 20 ℃±1.0 ℃，用二甲基甲酰胺稀释到刻度，保存此溶液以备注入气相色谱仪中进行测定。

7.3 校准用丙烯腈溶液的配制

7.3.1 标准溶液的配制

在已经准确称量的含有二甲基甲酰胺(4.1)的 100 mL 容量瓶中，加入 0.1 mL 丙烯腈(精确称量至 1 mg)，然后用二甲基甲酰胺稀释到刻度，温度保持在 20 ℃±1.0 ℃，用移液管精确量取 10 mL 该溶液转移到另一个 100 mL 容量瓶中，并用二甲基甲酰胺稀释到 100 mL 刻度处。如果有必要的话，可精确量取 20 mL 这种溶液装入另一个 100 mL 容量瓶，用二甲基甲酰胺继续稀释到 100 mL 刻度处。在稀释过程中，温度保持在 20 ℃±1.0 ℃。丙烯腈易挥发，故称量丙烯腈时，要装入已称量好的二甲基甲酰胺中，以减少它的蒸汽压。

7.3.2 标准液的制备

将 7.3.1 制备并保持在 20 ℃±1.0 ℃的丙烯腈溶液取适量移入 25 mL 的容量瓶中，精确加入 1.0 mL 内标溶液(7.1)，用二甲基甲酰胺(4.1)稀释到刻度，丙烯腈溶液(7.3.1)的量建议下列体积：0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL，保存此溶液供气相色谱仪进样用。

7.4 样品和校准液的气相色谱测定

根据所用的气相色谱仪的灵敏度，取适当体积按 7.2 制备的样品溶液或按 7.3 制备的校准溶液进

行测定。虽然溶液的进样量对结果的计算影响不大，但样品和相应的校准溶液的进样体积应该相同。记录样品和校准溶液的气相色谱图，组分和内标物要具有相同的灵敏度。

记录至丙烯腈和内标物完全洗脱出来。仪器继续运行，直至溶剂二甲基甲酰胺峰完全洗脱出来，基线恢复正常为止，方可再次进样。

7.5 气相色谱峰峰面积的计算

丙烯腈和丙腈的保留时间必须知道，至少要知道彼此的相对保留时间，此结果取决于色谱柱的长度、柱温和其他参数。同时该时间因色谱柱填充密度和柱的老化时间不同而不同。

丙烯腈和丙腈的峰面积按以下方法测试或计算：

a) 电子积分法；

b) 根据下式估算面积

面积(A)＝峰高×半峰宽(见 ISO 2561)；

c) 几何求积法

建议 b)方法在具有水平基线且色谱峰形状近似于等腰三角形的情况下使用，以减少测量的误差。对于相应的样品和校准溶液的峰所选的峰面积计算方法必须相同。

8 结果的表示

8.1 根据校准图计算结果

如果能得到丙烯腈的几种不同浓度的校准液，可以通过峰面积比率(A'_a/A'_s)对相对应各浓度(mg/mL)作出校准图。

由样品溶液测定的相对比率 A_a/A_s，从校准图中就可以读出样品溶液中的丙烯腈的浓度 c_a，由下列关系式计算聚合物样品中丙烯腈的含量 w_a：

$$w_a = \frac{2.5c_a}{m_p} \times 10^4 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

A'_a——校准液中丙烯腈的峰面积；

A'_s——校准液中内标物(丙腈)的峰面积；

A_a——样品溶液中丙烯腈的峰面积；

A_s——样品溶液中内标物(丙腈)的峰面积；

c_a——样品溶液中丙烯腈的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

m_p——聚合物样品的质量，单位为克(g)；

w_a——聚合物样品中丙烯腈的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)。

在常规测定中，如果确实能得到相同的结果，则可用峰高代替峰面积 A'_a、A'_s、A_a和 A_s 进行计算。

8.2 根据单点校准计算结果

若峰面积和丙烯腈各个浓度之间有线性关系，w_a 可用下式计算：

$$w_a = \frac{m'_a(A_a/A_s)}{m_p(A'_a/A'_s)} \times 10^3 \qquad \cdots\cdots(2)$$

A'_a、A'_s、A_a、A_s、m_p 和 w_a 如 8.1 定义；

m'_a——25 mL 校准液(7.3)中的丙烯腈的质量，单位为毫克(mg)。

8.3 精密度和检测限

校准样品中丙烯腈浓度的重复测量结果分散性应不超过平均值的±20%或 5 mg/kg 绝对值。本方法检出低限可达 3 mg/kg。

9 试验报告

试验报告应包括以下几项：

a) 注明采用本国家标准；
b) 试验聚合物的完整标识；
c) 注明与本标准所用气相色谱装置及操作方法不同的任何差异；
d) 测试和计算的方法；
e) 丙烯腈单体的含量，单位为 mg/kg，并取含到整数；
f) 分散性或误差范围不超过 8.3 的要求。

附 录 A
（资料性附录）
丙烯腈含量低于 3 mg/kg 的测定 顶空气相色谱法（氮磷检测器）

A.1 总则

由于有毒，丙烯腈聚合物中必须尽量降低残留丙烯腈单体的含量，因此，在某些情况下，可能需要测定残留丙烯腈单体含量小于 3 mg/kg 的分析方法。在这种情况下，可以采用本附录所述方法，该方法最低检出限为 0.3 mg/kg～0.4 mg/kg，测试原理本标准第 3 章。

A.2 试剂

试剂的纯度和安全注意事项见本标准第 4 章。

A.2.1 1,2-丙二醇碳酸酯(PC)，沸点 241 ℃～243 ℃。

A.2.2 丙腈。

A.2.3 丙烯腈。

A.2.4 参比聚合物：在 100 ℃真空烘箱中将粉末、颗粒或碎片状聚合物热处理 5 天，使其不含有丙烯腈。

A.3 仪器

A.3.1 气相色谱仪

带有热氮检测器，进样口带加热或带自动气相进样系统。

气相色谱试验条件为：

色谱柱：长 4 m，内径为 2.5 mm 的不锈钢柱，在粒径 180 μm～270 μm(即 50 目～75 目)硅藻土上涂质量分数为 15%聚乙二醇(分子量 1500)填充柱子，也可使用有相同性能的其他填充柱；

柱温：70 ℃；

进样口温度：140 ℃；

检测器温度：140 ℃；

载气：氮气；

载气的流速：1.0 atm 下载气流速 25 mL/min，出峰理想，分析速度快。在此条件下，丙烯腈保留时间大约 340 s，丙腈保留时间大约 420 s；

调节热氮检测器的空气流速(在 1.5 atm 下)、氢气流速(在 2.0 atm)和极化电压，以获得最大灵敏度，并使噪音达到最小。

为了使热离子检测器的信号达到最优，应严格按仪器生产厂说明进行操作，检测器的灵敏度随着通过其中物质的增多而减小，所以选择溶剂时，尽可能选择挥发性低的溶剂，检测头(由一种碱金属盐组成)应定期进行清理(如当聚合物中丙烯腈含量为 0.5 mg/kg 时，信噪比低于 2.5)。

自动进样条件推荐如下：

进样器温度：140 ℃；

恒温箱温度：70 ℃；

恒温周期：16 h；

进样时间[2)]：5 s；

吹扫时间[2)]：30 s；

复位间隔[2)]：30 s；

2) 与使用的仪器型号有关。

A.3.2 样品瓶：带丁基胶垫和铝制盖子，自动进样 25 mL，手动进样 50 mL。

A.3.3 瓶盖密封器

A.3.4 微量注射器：0.1 μL 分度，10 μL。

A.3.5 气体注射器：1 mL(用于手动进样)。

A.3.6 半微量天平：精度 0.01 mg。

A.4 试样制备

本章与标准第 5 章对应，既适用于样品，也适用于参比样(A.2.4)，样品量约为 0.5 g。

A.5 操作步骤

A.5.1 内标溶液的制备

在半微量天平上称取约 50 mg 丙腈(A.2.2)，移入 50 mL 容量瓶，用 PC(A.2.1)稀释至刻度，用移液管精确移取该溶液 10 mL，移入 1 000 mL 容量瓶，用 PC(A.2.1)稀释至刻度。

A.5.2 丙烯腈母液和校正液的制备

称取 1.5 mg 丙烯腈(A.2.3)，移入已装有部分 PC(A.2.1)的 50 mL 容量瓶，用 PC 稀释至刻度备用。

制备校正液时，将以上母液移取一定体积，再用 PC 进行稀释，最终所得校正液 5 μL 中所含丙烯腈量与聚合物样品中所含丙烯腈量接近。

A.5.3 用于校正的参比样品溶液的制备

称取 0.5 g 参比样(A.2.4)(精确至 0.2 mg)，放入 25 mL 或 50 mL 样品瓶中，用移液管取 5 mL PC(A.2.1)或 5 mL 按 A.5.1 制备的内标物溶液加入样品瓶中，上好瓶盖，然后用 10 μL 微量注射器(A.3.4)加入 5 μL 按 A.5.2 制备的校正溶液。

在将丙烯腈校准溶液注入样品瓶的过程中，注射器针头应浸没在 PC 或内标物溶液中，以免从胶垫中将针头拔出时带出丙烯腈校准溶液。

A.5.4 零含量样品溶液的制备

按 A.5.3 过程，用 PC(A.2.1)或内标物溶液(A.5.1)溶解参比样(A.2.4)于 25 mL 或 50 mL 样品瓶中，但不加丙烯腈校准溶液。

A.5.5 样品溶液的制备和丙烯腈含量的测定

称取 0.5 g 聚合物样品(精确至 0.2 mg)，放入 25 mL 或 50 mL 样品瓶中，用移液管加入按 A.5.1 制备的内标物溶液 5 mL 或 PC(A.2.1)5 mL，上好瓶盖。

A.5.6 空白样品溶液的制备

用移液管移取 5mL PC(A.2.1)或按 A.5.1 制备的内标物溶液，放入 25 mL 或 50 mL 样品瓶(A.3.2)，上好瓶盖。

A.5.7 测定

将样品溶液(见 A.5.5)、校准用参比样品溶液(见 A.5.3)、零含量样品溶液(见 A.5.4)和空白溶液(A.5.6)在 70 ℃放置 16 h(自动进样时放在恒温浴，手动进样放在恒温烘箱中)，A.3.1 中给出了自动进样推荐条件。状态调节之后，穿过胶垫从试样瓶中准确抽取 1 mL 气相部分样品，进样到气相色谱仪中。手动进样中，用气体注射器(A.3.5)抽取气相样品，然后进样到气相色谱中。由于热离子检测器的灵敏度随着时间推移而降低，在制定校准曲线或校正值时，每 5～10 个参比样(见 A.5.3)之前和之后记录零含量样品溶液(见 A.5.4)和空白溶液(A.5.6)测定结果。

A.5.8 气相色谱峰的评价

在该方法中，用峰高(以 mm 为单位)代替峰面积。

A.6 结果表示

A.6.1 通过校正曲线计算结果

如果得到了一系列不同含量的校正溶液(见 A.5.3),在双对数坐标上,以丙烯腈峰高 h'_a(以 mm 为单位)对丙烯腈克数 m'_a(以 mg 为单位)做曲线,在校正曲线上读取峰高为 h_a(mm)时对应的聚合物样品溶液(A.5.5)中所含丙烯腈的质量 m_a(mg),用同样的方法读取 h''_a(mm)时空白溶剂(见 A.5.6)中的丙烯腈的质量 m''_a,用式(A.1)计算聚合物样品中丙烯腈的含量 w_a,以 mg/kg 为单位:

$$w_a = \frac{m_a - m''_a}{m_p} \qquad \cdots\cdots(A.1)$$

由于这一计算过程中不需要内标,所以通常只适用于样品中丙烯腈含量与丙烯腈峰高不呈线性的情况。

式中:

m_a——A.5.5 制备的聚合物样品溶液中用于试验的部分溶液中所测得的丙烯腈量,单位为毫克(mg);

m''_a——A.5.6 制备的空白溶液中用于试验的部分溶液中所测得的丙烯腈量,单位为毫克(mg);

m_p——A.5.5 所称取的聚合物用于试验的部分质量,单位为克(g);

w_a——聚合物中丙烯腈含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

A.6.2 通过单点校准计算结果

A.6.2.1 无内标物

如果丙烯腈峰高和含量之间呈线性关系,则 w_a 按下式(A.2)计算:

$$w_a = \frac{m'_a}{h'_a - h'''_a \dfrac{m'_o}{m'''_o}} \times \frac{h_a - h''_a}{m_p} \qquad \cdots\cdots(A.2)$$

式中各符号代表意义除 A.6.1 描述之外,还有:

h'_a——A.5.3 制备的校准溶液中丙烯腈的峰高,单位为毫米(mm);

h_a——A.5.5 制备的样品溶液中丙烯腈的峰高,单位为毫米(mm);

h''_a——A.5.6 制备的空白溶液中丙烯腈的峰高,单位为毫米(mm);

h'''_a——A.5.4 制备的零含量样品溶液中经脱气处理后剩余丙烯腈的峰高,单位为毫米(mm);

m'_a——A.5.3 制备的用于校准的参比样品溶液中加入不同量的丙烯腈后,用于试验的部分样品中丙烯腈的含量,包括单独测定的零含量样品溶液,单位为毫克(mg);

m'_o——A.5.3 制备的校准用参比样品溶液中所溶解的零含量参比样品的质量,单位为毫克(mg);

m'''_o——A.5.4 制备的零含量样品溶液中所溶解的零含量参比样品的质量,单位为毫克(mg)。

A.6.2.2 采用内标物

如果峰面积和丙烯腈相对含量之间呈线性关系,且所有样品溶液均以 A.5.1 的内标物溶液代替 PC 做溶剂,则用式(A.3)进行计算:

$$w_a = \frac{h'_s \times m'_a}{h'_a - h'''_a \times \dfrac{m'_o}{m'''_o}} \times \frac{m_s}{m'_s} \times \frac{h_a - h''_a}{h_s \times m_p} \qquad \cdots\cdots(A.3)$$

式中各符号代表含义除 A.6.1 和 A.6.2.1 规定外,还表示:

h'_s——A.5.3 用内标溶液制备的校准溶液中内标物(丙腈)的峰高,单位为毫米(mm);

h_s——A.5.5 用内标溶液制备的样品溶液中内标物(丙腈)的峰高,单位为毫米(mm);

m_s——用 A.5.5 制备的聚合物样品溶液中内标物(丙腈)的质量,单位为毫克(mg);

m'_s——用 A.5.3 制备的参比样品溶液中内标物(丙腈)的质量,单位为毫克(mg);

如果假定 $h''_a=0$,$h'''_a=0$ 且 $m_s=m'_s$,则式(A.3)简化为式(A.2)。