

中华人民共和国国家标准

气相色谱分析法测定不饱和 聚酯树脂增强塑料中的残留 苯乙烯单体含量

GB/T 14520—93

Determination of residual styrene monomer content
in reinforced plastics based on unsaturated polyester
resins by gas chromatography

本标准参照采用国际标准 ISO 4901—1985《不饱和聚酯树脂增强塑料——残留苯乙烯单体含量测定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定聚合状态不饱和聚酯树脂(简称聚合态的 up 树脂)增强塑料中残留苯乙烯单体含量的方法。

残留苯乙烯单体含量是评价聚合态 up 树脂固化度的一项重要指标。

本标准不适用于抗化学性的 up 树脂。

注意:如果有有效量的其他挥发性芳烃单体存在,其测定方法可参阅 GB 4614。

2 引用标准

GB 4614 用气相色谱法测定聚苯乙烯中残留的苯乙烯单体。

3 原理

用二氯甲烷从聚合态的 up 树脂中萃取苯乙烯,然后用气相色谱测定。

4 试剂

4.1 二氯甲烷。

4.2 甲醇(GB 683)。

4.3 正丁苯。

4.4 苯乙烯:使用前新鲜蒸馏并在温度 0℃ 下贮藏。当与等量体积的甲醇混合时,苯乙烯应呈清液。

4.5 聚乙二醇:相对分子质量 20 000(carbowax 20 M 是满意的)。

4.6 硅藻土,颗粒大小 210~250 μm (chromosorb W 是满意的)。

4.7 氮、氢和空气作为气相色谱仪的载气和燃气。

5 仪器

普通实验室仪器及

5.1 切割装置:由一个水冷金刚石叶片组成的装置。切割聚合态 up 树脂成 1~2 mm 宽度的窄条。也可

国家技术监督局 1993-06-19 批准

1994-04-01 实施

用剪刀切割或对块状样品用压机压碎后剪切。

5.2 带有液体样品进样器,火焰离子化检测器和记录仪的气相色谱仪。

5.3 微量注射器:容积 1~10 μL 。

5.4 分析天平:感量 1 mg。

6 试样的制备

6.1 切割

任何形状但可切割成 1~2 mm 宽条的聚合态 up 树脂片均可使用。切割聚合片为宽度 1~2 mm 窄条,干燥后切割成约 10 mm 长度的片。在切割和干燥过程中,避免任何过热现象,以免影响苯乙烯单体含量。亦可用剪刀切割或对块状样品用压机压碎后剪切。

6.2 萃取剂的制备

称取 600 ± 1 mg 的正丁苯(4.3)置于 25 mL 的烧瓶中,定量转移到 1 000 mL 容量瓶中,用二氯甲烷(4.1)稀释至刻度。在稀释过程中,液体保持在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

6.3 苯乙烯的萃取

根据预估的苯乙烯单体含量,称取 1~2 g 样品(6.1)精确至 1 mg,置于 50 mL 锥形瓶中。加入 15 ± 0.1 mL 的萃取剂(6.2)浸没试料,放置 15~20 h,偶尔振摇,保持锥形瓶的密闭。然后用水泵迅速抽滤,收集滤液为试样。

6.4 过滤的残留物的煅烧

如果苯乙烯单体含量是按含有玻璃纤维和无机填料的聚合态 up 树脂的树脂含量计算,应按附录 A 测定煅烧过滤后的残留物(煅烧后的总质量设为 m_1)。

7 操作步骤

应分析三份试样

7.1 用于气相色谱法的校准混合液的制备

称取 600 mg 正丁苯,精确至 1 mg,和适当的苯乙烯,定量地转移到 1 000 mL 容量瓶中。用二氯甲烷(4.1)和甲醇(4.2)体积比为 2:1 的混合液稀释至刻度。推荐的苯乙烯量如下:100、200、500、800 和 1 000 mg。在稀释过程中,液体保持在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

7.2 气相色谱操作条件

柱:长 3 m,内径 3 mm 的金属(玻璃)管,内装填涂有 15%聚乙二醇(4.5)的硅藻土(4.6)固定相。

注意:涂布和填充方式不是特定的,但必须选择保证柱有满意的分离效率。柱在 150°C 气流下老化 24 h。只有证明能得到相同结果时才允许改变填充材料和柱的内径。

柱温: 80°C 恒温;

进样器温度: 150°C ;

检测器温度: 150°C ;

载气:氮气;

载气流速:50 mL/min。

火焰离子化检测器,调节氢气和空气流速以得到:

a. 高灵敏的响应;

b. 线性响应超过测量的浓度范围;

c. 流速的细微变化对响应和灵敏度的影响可忽略。

记录仪速度:推荐 0.5 cm/min。

7.3 试样和校准混合液的气相色谱图

根据气相色谱仪的灵敏度,注入适量体积试样(6.3)或校准混合液(7.1)。注射的体积对结果的计

算不是关键,但是试样和校准混合液注射的体积应一致。气相色谱仪必须工作到正丁苯完全流出为止。

7.4 气相色谱图的评价

苯乙烯和正丁苯的保留时间应是已知的,至少已知彼此的关系。准确值依赖于柱的密度、柱的老化和其他气相色谱参数。

注意:在 7.2 规定的条件下,苯乙烯的近似保留时间是 10.7 min,正丁苯(标准)是 12.6 min。苯乙烯对正丁苯的近似相对保留时间是 0.85。

苯乙烯和正丁苯的峰面积按下列方法之一测量:

- a. 电子积分仪;
- b. 按式(1)计算面积 A :

$$A = h \cdot W_{1/2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: h ——峰高;

$W_{1/2}$ ——峰半高宽度。

c. 求积仪。对于常规测定,只需测量试样和标准二个色谱图中的峰高就足够了。选择计算试液和校准混合液的相应峰面积值的方法也是相同的。

8 结果的表示

8.1 从校正图表计算结果

8.1.1 校正图表的绘制

通过测定峰面积的比例 A'_s/A' , 绘制校正图表。 A'_s 为校准混合液中苯乙烯的峰面积, A' 为校准混合液中内标物正丁苯的峰面积。对照各自的浓度,以 mg/mL 表示。

8.1.2 苯乙烯百分含量的测定

由试液测定相应的比值 A_s/A_s 。 A_s 为试液中苯乙烯峰面积, A_s 为试液中内标物正丁苯的峰面积。

试液中苯乙烯浓度 ρ_s 以 mg/mL 表示,可以从校正图表中得到。试样中苯乙烯的质量百分含量 w_s , 从 ρ_s 按式(2)计算:

$$w_s = 1.5 \rho_s / m_p \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: w_s ——试样中苯乙烯质量的百分含量;

m_p ——试料质量, g。

8.2 用单点校正法计算结果

按式(3)计算:

$$w_s = 1.5 \left(\frac{m'_s \cdot A_s \cdot A'_s}{m_p \cdot A'_s \cdot A_s} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: w_s ——与式(2)中含义相同;

m'_s ——1 000 mL 校准溶液(7.1)中苯乙烯的质量;

A_s ——试液中苯乙烯峰面积;

A'_s ——校准混合液中内标物正丁苯的峰面积;

m_p ——试料质量, g;

A'_s ——校准混合液中苯乙烯峰面积;

A_s ——试液中内标物正丁苯峰面积。

提供峰面积和相应苯乙烯浓度之间所存的一个线性的相互关系。

注意:如果内标物作为聚合态 up 树脂中一组分存在(可从试液的空白运行中看出,即不加入内标物),可通过加入内标物叠加法来测定单体含量。

8.3 苯乙烯单体含量的计算

为了计算样品中树脂所含苯乙烯单体的含量,可用试料质量 m_p 与煅烧后的质量 m_i 之差代替式(2)、式(3)中的 m_p 。

8.4 测量的精密度和灵敏度

以同一试样重复测定苯乙烯,其结果的分散性不大于 w_s 算术平均值的 ± 0.01 单位。

本方法最低检测量为 10 ppm。

9 试验报告

试验报告包括下列几项:

- a. 注明按照本国家标准;
- b. 试样完整的标识;
- c. 贮存期间的时间及温度,如需要时写明;
- d. 聚合态 up 树脂中残留苯乙烯含量的各测定值和算术平均值。用总质量计算或试料中树脂含量计算是等同的。

附录 A

玻璃布增强塑料灼烧损失的测定

(补充件)

A1 仪器

A1.1 容器:以适当材料制造,具有合适的尺寸(可用陶瓷或白金坩埚或陶瓷皿)。

A1.2 高温炉:能保持在 450~650℃之间的任一温度,准确度为±2.0℃。

A1.3 干燥器:装有合适的干燥剂(如硅胶、氯化钙、五氧化二磷)。

A1.4 天平:感量 0.1 mg。

A2 取样和试样

- a. 至少取 4 个试样;
- b. 每个试样的质量至少为 2 g;
- c. 每个试样的厚度不大于 5 mm;
- d. 试样必须边缘光滑,无疏松地粘着的树脂和增强填料的颗粒。

A3 操作步骤

A3.1 容器的准备

在开始每组试验前,把空容器放在高温炉里加热(按 A1.2 的规定),以验证容器质量恒定到 1 mg。

A3.2 试样的称量和灼烧

对每个试样进行下列操作:

称量按 A2.1 准备好的容器(A1.1),加入试料,然后和容器一起称重。在火焰上加热装有试料的容器至试料着火。保持这温度以使试料以中等速率燃烧,直到燃烧停止,只留下灰分和炭为止。

在高温炉(A1.2)中,在 625±2℃或在选择的温度下,加热容器和残渣直到炭全部灰化。

在干燥器(A1.3)中,把容器和残渣冷却到室温并称量。

重复上述规定的程序,直到连续两次称量的质量差小于 1 mg。

A4 结果的表示

每个试样按式(A1)计算灼烧损失,以初始质量的百分率表示:

$$w = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: w ——灼烧损失百分率;

m_1 ——容器质量, g;

m_2 ——初始时容器和试料的总质量, g;

m_3 ——灼烧后容器和残渣的总质量, g。

计算所得 w 值的算术平均值。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部科技司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会化学方法分会归口。

本标准由上海市合成树脂研究所负责起草。

本标准主要起草人杨修堃。

