



中华人民共和国国家标准

GB/T 4615—2013
代替 GB/T 4615—2008

聚氯乙烯 残留氯乙烯单体的测定 气相色谱法

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

(ISO 6401:2008,Plastics—Poly(vinyl chloride)—Determination of residual
vinyl chloride monomer—Gas-chromatographic method,MOD)

2013-11-12 发布

2014-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则编写。

本标准代替 GB/T 4615—2008《聚氯乙烯树脂 残留氯乙烯单体含量的测定 气相色谱法》，与 GB/T 4615—2008 相比，主要技术变化如下：

- 修改了标准的中文名称；
- 调整了标准的适用范围(2008 年版的第 1 章,本版第 1 章)；
- 增加了“规范性引用文件”一章；
- 增加了“术语和定义”一章；
- 增加了“警示语”；
- 调整了标准的结构并删除了方法 B；
- 修改了“称样量及溶剂体积”、“操作步骤”和“氯乙烯标准溶液制备”等技术内容(本版的第 8 章)；
- 增加了“精密度”一章；
- 修改了附录 A(本版的附录 A)；
- 修改了附录 B(本版的附录 B)；
- 增加了附录 C；
- 增加了附录 D。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 6401:2008《塑料 聚氯乙烯 残留氯乙烯单体的测定 气相色谱法》。

本标准与 ISO 6401:2008 相比在结构上有较多的调整,附录 C 中列出本标准与 ISO 6401:2008 相比章条编号变化对照一览表。

本标准与 ISO 6401:2008 相比存在技术性差异,附录 D 中给出了相应技术性差异及原因的一览表。

为了便于使用,本标准还做了下列编辑性修改：

- 以“ $\mu\text{g/g}$ ”代替“ mg/kg ”作为试样中残留氯乙烯单体含量的单位；
- 增加了附录 C,给出了本标准与 ISO 6401:2008 相比章条编号变化对照一览表；
- 增加了附录 D,给出了本标准与 ISO 6401:2008 的技术性差异及原因的一览表。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

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:新疆中泰化学股份有限公司、锦西化工研究院有限公司。

本标准主要起草人:谭琛、梁斌、石阳秋、王小红。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 4615—1984、GB/T 4615—2008。

聚氯乙烯 残留氯乙烯单体的测定 气相色谱法

警告：使用本标准的人员应具有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了以液上顶空气相色谱法测定聚氯乙烯中残留氯乙烯单体含量的方法。

本标准适用于聚氯乙烯树脂及其复合物中氯乙烯单体含量的测定，检出范围为 $0.1 \mu\text{g/g} \sim 3.0 \mu\text{g/g}$ 。

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 2035 塑料术语及其定义(GB/T 2035—2008, ISO 472:1999, IDT)

3 术语和定义

GB/T 2035 中界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

将聚氯乙烯试样溶解/溶胀于 N,N'-二甲基乙酰胺溶剂中，采用顶空气相色谱法测定试样中氯乙烯含量。

5 仪器

一般实验室仪器及下述仪器：

- 5.1 气相色谱仪(GC)。
- 5.2 氢火焰离子化检测器(FID)。
- 5.3 气相色谱柱，所用的色谱柱应能使试样中的杂质与氯乙烯完全分开， 0.01 mg/L 的氯乙烯溶液所获得的信号至少应是基线噪声的 3 倍。适宜的色谱柱样例参见附录 A 中的表 A.1，也可选择其他同等效果的色谱柱。
- 5.4 数据处理系统，用于采集数据及处理气相色谱信号。
- 5.5 恒温器，可控制在 $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。
- 5.6 玻璃瓶，容积 30 mL，具硅橡胶隔垫及金属螺旋密封帽。
- 5.7 玻璃管形瓶，常用的容积为 $(22.5 \pm 0.5) \text{ mL}$ ，具硅橡胶隔垫及金属螺旋密封帽。
- 5.8 玻璃吸管，容积 25 mL 和 10 mL。
- 5.9 微量注射器，容积 $500 \mu\text{L}$ 和 $100 \mu\text{L}$ 或其他适宜的体积。
- 5.10 玻璃气密注射器，容积 10 mL，或其他适宜的体积。

5.11 天平,精确至 0.1 mg。

5.12 天平,精确至 0.01 g。

6 试剂和材料

所用试剂均为分析纯试剂。

6.1 氯乙烯,纯度大于 99.5%。氯乙烯气体钢瓶应具注射器接头。

警告——氯乙烯是一种有害物质,常温下是气体。制备其溶液时宜在通风橱中进行。

6.2 N,N' -二甲基乙酰胺,密度 $\rho=0.937\text{ g/mL}$,测试条件下不应含有与氯乙烯的色谱保留时间相同的任何杂质。

警告—— N,N' -二甲基乙酰胺是有害物质。

6.3 检测器气体和载气,应使用高纯气体以满足气相色谱分析的需要。

7 试样制取及贮存

所取试样应具有代表性。氯乙烯具有挥发性,贮存的树脂样品中可能存在浓度梯度。可在取样前将样品冷却,但应避免湿气冷凝。制备试样时应尽可能地快速进行以使残留单体的损失最小。样品于实验室内交换或贮存时,应完全充满于玻璃瓶或管形瓶中并密封。

8 步骤

8.1 氯乙烯标准溶液的配制

8.1.1 氯乙烯标准溶液,氯乙烯浓度约 1 600 mg/L。

用玻璃吸管(5.8)向 30 mL 玻璃瓶(5.6)中加入 25 mL N,N' -二甲基乙酰胺(6.2),以硅橡胶隔垫密封并压帽,称重,精确至 0.1 mg。用经预冲洗的气密注射器(5.10)经隔垫向 N,N' -二甲基乙酰胺中注射适量的氯乙烯气体(6.1),注射时应保持注射器针头末端在液面以下,定义此溶液为溶液 A。

以另一只 30 mL 玻璃瓶重复上述过程,所得溶液定义为溶液 B。

将溶液 A 和溶液 B 置于室温下 2 h,使氯乙烯被完全吸收。再次称重玻璃瓶,精确至 0.1 mg,计算加入的氯乙烯单体的质量。依据钢瓶压力,每个标准溶液中氯乙烯的质量约为 40 mg。通过计算得到溶液 A 和溶液 B 中氯乙烯的浓度,以 mg/L 表示。可将上述溶液保存于冰箱中。

8.1.2 氯乙烯标准溶液,氯乙烯的浓度约 32 mg/L。

以玻璃吸管向 30 mL 玻璃瓶中加入 25 mL N,N' -二甲基乙酰胺,以硅橡胶隔垫密封并压帽。以适宜的注射器(5.9)移取 500 μL 的溶液 A 经隔垫注入瓶中,所得的标准溶液定义为溶液 C。

以溶液 B 重复上述过程,所得的标准溶液定义为溶液 D。

计算溶液 C 和溶液 D 中氯乙烯的浓度,以 mg/L 表示。

8.1.3 氯乙烯标准溶液,氯乙烯浓度约为 0 mg/L~0.3 mg/L。

取 7 只玻璃管形瓶(5.7),用玻璃吸管向其中各加入 10 mL N,N' -二甲基乙酰胺,以 100 μL 的注射器分别移取 0 μL , 20 μL , 40 μL , 50 μL , 60 μL , 80 μL 和 100 μL 的溶液 C 至各管形瓶中,以硅橡胶隔垫密封并压帽。

另取两只玻璃管形瓶(5.7)加入 10 mL N,N' -二甲基乙酰胺,向其中各加入 20 μL 的溶液 D,所得氯乙烯标准溶液的浓度约为 0.06 mg/L,以隔垫密封并压帽。此两标准溶液定义为比对溶液。

8.1.4 校准工作曲线的制备

绘制上述七个氯乙烯标准溶液(8.1.3)中氯乙烯含量与对应的峰面积间的曲线图,氯乙烯含量以

mg/L表示。以两对比溶液验证标准曲线的准确性。典型的氯乙烯单体标准溶液的响应谱图参见附录 B 中的图 B.1。

注：标准曲线应定期进行校验。

8.2 试样溶液的制备

称取 1 g 样品(复合材料切割成细小碎片),精确至 0.01 g,置于玻璃管形瓶(5.7)中,加入 10 mL N,N' -二甲基乙酰胺,使试样溶解/溶胀,以硅橡胶隔垫密封并压帽。

8.3 测定

将装有氯乙烯标准溶液(8.1.3)和试样溶液(8.2)的管形瓶置于恒温器中,于 70 °C 下恒温 30 min 以上。采用自动进样装置或手动采用气密注射器(5.10)迅速取出 1 mL 液上气体,进样分析。

9 结果表示

试样中残留氯乙烯的含量按式(1)计算:

$$c_{RVCM} = \frac{c \times 10}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_{RVCM} ——试样中残留氯乙烯含量的数值,单位为毫克每千克($\mu\text{g/g}$);

c ——由校准曲线计算的测试溶液中氯乙烯含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

m ——试样质量的数值,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。

10 精密度

由于未获得足够的实验室数据,本标准未规定方法的精密度。若获得足够的符合要求的数据,将在下版标准中增加精密度的说明。

11 试验报告

试验报告至少应包含下列内容:

- a) 采用本标准;
- b) 试样的完整性标识;
- c) 单次测定值及其算术平均值;
- d) 与本标准的差异;
- e) 试验人员和日期等。

附录 A
(资料性附录)

用于氯乙烯单体测定的适宜的色谱柱

A.1 适宜的色谱柱(见表 A.1)

表 A.1 适宜的色谱柱

| 柱 | 长度 m | 直径 mm | 柱的类型 | 柱温 ℃ |
|---|---------|----------|---------------------------------|---------|
| 1 | 2~3 | 3~4 | 填充柱(β, β' -氧二丙腈-硫油Ⅲ) | 50 |
| 2 | 30.00 | 0.53 | 多孔层空心柱(二乙烯基苯多孔均聚物) | 150 |

A.2 使用柱 1 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;

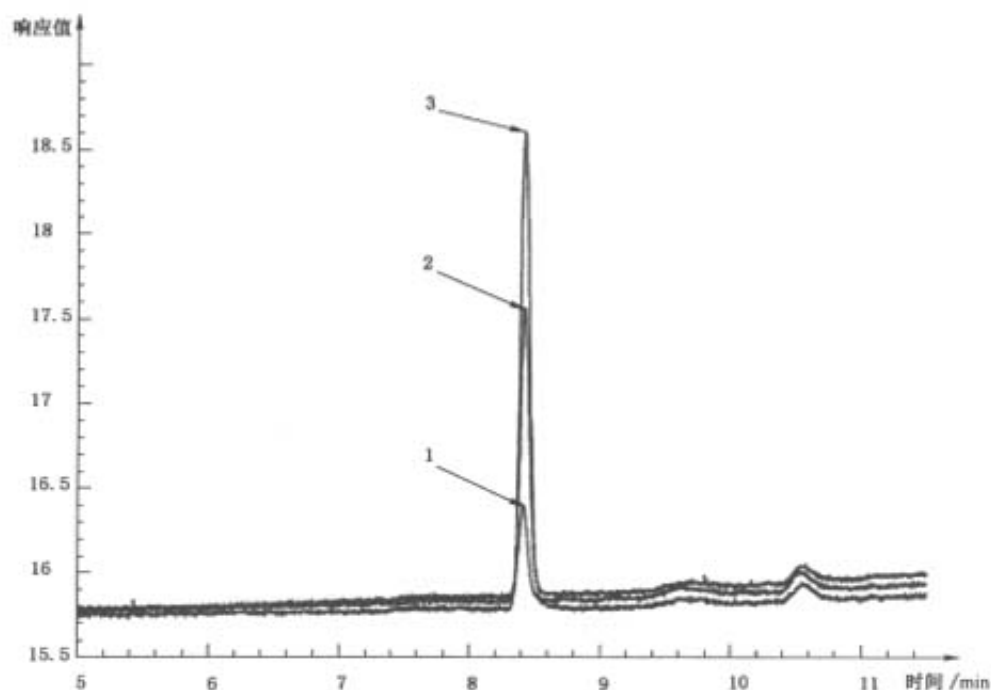
氢气, 50 mL/min;

空气, 350 mL/min~400 mL/min。

附录 B
(资料性附录)

典型的氯乙烯单体校准溶液的响应谱图

B.1 典型的氯乙烯单体校准溶液的响应谱图(如图 B.1)



说明:

1—0.06 mg/L 的氯乙烯;

2—0.19 mg/L 的氯乙烯;

3—0.31 mg/L 的氯乙烯.

使用附录 A 中柱 2 时色谱仪操作条件:

a) 传输管温度:150 ℃;

b) 柱箱升温程序:80 ℃恒温 2 min,80 ℃~170 ℃,速率 5 ℃/min,170 ℃~230 ℃,速率 20 ℃/min. 上述条件下,氯乙烯于 8.4 min 时流出. 建议顶空进样器的操作参数为:

1) 进样器温度:150 ℃;

2) 加压时间:1.0 min;

3) 针刺时间:0.1 min;

4) 进样时间:0.5 min.

图 B.1 使用附录 A 的柱 2 于 *N,N'*-二甲基乙酰胺中氯乙烯标准溶液的典型响应谱图

附录 C
(资料性附录)

本标准与 ISO 6401:2008 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 6401:2008 相比,章条编号发生了变化,具体对照情况如表 C.1。

表 C.1 本标准与 ISO 6401:2008 的章条编号对照情况

| 本标准章条编号 | 对应 ISO 标准的章条编号 |
|---------|----------------|
| 5 | 6 |
| 5.12 | — |
| 6 | 7 |
| 7 | 5 |
| 8.1.1 | 7.4 |
| 8.1.2 | 7.5 |
| 8.1.3 | 7.6 |
| 8.1.4 | 8.4 |
| 8.2 | 8.1 |
| 附录 C | — |
| 附录 D | — |

注：表中的章条以外的本标准其他章条编号与 ISO 6401:2008 的其他章条号相同且内容相对应。

附录 D
(资料性附录)

本标准与 ISO 6401:2008 的技术性差异及其原因

表 D.1 给出了本标准与 ISO 6401:2008 的技术性差异及其原因的一览表。

表 D.1 本标准与 ISO 6401:2008 的技术性差异及其原因

| 本标准的章条编号 | 技术性差异 | 原因 |
|----------|--|--|
| 封面 | 修改了标准的中英文名称 | ISO 6401:2008 的名称结构为四段式,不符合 GB/T 1.1—2009 对标准名称的要求 |
| 2 | 引用了一项等同于国际标准的我国国家标准 | 适合我国国情,符合 GB/T 1.1—2009 对规范性文件引用文件的要求 |
| 5.1 | 增加了具有手动进样装置的气相色谱仪 | 适合我国国情 |
| 5.12 | 增加了一项精度为 0.01 g 的天平要求 | 完全能够满足检测的准确性且方便使用 |
| 8 | 删除了 ISO 6401:2008 中 8.2 和 8.3 中的顶空进样操作参数 | 标准中不需要 |
| 8.3 | 将气液平衡时间调整为 30 min 以上 | 经充分试验证明试样恒温 30 min 以上就可以达到充分的气液平衡,结果准确,提高检测效率 |
| 附录 A | 修改了 ISO 6401:2008 中附录 A 的内容 | 提供了一种适宜的气相色谱柱及相应的色谱条件,适合我国国情 |
| 附录 B | 将 ISO 6401:2008 中 8.2 和 8.3 中顶空进样参数调整到附录 B 中 | 依据标准需要 |