

前 言

本标准第 5 章中 5.2 及 5.3 表 1 中的乙醛含量要求为强制性的,其余为推荐性的。

本标准代替 GB/T 17931—1999《瓶级聚酯切片》。

本标准与 GB/T 17931—1999 相比主要变化如下:

- 增加了杂质和异色粒子的定义,增加了异色粒子的技术要求和测定方法;
- 粘度的测定采用苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(3:2)溶剂,取消了苯酚/邻二氯苯法;
- 本标准中,将粘度的试验方法作为附录 A,取消了原标准中的附录 A、附录 B 和附录 C;
- 乙醛含量的测定采用顶空气相色谱法,取消了裂解法。乙醛含量的试验方法作为附录 B;
- 技术要求中灰分和密度的测定采用通用试验方法;
- 熔点的测定采用 DSC 法,取消了偏光显微镜法;
- 技术要求中将原标准的结晶度改为密度,并规定密度的测定采用密度梯度柱法,增加了附录 C “密度梯度柱的配制 回歇法”。

本标准的附录 A、附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

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(CSBTS/TC15/SC1)归口。

本标准起草单位:中国石化仪征化纤股份有限公司。

本标准主要起草人:杨天翠、朱后军、曾永辉、刘承美、王美祖。

本标准于 1999 年首次发布。

瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂

1 范围

本标准规定了瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂的产品分类、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存等。

本标准适用于以精对苯二甲酸、乙二醇为主要原料,采用直接酯化连续缩聚或间歇缩聚生产的均聚PET树脂和以精对苯二甲酸、乙二醇及间苯二甲酸为主要原料,采用直接酯化连续缩聚或间歇缩聚生产的共聚PET树脂。

2 规范性引用文件

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。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601—2002 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 1033—1986 塑料密度和相对密度试验方法

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6679—1986 固体化工产品采样通则

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 9345—1988 塑料灰分通用测定方法(idt ISO 3451/1:1981)

GB 13114 食品容器及包装材料用聚对苯二甲酸乙二醇酯成型树脂卫生标准

GB/T 14190—1993 纤维级聚酯切片分析方法

ISO 1628-1:1998 塑料 毛细管粘度计法测定稀溶液中聚合物粘度—第1部分:通则¹⁾

ISO 11357-1:1999(E) 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:一般原则¹⁾

ISO 11357-3:1999(E) 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定¹⁾

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

色度 b 值

CIE 标准中物质由兰色至黄色的程度。

3.2

色度 L 值

CIE 标准中物质的明亮程度。

3.3

杂质

除 PET 树脂以外的其他物质。

3.4

粉末

1) 采用该标准的国家标准正在制定中。

指通过网孔尺寸为 800 μm (20 目)试验筛的碎屑。

3.5

异色粒子

指有肉眼可见黄色粒子或其他颜色粒子。

4 产品分类

瓶用 PET 树脂按不同生产工艺分为共聚、均聚两类,根据不同用途可分为食品包装用和非食品包装用。

5 要求

5.1 瓶用 PET 树脂为大小均匀的乳白色颗粒,无机械杂质及带有可见黑斑的粒子。

5.2 食品包装用 PET 树脂的卫生要求应符合 GB 13114 的规定。

5.3 瓶用 PET 树脂的技术要求见表 1。

表 1 瓶用 PET 树脂的技术要求

项 目	单 位	食品包装用				非食品包装用		
		共 聚		均 聚				
		优等品	合格品	优等品	合格品	合格品		
1	特性粘度	dL/g	$M_1 \pm 0.015$	$M_1 \pm 0.020$	$M_1 \pm 0.015$	$M_1 \pm 0.020$	$M_1 \pm 0.020$	
2	乙醛含量	$\mu\text{g/g}$	≤ 1.0				—	
3	色度	b 值	≤ 2.0				≤ 3.0	
4		L 值	≥ 80					
5	二甘醇含量(质量分数)	%	$M_2 \pm 0.2$	$M_2 \pm 0.3$	$M_2 \pm 0.2$	$M_2 \pm 0.3$	$M_2 \pm 0.3$	
6	端羧基含量	mmol/kg	≤ 35					
7	熔点(DSC 法)	$^{\circ}\text{C}$	$M_3 \pm 2$					
8	颗粒	粉末	≤ 100					
9	外观	异色粒子	粒/500 g	无	≤ 1	无	≤ 1	≤ 1
10	水分(质量分数)	%	≤ 0.4					
11	密度	g/cm^3	$M_4 \pm 0.01$					
12	灰分(质量分数)	%	≤ 0.08					

注 1: 本表项目中,乙醛含量要求为强制性的,其余为推荐性的。
注 2: M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 均为每牌号产品该项指标的标称值。

6 试验方法

6.1 试样制备

取瓶用 PET 树脂颗粒充分混合作为实验室样品。

将约 50 g 的样品置于液氮中冷却约 10 min。取出样品后立即用粉碎机粉碎,粉碎时间不超过 30 s。然后用一套孔径为 0.5 mm(30 目)和 0.6 mm(25 目)的筛网进行筛分,取直径在(0.5~0.6) mm 之间的筛余物作为测定特性粘度、乙醛含量、端羧基含量和熔点的试样。

6.2 特性粘度

特性粘度的测定见附录 A。

6.3 乙醛含量

乙醛含量的测定见附录 B。

6.4 色度

色度的测定按 GB/T 14190—1993 中 3.5 A 法的规定进行,但样品不需要进行干燥处理。

色差计测试条件: D65 光源, 45/0 照射, 10° 视场, 以亨特特色色系统表示。

试验结果按 GB/T 8170—1987 规定进行修约, L 值修约到个位数, b 值修约到一位小数。

6.5 二甘醇含量

二甘醇含量的测定按 GB/T 14190—1993 中 3.12 规定进行。试验结果按 GB/T 8170—1987 规定修约到一位小数。

6.6 端羧基含量

6.6.1 试样

称取按 6.1 制备的试样 (1.0 ± 0.1) g, 精确至 0.000 1 g。

6.6.2 测定

按 GB/T 14190—1993 中 3.4 规定进行, 但 3.4.3.2 中的回流时间改为 1 h。

试验结果按 GB/T 8170—1987 规定修约到个位数。

6.7 熔点(DSC 法)

称取按 6.1 制备的试样 (5.0 ± 0.1) mg, 放入铝试样皿中。熔点测定按 ISO 11357-3:1999 规定进行。试验条件为: 氮气流量为 50 mL/min, DSC 仪加热/冷却速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

试样需要消除热历史, 取第 2 次加热扫描 DSC 曲线上的峰值温度 T_m 为熔点。试验结果按 GB/T 8170—1987 规定修约到个位数。

DSC 法测定 PET 树脂的熔点, 需用钢和锡两种标准样品校正仪器。钢标样校正 130°C 至 175°C , 锡标样校正 210°C 至 255°C 的温度及热焓。

6.8 颗粒外观

6.8.1 粉末

粉末的测定按 GB/T 14190—1993 中 3.8 规定进行。试验结果按 GB/T 8170—1987 规定修约到个位数。

6.8.2 异色粒子

称取 500 g 试样, 精确至 1 g。将试样放入白色搪瓷盘中, 检出异色粒子并记录其数目。

6.9 水分

水分的测定按 GB/T 14190—1993 中 3.7 规定进行。试验结果按 GB/T 8170—1987 规定修约到一位小数。

6.10 密度

以实验室样品颗粒作为试样。密度的测定按 GB/T 1033—1986 规定, 采用密度梯度柱法(D 法)。密度梯度液采用正庚烷/四氯化碳体系。连续法配制密度梯度柱按 GB/T 1033—1986 中 4.4.3.2 进行, 间歇法配制密度梯度柱见附录 C。

6.11 灰分

灰分的测定按 GB/T 9345—1988 中方法 A 规定进行测定, 马福炉温度为 $(850 \pm 50)^\circ\text{C}$ 。试验结果按 GB/T 8170—1987 规定修约到两位小数。

7 检验规则

7.1 检验分类和检验项目

瓶用 PET 树脂产品的检验分为出厂检验和型式检验两类。

5.2 及 5.3 表 1 中所有项目为型式检验项目, 其中, 特性粘度、乙醛含量、色度、端羧基含量、颗粒外

观及水分为出厂检验项目。

当有下列情况之一时,应进行型式检验:

- a) 正式生产过程中,原材料或工艺有较大改变,可能影响产品性能时;
- b) 产品装置检修,恢复生产时;
- c) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时;
- d) 上级质量监督机构提出进行型式检验要求时。

7.2 组批

瓶用 PET 树脂在同一生产线上,以相同原料、辅料及工艺条件所生产的相同规格产品组批。生产厂可按一定生产周期或储存料仓的产品为一批。

7.3 抽样

7.3.1 生产厂做出厂检验时,样品可在料仓、包装线上或包装单元(袋)中抽取。在料仓或包装线上抽样时,抽样方案需经验证。

7.3.2 监督抽检和仲裁检验抽样时,件装产品的抽样方法按 GB/T 6679—1986 中 2.3.1.1 的规定进行,散装产品的抽样方法按 GB/T 6679—1986 中 2.3.1.2 的规定进行。

7.3.3 按 GB/T 6678—1986 中 6.6.1 规定确定取样件(包)数。

7.4 判定规则与复验规则

出厂产品应由生产厂的质量检验部门按照本标准规定的试验方法进行检验,依据检验结果和技术要求对产品作出质量等级的判定,并提供质量证明。

检验结果若某项指标不符合本标准的要求时,应从两倍量的包装单元中重新取样复验,以复验结果作为最终判定的依据。

7.5 验收检验

使用单位可按照本标准对收到的产品进行验收。如有异议,应在产品到达使用单位的 3 个月内向生产厂提出,当产品使用三分之一以上时,不得提出异议。当供需双方对异议不能达成一致时,可申请仲裁。

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 标志

瓶用 PET 树脂外包装袋上应有明显的标志。标志内容包括:商标、厂名、厂址、产品名称、品种、规格、等级、净含量、批号等。

8.2 包装

瓶用 PET 树脂的包装可分为袋装和槽车装二种形式。袋装产品的包装袋为内衬是聚乙烯薄膜的聚丙烯编织袋。

8.3 运输

瓶用 PET 树脂为非危险品,对运输无特殊要求,但在运输和装卸过程中应有一定的防护措施,严禁使用铁钩等锐利工具,切勿抛掷,严格防止产品受潮、污染、破损。

8.4 贮存

瓶用 PET 树脂应置于阴凉、干燥、通风的仓库内贮存,并有防尘措施。

附 录 A
(规范性附录)

稀溶液中 PET 树脂粘度的测定 毛细管粘度计法

A.1 范围

本方法规定了在特定溶剂中用毛细管粘度计法测定稀溶液中 PET 均聚物和共聚物粘度的试验方法。本方法适用于 PET 均聚物和共聚物粘度的测定。

A.2 原理

在 $(25 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 的温度下,测定溶剂和浓度为 0.005 g/mL 的 PET 树脂溶液的流出时间。根据流出时间和已知的溶液浓度计算试样的特性粘度。

A.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂。

A.3.1 苯酚

A.3.2 1,1,2,2-四氯乙烷

A.4 仪器

A.4.1 恒温水浴:能控制在 $(25 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 范围。

A.4.2 乌氏粘度计;ISO 1628-1:1998 中的 1B 型毛细管粘度计($\phi=0.88\text{ mm}$);也可使用其他类型的乌氏粘度计,只要其测定结果与上述规定的乌氏粘度计是等效的。

注:ISO 1628-1:1998 中的 1B 型毛细管粘度计($\phi=0.88\text{ mm}$)可以使溶剂的流出时间在 80 s 至 200 s 之间。

A.4.3 加热装置:能控制温度在 $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的油浴或其他能加热到 $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的设备。

A.4.4 磁力搅拌器或其他能连续搅拌的设备。

A.4.5 标称孔径为 $(63 \sim 90)\ \mu\text{m}$ 不锈钢过滤网或微孔直径为 $(40 \sim 100)\ \mu\text{m}$ 烧结玻璃过滤器。

A.4.6 分析天平;最小分度值为 0.1 mg 。

A.4.7 秒表;最小分度值为 0.01 s 。也可采用自动粘度计自动计时。

A.4.8 移液管; 25 mL 。也可采用自动加液装置加液。

A.4.9 锥形瓶; 50 mL 、 100 mL ,带磨口玻璃塞。

A.4.10 密度计;密度范围 $(1.200 \sim 1.300)\text{ g/cm}^3$ 。

A.5 溶剂和试样溶液的制备

A.5.1 溶剂的配制

A.5.1.1 将装有苯酚(A.3.1)的试剂瓶放入 60°C 左右的热水浴中使苯酚融化。

A.5.1.2 擦干苯酚试剂瓶外的水,然后将苯酚和 1,1,2,2-四氯乙烷(A.3.2)按 $60:40$ 的质量比称量(精确至 1%)后装入另一试剂瓶中,振荡至充分混匀。

A.5.1.3 将配制好的溶剂通过不锈钢滤网(A.4.5)或烧结玻璃过滤器(A.4.6)过滤到带塞棕色玻璃瓶中,放置 24 h 备用。

A.5.1.4 在 $(25 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中(A.4.1)用密度计(A.4.10)测定配制好的溶剂的密度。溶剂的密度应控制在 $(1.235 \pm 0.003)\text{ g/cm}^3$ 范围内。

对使用中的溶剂,每天至少要按 A.6.3 测定一次平均流出时间。如果溶剂的流出时间超出最初制

备的初始值的1%，则应废弃并制备新的溶剂。

A.5.2 试样溶液的制备

A.5.2.1 称取(0.125 0±0.001 0) g按6.1制备的试样放入50 mL或100 mL锥形瓶(A.4.9)中。

A.5.2.2 用移液管(A.4.8)或自动加液装置量取25 mL苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷溶剂(A.5.1)加入到锥形瓶中。

A.5.2.3 将装有试样的锥形瓶放在(110±10)℃的加热装置(A.4.3)上进行加热并连续搅拌(A.4.4),使试样完全溶解。溶解时间控制在30 min内,若超过此时间,则需要重新称样溶解。试样完全溶解后冷却至室温。

A.6 步骤

A.6.1 试验准备

A.6.1.1 将试样溶液经不锈钢滤网或烧结玻璃漏斗过滤后加入乌氏粘度计(A.4.2)中,溶液的液面应在储液标线之间。

A.6.1.2 将粘度计垂直置于(25±0.02)℃的恒温水浴(A.4.1)中。粘度计的上刻度线要低于恒温水浴液面至少30 mm。粘度计应在恒温水浴中静置20 min左右,以使之达到(25±0.02)℃的温度。

A.6.2 测定试样溶液的流出时间

在不用排空和重新装入新的溶液的情况下,重复测量3次溶液的流出时间,3次测量值中最大值与最小值之差不超过0.2 s。取3次流出时间的算术平均值作为试样溶液的流出时间 t 。

A.6.3 测定溶剂的流出时间

取约17 mL溶剂,使用测量溶液时所使用的粘度计和方法重复测量5次溶剂的流出时间,5次测量值中最大值与最小值之差不超过0.1 s。取5次测定值的算术平均值作为溶剂的流出时间 t_0 。

对使用中的溶剂,每天至少要测量一次平均流出时间。若连续两次测量的平均流出时间之差大于0.2 s,应清洗粘度计。

注:粘度计的清洗:粘度计在使用前或测量值不平时,应用浓硫酸-重铬酸钾(1:1体积比)洗液浸泡12 h以上,除去浓硫酸-重铬酸钾,清水洗净后,用去离子水(或蒸馏水)涮洗至少5次,然后用丙酮清洗1次,在低于100℃的条件下烘干。清洗已使用过的粘度计时,可先将试液排出用三氯甲烷溶剂涮洗,然后干燥。

A.7 结果计算

PET树脂溶液的粘数用 I 表示,按公式(A.1)计算,单位为毫升/克(mL/g)。

$$I = \frac{t - t_0}{t_0 c} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

t_0 ——溶剂的流出时间,单位为秒(s);

t ——溶液的流出时间,单位为秒(s);

c ——溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL)。

取两次平行测定的算数平均值作为试验结果,并按GB/T 8170—1987规定修约到四位有效数字。

注:ISO 7792-1:1997中规定,粘数是PET树脂命名的特征性能之一。

PET树脂溶液的特性粘度用 $[\eta]$ 表示,按公式(A.2)计算,单位为分升/克(dL/g)。

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_r - 1) + 3 \ln \eta_r}{c} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

c ——溶液的浓度,单位为克每分升(g/dL);

η_r ——相对粘度, $\eta_r = t/t_0$ 。

取两次平行测定的算数平均值作为试验结果,并按GB/T 8170—1987规定修约到小数点后三位。

附录 B
(规范性附录)

瓶用 PET 树脂中乙醛含量的测定 顶空气相色谱法

B.1 范围

本方法规定了用顶空气相色谱法测定瓶用 PET 树脂中乙醛含量的方法。

本方法适用于 PET 树脂中乙醛含量的测定。

B.2 原理

将试样置于顶空瓶中,在 150℃下恒温 60 min,用顶空气相色谱法测定样品中释放出的乙醛含量。

B.3 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

- B.3.1 乙醛:色谱纯或浓度为 1 mg/mL 的乙醛水溶液,放置在冰箱中。
- B.3.2 氮气:纯度不低于 99.99%。使用前应用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。
- B.3.3 氢气:纯度不低于 99.8%。使用前应用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。
- B.3.4 空气:应无腐蚀性杂质。使用前需进行脱水、脱油处理。
- B.3.5 亚硫酸氢钠溶液:将 12 g 亚硫酸氢钠溶于 1 000 mL 含 50 mL 乙醇的蒸馏水中。
- B.3.6 碘溶液(1/2 I₂=0.1 mol/L):将 12.7 g 碘溶于 1 000 mL 含 40 g 碘化钾的蒸馏水中。
- B.3.7 硫代硫酸钠标准滴定溶液:c(Na₂S₂O₃)=0.1 mol/L,按 GB/T 601—2002 的规定配制及标定。
- B.3.8 淀粉指示剂:质量分数为 0.2%。
- B.3.9 冰。

B.4 仪器

- B.4.1 气相色谱仪:配备氢火焰离子化检测器、填充柱进样口。进样口应有可调换、可清洗的衬管。衬管中应填有适量石英棉或不锈钢丝网,以阻止聚合物或固体颗粒玷污系统。
- B.4.2 色谱工作站或积分仪。
- B.4.3 顶空进样器。
- B.4.4 色谱柱:玻璃填充柱或不锈钢填充柱,长 2.2 m,内径 6.35 mm,固定相为 Porapak-Q,粒径(180~250) μm (60 目~80 目)、(150~180) μm (80 目~100 目)或 GDX-102,粒径(150~180) μm (80 目~100 目)。也可使用具有同等分离效果的其他色谱柱。
- B.4.5 冰箱。
- B.4.6 顶空瓶:20 mL,带铝质盖及聚四氟乙烯膜硅橡胶垫。
- B.4.7 封盖器、启盖器。
- B.4.8 标准筛:网孔尺寸为 0.5 mm(30 目)和 0.6 mm(25 目)。
- B.4.9 样品粉碎机。
- B.4.10 液氮生物容器。
- B.4.11 分析天平:精度 0.1 mg(万分之一)。
- B.4.12 分析天平:精度 0.01 mg(十万分之一)。

- B. 4. 13 棕色容量瓶:容量 250 mL。
- B. 4. 14 碘量瓶:容量 250 mL。
- B. 4. 15 单刻线移液管:5 mL、25 mL。
- B. 4. 16 吸量管:0.5 mL。
- B. 4. 17 酸式滴定管:25 mL。
- B. 4. 18 微量注射器:1 μ L。

B. 5 乙醛标准溶液的配制、浓度标定及贮存

如果购买未开封的经过国家权威部门准确标定浓度的含水乙醛标准溶液,则可直接按 B. 6. 2 绘制标准工作曲线。

B. 5. 1 乙醛标准溶液的配制

B. 5. 1. 1 制备无氧蒸馏水:在容量瓶(B. 4. 13)中加入蒸馏水并向水中吹入氮气(B. 3. 2),起泡约 20 min,以除去溶解在水中的氧。

B. 5. 1. 2 在 250 mL 容量瓶中加入一定量的无氧蒸馏水并塞上瓶塞,用万分之一天平(B. 4. 11)称量容量瓶及瓶塞的质量,精确到 0.1 mg。然后,立即加入约 250 mg 的色谱纯乙醛(或约含 250 mg 纯乙醛的水溶液)(B. 3. 1),塞紧瓶塞,充分混合后再次称量。

B. 5. 1. 3 加入无氧蒸馏水至刻度,充分混合并用 N₂ 吹扫瓶嘴部分。

B. 5. 2 乙醛标准溶液浓度的标定

乙醛标准溶液配置后应尽快按以下步骤标定其浓度。作三份该溶液的平行测定。

B. 5. 2. 1 向碘量瓶(B. 4. 14)中加入 5.0 mL 亚硫酸氢钠溶液(B. 3. 5),再加入按 B. 5. 1 配置的乙醛标准溶液 5.0 mL。碘量瓶的瓶口用蒸馏水水封。

B. 5. 2. 2 不断摇动碘量瓶,使乙醛与亚硫酸氢钠在室温下反应 30 min。

B. 5. 2. 3 打开碘量瓶,在摇动的同时准确加入 25.0 mL 碘溶液(B. 3. 6),然后立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(B. 3. 7)滴定至溶液呈浅黄色时,加入 0.5 mL 淀粉指示剂(B. 3. 8),继续滴定至蓝色刚好消失为终点。此操作过程碘量瓶始终放置在冰水中。

B. 5. 2. 4 在相同条件下,以蒸馏水代替乙醛作空白试验。

B. 5. 2. 5 计算乙醛标准溶液的浓度

乙醛标准溶液的质量浓度(ρ)按公式(B. 1)计算,单位为毫克/毫升(mg/mL)。

$$\rho = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 22.03}{V} \dots\dots\dots (B. 1)$$

式中:

V₁——滴定乙醛溶液时消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₀——空白试验时消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V——加入乙醛标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

22.03——与 1 L 硫代硫酸钠标准滴定溶液(c(Na₂S₂O₃)=1.000 mol/L)相当的以克表示的乙醛的质量。

取三次试验结果的算术平均值作为测定结果。

B. 5. 3 乙醛标准溶液的贮存

乙醛标准溶液取完后应立即向含有氧聚合物衬隔膜密封垫的容器内转移,让溶液溢出以消除空气,保证容器内无空隙,然后封上,贴上标识,放入冰箱备用。

注:乙醛标准溶液浓度的整个标定操作应在同一天内完成。如严格按上述步骤进行,未开封的含水乙醛标准溶液可安全保存数月。

B.6 分析步骤

B.6.1 顶空气相色谱仪的准备

B.6.1.1 将色谱柱的一端与进样口连接,另一端不接检测器,以免柱内的流失物污染检测器。将载气(氮气)的流速调至表 B.1 规定的条件。在柱箱温度为 200℃ 下,将填充柱老化 24 h 以上。

表 B.1 气相色谱操作条件

项 目	条 件	
温度控制 /℃	进样器	200
	检测器	200
	色谱柱	150
载气(氮气)流速/(mL/min)		30~35

B.6.1.2 将色谱柱的出口与检测器连接,按表 B.1 的条件使仪器达到充分平衡,并在色谱图上呈现稳定的基线。

顶空气相色谱仪的操作条件,在标准曲线制作与试样测试时除顶空进样器炉温 and 热平衡时间不同外,其余条件应完全一致。

B.6.2 标准工作曲线的绘制

标准工作曲线的绘制每三个月进行一次。

B.6.2.1 预先将微量注射器(B.4.18)放在冰箱中冷藏。

B.6.2.2 用十万分之一天平(B.4.12)分别称量 5 个顶空瓶(记为瓶 a~瓶 e)及瓶盖的质量,精确到 0.01 mg。

B.6.2.3 用冷藏过的注射器分别准确吸取按 B.5 制备的未开封的乙醛标准溶液 0.2 μL、0.4 μL、0.6 μL、0.8 μL、1.0 μL 注入顶空瓶 a~瓶 e 中。用封盖器(B.4.7)迅速将盖子压紧在顶空瓶上(整个操作过程最好在冰箱冷藏室中进行,且手不能接触顶空瓶的瓶底和瓶身)。再次称量每一个顶空瓶的质量。分别计算瓶 a~瓶 e 中乙醛标准溶液的质量。

B.6.2.4 将装有乙醛标准溶液的顶空瓶 a 放在顶空进样器(B.4.3)的炉腔中,在 150℃ 下加热 15 min,然后将一定量的热平衡蒸汽导入气相色谱仪进行测定。用积分仪(B.4.2)或其他方法确定其乙醛的峰面积 A_a 。

按同样的方法确定装有乙醛标准溶液的顶空瓶 b~顶空瓶 e 中乙醛的峰面积 A_b 、 A_c 、 A_d 和 A_e 。

B.6.2.5 根据标准溶液的浓度分别计算顶空瓶 a~瓶 e 中乙醛的质量,单位为微克(μg)。

以乙醛质量为横坐标,相应的气相色谱峰面积 A 为纵坐标绘制曲线作为标准工作曲线。

B.6.3 试样测试

做两份试样的平行试验。

B.6.3.1 称取按 B.6.1 制备的试样约 0.5 g,精确至 0.1 mg,记为 w 。

B.6.3.2 用氮气吹扫顶空瓶,然后迅速将称好的试样放入顶空瓶中,用封盖器迅速将盖子压紧在顶空瓶上。

B.6.3.3 将盛有试样的顶空瓶放在顶空进样器的炉腔内,加热到 150℃ 并恒温 60 min,然后将试样中释放出的一定量乙醛热平衡蒸汽导入气相色谱仪进行测定。

注:在整个操作过程中要尽量避免空气进入顶空瓶内。

根据气相色谱图中试样的乙醛峰面积,在标准工作曲线上求出相应的乙醛量 w_1 。

B. 6. 4 结果计算

试样的乙醛含量按公式(B. 2)计算,单位为微克/克($\mu\text{g/g}$)。

$$\text{乙醛含量} = \frac{w_1}{w} \dots\dots\dots (\text{B. 2})$$

式中:

w_1 ——根据样品峰面积及标准曲线求出的乙醛量,单位微克(μg);

w ——试样质量,单位为克(g)。

取两次平行测定的算术平均值作为试验结果,并按 GB/T 8170—1987 规定修约到一位小数。

附 录 C
(规范性附录)

密度梯度柱的配制 间歇法

C.1 试剂和材料

- C.1.1 正庚烷:分析纯。
C.1.2 四氯化碳:分析纯。

C.2 仪器

- C.2.1 恒温控制浴:见 GB/T 1033—1986 中 4.4.1.1。
C.2.2 密度计:见 GB/T 1033—1986 中 4.4.1.2。
C.2.3 密度梯度管:见 GB/T 1033—1986 中 4.4.1.4。
C.2.4 标准玻璃浮标:见 GB/T 1033—1986 中 4.4.1.6。
C.2.5 磁力搅拌器
C.2.6 三角瓶;容量 250 mL
C.2.7 毛细管漏斗;内径 0.5 mm 左右,长度大于密度梯度管的高度。
C.2.8 量筒;容量 100 mL、200 mL

C.3 测定 PET 树脂密度用密度梯度柱的配制

密度梯度柱的配制必须保证密度梯度柱的灵敏度对每厘米柱高不低于 0.001 g/cm^3 ,例如,对于一根梯度管最理想的密度范围为 $(0.001 \sim 0.1) \text{ g/cm}^3$,不得使用管子上、下部,并且不应取校正部分外的读数。

C.3.1 按表 C.1 规定,分别配制 10 个组分的溶液。每个溶液配制时,用量筒(C.2.8)分别量取四氯化碳和正庚烷,加入到三角瓶(C.2.6)中,用磁力搅拌器(C.2.5)充分搅匀。

注:密度梯度柱的密度范围应根据产品的密度值决定,每一组分的体积按密度梯度管的总体积进行分配。

表 C.1 密度梯度液各组分的配比

加入组分顺序	大约密度/(g/cm^3)	四氯化碳体积/mL	正庚烷体积/mL
第一组分	1.330	140.7	59.3
第二组分	1.340	142.9	57.1
第三组分	1.350	145.1	54.9
第四组分	1.360	147.3	52.7
第五组分	1.370	148.5	51.5
第六组分	1.380	151.7	48.3
第七组分	1.390	153.9	46.1
第八组分	1.400	156.1	43.9
第九组分	1.410	158.3	41.7
第十组分	1.420	160.5	39.5

C.3.2 将三角瓶中的溶液转移到量筒中,用密度计(C.2.2)测量溶液的密度。若密度实测值与表 C.1 中给出值相差较大,则需根据购买的四氯化碳和正庚烷的密度重新计算所需四氯化碳和正庚烷的体积。

C.3.3 将毛细管漏斗(C.2.7)插入到密度梯度管底部,按组分顺序将按 C.3.2 配好的溶液沿着毛细管漏斗慢慢地往密度梯度管内加入。

C.3.4 待全部组分加完后,缓缓将毛细管漏斗取出。

按 GB/T 1033—1986 中 4.4.3.2.4~4.4.3.2.5 标定密度梯度柱。

参 考 文 献

- [1] ISO 7792-1:1997 塑料 热塑性聚酯(TP)模塑和挤出材料 第1部分:命名系统和分类基础
-