ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57915— 2017 (ИСО 13741-2:1998)

Пластмассы

ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ И ЛАТЕКСЫ КАУЧУКОВЫЕ

Определение содержания остаточных мономеров и других органических соединений методом газовой хроматографии на капиллярных колонках

Часть 2

Анализ паровой фазы

(ISO 13741-2:1998, Plastics/rubber — Polymer dispersions and rubber latices (natural and synthetic) — Determination of residual monomers and other organic components by capillary-column gas chromatography — Part 2: Headspace method, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 4 стандарта

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 8 ноября 2017 г. № 1679-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 13741-2:1998 «Пластмассы/резины. Дисперсии полимеров и латексы каучуковые (натуральные и синтетические). Определение содержания остаточных мономеров и других органических соединений методом газовой хроматографии на капиллярных колонках. Часть 2. Анализ паровой фазы» (ISO 13741-2:1998 «Plastics/rubber — Polymer dispersions and rubber latices (natural and synthetic) — Determination of residual monomers and other organic components by capillary-column gas chromatography— Part 2: Headspace method», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей), включенных в текст стандарта для учета особенностей российской национальной стандартизации и выделенных курсивом.

При этом в него не включен раздел 10 примененного международного стандарта, который нецелесообразно применять в российской национальной стандартизации в связи с его неинформативностью. Указанный раздел 10, не включенный в основную часть настоящего стандарта, приведен в дополнительном приложении ДА.

Дополнительная нормативная ссылка, включенная в текст стандарта для учета особенностей национальной стандартизации, выделена курсивом.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта ИСО 13741-2:1998 приведено в дополнительном приложении ДБ.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сведение о соответствии ссылочного национального стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДВ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
4 Реагенты 2
5 Оборудование 2
6 Подготовка к проведению испытания 2
7 Проведение испытания 4
8 Обработка результатов 4
9 Протокол испытания 7
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта 8
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 9
Приложение ДВ (справочное) Сведения о соответствии ссылочного национального стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте 10

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Пластмассы

ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ И ЛАТЕКСЫ КАУЧУКОВЫЕ

Определение содержания остаточных мономеров и других органических соединений методом газовой хроматографии на капиллярных колонках

Часть 2

Анализ паровой фазы

Plastics. Polymer dispersions and rubber latices. Determination of residual monomers and other organic components by capillary-column gas chromatography. Part 2. Headspace method

Дата введения — 2018—06—01

В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания остаточных мономеров и других летучих органических соединений (как насыщенной, так и ненасыщенной природы) в водных дисперсиях полимеров и каучуковых латексах, а также в аналогичных объектах. Испытания образцов проводят методом газовой хроматографии на капиллярных колонках, причем их пробы отбирают из парового пространства виал.

1.2 К остаточным мономерам и летучим органическим соединениям (далее — ЛОС), содержание которых может быть определено этим методом, относятся акриловые и метакриловые эфиры, бутадиен, стирол и винилацетат, а также различные побочные продукты, например, этилбензол.

1.3 Из-за сложности профилей полученных хроматограмм определение содержания ЛОС требует наличия чистых реагентов для проведения калибровки и расчета поправочных коэффициентов. Для идентификации неизвестных пиков рекомендуется использовать дополнительные методы, например, масс-спектрометрию или вторую капиллярную колонку для газовой хроматографии с отличающейся полярностью.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 52501 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на кото-

Издание официальное

рый дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Подходящую навеску образца растворяют в смеси воды и смешивающегося с водой растворителя, содержащего внутренний стандарт и ингибитор полимеризации. Смесь помещают в специальную парофазную виалу и герметично ее закрывают. Виалу термостатируют до достижения теплового равновесия и затем вводят заданный объем паровой фазы в газовый хроматограф, снабженный капиллярной колонкой и опцией линейного программирования температуры для ее нагрева, а также пламенно-ионизационным детектором (далее — ПИД). Ввод пробы осуществляют с помощью коммерчески доступных автосамплеров.

4 Реагенты

Если иное не указано, используют только реагенты аналитической чистоты (более 99 %). Рекомендуется использовать воду 1-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501, *при ее отсутствии — воду в соответствии с ГОСТ 6709*.

4.1 Газ-носитель, азот или гелий с чистотой не менее 99,995 %.

4.2 Диоксан, в качестве внутреннего стандарта.

Кроме диоксана, в качестве внутреннего стандарта можно использовать любое другое органическое соединение, не присутствующее в образце, например, метилизобутилкетон. Время удерживания внутреннего стандарта должно находиться в области выхода определяемых соединений, а его пик не должен с ними перекрываться.

4.3 Мономеры и другие определяемые ЛОС, для сравнения.

4.4 Диметилацетамид или N,N-диметилформамид.

4.5 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (в качестве ингибитора полимеризации).

5 Оборудование

Используют следующее оборудование:

- газовый хроматограф, снабженный блоком ввода пробы (инжектором) с опцией ввода пробы образца с делением потока, ПИД, опциями линейного программирования температуры для нагрева колонки, отбора проб образцов из парового пространства виал и проведения серийных определений;
- кварцевая капиллярная колонка (колонка) с длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с нанесенной внутри тонкой пленкой диметилполисилоксана толщиной 1 мкм;
- интегратор;
- виалы для автосамплера для парофазной газовой хроматографии объемом приблизительно 20 $см^3$,
- прокладки, покрытые слоем алюминия или тефлона, и алюминиевые колпачки для запечатывания виал;
- устройство для обжима колпачков;
- аналитические весы с точностью взвешивания 0,1 мг;
- магнитная мешалка или роликовый смеситель.

6 Подготовка к проведению испытания

6.1 Подготовка оборудования

Проводят кондиционирование колонки, один ее конец присоединяя к выходу из инжектора с внутренней стороны прибора, а второй конец оставляя свободным. Это позволяет избежать загрязнения ПИД во время кондиционирования слаболетучими соединениями. Скорость потока газа-носителя устанавливают в соответствии с руководством пользователя, продолжительность пропускания через колонку при 220 °С — не менее 1 ч.

После завершения кондиционирования свободный конец колонки присоединяют к ПИД и устанавливают условия, обеспечивающие необходимое разделение ЛОС (рекомендуемые условия приведены в 6.2). Прибор выдерживают до достижения стабильной базовой линии, характеризующей состояние равновесия.

Проверяют доведение температуры ПИД до заданной с точностью ± 1 °С и отсутствие циклического включения термостата, приводящего к неровной базовой линии.

6.2 Рекомендуемые условия проведения испытания

- ПИД:
  - 1) скорость потока воздуха ..... в соответствии с рекомендациями производителя,
  - 2) скорость потока водорода ..... в соответствии с рекомендациями производителя,
  - 3) скорость потока поддувочного газа..... в соответствии с рекомендациями производителя;
- колонка:
  - 1) длина..... 30 м,
  - 2) внутренний диаметр..... 0,25 мм,
  - 3) толщина нанесенной пленки ..... 1 мкм (диметилполисилоксан);
- газ-носитель..... азот или гелий:
  - 1) давление на входе в колонку ..... от 0,7 до 1,7 МПа,
  - 2) скорость потока для разбавления пробы образца ..... 25 $см^3$/мин;
- температурные режимы:
  - 1) ПИД ..... 300 °С,
  - 2) начальная температура колонки..... 50 °С,
  - 3) время выдержки ..... 5 мин,
  - 5) скорость нагревания ..... 5 °С/мин,
  - 6) конечная температура колонки ..... 260 °С,
  - 7) конечное время выдержки..... 10 мин;
- время/объем ввода пробы образца..... 6 с при автоматическом вводе пробы (контроль давления), 1 $см^3$ при вводе пробы с помощью петли.

Примечание — При наличии в документации производителя оборудования других рекомендуемых условий, или возникновении проблем с разделением ЛОС в указанных условиях может потребоваться их изменение. Например, может оказаться более предпочтительным использование колонки с внутренним диаметром менее 0,25 мм: в этом случае рекомендуется уменьшить скорость потока газа-носителя до 1 $см^3$/мин.

6.3 Проведение калибровки

6.3.1 Для получения достоверных результатов перед каждым испытанием проводят калибровку оборудования по показателям чувствительности и временам удерживания ЛОС.

Для этого для каждого определяемого ЛОС, предположительно присутствующего в дисперсии или латексе, определяют поправочный коэффициент и время удерживания путем испытания паровой фазы над раствором, содержащим внутренний стандарт и индивидуальные ЛОС, или их смеси, растворенные в растворителе (например, диметилацетамиде). Процедуру калибровки и испытания образцов проводят в соответствии с 6.2.

6.3.2 Смешивают 1 $см^3$ воды и 2 $см^3$ раствора внутреннего стандарта (содержащего приблизительно 0,5 мг внутреннего стандарта в расчете на 1 $см^3$ диметилацетамида) и небольшой объем (не более 50 $мм^3$) смеси определяемых ЛОС, массовые доли которых пропорциональны их предполагаемым массовым долям в образце.

Желательно проводить процедуру калибровки с использованием растворов определяемых ЛОС с различными концентрациями (рекомендуется приготовление от 3 до 4 растворов с различными концентрациями).

6.3.3 Измеряют площади пиков определяемых ЛОС и для каждого определяемого соединения вычисляют поправочный коэффициент R_f по формуле

$$R_f = \frac{A_s \cdot m_{v0}}{A_v \cdot m_{s0}}, \quad (1)$$

где A_s — площадь пика внутреннего стандарта (пропионитрила), мВ · с;
m_{v0} — масса определяемого ЛОС в калибровочной смеси, мг;
A_v — площадь пика определяемого ЛОС, мВ · с;
m_{s0} — масса внутреннего стандарта в калибровочной смеси, мг.

6.3.4 Для каждого определяемого ЛОС вычисляют среднее значение поправочного коэффициента.

6.3.5 При необходимости процедуру калибровку повторяют.

6.3.6 Типовые значения поправочных коэффициентов ПИД составляют:

- этилбензол ..... приблизительно 0,1;
- стирол ..... приблизительно 0,2;
- 4-фенилциклогексен ..... приблизительно 1.

Примечание — Значения R_f значительно зависят от используемой колонки.

7 Проведение испытания

7.1 Взвешивают приблизительно 500 мг образца с точностью 0,2 мг и помещают его в специальную виалу для испытания паровой фазы согласно разделу 5. В виалу добавляют 1 см^3 воды и 2 см^3 раствора внутреннего стандарта (содержащего приблизительно 0,5 мг диоксана в расчете на 1 см^3 диметилацетамида), закрывают ее крышкой с прокладкой и обжимают для герметизации.

Примечание — В зависимости от природы полимера и определяемых соединений можно также использовать и другие высококипящие растворители, смешивающиеся с водой.

7.2 Гомогенизируют раствор образца путем перемешивания на магнитной мешалке в течение от 30 мин до 4 ч в зависимости от состава, или путем вращения виал на роликовой мешалке в течение 24 ч.

7.3 Раствор образца нагревают до 90 °С в течение 1 ч до установления равновесия и определяют состав паровой фазы при условиях по 6.2.

7.4 Измеряют площади пиков внутреннего стандарта A_s и определяемых ЛОС A_v.

8 Обработка результатов

Для каждого определяемого ЛОС, присутствующего в дисперсии полимера/латексе, вычисляют массовую долю w_v, млн$^{-1}$, по формуле

$$w_v = \frac{A_v \cdot R_f \cdot m_s}{A_s \cdot m_d}, \quad (2)$$

где m_s — масса внутреннего стандарта в растворе образца, приготовленном согласно 7.1, мг;
m_d — масса образца в растворе образца, приготовленном согласно 7.1, кг.

Примечание — В особых случаях для расчета может быть более удобным использование метода стандартных добавок или метода многократной парофазной экстракции.

Типовые хроматограммы приведены на рисунках 1—3. При получении результатов по содержанию соединений ниже предела обнаружения (10 млн$^{-1}$) их оформляют как «ниже 10 млн$^{-1}$».

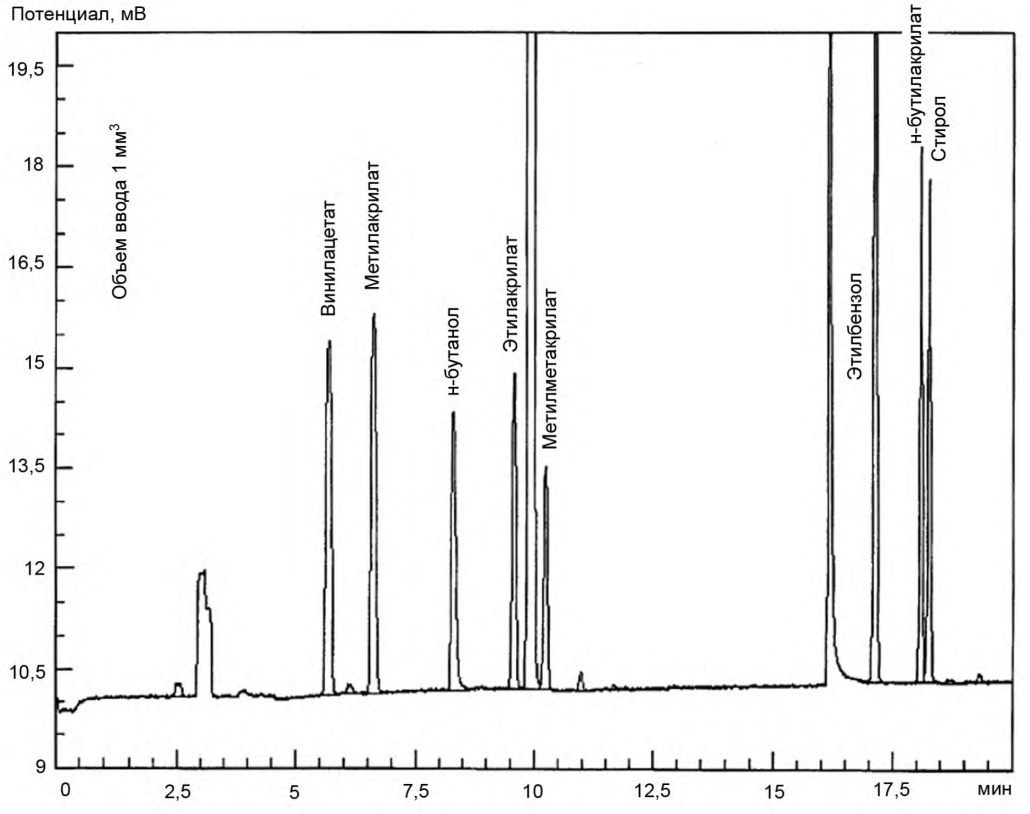

Потенциал, мВ
19,5
18
16,5
15
13,5
12
10,5
9
0
2,5
5
7,5
10
12,5
15
17,5
мин
Объем ввода 1 мм3
Винилацетат
Метилакрилат
н-бутанол
Этилакрилат
Метилметакрилат
Этилбензол
н-бутилакрилат
Стирол

Рисунок 1

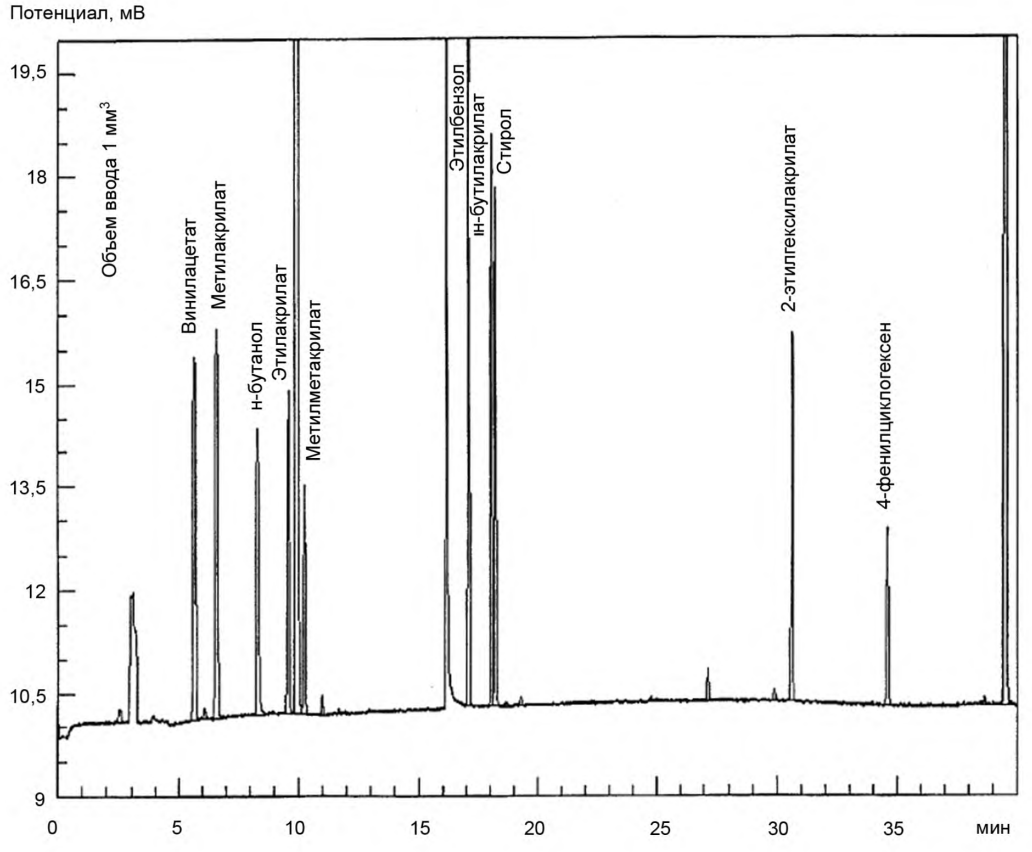

Потенциал, мВ
19,5
18
16,5
15
13,5
12
10,5
9
0
5
10
15
20
25
30
35
мин
Объем ввода 1 мм3
Винилацетат
Метилакрилат
н-бутанол
Этилакрилат
Метилметакрилат
Этилбензол
ін-бутилакрилат
Стирол
2-этилгексилакрилат
4-фенилциклогексен

Рисунок 2

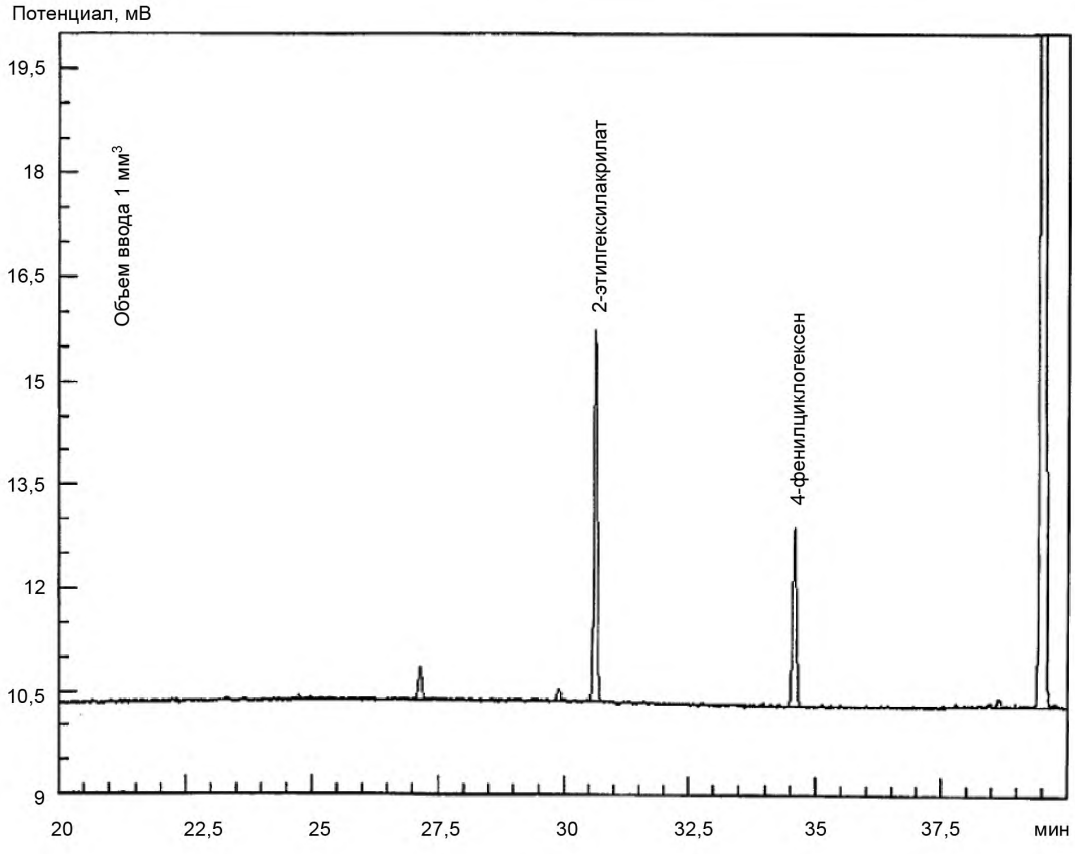


Рисунок 3

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:
- ссылку на настоящий стандарт;
- рассчитанные в соответствии с разделом 8 результаты;
- условия проведения испытания, в случае их отличия от указанных в 6.2;
- дату проведения испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного международного стандарта

ДА.1 10 Прецизионность

Из-за отсутствия данных по межлабораторным испытаниям прецизионность данного метода неизвестна.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта ISO 13741-2:1998		
Раздел	Подраздел	Пункт	Раздел	Подраздел	Пункт
1	—	1.1—1.3	1	—	1.1—1.3
2	—	—	2	—	—
3	—	—	3	—	—
4	—	4.1—4.5	4	—	4.1—4.5
5	—	—	5	—	5.1—5.8
6	6.1—6.2	—	6	6.1—6.3	—
	6.3	6.3.1—6.3.6	7	7.1—7.6	—
7	—	7.1—7.4	8	—	8.1—8.4
8	—	—	9	—	—
—	—	—	10	—	—
9	—	—	11	—	—
Приложение		ДА	Приложение		—
		ДБ			—
		ДВ			

Приложение ДВ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочного национального стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте

Таблица ДВ.1

Обозначение ссылочного национального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987)	MOD	ISO 3696:1987 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта: - MOD — модифицированный стандарт.		

УДК 678.01:536.468:006.354 ОКС 13.220.40

Ключевые слова: пластмассы, дисперсии полимеров, латексы каучуковые, содержание летучих органических соединений, мономеры, газовая хроматография, испытание паровой фазы

БЗ 11—2017/266

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 10.11.2017. Подписано в печать 15.11.2017. Формат 60 ×84 $^{1}/_{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68. Тираж 22 экз. Зак. 2278.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru