ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57918— 2017 (ИСО 13741-1:1998)

Пластмассы

ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ И ЛАТЕКСЫ КАУЧУКОВЫЕ

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

Часть 1

Метод прямого ввода

(ISO 13741-1:1998, Plastics/rubber — Polymer dispersions and rubber latices (natural and synthetic) — Determination of residual monomers and other organic components by capillary-column gas chromatography — Part 1: Direct liquid injection 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 (протокол от 8 ноября 2017 г. № 1682-ст)

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 13741-1:1998 «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 1. Метод прямого ввода» (ISO 13741-1:1998 «Plastics/rubber — Polymer dispersions and rubber latices (natural and synthetic) — Determination of residual monomers and other organic components by capillary-column gas chromatography— Part 1: Direct liquid injection method», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей), включенных в текст стандарта для учета особенностей российской национальной стандартизации и выделенных курсивом.

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

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта 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).

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

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 Прецизионность 6
10 Протокол испытания 6
Приложение ДА (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 7
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочного национального стандарта международному стандарту, использованному в качестве ссылочного в примененном международном стандарте 8

Поправка к ГОСТ Р 57918—2017 (ИСО 13741-1:1998) Пластмассы. Дисперсии полимеров и латексы каучуковые. Определение содержания остаточных мономеров и других органических соединений методом газовой хроматографии на капиллярных колонках. Часть 1. Метод прямого ввода

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 3	(протокол от 8 ноября 2017 г. № 1682-ст)	от 8 ноября 2017 г. № 1682-ст

(ИУС № 3 2018 г.)

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 1
Метод прямого ввода

Plastics. Polymer dispersions and rubber latices. Determination of residual monomers and other organic components by capillary-column gas chromatography. Part 1. Direct injection 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 (далее — ЛОС) в водных дисперсиях полимеров и каучуковых латексах, а также в аналогичных объектах. Испытания образцов проводят методом газовой хроматографии на капиллярных колонках с помощью прямого ввода проб их растворов.

1.2 К остаточным мономерам и ЛОС, содержание которых может быть определено этим методом, относятся акриловые и метакриловые эфиры, акрилонитрил, бутадиен, стирол, винилацетат, винилхлорид, а также различные побочные продукты, например, ацетальдегид и этилбензол. Хроматографические пики бутадиена и цис-2-бутена могут перекрываться.

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 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 который 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.

Издание официальное

3 Сущность метода

Образец растворяют в водном растворе внутреннего стандарта и вводят в блок ввода пробы газового хроматографа, снабженного также капиллярной колонкой, опцией линейного программирования температуры для ее нагрева и пламенно-ионизационным детектором (далее — ПИД).

4 Реагенты

Если иное не указано, используют только реагенты аналитической чистоты. 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 чистотой не менее 99,995 %.

4.2 Пропионитрил чистотой *не менее* 99 %, для использования в качестве внутреннего стандарта.

Кроме пропионитрила, в качестве внутреннего стандарта можно использовать любое другое органическое соединение, не находящееся в образце и хотя бы частично растворимое в воде, например, изобутилацетат или метилизобутилкетон. Внутренний стандарт должен характеризоваться высоким хроматографическим разрешением и его пик не должен перекрываться с пиками других ЛОС, присутствующих в образце.

4.3 Мономеры и другие определяемые ЛОС чистотой, превышающей 99 %, для сравнения.

4.4 N,N-Диметилформамид (ДМФА).

4.5 Тетрагидрофуран (*ТГФ*).

Примечание — Для предотвращения полимеризации испытуемых образцов рекомендуется использовать 2,6-дитретбутил дитретбутил-4-метилфенол в качестве ингибитора.

5 Оборудование

5.1 Газовый хроматограф, снабженный блоком ввода пробы (инжектором) с опцией ввода пробы образца с делением потока, лайнером объемом не менее 1 $см^3$, ПИД и опцией линейного программирования температуры для нагрева колонки.

5.2 Кварцевая капиллярная колонка (колонка) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,53 мм с нанесенной тонкой пленкой диметилполисилоксана толщиной от 1 до 5 мкм.

Примечание — Можно также использовать колонки другой химической природы и с отличающимися техническими характеристиками, позволяющими обеспечить приемлемое удерживание и разделение хроматографических пиков ЛОС.

5.3 Интегратор или подходящее устройство для регистрации данных.

Устройство для записи должно иметь диапазон полной шкалы 10 мВ, время прохождения полной шкалы не более 2 с, и максимальный уровень шума, не превышающий 0,03 %.

5.4 Микрошприц объемом от 10 до 50 $мм^3$.

Примечание — *Микрошприцы объемом 50 $мм^3$ более надежны и стабильны по сравнению с аналогами меньшего объема. Их иглы менее склонны к засорению. Тем не менее, в принципе, можно использовать и микрошприцы малого объема (10 $мм^3$).*

5.5 Аналитические весы с точностью взвешивания 0,1 мг.

5.6 Мерные колбы объемом 50 $см^3$ и 1000 $см^3$.

6 Подготовка к проведению испытания

6.1 Подготовка оборудования

Блок ввода пробы частично заполняют стальной сеткой с линейным размером ячейки от 45 до 180 мкм для удерживания твердых частиц.

Проводят кондиционирование колонки, присоединяя один ее конец 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 .....240 см^3/мин,
  2) скорость потока водорода .....30 см^3/мин,
  3) скорость потока поддувочного газа .....30 см^3/мин;
- колонка:
  1) длина .....30 м,
  2) внутренний диаметр .....0,53 мм,
  3) толщина нанесенной пленки .....от 1 до 5 мкм (диметилполисилоксан);
- газ-носитель .....азот или гелий,
  1) скорость потока .....4 см^3/мин,
  2) скорость потока для обдува септы .....от 1 до 2 см^3/мин;
- температурные режимы:
  1) блок ввода пробы .....от 150 °С до 200 °С,
  2) ПИД .....250 °С,
  3) начальная температура колонки .....50 °С,
  4) время выдержки .....5 мин,
  5) скорость нагревания .....5 °С/мин,
  6) конечная температура колонки .....200 °С (при необходимости выше) ,
  7) конечное время выдержки[1)] .....7 мин (или дольше);
- объем введенной пробы образца .....приблизительно 1 мм^3;
- коэффициент деления потока .....от 10:1 до 100:1.

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 0,53 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 соединения, предположительно присутствующего в дисперсии или латексе, определяют поправочный коэффициент и время удерживания с помощью ввода малых количеств внутреннего стандарта и индивидуальных ЛОС или их смесей, растворенных в растворителе (например, N,N-диметилформамиде или тетрагидрофуране).

6.3.2 В мерную колбу вместимостью 50 см^3 взвешивают, с точностью 0,1 мг, приблизительно 100 мг пропионитрила и от 50 до 200 мг определяемого ЛОС (рекомендуется взвешивание от 3 до 4 различных навесок). Далее колбу заполняют до метки N,N-диметилформамидом или тетрагидрофураном и интенсивно перемешивают.

6.3.3 В блок ввода пробы вводят 1 мм^3 аликвоты раствора, приготовленного по 6.3.2, и регистрируют хроматограмму. Процедуру калибровки и испытания образцов проводят в соответствии с 6.2.

Для наиболее распространенных ЛОС порядок выхода следующий:

- ацетальдегид;
- 1,3-бутадиен;
- акрилонитрил;
- пропионитрил;
- винилацетат;
- метилакрилат;
- н-бутанол;
- этилакрилат;
- метилметакрилат;
- 4-винилциклогексен;
- этилбензол;
- н-бутилакрилат;
- стирол;
- 2-этилгексил-акрилат;
- 4-фенилциклогексен.

[1)] После выдержки при конечной температуре для продувания колонки рекомендуется ее нагревание до температуры от 300 °С до 320 °С.

6.3.4 Измеряют площади пиков индивидуальных 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.

6.3.5 Для каждого определяемого ЛОС рассчитывают среднее значение поправочного коэффициента.

6.3.6 При необходимости процедуру калибровки повторяют.

6.3.7 Типовые значения поправочных коэффициентов ПИД составляют:
- бутадиен 0,6;
- 4-винилциклогексен 0,6;
- этилбензол 0,6;
- н-бутилакрилат 0,95;
- стирол . . . . . 0,6.

7 Проведение испытания

7.1 Разбавленный раствор внутреннего стандарта готовят в мерной колбе вместимостью 1000 см³ путем взвешивания навески пропионитрила массой приблизительно 250 мг с точностью 0,1 мг. Содержимое доводят до метки водой и аккуратно встряхивают. Рассчитывают массовую долю внутреннего стандарта в приготовленном растворе w_s, млн$^{-1}$.

Ежедневно перед проведением испытания готовят свежий раствор. При этом необходимо минимизировать потери, вызванные испарением раствора.

7.2 Взвешивают с точностью 0,01 г приблизительно 10 г (или меньшую навеску) образца m_d и добавляют 30 г (или меньшую навеску пропорционально навеске образца) раствора внутреннего стандарта m_s, приготовленного согласно 7.1, также взвешенного с точностью 0,01 г.

7.3 В блок ввода пробы газового хроматографа при условиях согласно 6.2 вводят приблизительно 1 мм^3 пробы раствора образца, приготовленного по 7.2.

Примечание — Во избежание проблем с засорением иглы из-за образования пленки рекомендуется вводить пробу с помощью шприца объемом 50 мм^3. Сразу же после ввода пробы шприц промывают водой и смешивающимся с водой растворителем (например, тетрагидрофураном).

7.4 Вставку в лайнер очищают или заменяют после ввода каждых 10 или 20 проб.

7.5 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

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

где w_s — массовая доля внутреннего стандарта в растворе, приготовленном согласно 7.1, млн$^{-1}$;
m_d — масса образца в растворе образца, приготовленном согласно 7.2, г (например, 10 г);
m_s — масса раствора внутреннего стандарта в растворе образца, приготовленном согласно 7.2, г (например, 30 г).

Пример — Навеску пропионитрила 260 мг в мерной колбе вместимостью 1000 см³ доводят до метки водой (w_s = 260 млн$^{-1}$). Далее навеску дисперсии полимера/латекса 10 г (m_d = 10 г) смешивают с 30 г раствора внутреннего стандарта (m_s = 30 г). Площади пиков пропионитрила и определяемого ЛОС составили 18 000 ед. и 24 000 ед., соответственно. Рассчитанный поправочный коэффициент ПИД для определяемого ЛОС составил 0,8. В этом случае

$$w_v = \frac{24000 \cdot 0{,}8 \cdot 260 \cdot 30}{18000 \cdot 10} = 832 \text{ млн}^{-1}. \quad (3)$$

Типовая хроматограмма приведена на рисунке 1. При получении результатов по содержанию соединений ниже предела обнаружения (10 млн$^{-1}$) их оформляют как «ниже 10 млн$^{-1}$».

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма

9 Прецизионность

Результаты параллельных определений должны отличаться не более чем на 15 %.

Результаты повторных определений должны отличаться не более чем на 30 %.

Воспроизводимость данного метода пока не установлена. Из-за зависимости воспроизводимости от природы и количества определяемого ЛОС общие требования определить невозможно.

10 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)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДА.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта ISO 13741-1:1998		
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	—	5.1—5.6	5	—	5.1—5.6
6	6.1—6.2	—	6	6.1—6.4	—
	6.3	6.3.1—6.3.7	7	7.1—7.7	—
7	—	7.1—7.5	8	—	8.1—8.5
8	—	—	9	—	—
9	—	—	10	—	—
10	—	—	11	—	—
Приложение		ДА	Приложение		—
		ДБ			—

Приложение ДБ
(справочное)

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

Таблица ДБ.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

БЗ 11—2017/265

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.А. Ворониной*

Сдано в набор 10.11.2017. Подписано в печать 14.11.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,28. Тираж 22 экз. Зак. 2262.
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