



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3600—2013

---

## 生胶中残留单体和其他挥发性低分子量化合物的测定 动态顶空-气相色谱法

**Determination of residual monomers and other volatile low-molecular-mass compounds in raw rubber—Dynamic headspace-gas chromatography method**

(ISO 17052:2007, Rubber, raw—Determination of residual monomers and other volatile low-molecular-mass compounds by capillary gas chromatography—Thermal desorption(dynamic headspace) method, MOD)

2013-08-30 发布

2014-03-01 实施

---

中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用 ISO 17052:2007《生胶中残留单体和其他挥发性低分子量化合物的测定 热解吸(动态顶空) 毛细管气相色谱法》(英文版)。

本标准与 ISO 17052:2007 相比,做了下列编辑性修改:

- 将“本国际标准”一词改为“本标准”;
- 删除了 ISO 17052:2007 的目次、前言、引言、参考文献;
- 将规范性引用文件中的国际标准改为我国相应的国家标准;
- 将所有“ppm”改为“ $\mu\text{g/g}$ ”;
- 为便于使用,修改了原附录 C 的内容并调整到第 9 章;
- 增加了附录 C(资料性附录)“气相色谱条件”。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:邬蓓蕾、徐善浩、王海波、林振兴、袁丽凤、孙君猛、黄通人。

# 生胶中残留单体和其他挥发性低分子量化合物的测定 动态顶空-气相色谱法

## 1 范围

本标准规定了一种用动态顶空(热解析)-毛细管气相色谱法测定生胶中残留单体和其他挥发性低分子量化合物的方法,包括一个适用于所有类型的生胶的通用方法和两个针对特定类型生胶的方法(附录 A 和附录 B)。

本标准适用于生胶中的残留单体、溶剂和沸点介于丁烷和十二烷之间的低分子量化合物的测定。

本标准的测定低限为  $1 \mu\text{g/g}$ 。

## 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 2941 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(GB/T 2941—2006,ISO 23529:2004, IDT)

GB/T 6038 橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化 设备及操作程序(GB/T 6038—2006,ISO 2393:1994,MOD)

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法(GB/T 15340—2008,ISO 1795:2000, IDT)

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**相对响应因子 relative response factor; RRF**

目标化合物与校准物响应值的比值。

## 4 方法提要

试样经载气加热到设定温度后,随载气通过冷阱,使挥发性化合物被冷阱吸附,冷阱被迅速加热到一定温度后,挥发性化合物被解析并采用气相色谱法测定,外标法定量。

## 5 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

5.1 环己烷。

5.2 异戊二烯:纯度 $\geq 99\%$ 。

5.3 苯乙烯:纯度 $\geq 99\%$ 。

5.4 丙烯腈:纯度 $\geq 99\%$ 。

- 5.5 丁烷:纯度 $\geq 99\%$ 。  
 5.6 1-辛烯:纯度 $\geq 99\%$ 。  
 5.7 5-亚甲基-2-降冰片烯(ENB):纯度 $\geq 98\%$ 。  
 5.8 十二烷:纯度 $\geq 98\%$ 。  
 5.9 载气:高纯氮气、高纯氦气或者高纯氢气。

注 1: 根据生胶类型,选择实际所需的标准物质。

注 2: 用于测定响应因子和保留时间的标准物质应已知纯度。

## 6 仪器和设备

- 6.1 双辊开炼机:符合 GB/T 6038 的规定。  
 6.2 气相色谱仪:配备火焰离子化检测器、动态顶空系统。  
 6.3 分析天平:感量 0.000 1 g。  
 6.4 玻璃瓶:带密封垫,20 mL。  
 6.5 微量注射器:1  $\mu\text{L}$ ,精度 0.01  $\mu\text{L}$ 。

## 7 分析步骤

### 7.1 测定条件

含丁二烯类生胶[如:顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)]的测试条件见附录 A,不含丁二烯类生胶[如:三元乙丙橡胶(EPDM)和乙烯辛烯共聚物(EOM)]的测试条件见附录 B,气相色谱条件参见附录 C。

### 7.2 校准

#### 7.2.1 概要

用于校准的化合物应为待测物或待测物的替代物。若使用待测物的替代物,则该替代物相对于残留单体或其他目标化合物的相对响应因子,应根据式(1)求得:

$$RRF = \frac{A_s \times m_m}{A_m \times m_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

RRF ——待测物的替代物相对于残留单体或其他目标化合物的相对响应因子;

$A_m$  ——残留单体或其他目标化合物的峰面积;

$A_s$  ——待测物的替代物的峰面积;

$m_m$  ——残留单体或其他目标化合物的质量,单位为克(g);

$m_s$  ——待测物的替代物的质量,单位为克(g)。

#### 7.2.2 标准储备溶液的配制

为避免系统误差,应配制两组校准物含量为 1%和/或 5%的标准储备溶液。储备溶液的浓度取决于聚合物中残留单体或其他挥发性物质的预期浓度范围:预期浓度范围为 1  $\mu\text{g/g}$ ~100  $\mu\text{g/g}$  时,应选择两组 1%的储备溶液;预期范围为 100  $\mu\text{g/g}$ ~1 000  $\mu\text{g/g}$  时,应选择两组 5%的储备溶液;预期浓度在 100  $\mu\text{g/g}$  左右时,建议同时配制 1%和 5%的储备溶液。储备溶液保存于 20 mL 玻璃瓶(6.4)中。

### 7.2.3 标准工作溶液的配制

标准工作溶液可以是标准储备溶液本身或由标准储备溶液稀释而来。

### 7.2.4 动态顶空系统的校准

7.2.4.1 准备五个不同浓度的标准工作溶液进行五点校准。浓度范围应包括聚合物中残留单体和其他目标化合物的预期浓度。若无法获得预期浓度范围,则应进行  $1\ \mu\text{g/g}\sim 1\ 000\ \mu\text{g/g}$  范围内的“全校准”。

7.2.4.2 用微量注射器(6.5)把  $1\ \mu\text{L}$  校准溶液注入到动态顶空系统的解析管。

7.2.4.3 计算校准曲线的斜率。五点校准只需进行一次,后续分析只需进行单点校准。单点校准中工作溶液的浓度应尽量接近目标化合物的预期浓度。通过此法获得的结果与通过原五点校准曲线获得的结果差异应小于 10%,否则重新进行五点校准。

### 7.3 空白试验

在与待测生胶相同的测试条件下,进行空白试验,如果空白试验不理想,净化系统后重新进行空白试验。

### 7.4 测定

#### 7.4.1 试样的准备

根据 GB/T 15340 标准要求制备样品,从其中心部位取  $250\ \text{g}\pm 5\ \text{g}$  试样;对于碎片或粉末状的生胶,从包装中随机抽取相同质量的试样。

为保证结果的重复性,按下述程序在双辊开炼机(6.1)上混炼:

- a) 试验温度为 GB/T 2941 规定的轧辊温度,间距为  $3.5\ \text{mm}\pm 0.5\ \text{mm}$  且仅过辊六次;
- b) 其他按照 GB/T 15340 规定的程序执行。

#### 7.4.2 残留单体和其他挥发性化合物的测定

7.4.2.1 从试样中部取约  $0.25\ \text{g}$  试样,剪成直径约为  $0.5\ \text{mm}$  的小块,称取  $0.05\ \text{g}$ (精确至  $0.000\ 1\ \text{g}$ ) 试样至解析管。对于粉末状样品,直接称取  $0.05\ \text{g}$ (精确至  $0.000\ 1\ \text{g}$ ) 试样置于解析管中。

注:为了保证结果的一致性,不建议采取其他如低温研磨的试样制备方式。

7.4.2.2 冷却冷阱,当冷阱的温度达到设定的温度时,将解析管放入炉中,用已到设定温度(解析温度)的惰性载气加热解析管。加热一段时间(解析时间)后,将冷阱迅速加热到设定的温度,使冷阱捕集的化合物进入气相色谱仪。

#### 7.4.3 完全解析的确认

对原解析管中的试样进行重复测试,若不再出现待测化合物峰,则可确认已完全解析。

## 8 结果计算

根据得到的色谱图用式(2)计算待测化合物的浓度。

$$w = \frac{RRF \times A \times \rho_c \times V}{A_c \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$w$  ——待测物的浓度,单位为微克每克( $\mu\text{g/g}$ );

$RRF$  ——待测物相对于校准物的响应因子;

SN/T 3600—2013

- $A$  ——待测化合物的峰面积；  
 $\rho_c$  ——校准物在校准溶液中的浓度，单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )；  
 $V$  ——校准溶液的进样量，单位为微升( $\mu\text{L}$ )；  
 $A_c$  ——校准物的峰面积；  
 $m$  ——试样质量，单位为克( $\text{g}$ )。  
对于未知化合物和微量组分，假定其相对响应因子为 1。

9 精密度

由 8 个实验室对五种生胶样品(丁腈橡胶(NBR)、丁苯橡胶(SBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、乙烯辛烯共聚物(EOM)和苯乙烯嵌段共聚物(SBC))中残留单体丙烯腈(ACN)、苯乙烯(styrene)、辛烯(octenes)和 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)进行了两次实验室间的精密度试验,结果见表 1 和表 2。

表 1 生胶中残留单体的精密度(第一次)

A 部分:删除离群值后,至少有数次测量值高于 1 $\mu\text{g/g}$ 的聚合物的结果汇总(单位: $\mu\text{g/g}$ )								
生胶种类(待测单体)	平均水平 $\mu\text{g/g}$	实验室内			实验室间			实验室数 <sup>a</sup>
		$s_r$	$r$	( $r$ )	$s_R$	$R$	( $R$ )	
1;NBR-1(ACN)	14	1.77	5.0	36.6	10.9	30.5	225	5
2;NBR-2(ACN)	1.7	0.43	1.2	68.6	1.50	4.2	240	7
3;SBR-1(styrene)	0.84	0.37	1.0	121.7	0.78	2.2	258	5
4;EPDM-1(ENB)	113	6.20	17.4	15.4	37.4	105	92.7	6
5;EPDM-2(ENB)	120	5.86	16.4	13.6	56.5	158	131	7
6;EOM-1(octenes)	727	30.4	85	11.7	105	293	40.3	6
7;EOM-2(octenes)	23	1.53	4.3	18.4	12.1	34.0	146	6
B 部分:几种聚合物中残留丁二烯的结果汇总(单位: $\mu\text{g/g}$ )								
1;NBR-1(butadiene)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8
2;NBR-2(butadiene)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8
3;SBR-2(butadiene)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8
8;SBC(butadiene)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8
注:丁二烯的结果均低于检测限,因此无法作出任何分析。								
C 部分:SBC 中的残留苯乙烯的结果汇总(单位: $\mu\text{g/g}$ )								
8;SBC(styrene)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8
注:苯乙烯的结果低于检测限,因此无法作出任何分析。								
$s_r$ = 实验室内标准偏差(汇集了所有的实验室),以测量单位( $\mu\text{g/g}$ )表示; $r$ = 重复性(以测量单位表示); ( $r$ ) = 重复性(以平均值的百分比表示); $s_R$ = 实验室间标准偏差(实验室间总变异,以测量单位表示); $R$ = 再现性(以测量单位表示); ( $R$ ) = 再现性(以平均值的百分比表示)。								
<sup>a</sup> 本列中数字代表使用 $h$ 和 $k$ 统计经选项 1 删除离群值后的实验室数(共有 8 个实验室参加)。								



表 2 生胶中残留单体的精密度(第二次)

生胶种类(待测单体)	平均水平 $\mu\text{g/g}$	实验室内			实验室间			实验室数 <sup>a</sup>
		$s_r$	$r$	$(r)$	$s_R$	$R$	$(R)$	
NBR-3(ACN)	42.7	2.01	5.6	13.2	7.21	20.2	47.9	4
NBR-4(ACN)	38.1	2.40	6.7	17.6	9.47	26.5	69.6	5
SBR-3(styrene)	115.4	4.06	11.4	9.9	37.7	105.5	91.4	7
注：符号的含义参见表 1。								
<sup>a</sup> 本列中数字代表使用 $h$ 和 $k$ 统计经选项 1 删除离群值后的实验室数。								

附 录 A  
(规范性附录)

含丁二烯类生胶(如顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)和丁腈橡胶(NBR))的测试条件

A.1 校准溶液

环己烷已被证明是一种合适的溶剂。  
注：由于校准物的挥发性(特别是异戊二烯：沸点 34 ℃)，配制和储存校准溶液时应非常小心。

A.2 不同校准物的解析条件

不同校准物的解析条件见表 A.1。

表 A.1 不同校准物的解析条件

生胶类型	BR	SBR		NBR	
待测单体	丁二烯	丁二烯	苯乙烯	丁二烯	丙烯腈
校准物	异戊二烯	异戊二烯	苯乙烯	异戊二烯	丙烯腈
解析温度/℃	125	125		125	
解析时间/min	30	30		30	



附 录 B  
(规范性附录)

不含丁二烯类生胶(如三元乙丙橡胶(EPDM)和乙烯辛烯共聚物(EOM))的测试条件

B.1 校准溶液

环己烷已被证明是一种合适的溶剂。

B.2 不同校准物的解析条件

不同校准物的解析条件见表 B.1。

表 B.1 不同校准物的解析条件

生胶类型	EPDM	EOM
待测单体	5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)(所有异构体)	辛烯(所有异构体)
校准物	ENB	1-辛烯
解析温度/℃	200	150
解析时间/min	10	10

附 录 C  
(资料性附录)  
气相色谱条件

用于测定生胶中残留单体和其他挥发性有机化合物的气相色谱仪有很多型号,以下仅以某型号的气相色谱仪为例提供参考,其他型号的气相色谱仪工作条件可以根据各自仪器的具体情况而定。

- a) 色谱柱:毛细管柱,HP-1,30 m $\times$ 530  $\mu$ m $\times$ 2.65  $\mu$ m,或相当者;
  - b) 色谱柱温度:40  $^{\circ}$ C保持5 min,以10  $^{\circ}$ C/min速率升至200  $^{\circ}$ C,再以50  $^{\circ}$ C/min速率升至250  $^{\circ}$ C保持3 min;
  - c) 进样口温度:260  $^{\circ}$ C;
  - d) 进样方式:分流进样,分流比5:1;
  - e) 载气:氮气,纯度 $\geq$ 99.999%,流量4.0 mL/min;
  - f) 检测器:FID;
  - g) 检测器温度:280  $^{\circ}$ C;
  - h) 氢气流量:30 mL/min;
  - i) 空气流量:300 mL/min;
  - j) 尾吹:30 mL/min。
-