

HX

中国化学纤维工业协会标准

HX/T 50006—2012

聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法

Determination of residual solvent content in PAN-based Carbon Fiber Precursors

2012-08-20 发布

2012-09-01 实施

中国化学纤维工业协会 发布

前 言

本标准由中国化学纤维工业协会提出。

本标准由上海市纺织工业技术监督所归口。

本标准起草单位：中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国石化上海石油化工股份有限公司 中国化学纤维工业协会

本标准主要起草人：杨建行 李德宏 王永梅 李德利 王玉萍

聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法

1 范围

本方法规定了聚丙烯腈基碳纤维原丝残留溶剂测试方法—气相色谱法（方法A）、比色法（方法B）和汞盐滴定法（方法C），仲裁时使用方法A或方法C。

方法A和方法B适用于以二甲基亚砷（DMSO）、二甲基乙酰胺（DMAC）、二甲基甲酰胺（DMF），为溶剂的聚丙烯腈纤维残留溶剂的测定；方法C适用于以硫氰酸钠（NaSCN）为溶剂的聚丙烯腈纤维残留溶剂的测定。

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 3291.1 纺织材料性能和试验术语 第1部分：纤维和纱线

GB/T 4146.1 纺织品 化学纤维 第1部分：属名

GB/T 4146.3 纺织品 化学纤维 第3部分：检验术语

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 3291.1、GB/T 4146.1 和 GB/T 4146.3 中界定的术语和定义适用于本标准。

4 气相色谱法（方法A）

4.1 原理

聚丙烯腈纤维中残留溶剂用水萃取出来，萃取液使用气相色谱内标法测试。

4.2 仪器设备

4.2.1 气相色谱仪

毛细管分流/不分流进样口；

FID 检测器；

柱箱温度满足色谱分离条件；

记录装置、电子积分仪或色谱工作站。

4.2.2 色谱柱

聚乙二醇毛细管柱或其它能够满足分离要求的毛细管柱，参考参数见表1。

表1 分离用毛细管柱参考参数

柱长/m	30
------	----

内径/mm	0.25
材料	熔融石英
固定相	DB-WAX
液层厚度/ μm	0.25

- 4.2.3 微量注射器 5 μL 、50 μL ;
 4.2.4 移液管 50 mL;
 4.2.5 容量瓶 50 mL、100 mL;
 4.2.6 分析天平 最小分度值 0.1mg;
 4.2.7 烧瓶 250 mL;
 4.2.8 球形冷凝管 50 cm~100 cm;
 4.2.9 电热套。

4.3 化学试剂

- 4.3.1 氮气 (5 级), 无有机杂质和氧气;
 4.3.2 氢气 (5 级), 无有机杂质和氧气;
 4.3.3 压缩空气, 无有机杂质;
 4.3.4 蒸馏水 2 级;
 4.3.5 无水乙醇 分析纯;
 4.3.6 二甲基亚砜(DMSO) 分析纯;
 4.3.7 二甲基甲酰胺 (DMF) 分析纯;
 4.3.8 二甲基乙酰胺 (DMAC) 分析纯。

4.4 测试步骤

4.4.1 设定色谱条件

按照仪器操作说明书, 在色谱仪中安装并老化色谱柱, 待仪器稳定后至表 2 的操作条件

表 2 色谱条件参考值

温度控制程序	
初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	50
初始时间/min	2
程序升温	
升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	20
终止温度/ $^{\circ}\text{C}$	200
保持时间/min	2
进样器温度/ $^{\circ}\text{C}$	180
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	300
载气流速 (mL/min)	2
分流比	30: 1
检测器空气流速 (mL/min)	300
氢气流速 (mL/min)	30
尾吹气流速 (mL/min)	25
隔垫吹扫 (mL/min)	2

进样体积/ μL	1.0
---------------------	-----

4.4.2 标准曲线的制作

4.4.2.1 标准溶液配制

用微量注射器吸入 1 μL 、5 μL 、10 μL 、20 μL 、40 μL DMSO，分别注入到 100 mL 带塞容量瓶中，在天平上精确称量注射器注射前后质量差，记为 M_0 ，单位 g。加蒸馏水至容量瓶刻度线，加入 10 μL 无水乙醇内标，充分混匀。

在测试线性范围内，可以配置其他浓度范围的标准溶液。

4.4.2.2 吸取 1 μL 上述标液，依次在气相色谱进样，每个标准溶液重复进样 2 次，计算其峰面积平均值，记为 A_s ，内标峰面积同样计算平均值，记为 A_0 。

4.4.2.3 用式 (1) 分别计算五个标准溶液样品峰面积对内标面积比 R_s ，

$$R_{Si} = \frac{A_{Si}}{A_{0i}} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

R_{Si} ——第 i 个标准溶液样品峰面积对内标面积比，无量纲， $i=1\sim 5$ ；

A_{Si} ——第 i 个标准溶液样品峰面积，单位为毫伏秒 (mVs) 或峰高单位秒 (pAs)， $i=1\sim 5$ ；

A_{0i} ——第 i 个标准溶液内标峰面积，单位为毫伏秒 (mVs) 或峰高单位秒 (pAs)， $i=1\sim 5$ 。

4.4.2.4 以 R_s 对 M_0 做标准曲线，线性需 ≥ 0.99 ，方可使用，否则需重新配制样品。

4.4.2.5 DMF 及 DMAC 标准曲线制作按 4.4.2.1~4.4.2.4 步骤进行。

4.4.3 样品测试

称取 4g~5g 纤维样品 (W)，准确至 0.01g，放入 250mL 烧瓶中，加入 100mL 蒸馏水后与球型冷凝管相连，放入加热套内。启动加热器，使样品回流煮沸 1h，冷却至室温后，吸取 50mL 液体试样于 50mL 容量瓶中。加入 5 μL 内标，盖上瓶盖摇均匀。吸取 1 μL 样品，在气相色谱进样，仪器运行完毕，根据峰面积由标准曲线计算出所测溶剂量，记为 M 。

样品测试典型色谱图见图 1：

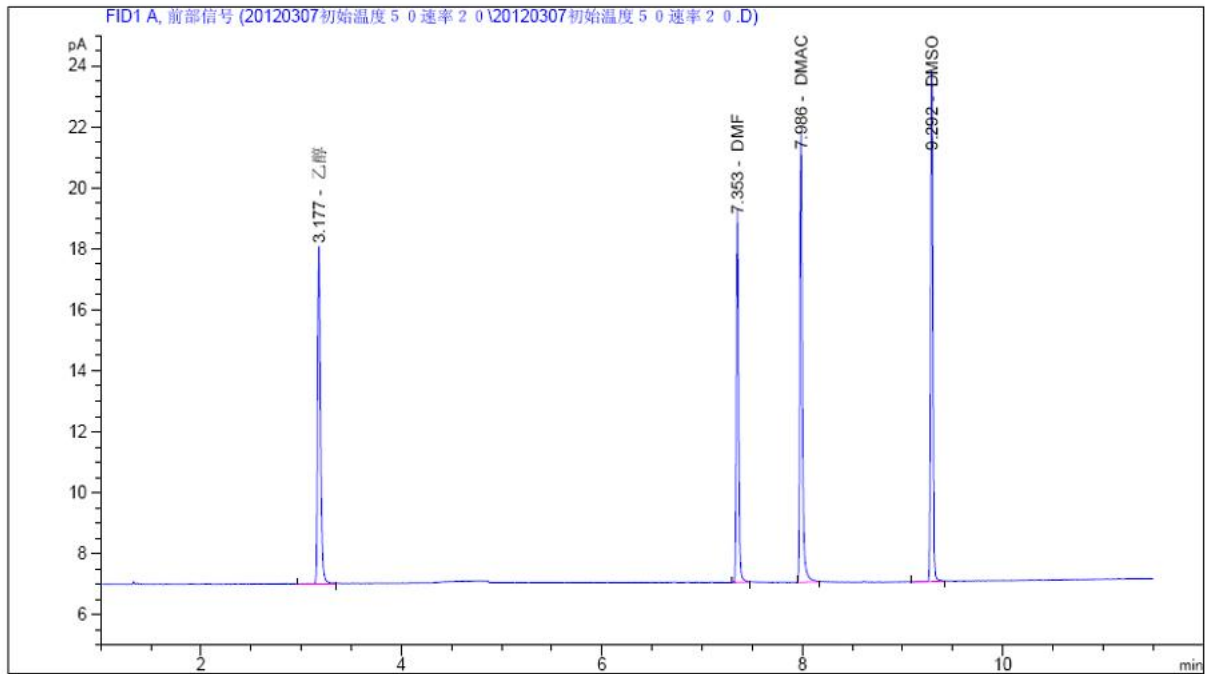


图 1 DMF、DMAC、DMSO 及内标乙醇典型色谱图

4.5 结果计算

溶剂残留率按 (2) 式计算:

$$PC_1 = \frac{M}{W} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

PC_1 ——溶剂残留率, %;

M——根据校正曲线计算出的所测溶剂的量, 单位为克 (g);

W——所取样品的质量, 单位为克 (g)。

取两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果, 数值按 GB/T 8170 规定进行修约至三位小数。

5 比色法 (方法 B)

5.1 原理

聚丙烯腈纤维中残留溶剂用水萃取出来, 萃取液使用比色法测试。

5.2 仪器

- 5.2.1 紫外/可见分光光度计 A 段 II 级;
- 5.2.2 石英比色皿 10 mm 配对;
- 5.2.3 移液管 5 mL;
- 5.2.4 容量瓶 100 mL、1000 mL;
- 5.2.5 分析天平 最小分度值 0.1mg;
- 5.2.6 烧瓶 250 mL;
- 5.2.7 冷凝管 50 cm ~100 cm;
- 5.2.8 电热套。

5.3 化学试剂

- 5.3.1 蒸馏水 2 级；
 5.3.2 二甲基亚砜(DMSO) 分析纯；
 5.3.3 二甲基甲酰胺 (DMF) 分析纯；
 5.3.4 二甲基乙酰胺 (DMAC) 分析纯。

5.4 标准曲线的制作

5.4.1 标准溶液的配制

5.4.1.1 用分析天平称取 (10.000±0.001) g 纯 DMAC，定量移入一个 1L 容量瓶中。加入蒸馏水至刻线，摇匀，为溶液 M。每 mL 该溶液 M 含 0.01gDMAC。

5.4.1.2 准确量取 10 mL 溶液 M 于一个 1000 mL 容量瓶中。加蒸馏水至刻线，摇匀，为溶液 N。每 mL 溶液 N 含 0.1 mg DMAC

5.4.1.3 把溶液 M 和溶液 N 存放在茶色试剂瓶中。

5.4.2 标准曲线的绘制

5.4.2.1 用移液管准确量取 5 mL、8 mL、10 mL、12 mL、15 mL 溶液 N，分别加入 100 mL 容量瓶中。加蒸馏水至刻线并摇匀，这些溶液分别含 5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、12 mg/L、15 mg/L DMAC。

5.4.2.2 用分光光度计在 210 nm 波长下，测定 5 个试样的吸光度，用蒸馏水作参比。

5.4.2.4 绘制吸光度对 DMAC 含量(mg/L)的关系图，计算回归曲线的斜率 K。

5.4.3 DMF 及 DMSO 标准曲线制作

按 5.4.1~5.4.2 步骤进行。

5.5 样品测试

5.5.1 称取 4g~5 g 纤维样品 (W_1)，准确至 0.01 g，放入 250 mL 烧瓶中，加入 100 mL(V_1)蒸馏水后与球型冷凝管相连，放入加热套内。启动加热器，使样品回流煮沸 1h，冷却至室温。

5.5.2 用移液管移取 5 mL(V_2)萃取液入 100 mL(V_3)容量瓶中，加蒸馏水至刻线，并摇匀。

5.5.3 用紫外/可见分光光度计，在 210 nm 波长下，用 10 mm 的石英比色皿，测其吸光度，用蒸馏水作参比。

5.5.4 若纤维中残留溶剂含量超出标准曲线的适用范围，则要适当稀释后再测。

5.6 结果计算

溶剂残留率按 (3) 式计算：

$$PC_2 = \frac{K \times A \times V_3 \times V_1}{V_2 \times W_1} \times 10^{-4} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

PC_2 ——溶剂残留率，%；

K——工作曲线的斜率，单位为毫克每升 (mg/L)；

A——样品的吸光度，无量纲；

V_1 ——加入的萃取剂的体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——移取的萃取液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_3 ——萃取液稀释后的体积，单位为毫升 (mL)；

HX/T 50006—2012

W_1 ——样品质量，单位为克（g）。

取两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果，数值按 GB/T 8170 规定进行修约至三位小数。

6 汞盐滴定法（方法 C）

6.1 原理

硫氰酸根与三价铁（指示剂）反应，生成硫氰酸根-铁络合离子而显出红色，用硝酸汞标准溶液滴定时，生成难于离解的硫氰酸汞白色沉淀，滴定终点硫氰酸根完全消耗，溶液变为无色。

6.2 仪器

- | | |
|-------------|----------------------------------|
| 6.2.1 恒温水浴锅 | 室温~100 °C，温度波动度±0.5°C，温度均匀度±1°C； |
| 6.2.2 真空泵 | 抽速 0.5-2 升/秒； |
| 6.2.3 天平 | 0~200 g，最小分度值 10 mg； |
| 6.2.4 抽滤瓶 | 500 mL； |
| 6.2.5 布氏漏斗 | 80 mm； |
| 6.2.6 微量滴定管 | 5 mL； |
| 6.2.7 三角烧瓶 | 500 mL； |
| 6.2.8 镊子 | 25 cm。 |

6.3 试剂

- | | |
|---------------|-----------------------------|
| 6.3.1 硝酸 | 分析纯； |
| 6.3.2 硝酸汞 | 分析纯； |
| 6.3.3 铁矾指示剂 | 5 %； |
| 6.3.4 蒸馏水 | 2 级； |
| 6.3.5 硝酸汞标准溶液 | $c = 0.025 \text{ mol/L}$ 。 |

6.4 样品测试

6.4.1 在天平上称取纤维 5 g，精确至 0.01 g。放入 500 mL 三角烧瓶内，加上纯水 300 mL，把纤维浸没在水中，在 100 °C 恒温水浴锅加热 1 小时，取出三角烧瓶冷却至室温，用镊子取出纤维试样，放在布氏漏斗中抽滤洗涤，滤液倒入原来三角烧瓶中，再用 50 mL 纯水洗涤三次抽滤瓶。

6.4.2 加 5 mL 铁矾指示剂，3 mL 硝酸，此时溶液呈橘红色，用硝酸汞标准溶液滴定至溶液无色为终点。

6.5 结果计算

纤维中硫氰酸钠含量按（4）式计算：

$$PC_3 = \frac{2 \times c \times V_4 \times M_1}{1000 \times W_2} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- PC_3 —— 纤维中硫氰酸钠含量，%；
- c —— 硝酸汞标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_4 —— 滴定消耗的硝酸汞标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- W_2 —— 纤维试样的质量，单位为克（g）；
- M_1 —— 硫氰酸钠的摩尔质量，81.08 g/mol。

取两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果，数值按 GB/T 8170 规定进行修约至三位小数。

8 试验报告

试验报告包括：

- a) 样品的名称、规格与编号；
 - b) 被选作批量样品包装件的号码标识；
 - c) 采用的试验方法；
 - f) 经协商后对试验步骤的修改提示及其他与本标准不一致的部分；
 - g) 观察到的异常现象；
 - h) 试验人员、试验日期；
 - i) 试验结果。
-