



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۴۵۷۸

چاپ اول

INSO

14578

1st. Edition

پلاستیک‌ها - کوپلیمرهای

استیرن / اکریلونیتریل - اندازه‌گیری مقدار

منومر اکریلونیتریل باقی‌مانده -

روش کروماتوگرافی گازی

**Plastics- Styrene/ acrylonitrile copolymers-
Determination of residual acrylonitrile
monomer content- Gas chromatography
method**

ICS:83.080.20

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
« پلاستیک‌ها - کopolymerهای استیرن / اکریلونیتریل - اندازه‌گیری مقدار منومر اکریلونیتریل
باقی‌مانده - روش کروماتوگرافی گازی »

رئیس:

جواهریان، محمد
(دکترای شیمی آلی)

دبیر:

فتاحی نیا، مهناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

امیری، سمیره
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

مدیر کنترل کیفی شرکت صنایع پلاستیک جهاد
زمزم

بهروزی، سحر
(لیسانس شیمی)

کارشناس

جلال زاده، مهنوش
(لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت آریا سنجش

جلیلیان، زینب
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی
استان خوزستان

چراغی، حسین
(فوق لیسانس مهندسی مواد)

کارشناس

خطیبی، زهره
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس تدوین اداره کل استاندارد و تحقیقات
صنعتی استان خوزستان

خوشنام، فرزانه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

خیراندیش، ندا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

قائمی، معصومه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

قمی، متینه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

کاظمی، نرگس
(لیسانس مهندسی شیمی)

کارشناس

لرکی، آرش
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

منجم زاده، مرجان
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

نقدی، تینا
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با موسسه استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصول آزمون
۱	۴ مواد و/ یا واکنشگرها
۲	۵ وسایل
۳	۶ تهیه آزمایش
۳	۷ روش انجام آزمون
۵	۸ بیان نتایج
۶	۹ گزارش آزمون
۷	پیوست الف (الزامی) روشی برای اندازه‌گیری مقادیر کمتر از ۳ mg/kg

پیش گفتار

استاندارد " پلاستیک‌ها- کوپلیمرهای استیرن/ اکریلونیتریل- اندازه‌گیری مقدار منومر اکریلونیتریل باقی‌مانده- روش کروماتوگرافی گازی " که پیش نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در نهم و بیست و سومین اجلاس کمیته ملی استاندارد صنایع شیمیایی و پلیمر مورخ ۱۳۹۱/۲/۳ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منابع و مآخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 4581: 1994, Plastics- Styrene/ acrylonitrile copolymers- Determination of residual acrylonitrile monomer content- Gas chromatography method

پلاستیک‌ها - کopolymerهای استیرن / اکریلونیتریل - اندازه‌گیری مقدار منومر اکریلونیتریل

باقی‌مانده - روش کروماتوگرافی گازی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری منومر اکریلونیتریل باقی‌مانده در کopolymerها و مخلوط‌هایی از استیرن / اکریلونیتریل با استفاده از کروماتوگرافی گازی است. در نظر داشته باشید که کروماتوگرافی گازی گستره وسیعی از شرایط ممکن را ارائه می‌کند.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مرجع الزامی زیر برای این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 2561:1974, Plastics - Determination of residual styrene monomer in polystyrene by gas chromatography

۳ اصول آزمون

آزمونه در دی متیل فرمامید حل شده و حجم کوچکی از محلول به منظور جداسازی و تشخیص ترکیبات فرار به کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای تزریق می‌شود. حلال مقدار معلومی از پروپیونیتریل یا استونیتریل را به‌عنوان استاندارد داخلی برای ارزیابی کمی شامل می‌شود. با این روش ممکن است حد تشخیص کوچکتر از ۳ mg/kg اکریلونیتریل در کopolymer مورد انتظار باشد. برای دستیابی به حد تشخیص کوچکتر از ۰٫۳ mg/kg تا ۰٫۴ mg/kg روشی جایگزین در پیوست الف مشخص شده است. در این روش، آزمونه در پروپان دیول - (۲۱) - کربنات حل شده و محلول به کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز نیتروژنی گرما یونی تزریق می‌شود. هم‌چنین محلول شامل پروپیونیتریل به‌عنوان استاندارد داخلی می‌باشد.

۴ مواد و / یا واکنشگرها

در حین تجزیه فقط از واکنشگرها با خلوص تجزیه‌ای مشخص استفاده کنید. هنگام جابه‌جایی واکنشگرها به ویژه اکریلونیتریل باید اقدامات ایمنی ویژه را رعایت کنید.

۴-۱ دی متیل فرمامید، با خلوصی که هیچ پیک ناخالصی درون گستره زمان‌های بازداری نمونه‌های مواد اندازه‌گیری ندهد.

۴-۲ پروپیونیتریل

استونیتریل در صورتی که نتایج یکسان با پروپیونیتریل نشان دهد، می‌تواند به جای پروپیونیتریل به عنوان استاندارد داخلی استفاده شود.

۵ وسایل

وسایل معمول آزمایشگاهی به همراه وسایل زیر را استفاده کنید.

۵-۱ کروماتوگراف گازی، با آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای و ثبات

شرایط عملیاتی کروماتوگرافی گازی

ستون: از جنس فولاد زنگ‌نزن یا لوله شیشه‌ای، با طول ۱ m تا ۲ m و قطر داخلی ۳ mm تا ۴ mm پیشنهاد می‌شود. ستون باید با Porapak Q با اندازه ذراتی با مش ۵۰ تا مش ۱۰۰ پر و انباشته^۱ شود. به منظور جلوگیری از ورود مواد غیر فرار محتوی محلول آزمون به ستون باید وسایل مناسبی مانند یک آستر شیشه‌ای^۲ در محل تزریق یا پیش ستونی به طول ۵ cm با نحوه پرکردن یکسان با ستون فراهم کرده و به منظور تکرار مجدد با روش مشابهی نصب کنید.

روش پر کردن مشخص نشده است، اما باید به گونه‌ای باشد که کارایی جداسازی رضایت بخشی از ستون به دست آید. ستون باید برای ۲۴ ساعت در دمای ۲۳۰ °C در معرض جریان گاز نگه‌داشته^۳ شود. تغییر در ابعاد ستون فقط در صورت اثبات دستیابی به همان نتایج مجاز است.

دمای ستون و دمای پیش ستون در صورت کاربرد: هم‌دما در ۱۶۰ °C تا ۱۸۰ °C

دمای محل تزریق: ۲۰۰ °C تا ۲۳۰ °C

دمای قسمت آشکارساز: ۲۳۰ °C

گاز حامل: هلیوم (یا نیتروژن) به صورت مشخص شده در استاندارد ISO 2561

سرعت جریان گاز حامل: به گونه‌ای تنظیم شود که پروپیونیتریل در ۵ دقیقه تا ۱۰ دقیقه شویس شود.

آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای که در آن سرعت جریان‌های هیدروژن و هوا به گونه‌ای تنظیم شده است که نتایج زیر به دست آید:

الف) حساسیت پاسخ بالا

ب) نسبت خطی بین پاسخ و غلظت در گستره اندازه‌گیری شده

پ) اثر غیر قابل توجه روی پاسخ و حساسیت برای تغییرات کوچک در سرعت‌های جریان

سرعت پیشنهادی ثبات: ۱,۰ cm/min یا ۱,۲۷ cm/min

1- Pack
2- Glass liner
3- Age

سپتوم^۱ لاستیکی - سیلیکونی برای تزریق باید به منظور تاخیر در واکنش با دی متیل فرمامید دارای لایه‌ای از پلی تترا فلئورواتیلن روی هر طرف باشد. در صورتی که سپتوم‌های در دسترس فقط روی یک طرف دارای لایه محافظ باشند باید ۲ سپتوم استفاده کنید. همچنین ضروری است که آنها را مکرراً تعویض کنید.

۲-۵ میکروسرنج، با ظرفیت ۱ μl تا ۵۰ μl

۳-۵ ترازوی تجزیه‌ای، با صحت ۰.۵ mg

۶ تهیه آزمایش

نمونه می‌تواند از ماده‌ای به شکل پودر، حبه یا قالب‌گیری شده، برداشته شود. قطعات بزرگ باید به تکه‌های به اندازه کافی کوچک کاهش یابند تا بتوان مقدار نمونه تا حد امکان نزدیک به ۱.۰ g را وزن کرد. این عملیات کاهش اندازه نباید موجب گرم شدن نمونه شود.

۷ روش انجام آزمون

۱-۷ تهیه محلول استاندارد داخلی

دقیقاً ۱ ml پروپیونیتریل (بند ۴-۲) را به وسیله پی‌پت به درون یک بالن حجم سنجی ۱۰۰ ml انتقال داده و با دی متیل فرمامید (بند ۴-۱) تا خط نشانه رقیق کنید. هر دو واکنشگر در دمای $20 \pm 10^\circ\text{C}$ نگه‌داری شده‌اند. دقیقاً ۵ ml از این محلول حاصل را با پی‌پت به بالن حجم سنجی ۱۰۰ ml دیگری انتقال داده و با دی متیل فرمامید تا خط نشانه رقیق کنید. در صورت لزوم این محلول رقیق شده را، بسته به غلظت اکریلونیتریل در نمونه پلیمر و به منظور استفاده از همان حساسیت آشکارساز مجدداً با دی متیل فرمامید رقیق کنید. مایعات را در حین فرآیند رقیق سازی در دمای $20 \pm 10^\circ\text{C}$ نگه‌داری کنید.

۲-۷ تهیه محلول نمونه

تقریباً ۱ g از نمونه پلیمر را با تقریب ۱ mg وزن کرده و به یک بالن حجم سنجی ۲۰ ml مجهز به یک درپوش شیشه‌ای سنباده‌ای منتقل کنید. تقریباً ۱۵ ml دی متیل فرمامید (بند ۴-۱) را اضافه کنید. درپوش بالن را گذاشته و پلیمر را در صورت لزوم با تکان دادن حل کنید. بعد از انحلال کامل، دقیقاً ۱ ml محلول استاندارد داخلی تهیه شده مطابق بند ۷-۱ را با استفاده از پی‌پت اضافه و تا خط نشانه با دی متیل فرمامید رقیق کرده و در دمای $20 \pm 10^\circ\text{C}$ نگه‌داری کنید. محلول را برای تزریق به کروماتوگراف گازی نگه‌دارید.

۳-۷ تهیه محلول‌های اکریلونیتریل برای کالیبراسیون

۱-۳-۷ تهیه محلول استاندارد ذخیره

۰.۱ ml اکریلونیتریل (بند ۴-۳) را به همراه مقدار مناسبی از دی متیل فرمامید (بند ۴-۱)، با تقریب ۱ mg درون بالن حجم سنجی ۱۰۰ ml وزن کرده و تا خط نشانه با دی متیل فرمامید نگه‌داری شده در دمای $20 \pm 10^\circ\text{C}$ رقیق کنید. دقیقاً ۱۰ ml از این محلول حاصل را با پی‌پت به درون بالن حجم سنجی

۱۰۰ ml دیگری منتقل کرده و تا خط نشانه با دی متیل فرمامید رقیق کنید. در صورت لزوم، به همان دلیل ذکر شده در بند ۷-۱، دقیقاً ۲۰ ml از این محلول رقیق شده را با استفاده از پی‌پت به درون بالن حجم سنجی ۱۰۰ ml دیگری منتقل کرده و تا خط نشانه با دی متیل فرمامید رقیق کنید. دمای مایع را در حین فرآیند رقیق سازی در $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ نگاه دارید. به منظور کاهش فشار بخار اکریلونیتریل خیلی فرار، آن را درون مقداری دی متیل فرمامید از قبل توزین شده، وزن کنید.

۲-۳-۷ تهیه محلول‌های کالیبراسیون

حجم مناسبی از محلول اکریلونیتریل تهیه شده مطابق بند ۷-۳-۱ را که در دمای $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ نگاهداری شده، به درون بالن حجم سنجی ۲۰ ml منتقل کرده و دقیقاً ۱ ml از محلول استاندارد داخلی (بند ۷-۱) اضافه و تا خط نشانه با دی متیل فرمامید (بند ۴-۱) رقیق کنید. حجم‌های ۰٫۵ ml، ۱٫۰ ml، ۱٫۵ ml و ۲٫۰ ml به عنوان حجم‌های مناسبی از محلول اکریلونیتریل (بند ۷-۳-۱) پیشنهاد می‌شوند. محلول را برای تزریق به کروماتوگراف گازی نگاه دارید.

۴-۷ ثبت کروماتوگرافی گازی محلول‌های نمونه و کالیبراسیون

بسته به حساسیت کروماتوگراف گازی استفاده شده، حجم مناسبی از محلول نمونه تهیه شده مطابق بند ۷-۲ یا محلول کالیبراسیون تهیه شده مطابق بند ۷-۳ را تزریق کنید. حجم تزریق شده برای محاسبه نتایج، بحرانی نیست اما باید برای محلول‌های کالیبراسیون و محلول‌های نمونه متناظر یکسان باشد. کروماتوگرام گازی کالیبراسیون را همیشه با همان حساسیت‌های استفاده شده برای کروماتوگرام‌های گازی نمونه، برای پیک‌های اجزا و استاندارد داخلی ثبت کنید. کروماتوگرام گازی را تا زمانی که اکریلونیتریل و استاندارد داخلی کاملاً شویب شوند، اما نه بعد از ظهور شیب آغازین در پیک دی متیل فرمامید ادامه دهید. سپس ستون را تا زمانی که خط پایه نرمال به حالت اول برگردد، بشویید (با این روش هیچ گونه عملیات شویب معکوسی نیاز نیست).

۵-۷ ارزیابی پیک‌های کروماتوگرافی گازی

زمان‌های بازداری اکریلونیتریل و پروپیونیتریل باید حداقل نسبت به یکدیگر معلوم باشند. مقادیر زمان بازداری به طول ستون، دمای ستون و پارامترهای دیگر وابسته می‌باشند و مطابق با چگالی پر کردن ستون و عمر ستون تغییر می‌کنند.

مساحت‌های پیک اکریلونیتریل و پروپیونیتریل با روش‌های زیر تعیین می‌شوند:

الف) انتگرال‌گیری الکترونی؛

ب) تخمین مساحت بر اساس رابطه ۱ (استاندارد ISO 2561 را ببینید)؛

$$\text{عرض پیک در نصف ارتفاع} \times \text{ارتفاع پیک} = (A) \text{ مساحت} \quad (1)$$

پ) مساحت سنجی

استفاده از روش (ب) فقط برای پیک‌هایی با خط پایه افقی و دارای شکلی تا حد امکان نزدیک به مثلث متساوی الساقین، به منظور به حداقل رساندن عدم صحت اندازه‌گیری توصیه می‌شود. این روش برای روش آزمون تجزیه‌ای شرح داده شده در این استاندارد مناسب شناخته شده است. برای اندازه‌گیری‌های معمول،

اندازه‌گیری ارتفاع پیک دو کروماتوگرام نمونه و کالیبراسیون کافی خواهد بود. روش انتخاب شده به منظور ارزیابی پیک باید برای پیک‌های متناظر محلول‌های کالیبراسیون و نمونه یکسان باشد.

۸ بیان نتایج

۸-۱ محاسبه نتایج از يك منحنی کالیبراسیون

در صورتی که چندین محلول کالیبراسیون با غلظت‌های متفاوت اکریلونیتریل در دسترس است، نمودار کالیبراسیون را براسم نسبت‌های مساحت پیک A'_a/A'_s در مقابل غلظت‌های مربوطه برحسب میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به دست آورید.

غلظت اکریلونیتریل در محلول نمونه، C_a ، را از روی نمودار کالیبراسیون برای نسبت‌های A_a/A'_s متناظر اندازه‌گیری شده از محلول نمونه بخوانید. مقدار اکریلونیتریل در نمونه پلیمر، P_a ، برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم با استفاده از رابطه زیر از C_a محاسبه می‌شود.

$$P_a = \frac{2C_a}{m_p} \times 10^4 \quad (۲)$$

که در آن:

A'_a مساحت پیک برای اکریلونیتریل در محلول کالیبراسیون؛

A'_s مساحت پیک برای استاندارد داخلی (پروپیونیتریل) در محلول کالیبراسیون؛

A_a مساحت پیک برای اکریلونیتریل در محلول نمونه؛

A_s مساحت پیک برای استاندارد داخلی (پروپیونیتریل) در محلول نمونه؛

C_a غلظت اکریلونیتریل در محلول نمونه برحسب میلی‌گرم بر میلی‌لیتر؛

m_p جرم نمونه پلیمر برحسب گرم؛

P_a مقدار اکریلونیتریل در نمونه پلیمر برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم است.

برای اندازه‌گیری‌های معمول، در صورتی که ارتفاع پیک‌ها منجر به نتایج یکسان شوند، می‌توانند به جای مساحت پیک‌ها A'_a ، A'_s ، A_a و A_s استفاده شوند.

۸-۲ محاسبه نتایج از يك کالیبراسیون تك نقطه‌ای

به شرطی که نسبت خطی بین مساحت پیک‌ها و غلظت‌های اکریلونیتریل مربوطه وجود داشته باشد، P_a می‌تواند از رابطه زیر محاسبه شود.

$$P_a = \frac{m'_a (A_a / A_s)}{m_p (A'_a / A'_s)} \times 10^3 \quad (۳)$$

که در آن:

A'_a ، A'_s ، A_a و A_s به صورت تعریف شده در بند ۸-۱؛

m'_a جرم اکریلونیتریل در ۲۰ ml از محلول کالیبراسیون برحسب میلی‌گرم است (بند ۷-۳ را ببینید).

۳-۸ دقت اندازه‌گیری و حساسیت

پراکندگی نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری غلظت اکریلونیتریل در یک نمونه کالیبراسیون نباید از $\pm 20\%$ نتیجه میانگین یا 5 mg/kg مطلق، هر کدام که بزرگ‌تر است، تجاوز کند. حد تشخیص کمتر از 3 mg/kg ممکن است از این روش مورد انتظار باشد.

۹ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۹ روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛

۲-۹ همه جزییات ضروری برای شناسایی کامل پلیمر آزمون شده؛

۳-۹ هر گونه انحراف در روش کار و تجهیزات کروماتوگرافی گازی از تجهیزات استاندارد با آشکار ساز یونیزاسیون شعله‌ای و روش مشخص شده در متن اصلی این استاندارد، به‌ویژه روش شرح داده شده در پیوست الف این استاندارد؛

۴-۹ مقدار منومر اکریلونیتریل در نمونه پلیمر برحسب mg/kg و گردشده به نزدیک‌ترین عدد صحیح؛

۵-۹ حد یا خطای حاصل از پراکندگی نتایج (بند ۳-۸ را ببینید).

پیوست الف

(الزامی)

روشی برای اندازه گیری مقادیر کمتر از ۳ mg/kg به وسیله کروماتوگرافی گازی فضای فوقانی با استفاده از آشکارساز نیتروژنی گرمایونی

الف-۱ کلیات

کوپلیمرهای اکریلونیتریل به دلایل سمیتی باید دارای حداقل مقدار ممکن منومر اکریلونیتریل باقی مانده باشند. از این رو در بعضی موارد ممکن است حد تشخیص کمتر از ۳ mg/kg از روش تجزیه‌ای مورد نیاز باشد. در این موارد می‌توانید روش مشخص شده در این پیوست را به کار ببرید. انتظار می‌رود حد تشخیص پایین آن بین ۰/۳ mg/kg تا ۰/۴ mg/kg باشد. برای اصول آزمون روش بند ۳ را ببینید.

الف-۲ مواد و/یا واکنشگرها

برای خلوص مواد و اقدامات احتیاطی ایمنی بند ۴ را ببینید.

الف-۲-۱ پروپان دیول- (۱, ۲)- کربنات^۱ (PC)، با نقطه جوش بین ۲۴۱ °C و ۲۴۳ °C

الف-۲-۲ پروپیونتریل

الف-۲-۳ اکریلونیتریل

الف-۲-۴ پلیمر مرجع، به عبارت دیگر پودر، حبه یا تکه‌های کوچک پلیمر به وسیله عملیات گرم کردن منومر اکریلونیتریل به مدت حدود ۵ روز در گرمخانه خلا در دمای ۱۰۰ °C از آن آزاد شده است.

الف-۳ وسایل

وسایل معمول آزمایشگاهی به همراه وسایل زیر را استفاده کنید.

الف-۳-۱ کروماتوگراف گازی، با آشکارساز نیتروژنی گرمایونی و محل تزریق و / یا ورودی خودکار نمونه فاز بخار گرم شده

شرایط عملیاتی کروماتوگرافی گازی

ستون: از جنس فولاد زنگ‌نزن، با طول ۴ m و قطر داخلی ۲/۵ mm با پرکننده پلی اتیلن گلیکول ۱۵٪ (جرم مولکولی ۱۵۰۰) روی kieselguhr با مش ۵۰ تا مش ۷۵. سایر پرکننده‌های ستون با کارایی یکسان می‌توانند استفاده شوند.

دمای ستون: هم دما در ۷۰ °C

دمای محل تزریق: ۱۴۰ °C

دمای قسمت آشکارساز: ۱۴۰ °C

گاز حامل: هلیوم

1- Propanediol-(1,2)-carbonate (PC)

سرعت جریان گاز حامل در فشار ۱/۰ atm: ۲۵ ml/min، تنظیم شده برای ظهور پیک بهینه سازگار با تجزیه سریع. تحت این شرایط زمان بازداری برای اکریلونیتریل حدود ۳۴۰ ثانیه و برای پروپیونیتریل حدود ۴۲۰ ثانیه است.

آشکارساز نیتروژنی گرمایونی که تنظیمات در آن برای جریان هوا (در فشار ۱/۵ atm)، جریان هیدروژن (در فشار ۲/۰ atm) و منبع قدرت باید برای حداکثر حساسیت با حداقل نوفه تنظیم شود. به منظور بهینه کردن علامت آشکارساز گرما یونی باید دستورکار سازنده را دنبال کنید. حساسیت این آشکارساز به طور معکوس با افزایش مقادیر ماده عبوری از آن تحت تاثیر قرار می گیرد. به همین دلیل انتخاب حلال به حلال های دارای فراریت کم محدود شده است. سطح فوقانی آشکارساز که از نمک فلز قلیایی ساخته شده، باید به محض این که نسبت علامت به نوفه برای مقدار اکریلونیتریل ۰/۵ mg/kg در پلیمر کمتر از ۲/۵ شد، تجدید شود.

مثالی از شرایط نمونه برداری خودکار

دمای نمونه بردار: ۱۴۰ °C

دمای دماپا: ۷۰ °C

مدت زمان به تعادل رسیدن دماپایی: ۱۶ ساعت (به عنوان مثال در طول شب)

زمان نمونه برداری: ۵ ثانیه

زمان پاک سازی: ۳۰ ثانیه

فاصله زمانی تنظیم مجدد: ۳۰ ثانیه

الف-۳-۲ شیشه^۱ نمونه، با سپتوم (نوع بوتیل) و درپوش های پیچی آلومینیمی، با ظرفیت ۲۵ ml برای نمونه برداری خودکار، ظرفیت ۵۰ ml برای نمونه برداری دستی

الف-۳-۳ درپازکن^۲، برای درپوش های پیچی

الف-۳-۴ میکروسرنگ، با ظرفیت ۱۰ µl (علامت های درجه بندی µl ۰/۱)

الف-۳-۵ سرنگ گازی، با ظرفیت ۱ ml (برای نمونه برداری دستی)

الف-۳-۶ ترازوی تجزیه ای، قادر به توزین تا ۰/۰۱ mg

الف-۴ تهیه آزمایش

این بند مشابه با بند ۶ بوده و برای پلیمر نمونه و پلیمر مرجع (بند الف-۲-۴) به کار می رود. جرم نمونه مورد نیاز حدود ۰/۵ g است.

1- Vial

2- Crimper and decapper

الف-۵ روش انجام آزمون

الف-۵-۱ تهیه محلول استاندارد داخلی

حدود ۵۰ mg پروپیونیتریل (بند الف-۲-۲) را روی یک ترازوی تجزیه‌ای وزن کرده و به یک بالن حجم سنجی ۵۰ ml منتقل کنید. بالن را تا خط نشانه با PC (بند الف-۲-۱) پر کنید. دقیقاً ۱۰ ml از این محلول را به وسیله پی‌پت به یک بالن حجم سنجی ۱۰۰۰ ml انتقال داده و تا خط نشانه با PC (بند الف-۲-۱) به حجم رسانده و هم بزنید.

الف-۵-۲ تهیه محلول‌های ذخیره و کالیبراسیون اکریلونیتریل

حدود ۱٫۵ mg اکریلونیتریل (بند الف-۲-۳) را با تقریب ۵ mg درون یک بالن حجم سنجی ۵۰ ml که به‌طور جزیی با PC (بند الف-۲-۱) پر شده، وزن کنید و تا خط نشانه پر کنید. این محلول ذخیره را برای تهیه محلول‌های کالیبراسیون، در یک نسبت حجمی به گونه‌ای با PC رقیق کنید که ۵ µl از محلول کالیبراسیون نهایی شامل مقداری از اکریلونیتریل باشد که حدود مقدار مورد انتظار در نمونه پلیمر است.

الف-۵-۳ تهیه محلول نمونه مرجع برای کالیبراسیون

حدود ۰٫۵ g از پلیمر مرجع آزاد شده از منومر (بند الف-۲-۴) را با تقریب ۰٫۲ mg درون یک شیشه نمونه ۲۵ ml یا ۵۰ ml (بند الف-۳-۲) وزن کنید. ۵ ml از PC (بند الف-۲-۱) و یا ۵ ml محلول استاندارد داخلی تهیه شده طبق بند الف-۵-۱ را به‌وسیله پی‌پت اضافه کنید. شیشه را با درپوش پیچی ببندید. ۵ µl محلول کالیبراسیون تهیه شده طبق بند الف-۵-۲ را بعد از بستن شیشه به‌وسیله یک میکرو سرنگ ۱۰ µl (بند الف-۳-۴) تزریق کنید.

هنگام کشیدن سوزن از سیتوم در حین تزریق محلول کالیبراسیون اکریلونیتریل، نوک سوزن سرنگ به‌منظور جلوگیری از تخلیه محلول کالیبراسیون اکریلونیتریل باید درون PC یا محلول استاندارد داخلی فروبرده شود.

الف-۵-۴ تهیه یک محلول نمونه با غلظت صفر

پلیمر مرجع آزاد شده از منومر (بند الف-۲-۴) را درون یک شیشه نمونه ۲۵ ml یا ۵۰ ml با PC (بند الف-۲-۱) و یا محلول استاندارد داخلی (بند الف-۵-۱) دقیقاً به‌صورت شرح داده شده در بند الف-۵-۳ حل کنید، اما محلول کالیبراسیون اکریلونیتریل را درون شیشه بسته شده تزریق نکنید.

الف-۵-۵ تهیه محلول نمونه پلیمر برای اندازه‌گیری اکریلونیتریل

حدود ۰٫۵ g نمونه پلیمر را با تقریب ۰٫۲ mg درون یک شیشه نمونه ۲۵ ml یا ۵۰ ml (بند الف-۳-۲) وزن کنید. ۵ ml از PC (بند الف-۲-۱) و یا ۵ ml محلول استاندارد داخلی تهیه شده مطابق بند الف-۵-۱ را به وسیله پی‌پت اضافه کنید. شیشه را با درپوش پیچی ببندید.

الف-۵-۶ تهیه نمونه شاهد حلال

۵ ml از PC (بند الف-۲-۱) یا محلول استاندارد داخلی تهیه شده مطابق بند الف-۵-۱ را به‌وسیله پی‌پت به درون یک شیشه نمونه ۲۵ ml یا ۵۰ ml (بند الف-۳-۲) انتقال دهید. شیشه را با درپوش پیچی ببندید.

الف-۵-۷ تجزیه کروماتوگرافی گازی محلول‌ها

شیشه‌های شامل محلول نمونه (بند الف-۵-۵ را ببینید)، محلول نمونه مرجع برای کالیبراسیون (بند الف-۵-۵-۳ را ببینید)، محلول نمونه با غلظت صفر (بند الف-۵-۴ را ببینید) و حلال شاهد (بند الف-۵-۶ را ببینید) را به مدت ۱۶ ساعت در دمای °C ۷۰ در یک حمام دماپا (هنگامی که از یک نمونه بردار خودکار استفاده می‌کنید) یا در یک گرم‌خانه (هنگامی که نمونه برداری را به صورت دستی انجام می‌دهید) نگه‌دارید. مثالی برای تنظیمات نمونه بردار خودکار در بند الف-۳-۱-۳ ارائه شده است. بعد از آماده سازی، یک قسمت ۱ ml از فاز بخار را با ورود سوزن از میان سپتوم از شیشه‌ها خارج کرده و به کروماتوگراف گازی انتقال دهید. در عملیات دستی نمونه فاز بخار به وسیله سرنگ گازی (بند الف-۳-۵) خارج شده و به کروماتوگراف گازی تزریق می‌شود. محلول نمونه غلظت صفر (بند الف-۵-۴ را ببینید) و شاهد حلال (بند الف-۵-۶ را ببینید) را به علت کاهش در حساسیت آشکارساز گرمایونی با زمان، قبل و بعد از هر مجموعه ۵ تا ۱۰ تایی از محلول‌های نمونه مرجع (بند الف-۵-۳ را ببینید) هنگام ایجاد منحنی‌ها یا مقادیر کالیبراسیون ثبت کنید.

الف-۵-۸ ارزیابی پیک‌های کروماتوگرافی گازی

در این روش، ارتفاع پیک‌ها برحسب میلی‌متر به جای مساحت پیک‌ها تعیین شده‌اند.

الف-۶ بیان نتایج

الف-۶-۱ محاسبه نتایج از یک منحنی کالیبراسیون

در صورتی که چندین محلول کالیبراسیون (بند الف-۵-۳ را ببینید) با غلظت‌های اکریلونیتریل متفاوت در دسترس است، یک منحنی کالیبراسیون با رسم ارتفاع پیک‌های اکریلونیتریل، h'_a ، برحسب میلی‌متر در مقابل مقدار اکریلونیتریل، n'_a ، برحسب میکروگرم روی یک نمودار دو لگاریتمی به دست آورید. مقدار اکریلونیتریل، n_a ، موجود در نمونه پلیمر را برحسب میکروگرم از روی منحنی کالیبراسیون در نقطه متناظر با ارتفاع پیک، h_a ، محلول نمونه پلیمر (بند الف-۵-۵ را ببینید) برحسب میلی‌متر بخوانید. با همین روش مقدار اکریلونیتریل، n''_a ، محتوی قسمت حلال را از ارتفاع پیک اکریلونیتریل، h''_a ، نمونه شاهد حلال (بند الف-۵-۶ را ببینید) برحسب میلی‌لیتر تعیین کنید. مقدار اکریلونیتریل نمونه پلیمر، w_a ، را برحسب mg/kg از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$w_a = \frac{n_a - n''_a}{m_p} \quad (\text{الف-۱})$$

که در آن:

h'_a ارتفاع پیک اکریلونیتریل در محلول کالیبراسیون تهیه شده مطابق با بند الف-۵-۳ بر حسب میلی‌متر؛

h_a ارتفاع پیک اکریلونیتریل در محلول نمونه تهیه شده مطابق با بند الف-۵-۵ بر حسب میلی‌متر؛

h''_a ارتفاع پیک اکریلونیتریل در نمونه شاهد حلال تهیه شده مطابق با بند الف-۵-۶ بر حسب میلی‌متر؛

n'_a مقدار کل اکریلونیتریل بر حسب میکروگرم در آزمون محلول نمونه مرجع برای کالیبراسیون، تهیه شده مطابق بند الف-۵-۳ با مقادیر متفاوتی از اکریلونیتریل اضافه شده شامل مقادیر کمتری از اکریلونیتریل در محلول نمونه غلظت صفر و به طور جداگانه اندازه گیری شده؛

n_a مقدار اندازه‌گیری شده اکریلونیتریل در آزمون محلول نمونه پلیمر تهیه شده مطابق بند الف-۵-۵ بر حسب میکروگرم؛

n''_a مقدار اندازه‌گیری شده اکریلونیتریل در آزمون شاهد حلال تهیه شده مطابق بند الف-۵-۶ بر حسب میکروگرم؛

m_p جرم آزمون پلیمری وزن شده در بند الف-۵-۵ بر حسب گرم؛

w_a مقدار اکریلونیتریل نمونه پلیمر بر حسب mg/kg است.

برای این محاسبه، هیچ استاندارد داخلی نیاز نیست و به‌طور معمول فقط در مواردی استفاده می‌شود که هیچ گونه نسبت خطی بین مقدار اکریلونیتریل در نمونه و ارتفاع پیک اکریلونیتریل وجود ندارد.

الف-۶-۲ محاسبه نتایج از يك كاليبراسيون تك نقطه‌اي

الف-۶-۲-۱ بدون استاندارد داخلي

به‌شرطی که نسبت خطی بین ارتفاع پیک‌ها و مقادیر اکریلونیتریل مربوطه وجود داشته باشد، w_a را از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$w_a = \frac{n'_a}{h'_a - h''_a} \times \frac{h_a - h''_a}{m_p} \times \frac{m'_0}{m''_0} \quad (\text{الف-۲})$$

که در آن:

نمادهای تعریف شده در بند الف-۶-۱ به همراه نمادهای زیر استفاده می‌شود:

n'_a مقدار اکریلونیتریل در آزمون محلول نمونه مرجع برای کالیبراسیون بر حسب میکروگرم، اضافه شده با تزریق محلول کالیبراسیون تهیه شده مطابق بند الف-۵-۳؛

h''_a ارتفاع پیک اکریلونیتریل باقی‌مانده در پلیمر مرجع گاززدایی شده بر حسب میلی‌متر، اندازه‌گیری شده در محلول نمونه با غلظت صفر تهیه شده مطابق بند الف-۵-۴؛

m'_0 جرم نمونه پلیمر مرجع آزاد شده از منومر بر حسب گرم، حل شده در محلول نمونه مرجع برای کالیبراسیون که مطابق با بند الف-۵-۳ تهیه شده؛

m''_0 جرم نمونه پلیمر مرجع آزاد شده از منومر بر حسب گرم، حل شده در محلول نمونه با غلظت صفر که مطابق با بند الف-۵-۴ تهیه شده؛

الف-۶-۲-۲ با استاندارد داخلي

به‌شرطی که نسبت خطی بین مساحت‌های پیک و غلظت‌های اکریلونیتریل مربوطه وجود داشته باشد و در صورتی که کل محلول‌های نمونه کروماتوگرافی گازی با استفاده از محلول استاندارد داخلی (بند الف-۵-۱) را ببینید) به‌جای PC به‌عنوان حلال تهیه شده باشد، w_a را از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$w_a = \frac{h'_s n'_a}{h'_a - h''_a} \times \frac{n_s}{n'_s} \times \frac{h_a - h''_a}{h_s m_p} \times \frac{m'_0}{m''_0} \quad (\text{الف-۳})$$

که در آن:

نمادهای تعریف شده در بندهای الف-۶-۱ و الف-۶-۲-۱ به همراه نمادهای زیر استفاده می‌شود:
 h'_s ارتفاع پیک استاندارد داخلی (پروپیونیتریل) در محلول کالیبراسیون تهیه شده مطابق بند الف-۵-۳ با محلول استاندارد داخلی برحسب میلی‌متر؛
 h_s ارتفاع پیک استاندارد داخلی (پروپیونیتریل) در محلول نمونه تهیه شده مطابق بند الف-۵-۵ با محلول استاندارد داخلی برحسب میلی‌متر؛
 n_s مقدار استاندارد داخلی (پروپیونیتریل) در آزمون محلول نمونه پلیمر تهیه شده مطابق بند الف-۵-۵ برحسب میکروگرم؛
 n'_s مقدار استاندارد داخلی (پروپیونیتریل) در آزمون محلول نمونه مرجع برای کالیبراسیون تهیه شده مطابق بند الف-۵-۳ برحسب میکروگرم.
 در صورتی که بتوان فرض کرد $h''_a=0$ و $h'''_a=0$ و $n_s=n'_s$ باشد، رابطه (الف-۳) از نظر جبری به رابطه (۲) کاهش می‌یابد.