

T/CWDPA

团 体 标 准

T/CWDPA XXX—XXXX

塑料 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVAC）中 游离乙酸乙烯酯含量的测定

Plastics: determination of free vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate
copolymer (EVAC)

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国西部开发促进会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 试验方法原理 1

 4.1 方法 A（顶空气相色谱法） 1

 4.2 方法 B（差重法） 2

5 试剂与材料 2

 5.1 方法 A（顶空气相色谱法试剂） 2

 5.2 方法 B（差重法试剂） 2

 5.3 溶剂 3

 5.4 标准物质 3

6 仪器设备 3

 6.1 方法 A（顶空气相色谱法） 3

 6.2 方法 B（差重法） 3

 6.3 辅助设备 4

7 样品 5

 7.1 样品制备 5

 7.2 样品保存 5

8 试验步骤 5

 8.1 校准 5

 8.2 试样制备 6

 8.3 测定 6

 8.4 空白试验 7

9 结果计算与表示 7

 9.1 计算方法 7

 9.2 结果表示 9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由中国西部开发促进会提出。

本文件由中国西部开发促进会归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件首次发布。

塑料 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVAC）中游离乙酸乙烯酯含量的测定

1 范围

本文件规定了测定乙烯-乙酸乙烯酯（EVAC）树脂游离乙酸乙烯酯含量的两种方法：

——方法A：顶空气相色谱法；

——方法B：差重法。

本文件适用于乙烯-乙酸乙烯酯（EVAC）树脂中游离乙酸乙烯酯含量的测定。适用检测范围为0.01%～1%，方法检出限为0.01%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

SH/T 1770 塑料 聚乙烯水分含量的测定

SH/T 1831 丙烯腈-丁二烯橡胶中游离丙烯腈含量的测定 顶空气相色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

乙烯-乙酸乙烯酯 ethylene-vinyl acetate resin, EVAC

由乙烯单体和乙酸乙烯酯两种单体经共聚反应制得的热塑性树脂。

3.2

游离乙酸乙烯酯 free vinyl acetate

乙烯-乙酸乙烯酯（EVAC）树脂中未参与聚合反应、以单体形式残留的乙酸乙烯酯。

3.3

顶空气相色谱法 headspace gas chromatography

将样品置于密闭的顶空瓶中，在一定温度下加热达到热平衡后，对顶空瓶内气相中的挥发性组分进行气相色谱分析的方法。

3.4

差重法 differential weight method

通过测定样品中总挥发物含量与水分含量的差值，结合校准曲线确定游离乙酸乙烯酯含量的方法。

4 试验方法原理

4.1 方法A（顶空气相色谱法）

4.1.1 样品前处理原理

4.1.1.1 将约 0.1 g 样品溶于 2 mL DMF（N,N-二甲基甲酰胺）中，置于顶空瓶中密封。

4.1.1.2 在 105 °C 下平衡 30 分钟，恒温加热使游离乙酸乙烯酯从试样中溢出，在气相（顶空）和基质（固相）之间存在分配平衡。达到平衡后，便于进样分析。

4.1.2 分离原理

4.1.2.1 使用气相色谱仪进行分离，色谱柱为极性聚乙二醇固定相。

4.1.2.2 利用程序升温（40 °C→110 °C→200 °C）实现 VAc 单体与其他挥发性组分的分离。

4.1.2.3 VAc 单体因其极性较强，在极性柱上有较好的保留和分离效果，与溶剂峰及其他干扰峰有效分离。

4.1.3 检测原理

4.1.3.1 使用火焰离子化检测器（FID）进行检测。

4.1.3.2 FID 对有机化合物（如 VAc）有高灵敏度和线性响应，通过测量燃烧产生的离子流信号进行定量。

4.1.3.3 采用外标法，通过 VAc 标准溶液建立校准曲线，计算样品中游离 VAc 的含量。

4.2 方法 B（差重法）

4.2.1 样品前处理原理

4.2.1.1 称取约 10 g 样品，在 105 °C 下加热不少于 10 分钟，使总挥发物（包括 VAc 和水分）逸出。

4.2.1.2 另取约 1 g 样品，在 150 °C 卡式炉中用氮气吹扫，将水分带入卡尔费休滴定池测定。

4.2.2 分离原理

4.2.2.1 挥发物分离：基于不同组分挥发温度的差异，VAc 和水在加热条件下从试样中逸出。

4.2.2.2 水分分离：使用卡尔费休库仑法单独测定水分，通过差重计算得到 VAc 含量。

4.2.3 检测原理

4.2.3.1 总挥发物测定：通过加热前后样品质量差计算总挥发物含量。

4.2.3.2 水分测定：使用卡尔费休库仑法，水分与试剂发生定量反应，计算水分含量。

4.2.3.3 VAc 含量计算：VAc 含量=总挥发物含量-水分含量，再通过标准曲线（基于顶空气相色谱法的结果建立）将差值转换为 VAc 含量。

5 试剂与材料

5.1 方法 A（顶空气相色谱法试剂）

5.1.1 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）：色谱纯，用于溶解样品和配制标准溶液。

5.1.2 乙酸乙烯酯（VAc）：纯度不低于 99%，作为标准物质。

5.2 方法 B（差重法试剂）

5.2.1 阳极溶液

含有碘离子（为在反应混合物中产生碘），与仪器说明书一致（用于有隔膜滴定池）。

5.2.2 阴极溶液

甲醇（或其他合适的有机溶剂）中含有合适的盐，与仪器说明书一致（用于有隔膜滴定池）。

5.2.3 通用试剂

含有碘离子（为在反应混合物中产生碘），与仪器说明书一致（用于无隔膜滴定池）。

5.2.4 中和溶液

含有约 4 mg/mL 水的碳酸丙烯酯、乙二醇甲醚（2-甲氧基乙醇）或甲基纤维素的溶液。

注：一般试验中很少用到。

5.2.5 分子筛

3A，用作载气的干燥剂。

5.2.6 硅胶

颗粒状，直径约2 mm，用作载气的初级干燥。

5.2.7 真空硅脂

水分含量很低或不含水并且具有低的吸水性，用于磨砂玻璃连接处的润滑，以确保系统的密封性。

5.3 溶剂

仅方法A使用N,N-二甲基甲酰胺（DMF）作为溶剂，其纯度为色谱纯，应密封储存于阴凉干燥处，避免吸潮和污染。使用时应注意其挥发性和腐蚀性，做好防护措施。

5.4 标准物质

5.4.1 乙酸乙烯酯（VAc）

纯度不低于99%，用于配制标准储备液和标准工作液。储存条件：密封避光保存，置于阴凉干燥处，有效期为6个月。

5.4.2 标准储备液

准确称取适量乙酸乙烯酯（VAc），用N,N-二甲基甲酰胺（DMF）配制成浓度约为10 mg/mL或其他合适浓度的标准储备溶液。储存条件：密封后冷藏（4 °C ± 2 °C）保存，有效期为3个月，使用前应恢复至室温并摇匀。

5.4.3 标准工作液（仅方法A）

采用逐级稀释的方法配制合适浓度的标准工作液。取一定体积的标准储备液到10 mL的容量瓶中，用N,N-二甲基甲酰胺（DMF）定容混匀待用。浓度点分别50 μg/mL、100 μg/mL、200 μg/mL、500 μg/mL、1000 μg/mL，现配现用。

6 仪器设备

6.1 方法A（顶空气相色谱法）

6.1.1 气相色谱仪

配有分流进样口、火焰离子化检测器(FID)，带顶空自动进样系统。

6.1.2 色谱柱

能够满足方法测定要求的固定相为强极性的聚乙二醇（PEG）色谱柱均可使用；本文件采用毛细管柱30 m×250 μm×0.25 μm。

6.1.3 顶空瓶

与仪器设备匹配，并配有铝盖和聚四氟乙烯涂膜的隔垫。

6.2 方法B（差重法）

6.2.1 卡尔·费休库仑滴定仪

包括控制单元和滴定池。滴定池由有隔膜或无隔膜电解池、双针铂电极和磁力搅拌器组成。

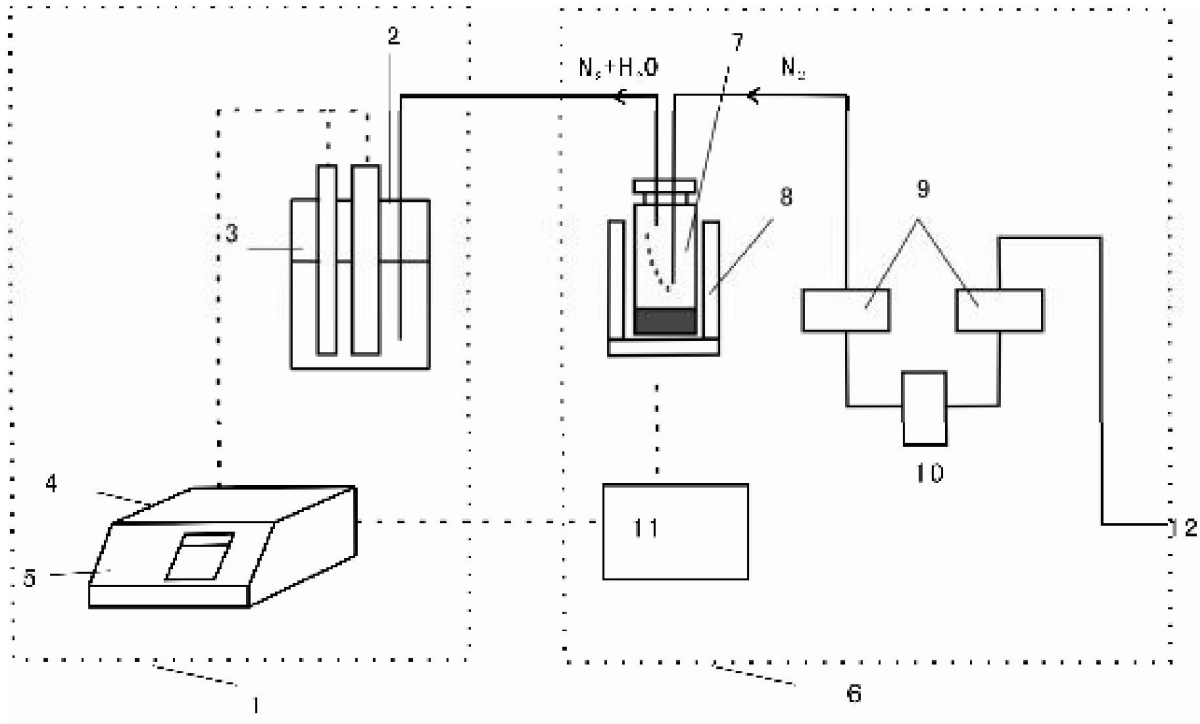
滴定仪电解产生的碘与滴定池中的水分发生化学计量反应，将产生碘所消耗的电量转化为水分的量，并直接以数字读出。

许多应用中无隔膜电解池准确度已经足够，如果需要达到更高的准确度，推荐使用有隔膜电解池。

6.2.2 水蒸发器

包括能至少加热至250℃的加热单元、温度控制单元、气体流量计和装有干燥剂的气体干燥管，见图1。加热单元为瓶式加热法，包括加热炉和样品瓶，见图1。

流量控制满足试验要求。



- 1——卡尔·费休库仑滴定仪；
- 2——废气；
- 3——滴定池；
- 4——滴定控制单元；
- 5——电源；
- 6——水蒸发器；
- 7——样品瓶；
- 8——加热炉；
- 9——气体干燥管（填充干燥剂）；
- 10——气体流量计；
- 11——温度控制单元；
- 12——氮气。

图1 卡尔·费休库仑法测定 EVAC 中水分含量示意图（瓶式加热法）

6.2.3 干燥烘箱（或同类型设备）

可以保持105℃±2℃的恒定温度。

6.3 辅助设备

6.3.1 分析天平

精度0.1 mg，用于样品和试剂的称量。

6.3.2 容量瓶

10 mL, 用于标准溶液的配制。

6.3.3 吸量管

1 mL、5 mL, 用于标准溶液的稀释。

6.3.4 气体流量计

流量控制满足试验要求。

6.3.5 微量注射器

容量10 μ L。

6.3.6 样品瓶

瓶式加热法, 可以使用玻璃瓶为样品瓶, 样品瓶足以盛装样品并能放入加热炉中。

6.3.7 铝盘

直径35 mm, 高度60 mm~80 mm, 最小容量50 mL。

6.3.8 干燥器

ϕ 400 mm, 普通玻璃附瓷板, 下层放置变色硅胶。

7 样品

7.1 样品制备

样品可为颗粒料、粉料、型材或模塑件等。若为型材或模塑件, 应切割至尺寸小于4 mm $\times$ 4 mm $\times$ 3 mm。

方法A: 称取0.1 g (精确到0.1 mg) 的代表性试样, 确保试样均匀无杂质。

方法B: 选取不多于10 g的典型样品, 称取10 g (精确到0.1 mg) 用于总挥发物含量测定, 称取1 g (精确到0.1 mg) 用于水分含量测定。由于样品量较少, 应确保样品具有代表性。

取样时应取底层样品, 避免样品污染和吸潮。

7.2 样品保存

样品应密封保存, 可装在具盖玻璃瓶或隔水密封袋内, 置于阴凉干燥处, 避免阳光直射和吸潮。

8 试验步骤

8.1 校准

8.1.1 方法 A (顶空气相色谱法)

8.1.1.1 标准溶液配制: 按照 5.4.3 的要求配制系列浓度的标准工作液。

8.1.1.2 气相色谱仪操作条件:

——顶空参数: 平衡温度 105 $^{\circ}$ C;

——平衡时间 30 min;

——定量环温度 115 $^{\circ}$ C;

——传输线温度 125 $^{\circ}$ C;

——定量环 1000 μ L;

——GC 循环时间 30 min。

8.1.1.3 色谱条件:

——色谱柱 30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m;

T/CWDPA XXX—XXXX

- 程序升温 40 °C（保持 5 min），10 °C/min 升至 110 °C（保持 3 min），再以 20 °C/min 升至 200 °C（保持 3 min）；
- 柱流速 1.2 mL/min；
- 进样方式分流，分流比 100: 1；
- 进样口温度 250 °C；
- 载气为氮气（纯度≥99.999%）；
- 检测器温度为离子源：230°C；气质检测器四级杆质量检测器：150°C。

8.1.1.4 校准曲线绘制：在上述操作条件下，对系列标准工作液进行测定，以标准工作液浓度为横坐标，对应的色谱峰面积为纵坐标，采用线性回归法绘制校准曲线，得到回归方程 $y=a+bx$ ，其中 a 为截距， b 为斜率。

8.1.2 方法 B(差重法)

绘制校准曲线：配制已知游离VAc含量的标准样品，分别测定其总挥发物含量（W总挥发物）和水分含量（W水含量），计算差值 $W差=W总挥发物-W水含量$ 。以 $W差$ 为横坐标，对应的游离VAc含量为纵坐标，绘制校准曲线，回归方程 $y=a+bx$ 。样品测定时，计算得到 $W差$ 后，代入校准曲线即可查得对应的游离VAc含量。

8.2 试样制备

8.2.1 方法 A（顶空气相色谱法）

称取 0.1 g（精确到 0.0001 g）试样置于顶空瓶中，加入 2 mL N,N-二甲基甲酰胺（DMF），立即用铝盖和聚四氟乙烯涂膜隔垫密封顶空瓶，轻轻摇匀，确保试样与溶剂充分接触；按 8.1.1.2 规定的顶空参数进行加热平衡。

8.2.2 方法 B(差重法)

8.2.2.1 总挥发物测定试样：称取 10 g（精确到 0.1 mg）样品置于已恒重的铝盘中，平铺均匀，避免堆积。

8.2.2.2 水分测定试样：按表 1 规定称取适量样品（精确到 1 mg）置于样品瓶中，立即用铝箔封口并加盖，防止水分变化。

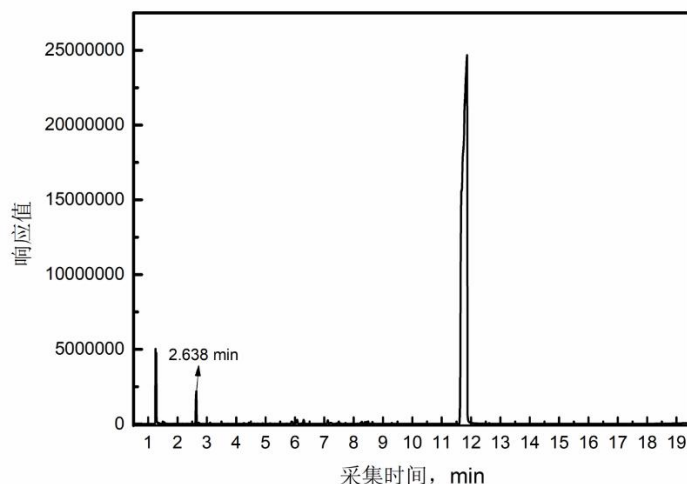
表 1 试样量

水含量, w (%)	试样质量 m (g)
$w > 1$	$0.1 \leq m < 0.2$
$0.5 < w \leq 1$	$0.2 \leq m < 0.4$
$0.1 < w \leq 0.5$	$0.4 \leq m < 1$
$w \leq 0.1$	$m \geq 1^a$
注：a 为在实验室间比较数据，优先推荐样品量为 1 g。	

8.3 测定

8.3.1 方法 A（顶空气相色谱法）

称取 0.1 g（精确到 0.0001 g）试样到顶空瓶后，加入 2 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺（DMF），加盖密封后，上机测试。图 2 为 8.1.1.2 及 8.1.1.3 测试条件下 EVAC 中游离 VAc 的典型色谱图。



说明：1——乙酸乙烯酯（VAc）

图2 EVAC中游离VAc的典型色谱图

8.3.2 方法B(差重法)

8.3.2.1 总挥发物含量（W总挥发物）测定：

- 将铝盘放置在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥烘箱烘至恒重，在干燥器中冷却 30 min；
- 称量空铝盘质量，精确到 0.1 mg，记录空铝盘质量为 m_0 ；
- 称取 10 g（精确到 0.1 mg）的样品，记录样品和铝盘质量为 m_1 ；
- 将装有样品铝盘在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘 10 min；
- 从烘箱中取出铝盘，将其放置在干燥器中冷却至室温；
- 称量干燥后样品和铝盘质量，精确到 0.1 mg，记录样品和铝盘质量为 m_2 。

注1：样品要密封保存。

注2：取样时，取底层样品。

8.3.2.2 水分含量（W水含量）测定：

- 根据仪器说明书的要求进行样品瓶前处理准备。测试前，先取空的样品瓶，分别用铝箔封口并加盖，放置于仪器的漂移和空白测定位置。然后在相同试验条件下，直接用样品瓶快速称量样品，并用铝箔封口并加盖，放置于仪器的样品测定位置；
- 启动样品测量程序，开始测定。视仪器情况，确定空白值测量次数。

8.4 空白试验

8.4.1 方法A（顶空气相色谱法）

除了不加试样，其他操作步骤与试样测定一致，记录空白试验中对应的色谱峰面积。

8.4.2 方法B(差重法)

在测定水分含量时，以空样品瓶进行空白试验，扣除空白值对测定结果的影响。

9 结果计算与表示

9.1 计算方法

9.1.1 方法A（顶空气相色谱法）

按照公式（1）计算样品中乙酸乙烯酯（VAc）的含量，以质量分数表示，保留3位有效数字，计算结果应扣除空白值，校准曲线见图3。

$$W = (C_1 - C_0) \times \left(\frac{V}{m}\right) \div 10000 \quad (1)$$

式中：

W——样品中乙酸乙烯酯（VAc）的含量，单位为%；

C_1 ——从校准曲线上查的样品中乙酸乙烯酯（VAc）的质量浓度，单位为 $\mu\text{g/mL}$ ；

C_0 ——从校准曲线上查的空白中乙酸乙烯酯（VAc）的质量浓度，单位为 $\mu\text{g/mL}$ ；

V——样品的定容体积，mL；

m——样品的质量，g。

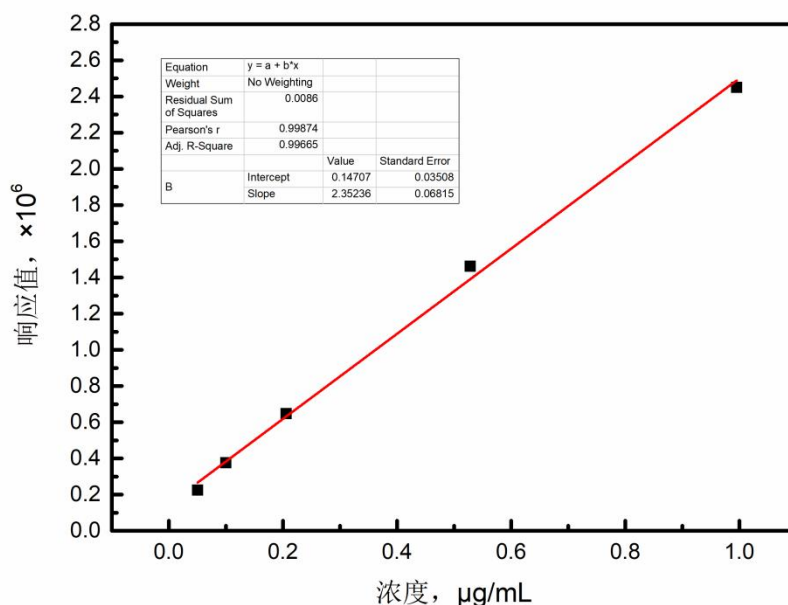


图3 EVAC 中游离 VAc 校正曲线方程（顶空气相色谱法）

9.1.2 方法 B（差重法）

9.1.2.1 总挥发物含量计算：

$$W_{\text{总挥发物}}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

m_0 ——铝盘重量，g；

m_1 ——铝盘重量+干燥前的样品，g；

m_2 ——铝盘重量+干燥后的样品，g；

结果保留小数点后两位。

9.1.2.2 水分含量计算：试样水分含量 w 按公式（3）计算，以质量分数%表示：

$$W_{\text{水含量}} = \left(\frac{m_{\text{水}}}{m_{\text{试样}}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$m_{\text{水}}$ ——试样中测得水的质量，单位为微克（ μg ）；

$m_{\text{试样}}$ ——试样质量，单位为克（g）；

以两次测定结果的算术平均值作为试验结果，精确至0.001%。

9.1.2.3 游离 VAc 含量计算：

通过线性方程从校准曲线上，按公式（4）计算的总挥发物与微量水含量差值 W 差，从校准曲线（图 4）上查出样品游离 VAc 含量 W_{VAc} ，以质量分数%表示。

$W_{差} = W_{总挥发物} - W_{水含量}$ (4)

式中：
W总挥发物——试样中总挥发物含量，单位为%；
W水含量——试样中水的含量，单位为%。

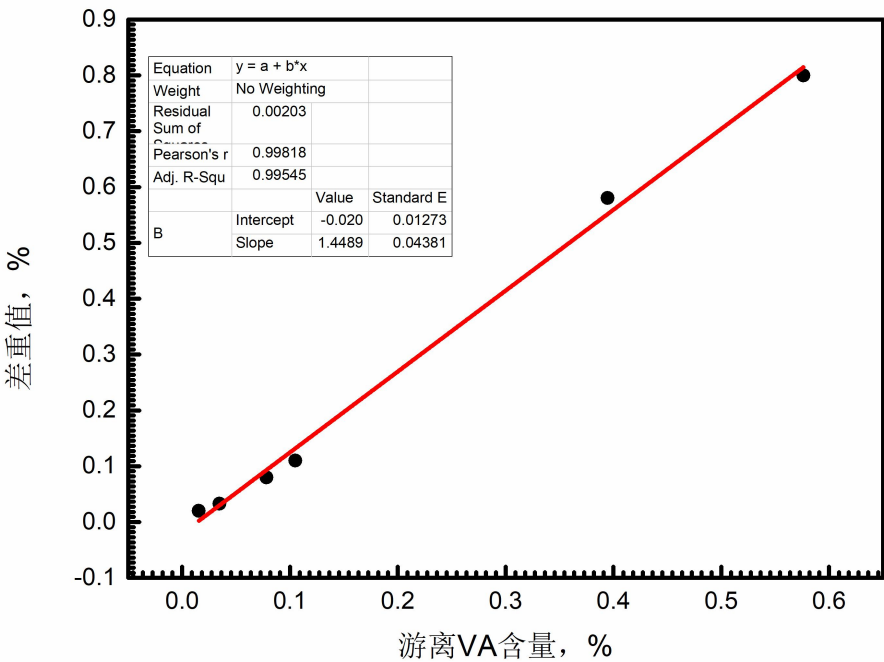


图 4 EVAC 中游离 VAc 校正曲线（差重法）

9.2 结果表示

9.2.1 方法 A（顶空气相色谱法）结果表示

- 9.2.1.1 最终测定结果以质量分数（%）表示，保留四位有效数字。平行测定两次，两次测定结果的算术平均值作为最终结果，两次平行测定结果的差值应符合精密度要求。
- 9.2.1.2 加标回收试验：取已按上述方法测定乙酸乙烯酯（VAc）含量的样品，加入含水量的 30 μL、100 μL、150 μL 标准对照品储备液于样品中，按照制备加标样品溶液选定的色谱法方法，将样品注入气相色谱仪中，记录色谱图，计算乙酸乙烯酯（VAc）含量。
- 9.2.1.3 精密度要求：取 3 批不同样品（EVAC-1、EVAC-2、EVAC-3），由同一位操作员在同一个实验室内使用相同设备，按 8.1.1.2、8.1.1.3 相同条件完成重复性试验；测试结果见表 2。

表 2 样品游离 VAc 含量的重复性测定结果

项目	游离 VAc 含量（%）		
	EVAC-1	EVAC-2	EVAC-3
1	0.0320	0.281	0.535
	0.0322	0.281	0.543
	0.0320	0.279	0.541

2	0.0320	0.277	0.536
	0.0320	0.280	0.547
	0.0319	0.282	0.553
3	0.0327	0.282	0.545
	0.0325	0.284	0.555
	0.0325	0.283	0.552
4	0.0316	0.282	0.534
	0.0319	0.282	0.549
	0.0317	0.283	0.551
5	0.0321	0.281	0.538
	0.0319	0.276	0.535
	0.0319	0.279	0.536
6	0.0322	0.282	0.534
	0.0325	0.284	0.537
	0.0323	0.283	0.543

9.2.1.4 对数据进行柯克伦检验、格拉布斯检验并进行计算，得重复性和再现性数据，见表 3。

表 3 样品游离 VAc 含量的重复性和再现性数据

样品	平均游离 VAc (%)	S_r	S_R	r	R
EVAC-1	0.0321	0.000122	0.000314	0.000346	0.000888
EVAC-2	0.281	0.00165	0.00230	0.00467	0.00649
EVAC-3	0.542	0.000616	0.000738	0.0174	0.0209
其中： S_r —重复性标准偏差； S_R —再现性标准偏差； r—重复性限，即在重复性试验条件下（同一操作者、同一仪器、同一实验室、在短时间间隔内）所获得的置信水平为 95%的两个单个测试结果绝对差值应低于的值。 R—再现性限，即在再现性试验条件下（不同操作者、不同仪器、不同试验室）所获得的置信水平为 95%的两个单个测试结果的绝对值应低于的值。					

9.2.2 方法 B（差重法）结果表示

9.2.2.1 总挥发物含量结果保留小数点后两位，水分含量结果精确至 0.001%，游离 VAc 含量以质量分数（%）表示，保留三位有效数字。平行测定两次，两次测定结果的算术平均值作为最终结果，两次平行测定结果的差值应符合精密度要求。

9.2.2.2 精密度要求：

总挥发物含量测定：两次平行测定结果之差不得超过平均值的 10%。

水分含量测定：同一样品在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备，按相同的试验方法，在短时间内相互独立测定，在 95%的置信水平下，两次平行测定所得结果的差值应不大于 0.003%。

游离 VAc 含量测定：在同一个实验室，同一个操作者使用同一仪器，使用相同方法，对同一试样连续测定的三次实验结果 RSD 值小于 10%，重复性在规定限值以内。
