

G252
ICS 59.060.01
W 50



中华人民共和国国家标准

GB/T 14190—2008
代替 GB/T 14190—1993

纤维级聚酯切片(PET)试验方法

Testing methods of fiber grade polyester chip

2008-06-18 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

标准网

前 言

本标准参照 ISO 1628-1:1998《塑料 用毛细管粘度计法测定稀溶液中聚合物粘度》、ASTM D 5225—1998《用相对粘度仪测定高聚物溶液粘度的标准测定方法》、JIS Z 8722—2000《物体色的测定》。

本标准代替 GB/T 14190—1993《纤维级聚酯切片分析方法》。

本标准与 GB/T 14190—1993 相比主要变化如下：

- 修改了标准的名称；
- 增加了采样方法和通则；
- 增加了特性粘度试验的溶剂种类(见 5.1.1.3)和相对粘度仪法(见 5.1.2)；
- 增加了二甘醇试验的甲醇酯交换法(见 5.2.1)；
- 取消了软化点的测试方法；
- 增加了熔点试验的差示扫描量热法(见 5.3.2)；
- 增加了端羧基试验的容量滴定法和光度滴定法,取消了电位滴定仪法(见 5.4)；
- 增加了水分试验的卤素水分仪法(见 5.7.2)；
- 增加了二氧化钛试验的 X 射线法(见 5.9.2)。

本标准由中国纺织工业协会提出。

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：上海联吉合纤有限公司、中国石化仪征化纤股份有限公司、中国石化上海石油化工股份有限公司、江苏三房巷集团有限公司、江苏恒力化纤有限公司、江苏盛虹化纤有限公司、中国石油化工有限公司洛阳分公司、纺织工业化纤产品质量监督中心。

本标准主要起草人：瞿德方、宁润堂、陈慧丽、孙黎峰、郁秀峰、辛婷芬、李观涛、陈敏、陈利兴、陆军、石春红。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14190—1993。

纤维级聚酯切片(PET)试验方法

1 范围

本标准规定了纤维级聚酯切片(PET)各分析项目的试验方法。

本标准适用于以对苯二甲酸、乙二醇为原料生产的 PET 切片,其他功能性聚酯也可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 4146 纺织名词术语(化纤部分)

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则

ISO 3105 玻璃毛细管运动粘度计 规范和操作说明

3 术语和定义

GB/T 4146 确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

大有光 PET 切片 bright polyester chip

二氧化钛含量小于或等于 0.12%(质量分数)的 PET 切片。

3.2

半消光 PET 切片 semi-dull polyester chip

二氧化钛含量大于 0.12%(质量分数)小于或等于 0.5%(质量分数)的 PET 切片。

3.3

全消光 PET 切片 full dull polyester chip

二氧化钛含量大于或等于 1.8%(质量分数)的 PET 切片。

3.4

凝集粒子 agglomerate particle

在 PET 切片中测定大于或等于 10 μm 的粒子。

3.5

异状切片 irregular chip

长度长于或等于规定尺寸的四倍,厚度、宽度或直径大于或等于规定尺寸的二倍的 PET 切片。

3.6

粉末 powder dust

通过 833 μm 标准筛的碎屑。

4 试验通则

4.1 取样

批量样品中实验室样品按 GB/T 6678 执行,试样量不低于 0.5 kg。

4.2 安全警告

试验方法中使用的苯酚、四氯乙烷、二氯苯、邻甲酚、甲醇等溶剂具有毒性,应避免接触皮肤和吸入其蒸气;硫酸、盐酸、过氧化氢等试剂具有强腐蚀性,应避免接触皮肤。操作者应采取适当的安全和健康防护措施。操作气相色谱时,检测器不点火,严禁开启氢气针形阀,以防止氢气泄入空间引起爆炸。

4.3 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

本标准所用标准滴定溶液、制剂与制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

5 试验方法

5.1 特性粘度的试验方法

5.1.1 方法 A(毛细管粘度计法)

5.1.1.1 方法提要

测定 25 °C 的溶剂和浓度为 0.005 g/mL 的 PET 溶液的流出时间,根据测量所得的流出时间和试样的溶液浓度计算其特性粘度。毛细管粘度计可选用 1B 或 1C,达到使粘度计的动能校正项不予考虑的要求。

5.1.1.2 仪器和设备

5.1.1.2.1 恒温浴:温度控制(25 ± 0.05)°C。

5.1.1.2.2 乌氏粘度计:符合 ISO 3105 规定的气承液柱式乌氏粘度计(见图 1),型号为 1B,1C。也可使用在 ISO 3105 标准中列出的其他类型粘度计,需保证其测定结果与上述规定的乌氏粘度计相等。有争议时,应使用乌氏粘度计。

5.1.1.2.3 具塞三角烧瓶:100 mL。

5.1.1.2.4 移液管或加液器:25 mL。

5.1.1.2.5 分析天平:精度 0.1 mg。

5.1.1.2.6 过滤器具:不锈钢丝网 70 μm ~120 μm 或相应的砂芯漏斗。

5.1.1.2.7 计时器:精度 0.01 s。

5.1.1.2.8 加热装置:温度控制(90 ± 2)°C。

5.1.1.2.9 真空干燥箱:压力小于 133.3 Pa,温度控制(105 ± 5)°C。

5.1.1.3 溶剂

5.1.1.3.1 苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比 50 : 50)

两种溶剂以质量比 50 : 50 充分混匀,称量精确至少为 1%。在(25 ± 0.02)°C 时其密度范围为(1.280 ± 0.003)g/cm³。

5.1.1.3.2 苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比 60 : 40)

两种溶剂以质量比 60 : 40 充分混匀,称量精确至少为 1%。在(25 ± 0.02)°C 时其密度范围为(1.235 ± 0.003)g/cm³。

5.1.1.3.3 苯酚/1,2-二氯苯(质量比 60 : 40)

两种溶剂以质量比 60 : 40 充分混匀,称量精确至少为 1%。

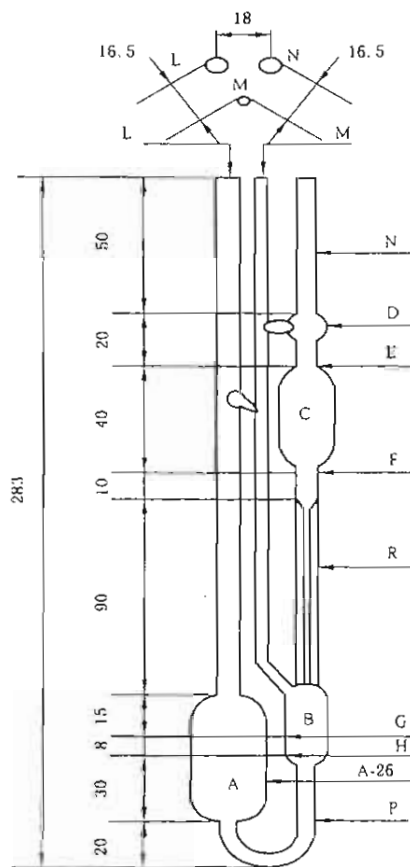
5.1.1.3.4 溶剂的储存

溶剂应保存在棕色玻璃瓶中,避光保存,并放置在 25 °C 左右环境温度,避免结晶。

5.1.1.3.5 溶剂的选择

PET 切片的特性粘度计算方法与所用的溶剂有关。本标准可选用 5.1.1.3.1、5.1.1.3.2、5.1.1.3.3 三种不同的溶剂。

单位为毫米



- A——下贮器；
 B——悬挂水平球；
 C——计时球；
 D——上贮器；
 E——上计时标线；
 F——下计时标线；
 G, H——装液标线；
 L——夹持管；
 M——下通气管；
 N——上通气管；
 P——连接管；
 R——工作毛细管。
- 注：其余图示尺寸偏差为±10%。

图1 乌氏粘度计

5.1.1.3.6 溶剂稳定性试验

每天至少要测量一次所用溶剂的流出时间。如果溶剂的流出时间超过初始值的1% (初始值为溶剂配制后测量的溶剂流出时间), 则应将溶剂废弃并配制新的溶剂。

5.1.1.4 试样

5.1.1.4.1 称取 (0.125 ± 0.005) g 试样, 精确至0.1 mg, 放入具塞三角烧瓶中。若试样含水量高于

0.5%，则需将试样放在真空干燥箱中，压力低于 133.5 Pa，温度为 105℃，干燥 3 h。然后在干燥器中冷却待测。或用丙酮清洗除去其表面水分，在 80℃烘箱中放置 15 min~20 min，以除去残余丙酮。

5.1.1.4.2 如试样中含有无机材料或其他添加剂，称量范围按式(1)计算：

$$m = \frac{0.125}{1 - [(W_i + W_o)/100]} \pm 0.005 \quad \text{.....(1)}$$

式中：

m ——试样的质量，单位为克(g)；

W_i ——试样中无机物的质量分数的数值；

W_o ——试样中其他添加剂的质量分数的数值。

当 W_i 、 W_o 其中任何一个量超过 0.5% 时，需对 m 进行修正。

5.1.1.5 溶液的制备

将试样中加入 25 mL 保持在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的溶剂，盖上瓶塞置于加热装置上加热，在 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 温度下使试样全部溶解。取出冷却至室温。

试样在溶液中的浓度 c 按式(2)计算，单位为克每百毫升(g/100 mL)。

$$c = m \times \left(1 - \frac{W_i + W_o}{100}\right) \times \frac{100}{25} \quad \text{.....(2)}$$

5.1.1.6 试验步骤

5.1.1.6.1 将溶液经过滤器具过滤后加入乌氏粘度计中，使其液面处于装液标线之间。

5.1.1.6.2 将乌氏粘度计安装在温度为 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒温浴内，确保粘度管垂直，且上标线低于水浴表面至少 30 mm。恒温 15 min 后，测其流经时间，重复测量三次，极差不应大于 0.2 s，其平均值为溶液流经时间 t_1 。

5.1.1.6.3 用同一支乌氏粘度计按同样的方法测量溶剂的平均流经时间 t_0 。重复测量五次，极差不应大于 0.1 s。若相继两次测量的平均流经时间差值大于 0.4 s，应清洗乌氏粘度计。

5.1.1.7 计算

5.1.1.7.1 苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比 50 : 50)作溶剂的试验，分别按式(3)~式(5)计算相对粘度 η_r 、增比粘度 η_{sp} 和特性粘度 $[\eta]$ 。

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad \text{.....(3)}$$

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad \text{.....(4)}$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad \text{.....(5)}$$

式中：

η_r ——相对粘度；

t_1 ——溶液流经时间，单位为秒(s)；

t_0 ——溶剂流经时间，单位为秒(s)；

η_{sp} ——增比粘度；

$[\eta]$ ——特性粘度；

c ——溶液浓度，单位为克每百毫升(g/100 mL)。

5.1.1.7.2 PET 切片的稀溶液粘度也可用粘数(I)来表示，粘数单位为毫升每克(mL/g)，按式(6)计算：

$$I = \frac{100 \times \eta_{sp}}{c} \quad \text{.....(6)}$$

5.1.1.7.3 苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比 60 : 40)作溶剂的试验，其结果按式(7)计算：

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_r - 1 + 3\ln\eta_r)}{c} \quad \dots\dots\dots (7)$$

5.1.1.7.4 苯酚/1,2-二氯苯(质量比 60 : 40)作溶剂的试验,其结果按式(7)计算。

5.1.1.8 结果表述

特性粘度的计算结果以两个平行样品测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.1.1.9 精密度

5.1.1.9.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,特性粘度在 0.630~0.720 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.006),超过重复性限(0.006)的情况不超过 5%。

5.1.1.9.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,特性粘度在 0.630~0.720 时,不大于再现性限(0.010),超过再现性限(0.010)的情况不超过 5%。

5.1.2 方法 B(相对粘度仪法)

5.1.2.1 方法提要

将 PET 试样溶解在苯酚和四氯乙烷的混合溶剂中,然后该溶液和不含试样的空白溶剂在粘度仪的两根不锈钢毛细管中流动。粘度仪监测第一根溶剂参比毛细管上压力降 P_1 和第二根试样毛细管上压力降 P_2 ,由 P_2 和 P_1 之比求得相对粘度,最后通过数学模型求得试样的特性粘度。原理示意图如图 2 所示。

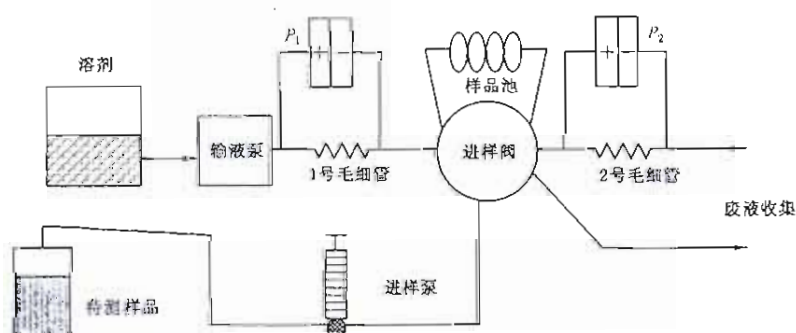


图 2 相对粘度仪测试原理示意图

5.1.2.2 溶剂

同 5.1.1.3。

5.1.2.3 仪器和设备

5.1.2.3.1 相对粘度仪:包括主机系统、温控系统、称样系统、自动加液系统、自动加样系统、仪器控制系统和数据处理系统。

5.1.2.3.2 溶样瓶:专用溶样瓶或具塞三角烧瓶(100 mL)。

5.1.2.3.3 加热装置:温度控制 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

5.1.2.3.4 过滤器具:不锈钢滤网 $120\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 或相应的过滤漏斗。

5.1.2.3.5 分析天平:精度 0.1 mg。

5.1.2.4 试验步骤

5.1.2.4.1 仪器常数的确定

设置好仪器的仪器初始参数,用所选用的混合溶剂进行仪器常数的测定。

参考设定条件:混合溶剂压力范围 28 kPa~35 kPa,控制温度 25°C ,恒温时间 30 s,数据采集时间 12 s。

5.1.2.4.2 测量

称取 0.125 g~0.128 g 试样,精确到 0.1 mg,放入溶样瓶,加一定量的溶剂,配制成试样浓度为 $(0.500\ 0 \pm 0.007\ 0)$ g/100 mL,放在加热装置上溶解,试样溶解后冷却到室温,将滤液用相对粘度仪进行测定。如试样中含水率高于 0.5%,处理方法同 5.1.1.4.1;如试样中含有无机材料或其他添加剂,且其质量分数分别超过 0.5%时,要将其质量分数作为杂质输入到仪器参数设定表中。根据所选择的溶剂及相对应的数学模型,仪器自动计算试样特性粘度值。

5.1.2.5 结果表述

计算结果以两个平行样品测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.1.2.6 精密度

5.1.2.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,特性粘度在 0.630~0.720 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.006),超过重复性限(0.006)的情况不超过 5%。

5.1.2.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,特性粘度在 0.630~0.720 时,不大于再现性限(0.010),超过再现性限(0.010)的情况不超过 5%。

5.2 二甘醇的试验方法

5.2.1 方法 A(甲醇酯降解法)

5.2.1.1 方法提要

试样在高温、甲醇存在的条件发生降解反应,二甘醇游离,然后用气相色谱法检测滤液中二甘醇含量。

5.2.1.2 仪器和设备

5.2.1.2.1 气相色谱仪:带有氢火焰离子化检测器。

5.2.1.2.2 色谱柱:毛细管柱或填充柱,固定液为 PEG-20M。也可使用具有同等分离效果的其他色谱柱。

5.2.1.2.3 分析天平:精度 0.1 mg。

5.2.1.2.4 加热装置:温度控制 $(210 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

5.2.1.2.5 反应管:50 mL。

5.2.1.2.6 台虎钳。

5.2.1.2.7 扳手。

5.2.1.2.8 自动移液装置或移液管:30 mL。

5.2.1.2.9 微量注射器或自动进样器:1 μL 、10 μL 。

5.2.1.2.10 具塞三角瓶:100 mL。

5.2.1.3 试剂

5.2.1.3.1 甲醇。

5.2.1.3.2 乙二醇(EG)。

5.2.1.3.3 二甘醇:色谱纯。

5.2.1.3.4 对苯二甲酸二甲酯。

5.2.1.3.5 内标物(ST):四甘醇二甲醚或 1,6-己二醇,色谱纯。

5.2.1.3.6 醋酸铯。

5.2.1.3.7 酯交换液:称取约 400 mg 内标物,60 mg 醋酸铯,用甲醇溶解并稀释至 2 L。此溶液内标物浓度为 0.2 mg/mL,醋酸铯浓度为 0.03 mg/mL。

5.2.1.3.8 二甘醇储备液的制备:称取 2.0 g 二甘醇(DEG)与 98.0 g 乙二醇(EG),精确到 0.1 mg,充分混匀,待用。

5.2.1.4 采用毛细管柱时推荐的气相色谱测试条件

- 5.2.1.4.1 氮气流速:25 mL/min。
- 5.2.1.4.2 氢气流速:35 mL/min。
- 5.2.1.4.3 空气流速:350 mL/min。
- 5.2.1.4.4 柱温:180 ℃。
- 5.2.1.4.5 进样口温度:250 ℃。
- 5.2.1.4.6 检测器温度:250 ℃。
- 5.2.1.4.7 进样量:0.8 μL。

5.2.1.5 校正溶液的制备

按表 1 配制二甘醇校正溶液。

表 1 二甘醇校正溶液配制

序号	称取储备液质量/ g	含二甘醇质量/ mg	二甘醇含量/ %
1	0.4	8	0.8
2	0.5	10	1.0
3	0.6	12	1.2
4	0.7	14	1.4
5	0.8	16	1.6

注:二甘醇含量参照理论试样量为 1.000 0 g 得到。

5.2.1.6 校正因子的测定

在配好的上述校正溶液中加入 30 mL 酯交换溶液和 100 mg 对苯二甲酸二甲酯,充分摇匀,过滤至三角瓶中,吸取 0.8 μL 滤液用气相色谱进行测试。测定结果按置信度 95%取舍,求出平均值。应定期校准校正因子。

5.2.1.7 校正因子的计算

二甘醇的相对校正因子 f_i 按式(8)计算:

$$f_i = \frac{A_i m_i}{A_s m_s} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- f_i ——二甘醇与内标物的质量相对校正因子;
- m_i ——二甘醇标准样品的质量,单位为毫克(mg);
- A_i ——二甘醇峰面积,单位为平方厘米(cm²);
- m_s ——内标物的质量,单位为毫克(mg);
- A_s ——内标物峰面积,单位为平方厘米(cm²)。

5.2.1.8 试验步骤

称取 1 g 试样,精确至 0.1 mg,到反应管中,精确加入 30 mL 酯交换溶液,用扳手将反应管拧紧,放入加热装置中,在 210 ℃下反应 2 h 后取出,用自来水冷却至室温,过滤至三角瓶中,吸取 0.8 μL 滤液用气相色谱进行测试。

5.2.1.9 计算

试样二甘醇含量按式(9)计算:

$$X_i = \frac{A_i f_i m_i}{A_s m} \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

式中:

X_i ——试样的二甘醇质量分数, %;

m ——试样的质量, 单位为毫克(mg)。

计算结果以两次测试值的平均值表示, 按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.2.1.10 精密度

5.2.1.10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 给出的二甘醇在 0.80%~1.60% 时, 这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.06%), 超过重复性限(0.06%)的情况不超过 5%。

5.2.1.10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值, 给出的二甘醇在 0.80%~1.60% 时, 不大于再现性限(0.08%), 超过再现性限(0.08%)的情况不超过 5%。

5.2.2 方法 B(乙醇胺降解法)

5.2.2.1 方法提要

试样在高温、乙醇胺存在条件下, 发生降解反应, 二甘醇游离, 然后滤液用气相色谱法检测二甘醇含量。

5.2.2.2 仪器和设备

5.2.2.2.1 气相色谱仪: 带有氢火焰离子化检测器。

5.2.2.2.2 色谱柱: 毛细管柱或填充柱, 固定液为 PEG-20M。也可使用具有同等分离效果的其他色谱柱。

5.2.2.2.3 分析天平: 精度 0.1 mg。

5.2.2.2.4 加热装置: 温度控制(220±20)℃。

5.2.2.2.5 球型冷凝管: 长度 300 mm。

5.2.2.2.6 移液管: 10 mL、20 mL。

5.2.2.2.7 刻度移液管: 5 mL。

5.2.2.2.8 微量注射器或自动进样器: 1 μL、10 μL。

5.2.2.2.9 具塞三角烧瓶: 100 mL。

5.2.2.2.10 玻璃漏斗: φ50 mm。

5.2.2.2.11 定性滤纸: φ90 mm。

5.2.2.2.12 容量瓶: 100 mL、2 000 mL。

5.2.2.3 试剂

5.2.2.3.1 乙醇。

5.2.2.3.2 乙二醇(EG)。

5.2.2.3.3 二甘醇(DEG): 色谱纯。

5.2.2.3.4 对苯二甲酸: 工业品。

5.2.2.3.5 内标物: 四甘醇二甲醚或 1,6-己二醇, 色谱纯。

5.2.2.3.6 二甘醇溶液: 称取 1.5 g 二甘醇, 加乙醇至 100 mL。

5.2.2.3.7 内标液

A 液: 称取 5.0 g 内标物, 加乙醇至 100 mL。

B 液: 取 A 液 10 mL, 用乙醇稀释至 2 000 mL。此溶液 20 mL 内含有 5 mg 内标物。

C 液: 取 A 液 5 mL, 用乙醇稀释至 100 mL。

5.2.2.4 采用填充柱时推荐气相色谱测试条件

5.2.2.4.1 载气流速: 25 mL/min~35 mL/min。

5.2.2.4.2 氢气流速: 30 mL/min~40 mL/min。

5.2.2.4.3 空气流速:300 mL/min~400 mL/min。

5.2.2.4.4 柱温:180 ℃。

5.2.2.4.5 进样口温度:220 ℃。

5.2.2.4.6 检测器温度 220 ℃。

5.2.2.4.7 进样量:1 μ L。

5.2.2.5 校正因子的制作

5.2.2.5.1 取 5 个 100 mL 容量瓶,各加入 10 mL 内标液 C 液。

5.2.2.5.2 分别逐个加入二甘醇溶液 2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL,用乙醇定容。

5.2.2.5.3 吸取 1 μ L 上述溶液用气相色谱进行测试。测定结果按置信度 95%取舍,求出平均值。应定期校准校正因子。

5.2.2.6 校正因子的计算

二甘醇的相对校正因子 f_1 按式(8)计算。

5.2.2.7 试验步骤

5.2.2.7.1 称取 1 g 试样,精确至 0.1 mg,放入三角烧瓶内。加入 3 mL 左右乙醇胺(浸没样品即可)。将三角烧瓶装上冷凝管,在 240 ℃加热装置上加热回流 40 min。

5.2.2.7.2 用隔热板将装有冷凝管的三角烧瓶与加热装置分离约 3 min,从冷凝管上部缓慢加入 20 mL 内标液 B 液。

5.2.2.7.3 抽去隔热板继续回流约 5 min 后,关闭加热装置电源,取下三角烧瓶用水冷却,加入 4 g~5 g 对苯二甲酸中和到中性。

5.2.2.7.4 吸取 1 μ L 滤液用气相色谱进行测试。

试样二甘醇含量按式(9)计算。

5.2.2.7.5 结果表述

计算结果按两次测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.2.2.8 精密度

5.2.2.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,给出的二甘醇在 0.80%~1.60%时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.08%),超过重复性限(0.08%)的情况不超过 5%。

5.2.2.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,给出的二甘醇在 0.80%~1.60%时,不大于再现性限(0.10%),超过再现性限(0.10%)的情况不超过 5%。

5.3 熔点的试验方法

5.3.1 方法 A(显微镜法)

5.3.1.1 方法提要

试样在升温控制单元内以一定的速率升温,在偏光显微镜下观察其熔融过程,晶粒引起的光效应消失时的温度即为熔点。

5.3.1.2 仪器和设备

5.3.1.2.1 切片机:可调节厚度,最小值 2 μ m。

5.3.1.2.2 偏光显微镜:放大倍数 100 倍以上。

5.3.1.2.3 升温控制单元(包括加热台和控制装置)。

5.3.1.2.4 载玻片:厚度 1 mm。

5.3.1.2.5 盖玻片:厚度 0.17 mm。

5.3.1.3 熔点标准物

5.3.1.3.1 糖精,GBW(E)130141,228.8 ℃。

5.3.1.3.2 咖啡因,GBW(E)130142,236.6℃。

5.3.1.3.3 偶氮苯,GBW(E)130133,241.2℃。

5.3.1.3.4 酚酞,GBW(E)130143,262.6℃。

5.3.1.4 温度指示的校正

5.3.1.4.1 取适量的熔点标准物放于载玻片上,用盖玻片压紧晶粒,使其互相接触,在显微镜下观察是一个单层。

5.3.1.4.2 将装有标准物的载玻片放在加热台上加热,在熔点 20℃前以 2℃/min 的速率升温。

5.3.1.4.3 在显微镜下观察,当晶粒引起的光效应消失时,所显示的温度即为该标准物的熔点。

5.3.1.4.4 根据标准物的熔点和显示出的温度,计算出温度指示的修正值。

5.3.1.5 试验步骤

5.3.1.5.1 用切片机将试样切成厚为 25 μm 的薄片,再用剪刀取约 0.5 mm² 的试样,放在载玻片上,用盖玻片压紧。

5.3.1.5.2 将载玻片放在加热台上,快速升温至 180℃,然后以 10℃/min 的速率升温,至 240℃(其他功能性聚酯可视其熔点的高低做适当调整),再以 2℃/min 的升温速率升温,根据需要观察初熔,记下读数。

5.3.1.5.3 试样达到初熔后,快速升温至 280℃,使其在此温度下保持 3 min,然后快速降低到 180℃,再以 10℃/min 的升温速率升温至 240℃,最后以 2℃/min 的速率升温,观察终熔,所显示的温度即为试样熔点。

5.3.1.6 结果表述

计算结果按两次测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到四位有效数字。

5.3.1.7 精密度

5.3.1.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,给出的熔点在 250℃~263℃时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.5℃),超过重复性限(0.5℃)的情况不超过 5%。

5.3.1.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,给出的熔点在 250℃~263℃时,不大于再现性限(1.0℃),超过再现性限(1.0℃)的情况不超过 5%。

5.3.2 方法 B(差示扫描量热法)

5.3.2.1 方法提要

试样和适宜的参照材料在差示扫描量热仪上,在程序温度控制下,测量输入到试样和参比样的热流速率随温度和时间变化的关系,由 DSC 曲线得到试样的熔点。

5.3.2.2 材料

熔点标准物:铟:156.6℃;锡:231.9℃;锌:419.6℃。

5.3.2.3 仪器和设备

5.3.2.3.1 差示扫描量热仪(DSC)。

5.3.2.3.2 压片机。

5.3.2.3.3 分析天平:精度 0.1 mg。

5.3.2.3.4 平口钳。

5.3.2.3.5 铝皿。

5.3.2.4 温度校正

用熔点标准物校正仪器。升温速率为 10℃/min,铟从 130℃至 175℃,锡从 210℃至 255℃,锌从 390℃至 450℃。

5.3.2.5 试验步骤

5.3.2.5.1 用平口钳将切片夹扁、夹平,称取约 6.0 mg 试样,放于铝皿中,盖上盖子,用压片机压好,放于仪器试样盘位置。

5.3.2.5.2 推荐采用氮气或其他惰性气体进行保护,流速:30 mL/min~50 mL/min。

5.3.2.5.3 以 10 °C/min 的升温速率将温度升至 280 °C,保温 3 min,以 10 °C/min 的速率冷却至 140 °C(或结晶峰以下 50 °C),再以 10 °C/min 的速率重新升温至 280 °C,记录下 DSC 曲线。

5.3.2.6 结果表述

从 DSC 曲线上读取重结晶后的熔融峰温作为试样的熔点,按照 GB/T 8170 修约到四位有效数字。

5.3.2.7 精密度

5.3.2.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,给出的熔点在 250 °C~263 °C 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.5 °C),超过重复性限(0.5 °C)的情况不超过 5%。

5.3.2.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,给出的熔点在 250 °C~263 °C 时,不大于再现性限(1.0 °C),超过再现性限(1.0 °C)的情况不超过 5%。

5.4 端羧基的试验方法

5.4.1 方法 A(容量滴定法)

5.4.1.1 方法提要

试样在混合溶剂中回流溶解,冷却后用溴酚蓝作指示剂,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液进行滴定。根据标准滴定溶液消耗的体积数,计算出端羧基的含量。

5.4.1.2 仪器和设备

5.4.1.2.1 天平:精度 0.1 mg。

5.4.1.2.2 加热装置:带恒温调节和搅拌装置。

5.4.1.2.3 磨口三角烧瓶:250 mL。

5.4.1.2.4 球形冷凝管:与 250 mL 磨口配套,六球以上。

5.4.1.2.5 滴定装置或微量滴定管:分度值 0.01 mL。

5.4.1.2.6 移液管或加液器:50 mL。

5.4.1.3 试剂

5.4.1.3.1 邻甲酚。

5.4.1.3.2 苯酚。

5.4.1.3.3 三氯甲烷。

5.4.1.3.4 氢氧化钾。

5.4.1.3.5 乙醇。

5.4.1.3.6 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液: $c(\text{KOH})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

5.4.1.3.7 溴酚蓝指示剂(0.1%):称取 0.1 g 溴酚蓝指示剂用乙醇溶解并定容至 100 mL。

5.4.1.4 混合溶剂

5.4.1.4.1 邻甲酚-三氯甲烷混合溶剂:将邻甲酚和三氯甲烷按 7:3(质量比)混合。

5.4.1.4.2 苯酚-三氯甲烷混合溶剂:将苯酚和三氯甲烷按 2:3(体积比)混合。

5.4.1.5 试验步骤

5.4.1.5.1 称取 2 g 试样,精确到 0.1 mg,放入磨口三角烧瓶中,加入混合溶剂(5.4.1.4.1 或 5.4.1.4.2) 50 mL,加热回流至试样完全溶解,冷却至室温。

5.4.1.5.2 在试样溶液中加入 5 滴~6 滴溴酚蓝指示剂,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(5.4.1.3.6)滴定,当溶液由黄色变成蓝色即为滴定终点,记录标准滴定溶液消耗的毫升数。

5.4.1.5.3 同样条件下做空白试验。

5.4.1.6 计算

端羧基含量按式(10)计算：

$$X_2 = \frac{(V - V_0)c \times 10^3}{m} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

X_2 ——试样的端羧基含量，单位为摩尔每吨(mol/t)；

V ——试样溶液所消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——空白溶液所消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；

c ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试样的称样质量，单位为克(g)。

5.4.1.7 结果表述

计算结果按两次测试值的平均值表示，按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.4.1.8 精密度

5.4.1.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，端羧基在 15 mol/t~35 mol/t 时，这两个测试的绝对差值不超过重复性限(2.0 mol/t)，超过重复性限(2.0 mol/t)的情况不超过 5%。

5.4.1.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值，端羧基在 15 mol/t~35 mol/t 时，不大于再现性限(3.0 mol/t)，超过再现性限(3.0 mol/t)的情况不超过 5%。

5.4.2 方法 B(光度滴定法)

5.4.2.1 方法提要

试样在混合溶剂中回流溶解，冷却后用溴酚蓝作指示剂，根据溶液颜色的变化，溶液的光透过率也随着变化，光度计把光透过率转变为电信号并传递给滴定仪，滴定仪输出滴定曲线，同时自动判定滴定终点，并记录滴定终点所对应消耗的滴定剂。

5.4.2.2 仪器和设备

5.4.2.2.1 自动滴定仪：

——标准滴定溶液定量装置，分度值：0.001 mL；

——搅拌装置；

——控制操作装置；

——光度计：带光度电极，波长可调至 600 nm；

——数据处理系统。

5.4.2.2.2 分析天平：精度 0.1 mg；

5.4.2.2.3 球型冷凝管：与 250 mL 磨口配套，六球以上。

5.4.2.3 试剂

5.4.2.3.1 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液： $c(\text{KOH})=0.015 \text{ mol/L}$ 。

5.4.2.3.2 其余同 5.4.1.3。

5.4.2.4 混合溶剂

同 5.4.1.4。

5.4.2.5 试验步骤

5.4.2.5.1 称取 0.5 g 左右试样，精确到 0.1 mg，放入磨口三角瓶中，加入混合溶剂(5.4.1.4.1 或 5.4.1.4.2)50 mL，加热回流至试样完全溶解，冷却至室温。

5.4.2.5.2 试样溶液转移到滴定池中，加入 5 滴~6 滴溴酚蓝指示剂，把光度探头插入溶液液面 1 cm

下,在波长 600 nm 处用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(5.4.2.3.1)滴定,仪器自动判定滴定终点,记录标准滴定溶液消耗的毫升数。

5.4.2.5.3 在同一条件下作空白试验。

5.4.2.6 计算

计算方法同 5.4.1.6。

5.4.2.7 结果表述

计算结果按两次测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.4.2.8 精密度

5.4.2.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,端羧基在 15 mol/t~35 mol/t 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(2.0 mol/t),超过重复性限(2.0 mol/t)的情况不超过 5%。

5.4.2.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,端羧基在 15 mol/t~35 mol/t 时,不大于再现性限(3.0 mol/t),超过再现性限(3.0 mol/t)的情况不超过 5%。

5.5 色度的试验方法

5.5.1 方法 A(干燥粉碎法)

5.5.1.1 方法提要

试样经干燥、粉碎后用自动色差计测试试样色度,结果以 HunterLab 表示。

5.5.1.2 仪器和设备

5.5.1.2.1 自动色差计:D 65 光源,10°视角,HunterLab 色系。

5.5.1.2.2 工作标准板。

5.5.1.2.3 样品杯:石英玻璃。

5.5.1.2.4 鼓风干燥箱。

5.5.1.2.5 样筛:833 μm 和 350 μm 。

5.5.1.3 试验步骤

5.5.1.3.1 把试样放入鼓风干燥箱中,大有光 PET 切片在(140 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 加热 60 min;半消光 PET 切片和全消光 PET 切片在(135 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min,使之结晶。取出冷却后,粉碎过筛,取 833 μm ~350 μm 的颗粒。

5.5.1.3.2 在样品杯内放入筛得的试样颗粒,使试样堆积紧密,放于测量孔上,测定试样的色度(L 值, a 值和 b 值),每转动约 120 $^{\circ}$ 进行测试,共测三点。

5.5.1.4 结果表述

取三点测量值的算术平均值作为测定结果,按照 GB/T 8170 将 L 值修约到三位有效数字, a 值和 b 值修约到二位有效数字。

5.5.1.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, L 值在 75~95 范围时, L 值测试的绝对差值不超过重复性限(2.0);给出的 b 值在 -1~6 范围时, b 值测试的绝对差值不超过重复性限(0.6);给出的 a 值在 -2.0~2.0 范围时, a 值测试的绝对差值不超过重复性限(0.4),超过重复性限的情况不超过 5%。

5.5.2 方法 B(干燥法)

试样不需要粉碎过筛,其试验步骤参照 5.5.1,但需测两杯试样,取两杯试样计算结果的平均值作为测试结果。

5.6 凝集粒子的试验方法

5.6.1 方法提要

在显微镜下观察试样中的凝集粒子,进行尺寸测量并计数。

5.6.2 仪器和设备

5.6.2.1 显微镜(放大倍数 200 倍~400 倍)及显微镜照明灯。

5.6.2.2 切片机:分度值 $1\ \mu\text{m}$ 。

5.6.2.3 分析天平:精度 $0.1\ \text{mg}$ 。

5.6.2.4 盖玻片:厚度 $0.17\ \text{mm}$ 。

5.6.2.5 医用镊子和剪刀。

5.6.2.6 测微尺:分度值 $0.01\ \text{mm}$ 。

5.6.2.7 载玻片:厚度 $1\ \text{mm}$ 。

5.6.3 试剂

折光指数接近 $n_{D_{20}}=1.51$ 的油剂或润湿剂。

5.6.4 试验步骤

5.6.4.1 随机从试样中取五粒 PET 切片,每粒切片用切片机切取厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的薄片 5 片~8 片,使所切薄片总数的质量达到 $3\ \text{mg}$ ~ $5\ \text{mg}$,精确到 $0.1\ \text{mg}$,将这些薄片放在洁净的载玻片上,并用试剂将其很好地湿润(或其他物理方法),把盖玻片紧紧地压在试样上,使形成一个平整的表面。

5.6.4.2 把装有薄片的载片放到显微镜台上,调节显微镜焦距,用透射光观察大于、等于 $10\ \mu\text{m}$ (或所需尺寸)的凝集粒子。圆形粒子按其直径测量,其他形状的粒子按最长的部分测量并计数。

5.6.5 计算

凝集粒子按式(11)计算:

$$X_3 = \frac{N}{m} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

X_3 ——试样中凝集粒子的数量,单位为个每毫克(个/mg);

N ——测得的凝集粒子总数,单位为个;

m ——薄片总数的质量,单位为毫克(mg)。

5.6.6 结果表述

计算结果按照 GB/T 8170 修约到二位有效数字。

5.6.7 精密度

由于样品的凝集粒子分布不符合正态分布,故本方法对精密度不作规定。

5.7 水分的试验方法

5.7.1 方法 A(重量法)

5.7.1.1 方法提要

将试样放入真空干燥箱内加热,使水分挥发,根据试样干燥前后质量的变化,计算试样的水分。

5.7.1.2 仪器和设备

5.7.1.2.1 分析天平:精度 $0.1\ \text{mg}$ 。

5.7.1.2.2 真空干燥箱:使用范围 $20\ ^\circ\text{C}$ ~ $200\ ^\circ\text{C}$ 。

5.7.1.2.3 称量瓶: $\phi 65\ \text{mm} \times 35\ \text{mm}$ 。

5.7.1.2.4 干燥器。

5.7.1.3 试验步骤

5.7.1.3.1 把称量瓶放在真空干燥箱中,在残余压力低于 $400\ \text{Pa}$,温度 $120\ ^\circ\text{C}$ 的条件下干燥 2 h。除去真空,打开干燥箱,把称量瓶迅速移入干燥器中,冷却 30 min 后称量,准确到 $0.1\ \text{mg}$ 。

5.7.1.3.2 在上述称量瓶中称入约 20 g 试样,准确到 0.1 mg,按 5.7.1.3.1 步骤操作。

5.7.1.4 计算

水分按式(12)计算:

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

X_1 ——试样水分的质量分数,%;

m_1 ——干燥前试样和称量瓶的质量,单位为克(g);

m_2 ——干燥后试样和称量瓶的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

5.7.1.5 结果表述

计算结果以两次平行样测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到二位有效数字。

5.7.1.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,水分在 0.10%~0.40%时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.05%),超过重复性限(0.05%)的情况不超过 5%。

5.7.2 方法 B(卤素水分仪法)

5.7.2.1 方法提要

试样在卤素加热单元内,水分快速逸出,当仪器显示值保持稳定时,根据失重计算试样的水分。

5.7.2.2 仪器和设备

5.7.2.2.1 卤素水分测定仪。

5.7.2.2.2 铝制试样盘。

5.7.2.3 试验步骤

5.7.2.3.1 开机待仪器稳定后,设置终点判断的级别为 5 级,升温模式为逐步升温模式。仪器加热温度设为 120℃;测试时间设为 30 min。

5.7.2.3.2 称取试样 10 g 左右放入卤素水分测定仪托盘中。

5.7.2.3.3 启动逐步升温模式,当卤素水分测定仪托盘自动弹出时,显示屏显示结果即为试样的实际水分。

5.7.2.4 结果表述

试验结果按照 GB/T 8170 修约到二位有效数字。

5.7.2.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,给出的水分在 0.10%~0.40%时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.05%),超过重复性限(0.05%)的情况不超过 5%。

5.8 粉末和异状切片的试验方法

5.8.1 方法提要

试样经规定尺寸的样筛过筛,筛出粉末并称量,从筛余物中检出异状粒子并称量。

本方法适用于粉末的最低检出限为 50 mg/kg。

5.8.2 仪器和设备

5.8.2.1 分析天平:精度 0.1 mg。

5.8.2.2 称样纸。

5.8.2.3 称量瓶:φ70 mm×30 mm。

5.8.2.4 毛刷。

5.8.2.5 样筛:833 μm。

5.8.3 试验步骤

5.8.3.1 称取试样 100 g。把样筛放置在称样纸上,然后将试样倒入样筛,进行筛分。

5.8.3.2 把称样纸上的粉末进行称量并计算。

5.8.3.3 从筛余物中检出异状切片,称量并计算。

5.8.4 计算

粉末按式(13)计算,异状切片按式(14)计算:

$$X_5 = \frac{m_1}{m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

X_5 ——试样的粉末含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_1 ——粉末的质量,单位为毫克(mg);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

$$X_6 = \frac{m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

X_6 ——试样的异状切片的质量分数,%;

m_2 ——异状切片的质量,单位为克(g)。

5.8.5 结果表述

按照 GB/T 8170,粉末的计算值修约到二位有效数字;异状切片的计算值修约到二位有效数字。

5.8.6 精密度

由于样品的粉末和异状切片的分布不符合正态分布,故本方法对重复性和再现性不作规定。

5.9 二氧化钛含量的试验方法

5.9.1 方法 A(分光光度法)

5.9.1.1 方法提要

试样在加热情况下,用浓硫酸和适量过氧化氢溶解。冷却后再加入过氧化氢溶液使之形成黄色络合物,在分光光度计 410 nm 处测定其吸光值。

5.9.1.2 仪器和设备

5.9.1.2.1 分光光度计:波长 320 nm~810 nm,备有 3 cm 的比色皿。

5.9.1.2.2 分析天平:精度 0.1 mg。

5.9.1.2.3 加热装置。

5.9.1.2.4 容量瓶:100 mL、1 000 mL。

5.9.1.2.5 刻度移液管:2 mL、5 mL、10 mL。

5.9.1.2.6 凯式烧瓶:50 mL 或 250 mL 三角烧瓶。

5.9.1.2.7 烧杯:100 mL、2 000 mL。

5.9.1.2.8 试剂瓶:1 000 mL。

5.9.1.3 试剂

5.9.1.3.1 硫酸。

5.9.1.3.2 硫酸铵。

5.9.1.3.3 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mol/L}$ 。

5.9.1.3.4 过氧化氢。

5.9.1.3.5 过氧化氢溶液:3%。

5.9.1.3.6 二氧化钛:纯度 99.9%。

5.9.1.3.7 钛标准溶液:1 mg/mL;将 166.8 mg 二氧化钛(相当于 100 mg 钛)、5 g 硫酸铵和 10 mL 硫酸(5.9.1.3.1)加入到 100 mL 烧杯中加热溶解,自然冷却后,将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀。

5.9.1.4 工作曲线的绘制

5.9.1.4.1 用刻度移液管移取钛标准溶液(5.9.1.3.7) 0 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 分别注入 100 mL 容量瓶。

5.9.1.4.2 在上述容量瓶中,各加入 50 mL 蒸馏水和 20 mL 硫酸溶液(5.9.1.3.3),摇匀后用移液管各加入 10 mL 3%过氧化氢溶液,最后用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

5.9.1.4.3 在分光光度计 410 nm 波长处,用 3 cm 比色皿测定 5.9.1.4.1 中溶液的吸光度。

5.9.1.4.4 根据钛含量对应的吸光度绘制工作曲线。

5.9.1.5 试验步骤

5.9.1.5.1 称取适量试样(半消光 PET 切片约 250 mg;全消光 PET 切片约 40 mg),放入 50 mL 的凯氏烧瓶中,加入 10 mL 浓硫酸。

5.9.1.5.2 将上述凯氏烧瓶置于加热装置上加热到试样完全溶解,溶液呈深褐色。稍冷后,立即逐滴加入过氧化氢(5.9.1.3.4),使溶液脱色至无色透明并冷却至室温,转移到 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 3%过氧化氢溶液,以蒸馏水稀释至刻度,用 3 cm 比色皿,在 410 nm 波长处测定吸光度。

5.9.1.6 计算

二氧化钛含量按式(15)计算:

$$X_T = \frac{q \times 1.67}{m} \times 100 \quad \text{..... (15)}$$

式中:

X_T ——试样的二氧化钛质量分数,%;

q ——在工作曲线上查得的试样溶液中钛的质量,单位为毫克(mg);

1.67——二氧化钛摩尔质量与钛摩尔质量之比;

m ——试样的质量,单位为毫克(mg)。

5.9.1.7 结果表述

计算结果以两次平行样测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.9.1.8 精密度

5.9.1.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,二氧化钛含量在 0.25%~0.35%时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.020%),超过重复性限(0.020%)的情况不超过 5%;当二氧化钛含量在 2.0%~3.0%时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.120%),超过重复性限(0.120%)的情况不超过 5%。

5.9.1.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,二氧化钛含量在 0.25%~0.35%时,这两个测试的绝对差值不超过再现性限(0.040%),超过再现性限(0.040%)的情况不超过 5%;当二氧化钛含量在 2.0%~3.0%时,这两个测试的绝对差值不超过再现性限(0.200%),超过再现性限(0.200%)的情况不超过 5%。

5.9.2 方法 B(X 射线法)

5.9.2.1 方法提要

钛元素在 X 射线作用下能够产生荧光。在试样表面,荧光强度与钛元素含量成正比。通过测定试样表面荧光强度,定量其中二氧化钛含量。

5.9.2.2 仪器和设备

5.9.2.2.1 X 射线荧光分光光度仪。

5.9.2.2.2 专用铝型 X 光管。

5.9.2.2.3 专用氟化锂晶体。

5.9.2.2.4 热压机(足够热熔试样)。

5.9.2.2.5 专用模具。

5.9.2.3 试剂

5.9.2.3.1 P-10 气体:甲烷(10%)、氩气(90%)高纯。

5.9.2.3.2 二氧化钛标准样板。

5.9.2.4 试验条件

5.9.2.4.1 检测气使用 P-10 气体,以最小流量控制以保证测定数据稳定。

5.9.2.4.2 测定计数时间,100 s。

5.9.2.4.3 检测器电压,40 kV。

5.9.2.5 工作曲线的制作

5.9.2.5.1 按照仪器要求作测试准备,运行正常后,将样板置入测试孔内测定。

5.9.2.5.2 以系列二氧化钛标准样板对仪器进行多点校正。每块标准样板测定光强度,两次测定值相对误差在 2% 内,取平均值作为校对值。

5.9.2.5.3 以 5.9.2.5.2 过程中的系列标样样品测定结果与对应二氧化钛含量制作标准曲线并确定斜率 K 值。

5.9.2.6 试验步骤

5.9.2.6.1 将试样放入模具内,将其置入热压机预热,给予一定的压力,放气约 5 min 后,加压至压力表红刻度线处,约 10 min 后将模具取出冷却。

5.9.2.6.2 取出试样板,按 5.9.2.5.2、5.9.2.5.3 过程对试样进行测试。

5.9.2.7 计算

二氧化钛含量按式(16)计算:

$$X_s = KI + C \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

X_s ——试样二氧化钛含量,%;

K ——工作曲线斜率;

C ——工作曲线空白值,%;

I ——测得的光强计数率。

5.9.2.8 结果表述

计算结果按照 GB/T 8170 修约到三位有效数字。

5.9.2.9 精密度

5.9.2.9.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,二氧化钛含量在 0.25%~0.35% 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.020%),超过重复性限(0.020%)的情况不超过 5%;当二氧化钛含量在 2.0%~3.0% 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.120%),超过重复性限(0.120%)的情况不超过 5%。

5.9.2.9.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,二氧化钛含量在 0.25%~0.35% 时,这两个测试的绝对差值不超过再现性限(0.040%),超过再现性限(0.040%)的情况不超过 5%;当二氧化钛含量在 2.0%~3.0% 时,这两个测试的绝对差值不超过再现性限(0.200%),超过再现性限(0.200%)的情况不超过 5%。

5.10 灰分的试验方法

5.10.1 方法提要

试样经炭化,高温灼烧,根据灼烧残渣及二氧化钛含量,算出灰分。

本方法最低检出限:0.005%。

5.10.2 仪器和设备

5.10.2.1 分析天平:精度 0.1 mg。

5.10.2.2 瓷坩埚:50 mL 或 100 mL。

5.10.2.3 电炉或灰化炉。

5.10.2.4 马弗炉:温度控制 $[(650\sim 1\,000)\pm 25]^{\circ}\text{C}$ 。

5.10.2.5 坩埚钳。

5.10.2.6 干燥器。

5.10.3 试验步骤

5.10.3.1 把瓷坩埚放入马弗炉中,于 850 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 60 min,取出后移至干燥器中,冷却 30 min,称得坩埚重量,准确至 0.1 mg。重复上述步骤,直到灼烧至两次称量之差不大于 0.4 mg。

5.10.3.2 在上述坩埚中称入适量试样(全消光 PET 切片、半消光 PET 切片称 5 g,大有光 PET 切片称 10 g),放在电炉或灰化炉上,不燃烧地进行炭化,直至全部试样炭化完毕。

5.10.3.3 将坩埚转移到 850 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中,继续灼烧 60 min。取出后移至干燥器中,冷却 30 min,称得残渣质量,准确至 0.1 mg。重复上述步骤,直到灼烧至两次称量之差不大于 0.4 mg。

5.10.4 计算

试样的灰分按式(17)计算:

$$X_9 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 - X_7 \quad \text{.....(17)}$$

式中:

X_9 ——试样的灰分的质量分数,%;

m_2 ——灼烧残渣和空坩埚的质量,单位为克(g);

m_1 ——空坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g);

X_7 ——当二氧化钛含量参与灰分计算时,此值为原始测试值,%。

5.10.5 结果表述

计算结果以两次平行样测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到一位有效数字。

5.10.6 精密度

5.10.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,灰分在 0.01%~0.07%时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.01%),超过重复性限(0.01%)的情况不超过 5%。

5.10.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,灰分在 0.01%~0.07%,不大于再现性限(0.015%),超过再现性限(0.015%)的情况不超过 5%。

5.11 铁含量的试验方法

5.11.1 方法提要

试样灰化灼烧后的残余物溶于盐酸,用盐酸羟胺把三价铁离子还原成二价铁离子,遇邻菲罗啉后生成橙红色络合物,用分光光度计在 510 nm 处测定其吸光值。

本方法适用于铁含量的最低检出限为 0.5 mg/kg。

5.11.2 仪器和设备

5.11.2.1 分光光度计:备有 5 cm 的比色皿。

5.11.2.2 分析天平:精度 0.1 mg。

5.11.2.3 加热装置。

- 5.11.2.4 容量瓶:100 mL、500 mL、1 000 mL。
- 5.11.2.5 量杯:20 mL。
- 5.11.2.6 烧杯:100 mL。
- 5.11.2.7 刻度移液管:2 mL、5 mL、10 mL。
- 5.11.2.8 pH 计。
- 5.11.2.9 三角漏斗:直径 55 mm。
- 5.11.3 试剂
- 5.11.3.1 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=9\text{ mol/L}$ 。
- 5.11.3.2 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=5\text{ mol/L}$ 。
- 5.11.3.3 甲醇。
- 5.11.3.4 氨水(85 g/L 溶液):将 374 mL 质量分数为 25% 的氨水,用水稀释至 1 000 mL 并混匀。
- 5.11.3.5 邻菲罗啉。
- 5.11.3.6 盐酸羟胺。
- 5.11.3.7 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 5.11.3.8 铁标准溶液(0.02 g/L):称取硫酸铁铵 1.727 g,精确至 1 mg。溶解在 200 mL 的水中,转移到 1 000 mL 容量瓶中,加 20 mL 硫酸溶液,稀释至刻线混匀。移取此溶液 50 mL 到 500 mL 的容量瓶中,稀释至刻线并混匀。
- 5.11.4 工作曲线的制作
- 5.11.4.1 用刻度移液管移取 5.11.3.8 铁标准溶液 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL 分别注入 100 mL 烧杯中,各加入 40 mL 左右蒸馏水。
- 5.11.4.2 在上述烧杯中各加入 5 mL 4% 的盐酸羟胺溶液摇匀,用氨水调节溶液的 pH 至 5.5 左右,待溶液冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,各加入 5 mL 浓度为 1 g/L 的邻菲罗啉溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,静置 15 min。
- 5.11.4.3 在分光光度计 510 nm 波长处,用 5 cm 比色皿测定 5.11.4.2 中溶液的吸光度。
- 5.11.4.4 根据铁含量对应的吸光度绘制工作曲线。
- 5.11.5 试验步骤
- 5.11.5.1 在灰化后的残渣中加入 5 mL 盐酸溶液,加热溶解,冷却后用滤纸滤入 100 mL 烧杯中,用约 40 mL 蒸馏水多次冲洗滤纸至烧杯中。
- 5.11.5.2 按 5.11.4.2、5.11.4.3 步骤测得试样液的吸光度。
- 5.11.6 计算

铁含量按式(18)计算:

$$X_{10} = \frac{q}{m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

X_{10} ——试样的铁含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

q ——在工作曲线上查得的试样液铁质量,单位为毫克(mg);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

5.11.7 结果表述

计算结果按平行样测试值的平均值表示,按照 GB/T 8170 修约到二位有效数字。

5.11.8 精密度

5.11.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,铁含量在 0.5 mg/kg~4.0 mg/kg 时,这两个测试的绝对差值不超过重复性限(0.5 mg/kg),超过重复性限(0.5 mg/kg)的情况不超过 5%。

5.11.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值,铁含量在 0.5 mg/kg~4.0 mg/kg 时,不大于再现性限(1.0 mg/kg),超过再现性限(1.0 mg/kg)的情况不超过 5%。

5.12 试验报告

试验报告应包括:

- 试样名称和来源;
 - 使用的标准(包括发布或出版年号);
 - 使用的方法(包括标准中包括几个方法);
 - 结果,包括涉及“结果计算”一章的内容,当测试结果在未检出时,报告结果以小于最低检测限报出;
 - 与基本分析步骤的差异;
 - 观察到的异常现象;
 - 试验日期。
-