

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1770—2010

塑料 聚乙烯水分含量的测定

Plastics-Determination of water content for Polyethylene

(ISO 15512: 2008 方法 B, MOD)

2010-11-22 发布

2011-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准修改采用ISO 15512:2008《塑料—水分含量的测定》中方法B。

本标准与ISO 15512:2008中方法B的差异如下：

- 增加警告描述。（标准名称后）
- 根据加热方式不同，将加热单元分为瓶式加热法（方法A）和管式加热法（方法B）。（4.2）
- 将图1由管式加热示意图改为瓶式加热示意图。（4.2）
- 将加热炉的最大加热温度由300℃改为至少250℃。（4.2）
- 增加了气体流量计、瓶式加热用样品瓶和分析天平等仪器。（4.3、4.5和4.6）
- 未具体规定气体流量计的流速，提出用于材料的同类比较时，每次试验应固定载气流量的要求。（6.2）
- 给出聚乙烯水含量测定的推荐试验温度为180℃。（6.2）
- 设备检查中增加可使用其他合适标准样品的注。（6.3）
- 测定步骤细分瓶式加热法和管式加热法的描述。（6.4.1和6.4.2）
- 增加试样量的脚注，为在实验室间比较数据，优先推荐样品量为1g。（6.4.3 表1）
- 测定结果由精确至0.01%改为精确至0.001%。（第七章）
- 给出了精密度的具体描述。（第八章）

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分会（SAC/TC15/SC1）归口。

本标准负责起草单位：中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所。

本标准参加起草单位：中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司质量监督检验中心。

本标准主要起草人：王晓丽、许越峥、石迎秋、祁桂义、吴彦瑾、王文红。

引 言

水分含量测定的实验室间再现性通常很差，主要原因在于样品包装、样品处理、仪器及其设置的差异。为了在两个实验室比较数据，特别要注意样品包装和处理。例如：样品应装在具盖玻璃瓶或隔水密封袋内，样品处理应在干燥氮气或干燥空气中进行。

与受试材料、所用试验设备、实际环境相比，应优先考虑试验温度。如果温度太低，测试材料中的水分蒸发不完全；而温度太高，由于降解反应，又会产生水分。

本标准中，为了选择合适的试验温度，以提高实验室间再现性，给出了优选加热温度的方法。

塑料 聚乙烯水分含量的测定

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用卡尔·费休库仑法测定聚乙烯（PE）中水分含量的方法，该方法测定的水分含量与按照ISO 62^[1]测定的吸水性（动态和平衡态）不同。

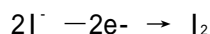
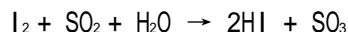
本标准适用于测定聚乙烯颗粒中的水分含量，也适用于聚乙烯制品中水分含量的测定。本方法适用于测定的水分含量水平可达0.01%或更低。

注：水分含量是材料加工的一个重要参数，一般低于相关材料标准中的规定。

2 原理和反应式

样品称量后放置在加热炉内，试样中的水分在高温下蒸发，用惰性载气（通常是干燥氮气）将水蒸气送至滴定池内，以卡尔·费休库仑法滴定水分。

二氧化硫和试样中的水将碘还原，生成三氧化硫和氢碘酸，传统卡尔费休试剂中含有碘，而库仑技术是从碘化物电解产生的碘。根据法拉第原理，产生碘的物质的量与消耗的电量成正比，即1mg水消耗10.71C 电量，从而通过消耗的总电量计算出水分含量。反应式如下：



3 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯试剂和蒸馏水或相应纯度的水。

3.1 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）。

3.2 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）。

3.3 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）。

3.4 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。

3.5 分子筛

3A，用作载气的干燥剂。

3.6 硅胶

颗粒状，直径约2mm，用作载气的初级干燥。

3.7 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。

3.8 氮气(N₂)

水分含量小于5mg/kg。

4 仪器

4.1 卡尔·费休库仑滴定仪

包括控制单元和滴定池，见图1。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。

4.2 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。

根据加热方式不同，加热单元分为：

- 瓶式加热法（方法A），包括加热炉和样品瓶，见图1；
- 管式加热法（方法B），包括加热炉和加热管，加热管类型见图2。

4.3 气体流量计

流量控制满足试验要求。

4.4 微量注射器

容量10μL。

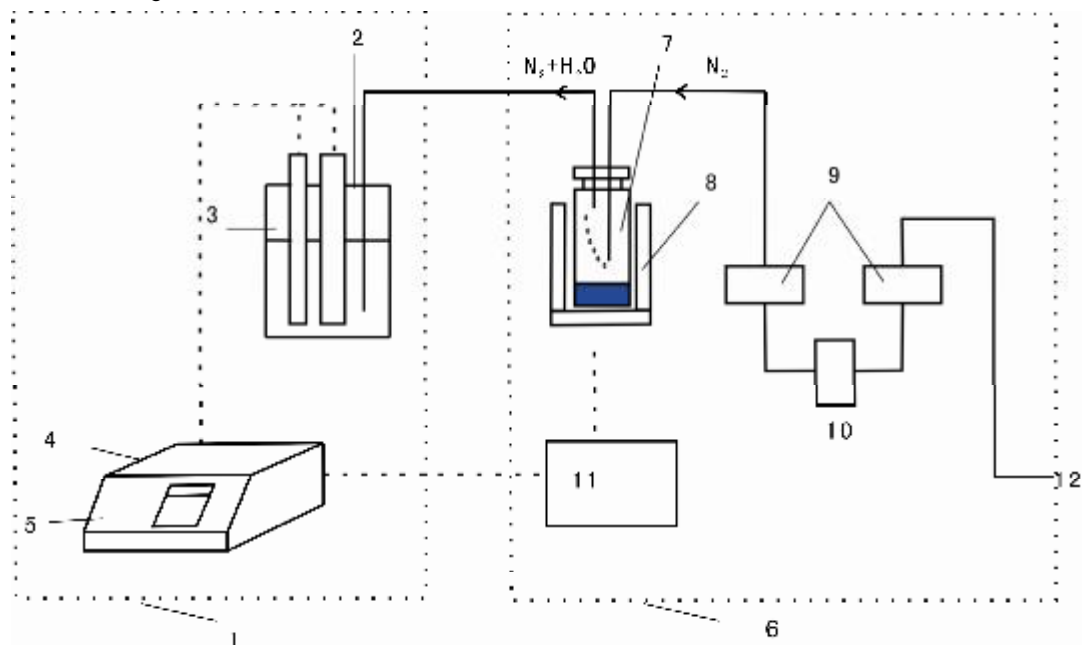
4.5 样品瓶或样品舟

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。

管式加热法，可以使用由铝箔制成任意形状样品舟，样品舟足以盛装样品并能放入加热管中。

4.6 分析天平

最小分度值1mg。



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 PE 中水分含量示意图（瓶式加热法）

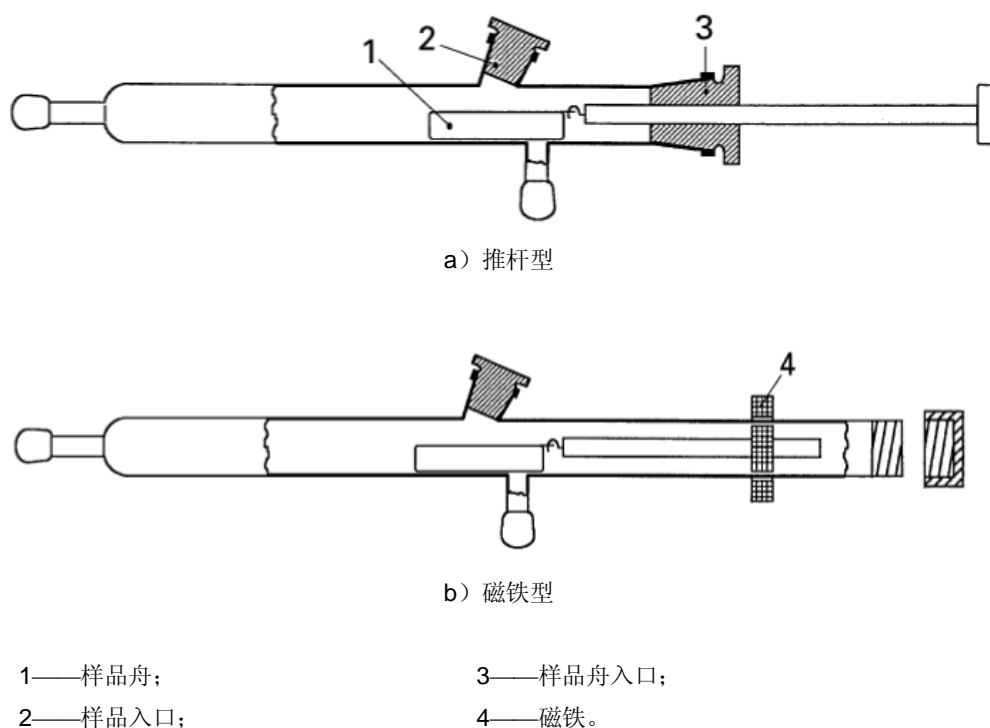


图2 加热管（管式加热法）

5 样品制备

样品可以是颗粒料、粉料、型材或模塑件等。

型材或模塑件应切割至尺寸小于 $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。

选取不多于 10g 的典型样品，由于样品量很少，注意确保样品具有代表性。

为保证试验准确度，特别要注意样品包装，例如：样品可装在具盖玻璃瓶或隔水密封袋内。

6 步骤

6.1 注意事项

由于被测水分含量很低，样品在样品舟、空气或转移设备中的任何时间都应最大限度的注意避免被污染。吸湿的树脂样品应不受大气影响。

为保证试验准确度，特别要注意样品处理。例如：样品处理应在干燥氮气或干燥空气中进行。

6.2 仪器准备

按照仪器说明书安装卡尔·费休库仑滴定仪（4.1）和水蒸发器（4.2），将干燥剂（3.5、3.6）填入气体干燥管（4.2）。

在使用有隔膜电解池时，将大约 200mL （按容器大小调整）阳极溶液（3.1）倒入阳极电解池，将 10mL 阴极溶液（3.2）倒入阴极电解池中。阴极液面应低于阳极液面，以防止阴极溶液的污染物倒流。

在使用无隔膜电解池时，将大约 200mL （按容器大小调整）通用试剂（3.3）倒入电解池中。

打开电源，启动测试方法。如果显示的电压值远低于终点设定值，表明阳极溶液中碘过高，加入 $50\mu\text{L} \sim 200\mu\text{L}$ 中和溶液（3.4）。

注：不同厂家的终点设定值略有差异，通常电压值远低于该设定值时，仪器会自动提示过滴定。

连接水蒸发器和滴定池间的连接管路，同时打开滴定池的搅拌器，调节气体流量计（4.3），使导气管在滴定池里的气泡一个一个地冒出，且气泡分散上升而不连成串。用于材料的同类比较时，每次试验应固定载气流量。将加热炉升至规定试验温度，以驱除水蒸发器（4.2）中的残留水分。

试验温度应参考材料标准，推荐180℃。因为试验温度依赖于所用仪器和实际的环境，推荐按照附录A规定的方法优选试验温度。如果在材料标准中没有规定试验温度或没有材料标准，也推荐使用附录A的方法优选试验温度。

抬起滴定池并轻轻摇动，以去除瓶壁上的残留水。在滴定模式下搅拌溶液几分钟，干燥并稳定内部环境。

重新连接蒸发器和滴定池间的连接管，确保载气在整个滴定过程中流通。此时仪器准备完毕。

6.3 设备检查

6.3.1 为检查卡尔·费休库仑滴定仪状态是否正常，需用已知量的水进行测量。使用10μL微量注射器（5.3）向滴定池中仔细注入5μL水，测量结果应在 $5000\mu\text{g} \pm 250\mu\text{g}$ 之内。

注：也可使用其他合适的水标准样品。

6.3.2 为检查整个系统状态是否正常，在150℃用50mg二水合酒石酸钠($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)进行测量，结果应在 $15.6\% \pm 0.5\%$ 之内。

注：为检查整个系统状态是否正常，也可使用一水合柠檬酸钾($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)标准样品或其他标准样品，使用方法参见所购标准样品证书。

6.4 测定

6.4.1 瓶式加热法（方法A）

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（4.5），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（4.5）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。

6.4.2 管式加热法（方法B）

将样品舟（4.5）放置在加热管内，推至加热炉加热区内干燥，同时也将样品舟入口处的残留水分清除。待仪器背景漂移稳定后，将样品舟移至样品入口处，使其冷却。

直接用样品舟（需将其从加热管中移出）称量样品（见4.4）或用铝箔（见下段）称量样品。

如果样品舟是由玻璃或其他使用后不可丢弃的材料制成，可以使用铝箔包住试样，以防止样品熔融粘住样品舟。该方式也可为防止将样品移入样品舟过程中洒落样品。

如果直接用样品舟称量样品，应尽快将样品舟放回加热管中。如果使用铝箔称量样品，无论是从样品入口还是样品舟入口放入，都应尽快包裹样品和放入样品舟。

启动样品测量程序，将装好样品的样品舟推入加热炉的加热区内开始测定。如需进行空白试验，在相同的试验条件下，使用空样品舟或空铝箔进行空白值的测量。视仪器情况，确定空白值测量次数。

6.4.3 试样量

所需试样量见表1，准确称量至1mg。

表1 试样量

水分含量, w %	试样质量, m g
$w > 1$	$0.1 \leq m < 0.2$
$0.5 < w \leq 1$	$0.2 \leq m < 0.4$
$0.1 < w \leq 0.5$	$0.4 \leq m < 1$
$w \leq 0.1$	$m \geq 1^a$

a 为在实验室间比较数据，优先推荐样品量为1g。

7 结果表示

试样水分含量 w 按公式(1)计算,以质量分数%表示。

$$w = \frac{m_{\text{水}}}{m_{\text{试样}}} \times 10^{-4} \dots\dots\dots (1)$$

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%。

8 精密度

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%。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 注明采用本标准;
- b) 标识样品的详细内容;
- c) 所用方法 A 或 B;
- d) 试验温度、试样量和氮气流量;
- e) 起始漂移值和空白值;
- f) 两次测量值和平均值;
- g) 仪器和所用仪器设置的细节;
- h) 试验日期;
- i) 任何可能影响测定结果的因素。

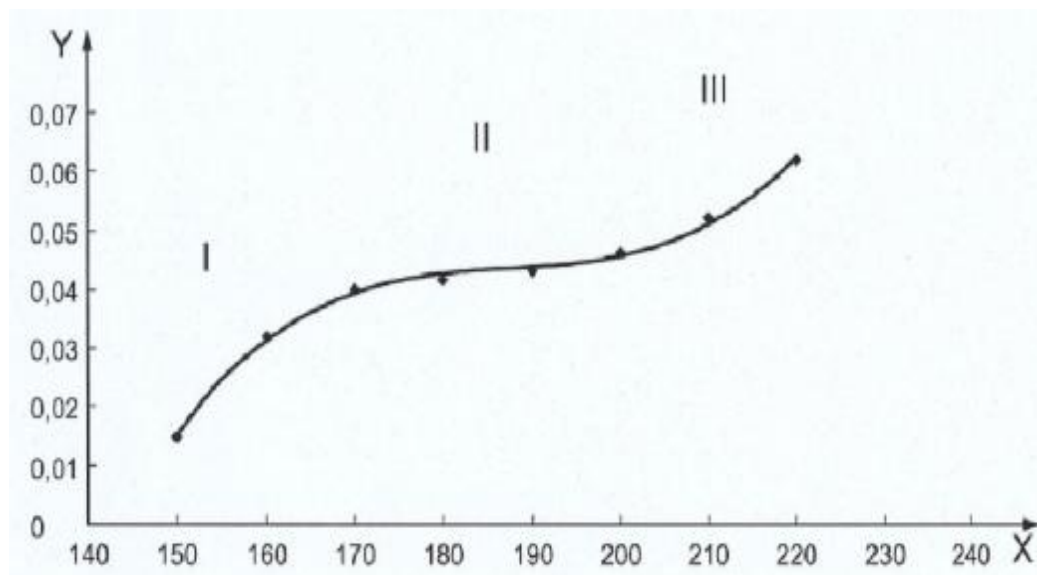
附录 A
(资料附录)

ISO 15512:2008 塑料水分含量测定试验温度的优选方法

A.1 步骤

通过在几个温度下测定水分含量来优选材料的试验温度。不同温度点的间隔需要按照图A.1所绘曲线的方法来选择。从120°C至220°C的温度范围内，推荐的优选试验温度的最大温度间隔为20°C。

辅助进行溶液黏度试验，可以确认是否有产生水的反应发生。



X—— 温度，°C；

Y—— 水分含量，%；

I —— 温度偏低；

II —— 优选温度；

III—— 温度偏高。

图 A.1 优选试验温度

A.2 结果推断

在 I 区，样品水分没有完全蒸发，随温度升高水分含量成比例增加。

在 II 区，所测水分含量几乎接近恒定水平，该区域下的温度范围可看作是实际试验环境下适宜的试验温度。通过水分含量测定前后的溶液黏度的测定来确定是否发生水反应。(ISO 307^[2], ISO 1628^{[3]~[8]})

在 III 区，所测水分含量呈现增高态势，水分含量偏高的原因可能是由于类似于高温热降解反应造成的。

参考文献

- [1] ISO 62, 塑料—吸水性测定
 - [2] ISO 307, 塑料—聚酰胺—黏度测定
 - [3] ISO 1628-1, 塑料—使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度—第1部分: 通则
 - [4] ISO 1628-2, 塑料—使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度—第2部分: 聚氯乙烯树脂
 - [5] ISO 1628-3, 塑料—使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度—第3部分: 聚乙烯和聚丙烯
 - [6] ISO 1628-4, 塑料—使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度—第4部分: 聚碳酸酯模塑和挤出材料
 - [7] ISO 1628-5, 塑料—使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度—第5部分: 热塑性均聚和共聚型聚酯(TP)
 - [8] ISO 1628-6, 塑料—使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度—第6部分: 甲基丙烯酸甲酯聚合物
-