



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

Institute of Standards and Industrial Research of Iran



استاندارد ملی ایران

۱۲۶۳۹

چاپ اول

ISIRI

12639

1st.edition

پلاستیک‌ها - پلی (وینیل کلرید) -
اندازه گیری باقیمانده منومر وینیل کلرید -
روش کروماتوگرافی گازی

Plastics - Poly(vinyl chloride) -
Determination of residual vinyl chloride
monomer - Gas-chromatographic method

ICS:83.080.20

به نام خدا

آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه* 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 پیشنهادهای 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 ذیصلاح 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 شود که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که مؤسسه استاندارد تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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 پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بینالمللی بهره گیری می شود.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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. مؤسسه 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 سازمانها 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، مؤسسه استاندارد 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 آنها 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 مؤسسه است.

* مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

- 1- International organization for Standardization
- 2 - International Electro technical Commission
- 3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrology Legal)
- 4 - Contact point
- 5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
«پلاستیک‌ها - پلی (وینیل کلرید) - اندازه‌گیری باقی‌مانده منومر وینیل کلرید
- روش کروماتوگرافی گازی»

رئیس:

ولی‌زاده، حسن
(دکترای شیمی آلی)

سمت و/یا نمایندگی

دانشگاه آذربایجان

دبیر:

اخیری، شهاب
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی
آذربایجان شرقی

اعضاء: (به ترتیب حروف الفبا)

خادمی، داود
(کارشناس ارشد پلیمر)

شرکت آریانام

سید هاشمی، وحیده
(کارشناس علوم تجربی)

شرکت پلاستیک‌سازان بنیس

قاسمیان خجسته، محسن
(کارشناس ارشد شیمی آلی)

شرکت آذر آوند

قدیمی، فریده
(کارشناس ارشد شیمی آلی)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی
آذربایجان شرقی

محمدپور، شهرام
(کارشناس ارشد مهندسی شیمی پلیمر)

شرکت سهند آسا

نهایپوری، حسین
(دکترای شیمی تجزیه)

دانشگاه پیام‌نور تبریز

پیش گفتار

استاندارد "پلاستیک‌ها- پلی(وینیل کلرید)- اندازه‌گیری باقی‌مانده منومر وینیل کلرید- روش کروماتوگرافی گازی" که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران تهیه و تدوین شده و در ششصد و شصت و شصت و شصت امین اجلاس کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر مورخ ۸۸/۱۲/۱۲ 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 پیشرفت های 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.

منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 6401: 2008, Plastics — Poly(vinyl chloride) — Determination of residual vinyl chloride monomer — Gas-chromatographic method

پلاستیک ها - پلی (وینیل کلرید) - اندازه گیری باقیمانده منومر وینیل کلرید - روش کروماتوگرافی گازی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روشی برای اندازه‌گیری منومر وینیل کلرید در رزین‌های هموپلیمر و کوپلیمر وینیل کلرید و مواد ترکیب‌شده ارائه شده است. این روش براساس انحلال نمونه و کروماتوگرافی گازی فضای فوقانی^۱ می‌باشد. غلظت‌های وینیل کلرید در محدوده ۰/۱ mg/kg تا ۳/۰ mg/kg قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

در صنعت از یک "روش خشک"، مناسب برای رزین‌های PVC، برای اندازه‌گیری‌های درون سازمانی^۲ به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی این روش (روش خشک) برای مواد ترکیب‌شده مناسب نیست.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی به آنها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای 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 تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای کاربرد استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 472: 2008, Plastics — Vocabulary

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و یا واژه‌ها با تعاریف داده شده در ISO 472 به کار می‌رود.

۴ اصول آزمون

مقدار منومر وینیل کلرید آزمون پلیمر محلول / هضم‌شده در N', N - دی متیل استامید بوسیله کروماتوگرافی گازی فضای فوقانی اندازه‌گیری می‌شود.

هشدار - کاربران این استاندارد ملی باید با روش کار معمول آزمایشگاهی آشنا باشند. این استاندارد به همه موارد ایمنی مرتبط اشاره ندارد. کاربران مسئول در نظر گرفتن شیوه‌های ایمنی و بهداشتی متناسب با الزامات قانونی هستند.

¹ Headspace

² In-house

۵ نمونه برداری

یک نمونه باید به‌عنوان شاهد تهیه گردد.

به دلیل فراریت وینیل کلرید، ممکن است گرادیان غلظتی در نمونه‌های رزین نگهداشته شده بوجود آید. توصیه می‌شود که نمونه قبل از نمونه برداری خنک شود، ولی باید از تراکم رطوبت دوری نمود. به‌منظور کاهش اتلاف منومر باقیمانده، آماده‌سازی نمونه باید با سرعت انجام گیرد. هنگام جابجایی نمونه‌ها بین آزمایشگاه‌ها یا در مواقع نگهداری آن‌ها، نمونه‌ها باید در بطری‌های شیشه‌ای یا شیشه‌های نمونه با درب کاملاً سفت بطور کامل پُر شده، نگهداشته شوند (بطور مثال به بندهای ۶-۵ و ۶-۶ مراجعه کنید).

۶ وسایل و دستگاه‌ها

۱-۶ کروماتوگراف گازی (GC)، مجهز به نمونه‌گیر فضای فوقانی ثابت خودکار.

۲-۶ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای^۱ (FID)

۳-۶ ستون کروماتوگرافی گازی

علامت^۲ حاصل از یک محلول حاوی 0.01 mg از وینیل کلرید در یک لیتر باید حداقل سه مرتبه بزرگتر از نویز خط زمینه باشد. حد تشخیص این روش 0.1 mg/kg از وینیل کلرید در نمونه می‌باشد. مثال‌هایی از ستون‌های مناسب در پیوست الف، جدول الف-۱ توضیح داده شده است.

۴-۶ سیستم پردازش داده، برای حصول به داده‌ها و ارزیابی دستورهای برنامه GC.

۵-۶ بطری‌های شیشه‌ای، با ظرفیت 30 ml ، با درپوش آلومینیمی و سیلیکون روکش دار شده با پلی تترا فلورو اتیلن.

۶-۶ ظروف نمونه شیشه‌ای، با ظرفیت $22/5 \text{ ml}$ ، با درپوش آلومینیمی و سیلیکون روکش دار شده با پلی تترا فلورو اتیلن.

۷-۶ لوازم جاگذاری و برداشتن درپوش، برای سفت کردن و برداشتن درپوش ظرف نمونه شیشه‌ای.

۸-۶ پی‌پت شیشه‌ای، با ظرفیت 25 ml و 10 ml .

۹-۶ سرنگ‌های میکرو، با ظرفیت $500 \mu\text{l}$ و $100 \mu\text{l}$.

۱۰-۶ سرنگ شیشه‌ای عایق گازی، با ظرفیت 10 ml و دریچه قفل‌دار.

۱۱-۶ ترازوی تجزیه‌ای، با قابلیت توزین 0.1 mg .

۷ مواد و واکنشگرها

همه واکنشگرها باید با درجه تجزیه‌ای مشخص باشند.

هشدار - وینیل کلرید ماده خطرناکی است که در دمای محیط به‌صورت گازی می‌باشد. بنابراین تهیه محلول‌ها باید در یک هود با سیستم تهویه‌ای مناسب انجام گیرد.

¹ Flame ionization detector

² Signal

۱-۷ وینیل کلرید، با خلوص بیش از ۹۹/۵٪. سیلندر گاز وینیل کلرید باید به یک تبدیل سرنگ مجهز شده باشد.

۲-۷ N', N - دی متیل استامید، با چگالی 0.937 g/ml . حلال در شرایط آزمون نباید حاوی هرگونه ناخالصی با زمان بازداری کروماتوگرافی مشابه با وینیل کلرید باشد.

هشدار - N', N - دی متیل استامید نیز یک ماده خطرناک می باشد.

۳-۷ گازهای آشکارساز و گاز حامل، برای دستیابی به حد کمی سازی پایین مورد نیاز، باید از گازهای با خلوص بالاتر استفاده شود.

۴-۷ وینیل کلرید، محلول استاندارد، وینیل کلرید با غلظت تقریبی 1600 mg/l .

به یک بطری شیشه‌ای 30 ml (به بند ۶-۵ مراجعه کنید)، با استفاده از یک پی‌پت شیشه‌ای (به بند ۶-۸ مراجعه کنید)، مقدار 25 ml از N', N - دی متیل استامید اضافه کرده (به بند ۷-۲ مراجعه کنید) و با استفاده از درپوش سیلیکونی آغشته به پلی تترا فلئورو اتیلن سر بطری را ببندید. بطری حاوی N', N - دی متیل استامید را با دقت 0.1 mg وزن کنید. با استفاده از یک سرنگ عایق گاز (به بند ۶-۱۰ مراجعه کنید) 10 ml که قبلاً امتحان شده، و با نگهداشتن انتهای سوزن سرنگ پایین‌تر از سطح مایع، مقدار 10 ml از گاز وینیل کلرید را از میان درپوش سیلیکونی به داخل بطری حاوی N', N - دی متیل استامید وارد کنید. از آلوده شدن محتویات بطری با هوا اجتناب کنید. این محلول را به‌عنوان محلول A مشخص کنید. همان روش را با یک بطری شیشه‌ای 30 ml دیگر تکرار کرده و محلول به‌دست آمده را به‌عنوان محلول B مشخص کنید.

هر دو بطری را به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق بگذارید تا وینیل کلرید به‌طور کامل جذب سطحی گردد. بطری را دوباره با دقت 0.1 mg توزین کنید تا جرم منومری که اضافه شده است را معین کنید. جرم وینیل کلرید در هر محلول استاندارد، بسته به فشار سیلندر، حدود 40 mg خواهد بود. غلظت وینیل کلرید را در محلول‌های A و B برحسب میلی گرم در هر لیتر ثبت کنید. محلول‌ها را در یخچال نگهداری کنید.

۵-۷ وینیل کلرید، محلول‌های ذخیره برای انجام کالیبراسیون، وینیل کلرید با غلظت تقریبی 32 mg/l . به یک بطری شیشه‌ای 30 ml با استفاده از یک پی‌پت شیشه‌ای مقدار 25 ml از N', N - دی متیل استامید اضافه کرده (به بند ۷-۲ مراجعه کنید) و با استفاده از درپوش سیلیکونی آغشته به پلی تترا فلئورو اتیلن سر بطری را ببندید. با استفاده از یک سرنگ مناسب مقدار $500 \mu\text{l}$ از محلول A را از میان درپوش سیلیکونی به داخل بطری انتقال دهید.

همین کار را برای بطری B نیز انجام داده و دو محلول رقیق شده جهت انجام کالیبراسیون را با برچسب C و D مشخص کنید.

غلظت وینیل کلرید را در دو محلول ذخیره جهت انجام کالیبراسیون برحسب میلی گرم در هر لیتر ثبت کنید.

۶-۷ محلول‌های کالیبراسیون وینیل کلرید، با غلظت‌های تقریبی بین صفر میلی گرم در لیتر و ۰/۳ mg/l از وینیل کلرید.

هفت شیشه نمونه فضای فوقانی (به بند ۶-۶ مراجعه کنید) ۲۲/۵ ml بردارید و با استفاده از یک پی‌پت شیشه‌ای، ۱۰ ml از N', N -دی متیل استامید به هر کدام از آن‌ها اضافه کنید (به بند ۷-۲ مراجعه کنید). با استفاده از یک سرنگ ۱۰۰ μ l، به ترتیب صفر میکرو لیتر، ۲۰ μ l، ۴۰ μ l، ۵۰ μ l، ۶۰ μ l، ۸۰ μ l و ۱۰۰ μ l از محلول C را به داخل هر کدام از هفت ظرف انتقال داده و سر آن‌ها را با استفاده از درپوش سیلیکون/نوار تفلون به طور محکم ببندید. دو شیشه نمونه فضای فوقانی ۲۲/۵ ml دیگر برداشته و ۱۰ ml از N', N -دی متیل استامید به هر کدام از آن‌ها اضافه کنید. به هر کدام از این دو ظرف مقدار ۲۰ μ l از محلول D اضافه کرده (که غلظت نهایی ۰/۰۶ mg/l را می‌دهد) و با استفاده از درپوش سیلیکون/نوار تفلون سر آن‌ها را محکم کنید. این دو محلول آخر به عنوان محلول‌های کنترل می‌باشند.

۸ روش آزمون

۱-۸ تهیه محلول‌های آزمون

۱ g از نمونه را (با دقت ۰/۱ mg) وزن کرده و به داخل شیشه نمونه فضای فوقانی ۲۲/۵ ml بریزید (مواد ترکیبی را به صورت تکه‌های کوچک ببرید) و ۱۰ ml دی متیل استامید به آن اضافه کنید. سر آن را با درپوش از جنس سیلیکون/ پلی تترا فلورو اتیلن پوشانده و سپس درب شیشه نمونه را محکم ببندید. این کار را تکرار کرده و برای هر نمونه سه محلول آزمون تهیه کنید.

۲-۸ کروماتوگرافی گازی

بسته به نوع کروماتوگراف گازی و ستون به کار گرفته شده برای شناسایی، از پارامترهای مناسب GC و FID استفاده کنید.

یادآوری - به عنوان راهنمایی، دمای مسیر انتقال و دمای آون ستون به کار گرفته شده برای GC مجهز به ۲ ستون، در پیوست الف به صورت زیر آمده است:

دمای مسیر انتقال: ۱۵۰ °C.

دمای آون ستون: همدمای در ۸۰ °C به مدت ۲ دقیقه، از دمای ۸۰ °C تا ۱۷۰ °C با سرعت ۵ °C بر دقیقه، سپس از دمای ۱۷۰ °C تا دمای ۲۳۰ °C با سرعت ۲۰ °C بر دقیقه. تحت این شرایط وینیل کلرید در مدت ۸/۴ دقیقه کاملاً شسته و جدا می‌شود.

۳-۸ اندازه‌گیری

محلول‌های آزمون، محلول‌های برای انجام کالیبراسیون و دو محلول کنترل را به نمونه‌گیر فضای فوقانی ساکن انتقال دهید. آن‌ها را یک ساعت قبل از آزمون در دمای ۷۰ °C قرار دهید تا همدمای شوند.

پارامترهای اجرایی پیشنهاد شده برای نمونه‌گیر فضای فوقانی به قرار زیر می‌باشد:

دمای تزریق: ۱۵۰ °C

زمان اعمال فشار: یک دقیقه

زمان تزریق: ۰/۱ دقیقه

زمان تخلیه: ۰/۵ دقیقه

۴-۸ تهیه نمودار کالیبراسیون

نمودار محلول‌های کالیبراسیون را برحسب mg/l به‌ازاء مساحت سطح زیر منحنی پیک هر کدام از آن‌ها رسم کنید.

۹ محاسبه

مقدار وینیل کلرید سه محلول آزمون و دو محلول کنترل را از نمودار کالیبراسیون بر حسب mg/l اندازه‌گیری کنید.

مقدار وینیل کلرید نمونه برحسب میلی گرم در هر کیلوگرم به صورت فرمول زیر بیان می‌شود:

$$c \times 10/m$$

که در آن c مقدار وینیل کلرید محلول آزمون می‌باشد (mg/l)، که از نمودار کالیبراسیون به‌دست آمده است و m جرم وینیل کلرید (برحسب g) در محلول آزمون می‌باشد.

داده‌های حاصل از محلول‌های کنترل را با غلظت‌های مورد انتظار مقایسه کنید تا با هم منطبق باشند (در محدوده معیار تکرارپذیری - که اندازه‌گیری می‌شود). اگر نتیجه چنین باشد، نتایج، همچنین میانگین عددی و مقدار انحراف استاندارد از میانگین را برای هر سه محلول آزمون به‌صورت جداگانه گزارش کنید.

۱۰ دقت

با آزمون‌های انجام شده بین چند آزمایشگاه تعیین می‌گردد.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید دربرگیرنده اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۱ ارجاع به شماره این استاندارد ملی؛

۲-۱۱ همه جزئیات لازم برای شناسایی کامل ماده مورد آزمون؛

۳-۱۱ نتایج جداگانه برای محلول‌های آزمون، میانگین و انحراف استاندارد آن‌ها؛

۴-۱۱ مقدار مورد انتظار و مقدار اندازه‌گیری شده وینیل کلرید دو محلول کنترل؛

۵-۱۱ هرگونه انحراف از این استاندارد ملی؛

۶-۱۱ تاریخ انجام آزمون.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

ستون‌های GC مناسب برای اندازه‌گیری منومر وینیل کلرید

ستون‌های لوله‌ای باز با لایه متخلخل^۱ (PLOT) توضیح داده شده در جدول الف ۱ برای اندازه‌گیری مناسب می‌باشند.

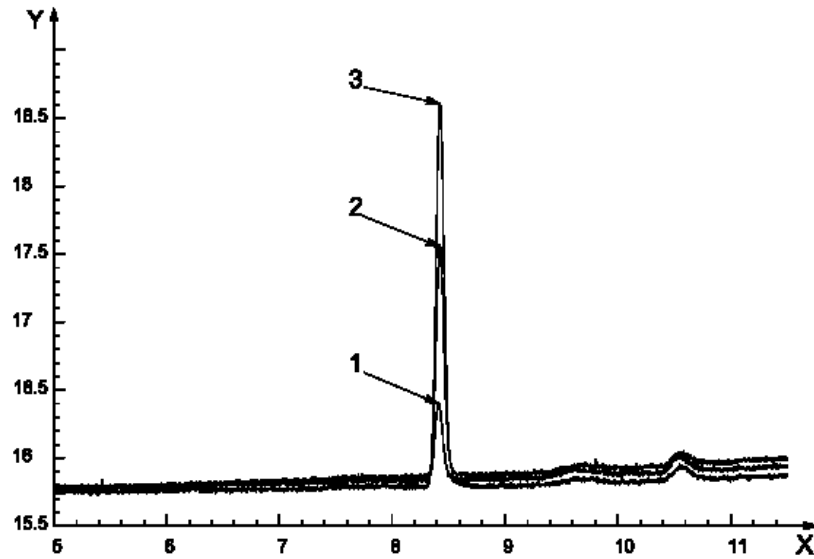
جدول الف ۱ - ستون‌های مناسب

نوع ستون	قطر mm	طول m	ستون
پلی استایرن- دی وینیل بنزن پیوند داده شده	۵۳/۰	۱۵/۰۰	۱
هموپلیمر دی وینیل بنزن متخلخل	۵۳/۰	۳۰/۰۰	۲

^۱ Porous Layer Open Tubular

پیوست ب
(اطلاعاتی)

پاسخ های نوعی برای محلول های کالیبراسیون منومر وینیل کلرید



X	زمان شویش (دقیقه)
Y	پاسخ دستگاه
۱	۰/۰۶ mg/l وینیل کلرید
۲	۰/۱۹ mg/l وینیل کلرید
۳	۰/۳۱ mg/l وینیل کلرید

شکل ب-۱- پاسخ های نوعی برای محلول های کالیبراسیون منومر وینیل کلرید در N, N' -دی متیل استامید با استفاده از ستون شماره ۲ توضیح داده شده در پیوست الف