

聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚 砷含量测定方法（丙酮法）

Determination of residual solvent DMSO content in PAN -based carbon fiber
precursors (Acetone method)

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

山东计量测试学会

发布

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这些专利的责任。

本文件由山东计量测试学会提出。

本文件由山东计量测试学会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定方法（丙酮法）

1 范围

本文件规定了聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定的方法（丙酮法）。

本文件适用于以二甲基亚砷为溶剂的聚丙烯腈基碳纤维原丝，本文件中聚丙烯腈基碳纤维原丝，指的是经水洗过程的纤维，以下简称水洗纤维。

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 3291.1 纺织 纺织材料性能和试验术语 第1部分：纤维和纱线
- GB/T 4146.1 纺织品 化学纤维 第1部分：属名
- GB/T 4146.3 纺织品 化学纤维 第3部分：检验术语
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 3291.1、GB/T 4146.1 和GB/T 4146.3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 测定方法

4.1 原理

用丙酮浸取水洗纤维中的残留溶剂二甲基亚砷，采用紫外分光光度法测试浸取液中二甲基亚砷浓度，计算得到水洗纤维中溶剂残留率。

4.2 仪器设备

- 4.2.1 紫外可见分光光度计。
- 4.2.2 石英比色皿：10 mm 配对，以螺旋盖石英比色皿最佳。
- 4.2.3 刻度移液管：1 mL、10 mL。
- 4.2.4 容量瓶：50 mL、1000 mL。
- 4.2.5 分析天平：最小分度值为 0.1 mg。
- 4.2.6 具塞三角烧瓶（锥形瓶）：100 mL。
- 4.2.7 移液管：50 mL。
- 4.2.8 恒温振荡水浴槽：室温~100 °C可控，振荡频率在 50 rpm~150 rpm 可调，控温精度±1 °C。
- 4.2.9 电热鼓风干燥器：控温精度±1 °C。

4.3 化学试剂

4.3.1 二甲基亚砷（DMSO）：分析纯。

4.3.2 丙酮：分析纯。

4.4 标准曲线绘制

4.4.1 配制标准母液

用1mL刻度移液管移取0.20 mL DMSO并准确称重，记录二甲基亚砷质量，定量移入1000 mL容量瓶中，加入丙酮至刻度线，摇匀，配成母液。

4.4.2 配制标准溶液

分别移取1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL母液加入50mL容量瓶中，用丙酮定容到刻度线，摇匀。

4.4.3 绘制标准曲线

以丙酮为参比，采用紫外分光光度计测定混匀后二甲基亚砷丙酮标准溶液在209 nm处的吸光度。根据二甲基亚砷标准溶液浓度和吸光度绘制标准曲线，标准曲线记为 $y=Kx+b$ ，其中， y 为吸光度， x 为二甲基亚砷溶液浓度， K 为标准曲线斜率， b 为标准曲线截距。

4.5 溶剂浸取

根据纤维线密度量取一定长度水洗纤维（使其烘干后最终质量为0.2 g~0.3 g），放入100 mL锥形瓶中，定量加入50 mL丙酮后旋紧瓶盖，放入水浴温度为30 °C、频率为100 r/min的恒温振荡水浴中处理60 min，取出锥形瓶冷却至室温。

4.6 浸取液测试

将浸取液倒入10 mm石英比色皿中，利用紫外分光光度计在209 nm处测定浸取溶液的吸光度 A ，以丙酮为参比溶液。

4.7 称量水洗纤维质量

取出锥形瓶中聚丙烯腈基碳纤维，在80 °C鼓风烘箱中处理直至恒重，称重质量记为 m ，准确至0.1 mg。

4.8 结果计算

将吸光度 A 作为 y 代入标准曲线（ $y=Kx+b$ ），计算得到浸取溶液中二甲基亚砷浓度 C 。
则聚丙烯腈纤维中溶剂残留率计算公式为：

$$R_{DMSO} \% = C \times 50 / m \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$R_{DMSO} \%$ ——聚丙烯腈纤维中溶剂残留率；

C ——浸取溶液中二甲基亚砷浓度；

m ——烘干后PAN纤维质量。

以两次平行试验的算术平均值表示测定结果，数值按GB/T 8170修约至三位小数。

《聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定

方法（丙酮法）》团体标准编制说明

一 工作简况

1 任务来源

为建立一种快速、检测准确度高、重现性和线性关系较好的聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂二甲基亚砷含量的测定方法，威海市产品质量标准计量检验研究院向山东计量测试学会提出《聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定方法（丙酮法）》团体标准立项申请，2021年7月立项。

2 背景介绍

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是一类与国民经济和国防安全密切相关的战略性关键材料，同时在诸多国民经济重点领域有着广阔的应用。高质量原丝是制备高性能碳纤维的基础，影响原丝结构和性能的因素较多，其中溶剂二甲基亚砷(DMSO)的残留量是衡量生产碳纤维用聚丙烯腈原丝产品质量的重要指标。当聚丙烯腈原丝中二甲基亚砷残留量较高时，会造成原丝截面形状和表面形态破坏，二甲基亚砷的塑化作用使纤维单丝之间在预氧化、碳化热处理过程中易发生融并形成并丝，最终影响碳纤维的致密化程度和碳纤维性能。为提高纤维的结构性能，必须水洗除去残留溶剂二甲基亚砷。开发高效水洗工艺的前提是必须具有测定聚丙烯腈原丝中残留溶剂二甲基亚砷含量的准确方法。

二甲基亚砷沸点为189℃，能与水、乙醇、丙酮等任意互溶，60℃以上发生歧化反应生成二甲硫醚和二甲基砷，在酸性条件下，100℃加热1小时，分解率约为13%。针对现阶段生产企业和研究单位以近沸点水作提取剂，处理温度和酸性氛围使预测定纤维中残留二甲基亚砷发生分解，现行行业标准(FZ/T 50032-2015)存在纤维和提取液比例不合适，提取耗时长，不能及时反馈测试结果等问题。本项目采用非水溶剂作为残留溶剂二甲基亚砷的提取剂，建立了一种快速、检测准确度高、重现性和线性关系较好的聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂二甲基亚砷含量的测定方法。

3 主要工作过程

1) 调查研究及资料收集、整理阶段。2021年7月~2021年8月，标准起草小组通过分析国内外相关测试方法的现状及发展情况的调研结果，检索国内外相关技术资料，对聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定方法中关键技术进行探讨研究，在兼顾行业内的应用现状和行业未来的发展要求的同时，经过充分的调研和实践，广泛查询和研究国内外相关资料和标准文献，并对这些标准和文献资料进行了归类分析和系统研究，制定出规范的编制方案。

2) 研究制定阶段。2021年9月，在前期工作的基础上，研究确定编写提纲。基于前期山东计量测试学会科研项目“聚丙烯腈基碳纤维原丝残留二甲基亚砷非水提取及测试技术研究”（项目编号：2020KJ27）研究成果，编制出《聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定方法（丙酮法）》标准草案初稿。

3) 征求意见阶段。2021年9月~10月，经起草工作组内部研讨后，对标准草案初稿进行了认真的修改，形成了标准征求意见稿，报送山东计量测试学会，同时向行业内相关企业、研究机构征求意见。

4 起草工作组组成及任务分配

标准由威海市产品质量标准计量检验研究院、北京化工大学、威海拓展纤维有限公司、江苏恒神股份有限公司、吉林碳谷碳纤维股份有限公司起草。

二、 标准编制原则和依据

1 本标准在制定时主要遵循以下原则

本标准的制定符合产业发展的原则，遵循科学性、先进性、统一性和合理性的原则制定标准。

标准的格式按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》，的要求进行了编写。

2 本标准的制定依据

本标准所有的试验方法及技术规范均参照引用最新版本的化学纤维的相关国家标准及行业标准。同时主要参考和引用了下述文件：

GB/T 3291.1 纺织 纺织材料性能和试验术语 第1部分：纤维和纱线

GB/T 4146.1 纺织品 化学纤维 第1部分：属名

GB/T 4146.3 纺织品 化学纤维 第3部分：检验术语

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 主要解决的问题

填补目前国内聚丙烯腈基碳纤维原丝残留二甲基亚砒非水提取及含量测定方法空白。对比现行行业标准（FZ/T 50032-2015），明显缩短残留提取时间、提高提取量，指导生产工艺，提高碳纤维的结构性能。

三、 主要试验（或验证）情况

本方法适用于碳纤维生产企业和研究单位对于聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂二甲基亚砒含量的快速、准确测定。

本方法建立的基础之一为具有聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂二甲基亚砒高效提取技术。针对以往以水为提取剂时，由于提取温度较高引起提取物二甲基亚砒发生分解的问题，以及采用索氏提取在提取全程纤维与提取剂接触不充分的问题，着重优化聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂提取前处理技术，最终形成以丙酮为提取剂，低温短时间提取聚丙烯腈原丝中二甲基亚砒的高效提取技术。

本方法建立的另一基础为基于非水溶剂体系的聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂二甲基亚砒含量测试技术。开展采用紫外分光光度法测定丙酮中二甲基亚砒含量的研究，根据丙酮提取液中二甲基亚砒含量范围，建立适宜的标准线性方程，从而建立一种准确、灵敏、有效、可靠的检测方法。

四 、 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五 、 社会效益、对产业发展的作用等情况

本项目建立的以丙酮为提取剂聚丙烯腈基碳纤维原丝中残留溶剂二甲基亚砷含量的检测方法，可推广应用于国内采用二甲基亚砷溶剂路线的聚丙烯腈碳纤维相关生产企业，为准确测定聚丙烯腈原丝中残留溶剂二甲基亚砷、优化水洗工艺、提高原丝品质和碳纤维性能、提升国产碳纤维制备技术，具有重要意义。

产业应用案例 1:

江苏恒神股份有限公司，是一家从碳纤维到上浆剂、织物、树脂、预浸料、复合材料产品及设计应用服务的完整产业链的国家高新技术企业，目前本方法已用于该公司生产的 12K 聚丙烯腈原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定工作。恒神公司共进行 6 批次实验测试，每次三个平行样品，同时以恒神 HSCP3-CS-J121B-2019 方法为对比方法进行检测。应用结果表明，采用本方法测定聚丙烯腈原丝中残余溶剂二甲基亚砷平均含量为 0.32%；采用恒神 HSCP3-CS-J121B-2019 方法测定聚丙烯腈原丝中残余溶剂二甲基亚砷平均含量为 0.027%。

产业应用案例 2:

碳纤维龙头企业威海拓展纤维有限公司应用该方法与拓展 Q/TZ 5232-2019 方法进行对比检测。应用结果表明，采用本方法测定聚丙烯腈原丝中残余溶剂二甲基亚砷平均含量为 0.164%；采用拓展 Q/TZ 5232-2019 方法测定聚丙烯腈原丝中残余溶剂二甲基亚砷平均含量为 0.014%。

六、与国际、国外对比情况

无国际、国外相关标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

目前国内没有以丙酮为提取剂形成的聚丙烯腈基碳纤维原丝残余溶剂二甲基亚砷含量测定方法的标准，填补了标准空白，与现行法律、法规不冲突。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本标准为团体标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

标准自公布实施后，应尽快组织标准宣贯，组织媒体进行宣传。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其它应予说明的事项

无。