

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号: 65340—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5404—2018

烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱法

Test method of phthalate esters in polyolefin catalyst—Gas chromatography

2018-10-22 发布

2019-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会（SAC/TC63/SC10）归口。

本标准起草单位：中国石化催化剂有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、南化集团研究院。

本标准主要起草人：孙晓薇、常震宇、崔海祥、周俊领、李叶、殷喜平、葛梅、张欣、罗志强。

烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱法

警示——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

本标准规定了用气相色谱法测定烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸酯含量的方法。

本标准适用于烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DNBP）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）、邻苯二甲酸二辛酯（DOP）含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度（正确度和精密度） 第6部分：准确度值的实际应用

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

JJG 700 气相色谱仪检定规程

3 一般规定

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 所规定的三级水。

4 方法概要

试样经硫酸溶液溶解，以正庚烷作为萃取剂萃取烯烃聚合催化剂中的邻苯二甲酸酯类物质，经气相色谱分离，得到各邻苯二甲酸酯的峰面积。采用邻苯二甲酸二戊酯（DPP）作为内标物，通过内标法计算出催化剂试样中的各邻苯二甲酸酯含量。

5 试剂或材料

5.1 DEP 标准样品：色谱纯，纯度大于等于 98.0 %（质量分数）。

5.2 DIBP 标准样品：色谱纯，纯度大于等于 98.0 %（质量分数）。

5.3 DNBP 标准样品：色谱纯，纯度大于等于 98.0 %（质量分数）。

5.4 DOP 标准样品：色谱纯，纯度大于等于 98.0 %（质量分数）。

HG/T 5404—2018

5.5 DPP 标准样品：色谱纯，纯度大于等于 98.0 %（质量分数）。

5.6 正庚烷。

5.7 氮气：纯度大于等于 99.999 %（体积分数）。

5.8 氢气：纯度大于等于 99.999 %（体积分数）。

5.9 压缩空气：干燥，无腐蚀性杂质。

5.10 硫酸溶液：10 %（质量分数）。

量取 55.5 mL 浓硫酸，缓慢注入 1 000 mL 水中，不断用玻璃棒搅拌，摇匀。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪：氢火焰离子化检测器，其计量性能应满足 JJG 700 的要求。

6.2 色谱柱：HP-5（5 %苯基-1 %乙烯基-94 %二甲基硅烷，30 m×0.32 mm×0.25 μm）。

6.3 分析天平：感量 0.1 mg。

6.4 振荡器：转速可调。

6.5 分度吸量管：10 mL，GB/T 12807 A 类。

6.6 微量注射器：10 μL。

6.7 玻璃样品瓶：10 mL。

7 推荐色谱条件

烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸酯含量测定的推荐色谱条件见表 1。

表 1 烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸酯含量测定的推荐色谱条件

项 目		条 件
柱温	初始温度/℃	200（保持 3 min）
	升温速率/(℃/min)	80
	终止温度/℃	240（保持 10 min）
检测器温度/℃		300
进样口温度/℃		260
分流比		20 : 1
柱流量/(mL/min)		1.2
控制模式		恒定流量
氮气流量/(mL/min)		30
氢气流量/(mL/min)		30
空气流量/(mL/min)		300
进样量/μL		0.6

8 试验步骤

8.1 相对校正因子的测定

8.1.1 相对校正因子的测定

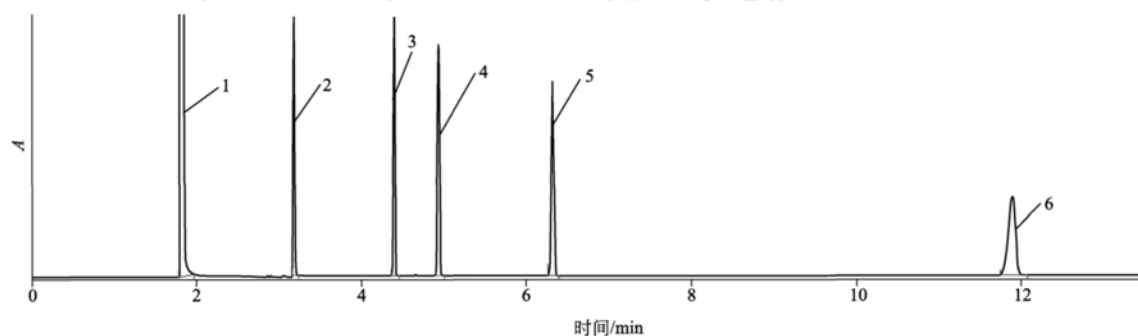
8.1.1.1 用微量注射器移取 6 μL DPP、DEP、DIBP、DNBP、DOP 标准样品，加入玻璃样品瓶中，配成标准样品混合物，分别称量，精确至 0.000 1 g。

8.1.1.2 用分度吸量管准确移取 3.0 mL 正庚烷、3.0 mL 硫酸溶液，加入 8.1.1.1 的样品瓶中，摇匀。

8.1.1.3 在振荡器上振荡不少于 20 min 后，静置至少 30 min。取 0.6 μL 上层有机相，进谱仪测定。

8.1.1.4 按照上述配制方法配制 6 个样品，每个样品重复进样至少两次，取其平均值。

8.1.1.5 标准样品混合物中各邻苯二甲酸酯的保留时间分别为：DEP：3.1 min；DIBP：4.4 min；DNBP：4.9 min；DPP：6.3 min；DOP：11.9 min。其典型气相色谱图见图 1。



说明：

1——正庚烷（保留时间：1.8 min）；

2——DEP（保留时间：3.1 min）；

3——DIBP（保留时间：4.4 min）；

4——DNBP（保留时间：4.9 min）；

5——DPP（保留时间：6.3 min）；

6——DOP（保留时间：11.9 min）。

图 1 标准样品混合物中各邻苯二甲酸酯的典型气相色谱图

8.1.2 相对校正因子的计算

各邻苯二甲酸酯的相对校正因子 $F_{i/s}$ ，按公式（1）计算：

$$F_{i/s} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_s ——标样中加入 DPP 的峰面积的数值，单位为皮安·秒（pA·s）；

m_i ——标样中被测各邻苯二甲酸酯的质量的数值，单位为克（g）；

A_i ——标样中被测各邻苯二甲酸酯的峰面积的数值，单位为皮安·秒（pA·s）；

m_s ——标样中加入 DPP 的质量的数值，单位为克 (g)。

每 3 个月至少进行一次校正因子的测定。

8.2 样品分析

8.2.1 准确称取 0.03 g~0.05 g (精确至 0.000 1 g) 催化剂于干燥、洁净的玻璃样品瓶中，采用微量注射器加入 6 μ L 内标物 DPP，准确称量 (精确至 0.000 1 g)。

8.2.2 用分度吸量管准确移取 3.0 mL 正庚烷、3.0 mL 硫酸溶液于 8.2.1 的样品瓶中，摇匀。

8.2.3 在振荡器上振荡不少于 20 min 后，静置至少 30 min。取 0.6 μ L 上层有机相，进色谱仪测定，出峰时间不少于 15 min。

9 试验数据处理

催化剂中各邻苯二甲酸酯质量分数 w ，按公式 (2) 计算：

$$w = \frac{Am_s}{A_sm} \times F_{i/s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A ——试样中各邻苯二甲酸酯的峰面积的数值，单位为皮安·秒 (pA·s)；

m_s ——内标物 DPP 的质量的数值，单位为克 (g)；

A_s ——内标物 DPP 的峰面积的数值，单位为皮安·秒 (pA·s)；

m ——试样的质量的数值，单位为克 (g)；

$F_{i/s}$ ——待测各邻苯二甲酸酯与内标物 DPP 的相对校正因子。

10 精密度

10.1 概述

本标准的精密度是采用 4 个水平的烯烃聚合催化剂样品，在 8 个实验室进行协同实验得到的（每个水平在每个实验室各进行 3 次平行实验），然后按照 GB/T 6379.2 进行数据统计后确定方法的重复性标准差和再现性标准差，按照 GB/T 6379.6 确定重复性限 r 和再现性限 R 。按下述规定判断试验结果的可靠性（95 %置信水平）。

10.2 重复性 (r)

在同一个实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 2 中的重复性限 r 。

10.3 再现性 (R)

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 2 中的再现性限 R 。

表 2 烯烃聚合催化剂中各邻苯二甲酸酯的重复性限 r 和再现性限 R

邻苯二甲酸酯	重复性限 (r), $w/\%$	再现性限 (R), $w/\%$
DEP	0.16	0.25
DIBP	0.16	0.31
DNBP	0.17	0.38
DOP	0.13	0.27

11 结果报告

取两次重复测定结果的算术平均值为测定结果，结果保留 2 位有效数字。

中 华 人 民 共 和 国
化 工 行 业 标 准
烯 烃 聚 合 催 化 剂 中 邻 苯 二 甲 酸 酯 的 测 定
气 相 色 谱 法

HG/T 5404—2018

出版发行：化学工业出版社

（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数15.1千字

2019年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2545

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：14.00元

版权所有 违者必究