

ICS 71. 080. 99
G 17
备案号：53197—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4871—2016

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯

tert-Butyl peroxy benzoate for industrial use

2016-01-15 发布

2016-07-01 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有机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC2）归口。

本标准起草单位：江苏强盛功能化学股份有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人：应志耀、陈丹、郭燕玲。

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯

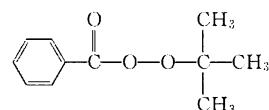
警告：本标准并不旨在说明与其使用有关的所有安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并应符合国家有关法规的规定。

1 范围

本标准规定了工业用过氧化苯甲酸叔丁酯的要求，试验方法，检验规则，标志、包装、运输和贮存以及安全。

本标准适用于以叔丁醇、过氧化氢和苯甲酰氯为原料，经氧化及缩合反应制得的工业用过氧化苯甲酸叔丁酯。产品主要用作不饱和聚酯及橡胶的交联剂，亦可作高分子聚合反应的引发剂。

结构式：



分子式：C₁₁H₁₄O₃

相对分子质量：194.23（按2011年国际相对原子质量）

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 190 危险货物包装标志

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 3143 液体化学产品颜色测定法（Hazen单位——铂-钴色号）

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析试验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示方法和判定

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 要求

3.1 外观：淡黄色透明液体，无可见机械杂质。

3.2 工业用过氧化苯甲酰叔丁酯应符合表1的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标	
	一等品	合格品
过氧化苯甲酸叔丁酯, w/%	≥98.5	≥98.0
色度/Hazen 单位(铂-钴色号)	≤50	≤100
水, w/%	≤0.2	≤0.3
水解氯(以 Cl ⁻ 计), w/%	≤0.005	≤0.01
叔丁基过氧化氢, w/%	≤0.005	≤0.05
酸度(以 C ₆ H ₅ COOH 计), w/%	≤0.05	≤0.1
铁(Fe)/(mg/kg)	≤5	≤5

4 试验方法

4.1 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 GB/T 6682 规定的三级水。分析中使用的标准滴定溶液、制剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

4.2 外观

于具塞比色管中加入试样, 在自然光或日光灯下目视观察。

4.3 过氧化苯甲酸叔丁酯含量的测定

4.3.1 方法提要

试样溶于异丙醇、冰乙酸、氯化铜的混合物中, 加入碘化钾溶液, 过氧化苯甲酸叔丁酯在铜离子催化下与碘化钾溶液作用生成碘, 碘与定量的硫代硫酸钠标准溶液作用重新被还原, 根据消耗的标准溶液的量计算过氧化苯甲酸叔丁酯的含量。

4.3.2 试剂和溶液

4.3.2.1 异丙醇。

4.3.2.2 冰乙酸。

4.3.2.3 氯化铜溶液。

溶解 1.0 g 氯化铜(以无水物计)于 100 mL 水中, 加入 1 mL 1+100 盐酸。溶液必须透明。

4.3.2.4 50% 碘化钾溶液。

将 25 g 碘化钾溶解于 25 mL 脱氧水中。此溶液应当在使用前现场配制, 并且制备后应将它存放棕色玻璃瓶中。

4.3.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.3.2.6 氮气: 纯度不低于 99.99 %。

4.3.2.7 脱氧水。

在使用前, 用氮气通入水中鼓泡 5 min。

4.3.3 分析步骤

- 4.3.3.1 于 250 mL 碘量瓶中, 用量筒加入 50 mL 异丙醇及 15 mL 冰乙酸。
 - 4.3.3.2 移取 1.00 mL 氯化铜溶液, 加入该碘量瓶中。
 - 4.3.3.3 在碘量瓶中快速通入氮气, 置换 2 min 后, 加塞备用。
 - 4.3.3.4 称取试样 0.3 g, 精确至 0.000 1 g。加入碘量瓶中, 立即加塞, 摆匀。
 - 4.3.3.5 在保持通氮下加入 5 mL 新鲜配制的 50 % 碘化钾溶液, 立即加塞, 摆匀。
 - 4.3.3.6 置于 60 °C ± 1 °C 水浴中并保持水面高于瓶内液面, 轻轻摇荡 20 s。

注：此项反应对温度是十分敏感的。如果溶液的温度超过 25 °C，对于过氧化苯甲酸叔丁酯，一般 30 min 反应时间就足够了。如果溶液温度低于 25 °C，可能需要更长的反应时间，所以需要在 60 °C 温度下预热溶液 20 s。

- 4.3.3.7** 从水浴上取下碘量瓶，移入暗处，室温放置 30 min。

4.3.3.8 加入 50 mL 脱氧水，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定到无色为终点，记录滴定所耗体积。同时做空白试验。正常情况下空白滴定消耗在 1.0 mL 以下，当空白值过高时，应重新配制饱和碘化钾溶液，并重新分析。

4.3.4 结果计算

总活性氧的质量分数 w_1 , 按公式 (1) 计算:

$$\omega_1 = \frac{(V_1 - V_2)cM}{m \times 1000} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

V_1 ——样品消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——样品的质量的数值，单位为克(g)；

M ——活性氧($\frac{1}{2}\text{O}_2$)的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=8$)。

过氧化苯甲酸叔丁酯的质量分数 w_2 ，按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{w_1 - w_4 / 17.78}{8.238} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

式中：

w_1 ——总活性氧的质量分数，以%表示；

w_4 ——叔丁基过氧化氢的质量分数，以%表示；

17.78——叔丁基过氧化氢的理论活性氧的质量分数，以%表示；

8.238—过氧化苯甲酸叔丁酯的理论活性氧的质量分数，以%表示。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.3 %。

4.4 色度的测定

按 GB 3143 的规定进行。

4.5 水分的测定

按 GB/T 6283 的规定进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01 %。

4.6 水解氯(以 Cl^- 计)的测定

4.6.1 方法提要

试样经氢氧化钠甲醇溶液消解，使试样中全部氯化物中的氯转化为氯离子，再与银离子反应生成氯化银沉淀，过量的银离子用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至终点，通过计算得出水解氯的含量。

4.6.2 试剂和溶液

4.6.2.1 异丙醇。

4.6.2.2 2%氢氧化钠甲醇溶液。

称取 20 g 氢氧化钠，溶于 100 mL 水中，用甲醇稀释至 1 000 mL。

4. 6. 2. 3 硝酸溶液：1+1。

4.6.2.4 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

4. 6. 2. 5 硫酸铁铵指示液: 80 g/L。

4.6.2.6 硫氰酸铵标准滴定溶液: $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0.005 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601 配制 0.1 mol/L 硫氰酸铵标准滴定溶液，标定其浓度的准确数值。临用前，用水准确稀释 20 倍。

4.6.3 测定方法

称取 3 g 样品，精确至 0.000 1 g。置于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 异丙醇及 15 mL 氢氧化钠甲醇溶液，置于磁力搅拌器上，搅拌 30 min。加入 10 mL 硝酸溶液，准确移入 5.00 mL 硝酸银标准溶液，摇匀。加入 2 mL 硫酸铁铵指示液，用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至溶液呈砖红色，保持 30 s 以上不褪色。

在测定的同时，按与测定相同的步骤，对不加试样而使用相同数量的试剂溶液做空白试验。

4.6.4 计算

水解氯的质量分数 w_3 ，按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{(V_1 - V_2)cM}{m \times 1000} \times 100 \% \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中：

V_1 ——空白消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——试样消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c——硫氰酸铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

m—试样的质量的数值，单位为克 (g)；

M——氯的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M = 35.45$)。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10 %。

4.7 叔丁基过氧化氢的测定

4.7.1 气相色谱法（仲裁法）

4.7.1.1 方法提要

用气相色谱法，在选定的色谱条件下，试样经汽化通过色谱柱，使其中的各组分分离，用火焰离

子化检测器 (FID) 检验, 采用外标法定量。

4.7.1.2 试剂和溶液

- 4.7.1.2.1 氢气: 体积分数不低于 99.99 %, 经硅胶或分子筛干燥、净化。
- 4.7.1.2.2 氮气: 体积分数不低于 99.99 %, 经硅胶或分子筛干燥、净化。
- 4.7.1.2.3 空气: 经硅胶或分子筛干燥、净化。
- 4.7.1.2.4 叔丁基过氧化氢正癸烷溶液: 已知质量分数, 标样。

4.7.1.3 仪器

- 4.7.1.3.1 气相色谱仪: 配有氢火焰离子化检测器, 整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 的有关规定, 线性范围满足分析要求。
- 4.7.1.3.2 记录仪: 色谱工作站或色谱数据处理机。
- 4.7.1.3.3 进样器: 1 μL 注射器或自动进样器。

4.7.1.4 色谱柱和典型色谱操作条件

推荐的色谱柱和典型色谱操作条件见表 2, 典型色谱图见附录 A 图 A.1。其他能达到相同分离程度的色谱柱和色谱操作条件也可使用。

表 2 推荐的色谱柱和典型色谱操作条件

项 目	参 数
毛细管色谱柱	30 m×0.32 mm×0.25 μm (柱长×柱内径×膜厚)
固定相	100 %聚甲基硅氧烷
管柱材质	熔融石英
汽化室温度/℃	100
检测器温度/℃	250
柱箱温度/℃	50
进样量/ μL	1
载气(N_2)流量/(mL/min)	2
空气流量/(mL/min)	300
氢气流量/(mL/min)	30
分流比	50 : 1

4.7.1.5 溶液的配制

- 4.7.1.5.1 试样溶液的配制: 在 100 mL 容量瓶中称取样品约 20 g, 精确至 0.000 1 g。用正癸烷定容至刻度。
- 4.7.1.5.2 标准样品溶液的配制: 在 100 mL 容量瓶中称取含叔丁基过氧化氢约 0.01 g 的叔丁基过氧化氢正癸烷标样, 精确至 0.000 1 g。用正癸烷定容至刻度。

4.7.1.6 分析步骤

启动气相色谱仪, 按表 2 所列色谱操作条件调试仪器, 待仪器基线稳定后, 将标准样品溶液和试样溶液分别进样, 以外标法定量, 用色谱工作站处理计算结果。

4.7.1.7 结果计算

叔丁基过氧化氢的质量分数 w_4 ，数值以%表示，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{A_2 m_1 w}{A_1 m_2} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

式中：

w ——叔丁基过氧化氢正癸烷溶液标样的质量分数，以%表示；

m_1 ——叔丁基过氧化氢正癸烷溶液标样的质量的数值，单位为克（g）；

A_1 ——标样溶液中叔丁基过氧化氢的峰面积；

A_2 —试样溶液中叔丁基过氧化氢的峰面积。

m_2 —试样的质量的数值，单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10 %。

4.7.2 铷量法

4.7.2.1 方法提要

在酸性溶液中，以硫酸铈铵标准溶液为滴定剂、菲罗琳为指示剂，滴定试样中的叔丁基过氧化氢，溶液由橘黄色变为淡蓝色即为终点，根据消耗的标准滴定溶液的量计算叔丁基过氧化氢的含量。

4.7.2.2 试剂和溶液

4.7.2.2.1 冰乙酸。

4.7.2.2.2 硫酸溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 6 \text{ mol/L}.$

取硫酸 167 mL, 溶于水, 冷却, 稀释至 1 L。

4.7.2.3 硫酸铈铵标准滴定溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601 配制 0.1 mol/L 硫酸铈铵标准滴定溶液，标定其浓度的准确数值。临用前，用水准确稀释 10 倍。

4.7.2.2.4 菲罗啉指示液。

4.7.2.3 分析步骤

称取约 50 g 冰块，放入 200 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 冰乙酸和 6 mL 硫酸溶液，加入 5 滴菲罗啉指示液，用硫酸铈铵标准滴定溶液滴定至淡蓝色，同时在冰水浴中剧烈摇晃，作为空白。根据表 3 称取适量试样，精确至 0.000 1 g。加入 5 滴菲罗啉指示液，继续用硫酸铈铵标准滴定溶液滴定至淡蓝色即为终点。

表 3 试样量的选择

试样中叔丁基过氧化氢含量/%	称取试样的质量/g
0~0.01	5
0.01~0.05	2

4.7.2.4 计算结果

叔丁基过氧化氢的质量分数 w_5 ，数值以%表示，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{[(V_1 - V_2)/1\,000]cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

V_1 ——滴定试样溶液消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定空白液消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——硫酸铈铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

M ——叔丁基过氧化氢（C₄H₁₀O₂）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=90.1$ ）。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10 %。

4.8 酸度（以 C₆H₅COOH 计）的测定

4.8.1 方法提要

以 pH 电极为指示电极，用氢氧化钠溶液滴定甲醇水溶液中的酸度，根据氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量计算试样中的酸度（结果以 C₆H₅COOH 计）。

4.8.2 仪器

pH 酸度计：精度为 0.01 pH 单位。

4.8.3 试剂和溶液

4.8.3.1 甲醇溶液：4+1。

4.8.3.2 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

4.8.4 分析步骤

量取 50 mL 甲醇溶液于 100 mL 烧杯中。准确称取约 5 g 样品，精确至 0.000 1 g。置于磁力搅拌器上搅拌，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，pH 酸度计显示 pH=8.30 为终点。

在测定的同时，按与测定相同的步骤，对不加试样而使用相同数量的试剂溶液做空白试验。

4.8.5 结果计算

酸度（以 C₆H₅COOH 计）的质量分数 w_6 ，数值以 % 表示，按公式（6）计算：

$$w_6 = \frac{(V_1 - V_2)cM}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

V_1 ——滴定试样溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

M ——苯甲酸的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=122.12$ ）。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10 %。

HG/T 4871—2016**4.9 铁的测定****4.9.1 方法提要**

铁离子在硫酸酸性溶液中与硫氰酸铵生成红色可溶性硫氰酸铁配位离子，与一定量铁标准溶液用同法处理后所显的颜色进行比较。

4.9.2 试剂和溶液

4.9.2.1 三氯甲烷。

4.9.2.2 硫氰酸铵：200 g/L。

4.9.2.3 硫酸溶液：1+1。

4.9.2.4 铁标准溶液：0.1 mg/mL。

4.9.3 测定步骤

取两支50 mL比色管，一支加入0.25 mL铁标准溶液，另一支加入试样4.8 mL，然后分别依次加入5 mL三氯甲烷、1 mL硫酸溶液及10 mL硫氰酸铵，以水稀释至刻度，摇匀，对两支比色管的颜色进行目视比色。试样颜色不应深于铁标准溶液颜色。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目均为出厂检验项目。

5.2 工业用过氧化苯甲酸叔丁酯由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证每批出厂产品都符合本标准的要求，并附有一定格式的质量证明书，其内容包括：

- a) 生产厂名称；
- b) 产品名称；
- c) 产品等级；
- d) 生产日期或批号；
- e) 净含量；
- f) 本标准编号等。

5.3 在原材料、工艺不变的条件下，连续生产或同一班组生产的同一级别的工业过氧化苯甲酸叔丁酯为一批。每批产品不超过20 t。

5.4 工业用过氧化苯甲酸叔丁酯的采样按GB/T 6678、GB/T 6680的规定进行。用玻璃采样器采样，所采试样总量不得少于800 mL。将样品混合均匀后分别装入两个洁净、干燥的带塞的塑料瓶中，密封。塑料瓶上粘贴标签，注明：产品名称、批号、等级、采样日期和采样者姓名。一份作为分析检测用；另一份保存备查，保留时间由生产厂根据实际需要确定。

5.5 检验结果的判定按GB/T 8170中的修约值比较法进行。检验结果如有一项指标不符合本标准要求，应重新自两倍数量的包装单元中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求，则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存**6.1 标志**

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯产品包装容器上应有清晰的标志，其内容包括：

- a) 产品名称；
- b) 生产厂名称、厂址；
- c) 批号和生产日期；
- d) 质量等级；
- e) 净含量；
- f) 本标准编号；
- g) 符合 GB 190 规定的“有机过氧化物”标志及符合 GB/T 191 规定的“怕晒”标志。

6.2 包装

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯装于 PE 桶内。每桶净重 20 kg 或 25 kg。在符合安全要求条件下，可以根据用户要求包装。

6.3 运输

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯的运输应遵守危险化学品运输的相关规定，运输过程要防冲击，不得在日光下暴晒，严禁烟火。

6.4 贮存

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯应于 10 ℃～30 ℃贮存于阴凉、干燥、通风处，并远离火源、热源，不得与易燃物、还原剂、硫、磷、酸或碱等同库贮存。对色度、酸度要求较高的客户，建议在 10 ℃～15 ℃下避光贮存。

在符合本标准包装、运输和贮存条件下，工业用过氧化苯甲酸叔丁酯自生产之日起保质期为 6 个月。逾期可重新检验，检验结果符合本标准要求时仍可继续使用。

7 安全

7.1 危险警告

7.1.1 过氧化苯甲酸叔丁酯属 5.2 类有机过氧化物，加热可引起燃烧，自加速分解温度为 60 ℃。

7.1.2 皮肤接触，会引起皮肤刺激。眼睛接触，会引起严重的眼睛刺激。

7.2 安全措施

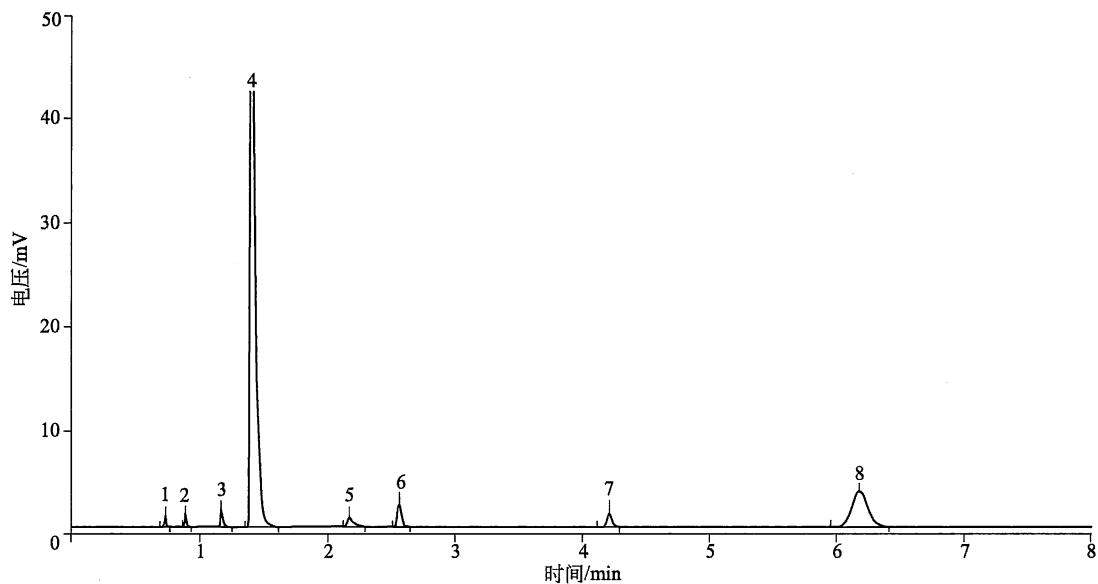
7.2.1 若发生火灾，分解产物将有助于燃烧。蒸汽与空气会形成爆炸性混合物。火灾中避免吸入烟雾或蒸气。合适的灭火剂：雾状水、砂土、抗溶性泡沫、化学干粉和二氧化碳。消防人员必须穿戴防护装备、穿戴呼吸器及防护手套，疏散人员。

7.2.2 应避免吸入、皮肤接触、眼睛接触、误服。如果吸入，立即转移到空气新鲜处；如果呼吸困难，供给氧气，或进行人工呼吸。如果溅到皮肤上，脱下受沾染的衣服，用大量清水清洗皮肤，受污染的衣服彻底清洗后方可使用。如果溅到眼睛里，分开眼睑，用大量清水冲洗眼睛至少 10 min。如果误服，应立即诱导呕吐。若存在疑问或症状持续，立即就医。

附录 A
(规范性附录)

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯中叔丁基过氧化氢含量测定的典型色谱图

工业用过氧化苯甲酸叔丁酯中叔丁基过氧化氢含量测定的典型色谱图见图 A. 1。



说明：

- 1——未知物质；
- 2——未知物质；
- 3——未知物质；
- 4——叔丁醇；
- 5——未知物质；
- 6——未知物质；
- 7——叔丁基过氧化氢；
- 8——过氧化二叔丁基。

图 A. 1 工业用过氧化苯甲酸叔丁酯中叔丁基过氧化氢典型色谱图