

ICS 71.080.60
G 17
备案号:38710—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4471—2012

工业用二季戊四醇

Dipentaerythritol for industrial use

2012-12-28 发布

2013-06-01 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。

本标准的附录 A 为规范性附录。

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：江苏瑞阳化工股份有限公司。

本标准参加起草单位：濮阳市鹏鑫化工有限公司、湖北宜化集团、云南云天化股份有限公司、霸州市胜芳联合化工有限公司。

本标准主要起草人：戴建、刘启东、刘武、彭枝忠。

工业用二季戊四醇

1 范围

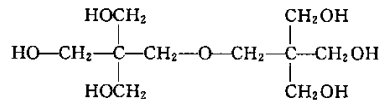
本标准规定了工业用二季戊四醇的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存等。

本标准适用于以甲醛和乙醛为原料,氢氧化钠为催化剂生产的工业用二季戊四醇。

本标准并不是旨在说明与其使用有关的安全问题,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的规定。

分子式: $C_{10}H_{22}O_7$

结构式:



相对分子质量: 254.28(按 2007 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,仅所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 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 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 7531 有机化工产品灰分的测定
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 要求

3.1 外观: 白色粉末。

3.2 工业用二季戊四醇指标应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标		
	95 级	90 级	85 级
二季戊四醇, w/%	≥ 95.0	90.0	85.0
季戊四醇, w/%	≤	供需双方协商	
三季戊四醇, w/%	≤	供需双方协商	
羟基, w/%	39.5~40.5	37.0~40.5	37.0~40.5
干燥减量, w/%	≤ 0.50	0.80	1.00
灼烧残渣, w/%	≤ 0.05	0.10	0.10
邻苯二甲酸树脂着色度 (Fe-Co-Cu 标准比色液)/号	≤ 1	2	3

4 试验方法

4.1 警告及一般规定

4.1.1 警告

试验方法规定的一些过程可能导致危险情况,操作者应采取适当的安全和防护措施。

4.1.2 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 中规定的三级水,分析中所用的标准滴定溶液、制剂和制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

4.2 样品制备

称取约 8 g 实验室样品,研磨,使样品能全部通过 0.15 mm 试验筛,作为试样。

4.3 外观

在自然光或荧光灯光照之下,将 5 g~10 g 实验室样品平摊在清洁的白纸上,目视观察。

4.4 二季戊四醇、季戊四醇、三季戊四醇含量的测定

4.4.1 方法提要

采用气相色谱法。用吡啶溶解适量试样和内标物甘露醇,在六甲基二硅氮烷催化作用下,试样及甘露醇与三甲基氯硅烷发生醚化反应,将醚化反应后的溶液注入气相色谱柱,在选定的气相色谱工作条件下,使其中的各组分分离,用热导检测器检测,内标法定量,计算得到各组分含量。

4.4.2 试剂

4.4.2.1 氢气:体积分数≥99.9%,经硅胶或分子筛干燥、净化。

4.4.2.2 吡啶。

4.4.2.3 六甲基二硅氮烷(C₆H₁₉NSi₂):在冰箱冷藏室中保存。

4.4.2.4 三甲基氯硅烷(C₃H₉ClSi):在冰箱冷藏室中保存。

4.4.2.5 季戊四醇,质量分数≥99%。

4.4.2.6 二季戊四醇,质量分数≥98%。

4.4.2.7 三季戊四醇,质量分数≥90%。

4.4.2.8 甘露醇。

4.4.3 仪器

4.4.3.1 气相色谱仪:配有热导检测器(TCD),整机灵敏度、稳定性符合 GB/T 9722 的规定,线性范围满足分析要求。

4.4.3.2 色谱工作站。

4.4.3.3 微量注射器:10 μL 。

4.4.3.4 制样瓶:带聚四氟乙烯隔垫旋塞,容积 15 mL~20 mL。

4.4.3.5 离心机:转速 6 000 r/min,配带孔转子,孔径与制样瓶(4.4.3.4)匹配。

4.4.4 色谱柱及典型操作条件

本标准推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图及各组分的相对保留值见附录 A 中图 A.1 和表 A.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱及色谱操作条件也可使用。

表 2 推荐的色谱柱和色谱操作条件

色谱柱固定相	二甲基聚硅氧烷
毛细管色谱柱	25 m×0.32 mm×0.3 μm (柱长×柱内径×液膜厚度)
柱箱温度	初始温度 140 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 320 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min
汽化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	350
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	350
载气(H_2)流量/(mL/min)	2
进样量/ μL	4.0
分流比	50:1

4.4.5 分析步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取已知含量的季戊四醇 0.01 g、二季戊四醇 0.1 g、三季戊四醇 0.01 g、甘露醇 0.1 g,精确至 0.000 1 g,置于制样瓶中,在通风柜中移入 7 mL 吡啶和 1 mL 六甲基二硅氮烷,拧紧旋塞,在 115 $^{\circ}\text{C}$ 左右加热 30 min,使溶液清澈无固体颗粒,冷却至室温,加入 2 mL 三甲基氯硅烷,拧紧旋塞,摇动 2 min~3 min,使溶液均匀,放入约 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热 30 min,取出,摇动 1 min,冷却,离心,得到标样溶液。

4.4.5.2 试样溶液的制备

分别称取 4.2 制备好的试样 0.12 g、甘露醇 0.1 g,精确至 0.000 1 g,置于制样瓶中,以下步骤同 4.4.5.1,得到试样溶液。

4.4.5.3 测定

按表 2 调试色谱仪器,待操作条件稳定后,连续注入数针标样溶液,观察各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 2.0 % 时,取溶液的上层清液 4 μL ,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序,进样测定。

计算测得的试样溶液以及前后两针标样溶液中季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇与内标物峰面积之比的平均值。

4.4.6 结果计算

4.4.6.1 二季戊四醇的质量分数 w_1 ,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{r_2 m_1 P_1}{r_1 m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

r_1 ——标样溶液中,二季戊四醇与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,二季戊四醇与内标物峰面积比的平均值;

m ——试样溶液中,样品质量与内标物质量比值;

m_1 ——标样溶液中,二季戊四醇标样质量与内标物质量比值;

P_1 ——二季戊四醇标样中二季戊四醇的质量分数,以 % 表示。

4.4.6.2 季戊四醇的质量分数 w_2 , 数值以%表示, 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{r_3 m_2 P_2}{r_4 m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

r_4 ——标样溶液中, 季戊四醇与内标物峰面积比的平均值;

r_3 ——试样溶液中, 季戊四醇与内标物峰面积比的平均值;

m ——试样溶液中, 样品质量与内标物质量比值;

m_2 ——标样溶液中, 季戊四醇标样质量与内标物质量比值;

P_2 ——季戊四醇标样中季戊四醇的质量分数, 以%表示。

4.4.6.3 三季戊四醇的质量分数 w_3 , 数值以%表示, 按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{r_5 m_3 P_3}{r_6 m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

r_6 ——标样溶液中, 三季戊四醇与内标物峰面积比的平均值;

r_5 ——试样溶液中, 三季戊四醇与内标物峰面积比的平均值;

m ——试样溶液中, 样品质量与内标物质量比值;

m_3 ——标样溶液中, 三季戊四醇标样质量与内标物质量比值;

P_3 ——三季戊四醇标样中三季戊四醇的质量分数, 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: 二季戊四醇不得大于 1.5%, 季戊四醇不得大于 0.2%, 三季戊四醇不得大于 1.0%。

4.5 羟基含量的测定

4.5.1 乙酸酐-吡啶法(仲裁法)

4.5.1.1 方法提要

在 100℃~105℃下, 样品中羟基与乙酰化试剂在吡啶催化下定量发生乙酰化反应, 生成酯和乙酸, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。同样条件下进行空白试验, 空白试验与试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积之差值得到反应掉的乙酰化试剂的量, 从而求得羟基含量。

4.5.1.2 试剂

4.5.1.2.1 吡啶: 水的质量分数 0.3%~0.45%。

注: 每升吡啶中需加入的水的体积(mL) $V=4.0-9A$, 式中 A 为所用吡啶试剂的水含量(以%表示)。

4.5.1.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。

4.5.1.2.3 乙酰化试剂: 10 mL 乙酸酐和 90 mL 吡啶混合, 装入密闭瓶中, 避光保存。此试剂在不变色的条件下保存期为一周。

4.5.1.2.4 酚酞指示剂: 10 g/L。

4.5.1.3 仪器

4.5.1.3.1 带磨口的平底烧瓶: 200 mL。

4.5.1.3.2 直形玻璃冷凝管: 具磨口, 长度 750 mm~1 000 mm。

4.5.1.3.3 油浴: 温度控制在 100℃~105℃。

4.5.1.4 分析步骤

称取 4.2 已制备好的试样 0.4 g~0.5 g, 精确至 0.000 1 g, 置于 200 mL 平底烧瓶中, 用移液管准确加入 20.00 mL 乙酰化试剂, 安上直形玻璃冷凝管, 用 1~2 滴吡啶密封连接处, 将平底烧瓶半浸入至 100℃~105℃热浴中, 在时常摇动下加热回流 1 h。

从热浴中取出平底烧瓶, 用 20 mL 水冲洗冷凝管, 与平底烧瓶中的溶液混匀, 随即在 5℃以下的冰水浴中冷却至室温, 加入 2~3 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。当溶液呈红色时为终点。

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。

4.5.1.5 结果计算

羟基的质量分数 w_4 ,数值以%表示,按式(4)计算

$$w_4 = \frac{[(V_1 - V_2)/1\ 000]cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_1 ——空白试验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 ——试料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数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——羟基的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=17.01$);

m ——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得大于0.2%。

4.5.2 乙酸酐-乙酸钠法

4.5.2.1 方法提要

在加热条件下,样品中羟基与乙酰化试剂定量发生乙酰化反应,生成酯和乙酸,用碱中和生成的酸和剩余的乙酰化试剂;再加入定量的碱与生成的酯发生皂化反应还原羟基,用硫酸标准滴定溶液滴定多余的碱,同样条件进行空白实验,空白与试样消耗硫酸标准滴定溶液之差值,即为酯发生皂化反应所消耗的碱值,求得羟基含量。

4.5.2.2 试剂

4.5.2.2.1 无水乙酸钠。

4.5.2.2.2 乙酸酐。

4.5.2.2.3 硫酸标准滴定溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{ mol/L}$ 。

4.5.2.2.4 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=1.0\text{ mol/L}$ 。

4.5.2.2.5 酚酞指示液:10 g/L。

4.5.2.3 仪器

4.5.2.3.1 锥形瓶:500 mL。

4.5.2.3.2 碱石灰管:接口与锥形瓶(4.5.2.3.1)配套。

4.5.2.4 分析步骤

称取4.2已制备好的试样0.8 g,精确至0.000 1 g,置于500 mL干燥洁净的锥形瓶中,加入1 g无水乙酸钠、5.00 mL乙酸酐,摇匀。在电炉上缓慢加热并不时摇动,溶液微沸,1 min~2 min,使锥形瓶3/4处有回流液,取下锥形瓶,稍冷,以旋转方式加入25 mL水继续加热至沸腾,使溶液清亮,取下锥形瓶自然冷却至室温,加入8滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液中和至浅红色(加碱速度不应太快),然后加入50.00 mL氢氧化钠标准滴定溶液,在电炉上加热沸腾10 min(为防止爆沸,可加入数粒玻璃球),取下锥形瓶,装上碱石灰管,急速冷却至室温,加入8滴酚酞指示液,用硫酸标准滴定溶液中和至浅红色为终点。

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。

4.5.2.5 结果计算

羟基的质量分数 w_5 ,数值以%表示,按式(5)计算

$$w_5 = \frac{[(V_3 - V_4)/1\ 000]cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_3 ——空白试验消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——试料消耗硫酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫酸标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——羟基的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=17.01$)。

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得大于0.2%。

4.6 干燥减量的测定

4.6.1 仪器

4.6.1.1 称量瓶:扁平,直径70 mm。

4.6.1.2 烘箱:控制温度在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.6.2 分析步骤

称取约5 g实验室样品,精确至0.000 1 g,置于预先在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定的称量瓶中,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥3 h,置于干燥器中冷却至室温,称量。

4.6.3 结果计算

干燥减量的质量分数 w_6 ,数值以%表示,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——干燥前试料和称量瓶的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后试料和称量瓶的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,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得大于0.04%。

4.7 灼烧残渣的测定

称取10 g~20 g实验室样品(或根据灼烧残渣的量确定),精确至0.000 1 g,灼烧温度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其他按GB/T 7531的规定执行。

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得大于0.01%。

4.8 邻苯二甲酸树脂着色度的测定

4.8.1 方法提要

在实验室样品中加入邻苯二甲酸酐,加热后的生成物颜色与标准比色液进行比色。

4.8.2 试剂

邻苯二甲酸酐:取8.00 g邻苯二甲酸酐,按4.8.5的方法加热,所得邻苯二甲酸酐的色度应在30号(铂-钴色号Hazen单位)以下。

4.8.3 仪器

4.8.3.1 油浴:控制温度在 $260\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 265\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶液可使用甲基硅油。

4.8.3.2 比色管:无色透明、同质、同厚度、同形,容积25 mL。

4.8.4 标准比色溶液的配制

4.8.4.1 标准比色贮备液的配制:按体积比2:5:1的比例,取下述氯化钴、氯化铁、硫酸铜溶液混合,得到标准比色贮备液。

4.8.4.1.1 氯化钴溶液:称取59.5 g氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$)用(1+39)盐酸溶解,稀释至1 000 mL。

4.8.4.1.2 氯化铁溶液:称取45.0 g氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$)用(1+39)盐酸溶解,稀释至1 000 mL。

4.8.4.1.3 硫酸铜溶液:称取62.4 g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$)用(1+39)盐酸溶解,稀释至1 000 mL。

4.8.4.2 标准比色溶液:将标准比色贮备液按表3要求稀释,置于比色试管中,密封、暗处保存、备用。

表 3 标准比色溶液

标准比色号	贮备液体积/mL	水体积/mL	总体积/mL
1	1	9	10
2	2	8	10
3	3	7	10
4	4	6	10
5	5	5	10
6	6	4	10
7	7	3	10
8	8	2	10
9	9	1	10
10	10	0	10

4.8.5 分析步骤

称取 3.00 g 实验室样品及 5.40 g 邻苯二甲酸酐,精确至 0.01 g,置于 25 mL 比色管中,将比色管置于 260 °C~265 °C 的油浴中,边振荡边加热 5 min,趁热与标准比色液色阶管并列放在白色背景的散射光下,横向透视比色,得到比色结果。

5 检验规则

- 5.1 第 3 章要求中 3.1 外观和 3.2 表 1 规定的所有项目均为出厂检验项目。出厂检验应逐批进行。
- 5.2 工业用二季戊四醇应由生产厂的质量检验部门按照本标准的规定对产品质量进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品符合本标准的要求。
- 5.3 工业用二季戊四醇以同等质量的产品为一批,每批量不大于 20 t。
- 5.4 工业用二季戊四醇的采样安全按 GB/T 3723 的规定进行。
- 5.5 工业用二季戊四醇的采样单元数按 GB/T 6678 的规定确定,采样方法按 GB/T 6679 的规定进行。用开口采样管取样,样品混合均匀,用四分法缩分到约 250 g,平均分装在两个清洁干燥的磨口瓶中,贴上标签,注明产品名称、产品型号、取样日期、取样地点、取样者姓名。一瓶供检验用,一瓶保存作留样备查。留样保存期三个月。
- 5.6 检验结果的判定按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。检验结果如果有一项指标不符合本标准要求时,则应重新自两倍数量的包装单元中采样进行检验,重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品做不合格处理。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

- 6.1.1 工业用二季戊四醇包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括:
- 产品名称;
 - 生产厂名称、厂址;
 - 商标;
 - 批号或生产日期;
 - 产品等级;
 - 净含量;

- g) 本标准编号；
- h) 符合 GB/T 191 中规定的“怕雨”标志。

6.1.2 每批出厂的工业用二季戊四醇都应附有质量合格证明。内容至少包括：

- a) 生产厂名称；
- b) 产品名称；
- c) 批号和/或生产日期；
- d) 产品等级；
- e) 检验结论。

6.2 包装

工业用二季戊四醇应用复合塑料编织袋，纸塑复合袋或其他适用的包装材料包装。每袋净含量 20 kg、25 kg。或在符合安全要求的条件下，根据用户的要求包装。

6.3 运输

工业用二季戊四醇运输时应避免日晒雨淋，应保证包装件的完整。

6.4 贮存

工业用二季戊四醇应贮存于干燥、清洁、通风的仓库内，不得露天堆放和靠近火源、热源。

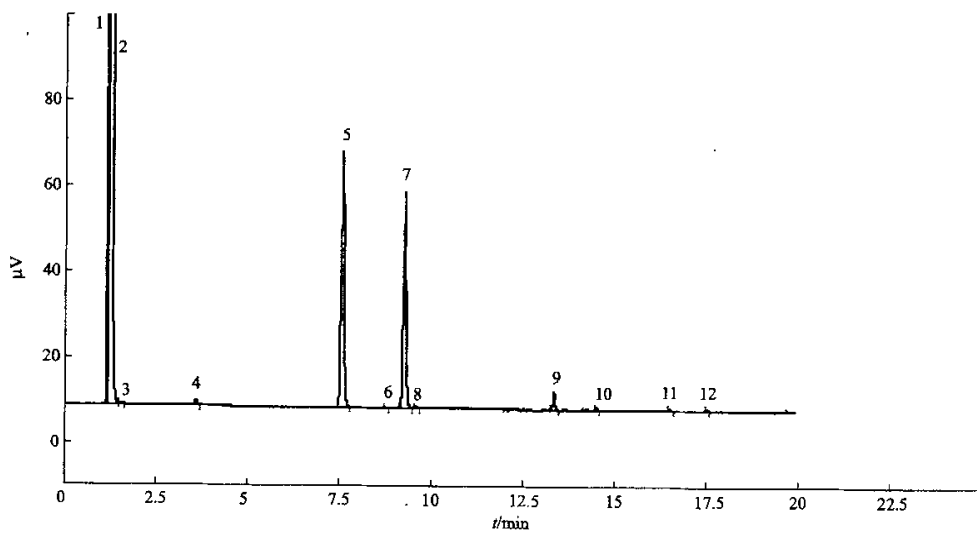
附录 A

(规范性附录)

二季戊四醇含量测定的典型色谱图和各组分相对保留值

A.1 二季戊四醇含量测定的典型色谱图

典型色谱图见图 A.1



- | | |
|-----------|-----------|
| 1—三甲基氯硅烷; | 7—二季戊四醇; |
| 2—溶剂; | 8—未知峰; |
| 3—未知峰; | 9—三季戊四醇; |
| 4—未知峰; | 10—三季缩醛; |
| 5—甘露醇; | 11—四季戊四醇; |
| 6—未知峰; | 12—未知峰。 |

图 A.1 二季戊四醇含量测定的典型色谱图

A.2 各组分相对保留值

各组分相对保留值见表 A.1

表 A.1 二季戊四醇各组分相对保留值

序号	峰名	相对保留值
1	三甲基氯硅烷	0.005
2	溶剂	0.010
3	未知峰	0.046
4	未知峰	0.305
5	甘露醇	0.793
6	未知峰	0.939
7	二季戊四醇	1.000
8	未知峰	1.036
9	三季戊四醇	1.497
10	三季缩醛	1.638
11	四季戊四醇	1.887
12	未知峰	2.009

中华人民共和国

化工行业标准

工业用季戊四醇

HG/T 4471—2012

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)

化学工业出版社印刷厂

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{1}{2}$ 字数20千字

2013年4月北京第1版第1次印刷

书号:155025·1559

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:12.00元

版权所有 违者必究

BZ 0100672

