



中华人民共和国国家标准

GB/T 14491—2025

代替 GB/T 14491—2015

工业用环氧丙烷

Propylene oxide for industrial use

2025-08-01 发布

2026-02-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件代替 GB/T 14491—2015《工业用环氧丙烷》，与 GB/T 14491—2015 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了适用范围(见第1章,2015年版的第1章)；
- b) 更改了技术要求(见第4章,2015年版的第3章)；
- c) 增加了试验方法的一般规定(见5.1)；
- d) 更改了环氧丙烷含量的测试方法(见5.3,2015年版的附录A)；
- e) 删除了酸度试验的重复性,更改为允许差(见5.5.6,2015年版的B.7)；
- f) 水分的测定方法增加了 GB/T 6324.8,并作为仲裁方法(见5.6)；
- g) 增加了总醛含量的测试方法,删除了乙醛+丙醛的测试方法(见附录B,2015年版的A.5.2)；
- h) 增加了总氯含量的测试方法(见5.8)；
- i) 增加了聚合物的测试方法(见附录C)；
- j) 更改了检验规则(见第6章,2015年版的第5章)。

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专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本文件起草单位：宁波镇海炼化利安德化学有限公司、万华化学集团股份有限公司、泰兴怡达化学有限公司、南京金陵亨斯迈新材料有限责任公司、天津渤化化工发展有限公司、中海壳牌石油化工有限公司、滨化集团股份有限公司、中石化(北京)化工研究院有限公司、中石化宁波镇海炼化有限公司、中化学天辰(泉州)新材料有限公司、中石化(天津)石油化工有限公司、中石化湖南石油化工有限公司、淄博齐翔腾达化工股份有限公司、中化学天辰绿能新材料技术研发(淄博)有限公司、红宝丽集团股份有限公司、山东三岳化工有限公司、利华益维远化学股份有限公司、江苏嘉宏新材料有限公司、常州瑞华化工工程科技股份有限公司、南通百川新材料有限公司、山东金岭化工股份有限公司、宁波镇海炼化利安德巴赛尔新材料有限公司。

本文件主要起草人：蔡永奇、黄煜、王勇、刘准、包淼清、陈忠基、糜贵廷、尹萍、朱长健、罗乃兴、马典礼、宋维胜、田平、许跃、么春阳、姜元媛、李岩山、魏长辛、罗莎、贾闯、白玉平、陈雪非、罗国飞、张春峰、王元平、吕坚、庞琦雨、王建全、张富军、刘香云、徐志刚、黄东平、任顺康、高美峰、周锋俊、吴非克、孙百亚、周成森、唐建新。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1993年首次发布为 GB/T 14491—1993,2001年第一次修订,2015年第二次修订；
- 本次为第三次修订。

工业用环氧丙烷

警示——本文件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。

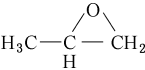
1 范围

本文件规定了工业用环氧丙烷的技术要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输和贮存。

本文件适用于乙苯共氧化法(PO/SM)、异丁烷共氧化法(PO/TBA)、异丙苯共氧化法(CHPPO)、过氧化氢直接氧化法(HPPO)和氯醇法生产的工业用环氧丙烷。

注：环氧丙烷分子式： C_3H_6O

结构式：



相对分子质量：58.08(按 2022 年国际相对原子质量)。



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 190 危险货物包装标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 3143 液体化工产品颜色测定法(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(通用方法)
- GB/T 6324.6 有机化工产品试验方法 第 6 部分：液体色度的测定 三刺激值比色法
- GB/T 6324.8 有机化工产品试验方法 第 8 部分：液体产品水分测定 卡尔·费休库仑电量法
- GB/T 6324.9 有机化工产品试验方法 第 9 部分 氯的测定
- 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 分析实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和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB/T 26792 高效液相色谱仪
- JJG 342 凝胶色谱仪

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 工业用环氧丙烷应符合表 1 的技术要求。

表 1 技术要求

项目	指标	
	I 型	II 型
外观	透明液体,无可见机械杂质	
环氧丙烷, $w/\%$	≥ 99.950	≥ 99.800
色度(铂-钴色号)/Hazen 单位	≤ 5	≤ 10
酸度(以乙酸计), $w/\%$	≤ 0.003	≤ 0.005
水分, $w/\%$	≤ 0.020	≤ 0.050
总醛 ^a , $w/\%$	≤ 0.005	≤ 0.020
总氯 ^b /(mg/L)	报告值	
按主含量分为 I 型和 II 型		
^a 总醛为甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛的含量的总和。		
^b 仅氯醇法工艺。		

4.2 如果需要,可在供需双方商定的情况下增加表 2 的技术要求。

表 2 技术要求(可选)

项目	指标	
	I 型	II 型
聚合物(PPO)/(mg/L)	供需双方商定	

5 试验方法

5.1 一般规定

本文件所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、制剂和制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.2 外观

将试样注入清洁、干燥的 100 mL 具塞比色管中,液层高度为 50 mm~60 mm,在日光或日光灯的透射下直接目测。

5.3 环氧丙烷

5.3.1 方法提要

气相色谱法。试样在色谱柱上有效分离,使用氢火焰离子化检测器(FID)检测,扣除水分和总醛后

采用校正面积归一化法计算环氧丙烷含量。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 丙烯：聚合级。

5.3.2.2 试剂：二甲醚甲醇溶液、甲醇、正戊烷、乙醛、环氧乙烷、甲酸甲酯、呋喃、2-甲基戊烷、异丙醇、甲缩醛、正己烷、环氧丙烷、丙醛、丙烯醛、丙酮、异辛烷、苯、乙二醇单甲醚、1,2-二氯丙烷、正辛烷、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-丙二醇、乙苯、1,3-丙二醇、异丙苯。

5.3.2.3 氢气：体积分数不低于 99.99%，经硅胶或分子筛干燥、净化。

5.3.2.4 氮气：体积分数不低于 99.99%，经硅胶或分子筛干燥、净化。

5.3.2.5 空气：无油，经硅胶或分子筛干燥、净化。

5.3.3 仪器和设备

5.3.3.1 气相色谱仪：配置 FID 和进样分流装置，整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 的有关规定，仪器的线性范围应满足定量分析要求。

5.3.3.2 记录仪：积分仪或色谱工作站。

5.3.3.3 微量注射器或自动进样器：5 μL 或 10 μL。

5.3.4 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 3，其中，色谱柱 A 连接进样口，色谱柱 B 连接检测器，色谱柱 A 和色谱柱 B 使用不锈钢或玻璃接头串联使用。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件也可使用。

表 3 推荐的色谱柱和典型色谱操作条件

项目	参数	
	色谱柱 A	色谱柱 B
熔融石英毛细管(柱长×柱内径×液膜厚度)	60 m×0.32 mm×1.5 μm	15 m×0.32 mm×1.0 μm
固定相	三氟丙甲基聚硅氧烷	100%二甲基聚硅氧烷
汽化室温度/℃	210	
柱温/℃	初温 30℃，保持 5.0 min； 以 3℃/min 速率升温至 40℃，保持 0 min； 以 5℃/min 速率升温至 105℃，保持 0 min； 以 20℃/min 速率升温至 220℃，保持 3 min	
检测器温度/℃	250	
载气(H ₂)流量/(mL/min)	2.95	
氢气流量/(mL/min)	33	
空气流量/(mL/min)	400	
辅助气(N ₂)流量/(mL/min)	35	
分流比	15 : 1	
进样体积/μL	1.0	

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 相对校正因子

各组分的相对质量校正因子,根据各组分有效碳原子数(ECN),以正庚烷为参比,按式(1)计算得到,各组分及其保留时间使用 5.3.2.1 和 5.3.2.2 的试剂进行鉴别定性。推荐的典型色谱图和各组分相对质量校正因子参考值见附录 A。

$$f_i = \frac{M_i \times ECN_{C7}}{M_{C7} \times ECN_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

f_i —— 组分 i 的相对质量校正因子;

M_i —— 组分 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

ECN_{C7} —— 正庚烷的有效碳原子数, $ECN_{C7} = 7.00$;

M_{C7} —— 正庚烷的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $M_{C7} = 100.20$;

ECN_i —— 组分 i 的有效碳原子数。

5.3.5.2 启动气相色谱仪,按照表 3 所列条件调试仪器,在仪器稳定运行后,用微量注射器或自动进样器吸取 1.0 μ L 样品,快速注入气相色谱仪,待全部组分流出色谱仪后,使用积分仪或色谱工作站记录峰面积。典型色谱图见附录 A。

5.3.6 结果计算

环氧丙烷的质量分数(w),数值以%表示,按式(2)计算:

$$w = \frac{A \times f}{\sum_{i=1}^n (A_i \times f_i)} \times (100 - w_1 - w_2) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A —— 环氧丙烷的峰面积;

f —— 环氧丙烷的相对质量校正因子;

A_i —— 组分 i 的峰面积;

f_i —— 组分 i 的相对质量校正因子;

w_1 —— 根据 5.6 得到的试样中水分的质量分数,数值以%表示;

w_2 —— 根据 5.7 得到的试样中总醛的质量分数,数值以%表示。

试样中未定性的杂质组分,其相对质量校正因子设为 1.000。

乙醛、丙醛和丙烯醛的相对质量校正因子设为 0。

5.3.7 结果报告

以两次重复测定结果的算术平均值报告为测定结果,环氧丙烷的含量精确至 0.001%(质量分数)。

5.3.8 精密度

5.3.8.1 重复性限

在同一实验室,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应超过表 4 中的重复性限(r),以大于重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。

5.3.8.2 再现性限

在不同的实验室,由不同操作者使用不同设备,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 4 中的再现性限(R),以大于再现性限(R)的情况不超过 5 %为前提。

表 4 重复性限(r)和再现性限(R)

组分名称	组分含量	重复性限(r)	再现性限(R)
环氧丙烷	≥ 99.700 % (质量分数)	0.001 % (质量分数)	0.030 % (质量分数)

5.4 色度

按 GB/T 6324.6 规定的方法进行测定,也可按 GB/T 3143 进行测定。以 GB/T 6324.6 为仲裁方法。

5.5 酸度



5.5.1 方法提要

以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定,根据消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积计算试样中酸的含量,以乙酸计。

也可以使用电位滴定法,以电位突跃确定滴定终点。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 异丙醇。

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

5.5.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

5.5.3 仪器和设备

5.5.3.1 滴定管:5 mL 微量滴定管,分度值为 0.02 mL。

5.5.3.2 磁力搅拌器。

5.5.3.3 电位滴定计:配有相应的 pH 电极,分度值不低于 0.01 mL。

5.5.4 分析步骤

在 250mL 锥形瓶中加入 50 mL 异丙醇和 2 滴~3 滴酚酞指示液,将锥形瓶放在磁力搅拌器上,在低速搅拌下用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色,迅速移取 25.0 mL 试样,继续用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色,保持 15 s 不褪色为终点,记录滴定试样时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积。

当滴定终点不稳定,无法保持 15 s 不褪色时,应关注实验室环境中 CO₂的影响,必要时采用氮气保护以减少 CO₂对测定结果的影响。

使用电位滴定计进行测定时,直接使用无二氧化碳的水作溶剂,并保持试样和水的体积比为 1 : 2。

5.5.5 结果计算

酸度(以乙酸计)的质量分数(w_3),数值以 %表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{V_c M}{V_s \times \rho_t \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

V ——滴定试样所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

M ——乙酸的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)， $M = 60.05$ ；

V_s ——试样的体积，单位为毫升(mL)；

ρ_t ——环氧丙烷在 t 温度下的密度的数值，单位为克每立方厘米(g/cm³)， $\rho_{20\text{℃}} = 0.830\ 4\text{ g/cm}^3$ 。

5.5.6 结果报告

以两次重复测定结果的算术平均值报告其测定结果，两次平行测定结果之差的绝对值不大于其算术平均值的 10%。

酸度(以乙酸计)结果精确至 0.001%(质量分数)。结果小于 0.001%(质量分数)时，按 <0.001%(质量分数)报告。

5.6 水分

取样量约 5 g。按 GB/T 6324.8 或 GB/T 6283 的规定进行，以 GB/T 6324.8 为仲裁方法。

按 GB/T 6283 进行测试时，两次平行测定结果之差的绝对值不大于其算术平均值的 15%。

5.7 总醛

按附录 B 的规定进行。

5.8 总氯

按 GB/T 6324.9 的氧化燃烧-微库仑法的规定进行。

5.9 聚合物

按附录 C 的规定进行。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 表 1 中所有项目均为型式检验项目。在正常情况下，应按照表 1 的规定每季度至少进行一次型式检验。当遇到下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 关键工艺、主要原料有较大改变时；
- b) 停产后重新恢复生产时；
- c) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时。

6.1.2 外观、环氧丙烷、色度、水分、酸度、总醛为出厂检验项目。

6.1.3 表 2 中的项目由供需双方商定。

6.2 组批规则

以同等质量、均匀的产品为一批，也可按生产周期、生产班次或产品贮罐组批。

6.3 采样规则

采样按 GB/T 6678 和 GB/T 6680 规定进行。采样操作过程应避免试样接触橡胶及可溶性塑料制

品,防止样品被污染。试样分别装入两个清洁、干燥密封良好的玻璃瓶中,贴上标签,注明:产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用;另一瓶留样备查。需留样或长距离运输的样品瓶应保持密封,室温或冷藏贮存。

6.4 结果判定及复检规则

检验结果的判定按 GB/T 8170 中修约值比较法进行。检验结果中如有一项指标不符合本文件要求时,应重新加倍采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合本文件的要求,则整批产品判为不合格。

7 标志和随行文件

7.1 标志

工业用环氧丙烷的包装容器上应有牢固清晰的符合 GB 190 规定的“易燃液体”标志,同时,应在包装容器的明显位置粘贴、拴挂或喷印符合 GB 15258 规定的标签。

注:相关安全信息见附录 D。

7.2 随行文件

每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书,内容至少应包括:

- a) 生产企业名称、厂址;
- b) 产品名称;
- c) 产品批号或生产日期;
- d) 产品检验结果和检验结论;
- e) 本文件编号等。

8 包装、运输和贮存

8.1 包装

工业用环氧丙烷应采用清洁、干燥且罐体材料为碳钢或不锈钢的槽车或其他符合要求的包装物。

8.2 运输

工业用环氧丙烷采用专用槽车(船)运输,或采用管道运输,均应符合有关的安全规定。

8.3 贮存

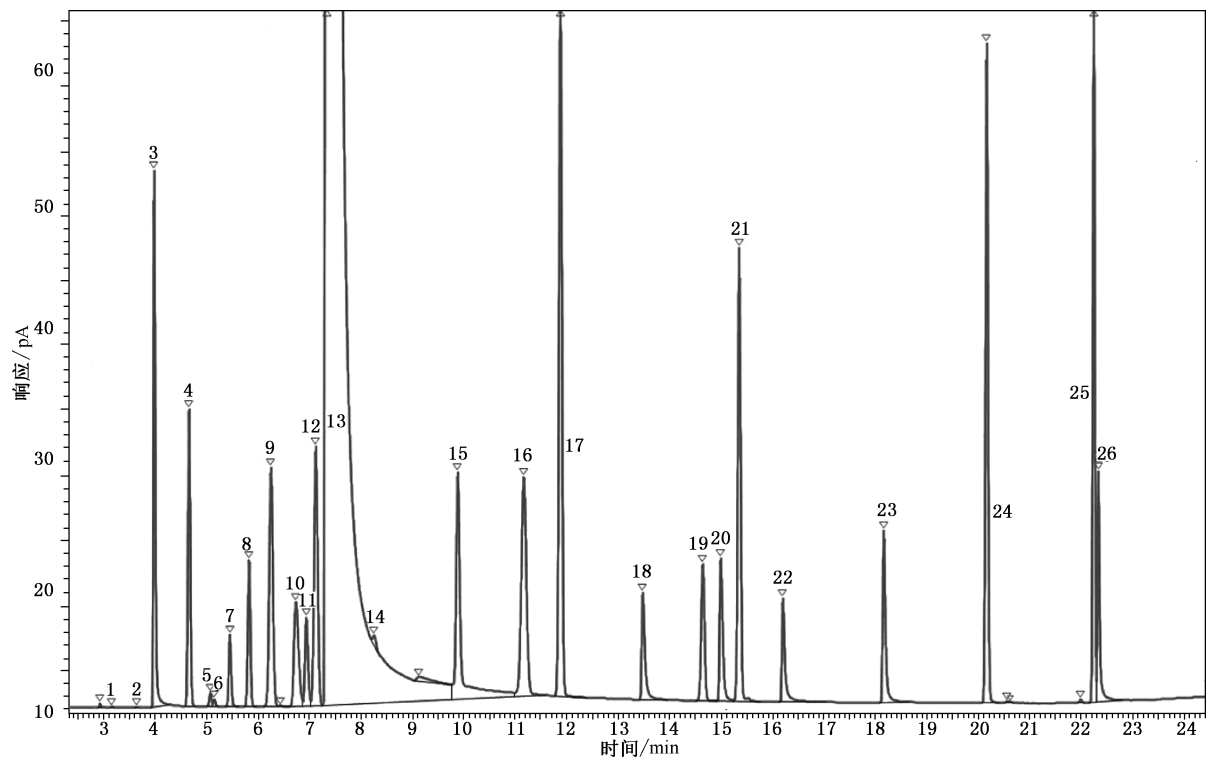
工业用环氧丙烷应贮存于阴凉、通风良好的专用库房或设有良好放空泄压装置的密闭储罐内,远离火种、热源,应与氧化剂、酸、碱等分开存放,储存温度不宜超过 25℃。储区采用防爆型照明、通风设施,应备有泄漏应急处置设备和合适的收容材料。

附 录 A
(资料性)

推荐的典型色谱图和各组分相对质量校正因子参考值

A.1 典型色谱图

A.1.1 环氧丙烷所有工艺典型组分的色谱图见图 A.1。

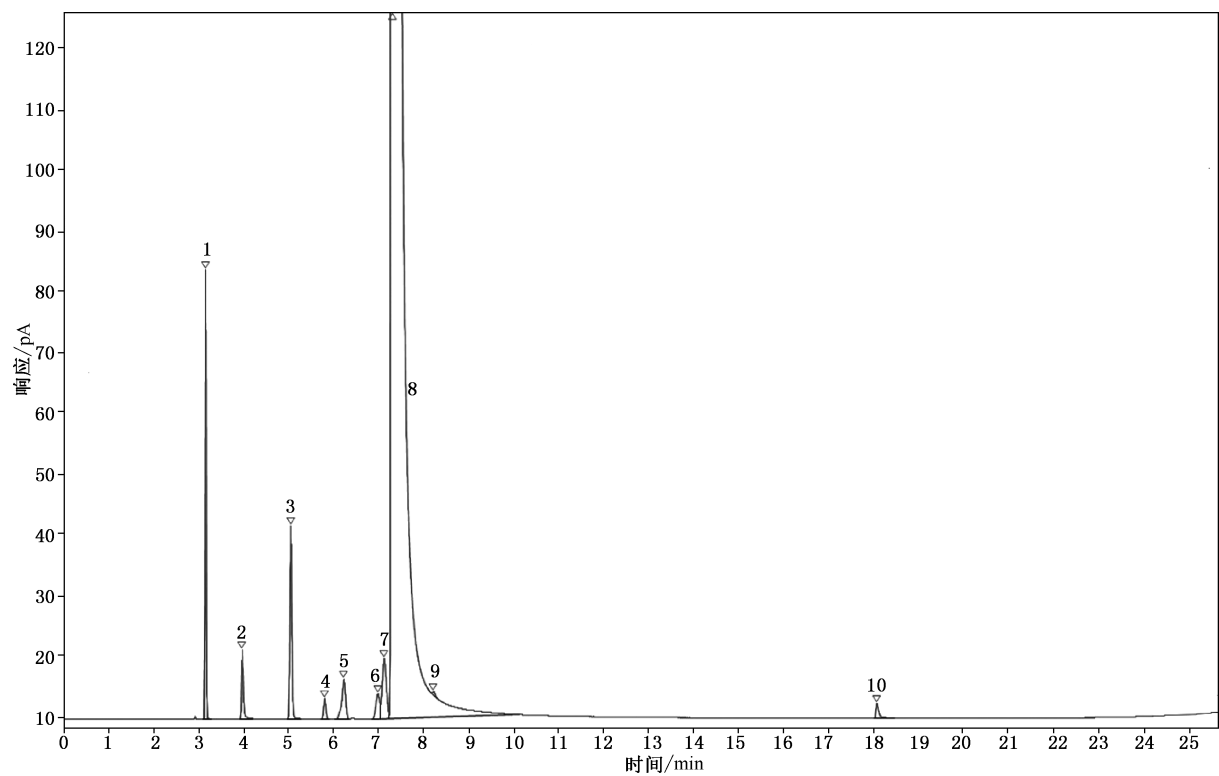


标引序号说明：

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1 —— 丙烯； | 14 —— 丙醛 + 丙烯醛； |
| 2 —— 二甲醚； | 15 —— 丙酮； |
| 3 —— 甲醇； | 16 —— 异辛烷； |
| 4 —— 正戊烷； | 17 —— 苯； |
| 5 —— 乙醛； | 18 —— 乙二醇单甲醚； |
| 6 —— 环氧乙烷； | 19 —— 1,2-二氯丙烷； |
| 7 —— 甲酸甲酯； | 20 —— 1-甲氧基-2-丙醇； |
| 8 —— 呋喃； | 21 —— 正辛烷； |
| 9 —— 2-甲基戊烷； | 22 —— 乙二醇； |
| 10 —— 异丙醇； | 23 —— 1,2-丙二醇； |
| 11 —— 甲缩醛； | 24 —— 乙苯； |
| 12 —— 正己烷； | 25 —— 1,3-丙二醇； |
| 13 —— 环氧丙烷； | 26 —— 异丙苯。 |

图 A.1 环氧丙烷所有工艺典型组分的色谱图

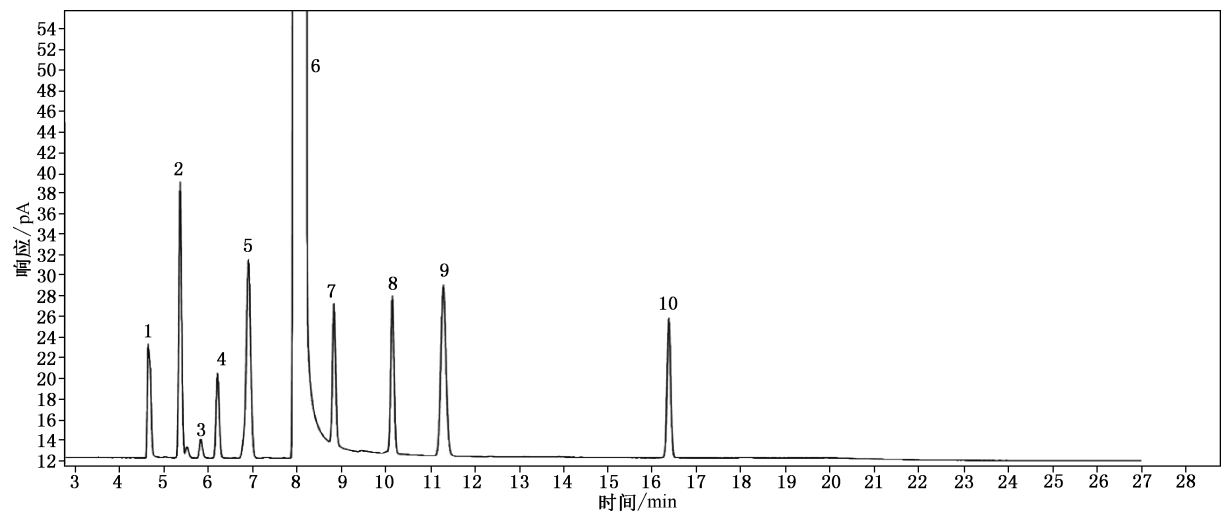
A.1.2 单个工艺的环氧丙烷典型组分的色谱图见图 A.2～图 A.6。



标引序号说明：

- 1 —— 丙烯；
- 2 —— 甲醇；
- 3 —— 乙醛；
- 4 —— 呋喃；
- 5 —— 2-甲基戊烷；
- 6 —— 甲缩醛；
- 7 —— 正己烷；
- 8 —— 环氧丙烷；
- 9 —— 丙醛；
- 10 —— 1,2-丙二醇。

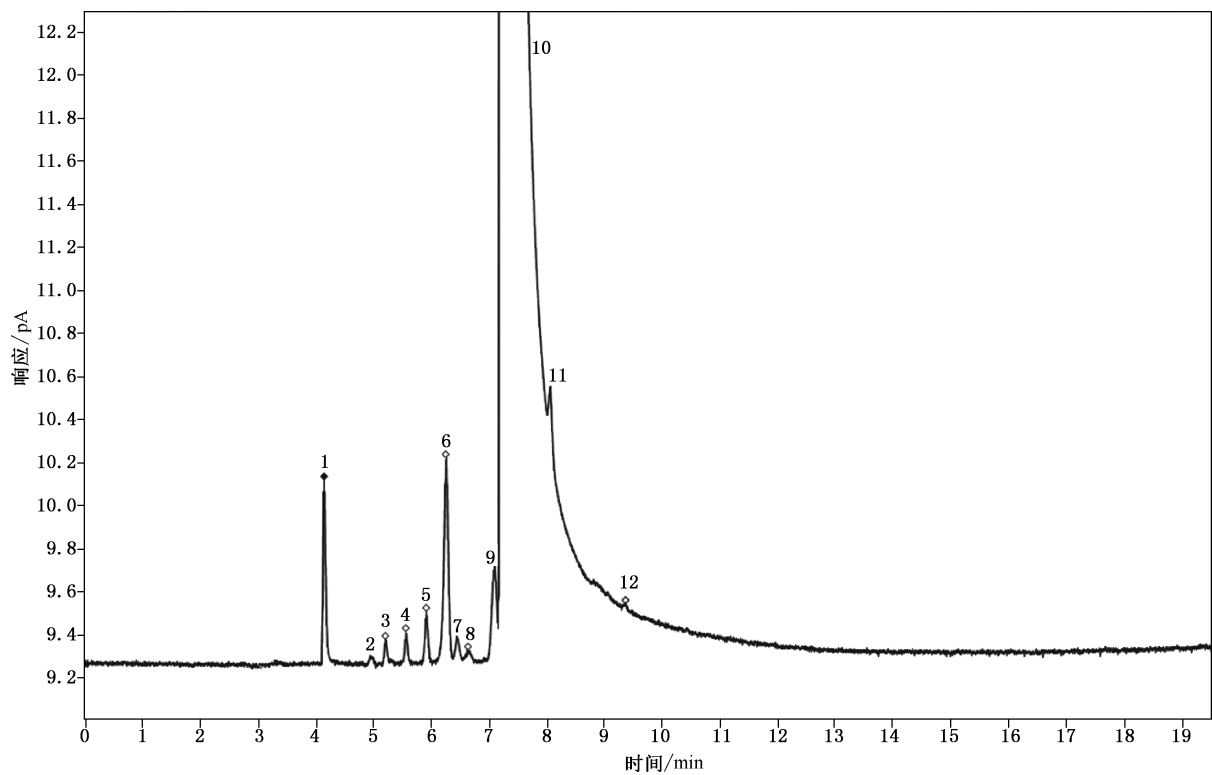
图 A.2 乙苯共氧化法 (PO/SM) 工艺环氧丙烷的典型色谱图



标引序号说明：

- 1 —— 甲醇；
- 2 —— 正戊烷；
- 3 —— 乙醛；
- 4 —— 甲酸甲酯；
- 5 —— 2-甲基戊烷；
- 6 —— 环氧丙烷；
- 7 —— 丙醛；
- 8 —— 丙酮；
- 9 —— 异辛烷；
- 10 —— 1,2-丙二醇。

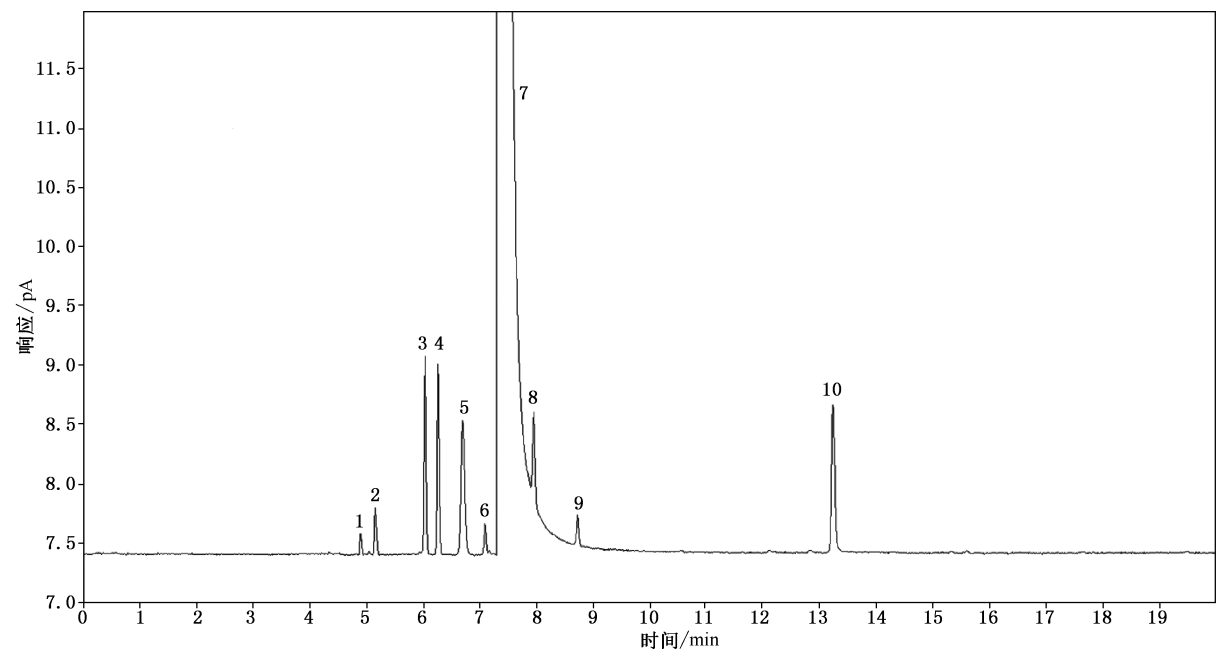
图 A.3 异丁烷共氧化法(PO/TBA)工艺环氧丙烷的典型色谱图



标引序号说明：

- 1 —— 甲醇；
- 2 —— 正戊烷；
- 3 —— 乙醛；
- 4 —— 甲酸甲酯；
- 5 —— 呋喃；
- 6 —— 2-甲基戊烷；
- 7 —— 未知物；
- 8 —— 异丙醇；
- 9 —— 正己烷；
- 10 —— 环氧丙烷；
- 11 —— 丙醛；
- 12 —— 丙酮。

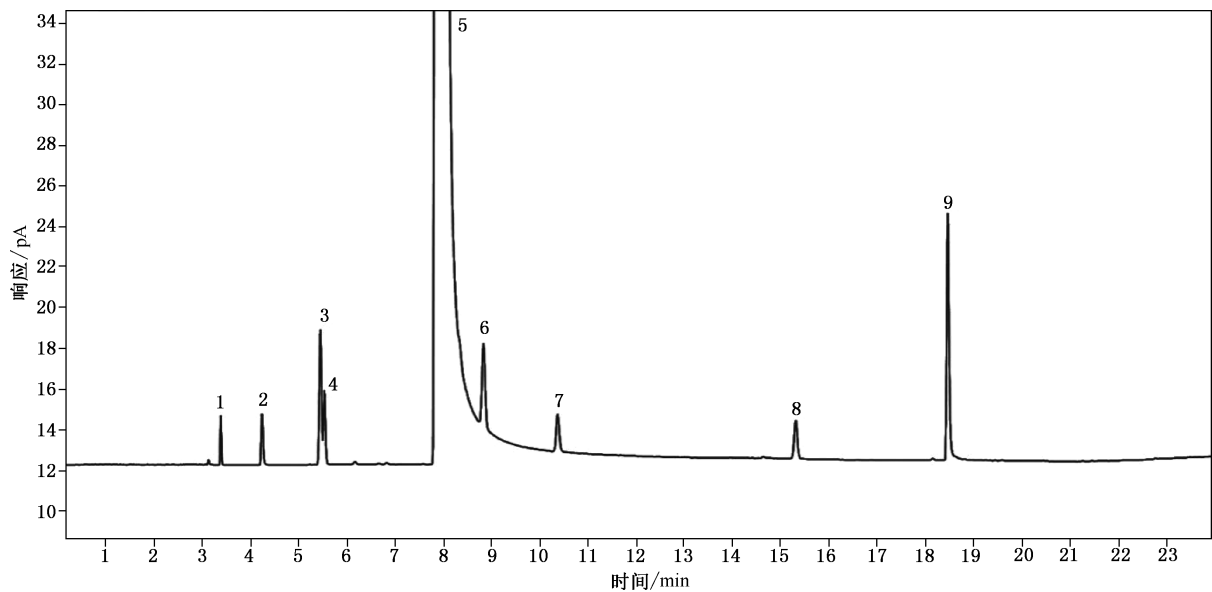
图 A.4 异丙苯共氧化法(CHPPO)工艺环氧丙烷的典型色谱图



标引序号说明：

- 1 ——二甲醚；
- 2 ——甲醇；
- 3 ——乙醛；
- 4 ——甲酸甲酯；
- 5 ——异丙醇；
- 6 ——甲缩醛；
- 7 ——环氧丙烷；
- 8 ——丙醛；
- 9 ——丙酮；
- 10——1,2-丙二醇。

图 A.5 过氧化氢直接氧化法(HPPO)工艺环氧丙烷的典型色谱图



标引序号说明：

- 1——丙烯；
- 2——甲醇；
- 3——乙醛；
- 4——环氧乙烷；
- 5——环氧丙烷；
- 6——丙醛；
- 7——丙酮；
- 8——1,2-二氯丙烷；
- 9——1,2-丙二醇。

图 A.6 氯醇法工艺环氧丙烷的典型色谱图

A.2 各组分保留时间和相对质量校正因子参考值

各组分保留时间和相对质量校正因子参考值见表 A.1。

表 A.1 各组分保留时间和相对质量校正因子

序号	组分名称	保留时间/min ^a	有效碳原子数(ECN)	相对校正因子
1	丙烯	3.375	2.90	1.013
2	二甲醚	3.807	1.20	2.682
3	甲醇	4.221	0.725	3.087
4	正戊烷	4.906	5.00	1.008
5	乙醛	5.343	1.00	3.077
6	环氧乙烷	5.406	1.10	2.798
7	甲酸甲酯	5.713	0.75	5.594
8	呋喃	6.071	3.00	1.585
9	2-甲基戊烷	6.423	6.00	1.003

表 A.1 各组分保留时间和相对质量校正因子（续）

序号	组分名称	保留时间/min ^a	有效碳原子数(ECN)	相对校正因子
10	异丙醇	6.758	2.25	1.866
11	甲缩醛	7.130	1.70	3.127
12	正己烷	7.223	6.00	1.003
13	环氧丙烷	7.485	2.00	2.029
14	丙醛	8.318	2.00	2.029
15	丙烯醛	8.318	1.90	2.061
16	丙酮	9.661	2.00	2.029
17	异辛烷	10.811	8.00	0.998
18	苯	11.514	6.00	0.910
19	乙二醇单甲醚	12.366	2.10	2.531
20	1,2-二氯丙烷	14.049	2.76	2.860
21	正辛烷	14.587	8.00	0.998
22	乙二醇	15.256	1.00	4.336
23	1-甲氧基-2-丙醇	15.649	2.25	2.798
24	1,2-丙二醇	17.071	1.75	3.038
25	乙苯	13.600	8.00	0.927
26	1,3-丙二醇	21.032	2.00	2.658
27	异丙苯	21.067	9.00	0.933
不同的色谱条件可能导致各组分出峰顺序不一致,应使用 5.3.2.1 和 5.3.2.2 给出的试剂进行鉴别定性				
^a 保留时间根据图 A.1 给出。				



附录 B

(规范性)

工业用环氧丙烷中总醛含量的测定 高效液相色谱法

B.1 方法提要

试样在 40 °C、酸性缓冲溶液中与过量的 2,4-二硝基苯肼(以下简称 DNPH)进行衍生化反应,其中醛转化为对应的苯腙。采用液相色谱、紫外检测器或二极管阵列检测器检测,以外标曲线法定量。

B.2 试剂和溶液

B.2.1 水:符合 GB/T 6682 规定的一级水,使用之前需要超声除去溶解气体。

B.2.2 乙腈:色谱纯。

B.2.3 2,4-二硝基苯肼(DNPH):质量分数不小于 99%。各醛-DNPH 的浓度不大于 5 mg/kg(以醛计)。

注 1: 取 0.1 g DNPH,溶于 10 mL 乙腈中,在本文件规定的液相色谱条件下,进样检测,溶液中四种醛-DNPH 的含量不超过 0.05 mg/L(以醛计),则各醛-DNPH 的浓度不大于 5 mg/kg(以醛计)。

注 2: DNPH 的纯化可按以下步骤进行。

- 在通风橱中,向盛有 200 mL 乙腈的烧杯中加入 100 g 的 DNPH,煮沸 1 h 后,将上清液转移至干净的烧杯中,盖上表面皿后,把烧杯放在 40 °C~60 °C 的电热板上,保持温度至 95% 的溶剂蒸发。
- 将烧杯中剩余的溶液倒入废液缸中,再用 100 mL 乙腈分两次洗涤晶体。
- 将晶体转移至另一个干净的烧杯中,加 200 mL 乙腈,加热沸腾,然后放在 40 °C~60 °C 的电热板上保持温度,直至 95% 的溶剂蒸发。
- 重复步骤 b)洗涤过程和步骤 c)重结晶过程一次。将纯化后的 DNPH 晶体放入 100 mL 棕色玻璃瓶中,用密封胶带密封后 4 °C 冷藏保存。

B.2.4 柠檬酸钠二水合物。

B.2.5 无水柠檬酸。

B.2.6 盐酸溶液:15%。

B.2.7 氢氧化钠溶液:200 g/L。

B.2.8 DNPH 溶液:0.6 g/L。称取 0.6 g 2,4-二硝基苯肼(DNPH),溶解于 1 L 乙腈溶剂。

B.2.9 柠檬酸盐缓冲溶液:称取 38.5 g 柠檬酸和 14.8 g 柠檬酸钠二水合物溶于 1 L 水中,用盐酸溶液(B.2.6)或氢氧化钠溶液(B.2.7)调节 pH 值在 2.9~3.3。

B.2.10 醛-DNPH 的乙腈标准溶液:市售的以乙腈为溶剂的甲醛-DNPH 标准溶液、乙醛-DNPH 标准溶液、丙醛-DNPH 标准溶液和丙烯醛-DNPH 标准溶液,浓度为 50 mg/L 或 100 mg/L(以醛计)。冷藏密封保存。

如市售的醛-DNPH 的乙腈标准溶液的浓度是“以醛-DNPH 计”,应将其换算为“以醛计”的浓度,具体计算方法为:将“以醛-DNPH 计”的浓度数值乘以相应的换算系数。甲醛、乙醛、丙醛和丙烯醛的换算系数分别为 0.142 9、0.196 5、0.243 8 和 0.237 4。

B.2.11 醛-DNPH 的混合标准溶液:2 mg/L(以各醛计)或其他已知的浓度。分别移取一定量的各醛-DNPH 的乙腈标准溶液(B.2.10)加入同一个容量瓶中,以乙腈定容到 100 mL。现配现用。

B.3 仪器和设备

B.3.1 高效液相色谱仪:配备紫外波长检测器或二极管阵列检测器。整机的定量测量重复性应符合 GB/T 26792 的有关规定,仪器的线性范围应满足分析的要求。对本文件所规定的混合标准溶液中甲醛-DNPH 最低浓度水平所产生的峰高不低于噪声水平的 10 倍。

B.3.2 色谱工作站。

B.3.3 进样器:平头微量注射器(50 μ L 或 100 μ L)或自动进样器。

B.3.4 反应瓶:可采用清洁、干燥的 20 mL 钳口的顶空瓶,或其他可密封的玻璃瓶。

B.3.5 分析天平:感量 0.1 mg。

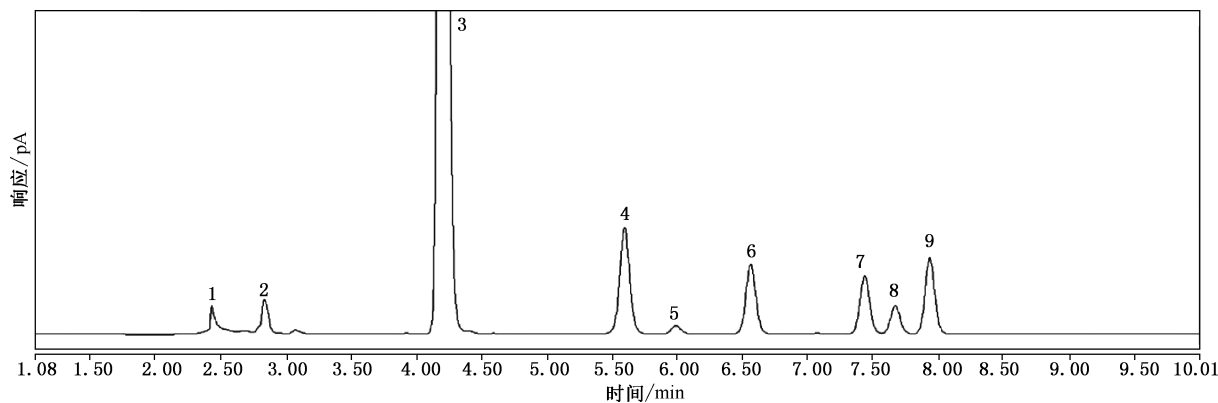
B.3.6 恒温水浴。

B.4 色谱柱和操作条件

本文件所推荐的色谱柱及典型操作条件见表 B.1,典型色谱图见图 B.1。其他能达到同等分离效果的色谱柱及操作条件均可使用。

表 B.1 推荐的色谱柱及典型操作条件

项目	参数		
色谱柱	C18 色谱柱		
柱长/内径/粒径	250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μ m		
梯度洗脱条件	时间/min	A(水)/%(体积分数)	B(乙腈)/%(体积分数)
	0	30	70
	8	0	100
	10	0	100
	12	30	70
	15	30	70
流速/(mL/min)	0.8		
检测波长/nm	365		
进样体积/ μ L	10		
柱温/ $^{\circ}$ C	40		



- 标引序号说明：
- 1,2——试剂杂质；
 - 3 —— 2,4-二硝基苯肼(DNPH)；
 - 4 —— 甲醛-DNPH；
 - 5 —— 试剂杂质；
 - 6 —— 乙醛-DNPH；
 - 7 —— 丙烯醛-DNPH；
 - 8 —— 丙酮-DNPH；
 - 9 —— 丙醛-DNPH。

图 B.1 环氧丙烷中总醛测定的典型色谱图

B.5 分析步骤

B.5.1 标准曲线绘制

在 4 个 10 mL 容量瓶中分别移入 2 mg/L(以各醛计)的醛-DNPH 的混合标准溶液(B.2.11) 0.05 mL、0.1 mL、0.5 mL 和 5 mL,再依次用乙腈(B.2.2)定容,摇匀,与 2 mg/L(以各醛计)醛-DNPH 混合标准溶液(B.2.11)一起组成系列工作溶液,对应的各醛的浓度分别为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.1 mg/L、1 mg/L 和 2 mg/L。在实际测定中,可根据试样中醛含量的范围,调整醛-DNPH 的混合标准溶液(B.2.11)和工作溶液的浓度范围。

按表 B.1 设置色谱条件,色谱仪达到设定的操作条件并稳定后,用平头微量注射器(50 μ L 或 100 μ L)或自动进样器将混合标准溶液注入色谱仪进行测定。以混合标准溶液中每种醛-DNPH 的峰面积为纵坐标,以每种醛的质量体积浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,线性相关系数不小于 0.999。

B.5.2 试样和空白溶液的制备

准确移取 5 mL 柠檬酸盐缓冲溶液于反应瓶中,准确移取 200 μ L 试样,迅速加入反应瓶中,测定加入试样的准确质量,精确至 0.1 mg,然后准确移取 5 mL DNPH 溶液(B.2.8),密封、混合均匀后将反应瓶移入 40 $^{\circ}$ C 水浴锅中进行衍生,反应时间为 15 min。反应完成后,冷却至室温。

以 200 μ L 乙腈代替试样,按照上述步骤制备空白溶液。

B.5.3 试样的测定

将上述冷却后的衍生试样溶液注入色谱仪,在与制备工作曲线相同的色谱条件下进行分离测定,记录色谱图和醛-DNPH 的峰面积,通过工作曲线查得试样溶液中每种醛的质量体积浓度 c_i 。

在相同的测试条件下,测试空白试样,通过工作曲线查得空白溶液中每种醛的质量体积浓度 c_{0i} 。

B.6 结果计算

B.6.1 试样中甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛的含量 w_i , 以毫克每千克(mg/kg)表示, 按式(B.1)计算:

$$w_i = \frac{(c_i - c_{0i}) \times 10}{m} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

c_i ——标准曲线上查出的试样中各醛-DNPH 峰面积对应的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

c_{0i} ——标准曲线上查出的空白中各醛-DNPH 峰面积对应的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

10 ——衍生化溶液的总体积, 按 10 计算, 单位为毫升(mL);

m ——试样的质量, 单位为克(g)。

以两次平行测定结果的算术平均值报告结果。计算结果按 GB/T 8170 修约到小数点后一位。

B.6.2 试样中总醛的含量 w , 以毫克每千克(mg/kg)表示, 按式(B.2)计算:

$$w = \sum w_i \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

$\sum w_i$ ——按式(B.1)计算的试样中甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛的含量之和, 单位为毫克每千克(mg/kg)。

计算结果按 GB/T 8170 修约到整数位。

B.6.3 试样中总醛的质量分数 w , 数值以%表示, 按式(B.3)计算:

$$w = \sum w_i \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

$\sum w_i$ ——按式(B.1)计算的试样中甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛的含量之和, 单位为毫克每千克(mg/kg)。

计算结果按 GB/T 8170 修约到小数点后四位。

B.7 精密度

B.7.1 重复性限

在同一实验室, 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应超过表 B.2 的重复性限(r), 以超过重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。

表 B.2 重复性限(r)

组分含量/(mg/kg)	重复性限(r)
$\geq 0.50 \sim \leq 1.00$	0.25 mg/kg
$> 1.00 \sim \leq 5.00$	其平均值的 10%
> 5.00	其平均值的 5%

B.7.2 再现性限

在不同实验室, 由不同操作者使用相同设备, 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应超过表 B.3 的再现性限(R), 以超过再现性限(R)的情况不超过 5%为前提。

表 B.3 再现性限(*R*)

组分含量/(mg/kg)	再现性限(<i>R</i>)
$\geq 0.50 \sim \leq 1.00$	0.85 mg/kg
$> 1.00 \sim \leq 2.00$	其平均值的 55%
$> 2.00 \sim \leq 5.00$	其平均值的 40%
> 5.00	其平均值的 20%



附 录 C

(规范性)

环氧丙烷中微量聚合物的测定 凝胶色谱法

C.1 方法提要

凝胶色谱法。试样在凝胶色谱柱上分离,使用蒸发光散射检测器(ELSD)检测。以窄分布聚苯乙烯为标准物,标准曲线法定量。低含量的样品,使用旋转蒸发仪预浓缩。

注:环氧丙烷的聚合物(PPO)是指环氧丙烷在贮存、运输中产生的,由环氧丙烷开环聚合生成的聚合物,其摩尔质量一般在 10^3 g/mol~ 10^6 g/mol 之间。

C.2 试剂与材料

C.2.1 四氢呋喃:HPLC 级。

C.2.2 氮气:体积分数不低于 99.99%,经硅胶或分子筛干燥、净化。

C.2.3 聚苯乙烯标准物($M=10\,000$ g/mol):有证标物。

C.2.4 聚苯乙烯标准物储备溶液:500 mg/L。称取 125 mg 聚苯乙烯标准物(精确到 0.1 mg),用 100 mL 四氢呋喃溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,用四氢呋喃稀释至刻度,此标准储备液的浓度为 500 mg/L。储存于 4℃ 冰箱中,有效期为六个月。

C.2.5 聚苯乙烯标准物工作溶液:用移液管分别移取 0.40 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 4.00 mL 聚苯乙烯标准物储备溶液至 100 mL 容量瓶中,用四氢呋喃稀释至刻度,制备成聚合物含量分别为 2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 的标准工作溶液,储存于 4℃ 冰箱中,有效期为一个月。

C.3 仪器与设备

C.3.1 凝胶色谱仪:配置蒸发光散射检测器(ELSD)和数据处理软件,整机灵敏度和稳定性符合 JJG 342 的有关规定。

C.3.2 旋转蒸发仪:配有 500 mL 蒸发瓶、真空泵和制冷水浴循环器。

C.3.3 分析天平:感量 0.1 mg。

C.3.4 微量注射器或自动进样器:200 μ L。

C.4 色谱柱和操作条件

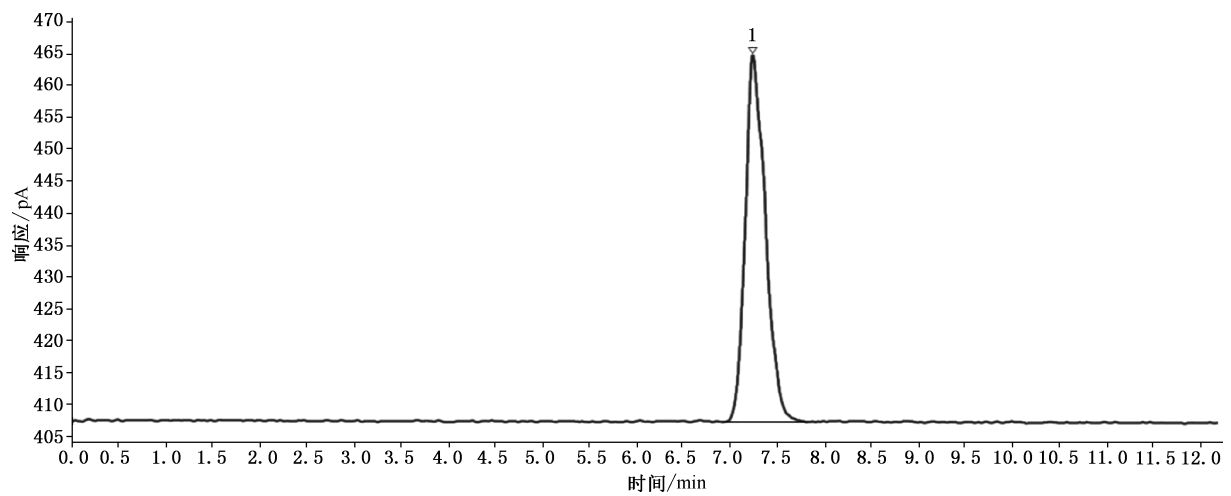
本文件所推荐的色谱柱及典型操作条件见表 C.1,聚苯乙烯标准物品色谱图见图 C.1,样品的典型色谱图见图 C.2。其他能达到同等分离效果的色谱柱及操作条件均可采用。

表 C.1 推荐的色谱柱和典型操作条件

项目	参数
色谱柱	凝胶色谱柱
填料	多孔交联聚苯乙烯/二乙烯基苯微球
线性分子量范围/(g/mol)	200~2 000 000
柱长/内径/孔径	300 mm×7.5 mm×5 μ m
流动相	四氢呋喃

表 C.1 推荐的色谱柱和典型操作条件（续）

项目	参数
流速/(mL/min)	1.0
柱箱温度/℃	30
进样体积/ μ L	200
ELSD 检测器： 蒸发温度/℃	80~90



标引序号说明：
1——摩尔质量为 10 000 g/mol 的聚苯乙烯标准物。

图 C.1 摩尔质量为 10 000 g/mol 的聚苯乙烯标准品色谱图

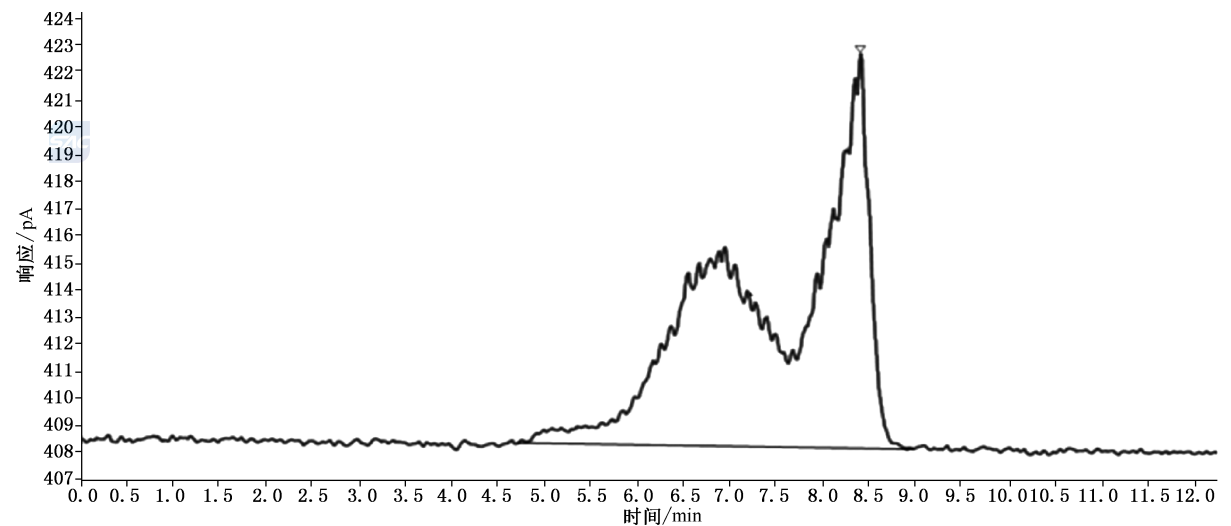


图 C.2 环氧丙烷中微量聚合物(PPO)典型色谱图

C.5 分析步骤

C.5.1 标准曲线的绘制

按表 C.1 设置仪器条件,待仪器达到设定的操作条件并稳定后,将聚苯乙烯含量为 2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 的标准工作溶液依次注入凝胶色谱仪进行测定。以各组分的峰面积的对数为纵坐标,以标准溶液含量的对数为横坐标,绘制标准工作曲线。工作曲线应满足式(C.1)的形式:

$$\log(A) = a \times \log(\rho) + b \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

A —— 聚苯乙烯的峰面积;

a 、 b —— 校准曲线中的常数;

ρ —— 聚苯乙烯的含量,单位为毫克每升(mg/L)。

C.5.2 试样制备

C.5.2.1 一般要求

当试样中聚合物含量大于 1 mg/L 时,可直接进行测试。当样品中聚合物含量低于 1 mg/L 时,按 C.5.2.2 的步骤进行样品浓缩。

C.5.2.2 样品浓缩

C.5.2.2.1 按表 C.2 的条件准备好旋转蒸发仪。

表 C.2 推荐的旋转蒸发仪操作条件

项目	参数
水浴温度/℃	50
旋转速度/(r/min)	80
真空度/kPa	45
冷凝管温度/℃	<10

C.5.2.2.2 按表 C.3 推荐的取样量量取试样于 500 mL 洁净、干燥的蒸发瓶中,将蒸发瓶安装在旋转蒸发仪上并锁紧。

表 C.3 推荐取样量

聚合物含量/(mg/L)	推荐取样量/mL
0.04~0.1	250
0.1~1	100

C.5.2.2.3 启动旋转蒸发仪、真空泵,将样品蒸干(蒸发瓶中无液体)后停止。取下蒸发瓶,冷却至室温后,用移液管吸取 5 mL 四氢呋喃加入蒸发瓶中,摇晃蒸发瓶,使聚合物全部溶解,以此作为待测样品溶液。

C.5.3 试样测定

将试样或按 C.5.2.2 制备的待测样品溶液注入凝胶色谱仪,使用色谱工作站记录聚合物的峰面积。

C.6 结果计算

C.6.1 直接进样的试样中聚合物含量可从标准曲线上根据聚合物峰面积直接查出,单位以毫克每升(mg/L)表示。

C.6.2 经浓缩预处理的试样,聚合物的含量(w),按式(C.2)计算:

$$w = \frac{\rho \times 5}{V}$$

.....(C.2)

式中:

- w —— 试样中的聚合物含量,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ —— 标准曲线上查出的试样中聚合物峰面积对应的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- 5 —— 加入的四氢呋喃的体积,单位为毫升(mL);
- V —— 试样的总体积,单位为毫升(mL)。

C.6.3 特定分子量范围的聚合物含量:计算大于特定分子量的聚合物含量时,使用对应分子量的聚苯乙烯标准物确定保留时间,使用凝胶色谱仪数据处理软件报告在该保留时间之前的所有峰面积,按C.6.1或 C.6.2 计算聚合物含量,单位以毫克每升(mg/L)表示。

C.7 精密度

C.7.1 重复性限

在同一实验室,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应超过表 C.4 中的重复性限(r),以大于重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。

C.7.2 再现性限

在不同的实验室,由不同操作者使用不同设备,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 C.4 中的再现性限(R),以大于再现性限(R)的情况不超过 5%为前提。

表 C.4 重复性限(r)和再现性限(R)

组分名称	组分含量/(mg/L)	重复性限(r)	再现性限(R)
聚合物	$0.04 \leq w \leq 1.0$	其算术平均值的 20%	其算术平均值的 30%
	$w > 1.0$	其算术平均值的 10%	其算术平均值的 15%

C.8 干扰和消除

- C.8.1 所有操作过程应避免接触橡胶及可溶性塑料制品,防止样品被污染。
- C.8.2 测试所使用的器皿应使用四氢呋喃润洗后再清洗干燥,以减少聚合物的干扰。
- C.8.3 使用钳口瓶存放试样或浓缩后的待测样,隔垫应使用聚四氟乙烯(PTFE)涂层材料。

附 录 D
(资料性)
安全

D.1 理化特性和危险性

环氧丙烷(CAS 号:75-56-9)是无色透明易挥发的液体,有类似乙醚的气味。溶于水(溶解度为39.5%),易溶于醇、醚等有机溶剂。沸点 34.2 ℃,闪点(闭口)−37 ℃,爆炸极限 1.9%~36.3%(体积分数),极易燃液体。接触高浓度蒸气,会出现眼和呼吸道刺激症状,中枢神经系统抑制症状。重者可见有烦躁不安、多语、谵妄,甚至昏迷。少数出现中毒性肠麻痹、消化道出血以及心、肝、肾损害。眼和皮肤接触可致灼伤。

D.2 安全措施

呼吸系统防护:可能接触其蒸汽时,佩戴自吸过滤式防毒面具。

眼睛防护:佩戴包括化学防溅护目镜或面罩在内的眼防护设备。

皮肤和身体防护:穿防静电工作服。

手防护:佩戴丁基橡胶材质的化学防护手套。



