



中华人民共和国国家标准

GB/T 25277—2010

塑料 均聚聚丙烯(PP-H)中酚类抗氧化剂 和芥酸酰胺爽滑剂的测定 液相色谱法

Plastics—Determination of phenolic antioxidants and erucamide slip additives
in polypropylene homopolymer formulations—Liquid chromatography(LC)

2010-09-26 发布

2011-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用美国材料与试验协会标准 ASTM D6042—2004《液相色谱测定均聚聚丙烯中酚类抗氧剂和芥酸酰胺爽滑剂的试验方法》(英文版)。

本标准根据 ASTM D6042—2004 重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ASTM D6042—2004 章条编号的对照一览表。在附录 B 中给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

——增加了国家标准的前言;

——修改了“规范性引用文件”。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分会(SAC/TC 15/SC 1)归口。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所。

本标准参加起草单位:北京加成助剂研究所。

本标准主要起草人:邓郑祥、孙书适、李景清、王晓丽、杨春梅、吴彦瑾、杨黎黎、王灵肖。

塑料 均聚聚丙烯(PP-H)中酚类抗氧化剂和芥酸酰胺爽滑剂的测定 液相色谱法

1 范围

本标准规定了用液相色谱法测定均聚聚丙烯(PP-H)中一些常用添加剂。这些添加剂用二氯甲烷/环己烷混合溶剂回流萃取后,用液相色谱分离,在 200 nm 波长下测定其紫外吸收,用内标法定量。

本标准适用于均聚聚丙烯中芥酸酰胺爽滑剂和酚类抗氧化剂: α -生育酚或 3,4-二氢-2,5,7,8-四甲基-2-(4,8,12-三甲基十三基)-2H-1-苯并呋喃-6-酚乙酸酯(以下简称维生素 E)、三(2,4-二叔丁基)亚磷酸酯(以下简称抗氧化剂 168)、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯(以下简称抗氧化剂 3114)、四[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(以下简称抗氧化剂 1010)和(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(以下简称抗氧化剂 1076)含量的测定。本标准也可用于其他抗氧化剂的检测,如抗氧化剂 Ultrinox 626,抗氧化剂 Ethanox 330,抗氧化剂 Santanox R 和抗氧化剂 BHT,但对于这些抗氧化剂的适用性未做研究。

在最佳检测条件下,酚类抗氧化剂的检测限可达到 2 mg/kg。

注:能有效地将添加剂从塑料中萃取出来的其他方法包括薄膜萃取法、微波萃取法、超声波萃取法和超临界流体萃取法。其他分离添加剂的有效方法包括超临界流体色谱法(SFC)和毛细管气相色谱法(GC)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 12806—1991 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808—1991 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(eqv ISO 648:1977)

3 方法提要

聚合物的使用性能和其组成相关,测定聚丙烯中的添加剂是必要的。由于 PP-H 不溶于液相色谱常用的溶剂,其中的添加剂能被溶剂有效萃取出来。将样品研磨成 850 μm (20 目)~425 μm (40 目)大小的颗粒,用二氯甲烷/环己烷(体积比为 75/25)混合溶剂回流萃取。萃取液使用反相液相色谱进行分离检测,紫外检测器 200 nm 检测波长,内标法定量。

4 注意事项

4.1 洗脱时间与被测定的添加剂的保留时间相同或相近的任何物质,都会导致错误的结果。溶剂不纯是影响因素的主要来源,应在使用前按 7.1 的条件在高效液相色谱(HPLC)系统中检验溶剂萃取所用溶剂是否含被检测物质,将影响减到最小。

4.2 抗氧化剂 168 的氧化产物有时会与保留时间处于抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 168 之间组分产生色谱峰的重叠,此情况下,测试已知的标准物质,确保欲分析的组分不与抗氧化剂 168 的氧化产物发生共流出。

4.3 抗氧化剂 168 是一种亚磷酸酯抗氧化剂,亚磷酸酯既能发生氧化反应又能发生水解反应。由于抗氧化剂

GB/T 25277—2010

168 在聚合物生产过程中易氧化,检测结果会比实际添加量低。高效液相色谱(HPLC)能分离抗氧化剂 168,其氧化产物和水解产物。如果能获取抗氧化剂 168 的氧化和水解产物标准物,其氧化和水解产物就能定量测量。本标准提及的添加剂萃取技术或分离过程,在试验中都没有观察到抗氧化剂 168 降解的现象。

5 试剂与材料

- 5.1 维生素 E(Vitamin E);工业试剂。
- 5.2 抗氧化剂 168;工业试剂。
- 5.3 抗氧化剂 3114;工业试剂。
- 5.4 芥酸酰胺;工业试剂。
- 5.5 抗氧化剂 1010;工业试剂。
- 5.6 抗氧化剂 1076;工业试剂。
- 5.7 Tinuvin P;2(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,工业试剂。
- 5.8 二氯甲烷:液相色谱级。
- 5.9 环己烷:液相色谱级。

警告——二氯甲烷和环己烷是有毒、易燃物品,萃取操作应该在通风橱中进行。

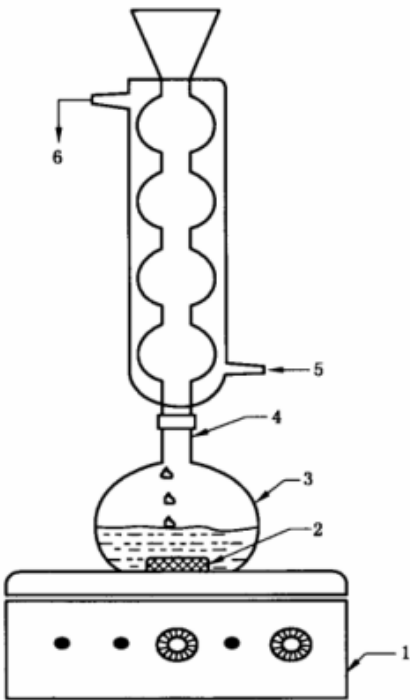
- 5.10 含内标物的二氯甲烷/环己烷混合溶剂:二氯甲烷与环己烷体积比为 75/25,内标物 Tinuvin P 的浓度为 51.8 mg/L。
- 5.11 水:GB/T 6682—2008,一级。
- 5.12 乙腈:液相色谱级。
- 5.13 异丙醇:液相色谱级。

6 仪器

- 6.1 液相色谱仪:配有可变波长的紫外检测器或二极管阵列检测器,柱温箱和梯度洗脱装置。
- 6.2 色谱柱: C_{18} 柱,5 μm ,150 mm $\times$ 4.6 mm。
- 6.3 色谱工作站或积分仪。
- 6.4 剪切式研磨机:配有 20 目的筛子。
- 6.5 分析天平:精确至 ± 0.0001 g。
- 6.6 单标线移液管:容量 50 mL,GB/T 12808—1991 A 类。
- 6.7 回流萃取装置:由冷凝管(玻璃磨口)、125 mL 平底烧瓶(玻璃磨口)及带磁力搅拌的加热板等组成(见图 1)。
- 6.8 过滤装置:由聚四氟乙烯膜(适用于非水溶液,微孔孔径 0.45 μm 或更小)和 5 mL 玻璃注射器组成。

注:空白溶剂过滤后,空白试验不产生鬼峰。

- 6.9 单标线容量瓶:容量 1 000 mL,GB/T 12806—1991 A 类。



- 1——加热板/磁力搅拌；
2——磁力搅拌棒；
3——125 mL 平底烧瓶；
4——20/40 磨口；
5——入水口；
6——出水口。

图 1 样品回流萃取装置

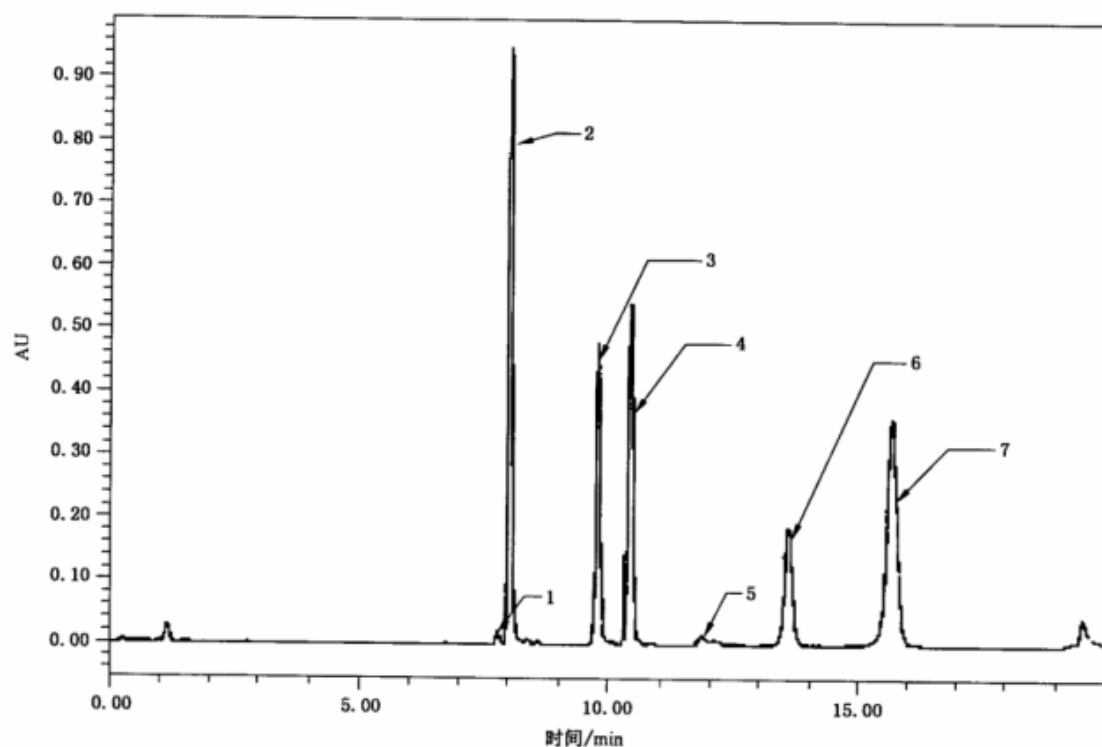
7 试验步骤

7.1 液相色谱工作条件

推荐按照表 1 设定液相色谱工作条件(样品色谱图参看图 2)。

表 1 液相色谱工作条件

名 称	工 作 条 件
色谱柱	C ₁₈ 柱, 5 μm, 150 mm×4.6 mm(6.2)
检测器	紫外检测器或二极管阵列检测器, 波长设为 200 nm
柱温	50 ℃
进样量	10 μL 或更少, 取决于样品浓度和仪器
流速	1.5 mL/min
梯度洗脱程序	a) 初始流动相条件: 乙腈/水(体积比) = 75/25 或其他适合色谱柱使用并确保 Tinuvin-P 在色谱柱中保留时间比溶剂长的溶剂比例。 b) 终止流动相条件: 100% 乙腈。 c) 梯度长度: 5 min 或可使添加剂完全分离并使总的色谱分析时间为 20 min 或更短的时间长度。梯度曲线: 直线。 d) 保持 100% 乙腈 10 min 或可使所有添加剂洗脱流出来的时间。 e) 在 15.1 min 流动相调回到乙腈/水 = 75/25, 保持 5 min。



- 1——芥酸酰胺；
 2——抗氧化剂 3114；
 3——抗氧化剂 1010；
 4——维生素 E；
 5——抗氧化剂 168 的氧化物；
 6——抗氧化剂 1076；
 7——抗氧化剂 168。

图 2 6 种添加剂的液相色谱分离图

7.2 样品制备

7.2.1 将 7 g~8 g PP-H 样品用液氮浸泡冷却 10 min, 放入研磨机(6.4)中研磨成 850 μm(20 目)~425 μm(40 目)大小的颗粒。研磨时, 尽可能缩短研磨时间, 以避免聚合物中的添加剂热降解。

7.2.2 回流萃取: 称取 7.2.1 所得试样 5 g±0.01 g 于 125 mL 平底烧瓶中, 放入搅拌棒, 用移液管(6.6)加入 50.0 mL 含内标物的二氯甲烷/环己烷混合溶剂(5.10), 用回流萃取装置(6.7)搅拌回流下煮沸 90 min。

7.2.3 将平底烧瓶连带冷凝管从加热板移开, 将溶液冷却至室温。

7.2.4 将过滤盘连接到 5 mL 玻璃注射器上, 慢慢倒出或用吸管移取适量萃取液到上面注射器中, 插入注射器活塞, 小心推压, 将萃取液过滤到样品瓶中(样品萃取的最后制备见图 3)。

7.3 相对响应因子的测定

7.3.1 标准溶液配制: 分别精确称取 50 mg±1 mg 待测的每种添加剂于 125 mL 平底烧瓶中, 加入 51.8 mg Tinuvin P。用适量热的异丙醇(5.13)溶解, 溶解完全后, 冷却至室温, 将溶液转移至 1 000 mL 容量瓶(6.9)中, 用异丙醇稀释至刻度, 盖上容量瓶, 充分摇匀。Vitamin E(5.1)必须当天配制使用, 或储存在褐色瓶中, 以防光降解。

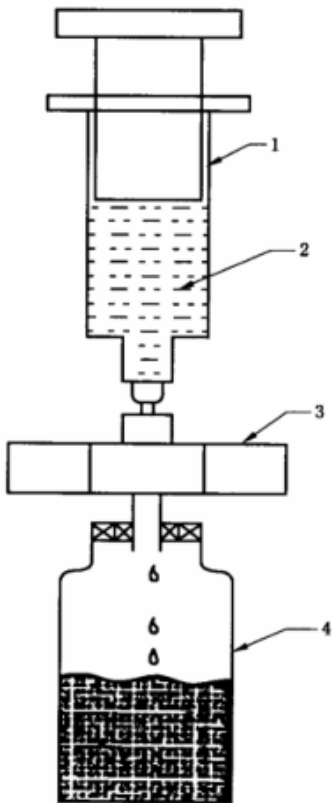
7.3.2 按 7.1 设定液相色谱条件, 进 10 μL 的标准溶液(7.3.1)进行测定。

7.3.3 按式(1)计算出相对响应因子 f_i :

$$f_i = \frac{C_i \times A_u}{C_u \times A_i} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- f_i ——添加剂 i 的相对响应因子;
- C_i ——添加剂 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- C_u ——内标物浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- A_i ——添加剂 i 的峰面积;
- A_u ——内标物峰面积。



- 1——5 mL 注射器;
- 2——萃取溶液;
- 3——过滤器;
- 4——5 mL 样品瓶。

图 3 样品萃取的最后制备

7.3.4 重复进样 3 次,计算 3 次进样得到的 f_i 的平均值。

注:当 Tinuvin P 是样品中要分析的添加剂时,不能作为内标物使用。

7.4 样品测定

7.4.1 按 7.1 设定液相色谱工作条件。

7.4.2 进 10 μ L 样品溶液(7.2.4)进行测定,重复进样 2 次。

8 计算

8.1 用 7.3 中测得的响应因子 f_i ,按式(2)计算添加剂含量:

$$X_i = \frac{A_i \times f_i \times C_u \times V}{W \times A_u} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X_i ——待测添加剂 i 的含量,用质量分数表示,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_i ——添加剂 i 峰面积;

GB/T 25277—2010

- f_i ——添加剂 i 的相对响应因子；
 C_{a} ——内标物浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 V ——萃取溶液体积(含 Tinuvin P)，单位为毫升(mL)；
 W ——萃取样品质量，单位为克(g)；
 A_{a} ——内标物峰面积。

9 精密度和偏差

因为尚未获得实验室间的试验数据，所以无法得知本试验方法的精密度和偏差，当获得实验室间的数据后，在下次修订中将增加精密度和偏差的说明。

ASTM D6042—2004 精密度做为资料性附录列出，以供参考(见附录 C)。

10 试验报告

试验报告应包含下列内容：

- a) 注明对本标准的引用；
- b) 样品标识，包括所有相关的样品信息；
- c) 报告测试样品的质量；
- d) 报告试验结果(PP-H 中添加剂的含量)；
- e) 试验人员；
- f) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本部分章条编号与 ASTM D6042—2004 章条编号对照

表 A.1 中给出了本标准章条编号与 ASTM D6042—2004 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D6042—2004 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM D6042—2004 章条编号
1	1.1,5.1 中第二句至结尾,5.3
1 中的注	注 2
2	2
3	5.1 中第一句,5.2,4
4.1	6.1,6.2
4.2	6.3
4.3	5.4
5	3.5 至 3.10,8
警告	1.2,9
6	7
6.1	7.1
6.2	7.2
6.3	7.3
6.4	7.4
6.5	7.9
6.6	无
6.7	7.6
6.8	7.8
6.8 中的注	注 4
6.9	无
7	10~13
7.1	10
7.2	11
7.2.1	11.1
7.2.2	11.2
7.2.3	11.4

GB/T 25277—2010

表 A. 1 (续)

本标准章条编号	对应的 ASTM D6042—2004 章条编号
7.2.4	11.5,11.6,11.7
7.3	12
7.4	13
8	14
9	16
10	15
附录 A	无
附录 B	无
附录 C	表 1

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ASTM D6042—2004 技术差异及其原因

表 B.1 中给出了本标准与 ASTM D6042—2004 技术差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 ASTM D6042—2004 技术差异及其原因

本标准章条编号	技术性差异	原 因
1	将 ASTM D6042—2004 中 5.1 中“本标准提供了一种检测 PP 样品中芥酸酰胺爽滑剂”至“但对于这些抗氧剂的适用性未做研究。”内容和 5.3 编入本标准第 1 章。 删除 ASTM D6042—2004 的注 1, ASTM D6042—2004 的注 2 列为本标准第 1 章的注	适用我国标准编写的要求,便于标准的引用
3	ASTM D6042—2004 的 5.1 中第一句和 5.2 修改为“聚合物的使用性能和其组成相关,测定聚丙烯中的添加剂是必要的。由于 PP-H 不溶于液相色谱常使用的溶剂,其中的添加剂能被溶剂有效萃取出来。”编入本标准第 3 章	试验原理更加清晰、明了,反映实际
	“将 PP 研磨成 20 目(850 μm)的小颗粒”修改为“将样品研磨成 850 μm (20 目)~425 μm (40 目)大小的颗粒”	适合我国技术条件,增加可操作性
4.1	将 ASTM D6042—2004 的 6.1, 6.2 合并成一条技术要求	ASTM D6042—2004 中这两条,其技术要求的实质是一致的,合并可精减标准文本,同时增加标准的可操作性
5.11	“HPLC 级或紫外纯级试剂,用高纯氮气脱气或通过真空过滤脱气”修改为“GB/T 6682—2008, 一级”	符合 GB/T 6682—2008 的要求
6.1	删除“配有进样器”	进样器是仪器必备,删除可精减标准文本
	“可变波长的紫外检测器”修改为“配有可变波长的紫外检测器或二极管阵列检测器”	适合我国技术条件
6.4	“Wiley 研磨机:配有 20 目的筛子和水冷的夹套,以防止抗氧剂热降解。”修改为“剪切式研磨机:配有 20 目的筛子。”	适合我国技术条件
6.6	单标线移液管:容量 50 mL, GB/T 12808—1991 A 类	增加可操作性
6.9	单标线容量瓶:容量 1 000 mL, GB/T 12806—1991 A 类	增加可操作性
7.2.1	“用带水冷的 Wiley 研磨机将样品研磨成 20 目的颗粒。”修改为“将 7 g~8 g PP-H 样品用液氮浸泡冷却 10 min,放入研磨机(6.4)中研磨成 850 μm (20 目)~425 μm (40 目)大小的颗粒。研磨时,尽可能缩短研磨时间,以避免聚合物中的添加剂热降解。”	适合我国技术条件,增加可操作性
7.2.4	“4 mL”修改为“适量”	增加标准的灵活性和可操作性
7.3.1	“待测的添加剂”修改为“待测的每种添加剂”	要求明确具体,增加可操作性
	“5 mL~10 mL”修改为“适量”	增加标准的灵活性和可操作性

附 录 C
(资料性附录)

ASTM D6042—2004 的精密度

表 C.1 给出了 ASTM D6042—2004 的精密度。

表 C.1 超声波或回流萃取聚丙烯中的添加剂含量的精密度 单位为 mg/kg

材料	目标值	平均值	S_r^a	S_R^b	r^c	R^d
维生素 E	1 000	1 110	64.2	64.2	180	180
芥酸酰胺	1 000	1 040	50.7	40.5	142	113
抗氧化剂 168	1 000	1 060	94.9	94.9	266	266
抗氧化剂 1010	1 000	891	24.8	173	69.5	483
抗氧化剂 1076	1 000	1 110	42.5	127	119	355
抗氧化剂 3114	1 000	1 150	39	103	109	288
注：完成了回流萃取研究的实验室是 8 个。						
^a S_r 表示指明材料的实验室内测试结果标准偏差,其值是加和所有参加试验的实验室的实验室内测试结果标准偏差获得的。 $S_r = [(S_1)^2 + (S_2)^2 + \dots + (S_n)^2]^{1/2}$ 。 ^b S_R 表示实验室间的重现性,结果用标准偏差表示。 $S_R = (S_{tr}^2 + S_L^2)^{1/2}$ 。 ^c r 表示重复性限,是指在重复性条件下,两次测试结果的绝对差不超过此数的概率为 95%。 $r = 2.8 \times S_r$ 。 ^d R 表示再现性限,是指在再现性条件下,两次测试结果的绝对差不超过此数的概率为 95%。 $R = 2.8 \times S_R$ 。						

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

塑料 均聚聚丙烯(PP-H)中酚类抗氧化剂
和芥酸酰胺爽滑剂的测定 液相色谱法

GB/T 25277—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 19 千字
2010年12月第一版 2010年12月第一次印刷

*

书号:155066·1-40806 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 25277—2010