ICS 71.080.10
G 15

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 12702—1999
eqv ISO 8176:1986

# 工业用丁二烯中特丁基邻苯二酚(TBC)的测定 高效液相色谱法

**Butadiene for industrial use—Determination of tert-butyl-catechol(TBC)[4-(1,1-dimethylethyl)-1,2-benzenediol]—High performance liquid chromatographic method**

1999-08-10 发布　　2000-06-01 实施

国家质量技术监督局 发布

# 前　言

本标准等效采用 ISO 8176:1986《工业用丁二烯—特丁基邻苯二酚(TBC)[ 4-(1,1-二甲基乙基)-1,2-苯二酚 ]的测定—高效液相色谱法》,对 GB/T 12702—1990《工业用丁二烯中特丁基邻苯二酚(TBC)的测定　高效液相色谱法》进行了复审和修订。

本标准与 ISO 8176 的主要差异是补充了输液泵的技术特征及扩充了色谱操作参数。

本标准对原标准的修改是因已发布 GB/T 13290—1991《工业用丙烯和丁二烯液态采样法》,故以此取代了原相应引用标准,并增加了 GB/T 8170—1987《数值修约规则》标准的引用。

本标准自实施之日起代替 GB/T 12702—1990。

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会归口。

本标准由上海石油化工研究院负责起草。

本标准主要起草人:冯钰安、周　辉。

本标准于 1990 年 12 月 30 日首次发布,于 1999 年 8 月由上海石油化工研究院　冯钰安、周辉、庄海青进行了复审和修订。

# ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是由各国标准化团体(ISO 成员)组成的世界性联合会。制定国际标准的工作通常由 ISO 各委员会进行。凡对已建立相应技术委员会的某个项目感兴趣的每个成员团体,都有在该委员会表达意见的权利,与 ISO 有联系的政府的和非政府的各国际组织也可参加该项工作。

由技术委员会采纳的国际标准草案提交各成员团体投票表决,至少取得 75%参加表决的成员团体同意后,才能由 ISO 理事会作为国际标准发布。

国际标准 ISO 8176 是由 ISO/TC/47,化学技术委员会制定的。

使用者必须注意所有的国际标准都会被修订,除非另有说明,引用的其他国际标准都应是现行最新版本。

中华人民共和国国家标准

# 工业用丁二烯中特丁基邻苯二酚(TBC)的测定 高效液相色谱法

GB/T 12702—1999
eqv ISO 8176:1986
代替 GB/T 12702—1990

**Butadiene for industrial use—Determination of tert-butyl-catechol(TBC)[4-(1,1-dimethylethyl)-1,2-benzenediol]—High performance liquid chromatographic method**

## 1 范围

本标准规定了测定工业用1,3-丁二烯中特丁基邻苯二酚[4-(1,1-二甲基乙基)-1,2-苯二酚或简称TBC]含量的高效液相色谱法。

阻聚剂TBC也能用分光光度法(GB/T 6020)测定,但该法不能区分有活性的阻聚剂及其已没有活性的氧化产物,而本法却能直接测得活性TBC的含量,适用于TBC含量范围为0～250 mg/kg的丁二烯试样。

注意:

1 TBC的熔化或浓缩溶液对人体皮肤有强烈的刺激作用,如误入口中则更有毒性,操作中应予以注意。

2 处理丁二烯的操作步骤应在通风橱中进行,且远离明火,操作者也应采取个人劳保措施(如戴手套和护目镜等)。

## 2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6020—1985(1999) 工业用丁二烯中特丁基邻苯二酚(TBC)的测定 分光光度法

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 13290—1991 工业用丙烯和丁二烯液态采样法

## 3 方法提要

将试样与间硝基酚(内标)溶液混合,以萃取TBC并蒸发除去丁二烯,然后用高效液相色谱法分离TBC和间硝基酚,用紫外检测器进行检测并测量色谱峰面积或峰高,以校准曲线法测定TBC含量。

## 4 试剂和材料

在全部分析过程中,均应使用HPLC级或分析纯试剂。

4.1 甲醇。

4.2 乙酸。

4.3 氯仿。

国家质量技术监督局1999-08-10批准 2000-06-01实施

4.4 蒸馏水或去离子水。

4.5 标准物：

4.5.1 [4-(1,1-二甲基乙基)-1,2-苯二酚] (TBC)氯仿溶液(25 g/L)；

4.5.2 间硝基酚(内标)水溶液(25 mg/L)。

## 5 仪器

一般实验室仪器，以及

5.1 微量注射器：容积为10,25,50和100 μL，供制备校准溶液用。

5.2 高效液相色谱用注射器：容积50 μL，供将试样注入样品定量管用。

5.3 高效液相色谱仪[1]：

所用的高效液相色谱仪应符合下列要求，且对浓度为10 mg/L TBC所产生的峰高应至少为噪声水平的二倍。

仪器的典型要求如下：

5.3.1 输液泵：能输送恒定流量的高压平流泵，其流量范围一般为0.1～9.9 mL/min，工作压力一般为0～40 MPa，压力脉动应＜±1%。

5.3.2 进样装置：微量高压旋转型阀，配备约20 μL样品定量管。

注：因本法采用内标法定量，故不必严格确定样品定量管的精确体积。所需的实际进样量也可用注射器(5.2)调节。

5.3.3 色谱柱：材质为不锈钢，长200～250 mm，内径4～5 mm。

5.3.3.1 填料(固定相)：十八烷基键合型硅胶，粒径10 μm。

5.3.3.2 流动相：甲醇：水：乙酸＝67：(31.5～32)：(1～1.5)(*V*/*V*)，流量为1.0～1.5 mL/min。

5.3.4 检测器：紫外(UV)检测器，使用波长为280 nm。

5.3.5 记录装置：0～1 mV或0～5 mV台式记录仪、积分仪或色谱数据处理机。

5.4 温度计：量程－30～50℃，分度值为1℃。

## 6 采样

按GB/T 13290的规定采取样品。

注意：丁二烯是易燃气体。

## 7 测定步骤

7.1 制作校准曲线

7.1.1 配制校准溶液

用移液管在六个50 mL具塞锥形瓶中各加入25.0 mL间硝基酚溶液(4.5.2)，然后用注射器(5.1)按表1所示体积逐个加入相应量的TBC标准溶液(4.5.1)。

7.1.2 校准

用注射器(5.2)将上述配制的校准溶液逐一充满进样阀的样品定量管并注入色谱仪，记录所得到的TBC和间硝基酚的色谱峰面积(或峰高)。

---

采用说明：

1] 输液泵的技术特征及(5.3.5)条是补充的；5.3条中的色谱操作参数有所扩充。

表 1

| TBC 标准溶液(4.5.1)体积,μL | 标准溶液中 TBC 浓度,mg/L |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 10 | 10 |
| 25 | 25 |
| 50 | 50 |
| 100 | 100 |
| 150 | 150 |

7.1.3 绘制校准曲线

以 TBC 浓度(mg/L)为横坐标,以 TBC-间硝基酚的峰面积(或峰高)比值为纵坐标绘制标准曲线。

7.2 试验溶液的制备

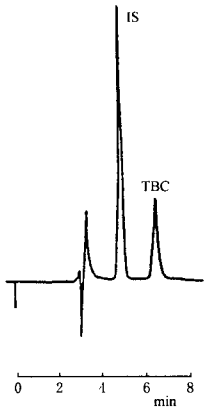
首先将长 1 m、内径 3 mm 的不锈钢盘管和容量为 25 mL 的玻璃刻度量筒冷却至约－20℃并保持此冷却条件。再将不锈钢取样瓶中的试样摇匀,然后将盘管接至试样钢瓶上,并通过盘管放出 25 mL 液态试样注入刻度量筒中。用温度计(5.4)测定液态试样的温度,精确至 1℃,然后将此试样倾入已盛有 25 mL间硝基酚溶液(4.5.2)的 50 mL 具塞锥形烧瓶中。在室温下自然挥发除去丁二烯,当丁二烯完全挥发后,塞上瓶塞,振摇 1 min。

上述操作应在通风橱中进行,远离明火并采取个人劳保措施(如戴手套和护目镜)。为了防止由于静电引起的爆炸危险,应将试样钢瓶接地。

7.3 测定

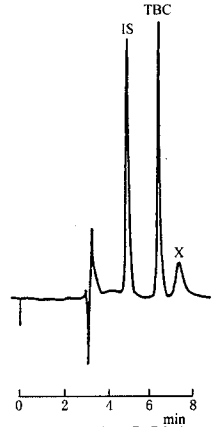
用高效液相色谱注射器(5.2),将试验溶液(7.2)充满进样阀的样品定量管并注入色谱仪。记录所得到的 TBC 和间硝基酚的峰面积(或峰高),并计算 TBC-间硝基酚的峰面积(或峰高)的比值。

典型色谱图示如图 1 和图 2。




(含间硝基酚[IS]25 mg/L;TBC 30 mg/L)

图 1 标准溶液典型色谱图




(有氧化产物醌[X]存在)

图 2 试验溶液典型色谱图

## 8 结果的表示

### 8.1 计算

由测定结果(7.3),从校准曲线(7.1.3)上查得试验溶液(7.2)中的 TBC 含量,单位为 mg/L。

由式(1)计算以 mg/kg 表示的 TBC 含量($x$),按 GB/T 8170 规定进行修约,精确至 0.1 mg/kg。

$$x = c/\rho \quad \cdots\cdots(1)$$

式中:$c$——试验溶液中 TBC 含量,mg/L;

$\rho$——试样在(7.2)条所测温度下的密度,g/mL。

液态丁二烯的密度与温度的关系示于表 2。

表 2

| 温度,℃ | 密度,g/mL | 温度,℃ | 密度,g/mL |
|---|---|---|---|
| −45 | 0.698 5 | −20 | 0.668 1 |
| −40 | 0.690 3 | −15 | 0.662 5 |
| −35 | 0.684 8 | −10 | 0.656 8 |
| −30 | 0.679 3 | −5 | 0.651 0 |
| −25 | 0.673 7 | 0 | 0.645 2 |

## 9 精密度

### 9.1 重复性

在同一试验室,由同一操作者采用同一仪器和设备,对同一试样相继做两次重复测定所得结果之差不大于其平均值的 3.8%(95%置信水平)。

### 9.2 再现性

待确定。

## 10 报告

试验报告应包括以下内容:

a) 有关试样的全部资料(名称、批号、采样日期、采样地点等);

b) 本标准代号;

c) 分析结果;

d) 测定过程中所观察到的任何异常现象的说明;

e) 分析人员姓名、分析日期。