

ICS 71.100.40

CCS G71

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF××××—××××

阻燃化学品 焦磷酸哌嗪

Flame retardant chemical— piperazine pyrophosphate

(征求意见稿)

- ×× - ××发布

×××× - ×× - ××实施

中国石油和化学工业联合会 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。

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：四川省精细化工研究设计院、上海化工研究院有限公司、山东旭锐新材料有限公司、重庆科聚孚新材料有限责任公司、云南天耀化工有限公司、云南云天化股份有限公司、云南福石科技有限公司、北京理工大学。

本文件主要起草人：马祥伟、马航、赵世比、许肖丽、王良民、胡志、吴志峰、刘晨曦、杨家顺、李向梅、杨晓龙。

阻燃化学品 焦磷酸哌嗪

1 范围

本文件规定了阻燃化学品 焦磷酸哌嗪的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本文件适用于化学合成的焦磷酸哌嗪。本产品主要用于工程塑料等的阻燃。

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/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 23769 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法

GB/T 27761-2011 热重分析仪失重和剩余量的试验方法

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 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 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 8572—2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法

GB/T 9086 用于色度和光度测量的标准白板

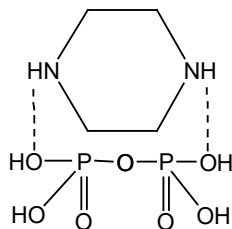
HG/T 6103-2022 阻燃化学品 磷含量测试方法

3 分子式、相对分子质量和分子结构

3.1 分子式： $C_4H_{14}N_2O_7P_2$ 。

3.2 相对分子质量：264.14（按 2018 年国际相对原子质量）。

3.3 分子结构式：



3.4 鉴别图谱：见附录 A。

4 要求

- 4.1 外观：白色粉末。
- 4.2 阻燃化学品 焦磷酸哌嗪应符合表 1 技术要求。

表1 技术要求

项 目		指 标
氮 (N), wt/%	≥	10.0
磷 (P), wt/%	≥	23.0
水分, wt/%	≤	0.2
白度 (R457)	≥	85.0
pH 值 (10g/L)		3.0~4.0
1.0%热失重温度, °C	≥	280

5 试验方法

警示——本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作者须小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。使用易燃品时，禁止使用明火加热。

5.1 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682—2008 规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其它要求时，均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下，用目视法判定。

5.3 氮含量的测定

5.3.1 方法提要

样品用浓硫酸消化，将氮转化为铵盐，从碱性溶液中蒸馏氨。将氨吸收在过量硫酸溶液中，在甲基红—亚甲基蓝混合指示剂存在下，用氢氧化钠标准滴定溶液返滴定。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 硫酸。

5.3.2.2 氢氧化钠溶液：400g/L。

5.3.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.5\text{mol/L}$ 。

5.3.2.4 硫酸溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\text{mol/L}$ 。

5.3.2.5 甲基红—亚甲基蓝混合指示剂。

5.3.2.6 硫酸钾。

5.3.2.7 五水硫酸铜。

5.3.2.8 混合催化剂制备：将1000g硫酸钾和50g五水硫酸铜充分混合，并仔细研磨。

5.3.3 仪器和设备

5.3.3.1 一般实验室仪器

5.3.3.2 消化装置：1000mL 圆底烧瓶和梨形玻璃漏斗。

5.3.3.3 蒸馏仪器：按 GB/T 8572—2010 配备。

5.3.3.4 防暴沸瓷环。

5.3.4 试验步骤

称取试样 0.5~0.6g（精确至 0.0002g）于蒸馏烧瓶中。将蒸馏烧瓶置于通风橱中，小心加入 25mL 硫酸（5.3.2.1）、22g 混合催化剂和几粒防暴沸石，插上梨形玻璃漏斗，在通风橱内加热至冒白烟，至少保持 15min 后停止，待蒸馏烧瓶冷却至室温后小心加入 250mL 水，将蒸馏烧瓶连接在蒸馏装置上。

于接收器中加入 40.0ml 硫酸溶液（5.3.2.4）、4~5 滴混合指示剂（5.3.2.5），并加入 100 mL 水，将接收器连接在蒸馏装置上，蒸馏装置的磨口连接处应密封。

通过蒸馏装置的滴液漏斗加入 100mL 氢氧化钠溶液（5.3.2.2），在溶液将流尽时加入 20~30mL 水冲洗漏斗，剩 3mL~5mL 水时关闭活塞。开通冷却水，同时开启加热装置，沸腾时根据泡沫产生程度调节供热强度，避免泡沫溢出或液滴带出。蒸馏出至少 150ml 馏出液后，用 PH 试纸检查冷凝管出口的液滴，如无碱性结束蒸馏。

用氢氧化钠标准滴定溶液（5.3.2.3）返滴定过量硫酸至混合指示剂呈现灰绿色为终点。

在测定的同时按同样的操作步骤，使用同样的试剂，但不含试样进行空白试验。

5.3.5 试验数据处理

氮含量以氮（N）质量分数 ω_1 计，数值以%表示，按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 0.01401}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中

c ——测定及空白试验时，使用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）；

V_1 ——测定时，使用氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——空白试验时，使用氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

0.01401——氮的毫摩尔质量的数值，单位为克每毫摩尔（g/mmol）。

计算结果表示到小数点后2位。取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于0.2%。

5.4 磷含量的测定

5.4.1 方法提要

在酸性介质中，样品中的磷酸根全部与加入的喹钼柠酮形成磷钼酸喹啉沉淀，经过滤、洗涤、干燥和称量，计算磷的含量。

5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 硝酸溶液：1+1。

5.4.2.2 喹钼柠酮试剂：

溶液 a ——70 g 钼酸钠于 400 mL 烧杯中，加入 100 mL 水溶解；

溶液 b ——60 g 柠檬酸于 1000 mL 烧杯中，加入 100 mL 水溶解后，加 85 mL 硝酸；

溶液 c ——将溶液 a 加入溶液 b 中，混匀；

溶液 d ——混合 35 mL 硝酸和 100 mL 水在 400 mL 烧杯中并加入 5 mL 喹啉；

溶液 e ——将溶液 d 加入溶液 c 中，混匀，静置 24 h 后，过滤，滤液中加入 280 mL 丙酮，用水稀释至 1000 mL。溶液贮存于聚乙烯瓶中，即喹钼柠酮试剂，置于暗处，避光、避热。

5.4.3 仪器和设备

5.4.3.1 玻璃砂坩埚：滤板孔径为 5 μm~15 μm。

5.4.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 180 °C±2 °C。

5.4.4 试验步骤

5.4.4.1 样品溶液的制备

称取 0.3g 样品（精确至 0.0002 g），置于 150 mL 烧杯中，加入 15 mL 硝酸溶液，于电炉上加热煮沸并保持 1 min，取下烧杯，待冷却后转移至 250 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，浑浊时直接过滤。

5.4.4.2 空白溶液的制备

除不加样品外，其它加入的试剂量与样品溶液的制备相同，并与样品同时进行同样的处理。

5.4.4.3 测定

用移液管移取 25 mL 样品溶液和空白试验溶液，分别置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸溶液，加水至总体积约 100 mL。在电炉上加热至沸，取下，加入 35 mL 喹钼柠酮试剂，盖上表面皿，在电热板上煮沸 1 min 或置于近沸水浴中保温至沉淀分层。取出烧杯，冷却至室温，冷却过程中搅拌 3~4 次。

用预先在 180 °C±2 °C 下干燥至恒重的玻璃砂坩埚抽滤，先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤沉淀 1~2 次（每次用水约 20 mL），将沉淀全部转移至玻璃砂坩埚中，再用水继续洗涤，所用水共 125 mL~150 mL。把玻璃砂坩埚与沉淀置于 180 °C±2 °C 的电热恒温干燥箱内，待温度达到 180 °C 后干燥 45 min，移入干燥器中冷却至室温，称量。

5.4.5 试验数据处理

磷含量以磷（P）的质量分数 ω_2 计，数值以 % 表示，按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.01400}{m_0 \times \frac{25}{250}} \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

式中：

m_1 ——样品溶液生成磷钼酸喹啉沉淀的的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——空白试验溶液生成磷钼酸喹啉沉淀的的质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——样品的质量的数值，单位为克（g）；

0.01400——磷钼酸喹啉换算成磷的系数。

计算结果表示到小数点后 2 位。取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 0.15 %。

5.5 水分含量的测定

5.5.1 方法提要

于 105 °C±2 °C 下将样品烘干至恒重，测定样品减少的质量。

5.5.2 仪器和设备

5.5.2.1 称量瓶：φ50 mm×30 mm。

5.5.2.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 105 °C±2 °C。

5.5.2.3 电子天平

5.5.3 试验步骤

称取 5g 样品（精确至 0.0002g），按 GB/T 6284 的规定进行。

5.5.4 试验数据处理

水分含量以质量分数 ω_3 计，数值以%表示，按式（3）计算：

$$\omega_3 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——干燥前样品和称量瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——干燥后样品和称量瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——样品的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后 2 位，取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 0.05%。

5.6 白度的测定

5.6.1 仪器

5.6.1.1 全自动白度测试仪。

5.6.1.2 标准白板：符合 GB/T 9086 的规定。

5.6.1.3 压样器

5.6.2 分析步骤

取 3~5g 试样放入压样器，压制成表面平整、无纹理、无疵点、无污点的试样板。

按仪器的使用说明预热稳定仪器，调零，用标准白板调校仪器后。将试样板置于仪器上，测定试样的蓝光白度。

同一试样测定后若发现有压痕，测定数据无效应重测。

测定结果表示到小数点 2 位。取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 2.0。

5.7 pH值的测定

5.7.1 仪器和设备

酸度计：精度0.02 pH单位，配有复合电极或玻璃测量电极和饱和甘汞参比电极。

5.7.2 分析步骤

称取 1 g 试样（精确至0.01g），置于250ml烧杯中，加入100ml不含二氧化碳的水，在室温下按GB/T 23769进行测定。

测定结果表示到小数点后2位。取平行测试结果的算术平均值为测定结果，两次平行测试结果的绝对差值不大于0.2 pH单位。

5.8 1.0%热失重温度的测定

5.8.1 仪器、设备和材料

5.8.1.1 热失重分析仪（TGA）。

5.8.1.2 氧化铝坩埚。

5.8.1.3 高纯氮气：纯度为 99.999%。

5.8.1.4 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.8.2 分析步骤

5.8.2.1 试样制备

取 1g 样品放入 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱内，干燥 30min，取出放入干燥器中冷却至室温，待用。

5.8.2.2 测试条件

初始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，样品室氮气保护气流量 $20\text{ ml}/\text{min}$ 。

5.8.2.3 测试步骤

仪器开机稳定后，将 3~5mg 试样放入预先高温灼烧至恒重的坩埚中，按 GB/T 27761-2011 的规定进行测定，经数据处理后读取 1.0%热失重温度。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，结果保留整数，两次平行测定的绝对差应不大于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6 检验规则

6.1 检验类别及检验项目

本文件要求中规定的所有指标项目均为出厂检验项目，应逐批检验。

6.2 组批

用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的阻燃化学品 焦磷酸哌嗪为一批，每批产品不超过10 t。

6.3 抽样方案

按GB/T 6678的规定确定采集样品单元数。采集样品时，将采样器自包装袋的上方插入至料层深度的四分之三处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分至不少于500 g。将样品分装入两个清洁、干燥的容器中，密封并粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、批号、采集样品日期和采集者姓名。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间由生产企业根据需要确定。

6.4 结果判定

6.4.1 检验结果如有指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复检，复检结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

6.4.2 采用GB/T 8170规定的修约值比较法判断检验结果是否符合本文件。

7 标志、标签

7.1 阻燃化学品 焦磷酸哌嗪包装袋上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本文件编号及GB/T 191中规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的阻燃化学品 焦磷酸哌嗪都应附有质量证书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本文件编号。

8 包装、运输、贮存

8.1 包装 阻燃化学品 焦磷酸哌嗪采用双层包装，内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋，外包装采用纸塑复合袋或塑料编织袋。包装内袋用尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，或用与其相当的其他方式封口；外袋采用缝包机缝合，缝合牢固，无漏缝或跳绳现象。如需特殊包装，供需双方另行协商。每袋净含量25 kg，也可根据用户要求的规定进行包装。

8.2 运输 阻燃化学品 焦磷酸哌嗪在运输过程中应防潮、防雨。

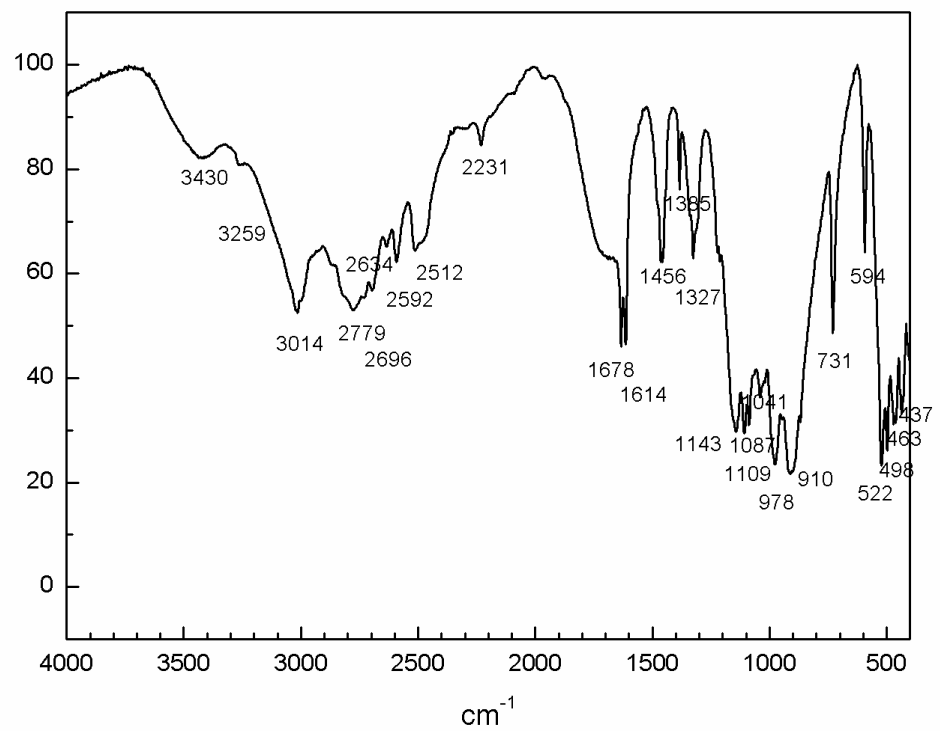
8.3 贮存 阻燃化学品 焦磷酸哌嗪应贮存于通风、干燥的库房内，防潮。贮存期为一年，超过贮存期，经检验合格后方可使用。

附录 A

(资料性附录)

焦磷酸哌嗪的鉴别图谱

红外光谱法——试样在 $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱图应与焦磷酸哌嗪标样红外光谱图无明显差异。焦磷酸哌嗪标样红外光谱图见图A.1。



图A.1 焦磷酸哌嗪标样红外光谱图

阻燃化学品 焦磷酸哌嗪

编制说明

《阻燃化学品 焦磷酸哌嗪》团体标准起草小组

二〇二二年二月

制定《阻燃剂化学品 焦磷酸哌嗪》团体标准 编制说明

一、工作简况

1、任务来源

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2020 年第三批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发【2020】27 号）要求，由北京理工大学组织，四川省精细化工研究院设计院牵头起草制定“阻燃化学品 焦磷酸哌嗪”团体标准，上海化工研究院有限公司、山东旭锐新材料有限公司、重庆科聚孚新材料有限责任公司、云南天耀化工有限公司、云南云天化股份有限公司、云南福石科技有限公司等单位共同承担该项工作，标准制定期限为 2021~2022 年。由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

2、目的和意义

阻燃化学品 焦磷酸哌嗪是一种新型磷-氮系高效阻燃剂，在水及某些极性溶剂（乙醇、二甲基甲酰胺等）中溶解度较低，耐热稳定和耐水析出性能优异，极具市场潜力，主要用于聚丙烯炔、聚乙烯炔、弹性体 TPE 等材料中。

目前，现行国家标准、行业标准中尚无焦磷酸哌嗪的相关标准，也没有相关的企业标准。目前国内焦磷酸哌嗪产品的质量完全由生产企业自行制定控制，产品质量参差不齐，质量稳定性、一致性差，缺少统一的技术要求和检测方法，这严重影响了生产企业的市场竞争

力，更不利于整个产品市场的规范以及产品质量的提升。为此，中国石油和化学工业联合会下达了该标准的制定任务。本标准的制定，有利于焦磷酸哌嗪生产厂家、用户及质检机构之间统一产品检验标准，保证产品质量，促进国际市场的开拓。

3、主要参加单位和主要起草人

本标准由四川省精细化工研究设计院、上海化工研究院有限公司、山东旭锐新材料有限公司、重庆科聚孚新材料有限责任公司、云南天耀化工有限公司、云南云天化股份有限公司、云南福石科技有限公司、北京理工大学共同起草。

本标准主要起草人：马祥伟、马航、赵世比、许肖丽、王良民、胡志、吴志峰、刘晨曦、杨家顺、李向梅、杨晓龙。

4、标准制定工作简介

2021年2月接受本标准的制定任务后，编制单位成立了《阻燃化学品 焦磷酸哌嗪》编制工作小组，研究制定了编制工作方案，并报案，明确了工作进度和各中国石化联合会标准化工作委和全国化标委阻燃化学品工作组备承担单位的工作内容。

工作小组随即开展了前期工作，调研查阅了大量国内外相关文献资料。未查阅到国外产品生产技术、质量指标等信息。对国内产品主要生产企业、用户进行了调研，收集了国内部分主要企业该产品的企业标准、产品质量月报等资料，同时收集了产品样品。对国内资料进行了分析、归纳、总结、提炼，之后进行了各种条件试验，完成了大量的试验考查工作，取得了大量的试验结果。在此基础上提出标准的

征求意见稿、编制说明。

二、编制原则及依据

1、标准的编制原则

制定标准时尽可能地做到简化、统一、协调、优化；既要考虑其先进性，也要考虑到实用性、可行性；既要符合国内外发展的需要，也要结合国内目前的实际状况；符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则。

2、标准制定的依据

结合国内外生产企业的质量技术要求和生产水平及质量状况，经调研和协商以及试验验证后，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》及 GB/T20001.10-2014《标准编写规则 第10部分：产品标准》的规定和要求起草标准。

三、标准制定的主要内容

1、标准检验项目的确定

在制定阻燃化学品 焦磷酸哌嗪检验项目的过程中，牵头起草单位四川省精细化工研究设计院在收集国内外知名企业的阻燃化学品焦磷酸哌嗪产品过程中，未发现国外有可供参考的质量标准或产品技术指标，且未收集到国外企业的焦磷酸哌嗪产品，现将国内企业的质量标准或产品技术指标，归纳整理，相关企业技术要求见表 1。

表 1 国内焦磷酸哌嗪产品质量指标对照表

单位	产品	外观	磷(以P2O5计)%, ≥	磷含量%, ≥	氮含量%, ≥	水分%, ≤	pH (10g/L)	白度 (R457), ≥	溶解度, g/100mL	热失重温度, °C	粒径, μm	700°C 灰分%, ≥	堆积密度
四川省精细化工研究院设计院	焦磷酸哌嗪	白色粉末		23.4	10.4	0.2		90.0		0.5%≥ 280.0	协商		
上海化工研究院有限公司	焦磷酸哌嗪	白色粉末		22.0	9.0	0.2		80.0			D50≤ 20.0		
云南云天化股份有限公司	焦磷酸哌嗪 PMPP	白色粉末	52.67		10		3-5 (100g/L)	90	≤2				
重庆科聚孚工程塑料有限公司	焦磷酸哌嗪	白色粉末		23	10	0.2		95			D90~10	35	~0.5
中山康诺德新材料有限公司	焦磷酸哌嗪	白色粉末		22~25	9~12	0.5	3~4		≤2.0	1%≥270	8~10		0.4~0.6
云南福石科技有限公司	焦磷酸哌嗪	白色粉末		23.0	10.2	0.5	3.0~5.0	90					

从表 1 可以看出国内企业对阻燃化学品 焦磷酸哌嗪的技术要求很多，包括外观、磷含量（以 P_2O_5 计）、磷含量、氮含量、水分、pH、白度、溶解度、热失重温度、粒径等项目。经综合分析研究，结合用户需求，确定团体标准的检验项目为：外观、氮含量、磷含量、水分、白度、pH、热失重温度。

2、标准技术指标的确定

在确定标准的检验项目后，结合表 1：

(1) 外观

白色粉末。

(2) 磷含量

国内企业基本一致，以磷（P）计，确定为 $\geq 23.0\%$ 。

(3) 氮含量

国内企业基本一致，以氮（N）计，确定为 $\geq 10.0\%$ 。

(4) 水分

国内企业基本一致，确定为 $\leq 0.2\%$ 。

(5) 白度

综合国内各企业对产品白度的要求，确定白度为 ≥ 85.0 。

(6) pH

综合国内各企业对产品 pH 值的要求及测定条件，取得 pH 值为 3.0~4.0（10g/L）。

(7) 热失重温度

根据用户的实际需求及国内企业的生产状况，确定 1.0%热失重温度为 $\geq 280^\circ\text{C}$ 。

3、试验方法的确定

3.1 磷含量的确定

目前测定磷含量的方法有重量法（磷钼酸喹啉重量法、钼酸铵重量法、磷酸铵镁重量法）；容量法（磷钼酸喹啉容量法、钼酸铵容量法）、分光光度法（钼锑抗、磷钼兰、磷钒钼黄分光光度法）。磷钼酸喹啉重量法适用于常量组分的测定，拟定磷钼酸喹啉重量法测定其磷含量。

3.1.1 精密度试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品，采用拟定的测定方法检验其磷含量，分别平行测定 8 次，结果见表 2。

表 2 磷含量精密度试验

样品编号	ω (磷含量) %				平均值 %	标准偏差 %	相对标准偏差 %	允许差 %
样品 1	23.51	23.52	23.37	23.46	23.47	0.050	0.21	0.14
	23.51	23.45	23.50	23.45				
样品 2	23.45	23.47	23.47	23.47	23.45	0.021	0.09	0.06
	23.42	23.42	23.44	23.45				
样品 3	23.67	23.61	23.53	23.69	23.61	0.050	0.21	0.14
	23.61	23.62	23.58	23.60				

从表 2 可以看出，多次平行测定的相对标准偏差不大于 0.21%，标准偏差为 0.021%~0.050%，通过计算得到的允许差为 0.06%~0.14%。故拟定磷含量的平行测定结果的绝对差值为：不大于 0.15%。

3.1.2 样品检验

取焦磷酸哌嗪样品 1#为对照样品，分别由七家实验室检验，实验室 1-四川省精细化工研究设计院，实验室 2-上海化工研究院有限公司，实验室 3-山东旭锐新材料有限公司，实验室 4-重庆科聚孚新材料

有限责任公司, 实验室 5-云南天耀化工有限公司, 实验室 6-云南云天化股份有限公司, 实验室 7-云南福石科技有限公司, 结果见表 3.

表 3 不同实验室对样品中磷含量的检验结果

检验单位	ω (磷含量) /%
实验室 1	23.47
实验室 2	23.53
实验室 3	23.42
实验室 4	23.55
实验室 5	23.44
实验室 6	23.45
实验室 7	23.49

从表 3 可以看出, 不同实验室对样品中磷含量的检测结果基本一致, 故标准中拟定焦磷酸哌嗪样品中磷含量检验方法是可行的。同时, 不同单位对样品中磷含量的检测结果的极差值为 0.13%, 故拟定焦磷酸哌嗪样品中磷含量的平行测定结果的绝对差值为不大于 0.15%是可行的。

3.2 氮含量的测定

目前氮含量的分析方法有凯式定氮法、酸碱化学滴定法、离子色谱法等。凯式定氮法是测定化合物或混合物中总氮量的一种经典成熟方法, 结合焦磷酸哌嗪产品的性质, 拟定凯式定氮法测定焦磷酸哌嗪中氮含量。

3.2.1 精密度试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品, 采用拟定的测定方法检验其氮含量, 分别平行测定 8 次, 结果见表 4.

表 4 氮含量精密度试验

样品编号	ω (氮含量) %				平均值 %	标准偏差 %	相对标准偏差 %	允许差 %
	10.37	10.30	10.49	10.43				
样品 1	10.37	10.30	10.49	10.43	10.37	0.068	0.65	0.19

	10.29	10.32	10.38	10.36				
样品 2	10.60	10.44	10.59	10.62	10.57	0.061	0.57	0.17
	10.61	10.60	10.58	10.52				
样品 3	10.65	10.61	10.67	10.51	10.60	0.052	0.50	0.15
	10.55	10.62	10.58	10.62				

从表 4 可以看出，多次平行测定的相对标准偏差不大于 0.65%，标准偏差为 0.052%~0.068%，通过计算得到的允许差为 0.15%~0.19%。故拟定氮含量的平行测定结果的绝对差值为：不大于 0.2%。

3.2.2 样品检验

取焦磷酸哌嗪样品 1#为对照样品，分别由七家实验室检验，结果见表 5。

表 5 不同实验室对样品中氮含量的检验结果

检验单位	ω (氮含量) /%
实验室 1	10.36
实验室 2	10.33
实验室 3	10.50
实验室 4	10.49
实验室 5	10.32
实验室 6	10.48
实验室 7	10.49

从表 5 可以看出，不同实验室对样品中氮含量的检测结果基本一致，故标准中拟定焦磷酸哌嗪样品中氮含量检验方法是可行的。同时，不同单位对样品中氮含量的检测结果的极差值为 0.18%，故拟定焦磷酸哌嗪样品中氮含量的平行测定结果的绝对差值为不大于 0.2%是可行的。

3.3 水分的测定

目前水分的分析方法有干燥法、共沸法、卡尔费休法、气相色谱法等。结合焦磷酸哌嗪产品的性质，拟定干燥法为焦磷酸哌嗪中水分的检验方法。

3.3.1 精密度试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品，采用拟定的测定方法检验其水分，分别平行测定 8 次，结果见表 6。

表 6 水分精密度试验

样品编号	ω (水分) %				平均值 %	标准偏差 %	相对标准偏差 %	允许差 %
样品 1	0.08	0.05	0.08	0.05	0.06	0.014	23.3	0.040
	0.06	0.07	0.05	0.05				
样品 2	0.08	0.18	0.13	0.13	0.12	0.028	23.3	0.079
	0.11	0.12	0.11	0.13				
样品 3	0.11	0.10	0.11	0.09	0.10	0.019	19.0	0.054
	0.06	0.10	0.12	0.08				

从表 6 可以看出，多次平行测定的相对标准偏差不大于 23.3%，标准偏差为 0.014%~0.028%，通过计算得到的允许差为 0.040%~0.079%。故拟定水分的平行测定结果的绝对差值为：不大于 0.1%。

3.3.2 精密度补充试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品，采用拟定的测定方法检验其水分，分别平行测定 8 次，结果见表 7。

表 7 水分精密度补充试验

样品编号	ω (水分) %				平均值 %	标准偏差 %	相对标准偏差 %	允许差 %
样品 1	0.12	0.14	0.13	0.15	0.13	0.017	13.1	0.047
	0.10	0.11	0.13	0.14				
样品 2	0.09	0.11	0.13	0.11	0.11	0.016	14.5	0.045
	0.12	0.09	0.09	0.12				
样品 3	0.16	0.15	0.16	0.13	0.14	0.017	12.1	0.049
	0.14	0.13	0.11	0.15				

从表 7 可以看出，多次平行测定的相对标准偏差不大于 14.5%，标准偏差为 0.017%~0.017%，通过计算得到的允许差为 0.045%~0.049%。故拟定水分的平行测定结果的绝对差值为：不大于

0.05%。

3.3.3 样品检验

取焦磷酸哌嗪样品 1#为对照样品，分别由七家实验室检验，结果见表 8。

表 8 不同实验室对样品中水分的检验结果

检验单位	ω (水分) /%
实验室 1	0.06
实验室 2	0.04
实验室 3	0.05
实验室 4	0.06
实验室 5	0.04
实验室 6	0.07
实验室 7	0.02

从表 8 可以看出，不同实验室对样品中水分的检测结果基本一致，故标准中拟定焦磷酸哌嗪样品中水分检验方法是可行的。同时，不同单位对样品中水分的检测结果的极差值为 0.05%，故拟定焦磷酸哌嗪样品中水分的平行测定结果的绝对差值为不大于 0.05%是可行的。水分受样品保存条件的影响较大，标准中水分的分析方法经典成熟。

3.4 白度的测定

根据焦磷酸哌嗪产品的性质，拟定用白度测定仪测定其白度值。

3.4.1 精密度试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品，采用拟定的测定方法检测白度值，分别平行测定 8 次，结果见表 9。

表 9 白度精密度试验

样品编号	白度				平均值	标准偏差	相对标准偏差 %	允许差
样品 1	88.61	89.18	88.77	88.08	88.97	0.47	0.53	1.33
	89.45	88.92	89.34	89.38				

样品 2	88.67	88.27	87.94	88.12	88.22	0.24	0.27	0.68
	87.98	88.25	88.10	88.42				
样品 3	91.32	93.17	92.47	92.07	92.21	0.59	0.64	1.66
	92.46	92.50	92.12	91.54				

从表 9 可以看出，多次平行测定的相对标准偏差不大于 0.64%，标准偏差为 0.24~0.59，通过计算得到的允许差为 0.68~1.66。故拟定白度的平行测定结果的绝对差值为：不大于 2.0。

3.4.2 样品检验

取焦磷酸哌嗪样品 1#为对照样品，分别由七家实验室检验，结果见表 10.

表 10 不同实验室对样品白度的检验结果

检验单位	白度
实验室 1	88.97
实验室 2	90.57
实验室 3	89.83
实验室 4	90.71
实验室 5	90.25
实验室 6	89.05
实验室 7	89.79

从表 10 可以看出，不同实验室对样品白度的检测结果基本一致，故标准中拟定焦磷酸哌嗪样品白度检验方法是可行的。同时，不同单位对样品白度的检测结果的极差值为 1.74，故拟定焦磷酸哌嗪样品白度的平行测定结果的绝对差值为不大于 2.0 是可行的。

3.5 pH 值的测定

根据焦磷酸哌嗪产品的性质，拟采用酸度计测定其 pH 值。

3.5.1 精密度试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品，采用拟定的测定方法检验其 pH 值，分别平行测定 8 次，结果见表 11.

表 11 pH 值精密度试验

样品编号	pH	平均值	标准偏差	相对标准偏差 %	允许差
样品 1	3.57 3.56 3.56 3.58	3.57	0.009	0.25	0.025
	3.57 3.56 3.56 3.58				
样品 2	3.53 3.56 3.52 3.54	3.54	0.017	0.48	0.048
	3.57 3.53 3.54 3.55				
样品 3	3.58 3.57 3.60 3.59	3.59	0.011	0.31	0.031
	3.60 3.58 3.60 3.59				

从表 11 可以看出,多次平行测定的相对标准偏差不大于 0.48%,标准偏差为 0.009~0.017,通过计算得到的允许差为 0.025~0.048。故拟定 pH 值的平行测定结果的绝对差值为:不大于 0.2pH。

3.5.2 样品检验

取焦磷酸哌嗪样品 1#为对照样品,分别由七家实验室检验,结果见表 12。

表 12 不同实验室对样品 pH 值的检验结果

检验单位	pH
实验室 1	3.57
实验室 2	3.51
实验室 3	3.54
实验室 4	3.60
实验室 5	3.42
实验室 6	3.60
实验室 7	3.55

从表 12 可以看出,不同实验室对样品 pH 值的检测结果基本一致,故标准中拟定焦磷酸哌嗪样品 pH 值检验方法是可行的。同时,不同单位对样品 pH 值的检测结果的极差值为 0.18,故拟定焦磷酸哌嗪样品 pH 值的平行测定结果的绝对差值为不大于 0.2pH 是可行的。

3.6 热失重温度的测定

根据焦磷酸哌嗪产品的性质,拟定用热失重分析仪测定其 1.0%热失重温度。

3.6.1 精密度试验

取 3 个焦磷酸哌嗪样品，采用拟定的测定方法测定 1.0%热失重温度，分别平行测定 8 次，结果见表 13。

表 13 1.0%热失重温度精密度试验

样品编号	1.0%热失重温度/°C				平均值/°C	标准偏差	相对标准偏差 %	允许差
样品 1	283.6	283.4	284.3	284.2	283.8	0.50	0.18	1.42
	283.9	284.3	283.5	282.9				
样品 2	283.7	284.0	283.3	283.9	283.6	0.72	0.25	2.04
	281.9	283.6	284.2	283.8				
样品 3	283.8	284.6	283.2	285.5	284.8	0.88	0.31	2.49
	285.9	285.2	284.8	285.0				

从表 13 可以看出，多次平行测定的相对标准偏差不大于 0.31%，标准偏差为 0.50~0.88，通过计算得到的允许差为 1.42~2.49。故拟定热失重温度的平行测定结果的绝对差值为：不大于 10°C。

3.6.2 样品检验

取焦磷酸哌嗪样品 1#为对照样品，分别由七家实验室检验，结果见表 14。

表 14 不同实验室对样品 1.0%热失重温度的检验结果

检验单位	1.0%热失重温度/°C
实验室 1	284
实验室 2	283
实验室 3	287
实验室 4	284
实验室 5	285
实验室 6	284
实验室 7	286

从表 14 可以看出，不同实验室对样品 1.0%热失重温度的检测结果基本一致，故标准中拟定焦磷酸哌嗪样品检验方法是可行的。同时，不同单位对样品 1.0%热失重温度的检测结果的极差值为 4°C，故拟定焦磷酸哌嗪样品 1.0%热失重温度的平行测定结果的绝对差值为不大

于 10℃是可行的。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

经查阅文献资料，未检索到国外阻燃化学品 焦磷酸哌嗪的相关国际标准。制定后的团体标准《阻燃化学品 焦磷酸哌嗪》的项目和指标均参照国际国内先进水平，各项目试验方法成熟可靠，其部分项目的试验方法均不同程度的参照了国家标准、行业标准和文献资料。本标准为行业内唯一先进标准，实施后，处于国内先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

制定后的团体标准《阻燃化学品 焦磷酸哌嗪》与有关的现行法律、法规和强制性国家标准是协调一致的，不存在矛盾。

六、重大分歧意见的处理和依据

本次制定的团体标准《阻燃化学品 焦磷酸哌嗪》未出现重大分歧意见，对于标准内容的制定部分，起草单位和其他相关单位均通过函电、会议等方式达成一致意见。

七、团体标准作为强制性行业标准或推荐性团体标准的建议

本标准建议为推荐性团体标准。

八、贯彻团体标准的要求和措施建议

自公布实施之日起，建议焦磷酸哌嗪的生产和使用单位、质检机构等按团体标准的规定执行，本标准的使用者应同时遵守本标准的规范性引用文件。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、主要参考文献

- 1 GB/T 191-2008 包装储运图示标志
- 2 GB/T 601-2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- 3 GB/T 603-2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- 4 GB/T 4471-1984 化工产品试验方法精密度室间试验重复性与再现性的确定
- 5 GB 6379-1986 测试方法精密度
- 6 GB/T 6678-2003 化工产品采样总则
- 7 GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法
- 8 GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- 9 GB/T 23769-2009 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法
- 10 GB/T 2441.1-2008 尿素的测定方法 第一部分：总氮含量
- 11 吴汉英.磷含量测定方法的研究[J].江西畜牧兽医杂质, 1994, (2): 43~45。
- 12 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》
- 13 GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》
- 14 GB/T 20001.10-2014 《标准编写规则 第 10 部分：产品标准》
- 15 欧育湘等. 《阻燃剂 性能、制造及应用》上下册。

- 16 欧育湘. 《实用阻燃技术》，化工工业出版社，2002年1月1日出版。
- 17 张秀芹. 一种高收率焦磷酸哌嗪制备新方法[J]. 广东化工，2017(15)
- 18 陈建江. 聚磷酸哌嗪的合成及其在阻燃聚丙烯中的实验应用研究[J]. 盐科学与化工，2019(06)
- 19 陈涛，肖雄，汪继奎，齐家鹏，许肖丽. 新型阻燃剂 PAPP 的合成及其在热塑性弹性体中的应用[J]. 塑料科技，2018(08)
- 20 唐海珊. 哌嗪类磷酸盐的合成及其在阻燃聚丙烯中的应用研究[D]. 东华大学，2015
- 21 叶文，许肖丽，肖雄，许保云，翟金国. 焦磷酸哌嗪制备方法研究进展[J]. 上海塑料，2021(01)
- 22 金凤，叶丹阳，田志雄，孟喜，殷建军，谌能办. 哌嗪磷酸盐类阻燃剂合成及应用研究进展[J]. 工程塑料应用，2020(09)