

# T/CWDPA

团 体 标 准

T/CWDPA XXXX—XXXX

## 二氧化碳基多元醇中二氧化碳固定率检测 与核算指南

Guidelines for the detection and calculation of CO<sub>2</sub> fixation rate in CO<sub>2</sub>-based  
polyols

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国西部开发促进会 发布



# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 技术要求 .....	1
4.1 样品要求 .....	1
4.2 检验环境要求 .....	1
4.3 仪器设备要求 .....	2
5 检测方法 .....	2
5.1 通则 .....	2
5.2 核磁共振法 .....	2
6 核算方法 .....	3
6.1 核算依据 .....	3
6.2 摩尔分数计算 .....	3
6.3 二氧化碳固定率计算 .....	3
6.4 数据处理 .....	3
6.5 不确定度评定 .....	4

## 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。

本文件由中国西部开发促进会提出。

本文件由中国西部开发促进会归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

# 二氧化碳基多元醇中二氧化碳固定率检测与核算指南

## 1 范围

本文件规定了二氧化碳基多元醇中二氧化碳固定率检测与核算的技术要求、检测方法和核算方法。本文件适用于二氧化碳基多元醇中二氧化碳固定率检测与核算。

## 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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定  
JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**二氧化碳基多元醇** carbon dioxide-based polyol

以二氧化碳（CO<sub>2</sub>）作为主要原料之一，通过化学反应将其分子结构中的碳原子和氧原子引入到多元醇分子链中而合成的一类聚合物，其主链含有碳酸酯基团（-O-CO-O-）。

### 3.2

**二氧化碳固定率** carbon dioxide fixation rate

二氧化碳固定率是衡量在合成二氧化碳基多元醇（或其他CO<sub>2</sub>衍生化学品）过程中，所消耗的CO<sub>2</sub>质量占最终产品总质量的百分比。

### 3.3

**氘代溶剂** deuterated solvent

氢原子被氘取代的溶剂，用于核磁共振波谱分析中溶解样品并提供锁场信号，本文件中主要指氘代氯仿（CDCl<sub>3</sub>）。

### 3.4

**内标物** internal standard substance

在分析测试中加入到样品中的已知纯度的标准物质，用于校准检测系统误差，本文件中采用四甲基硅烷（TMS）。

## 4 技术要求

### 4.1 样品要求

应符合：

- 样品应均匀、无明显杂质，纯度不低于 95%；
- 样品采集后应密封保存，防止吸潮、氧化或污染；
- 样品预处理满足：干燥至恒重，粉碎粒度应通过 0.425 mm 标准筛。

### 4.2 检验环境要求

应符合：

- a) 温度：23℃±2℃；
- b) 湿度：50%±5%；
- c) 实验室应无强磁场、强振动及腐蚀性气体干扰。

#### 4.3 仪器设备要求

应符合：

- a) 核磁共振波谱仪：共振频率不低于 400 MHz，具备氢谱（<sup>1</sup>H-NMR）和碳谱（<sup>13</sup>C-NMR）测试功能，分辨率满足定量分析要求；
- b) 分析天平：分度值不大于 0.1 mg；
- c) 核磁管：标准 5 mm 硼硅玻璃核磁管，管壁洁净、无划痕、无裂纹；
- d) 干燥箱：控温精度±1℃，温度范围 50℃~200℃；
- e) 粉碎设备：满足样品粒度处理要求，无交叉污染。

### 5 检测方法

#### 5.1 通则

应符合：

- a) 检测前应对仪器设备进行校准，校准结果符合相关计量要求；
- b) 所有试剂应符合分析纯及以上级别，氘代溶剂保证纯度不低于 99.8%，内标物纯度不低于 99.5%；
- c) 平行试验应至少进行 2 次，试验结果符合本文件规定的允许偏差要求。

#### 5.2 核磁共振法

##### 5.2.1 方法原理

基于原子核在外部磁场中对射频辐射的吸收现象，当某些原子核置于强磁场中并受到特定频率的射频辐射时，它们的能级会发生跃迁，从而产生共振信号。这些信号可以用于分析分子的结构、成分及其相对位置等信息。

##### 5.2.2 试剂与材料

应符合：

- a) 氘代氯仿：含 0.03% TMS 内标，纯度≥99.8%；
- b) 核磁氢谱样品浓度：20 mg (样品)/0.6 mL (氘代氯仿)；
- c) 核磁碳谱样品浓度：100 mg (样品)/0.6 mL (氘代氯仿)。

##### 5.2.3 仪器设备

参数应符合：

- a) 共振频率：<sup>1</sup>H 核共振频率 400 MHz；
- b) 脉冲序列：zg (标准单脉冲实验)；
- c) 谱宽 (SWH)：0 ppm ~ 12 ppm；
- d) 弛豫延迟 (D1)：10 s ~ 15 s (通过 T1 弛豫时间测量确定，至少为最长质子 T1 的 5 倍)；
- e) 扫描次数 (NS)：16 次~64 次 (根据样品浓度和信噪比调整，确保信噪比≥100:1)；
- f) 脉冲角度 (P1)：定量分析采用 90° 脉冲；快速分析可采用 30° 脉冲；
- g) 数据点 (TD)：≥64 k；
- h) 采样时间 (AQ)：2 s ~ 4 s；
- i) 测试温度：室温 (298 K±2 K)。

##### 5.2.4 操作步骤

应符合：

- a) 样品制备：称取 20 mg (精确至 0.1 mg) 样品置于干燥的 5 mm 核磁管中，加入 0.6 mL 氘代氯仿，振荡至样品完全溶解，静置 10 min 脱气；

- b) 仪器校准：开启核磁共振波谱仪，预热 30 min 以上，用标准样品校准仪器分辨率、化学位移准确性，确保仪器处于正常工作状态；
- c) 谱图采集：将制备好的核磁管放入仪器探头中，按照设定的参数进行<sup>1</sup>H-NMR 谱图采集，采集过程中避免仪器扰动；
- d) 谱图处理：采用仪器配套软件进行谱图处理，包括相位校正、基线校正、化学位移标定（以 TMS 峰为 0 ppm 标定），识别特征峰并积分计算峰面积。

## 6 核算方法

### 6.1 核算依据

根据<sup>1</sup>H-NMR 谱图中特征峰的积分面积，通过摩尔分数换算得到二氧化碳固定率，核心依据特征峰对应氢原子的归属：

- a)  $\delta = 4.9 \text{ ppm} \sim 5.0 \text{ ppm}$ ：碳酸酯基团上次甲基（ $-O-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ）的氢原子共振吸收峰；
- b)  $\delta = 3.9 \text{ ppm} \sim 4.3 \text{ ppm}$ ：碳酸酯基团上亚甲基（ $-O-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ）的氢原子吸收峰；
- c)  $\delta = 4.5 \text{ ppm}$ ：五元环碳酸酯的亚甲基（ $-O-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ）氢原子吸收峰；
- d)  $\delta = 3.2 \text{ ppm} \sim 3.8 \text{ ppm}$ ：环氧丙烷均聚链段（聚醚链段）上次甲基和亚甲基的氢原子吸收峰。

### 6.2 摩尔分数计算

#### 6.2.1 50%基准摩尔分数〔 $f(CO_2)_{50\%}$ 〕

适用于纯交替型二氧化碳基多元醇（PPC）与环氧丙烷均聚物（PPO）的混合体系，最大值为 50%，按公式（1）计算：

$$f(CO_2)_{50\%} = \frac{A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2A_{4,5}}{2(A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2A_{4,5}) + A_{3,2-3,8}} \leq 50\% \quad (1)$$

式中：

$A_{4,9-5,0}$  ——  $\delta = 4.9 \text{ ppm} \sim 5.0 \text{ ppm}$ 处特征峰的积分面积；

$A_{3,9-4,3}$  ——  $\delta = 3.9 \text{ ppm} \sim 4.3 \text{ ppm}$ 处特征峰的积分面积；

$A_{4,5}$  ——  $\delta = 4.5 \text{ ppm}$ 处特征峰的积分面积；

$A_{3,2-3,8}$  ——  $\delta = 3.2 \text{ ppm} \sim 3.8 \text{ ppm}$ 处特征峰的积分面积。

#### 6.2.2 100%基准摩尔分数〔 $f(CO_2)_{100\%}$ 〕

适用于以二氧化碳与环氧烷烃交替共聚为主的体系，通过产物中 $CO_2$ 与环氧丙烷（PO）的摩尔比表示，最大值为 100%，按公式（2）计算：

$$f(CO_2)_{100\%} = \frac{A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2A_{4,5}}{(A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2A_{4,5}) + A_{3,2-3,8}} \leq 100\% \quad (2)$$

### 6.3 二氧化碳固定率计算

根据摩尔分数与质量分数的换算关系，二氧化碳固定率（w）按公式（3）计算：

$$w = \frac{M_{CO_2} \times f(CO_2)}{(M_{CO_2} + M_{PO}) \times f(CO_2) + M_{PO} \times (1 - f(CO_2))} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$f(CO_2)$  —— 二氧化碳的摩尔分数（采用 $f(CO_2)_{50\%}$ 或 $f(CO_2)_{100\%}$ ，根据产品类型选择）；

$M_{CO_2}$  —— 二氧化碳的摩尔质量（44.01 g/mol）；

$M_{PO}$  —— 环氧丙烷的摩尔质量（58.08 g/mol）。

### 6.4 数据处理

#### 6.4.1 数据修约

检测结果修约至小数点后 1 位，修约规则符合 GB/T 8170 的规定。

#### 6.4.2 平行样允许偏差

两次平行试验结果的相对偏差应 $\leq 2.0\%$ ，取两次结果的算术平均值作为最终检测结果；若相对偏差 $> 2.0\%$ ，应重新进行两次平行试验，取符合要求的两次结果平均值。

#### 6.4.3 异常值判定

采用格拉布斯法判定异常值，当检测数据出现异常时，应检查样品制备、仪器操作等环节，排除系统误差后重新检测。

#### 6.4.4 原料参数取值

摩尔质量采用国际相对原子质量表最新公布数据，无需修正；若产品中含有其他共聚单体，应根据实际单体类型修正摩尔质量参数。

#### 6.5 不确定度评定

按照JJF 1059.1的规定进行不确定度评定，应考虑的不确定度来源包括：样品称量、核磁谱图积分、仪器校准、试剂纯度、平行试验重复性等，检测报告中应给出扩展不确定度（ $k=2$ ）。

---