



中华人民共和国国家标准

GB/T 3676—2020
代替 GB/T 3676—2008

工业用顺丁烯二酸酐

Maleic anhydride for industrial use

2020-03-31 发布

2021-02-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 3676—2008《工业用顺丁烯二酸酐》，与 GB/T 3676—2008 相比，除编辑性修改外主要技术内容变化如下：

- 技术要求中将产品分为顺丁烯二酸酐(固态)和顺丁烯二酸酐(液态)，取消了优等品和合格品(见 3.2, 2008 年版的 3.2)；
- 顺丁烯二酸酐(固态)主含量修改为 99.5%，顺丁烯二酸酐(液态)主含量修改为 99.6%(见 3.2, 2008 年版的 3.2)；
- 顺丁烯二酸酐(固态)Ⅰ型加热后的熔融色度修改为 70，顺丁烯二酸酐(液态)Ⅰ型加热后的熔融色度修改为 60，Ⅱ型保留“由供需双方协商确定”(见 3.2, 2008 年版的 3.2)；
- 铁的质量分数(以 Fe 计)修改为 2 $\mu\text{g/g}$ (见 3.2, 2008 年版的 3.2)；
- 熔融色度、结晶点和灼烧残渣由原来的优等品指标值修改为Ⅰ型和Ⅱ型的指标值(见 3.2, 2008 年版的 3.2)；
- 增加了气相色谱法测定顺丁烯二酸酐主含量的分析方法(见 4.3.2)；
- 修改了熔融色度和加热后的熔融色度测定及结果判定方法(见 4.4 和 4.8, 2008 年版的 4.3 和 4.7)；
- 熔融色度加热熔化方法由水浴加热修改为不规定加热方式(见 4.4 和 4.5, 2008 年版的 4.3 和 4.4)；
- 增加了顺丁烯二酸酐(液态)的采样、包装、运输和贮存规定(见 5.3、6.2.2、6.3.2 和 6.4.2)；
- 增加了资料性附录“安全”(见附录 B)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：宁波浙铁江宁化工有限公司、中国石化仪征化纤有限责任公司、淄博齐翔腾达化工股份有限公司、唐山华熠实业股份有限公司、濮阳市盛源能源科技股份有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、金陵力联思树脂有限公司。

本标准主要起草人：陶丹瑜、陈志明、朱淑军、侯亚会、鲁红勇、高静、毛薛刚、朱晓晖、张春峰、刘革芹、白璐、何天余、杨效军、童雷雷、祖向阳。

本标准所代替标准的历代版本发布情况为：

- GB/T 3676—1983、GB/T 3676—2008。

工业用顺丁烯二酸酐

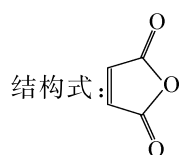
警示——本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了工业用顺丁烯二酸酐的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于以苯或正丁烷为原料经催化氧化制得的顺丁烯二酸酐。

分子式: $C_4H_2O_3$



相对分子质量:98.056(按 2016 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 3049 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法

GB/T 4456 包装用聚乙烯吹塑薄膜

GB/T 6324.7 有机化工产品试验方法 第 7 部分:熔融色度的测定

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

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 7531 有机化工产品灼烧残渣的测定

GB/T 7533 有机化工产品结晶点的测定方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8946 塑料编织袋通用技术要求

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 要求

3.1 外观:固态顺丁烯二酸酐为白色、微黄色块状或片状结晶体,液态顺丁烯二酸酐为无色、微黄色透明液体,无可见杂质。

3.2 工业用顺丁烯二酸酐应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指标			
	顺丁烯二酸酐(固态)		顺丁烯二酸酐(液态)	
	I 型 ^a	II 型	I 型 ^a	II 型
顺丁烯二酸酐的质量分数(以 C ₄ H ₂ O ₃ 计)/%	≥	99.5	99.6	
熔融色度/ Hazen 单位(铂-钴色号)	≤	25	25	
结晶点/℃	≥	52.5	52.5	
灼烧残渣质量分数/%	≤	0.005	0.005	
铁的质量分数(以 Fe 计)/(μg/g)	≤	2	2	
加热后的熔融色度/ Hazen 单位(铂-钴色号)	≤	70	由供需双方 协商确定	60 由供需双方 协商确定
^a I 型为经过热稳定化处理的顺丁烯二酸酐。				

4 试验方法

警示——试验方法规定的一些过程可能导致危险情况,操作者应采取适当的安全和防护措施。

4.1 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 中规定的三级水。除非另有说明,在分析中所用标准滴定溶液、制剂和制品,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

4.2 外观

在自然光或荧光灯光照之下,目视观察所取样品。

4.3 顺丁烯二酸酐含量的测定

4.3.1 化学滴定法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

利用酸碱中和反应的原理,用氢氧化钠标准滴定溶液水解并滴定试样,以酚酞为指示剂,计算得到以顺丁烯二酸酐计的含量。

4.3.1.2 试剂

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

4.3.1.2.2 酚酞指示剂:10 g/L。

4.3.1.3 分析步骤

称取 1 g 实验室样品,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,用滴定管加入 35 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(4.3.1.2.1)及 35 mL 新煮沸并已冷却的水,微热至试样全部溶解,冷却到 20℃~30℃,加两滴酚酞指示剂(4.3.1.2.2),再用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色,30 s 不褪色即为终点。

4.3.1.4 结果计算

顺丁烯二酸酐(以 $C_4H_2O_3$ 计)的质量分数 w_1 , 数值以 % 表示, 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{VcM}{m \times 1\,000 \times 2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液(4.3.1.2.1)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 ——试料的质量, 单位为克(g);

M ——顺丁烯二酸酐($C_4H_2O_3$)的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) [$M=98.06$].

取两次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 0.2%。

4.3.2 气相色谱法

4.3.2.1 方法提要

取适量顺丁烯二酸酐样品与双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)于 65 °C 的温度下反应 10 min, 使样品中的杂质化合物与 BSTFA 生成稳定衍生物。在选定的色谱操作条件下, 使样品汽化后经色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 内标法定量, 计算杂质总含量, 用 100% 减去杂质总含量(质量分数)得到顺丁烯二酸酐的含量。

4.3.2.2 试剂

4.3.2.2.1 氮气: 体积分数不小于 99.99%。

4.3.2.2.2 氢气: 体积分数不小于 99.99%。

4.3.2.2.3 空气: 经活性炭、硅胶和分子筛净化、干燥。

4.3.2.2.4 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)。本试剂易与水反应失活, 应贮存在干燥器内。

4.3.2.2.5 乙腈, 色谱纯, 含水量低于 0.02%。

4.3.2.2.6 十二烷。

4.3.2.2.7 乙酸。

4.3.2.2.8 丙烯酸。

4.3.2.2.9 马来酸。

4.3.2.2.10 富马酸。

4.3.2.2.11 邻苯二甲酸。

4.3.2.3 仪器

4.3.2.3.1 气相色谱仪: 配有氢火焰离子化检测器(FID), 整机灵敏度和稳定性应符合 GB/T 9722 中有关规定。

4.3.2.3.2 色谱工作站: 色谱数据处理机或带色谱工作软件的计算机。

4.3.2.3.3 可调移液器: 0 mL~1 mL、0 mL~5 mL。

4.3.2.3.4 进样注射器: 10 μ L。

4.3.2.3.5 实验室烘箱或其他加热装置: 温度可设定为 $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

4.3.2.3.6 容量瓶: 100 mL, 200 mL。

4.3.2.3.7 试剂瓶: 20 mL。

4.3.2.3.8 进样试瓶: 2 mL。

GB/T 3676—2020

4.3.2.3.9 分析天平:精度万分之一。

4.3.2.4 色谱柱及典型操作条件

推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图及各组分相对保留值和相对校正因子见附录 A。其他能达到同等分离程度的色谱柱及操作条件均可使用。

表 2 色谱柱和色谱操作条件

色谱柱	5%苯基-甲基聚硅氧烷毛细管柱
规格	30 m×0.32 mm×0.25 μm
柱温	初始 50 ℃,保持 2 min;升温速度 60 ℃/min,升温至 110 ℃,保持 0.5 min;升温速度 20 ℃/min,升温至 210 ℃,升温速度 30 ℃/min,升温至 240 ℃
汽化室温度/℃	280
检测器温度/℃	300
柱载气(H ₂)流量/(mL/min)	4
氢气流量/(mL/min)	30
空气流量/(mL/min)	300
尾吹气(N ₂)流量/(mL/min)	28
进样量/μL	0.5
分流比	100 : 1

4.3.2.5 分析步骤

4.3.2.5.1 稀释溶剂

加入 4mL 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)(4.3.2.2.4)于 200 mL 容量瓶内,用乙腈稀释至刻度。

4.3.2.5.2 内标溶液

称取 0.1 g 十二烷(4.3.2.2.6)(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)(4.3.2.2.4),用稀释溶剂(4.3.2.5.1)定容至刻度线,并准确称量溶液质量(精确到 0.000 1 g)。计算十二烷的质量分数。摇匀,转移至试剂瓶中,于 85 ℃下密封加热 30 min。在避光干燥的环境下可储存一个月。

4.3.2.5.3 标准储备溶液

称取 0.1 g 乙酸、丙烯酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸标准物(精确至 0.000 1 g)于 20 mL 试剂瓶中,加入 3 mL 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)(4.3.2.2.4),于 85 ℃下密封加热 4 h。冷却后用稀释溶剂(4.3.2.5.1)加至约 20 mL,并准确称量(精确到 0.000 1 g)。计算标准储备溶液中各标准组分的质量分数。

4.3.2.5.4 混合标准溶液

移取约 3 mL 标准储备溶液(4.3.2.5.3)于 20 mL 试剂瓶中,并准确称量(精确到 0.000 1 g),用稀释

溶剂(4.3.2.5.1)加至约 20 mL,并准确称量(精确到 0.000 1 g)。计算各标准组分的质量分数。

4.3.2.5.5 标样分析

取混合标准溶液(4.3.2.5.4)和内标溶液(4.3.2.5.2)各 0.75 mL 于进样试瓶,分别准确称重(精确至 0.000 1 g)。在 65 °C 下加热 10 min。摇匀,冷却,在选定的色谱分析条件下进样分析。

4.3.2.5.6 样品分析

在 65 °C 下熔融适量样品。取样品和内标溶液(4.3.2.5.2)各 0.75 mL 于进样试瓶中,分别准确称重(精确至 0.000 1 g);在 65 °C 下加热 10 min。摇匀,冷却,在选定的色谱分析条件下进样分析。根据内标含量和色谱峰面积得到各杂质组分的含量。试样中未知组分或得不到标准物质的组分的相对校正因子,可使用保留时间最为接近的组分的相对校正因子进行计算。

4.3.2.6 结果计算

4.3.2.6.1 相对校正因子的测定

各组分相对内标物的相对校正因子 f_i ,按式(2)计算:

$$f_i = \frac{A_{\text{ISTD}} \times w_{\text{STD}} \times m_{\text{STD}}}{A_{\text{STD}} \times w_{\text{ISTD}} \times m_{\text{ISTD}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_{ISTD} ——内标物峰面积;

w_{STD} ——混合标准溶液中各组分的质量分数,%;

m_{STD} ——移取混合标准溶液的质量,单位为克(g);

A_{STD} ——标样中各组分的峰面积;

w_{ISTD} ——内标物的质量分数,%;

m_{ISTD} ——移取的内标溶液的质量,单位为克(g)。

4.3.2.6.2 杂质含量的测定

样品中杂质的质量分数 w_i ,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_i = \frac{f_i \times A_i \times w_{\text{ISTD}} \times m_{\text{ISTD}}}{A_{\text{ISTD}} \times m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

f_i ——各组分相对内标物的相对校正因子;

A_i ——各杂质组分的峰面积;

w_{ISTD} ——内标物的质量分数,%;

m_{ISTD} ——移取的内标溶液的质量,单位为克(g);

A_{ISTD} ——内标物峰面积;

m ——移取样品的质量,单位为克(g)。

4.3.2.6.3 试样主含量的测定

顺丁烯二酸酐(以 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ 计)的质量分数 w_T ,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_T = 100\% - \sum w_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_i ——样品中各杂质组分的质量分数,%。

GB/T 3676—2020

取两次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 0.2%。

4.4 熔融色度的测定

样品加热至 $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ 完全熔融后,按 GB/T 6324.7 规定的方法进行。

4.5 结晶点的测定

样品加热至 $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ 完全熔融后,称取约 35 g 样品,精确至 0.01 g。按 GB/T 7533 规定的方法进行。

4.6 灼烧残渣的测定

称取约 50 g 样品,精确至 0.01 g,灼烧温度 $(650 \pm 25)^\circ\text{C}$,按 GB/T 7531 中规定的方法进行。两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%。

保留坩埚内的残渣用于铁含量的测定。

4.7 铁含量的测定

4.7.1 分析步骤

向 4.6 得到的残渣中加入盐酸 3 mL,加热,使残渣全部溶解,并将溶液蒸发至近干,冷却后用水全部溶解并转移到 100 mL 容量瓶中,以下操作按 GB/T 3049 规定进行。

4.7.2 结果计算

铁(以 Fe 计)的质量分数 w_2 ,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(5)计算:

$$w_2 = \frac{m_1}{m_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——与试样吸光度相对应的由标准曲线上查得的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m_2 ——试样的质量数值,单位为克(g)。

取两次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这两个测定值的算术平均值的 20%。

4.8 加热后的熔融色度的测定

4.8.1 方法提要

将熔融的顺丁烯二酸酐样品在预设温度下继续加热 2 h,与铂-钴色标进行目视比较或根据三刺激值法使用仪器测定色度。

4.8.2 分析步骤

当加热块温度在 140°C 时,将装有试样的测定熔融色度时使用的比色管放到电加热块中,用保温玻璃纤维围绕孔穴的顶部,以支撑比色管呈垂直状态并封闭比色管与加热块之间的空间,比色管加盖加热 2 h。取出比色管,按 GB/T 6324.7 规定的方法进行。

注 1: 在每个孔穴底部放少量玻璃纤维,以防止比色管和温度计被打碎。

注 2: 如果熔融样品含有可见混浊物,不能用本实验方法。

4.8.3 结果判定

按 GB/T 6324.7 的规定进行。

5 检验规则

5.1 检验分类

5.1.1 型式检验

外观和表 1 中规定的所有项目均为型式检验项目,正常情况下每三个月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) 产品异地生产时;
- b) 生产配方、工艺及原料有较大改变时;
- c) 产品长期停产后恢复生产时;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- e) 合同规定。

5.1.2 出厂检验

除铁含量、灼烧残渣外其他项目均为出厂检验项目,出厂检验项目应逐批进行检验。Ⅱ型产品可根据供需双方协商确定加热后的熔融色度的分析频次。

5.2 组批规则

在原材料、生产工艺不变的条件下,产品连续生产的实际批次为一批,但若干个生产批次构成一个检验批次的时间通常不超过 24 h。

5.3 采样规则

工业用顺丁烯二酸酐采样单元数按 GB/T 6678—2003 中 7.6.1 的规定确定。采样方法按 GB/T 6679 和 GB/T 6680 规定确定。

5.4 判定规则与复验

检验结果的判定采用 GB/T 8170 中规定的修约值比较法。检验结果中如有一项不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验,重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品应做不合格处理。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

工业用顺丁烯二酸酐的包装容器上应有清晰、明显、牢固的标识,其内容包括:

- a) 产品名称;
- b) 生产厂厂名、厂址;
- c) 批号或生产日期;
- d) 净含量;
- e) 本标准编号;
- f) GB 190 规定的“腐蚀性物质”标志¹⁾。

1) 本产品有关安全信息的提示参见附录 B。

GB/T 3676—2020

6.2 包装

6.2.1 工业用顺丁烯二酸酐(固态)包装用符合 GB/T 8946 的塑料编织袋或牛皮纸袋,内衬符合 GB/T 4456 的聚乙烯塑料袋,塑料袋口热合或用绳扎紧。每件包装净含量 25 kg、500 kg,或按用户要求包装。

6.2.2 工业用顺丁烯二酸酐(液态)应使用充高纯氮气密闭的、保温的专用槽车包装。

6.2.3 工业用顺丁烯二酸酐每批出厂的产品包装内都应附有一定格式的质量说明书,其内容包括:

- a) 生产厂厂名;
- b) 产品名称、型号;
- c) 产品生产日期或批号;
- d) 产品质量检验结果或检验结论;
- e) 本标准编号等。

6.3 运输

6.3.1 工业用顺丁烯二酸酐(固态)运输时应装在清洁、干燥的运输工具中,勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触,避免产品变质。运输时注意小心轻放,防止包装袋破损。

6.3.2 工业用顺丁烯二酸酐(液态)应装在清洁、干燥的贮罐车中运输(并有加热装置,运输过程贮存温度不宜超过 70 ℃),勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触,避免产品变质。

6.4 贮存

6.4.1 工业用顺丁烯二酸酐(固态)应贮存于干燥、清洁、通风的库房内,防火、防潮、防雨淋、防日晒,勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触,避免产品变质。

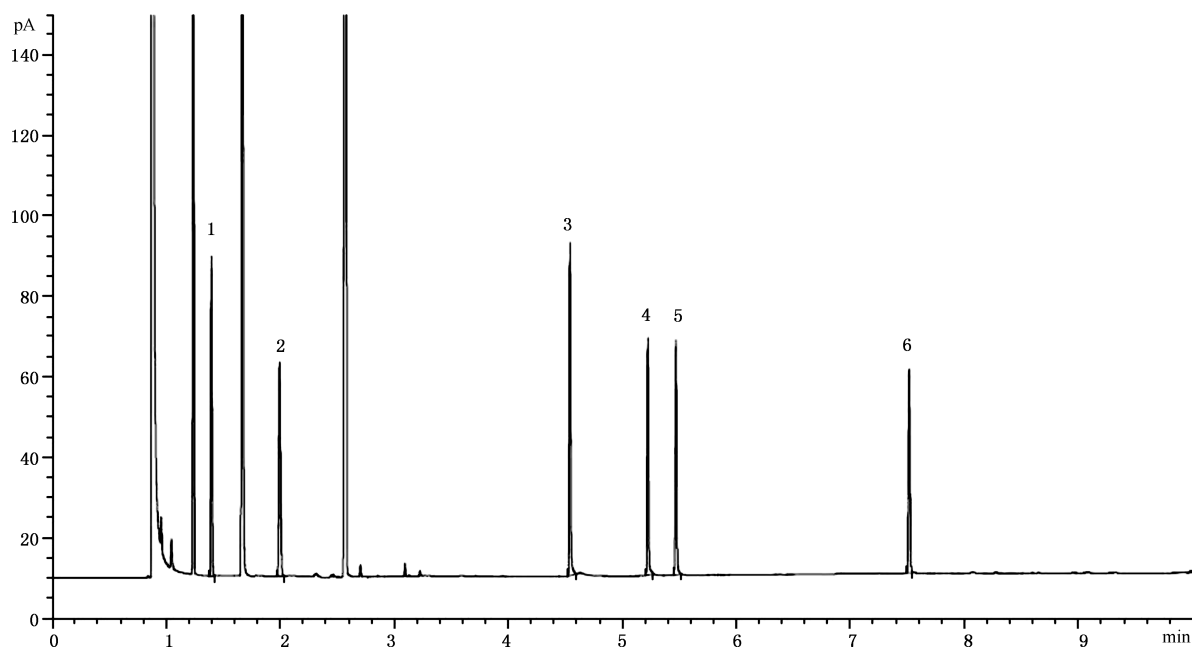
6.4.2 工业用顺丁烯二酸酐(液态)应贮存于干燥、清洁、不锈钢的贮罐内(有加热装置,使其温度保持在 60 ℃~70 ℃),氮气封存,勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触,避免产品变质。

附录 A
(规范性附录)

顺丁烯二酸酐杂质测定的典型色谱图、相对保留值、相对校正因子

A.1 顺丁烯二酸酐标准杂质的典型色谱图

顺丁烯二酸酐标准杂质的典型色谱图见图 A.1。



说明：

- 1——醋酸；
- 2——丙烯酸；
- 3——十二烷；
- 4——马来酸；
- 5——富马酸；
- 6——邻苯二甲酸。

图 A.1 顺丁烯二酸酐标准杂质的典型色谱图

A.2 各组分的相对保留值、相对校正因子

各组分相对保留值和相对校正因子见表 A.1。

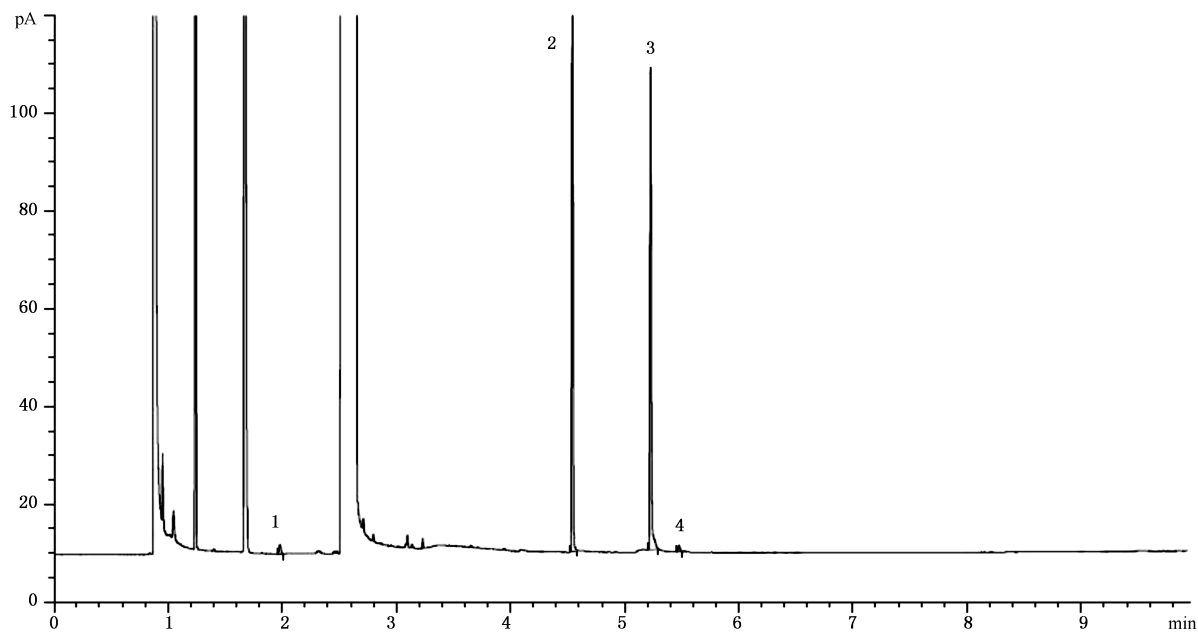
GB/T 3676—2020

表 A.1 各组分相对保留值及相对校正因子

峰序号	组分名称	相对保留值	相对质量校正因子	备注
1	醋酸	0.500	0.814	
2	丙烯酸	0.583	0.813	
3	十二烷(内标物)	1	1.000	
4	马来酸	1.138	1.015	
5	富马酸	1.189	0.783	
6	邻苯二甲酸	1.565	0.770	

A.3 实测工业用顺丁烯二酸酐的典型色谱图

实测工业用顺丁烯二酸酐的典型色谱图见图 A.2。



说明：
1——丙烯酸；
2——正十二烷(内标物)；
3——马来酸；
4——富马酸。

图 A.2 工业用顺丁烯二酸酐典型色谱图

附 录 B
(资料性附录)
安全

B.1 安全警告

工业用顺丁烯二酸酐沸点(℃):202,闪点(℃):110,固体粉末及液体挥发出来的气体与空气可形成爆炸性混合物,当达到一定浓度时,遇火星会发生爆炸。

工业用顺丁烯二酸酐可燃,有毒,具腐蚀性、刺激性,可致人体灼伤,具致敏性。本品粉尘和蒸气具有刺激性。吸入后可引起咽炎、喉炎和支气管炎。可伴有腹痛。眼和皮肤直接接触有明显刺激作用,并引起灼伤。慢性影响:慢性结膜炎,鼻黏膜溃疡和炎症。有致敏性,可引起皮疹和哮喘。

B.2 安全措施

灭火剂:雾状水、泡沫、二氧化碳、砂土。

接触人员应佩戴防护眼镜胶皮手套,穿着橡胶耐酸碱服。若不慎发生接触,应立即按如下措施急救:

- a) 皮肤接触:脱去污染的衣着,立即用水冲洗至少 15 min。若有灼伤,就医治疗。
 - b) 眼睛接触:立即提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗至少 15 min。就医。
 - c) 吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。必要时进行人工呼吸。就医。
 - d) 食入:误服者立即漱口,给饮牛奶或蛋清。就医。
-