

ICS 71.080.20

G 17

备案号: 45319—2014

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3262—2014

代替 HG/T 3262—2002

工业用四氯乙烯

Tetrachloroethylene for industrial use

2014-05-12 发布

2014-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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 HG/T 3262—2002《工业用四氯乙烯》，与 HG/T 3262—2002 相比除编辑性修改外主要技术变化如下：

按新的用途将产品分为Ⅰ型和Ⅱ型(见 3, 2002 年版的 1)。

调整, 优化了Ⅰ型和Ⅱ型产品的部分指标, “纯度”改为“四氯乙烯”; 取消了“碱度”, 增加了“pH 值”。Ⅰ型产品四氯乙烯由“ $\geq 99.6\%$ ”改为“ $\geq 99.9\%$ ”; 蒸发残渣由“ $\leq 0.005\%$ ”改为“ $\leq 0.002\%$ ”; pH 值指标设为 5.0~8.0; 稳定性试验 铜片腐蚀量由“ $\leq 0.500\text{ mg/cm}^2$ ”改为不作要求; 残留气味改为不做要求。Ⅱ型产品色度由“ ≤ 50 ”改为“ ≤ 15 ”; 四氯乙烯由“ $\geq 98.5\%$ ”改为“ $\geq 99.6\%$ ”; 水分由“ $\leq 0.0070\%$ ”改为“ $\leq 0.0050\%$ ”; 蒸发残渣由“ $\leq 0.007\%$ ”改为“ $\leq 0.005\%$ ”; pH 值指标设为 6.0~9.0; 稳定性试验 铜片腐蚀量由“ $\leq 1.0\text{ mg/cm}^2$ ”改为“ $\leq 0.50\text{ mg/cm}^2$ ”; 残留气味要求“无异味”(见表 1)。

增加了 pH 值测定方法, 取消了碱度测试方法(见 5.8, 2002 年版的 4.6)。

修订了四氯乙烯含量的测定方法(见 5.5, 2002 年版的 4.3)。

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有机化工分会(SAC/TC63/SC2)归口。

本标准负责起草单位: 吴华鸿鹤化工有限责任公司。

本标准参加起草单位: 宁波巨化化工科技有限公司。

本标准主要起草人: 程平、沈治荣。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

HG/T 3262—1989, HG/T 3262—2002。

工业用四氯乙烯

1 范围

本标准规定了工业用四氯乙烯的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存、安全等。

本标准适用于三氯乙烯、四氯化碳等为原料制得的工业用四氯乙烯。

分子式： C_2Cl_4

结构式： $CCl_2=CCl_2$

相对分子量：165.82(按 2007 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 191 包装储运图示标志

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 1914 化学分析滤纸

GB/T 3143 液体化工产品颜色测定法(Hazen 单位 铂-钴色号)

GB/T 4117 2008 工业用二氯甲烷

GB/T 4472 化工产品密度、相对密度的测定

GB/T 6324.2 有机化工产品试验方法 第 2 部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后残渣的测定

GB/T 6678 化工产品采样总则

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

GB/T 9724 化学试剂 pH 值测定通则

3 分类

工业用四氯乙烯按用途分为Ⅰ型和Ⅱ型。Ⅰ型用作新型制冷剂合成原料等高端应用。Ⅱ型用作较精密清洗，如用作干洗、金属清洗等；用作一般用途，如油脂萃取、皮毛脱脂等，以及作有机合成的原料等。

4 要求

4.1 外观：透明液体，无可见杂质。

4.2 工业用四氯乙烯标签应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标	
	I 型	II 型
色度(铂-钴色号)/Hazen 单位	≤15	≤15
密度(20℃)/(g/cm ³)	1.615~1.625	1.615~1.630
四氯乙烯, w/%	≥99.9	≥99.6
蒸发残渣, w/%	≤0.002	≤0.005
水分, w/%	≤0.005 0	≤0.005 0
pH 值	5.0~8.0	6.0~9.0
稳定性试验 铜片腐蚀量/(mg/cm ²)	—	≤0.50
残留气味	—	无异味

5 试验方法

警告: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。

5.1 一般规定

本标准所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。分析中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.2 外观的测定

取适量实验室样品于无色透明样品瓶中,在自然光下目视观察。

5.3 色度的测定

按 GB/T 3143 的规定进行。

5.4 密度的测定

按 GB/T 4472 的规定进行。

在 10℃~35℃ 之间用密度计测出的密度,以 $K=0.0016$ 换算成 20℃ 时的密度。

5.5 四氯乙烯含量的测定

5.5.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的工作条件下使试样中各组分得到分离,用氢火焰检测器检测,用校正面积归一化法计算四氯乙烯的含量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 氮气:纯度不低于 99.99%。经硅胶或分子筛干燥、净化。

5.5.2.2 空气:无腐蚀性杂质。经脱油、脱水处理。

5.5.2.3 氢气:纯度不低于 99.99%。经硅胶或分子筛干燥、净化。

5.5.3 仪器

5.5.3.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器,其灵敏度和稳定性应符合 GB/T 9722 的规定,仪器的线性范围应满足分析要求。

5.5.3.2 记录仪:色谱数据处理机或色谱工作站。

5.5.3.3 微量进样器:10 μL。

5.5.4 色谱柱及典型色谱工作条件

本标准推荐的色谱柱及典型色谱工作条件见表 2,典型色谱图见附录 A 中图 A.1,各组分的保留时

同和相对校正因子见附录 A 中表 A.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱和工作条件均可使用。

表 2 色谱柱及色谱典型工作条件

参 数 名 称	参 数 值
色谱柱	5%苯基-95%聚二甲基硅氧烷
色谱柱规格	50 m×0.32 mm×5 μm
汽化室温度/℃	220
柱箱温度	在 120℃保持 3 min,以 4℃/min 程序升温至 220℃,在 220℃时保持 30 min
检测器温度/℃	250
载气(N ₂)流量/(mL/min)	3
空气流量/(mL/min)	300
氧气流量/(mL/min)	30
尾吹气流量/(mL/min)	25
分流比	10:1
进样量/μL	1

5.5.5 分析步骤

启动色谱仪,待选定的典型色谱工作条件稳定后即可进样。待色谱峰流出完毕,测量各组分的面积分。各组分的校正因子的测定见附录 A 的 A.3。

5.5.6 分析结果表述

四氯乙烯的质量分数 w ,按公式(1)计算:

$$w = \frac{Af}{\sum A_i f_i} \times 100\% \quad \text{..... (1)}$$

式中:

f 四氯乙烯的相对校正因子;

A 四氯乙烯的峰面积;

f_i 组分 i 的相对校正因子;

A_i 组分 i 的峰面积。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果之差不得大于 0.05%。

5.6 蒸发残渣含量的测定

取适量实验室样品置于电热器上,在 110℃~115℃ 蒸发至干。其他按 GB/T 6324.2 的规定进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果之差不得大于 0.000 2%。

5.7 水分的测定

按 GB/T 4117—2008 中 4.5 的规定进行。

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两次平行测定结果的平均值的 10%。

5.8 pH 的测定

5.8.1 方法提要

用等体积的中性纯水萃取样品中的酸性或碱性物质,测定水相萃取液的 pH 值。

5.8.2 试剂

中性纯水:将水煮沸 10 min 以去除其中的二氧化碳,冷却备用。

5.8.3 仪器

酸度计,精度为 0.02 pH 单位。

5.8.4 分析步骤

移取 50 mL 实验室样品,置于 250 mL 分液漏斗中,并加入 50 mL 中性纯水,振荡使充分混合,静置分层。将水相转入 100 mL 干燥的烧杯中。按照 GB/T 9724 的规定立即进行测定。

5.9 稳定性试验(铜片腐蚀量)

5.9.1 方法提要

铜片置于试样液相和气相内,加热环流 24 h 后,计算铜片腐蚀量。

5.9.2 试剂

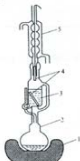
5.9.2.1 盐酸。

5.9.2.2 铜片,纯度大于等于 99.9 %。

将铜片裁成长 8 cm、宽 2.5 cm、厚约 0.01 cm 的两片,分别用样品、盐酸、水洗涤后擦干,置于 105 ℃ ± 2 ℃ 的干燥箱中干燥 30 min,放入干燥器中,冷却至室温备用。

5.9.3 仪器

稳定性试验装置,装配图如图 1 所示。



说明:

1——电热器;

2——烧瓶;

3——萃取器;

4——铜片;

5——冷凝器。

图 1 稳定性试验装置装配图

5.9.4 分析步骤

量取 135 mL 实验室样品,放入烧瓶中,加入 5 mL 水,按图 1 装配稳定性试验装置。将准备好的铜片准确称量,一块铜片置于萃取器内,另一块用线吊在冷凝器下部,冷凝器内通入冷却水。加热试样形成环流,调节电热器,使试样冷凝液在萃取器中 13 min ~ 17 min 环流一次。环流 24 h 后,停止加热,将试样冷却至室温,取出铜片,用盐酸快洗,再用水充分洗净,擦干,于 105 ℃ ± 2 ℃ 的干燥箱中干燥 30 min,冷却至室温后称量。以上称量均精确至 0.000 2 g。计算两块铜片腐蚀量之和。

5.9.5 分析结果的表述

铜片腐蚀量以 X 表示,单位为毫克每平方米 (mg/cm^2),按公式(2)计算:

$$X = \frac{A}{B} = \frac{A}{8 \times 2.5 \times 2 \times 2} = \frac{A}{80} \quad \text{----- (2)}$$

式中:

A 两块铜片腐蚀量之和的数值,单位为毫克(mg);

B 两块铜片两面的面积之和的数值,单位为平方厘米(cm^2)。

5.10 残留气味的测定

5.10.1 方法提要

将试样浸润过的滤纸与空白滤纸比较,检查有无外来气味。

5.10.2 试剂

滤纸:符合 GB/T 1914 的要求,裁成 $2.5\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ 备用。

5.10.3 分析步骤

量取 200 mL 实验室样品置于 500 mL 烧杯中,将滤纸浸入试样 5 cm 深处,取出滤纸,室温下放置 30 min,并于 $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥 30 min,取出,于室温下放置 5 min。

同时取一张滤纸做空白,比较两张滤纸的气味。经试样浸润过的滤纸应没有任何外来气味。

6 检验规则

6.1 本标准第 4 章要求中的全部项目为型式检验项目,其中外观、色度、四氯乙烯、水分、pH 值为出厂检验项目。在正常情况下,每 6 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) 变更关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产后又恢复生产;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- e) 发生重大质量事故时;
- f) 质量监督机构依法提出要求时。

6.2 工业用四氯乙烯以同等质量的均匀产品为一批。桶装产品以不大于 100 t 为一批,或以一贮槽、一槽罐的产品量为一批。

6.3 每批出厂的产品都应附有一定格式的质量合格证明,内容包括:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称;
- c) 生产日期和(或)批号;
- d) 产品质量检验结果或检验结论;
- e) 本标准编号。

6.4 按 GB/T 6678 的相关规定确定采样单元数,采样应符合 GB/T 6680 的规定。采样量不少于 1 000 mL。将所采样品混匀后,装入清洁、干燥的具磨口瓶中,贴上标签并注明产品名称、产品型号、产品批号、采样日期及采样者姓名。

6.5 检验结果的判定按 GB/T 8170 规定的修约值比较法进行。检验结果如果有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍数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,则整批产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 工业用四氯乙烯包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括:

- a) 产品名称;
- b) 生产厂名称;
- c) 厂址;

- d) 商标;
- e) 批号或生产日期;
- f) 产品型号;
- g) 净含量;
- h) 本标准编号;
- i) GB 190 规定的“有毒品”标志;
- j) GB/T 191 规定的“怕晒”、“怕雨”标志。

7.2 工业用四氯乙烯应使用干燥、清洁的镀锌铁桶,涂防护层铁桶或槽罐密封包装。铁桶包装每桶净质量 $300\text{ kg} \pm 0.5\text{ kg}$,或根据用户需要包装。

7.3 镀锌铁桶、涂防护层铁桶或槽罐的装入量应根据铁桶或槽罐的总容积和四氯乙烯产品在运输路途允许的幅度及其他因素变化引起的体积膨胀加以考虑。

7.4 工业用四氯乙烯产品应贮存于阴凉、通风、干燥的地方,不得靠近热源,避免曝晒、雨淋。

7.5 工业用四氯乙烯产品在运输和装卸时不得撞击,应小心轻放,以免损伤包装容器致使产品泄漏。

7.6 工业用四氯乙烯的稳定剂是吡啶或苯酚。

7.7 加入稳定剂后的工业用四氯乙烯的保质期为自生产之日起的6个月。

8 安全

8.1 危险警告

工业用四氯乙烯有特殊的刺激性气味,受高热或燃烧发生分解放出有毒气体。四氯乙烯的脱脂能力较强,对眼、黏膜或皮肤有刺激性,有烧伤危险。

8.2 安全措施

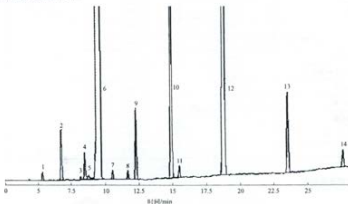
在四氯乙烯蒸气浓度较高的场合应戴防毒口罩。避免四氯乙烯与皮肤、眼睛接触。若有接触,应迅速用大量流动清水冲洗。就医。如操作时必须接触四氯乙烯,应戴涂塑手套。

附录 A
(规范性附录)

四氯乙烯含量测定的典型色谱图及相对校正因子

A.1 四氯乙烯含量测定的典型色谱图

典型色谱图见图 A.1。



说明:

- 1——四氯化碳;
- 2——三氯乙烯;
- 3——1,1,2-三氯乙烷;
- 4——未知组分 1;
- 5——甲苯;
- 6——四氯乙烯;
- 7——1,1,1,2-四氯乙烷;
- 8——未知组分 2;
- 9——1,1,1,2,2-五氯乙烷;
- 10——五氯乙烷;
- 11——二溴乙烷;
- 12——六氯乙烷;
- 13——六氯丁二烯;
- 14——苯酚。

图 A.1 四氯乙烯含量测定的典型色谱图

A.2 各组分的参考校正因子

各组分的保留时间和相对校正因子见表 A.1。

表 A.1 各组分的保留时间和相对校正因子

序号	组分名称	相对保留时间	相对校正因子	备注
1	四氯化碳	0.598	1.886 0	—
2	三氯乙烯	0.657	0.781 1	—
3	1,1,2-三氯乙烷	0.841	0.781 2	—
4	未知组分 1	0.889	1.000 0	未定性
5	吗啉	0.912	4.300 0	稳定剂
6	四氯乙烯	1.000	1.000 0	—
7	1,1,1,2-四氯乙烷	1.121	1.000 0	—
8	未知组分 2	1.268	1.000 0	未定性
9	1,1,2,2-四氯乙烷	1.325	0.965 1	—
10	五氯乙烷	1.637	1.201 0	—
11	二溴乙烷	1.769	4.409 0	—
12	六氯乙烷	2.093	1.682 0	—
13	六氯丁二烯	2.657	0.245 0	—
14	苯酚	3.302	0.187 8	稳定剂

A.3 相对校正因子的测定

A.3.1 试剂

A.3.1.1 四氯乙烯:质量分数大于等于 99.99 %。

A.3.1.2 四氯化碳:色谱纯。

A.3.1.3 三氯乙烯:色谱纯。

A.3.1.4 1,1,2-三氯乙烷:色谱纯。

A.3.1.5 吗啉:色谱纯。

A.3.1.6 1,1,1,2-四氯乙烷:色谱纯。

A.3.1.7 1,1,2,2-四氯乙烷:色谱纯。

A.3.1.8 五氯乙烷:色谱纯。

A.3.1.9 二溴乙烷:色谱纯。

A.3.1.10 六氯乙烷:色谱纯。

A.3.1.11 六氯丁二烯:色谱纯。

A.3.1.12 苯酚:色谱纯。

A.3.2 分析步骤

准确称取一定量的上述标准品,称量精确至 0.001 g,配制成与样品中各组分含量相当的校准用试液,在与样品测定相同的试验条件下进行试验。测量各组分的峰面积,以四氯乙烯为参比计算各杂质组分的相对校正因子(未知杂质组分的相对校正因子设为 1.000)。

A.3.3 相对校正因子的计算

四氯乙烯中各组分的相对校正因子 f_i ,按公式(A.1)计算:

$$f_i = \frac{m_i/A_i}{m_s/A_s} \quad \text{----- (A.1)}$$

式中:

m_i 校准用试液中杂质组分 i 的质量的数值,单位为克(g);

A_i 组分 i 的峰面积;

m_s 校准用试液中四氯乙烯的质量的数值,单位为克(g);

A_s 四氯乙烯的峰面积。

A.3.4 校正因子的定期测定

校正因子应实际测定,并应定期进行校验。