

HG

中华人民共和国化工行业标准

有机化工产品

(2002)

2002-09-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

ICS 71.080.20

备案号:10967—2002

HG/T 3262—2002

前 言

本标准是对推荐性化工行业标准 HG/T 3262—1989 《工业四氯乙烷》修订而成。

本标准的 I 型产品非等效采用美国材料与试验协会标准 ASTM D 4081—2000《干洗级四氯乙烯》。

本标准与 ASTM D 4081—2000 的主要技术差异为:

——ASTM D 4081—2000 设有沸程项目,本标准未设沸程另设纯度项目。

——ASTM D 4081—2000 未设色度项目,本标准保留了 HG/T 3262—1989 的色度项目。

——稳定性试验方法保留了 HG/T 3262—1989 的设置,未测环流 24h 后试样的酸度。

本标准与 HG/T 3262—1989 的主要技术差异:

——取消了产品等级设置,按用途将产品分为 I 型和 II 型。

——I 型在 HG/T 3262—1989 优等品的基础上增加了碱度和残留气味试验的检测项目,取消了 pH 值项目。

——II 型在 HG/T 3262—1989 一等品的基础上纯度和稳定性试验指标有所提高。

——增设了安全条款。

本标准自实施之日起,同时代替 HG/T 3262—1989。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准参加起草单位:上海氯碱化工股份有限公司。

本标准主要起草人:张志军、倪留生、马瑾玮。

本标准于 1989 年 5 月首次发布。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。

工业用四氯乙烯

Tetrachloroethylene for industrial use

HG/T 3262—2002

代替 HG/T 3262—1989

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为原料制得的工业用四氯乙烯和天然气热氯化法生产四氯化碳釜液回收的工业用四氯乙烯。Ⅰ型产品用途较精密,如用作干洗、金属清洗等;Ⅱ型产品用作一般用途,如油脂萃取、皮毛脱脂和作合成六氯乙烷的原料等。

分子式: C_2Cl_4

相对分子质量: 165.83(按 1999 年国际相对原子质量)

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 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1: 1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1914—1993 化学分析滤纸

GB/T 3143—1982 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号)

GB/T 4120.6—1992 工业液体氯代甲烷类产品的包装、标志、贮存、运输和检验规则

GB/T 4472—1984 化工产品 密度、相对密度测定通则

GB/T 6283—1986 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)(eqv ISO 760: 1978)

GB/T 6324.2—1986 挥发性有机液体 水浴上蒸发后干残渣测定的通用方法(eqv ISO 759: 1981)

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6680—1986 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696: 1987)

GB/T 9722—1988 化学试剂 气相色谱法通则

3 要求

3.1 外观: 透明液体, 无可见杂质。

3.2 工业用四氯乙烯应符合表 1 的要求。

表 1 要求

项 目	指 标	
	I 型	II 型
色度 ¹⁾ , Hazen 单位	≤ 15	50
密度 ρ_{20} , g/cm ³	1.615~1.625	1.615~1.630
纯度 ²⁾ , %	≥ 99.6	98.5
蒸发残渣含量, %	≤ 0.005	0.007
水分, %	≤ 0.005 0	0.007 0
碱度(以 NaOH 计), %	≤ 0.03	0.03
稳定性试验 铜片腐蚀量, mg/cm ²	≤ 0.50	1.0
残留气味	无异味(必要时测定)	—

4 试验方法

试验方法中所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

试验方法中所用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

4.1 色度的测定

按 GB/T 3143 的规定进行。

4.2 密度的测定

按 GB/T 4472—1984 中 2.3.3 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。

4.3 纯度的测定

4.3.1 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,用热导检测器检测,用校正面积归一化法计算四氯乙烯的纯度。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 三氯甲烷。

4.3.2.2 6201 型载体:粒径 0.18~0.25 mm。

4.3.2.3 硅酮弹性体 E-301。

4.3.2.4 氢气:纯度不低于 99.5%。经硅胶与分子筛干燥、净化。

4.3.3 仪器、设备

4.3.3.1 气相色谱仪:配有热导检测器,其灵敏度和稳定性应符合 GB/T 9722 的规定。

4.3.3.2 色谱柱及典型工作条件:本标准推荐的色谱柱及典型工作条件见表 2,四氯乙烯在柱温 90℃ 和柱温 110℃ 下的典型色谱图见图 1 和图 2,相应各主要组分的保留时间 t_R 和相对保留值 r 见表 3、表 4,各组分在热导池检测器上的相对校正因子见表 5。能达到同等分离程度的色谱柱和工作条件均可使用。

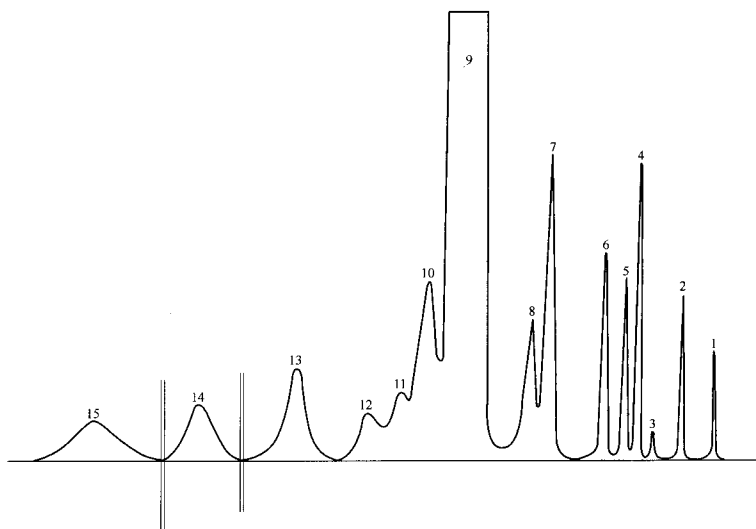
采用说明:

1] ASTM D 4081—2000 未设此项。

2] ASTM D 4081—2000 未设此项。

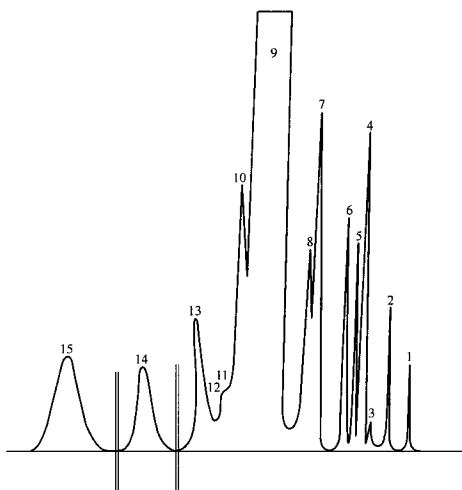
表 2 色谱柱及典型工作条件

参数名称	参 数 值
色谱柱长/柱内径	3m/3mm
固定相	E-301 : 6201 = 20 : 100
填充量	3.4g/m
色谱柱温度	90℃, 110℃
汽化温度	130℃
检测温度	120℃
桥电流	150 mA
载气柱前压	103 kPa
载气(氢气)柱后流量	50 mL/min
进样量	1~2 μ L



1—空气；2—1,1-二氯乙烯；3—三氯甲烷；4—1,2-二氯乙烷；5—四氯化碳；6—三氯乙烯；
 7—1,1,2-三氯乙烷；8—1,3-二氯丙烷；9—四氯乙烯；10—1,1,1,2-四氯乙烷；11—1,1,2-三氯丙烯；
 12—3,3-二氯丙烯；13—1,1,2,2-四氯乙烷；14—五氯乙烷；15—六氯乙烷

图 1 四氯乙烯典型色谱图(柱温 90℃)



1—空气；2—1,1-二氯乙烷；3—三氯甲烷；4—1,2-二氯乙烷；5—四氯化碳；6—三氯乙烯；
7—1,1,2-三氯乙烷；8—1,3-二氯丙烷；9—四氯乙烯；10—1,1,1,2-四氯乙烷；
11、12—1,1,2-三氯丙烯+3,3-二氯丙烯；13—1,1,1,2,2-四氯乙烷；14—五氯乙烷；15—六氯乙烷

图 2 四氯乙烯典型色谱图(柱温 110℃)

表 3 柱温 90℃时各组分的保留时间 t_R 和相对保留值 r

组分名称	保留时间 t_R	相对保留值 r
空气	30 s	—
1,1-二氯乙烷	1 min 20 s	0.29
三氯甲烷	2 min 6 s	0.55
1,2-二氯乙烷	2 min 31 s	0.69
四氯化碳	2 min 58 s	0.85
三氯乙烯	3 min 25 s	1.00
1,1,2-三氯乙烷	4 min 57 s	1.53
1,3-二氯丙烷	5 min 28 s	1.70
四氯乙烯	7 min 11 s	2.29
1,1,1,2-四氯乙烷	8 min 32 s	2.75
1,1,2-三氯丙烯	9 min 20 s	3.03
3,3-二氯丙烯	10 min 20 s	3.37
1,1,2,2-四氯乙烷	11 min 46 s	3.86
五氯乙烷	18 min 45 s	6.26
六氯乙烷	32 min 31 s	10.98

表 4 柱温 110℃时各组分的保留时间 t_R 和相对保留值 r

组分名称	保留时间 t_R	相对保留值 r
空气	29 s	—
1,1-二氯乙烯	1 min 5 s	0.32
三氯甲烷	1 min 34 s	0.58
1,2-二氯乙烷	1 min 49 s	0.71
四氯化碳	2 min 4 s	0.84
三氯乙烯	2 min 22 s	1.00
1,1,2-三氯乙烷	3 min 11 s	1.43
1,3-二氯丙烷	3 min 26 s	1.57
四氯乙烯	4 min 30 s	2.13
1,1,1,2-四氯乙烷	5 min 13 s	2.51
1,1,2-三氯丙烯+3,3-二氯丙烯	6 min 3 s	2.96
1,1,2,2-四氯乙烷	6 min 45 s	3.33
五氯乙烷	10 min 20 s	5.25
六氯乙烷	18 min 43 s	9.68

表 5 各组分的相对校正因子 f_i

组分名称	相对校正因子 f_i
1,1-二氯乙烯	1.22^{-1}
三氯甲烷	1.03^{-1}
1,2-二氯乙烷	1.21^{-1}
四氯化碳	0.87^{-1}
三氯乙烯	1.00^{-1}
1,1,2-三氯乙烷	1.00^{-1}
1,3-二氯丙烷	1.16^{-1}
四氯乙烯	0.86^{-1}
1,1,1,2-四氯乙烷	0.87^{-1}
1,1,2-三氯丙烯	0.98^{-1}
3,3-二氯丙烯	1.18^{-1}
1,1,2,2-四氯乙烷	0.87^{-1}
五氯乙烷	0.77^{-1}
六氯乙烷	0.69^{-1}

4.3.3.3 色谱数据处理机或积分仪。

4.3.3.4 微量进样器。

4.3.4 分析步骤

4.3.4.1 固定相的配制

称取适量 E-301,用三氯甲烷溶解,将已称量过的 6201 型载体倒入上述溶液混匀,在红外灯下烘干。

4.3.4.2 色谱柱的老化

通入载气,于 150℃ 老化 8~10 h。

4.3.4.3 试样的测定

启动色谱仪,待选定的工作条件稳定后即可进样。进样量为 1~2 μL 。待色谱峰流出完毕,测量各组分的峰面积。

4.3.5 分析结果表述

以质量百分数表示的纯度 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{Af}{\sum(A_i f_i)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

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 0.2%。

4.4 蒸发残渣含量的测定

将试样置于电热器上,在 110~115℃ 蒸发至干。其他按 GB/T 6324.2 的规定进行。

4.5 水分的测定

按 GB/T 6283 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相对偏差不得大于 20%。

4.6 碱度的测定

4.6.1 方法提要

试样中的碱与过量的盐酸反应试剂反应,反应后剩余的酸加异丙醇进行稳定处理,以溴酚蓝为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液进行返滴定,计算试样的碱度。

4.6.2 试剂和材料

4.6.2.1 异丙醇。

4.6.2.2 盐酸反应试剂: $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$,量取 4.4 mL 盐酸,溶解于 300 mL 异丙醇中,用无水乙醇稀释至 500 mL。

4.6.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.6.2.4 溴酚蓝指示液: 1 g/L。

4.6.3 分析步骤

4.6.3.1 移取 25.0 mL 盐酸反应试剂和 25 mL 异丙醇,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 3 滴溴酚蓝指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈稳定的蓝绿色为终点。记录此空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的毫升数 V_0 。

4.6.3.2 移取 25.0 mL 盐酸反应试剂,置于 250 mL 干燥的具塞锥形瓶中,加入 10.0 mL 试样,再加入 25 mL 异丙醇,盖上塞充分混匀,在室温下保持 10 min。加入 3 滴溴酚蓝指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈稳定的蓝绿色为终点。记录此滴定试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液的毫升数 V_1 。

V_1 不得大于空白试验所得 V_0 ,若 V_1 大于 V_0 则碱度为不合格。

4.6.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的碱度(以 NaOH 计) X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.040}{10 \times \rho_1} \times 100 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.4}{\rho_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

ρ_t ——试样的密度, g/cm³;

0.040——与 1.00 mL 盐酸反应试剂 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氢氧化钠的质量。

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 0.005%。

4.7 稳定性试验(铜片腐蚀量)

4.7.1 方法提要

铜片置于试样液相和气相内,加热环流 24 h 后,求铜片腐蚀量。

4.7.2 试剂和材料

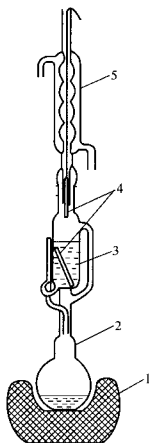
4.7.2.1 盐酸:化学纯。

4.7.2.2 铜片:长 8 cm,宽 2.5 cm,厚约 0.01 cm。

4.7.3 仪器、设备

4.7.3.1 一般实验室仪器。

4.7.3.2 稳定性试验装置:装配图如图 3 所示。



1—电热器;2—烧瓶;3—萃取器;4—铜片;5—冷凝器

图 3 稳定性试验装置装配图

4.7.4 分析步骤

4.7.4.1 将铜片用试样洗涤,再用盐酸酸洗。用水洗净后擦干,于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 干燥 30 min,冷却至室温后称量(精确至 0.000 2 g)。

4.7.4.2 量取试样 135 mL,放入烧瓶中,加 5 mL 水,按图 3 装配稳定性试验装置。将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。

4.7.4.3 加热试样形成环流,调节电热器,使试样冷凝液在萃取器中 13~17 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 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 干燥 30 min,冷却至室温后称量(精确至 0.000 2 g)。计算两块铜片腐蚀量之和。

4.7.5 分析结果的表述

铜片腐蚀量 $(\text{mg}/\text{cm}^2) X_3$,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{A}{B} = \frac{A}{8 \times 2.5 \times 2 \times 2} = \frac{A}{80} \dots\dots\dots (3)$$

式中：A——两块铜片腐蚀量之和，mg；

B——两块铜片两面的面积之和，cm²。

4.8 残留气味的测定

4.8.1 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。

4.8.2 试剂和材料

滤纸：符合 GB/T 1914 的要求。

4.8.3 分析步骤

4.8.3.1 取 200 mL 试样置于 500 mL 烧杯中，将裁成 2.5 cm × 7.5 cm 大小的滤纸浸入试样 5 cm 深处。

4.8.3.2 取出滤纸，室温下放置 30 min，再于 (60 ± 2) °C 恒温干燥箱中干燥 30 min。

4.8.3.3 取出滤纸，室温下放置 5 min。

4.8.3.4 比较经以上步骤处理过的滤纸和同时只按 4.8.3.2 和 4.8.3.3 步骤处理的滤纸，应没有任何外来气味。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目均为型式检验项目，其中色度、密度、纯度、水分、碱度为出厂检验项目，在正常生产情况下，每三个月至少进行一次型式检验。

5.2 工业用四氯乙烯由生产厂的质量检验部门进行检验。每批出厂的产品都应符合本标准的要求。每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书，内容包括产品名称、等级、生产厂名、厂址、批号或生产日期及本标准编号。

5.3 工业用四氯乙烯以每班次生产量为一批。

5.4 按 GB/T 6678—1986 中 6.6 确定采样单元数，采样技术应符合 GB/T 6680 的规定。采样量不少于 200 mL，将所采样品混匀后，分别装于两个清洁、干燥的具塞磨口瓶中。贴上标签并注明产品名称、产品等级、批号、采样日期及采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶密封保留六个月备查。

5.5 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。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。

6 标志、包装、运输、贮存

工业用四氯乙烯的铁桶包装每桶净含量为 (300 ± 0.5) kg，或根据用户需要包装。工业用四氯乙烯的标志、包装、运输、贮存的其他要求按 GB/T 4120.6 中的标志、包装、运输、贮存的规定执行。

7 安全

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，在四氯乙烯蒸气浓度较高的场合应戴防毒口罩。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，应避免与皮肤接触。如操作时必须接触四氯乙烯，可戴涂塑手套以防护。