

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 71.080.70

备案号:10960—2002

HG/T 3272—2002

前 言

本标准是对推荐性化工行业标准 HG/T 3272—1990 《工业草酸二乙酯》修订而成。

本标准与 HG/T 3272—1990 的主要技术差异如下:

——增设了安全条款。

——酯含量(以 $C_6H_{10}O_4$ 计)指标分别由一等品、合格品的大于等于 98.0%、大于等于 96.0%修改为大于等于 98.5%、大于等于 97.0%;蒸馏试验指标分别由一等品、合格品的大于等于 93 mL、大于等于 90 mL 修改为大于等于 95 mL、大于等于 93 mL;酸度(以 $C_6H_2O_4$ 计)指标分别由一等品、合格品的小于等于 0.30%、小于等于 0.50%修改为小于等于 0.20%、小于等于 0.30%;水分指标分别由一等品、合格品的小于等于 0.1%、小于等于 0.2%修改为小于等于 0.10%、小于等于 0.20%。

本标准自实施之日起,同时代替 HG/T 3272—1990。

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。

本标准主要起草人:胡延风。

本标准于 1990 年 3 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。

中华人民共和国化工行业标准

工业用草酸二乙酯

Diethyl oxalate for industrial use

HG/T 3272—2002

代替 HG/T 3272—1990

1 范围

本标准规定了工业用草酸二乙酯的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全等。

本标准适用于以草酸与乙醇进行酯化反应生成的草酸二乙酯。该产品主要用作医药原料中间体、染料中间体,也可用作塑料的促进剂。

分子式: $C_6H_{10}O_4$

相对分子质量: 146.14 (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为本标准的条文。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 190—1990 危险货物包装标志

GB 191—2000 包装储运图示标志 (eqv ISO 780 : 1997)

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 6353-1 : 1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示和判定方法

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 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 7534—1987 工业用挥发性有机液体 沸程的测定 (neq ISO 918 : 1983)

3 要求

3.1 外观: 无色透明液体, 无可见杂质。

3.2 工业用草酸二乙酯应符合表 1 的要求。

表 1 要求

项 目	指 标	
	一等品	合格品
酯含量(以 $C_6H_{10}O_4$ 计), %	≥ 98.5	≥ 97.0
蒸馏试验 180.0~188.0℃馏分, mL	≥ 95	≥ 93
酸度(以 $C_2H_2O_4$ 计), %	≤ 0.20	≤ 0.30
水分, %	≤ 0.10	≤ 0.20
蒸发残渣, %	≤ 0.005	≤ 0.010

中华人民共和国国家经济贸易委员会 2002-09-28 批准

2003-06-01 实施

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,均指分析纯试剂和符合 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 酯含量的测定

4.1.1 方法提要

试样中的酯用过量的碱溶液皂化完全后,用盐酸标准滴定溶液滴定剩余的碱,计算酯的含量。试样中所含少量的游离酸同时消耗碱标准溶液,其含量在测定酸度时测出,在计算酯含量中扣除。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 中性乙醇:在无水乙醇中,加酚酞指示剂,用氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$] 中和至微红色。

4.1.2.2 无二氧化碳的水。

4.1.2.3 氢氧化钾乙醇溶液。

4.1.2.4 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

4.1.2.5 酚酞指示液: 10 g/L 。

4.1.3 仪器、设备

4.1.3.1 冷凝管:内管直径 12 mm ,冷却水管直径 35 mm ,冷却水管部分长 400 mm ,总长 600 mm 。

4.1.3.2 恒温水浴:可调节温度。

4.1.4 分析步骤

称取试样约 1 g (精确至 0.0002 g),置于洁净干燥的锥形瓶中,加入 20 mL 中性乙醇,用移液管准确加入 50 mL 氢氧化钾乙醇溶液,然后将锥形瓶与冷凝管连接,放入水浴中,在 100°C 下加热回流 1 h 。用无二氧化碳的水清洗冷凝管壁,冷却后加 $3\sim 5$ 滴酚酞指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定至终点。

同时做空白试验。

4.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的酯(以 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ 计)含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2)c_1 \times 0.07307 \times 100}{m_1} - 1.622X_2 = \frac{(V_1 - V_2)c_1 \times 7.307}{m_1} - 1.622X_2 \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——空白试验所消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL ;

V_2 ——滴定试样所消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL ;

c_1 ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L ;

m_1 ——试样的质量, g ;

X_2 ——4.3 测得的酸度, %;

1.622——将草酸折算为草酸二乙酯的系数;

0.07307——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的草酸二乙酯的质量。

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 0.20% 。

4.2 蒸馏试验

4.2.1 仪器、设备

4.2.1.1 异颈量筒: 100 mL 。

4.2.1.2 温度计:规格为 $150\sim 200^\circ\text{C}$,分度值 0.1°C 。

4.2.2 分析步骤

按 GB/T 7534 规定进行。

用电炉加热,截取 180.0~188.0℃馏分。校正温度时, K 值按 $3.6 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{Pa}$ 计算。

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差值不得大于 0.5 mL。

4.3 酸度的测定

4.3.1 方法提要

试样中的非极性组分被四氯化碳萃取,游离酸被水萃取,使有机相与水相分离,然后用碱标准滴定溶液滴定水相中酸的含量。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 四氯化碳。

4.3.2.2 无二氧化碳的水。

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

4.3.2.4 酚酞指示液:10 g/L。

4.3.3 仪器、设备

分液漏斗:容量 250 mL。

4.3.4 分析步骤

减量法称取试样约 20 g(精确至 0.1 g),置于分液漏斗中,加入 20 mL 四氯化碳及 20 mL 无二氧化碳的水,加塞,剧烈振摇 1 min,静置分层,弃去下层四氯化碳溶液。上层水溶液再加入 10 mL 四氯化碳,剧烈振摇后,静置分层,弃去下层四氯化碳溶液,如此再处理一次(总共加入四氯化碳 40 mL)。在放出下层四氯化碳时,须注意分液漏斗壁上不能残留四氯化碳,也不能将上层水溶液随同下层四氯化碳溶液一起放出。处理完毕后,将上层水溶液倒入锥形瓶中,加入 3 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至终点。

4.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的酸(以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 计)含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{V_{c_2} \times 0.045 \times 100}{m_2} = \frac{V_{c_2} \times 4.5}{m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V ——滴定试样所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m_2 ——试样的质量, g;

0.045——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的无水草酸的质量。

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 0.02%。

4.4 水分的测定

称取试样约 2 g(精确至 0.01 g),按 GB/T 6283—1986 中“第 7 章直接电量滴定法”进行测定。

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 0.01%。

4.5 蒸发残渣的测定

4.5.1 方法提要

将试样加热蒸发至干后,在 $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥并称量至质量恒定。

4.5.2 仪器、设备

4.5.2.1 蒸发皿:铂、石英或硅硼酸玻璃等材料制成,容量 100 mL。

4.5.2.2 电炉:炉丝功率 300 W。

4.5.2.3 调压变压器。

4.5.3 分析步骤

将蒸发皿置于烘箱中,于 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h 取出,放入干燥器中冷却 45 min,称量至质量恒定。

称取试样约 50 g(精确至 0.1 g),于已恒量的蒸发皿中,置于放有石棉板的电炉上加热,控制电压为 120~130 V,在通风柜中蒸发至干,蒸发时间不少于 30 min。

将蒸发皿自电炉上移开,皿外面用镜头纸擦干净,再将其置于预先已恒温至 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,加热 2 h 取出,放入干燥器中冷却 45 min,称量至质量恒定。

4.5.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的蒸发残渣含量 X_3 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_4}{m_3} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_4 ——蒸发残渣质量, g;

m_3 ——试样的质量, g。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果之差不得大于 0.002%。

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,其中酯含量、蒸馏试验、酸度、水分为出厂检验项目。正常情况下,半个月进行一次型式检验。

5.2 工业用草酸二乙酯应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准的要求。

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、产品等级、生产厂厂名、厂址、批号或生产日期及本标准编号。

5.3 使用单位有权按照本标准的规定对收到的产品进行验收。如有异议需在收到产品半年内向生产厂提出。

5.4 工业用草酸二乙酯以同等质量的均匀产品为一批(每批质量不超过 20 t);或以一个生产单位的一次罐装量为一批。

5.5 采样单元数按 GB/T 6678—1986 中 6.6 的规定确定。采样技术应符合 GB/T 6680 的规定。采样时采样玻璃管插入深度不浅于桶的 3/4,保证所取的试样具有上、中、下三层的代表性。采样总体积不少于 800 mL,混合均匀后分别装于两个清洁、干燥的 500 mL 带磨口的细口玻璃瓶中。贴上标签并注明产品名称、产品等级、批号、采样日期及采样人姓名。一瓶供检验用,另一瓶密封,保留两个月备查。

5.6 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,罐装产品应重新多点采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合标准要求,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业用草酸二乙酯包装容器上应有牢固清晰的标志,其内容包括产品名称、商标、生产厂厂名、厂址、净含量、批号、本标准编号、GB 190 中规定的“有毒品”标志和 GB 191 中规定的“怕晒”、“怕雨”、“温度极限”(温度不得高于 60°C)标志。

6.2 工业用草酸二乙酯应装入清洁、干燥的 200 L 闭口钢桶或镀锌铁桶中。每桶净含量 200 kg。

6.3 工业用草酸二乙酯贮存、运输温度不得高于 60°C ,应防潮、防雨、避火源及氧化物;运输应符合危险品运输的规定。

7 安全

工业用草酸二乙酯是有一定毒性的有机液体。与氧化剂发生反应,有燃烧危险;受高热或燃烧发生

分解放出有毒气体;在机体内易水解为酸和醇而造成较强的腐蚀性和刺激性,其突出症状为呼吸紊乱和肌肉颤动。应注意避免吸入蒸汽和接触皮肤。
