

ICS 71.080.40
G 17

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3271—2000

HG/T 3674—2000

工业氯乙酸
工业氯甲烷

2000-06-05 发布

2001-03-01 实施

国家石油和化学工业局 发布

ICS 71.080.20
备案号:7491—2000
HG/T 3674—2000

前 言

本标准是等效采用日本工业标准 JIS K 1516—1984《氯甲烷》制定的。

本标准与 JIS K 1516—1984 的主要技术差异为:

本标准在氯甲烷纯度测定方法中色谱填充柱固定相用邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇混合固定液,代替甲基硅油固定液。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由全国化学标准化技术归口单位有机分会归口。

本标准起草单位:南通江山农药化工股份有限公司。

本标准参加起草单位:四川自贡鸿鹤化工股份有限公司、山东农药工业股份有限公司。

本标准主要起草人:王志敏、顾树荣、毛国云、梁聪。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。

工业氯甲烷

Methyl chloride for industrial use

1 范围

本标准规定了工业氯甲烷的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于以甲烷热氯化法、甲醇氢氯化法或农药副产回收法生产的氯甲烷。该产品主要用作有机硅化合物、纤维素醚等有机合成中的生产原料,也可以作为有机化合物的溶剂。

分子式: CH_3Cl

相对分子质量: 50.49(按 1997 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 190—1990 危险货物包装标志

GB 191—1990 包装储运图示标志

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

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

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(neq ISO 3696: 1987)

GB/T 9722—1988 化学试剂 气相色谱法通则

GB 14193—1993 液化气体气瓶充装规定

3 要求

3.1 外观:无色透明液体,无悬浮物。

3.2 工业氯甲烷应符合表 1 的要求。

表 1 要求

%

项 目		优等品	一等品	合格品
纯度	≥	99.5	99.0	98.0
水分	≤	0.010	0.080	0.150
酸度(以 HCl 计)	≤	0.001 5	0.005	0.008
蒸发残渣	≤	0.003 0	0.005	0.008

4 试验方法

本标准所用的试剂和水均为分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

试验中所需标准滴定溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

4.1 外观

取冷却至不沸腾程度的试样约 10 mL 于内径约 15 mm 试管中。附在试管外壁的冰或潮湿用于干燥的布揩去,由侧面透视观察应无色透明和无悬浮物。

4.2 纯度的测定

4.2.1 方法提要¹⁾

以邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和聚乙二醇 2000(PEG-2000)混合固定液分离氯甲烷中各组分,用热导检测器检测,以面积归一法计算氯甲烷的含量。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 载气:氢气,纯度不低于 99.5%。

4.2.2.2 载体:6201 载体,粒度 0.20~0.28 mm。

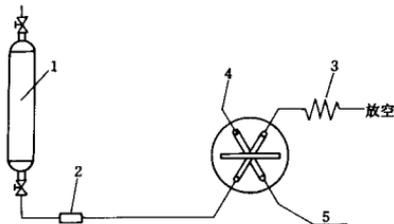
4.2.2.3 固定液:邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇 2000。

4.2.2.4 溶剂:丙酮。

4.2.3 仪器、设备

4.2.3.1 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。

4.2.3.2 进样器:液体进样阀,或合适的其他液体进样装置,进样装置流程示意图见图 1。



1—采样器;2—金属过滤器;3—毛细管;4—接载气;5—接色谱柱

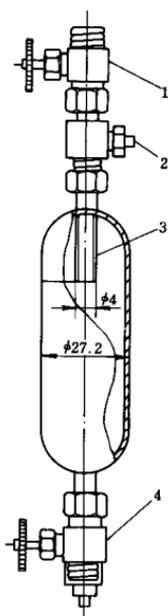
图 1 进样装置流程示意图

金属过滤器中的不锈钢烧结砂芯的孔径为 2~4 μ m,以滤除样品中可能存在的机械杂质,保护进样阀。进样阀出口安装适当长度的不锈钢毛细管或减压阀,以避免样品气化,造成失真,影响重复性。进样时,将采样器出口阀开启,用液态样品冲洗定量管数秒后,即可操作进样阀,将试样注入色谱仪,然后关闭出口阀。若钢瓶内压力不足,可充入氮气加压。

4.2.3.3 采样器:250~1 000 mL 不锈钢钢瓶,内壁抛光,结构尺寸如图 2 所示。

采用说明:

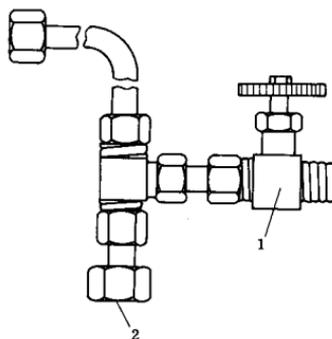
1) JIS K 1516—1984 采用聚甲基硅氧烷 5 g 和硅藻土 20 g 为柱填充物。



1—入口阀;2—安全阀;3—调节管;4—出口阀

图2 采样器(单位:mm)

4.2.3.4 采样器导管,结构如图3所示。



1—排放阀;2—接口(与采样器入口阀连接)

图3 采样器导管

4.2.3.5 色谱柱:柱长3 m,内径3~4 mm 不锈钢填充柱。

4.2.3.6 色谱数据处理机或色谱工作站。

4.2.4 色谱分析条件

4.2.4.1 固定相:称取 1.0 g 聚乙二醇 2000 于 250 mL 烧杯中,用丙酮作溶剂,在水浴上加热使其完全溶解,再称取 19.0 g 邻苯二甲酸二丁酯,将两者混匀。然后将 100 g 6201 载体缓缓倒入,使完全润湿,涂渍均匀。待溶液挥发干后,移至红外灯下烘干备用。

4.2.4.2 色谱柱的装填:将色谱柱的出口端用少许玻璃棉或铜网塞上,然后从出口端抽吸,在轻轻振动下把固定相装入色谱柱。对内径 3 mm 的不锈钢柱其装填量约 3 g/m。

4.2.4.3 色谱柱的老化:通入载气,色谱柱出口与检测器断开,在 90~100℃ 下老化 8 h。

4.2.4.4 色谱分析条件推荐值如表 2。

表 2 色谱分析条件推荐值

参 数	条 件
汽化温度,℃	100
检测温度,℃	100
柱温度,℃	60
桥流,mA	150
载气:氢气,mL/min	40
进样量,μL	3(液体)

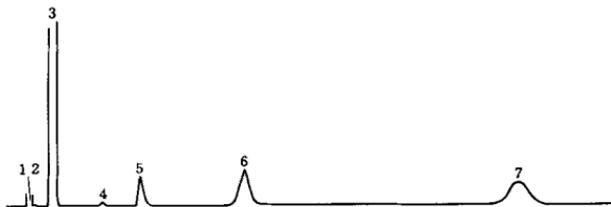
4.2.5 分析步骤

4.2.5.1 采样

将经真空干燥的采样器用干燥的采样器导管与样品容器连接。打开样品容器的阀,再打开采样器导管的排放阀,排出试样,充分置换采样器导管中的空气后,关闭采样器导管的排放阀;再打开采样器的入口阀,使试样以液相进入采样器。采样完成后,采样器导管与样品容器断开,用采样器导管的排放阀调节试样量,使之不超过采样器内容积的 80%。

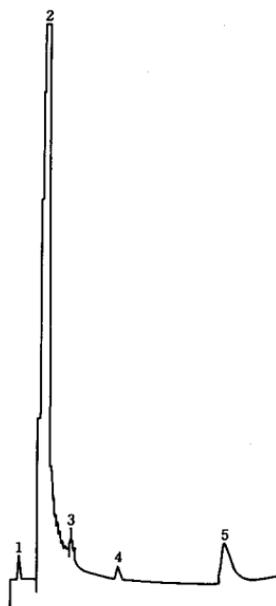
4.2.5.2 测定

启动仪器,进行必要的调节,以达到表 2 推荐的分析条件,或由使用者选择适宜的色谱条件,以达到合适的分离度。待仪器稳定后准备进样。将已充满液体样品的采样器倒悬于色谱仪上方,采样器出口阀向下,与色谱仪进样阀连接,连接时接口密封,连接管体积尽可能小,以避免空气影响。缓缓打开采样器出口阀,控制进样量,连续进样几次,排除系统中空气后,进样测定,用面积归一化法计算。典型色谱图如图 4、图 5。相对保留时间见表 3、表 4。



1—空气;2—二甲醚;3—氯甲烷;4—未知物;5—氟甲烷;6—二氯甲烷;7—三氯甲烷

图 4 回收法氯甲烷典型气相色谱图



1—空气；2—氯甲烷；3—氯乙烷；4—1,1-二氯乙烯；5—二氯甲烷

图5 合成法氯甲烷典型气相色谱图

表3 回收法氯甲烷色谱相对保留时间

峰序	组分名称	相对保留时间
1	空气	0
2	二甲醚	0.105
3	氯甲烷	1
4	未知物	3.66
5	氯甲醚	5.56
6	二氯甲烷	10.62
7	三氯甲烷	24.36

表4 合成法氯甲烷色谱相对保留时间

峰序	组分名称	相对保留时间
1	空气	0
2	氯甲烷	1
3	氯乙烷	3.25
4	1,1-二氯乙烯	6.59
5	二氯甲烷	13.89

4.2.6 分析结果的表述

以质量百分数表示的氯甲烷含量 X 按式(1)计算:

$$X = \frac{A}{A + \sum A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: A ——氯甲烷的峰面积, cm^2 ;

A_i ——组分 i 的峰面积, cm^2 。

4.2.7 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差不大于 0.2%。

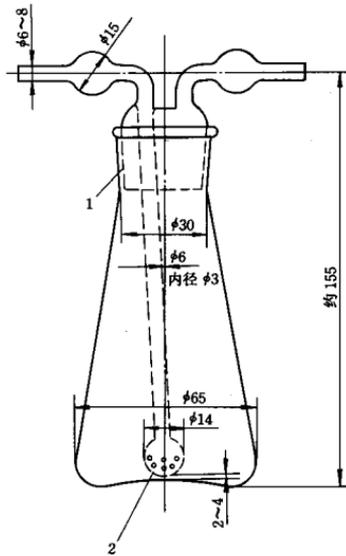
4.3 酸度的测定

4.3.1 方法提要

使试样气化, 鼓泡进入水中, 以吸收试样中所含的酸性物质。以溴甲酚绿为指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定, 计算酸含量。

4.3.2 仪器、设备

4.3.2.1 吸收瓶: 结构尺寸如图 6 所示, 或其他可达到同等要求的装置。



1—可互换磨口接头; 2—玻璃烧结砂芯 1"~2"

图 6 吸收瓶(单位:mm)

4.3.2.2 锥形瓶, 1 000 mL。

4.3.2.3 天平: 最大称量不小于 5 000 g, 感量 0.1 g。

4.3.3 试剂和溶液

4.3.3.1 溴甲酚绿指示液: 10 g/L。

4.3.3.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

4.3.3.3 中性水: 取 400 mL 水于锥形瓶中, 加入溴甲酚绿指示液 4~5 滴, 用 0.01 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液中和至溶液呈现蓝色。

4.3.4 分析步骤

在三只吸收瓶中分别加入 100 mL 中性水,用导管串联连接各吸收瓶。将采样器出口阀与第一只吸收瓶连接,开启出口阀,使试样逐个通过吸收瓶。约通入 100 g(精确至 1 g)试样后,关闭出口阀。合并吸收瓶的溶液,移入锥形瓶中。用 0.01 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈蓝色为终点。记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

4.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的酸含量(以 HCl 计) X_1 按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{V c \times 0.0365}{m} \times 100 = \frac{V c \times 3.65}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V ——滴定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;

m ——试样的质量,g;

0.0365——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的盐酸的质量。

4.3.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差不大于 0.000 2%。

4.4 水分的测定

4.4.1 方法提要

试样中的水分与电解液中的碘进行定量反应,碘的消耗量可根据电解出相同数量碘所用的电量得到,在数字显示器上读出测定的水质量。

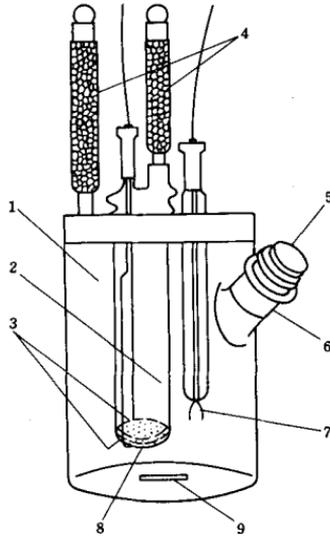
4.4.2 仪器、设备

4.4.2.1 采样器:如图 2 所示。

4.4.2.2 采样器导管:如图 3 所示。

4.4.2.3 注射针:长度 150~200 mm,直径 $\phi 0.5 \text{ mm}$ 。

4.4.2.4 电量水分测定仪:如图 7 所示,或其他能满足分析要求的水分测定仪。



1—阳极室；2—阴极室；3—电解电极；4—干燥管；5—试样注入塞；
6—试样注入入口；7—双铂检测电极；8—隔膜；9—搅拌子

图7 电量水分测定仪

4.4.2.5 天平：最大称量不小于5 000 g，感量0.1 g。

4.4.3 试剂和溶液

电量水分测定仪试剂(市售试剂)。

4.4.4 分析步骤

4.4.4.1 电量水分测定仪的调节

加入电量水分测定仪试剂，调节电量水分测定仪，使滴定池内达到无水状态。

4.4.4.2 测定

将注射针用带有 $\phi(1\sim 2)$ mm 不锈钢(或适宜材质)管的大小接头与已有试样的采样器出口阀连接，使注射针插入电量水分测定仪试样注入塞至滴定池底部，注入试样约为10 g 或根据含水量适当调整试样量(精确至0.1 g)。立即进行电量滴定至终点，读取此时水的质量。

4.4.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的水含量 X_2 按式(3)计算：

$$X_2 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： m_1 ——水的质量，g；

m ——试样的质量，g。

4.4.6 允许差

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

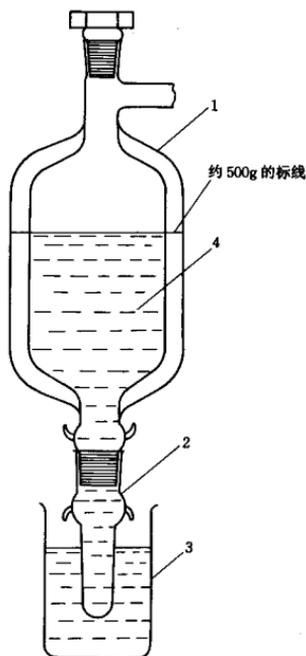
4.5 蒸发残渣的测定

4.5.1 方法提要

使试样自然蒸发，称量残余物的质量。

4.5.2 仪器、设备

4.5.2.1 蒸发器：由硬质玻璃蒸发管、称量管及水浴组成，安装如图 8 所示。



1—硬质玻璃蒸发管(内容积 800 mL 双层管);2—称量管;3—水浴;4—试样

图 8 蒸发器

4.5.2.2 恒温干燥箱：温度在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

4.5.3 分析步骤

将称量管在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内干燥约 30 min，移入干燥器中冷却后，称其质量(精确至 0.000 2 g)，并与蒸发管连接。称取约 500 g(精确至 1 g)冷却的不沸腾的试样于蒸发管中。

将蒸发器称量管部分浸入水浴，使试样蒸发。调水浴温度至试样可蒸发约 2 h。蒸发结束后，用约 10 mL 二氯甲烷洗称量管内壁，将水浴温度调至约 90°C ，蒸发二氯甲烷。

将称量管由蒸发管上取下，在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内干燥约 30 min，放入干燥器中冷却后，称其质量(精确至 0.000 2 g)。

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(4)计算：

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中： m_0 ——称量管的质量，g；

m_1 ——试样蒸发后称量管的质量，g；

m ——试样的质量，g。

4.5.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差不得大于0.0003%。

5 检验规则

- 5.1 本标准规定的所有项目为型式检验项目,其中纯度、水分为出厂检验项目。正常情况下,每三个月至少进行一次型式检验。
- 5.2 产品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产品都符合本标准的要求,并附有一定格式的质量证明书。内容包括:生产厂名称、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期和本标准编号。
- 5.3 使用单位有权按照本标准的规定对到货的产品进行质量检验。
- 5.4 以同等质量的产品为一批,每批产品量不超过贮槽最大容量。
- 5.5 按照GB/T 6678—1986中6.6的规定确定采样单元数和采样量。
- 5.6 检验结果的判定按照GB/T 1250中修约值比较法进行。检验结果如有一项指标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,复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则该批产品判为不合格。
- 5.7 分析结果的最终表示应和技术要求的量值的位数一致。

6 标志、包装、运输和贮存

- 6.1 工业氯甲烷产品应用于干燥、清洁的液化气体气瓶密封包装。
- 6.2 工业氯甲烷包装量,按液化气体气瓶充装标准GB 14193规定进行。
- 6.3 包装容器上应涂印清晰的标志,其内容包括:商标,产品名称,标准号,生产厂名称,净含量,按GB 190规定涂印“有毒品”标志,按GB 191规定涂印“小心轻放”、“怕热”标志。
- 6.4 工业氯甲烷产品应放在干燥通风处,避免日晒、雨淋。
- 6.5 工业氯甲烷产品的贮运应符合中华人民共和国铁路、公路和水路对危险货物贮存和运输的有关规定。
- 6.6 工业氯甲烷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渗漏。

7 安全

工业氯甲烷是有毒气体,吸入会引起眩晕、恶心。与空气混合或遇高温容器内压力增大,有燃烧、爆炸的危险。工作场所氯甲烷最高容许浓度为 80 mg/m^3 。操作人员应佩戴好防护用品,避免人体接触。如皮肤接触,立即用大量水冲洗;如吸入,立即脱离现场至空气清新处并及时就医。