



中华人民共和国国家标准

GB/T 23967—2017
代替 GB/T 23967—2009

工业用偏苯三酸酐

Trimellitic anhydride for industrial use

2017-09-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国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 23967—2009《工业用偏苯三酸酐》，与 GB/T 23967—2009 相比，主要技术差异如下：

- 增加了优等品的指标，其中外观为白色或微带色片状固体，偏苯三酸酐的质量分数为 $\geq 96.5\%$ ，邻苯二甲酸酐的质量分数为 $\leq 0.05\%$ ，酸值（以 KOH 计）为 ≥ 873 mg/g，熔融色度为 ≤ 130 Hazen 单位（铂-钴色号）（见第 3 章，2009 年版的第 3 章）；
- 合格品的指标增加了邻苯二甲酸酐的限量指标为 $\leq 0.10\%$ ，删除了结晶点的指标（见第 3 章，2009 年版的第 3 章）；
- 删除了结晶点的试验方法（见 2009 年版的 4.7）；
- 增加了邻苯二甲酸酐的试验方法（见 4.4）。

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/TC 63/SC 2）归口。

本标准起草单位：百川化工（如皋）有限公司。

本标准参加起草单位：江苏正丹化学工业股份有限公司。

本标准主要起草人：郑铁江、蒋国强、薛建军、吕坚、郑立新、陈明雷。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 23967—2009。

工业用偏苯三酸酐

1 范围

本标准规定了工业用偏苯三酸酐要求、试验方法、检验规则及标识、包装、运输、贮存。

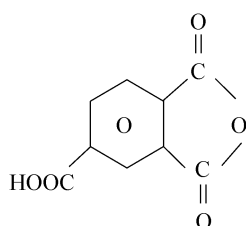
本标准适用于工业用偏苯三酸酐。

化学名称:1,3-二氢-1,3-二氧化-5-异苯并呋喃羧酸

化学文摘服务(CAS)号:552-30-7

分子式: $C_9H_4O_5$

结构式:



相对分子质量:192.13(按 2011 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/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 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6324.7—2014 有机化工产品试验方法 第 7 部分:熔融色度的测定

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固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 16631 高效液相色谱法通则

3 要求

工业用偏苯三酸酐的指标应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标	
	优等品	合格品
外观	白色或微带色片状固体	
偏苯三酸酐, $w/\%$	≥ 96.5	95.0
邻苯二甲酸酐, $w/\%$	≤ 0.05	0.10
酸值(以 KOH 计)/(mg/g)	≥ 873	865
熔融色度/Hazen 单位(铂-钴色号) $\leq$	130	150

4 试验方法

警示——试验方法规定的一些试验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蒸馏水。

分析中所用标准滴定溶液、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。

4.2 外观的测定

在日光灯或自然光下目测。

4.3 偏苯三酸酐含量的测定

4.3.1 原理

实验室样品中的偏苯三酸酐及邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、偏苯三甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸等杂质组分离溶于水后,转化为相应的酸。用高效液相色谱法,在选定的工作条件下,通过色谱柱使试料中的各组分分离,用紫外/可见光检测器检测,用校正面积归一化法定量,得到试料中偏苯三酸酐的质量分数。

4.3.2 试剂

4.3.2.1 甲醇:市售液相色谱级,CAS 号为 67-56-1。

4.3.2.2 水:按照 GB/T 6682 执行,一级,CAS 号为 7732-18-5。

4.3.2.3 磷酸:市售液相色谱级,CAS 号为 7664-38-2。

4.3.3 仪器设备

4.3.3.1 液相色谱仪:配有紫外/可见光检测器的高效液相色谱仪,其最小检测灵敏度应符合 GB/T 16631 的要求。

4.3.3.2 记录仪:色谱数据工作站或色谱数据处理机。

4.3.3.3 进样器:自动或手动进样器。

4.3.4 色谱柱及典型的色谱操作条件

推荐的色谱柱及典型操作条件见表 2,典型高效液相色谱图参见附录 A 图 A.1。各组分的保留时间参见附录 A 表 A.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件均可使用。

表 2 色谱柱和典型色谱操作条件

色谱柱	不锈钢材质,长 250 mm,内径 4.6 mm
固定相	十八烷基化学键合相型硅胶,粒度 5 μm
流动相	甲醇:水:磷酸=1:1:0.001(体积比)
流动相流量	0.6 mL/min
柱温	35 ℃
检测波长	240 nm
进样量	5 μL

4.3.5 试验步骤

称取实验室样品 0.1 g,置于 250 mL 锥形瓶或烧杯中,加 20 mL 水,移入(70±5)℃的水浴中加热约 20 min,摇晃,使试样溶解,加入 50 mL~200 mL 流动相,将溶液稀释到合适的浓度,使测得的组分色谱峰有合适的高度。用进样器抽取试料,注入液相色谱仪进行测定。

4.3.6 定量方法

校正面积归一化法。以高纯度的偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐等用称量法来测定一些重要组分的相对质量校正因子的方法见附录 B。

4.3.7 实验数据处理

偏苯三酸酐的质量分数 w_1 ,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_1}{A_1 + \sum f_i A_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- A_1 ——偏苯三酸酐对应峰的峰面积;
- f_i ——偏苯三酸酐以外的其他组分 i 的相对质量校正因子;
- A_i ——偏苯三酸酐以外的其他组分 i 对应峰的峰面积;
- $\sum f_i A_i$ ——偏苯三酸酐以外的其他组分的校正峰面积之和。

试验结果表示到小数点后两位。

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一批试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.13%,以大于 0.13%的情况不超过 5%为前提。

4.4 邻苯二甲酸酐含量的测定

4.4.1 原理

用外标法来定量,通过工作曲线查得或从相应的线性方程来计算出试样中邻苯二甲酸酐的质量,再

通过计算求得实验室样品中邻苯二甲酸酐的质量分数,必要时增加进样量。

4.4.2 试剂

4.4.2.1 甲醇:同 4.3.2.1。

4.4.2.2 水:同 4.3.2.2。

4.4.2.3 磷酸:同 4.3.2.3。

4.4.2.4 邻苯二甲酸酐:市售,分析纯,CAS 号为 85-44-9。

4.4.2.5 偏苯三酸酐工作物质:按 50 μL 的进样量,用液相色谱检测,不应出现邻苯二甲酸的峰。

4.4.3 仪器设备

同 4.3.3。

4.4.4 工作曲线的绘制

4.4.4.1 1 g/L 的偏苯三酸酐工作溶液

称取约 3 g 偏苯三酸酐工作物质,加入适量水,加热使其完全溶解,然后用水稀释至 3 000 mL,得到标称浓度约为 1 g/L 的偏苯三酸酐工作溶液 A。

4.4.4.2 标称浓度为 0.001 0 g/L 的邻苯二甲酸酐溶液

称取 0.10 g 邻苯二甲酸酐,精确至 0.000 1 g,用偏苯三酸酐工作溶液 A 溶解后,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用偏苯三酸酐工作溶液 A 稀释至刻度,得到标称浓度为 0.10 g/L 的邻苯二甲酸酐浓溶液 B。

移取 10 mL 邻苯二甲酸酐浓溶液 B 于 1 000 mL 容量瓶中,再用偏苯三酸酐工作溶液 A 稀释至刻度,混匀,得到标称浓度为 0.001 0 g/L 的邻苯二甲酸酐溶液 C。

4.4.4.3 工作溶液的配制

在 5 个 100 mL 的容量瓶中分别移入 5 mL、10 mL、25 mL、50 mL 和 75 mL 邻苯二甲酸酐溶液 C,然后用偏苯三酸酐工作溶液 A 稀释至刻度。这样,5 个工作溶液中的邻苯二甲酸酐的标称质量分别为 5 μg 、10 μg 、25 μg 、50 μg 和 75 μg ,而其中的偏苯三酸酐的浓度均为约 1 g/L。

用进样器分别抽取 5 μL 各个工作溶液,进样。读取上述各个工作溶液中邻苯二甲酸的色谱峰面积。根据各个工作溶液中所含的邻苯二甲酸酐的标称质量数和对应工作溶液中邻苯二甲酸的色谱峰的面积绘制偏苯三酸酐中的邻苯二甲酸酐的工作曲线,或根据最小二乘法拟合得到工作曲线的线性方程。

4.4.5 试验步骤

在 50 mL 烧杯中称取实验室样品 0.1 g,精确至 0.000 1 g,加 20 mL 水,移入 $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的水浴中加热约 20 min,摇晃,使试样完全溶解。冷却后,转移至 100 mL 的容量瓶中,用表 2 中的流动相定容至刻度。

用进样器抽取 5 μL 试料,注入液相色谱仪进行测定。根据测得的试料中邻苯二甲酸的色谱峰面积,查工作曲线得出或从相应的线性方程计算出试样中邻苯二甲酸酐的质量 m_1 。

4.4.6 实验数据处理

试样中邻苯二甲酸酐的质量分数 w ,按式(2)计算:

$$w = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——查工作曲线得出或从相应的线性方程计算出的试样中的邻苯二甲酸酐的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——偏苯三酸酐试样的质量的数值,单位为微克(μg)。

试验结果表示到小数点后三位。

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一批试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.015%,以大于 0.015%的情况不超过 5%为前提。

4.5 酸值的测定

4.5.1 原理

试样溶于水后,酸、酐组分转化为相应的酸,用碱标准滴定溶液滴定试料的总酸量。以每克试样消耗氢氧化钾的质量(mg)表示酸值。

4.5.2 试剂

4.5.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.5\text{ mol/L}$ 。氢氧化钠的 CAS 号为 1310-73-2。

4.5.2.2 酚酞指示液:浓度为 10 g/L。酚酞的 CAS 号为 77-09-8。

4.5.3 试验步骤

称取实验室样品 0.8 g,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 80 mL 无二氧化碳的水,移入 $(70\pm 5)^\circ\text{C}$ 的水浴中加热约 20 min,摇晃,使试样完全溶解。冷却,加 2 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至刚出现浅红色并在 15 s 内不褪色为终点。记录下滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积 V_1 。

在测定的同时,按相同的步骤,不加试样而使用相同数量的试剂溶液做空白试验。

4.5.4 试验数据处理

酸值(以 KOH 计) A ,单位为毫克每克(mg/g),按式(3)计算:

$$A = \frac{cM(V_1 - V_1')}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——氢氧化钾的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.11$);

V_1 ——滴定试料消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1' ——空白试验消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

试验结果表示到小数点后一位。

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一批试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 1.9 mg/g ,以大于 1.9 mg/g 的情况不超过 5%为前提。

4.6 熔融色度的测定

称取 $(67\pm 0.5)\text{ g}$ 实验室样品(其熔融后的体积相当于 50 mL),置于 50 mL 纳氏比色管中,按

GB/T 6324.7—2014 的 3.2 规定的目视比色法,将纳氏比色管放在预先加热到 205 °C 的电加热块中,保持 16 min~20 min,使试料完全熔融。取出装有熔融后的试料的纳氏比色管,尽快将熔融的试料和标准铂-钴比色溶液进行比色。

5 检验规则

5.1 出厂检验项目

表 1 所列的项目均为出厂检验项目,应逐批进行检验。工业用偏苯三酸酐由生产厂的质量检验部门进行检验。

5.2 检验批的构成

在原材料、工艺不变的条件下,产品连续生产的实际批为一个组批,但若干个生产批构成一个检验批的时间通常不超过 1 d。

5.3 样品要求

按 GB/T 3723、GB/T 6678 和 GB/T 6679 的规定采集样品。所采样品总量应不少于 500 g。将样品充分混合后,分装于两个清洁、干燥、带封口的塑料瓶或磨口玻璃瓶中,贴上标签,注明生产厂名称、产品名称、批号、采样日期和采样者。一瓶供分析检验用,另一瓶保存三个月备查。

5.4 判定和复验

检验结果的判定按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。检验结果中如有一项指标不符合本标准的要求时,应重新自双倍数量的包装单元中采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求,整批产品应作降等或不合格处理。

6 标识、包装、运输、贮存

6.1 标识

6.1.1 产品标识

工业用偏苯三酸酐的包装袋上应有明显的标识,其内容至少包括:

- a) 生产厂名称和联系方式;
- b) 产品名称;
- c) 批号或生产日期;
- d) 净含量;
- e) 本标准编号;
- f) GB/T 191 中规定的“禁用手钩”“怕晒”和“怕雨”标志等。

6.1.2 产品质量证明书的内容

生产厂应保证每批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:

- a) 生产厂名称和联系方式;
- b) 产品名称;
- c) 生产日期或批号;
- d) 质量等级;

e) 本标准编号。

6.2 包装

工业用偏苯三酸酐可采用下列方式包装：

- a) 用内衬塑料袋的复合纸袋包装,每袋 25 kg;
- b) 用内衬塑料袋的复合编织袋包装,每袋 500 kg 或 1 000 kg;
- c) 经供需双方协商,可根据顾客的合理要求,采用其他符合安全规定的形式包装。

6.3 运输

运输、装卸工作中应防止雨淋、日光曝晒,避免包装破损。

6.4 贮存

工业用偏苯三酸酐应贮存在阴凉、通风、干燥的仓库内,与碱性物质、强氧化剂分开存放。防止日光直射、受潮,并远离热源。

警告——偏苯三酸酐可燃,其微细分散的颗粒物在空气中可形成爆炸性混合物,在干燥状态,由于搅拌、空气输送、注入等能够产生静电。发生火灾时应采用雾状水、干粉、砂土灭火。

吸入该物质粉尘后,可能会引起咳嗽、头痛、恶心、呼吸短促、喘息。某些症状可能会推迟出现。皮肤接触该物质,会引起发红。眼睛接触该物质,会引起发红、疼痛。食入该物质会出现恶心、腹部疼痛、有灼烧感,甚至会出现呕吐、腹泻。

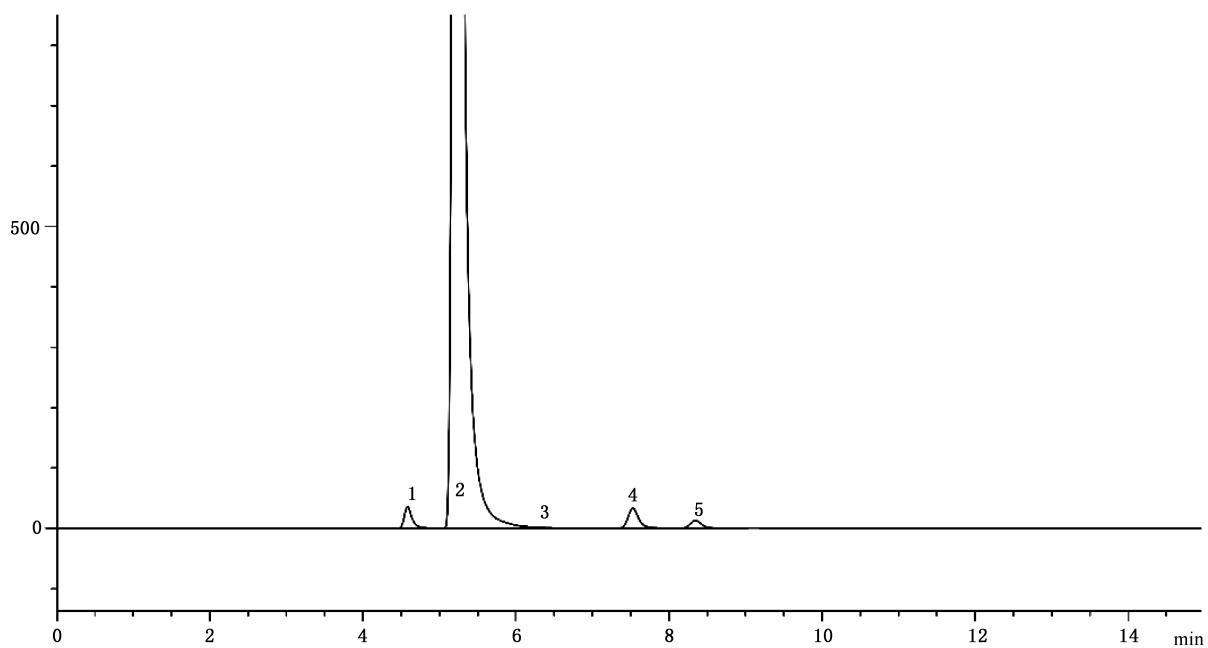
应采用适用于有毒颗粒物的过滤呼吸器进行防护。

附 录 A
(资料性附录)

偏苯三酸酐含量测定的典型高效液相色谱图和保留时间

A.1 偏苯三酸酐含量测定的典型高效液相色谱图

偏苯三酸酐含量测定的典型高效液相色谱图如图 A.1。



说明：

- 1——均苯四甲酸；
- 2——偏苯三甲酸；
- 3——邻苯二甲酸；
- 4——对苯二甲酸；
- 5——间苯二甲酸。

图 A.1 典型的高效液相色谱图

A.2 各组分的保留时间

各组分的保留时间如表 A.1。

表 A.1 各组分的保留时间

峰序号	组分名称	保留时间/min
1	均苯四甲酸	4.59
2	偏苯三甲酸	5.22
3	邻苯二甲酸	6.32
4	对苯二甲酸	7.53
5	间苯二甲酸	8.34

附 录 B
(规范性附录)
相对质量校正因子的测定

B.1 测定步骤

以试样中偏苯三酸酐溶解于水后在液相色谱图中显示的偏苯三甲酸的相对质量校正因子为 1.00, 选取可以获得的某杂质的高纯度标准样品和适量试样混合, 在试样中该杂质的水解产物的质量分数附近, 用称量法配成一系列已知质量比的标样-偏苯三酸酐混合物, 按规定的条件制成试样, 将加入杂质和偏苯三酸酐的称量比换算成杂质或其水解产物占不含溶剂的混合物中的质量分数, 在相同的色谱条件下测定该系列混合物水解后该杂质或其水解产物的质量分数。

以液相色谱法测得的某杂质或其水解产物的质量分数为横坐标, 以称量法配制、换算出来的该杂质或其水解产物的质量分数为纵坐标作图, 形成某杂质或其水解产物相对质量校正因子的工作曲线, 用最小二乘法求得各试验点的相关系数和曲线斜率。在相关系数大于或等于 0.99 的前提下, 该工作曲线的斜率就是该杂质或其水解产物的相对质量校正因子。如果相关系数小于 0.99, 则要排除引起试验误差的主要原因, 重新测定。

对苯二甲酸的标样应先溶于甲醇, 再按一定的质量比和试样的水溶液配成对苯二甲酸标样-偏苯三甲酸的系列混合物, 换算出对苯二甲酸在不含溶剂的混合物中的质量分数。

B.2 相对质量校正因子的定期测定

相对质量校正因子应实际测定, 并应定期进行校验。
