



中华人民共和国国家标准

GB/T 26608—2011

工业用回收一氯甲烷

Recovered methyl chloride for industrial use

2011-06-16 发布

2011-11-01 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技术委员会(SAC/TC 63/SC 2)归口。

本标准起草单位：浙江新安化工集团股份有限公司。

本标准参加起草单位：南通江山农药化工股份有限公司、福建三农集团股份有限公司、浙江菱化实业股份有限公司、江苏省双阳化工有限公司。

本标准主要起草人：叶世胜、陈浩、徐欣娟、黄瑛。

工业用回收一氯甲烷

1 范围

本标准规定了工业用回收一氯甲烷的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存及安全。

本标准适用于副产回收生产的工业用一氯甲烷。

分子式： CH_3Cl

相对分子质量：50.49(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 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 5100 钢质焊接气瓶

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 7373—2006 工业用二氟一氯甲烷(HCFC-22)

GB/T 7376—2008 工业氟代甲烷类中微量水分的测定

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 14193 液化气体气瓶充装规定

3 要求

3.1 感官

无色透明和无悬浮物、有挥发性醚味的气体或压缩液体。

3.2 要求

工业用回收一氯甲烷指标应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
一氯甲烷, $w/\%$	≥ 99.9		99.5
水分, $w/\%$	≤ 0.005	0.020	0.050
酸度(以 HCl 计), $w/\%$	$\leq 0.000\ 5$	0.001 0	0.005 0
蒸发残渣, $w/\%$	≤ 0.003		0.005

4 试验方法

4.1 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。

4.2 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 GB/T 6682 中规定的三级水。

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

4.3 感官的判断

取液化后的样品约 30 mL,置于 50 mL 烧杯中。附在烧杯外壁的冰或潮湿用干燥的布揩去,由侧面观察应无色透明和无悬浮物。嗅其气味,应有挥发性醚味。

4.4 一氯甲烷含量的测定

4.4.1 方法提要

采用气相色谱法。在选定的工作条件下,使试样汽化后,通过毛细管色谱柱,使各组分得到分离,用火焰离子化检测器(FID)检测,采用面积归一化法定量。

4.4.2 试剂

4.4.2.1 氢气,体积分数 $\geq 99.95\%$ 。

4.4.2.2 氮气,体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

4.4.2.3 空气,经活性炭和分子筛净化。

4.4.3 仪器

4.4.3.1 气相色谱仪:配有分流装置及氢火焰离子化检测器(FID)的任何型号的气相色谱仪。整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 的规定,线性范围满足分析要求。

4.4.3.2 记录仪:色谱工作站或数据处理机。

4.4.3.3 采样器:(250~1 000)mL 不锈钢钢瓶,内壁抛光。采样器结构尺寸示意图见图 1。

单位为毫米

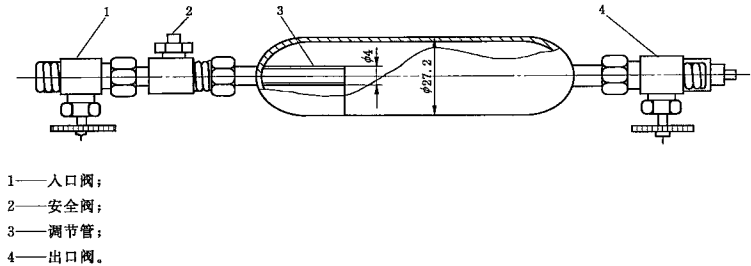


图 1 采样器结构尺寸示意图

4.4.3.4 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 2。

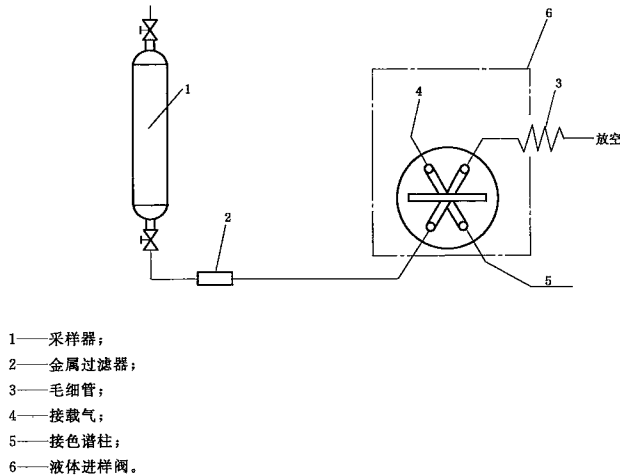


图 2 进样装置流程示意图

金属过滤器中的不锈钢烧结砂芯的孔径为 $(2\sim 4)\mu\text{m}$,以滤除样品中可能存在的机械杂质,保护进样阀。进样器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,影响试验重复性。

4.4.4 色谱分析条件

本标准推荐的色谱柱及色谱操作条件见表 2。典型色谱图及各组分相对保留值见附录 A 中图 A.1 和表 A.1。其他能达到同分离效果的色谱柱及色谱操作条件均可使用。

表 2 色谱柱及典型操作条件

项 目	参 数
毛细管色谱柱	30 m×0.53 mm×1 μm(柱长×柱内径×液膜厚度)
固定相	聚乙二醇-20M
柱温	初始温度 40 ℃,保持 4 min(待氯甲烷峰出完);以 32 ℃/min 速率升温到 220 ℃,保持 2 min
汽化室温度/℃	260
检测器温度/℃	260
载气(N ₂)流量/(mL/min)	3
氢气流量/(mL/min)	40
空气流量/(mL/min)	400
液体进样量/μL	3

4.4.5 分析步骤

4.4.5.1 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%。

4.4.5.2 测定

调节仪器达到表 2 推荐的色谱分析条件,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,按图 2 与液体进样阀连接,密封接口,连接管体积尽可能小,以减少空气影响。缓缓打开采样器出口阀,控制样品流量,用液态样品冲洗定量管数秒,排除系统中空气后,进样测定。若采样器内压力不足,可充入氮气加压。用面积归一化法计算。

4.4.6 结果计算

一氯甲烷的质量分数 w_1 ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A}{\sum A_i} \times 100$$

..... (1)

式中:

- A ——一氯甲烷的峰面积;
- $\sum A_i$ ——各组分峰面积的总和。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.10%。

4.5 酸度的测定

4.5.1 方法提要

使试样气化,鼓泡进入吸收液中,以吸收试样中所含的酸性物质。以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,计算酸度(以 HCl 计)。

4.5.2 试剂

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

4.5.2.2 酚酞指示液:10 g/L。

4.5.2.3 吸收液:取 400 mL 水于锥形瓶中,加入酚酞指示液 2~3 滴,用氢氧化钠标准滴定溶液(4.5.2.1)滴定至溶液呈微红色。

4.5.3 仪器

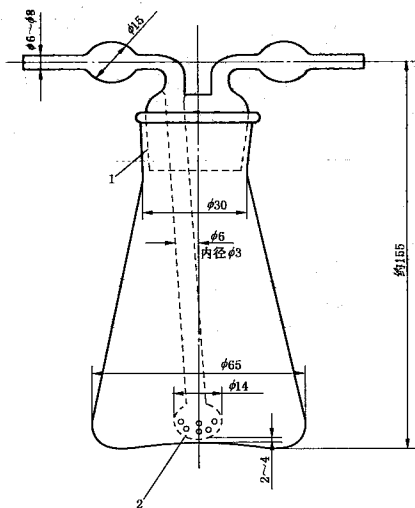
4.5.3.1 采样器:同 4.4.3.3。

4.5.3.2 锥形瓶。

4.5.3.3 吸收瓶:结构示意图见图 3,或其他可达到同等要求的装置。

4.5.3.4 电子天平:最大称量不小于 5 000 g,分度值 1 g。

单位为毫米



1——可互换磨口接头;

2——玻璃烧结砂芯 1# 或 2#。

图 3 吸收瓶结构示意图

4.5.4 分析步骤

在三只吸收瓶中分别加入 100 mL 吸收液,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 试样后,关闭采样器出口阀,取下钢瓶,擦干称量,精确至 1 g。合并吸收瓶的溶液,移入锥形瓶中。用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色,30 s 不退色为终点。记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

4.5.5 结果计算

酸度以盐酸(HCl)计的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{VcM}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液(4.5.2.1)的体积的准确数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——氯化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=36.5$)。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 2%。

4.6 水分的测定

4.6.1 卡尔·费休法-库仑电量法(仲裁法)

按 GB/T 7376—2008 中 5.3 的规定进行。

4.6.2 电解法

按 GB/T 7376—2008 中 5.4 的规定进行。

4.7 蒸发残渣的测定

按 GB/T 7373—2006 中 4.7 的规定进行。

其中称样量 500 g,精确至 1 g。试样置于蒸发器的称量管中,将蒸发器称量管部分浸入水浴,调水浴温度至试样蒸发完全,所需时间约 2 h。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.001%。

5 检验规则

5.1 检验分类

5.1.1 型式检验

型式检验项目为感官和表 1 中的所有项目,在正常情况下,每三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) 主要原料有变化;
- b) 工艺等有较大改变,可能影响产品性能时;
- c) 产品长期停产后,恢复生产时;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- e) 合同规定。

5.1.2 出厂检验

出厂检验项目为外观及表1中的一氯甲烷含量、水分,应逐批进行检验。

5.2 检验

工业用回收一氯甲烷应由生产厂的质量监督检验部门进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品符合本标准要求。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:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称;
- c) 生产日期或者批号;
- d) 产品等级;
- e) 本标准编号。

5.3 组批

以同等质量的产品为一批,可按产品贮罐组批,或按生产周期进行组批。

5.4 采样

生产厂可从贮罐中或生产线上采取有代表性的样品。采样单元数按 GB/T 6678 的规定确定,采样方法按 GB/T 6680 的规定进行。采样量应保证足够分析检验用。采样容器上应粘贴标签,注明产品名称、批号、取样日期、取样地点、取样者姓名。

5.5 判定规则与复验

检验结果的判定按 GB/T 8170 规定的修约值比较法进行。分析结果的最终表示应和技术要求的数值的位数一致。

检验结果如果有一项指标不符合本标准要求时,钢瓶装产品应重新自两倍量的包装单元中采样进行检验,罐装产品应重新采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则该批产品应作不合格处理。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

工业用回收一氯甲烷包装容器上应涂印牢固清晰的标志,其内容包括:

- a) 产品名称;
- b) 生产厂名称、厂址;
- c) 批号或生产日期;
- d) 产品等级;
- e) 净含量;
- f) 本标准编号;
- g) 按 GB 190 规定的“易燃气体”标志、按 GB/T 191 规定的“怕晒”标志。

6.2 包装

6.2.1 工业用回收一氯甲烷应用于干燥、清洁的液化气体气瓶密封包装。

6.2.2 工业用回收一氯甲烷小批量产品用钢瓶包装运输,钢瓶质量应符合 GB 5100 的规定,钢瓶充装

应符合 GB 14193 的规定,充装系数不得大于 0.81 kg/L。

6.2.3 工业用回收一氯甲烷大批量产品可采用铁路罐车、汽车罐车、轮船船舱包装运输。

6.3 运输

工业用回收一氯甲烷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。

6.4 贮存

6.4.1 工业用回收一氯甲烷应贮放在干燥通风的库房内,应与氧气、压缩空气、氧化剂等分开存放;不应靠近热源,严禁日晒雨淋。

6.4.2 工业用回收一氯甲烷贮存的库房照明、通风等设施应采用防爆型,开关设在库房外;库房必须有严禁烟火、火的警示牌;有防火防爆技术措施,禁止使用易产生火花的机械设备和工具,配备相应品种和数量的消防器材。

7 安全

7.1 危险警告

一氯甲烷是易燃、有害气体,吸入会引起眩晕、恶心。与空气混合或遇高热容器内压力增大,有燃烧、爆炸的危险。禁止与铝及铝合金材料接触。

7.2 安全措施

7.2.1 工作场所中一氯甲烷的时间加权平均容许浓度为 60 mg/m^3 。

7.2.2 操作人员应佩戴好防护用具,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。

附 录 A
(规范性附录)

一氯甲烷含量测定的典型色谱图及各组分相对保留值

A.1 一氯甲烷含量测定的典型色谱图

典型色谱图见图 A.1。

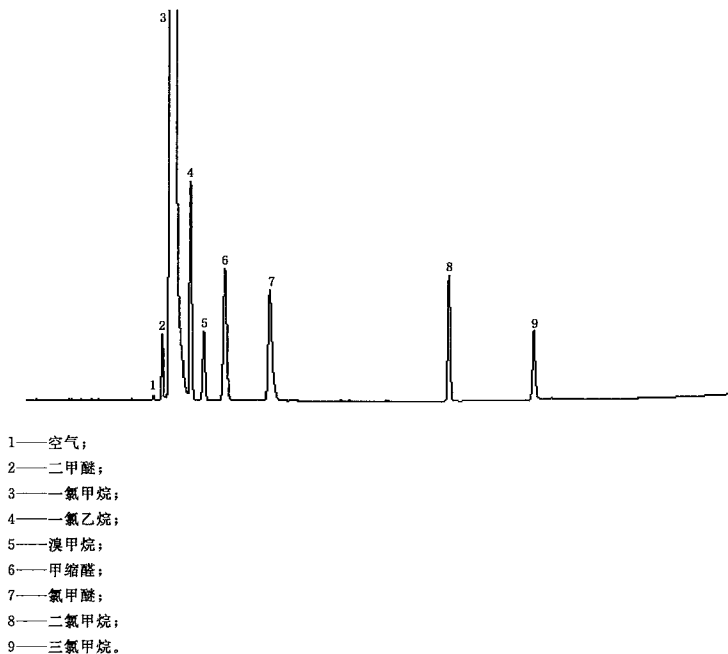


图 A.1 一氯甲烷(回收)典型色谱图

A.2 各组分相对保留值

各组分相对保留值见表 A.1。

表 A.1 各组分相对保留值

序 号	组 分 名 称	相对保留值
1	空气	0.80
2	二甲醚	0.92
3	一氯甲烷	1
4	一氯乙烷	1.11
5	溴甲烷	1.19
6	甲缩醛	1.34
7	氯甲醚	1.64
8	二氯甲烷	2.50
9	三氯甲烷	3.02

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
工业用回收—氟甲烷
GB/T 26608—2011

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字
2011 年 10 月第一版 2011 年 10 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-43479 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 26608—2011