



中华人民共和国国家标准

GB/T 13098—2006
代替 GB/T 13098—1991

工业用环氧乙烷

Ethylene oxide for industrial use

2006-01-23 发布

2006-11-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
工业用环氧乙烷
GB/T 13098—2006

*

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 0.75 字数 18 千字
2006 年 11 月第一版 2006 年 11 月第一次印刷

*

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

前 言

本标准修改采用前苏联国家标准 ГОСТ 7568:1988《环氧乙烷 技术条件》(俄文版,含 1994 年修改通知单,以下简称 ГОСТ 标准)。

本标准根据 ГОСТ 标准重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ГОСТ 标准章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情,在采用 ГОСТ 标准时,本标准做了一些修改。本标准与 ГОСТ 标准的主要差异如下:

- ГОСТ 标准技术要求分为纯净和技术两个等级,本标准分为优等品和一等品两个等级。本标准未设置不挥发物项目。本标准优等品指标与 ГОСТ 标准纯净级比较:环氧乙烷的质量分数由 $\geq 99.90\%$ 修改为 $\geq 99.95\%$,这是为了使指标更为合理;总醛的质量分数由 $\leq 0.001\%$ 修改为 $\leq 0.003\%$ (本标准的第 3 章),这是为了符合我国产品质量实际情况确定的;
- 酸的试验方法中,将 ГОСТ 标准取 50 mL 液态样品直接进行滴定修改为取 70 mL 液态样品自然挥发至 50 mL 后进行滴定(本标准的 4.7)。这是为了消除样品中二氧化碳对酸测定的影响;
- 水分和色度试验方法采用了通用方法国家标准(本标准的 4.6 和 4.9)。

本标准代替 GB/T 13098—1991《工业环氧乙烷》。

本标准与 GB/T 13098—1991 相比主要变化如下:

- 增加了二氧化碳和色度两个项目,取消了无机氯项目(1991 年版的第 3 章,本版的 3.2);
- 取消了合格品等级;优等品和一等品含量指标分别由 $\geq 99.0\%$ 和 $\geq 98.0\%$ 修改为 $\geq 99.95\%$ 和 $\geq 99.90\%$;总醛指标分别由 $\leq 0.01\%$ 和 $\leq 0.10\%$ 修改为 $\leq 0.003\%$ 和 $\leq 0.01\%$;一等品水分指标由 $\leq 0.1\%$ 修改为 $\leq 0.05\%$ 。(1991 年版的第 3 章,本版的 3.2)。
- 环氧乙烷含量的试验方法采用了 ГОСТ 标准的试验方法,由滴定法改为差减法(1991 年版的 4.2,本版的 4.2)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会(SAC/TC63/SC2)归口。

本标准由扬子石油化工股份有限公司和上海石油化工股份有限公司负责起草。

本标准主要起草人:贾贵、吴晨光、章洪良、屈玲娣。

本标准于 1991 年 7 月首次发布。

工业用环氧乙烷

1 范围

本标准规定了工业用环氧乙烷的要求、试验方法、检验规则以及包装、标志、运输、贮存及安全。

本标准适用于乙烯直接氧化法制取的环氧乙烷。该产品主要用作合成助剂、医药、化纤、染料中间体等。

分子式: C_2H_4O

结构式: $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$

相对分子质量: 44.05 (按 2001 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 190 危险货物包装标志

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 603—2002, ISO 6353-1:1982, NEQ)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3143 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位—铂-钴色号)

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, idt ISO 3165:1976)

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

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 6682—1992, eqv ISO 3696:1987)

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

中华人民共和国国务院令(2003)373 号《特种设备安全监察条例》

质技监局锅发(1999)154 号《压力容器安全技术监察规程》

质监局(2003)46 号《气瓶安全监察规程》

劳部发(1994)262 号《液化气体汽车罐车安全监察规程》

3 要求

3.1 外观:无色透明,无机械杂质。

3.2 工业用环氧乙烷应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指 标	
	优等品	一等品
环氧乙烷的质量分数/%	≥ 99.95	99.90
总醛(以乙醛计)的质量分数/%	≤ 0.003	0.01
水的质量分数/%	≤ 0.01	0.05
酸(以乙酸计)的质量分数/%	≤ 0.002	0.010
二氧化碳的质量分数/%	≤ 0.001	0.005
色度/Hazen 单位(铂-钴色号)	≤ 5	10

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健康措施。

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 规定的三级水。

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。

4.3 外观

于 50 mL 具塞比色管中,加入液态实验室样品,在日光灯或日光下轴向目测。

4.4 环氧乙烷含量的测定

4.4.1 方法提要

用 100.00 减去环氧乙烷中各种杂质质量分数的总和,计算得到环氧乙烷的质量分数。

4.4.2 结果计算

环氧乙烷含量的质量分数 w_1 ,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = 100.00 - \sum w_i \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\sum w_i$ ——环氧乙烷中各种杂质(总醛、水、酸、二氧化碳)质量分数的总和,分别按 4.5、4.6、4.7 和 4.8 测定。

4.5 总醛(以乙醛计)含量的测定

4.5.1 方法原理

当溶液的 pH 值为 3~4 时,亚硫酸氢钠与醛反应生成 α -羟基磺酸,用碘标准滴定溶液滴定未反应的亚硫酸氢钠。加入碳酸氢钠,改变溶液的 pH 值,使与醛反应的亚硫酸氢根释放出来,再用碘标准溶液滴定释放的亚硫酸氢根,计算试样中以乙醛计的总醛的含量。

4.5.2 试剂

4.5.2.1 碳酸氢钠。

4.5.2.2 无水乙醇。

4.5.2.3 硫酸溶液: $c(1/2H_2SO_4)=0.5\text{ mol/L}$ 。

4.5.2.4 亚硫酸氢钠标准溶液: $c(1/2NaHSO_3)=0.10\text{ mol/L}$ 。

称取 5 g 亚硫酸氢钠,精确至 0.1 g,溶于少量水中,加入 50 mL 无水乙醇并移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。用硫酸溶液调节其 pH 值至 3.5(用 pH 计测定)。此溶液每次使用前须进行

pH 值测定,若溶液的 pH 值低于 3.0,则此溶液不能使用,应重新配制。

4.5.2.5 亚硫酸氢钠标准溶液: $c(1/2\text{NaHSO}_3)=0.02\text{ mol/L}$ 。

用亚硫酸氢钠溶液(4.5.2.4)于使用前稀释,并调节 pH 值至 3.5。

4.5.2.6 碘标准滴定溶液: $c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$ 。

4.5.2.7 碘标准滴定溶液: $c(1/2\text{I}_2)=0.01\text{ mol/L}$ 。

4.5.2.8 淀粉指示液:5 g/L。

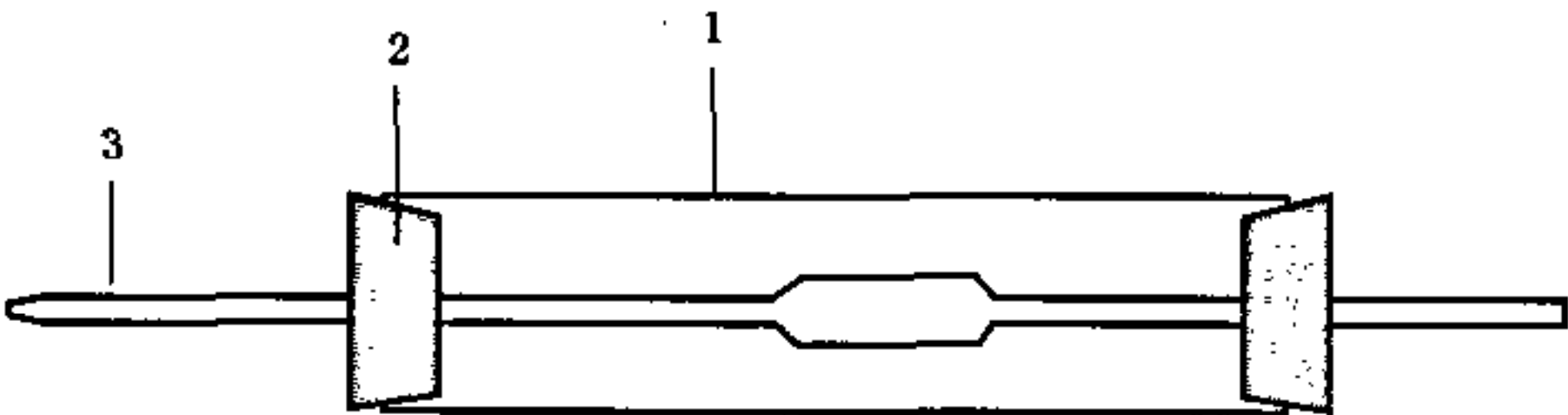
4.5.3 仪器

4.5.3.1 一般实验室仪器。

4.5.3.2 微量滴定管:分刻度 0.02 mL。

4.5.3.3 夹套移液管:5 mL。

于 5 mL 移液管外装一玻璃套管,套管两端用橡皮塞塞住。使用时,夹套管中装入冰盐水。夹套移液管示意图见图 1。



1——玻璃套管;
2——橡皮塞;
3——移液管。

图 1 夹套移液管示意图

4.5.4 分析步骤

用移液管吸取 25.0 mL 亚硫酸氢钠标准溶液,置于内盛 50 mL 水的具塞磨口瓶中,置于冰浴中冷却至 0℃~4℃,用夹套移液管取 5.0 mL 实验室样品置于磨口瓶中,盖紧瓶塞,摇匀,于冰浴中放置 30 min,加入淀粉指示液 1 mL,用碘标准滴定溶液滴定至溶液呈蓝色,保持 30 s 不褪色,不计读数。

加 1 g 碳酸氢钠,此时溶液蓝色消失。通过微量滴定管用碘标准滴定溶液滴定至溶液出现蓝色,并保持 30 s 不褪色即为终点,读取消耗的碘标准滴定溶液的体积。

注:样品的含醛量在质量分数为 0.01% 以上时,用亚硫酸氢钠标准溶液(4.5.2.4)和碘标准滴定溶液(4.5.2.6)进行测定;含醛量在质量分数为 0.01% 以下时,用亚硫酸氢钠标准溶液(4.5.2.5)和碘标准滴定溶液(4.5.2.7)进行测定。

在测定的同时,按与测定相同的步骤,对不加试料而使用相同数量的试剂溶液做空白试验。

4.5.5 结果计算

总醛(以乙醛计)含量的质量分数 w_2 ,数值以 % 表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{[(V_1 - V_2)/1\,000]cM}{V \cdot \rho_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_1 ——试料消耗碘标准滴定溶液(4.5.2.6)或(4.5.2.7)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——空白消耗碘标准滴定溶液(4.5.2.6)或(4.5.2.7)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——碘标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- M ——乙醛($1/2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})=22.02$];
- V ——试料的体积的数值,单位为毫升(mL);
- ρ_4 ——4℃时环氧乙烷的密度的数值,单位为克每毫升(g/mL) ($\rho_4=0.891$)。

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绝对差值,当总醛的质量分数在 0.01% 以下时不大于 0.0005%;当总醛的质量分数在 0.01% 以上时不大于 0.002%。

4.6 水含量的测定

按 GB/T 6283 的规定进行,用夹套移液管移取实验室样品。必要时反应瓶外面用冰水浴冷却,以防止加入样品时因样品暴沸使滴定液溅出。

取两次重复测定结果的算术平均值为测定结果,两次测定结果的绝对差值,当水分在 0.01% 以下时不大于 0.001%;当水分在 0.01% 以上时不大于 0.003%。

4.7 酸(以乙酸计)含量的测定

4.7.1 方法提要

以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试料,根据消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积计算以乙酸计的酸含量。

4.7.2 试剂

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

4.7.2.2 酚酞指示液:10 g/L。

4.7.3 仪器

一般实验室仪器。

4.7.4 分析步骤

于冷却至 0℃~4℃ 的 100 mL 量筒中加入 70 mL 实验室样品,并放置使其挥发至 50 mL,以释放可能存在的二氧化碳。

向在冰浴上冷却至 0℃~4℃ 的,盛有 40 mL 水的锥形瓶中加入 0.2 mL 酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色,保持 15 s 不褪色,不计读数。将上述挥发至 50 mL 的试样倒入该锥形瓶中,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色,保持 15 s 不褪色为终点。

4.7.5 结果计算

酸度以乙酸(CH_3COOH)的质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(V_1/1\,000)c_1M_1}{V \cdot \rho_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液(4.7.2.1)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——实验室样品的体积的数值,单位为毫升(mL)($V=70$);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 ——乙酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1=60.1$);

ρ_4 ——4℃ 时环氧乙烷的密度的数值,单位为克每毫升(g/mL)($\rho_4=0.891$)。

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绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

4.8 二氧化碳含量的测定

4.8.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的工作条件下,使样品气化后经色谱柱分离,用热导检测器检测,采用外标法定量。

4.8.2 试剂

4.8.2.1 高纯氮气:纯度大于 99.99%(体积分数)。

4.8.2.2 标准样品:二氧化碳标准气,浓度接近实际样品中的二氧化碳浓度(体积分数),氮气为底气。

4.8.3 仪器

4.8.3.1 一般实验室仪器。

- 4.8.3.2 气相色谱仪:附热导检测器,灵敏度及稳定性符合 GB/T 9722 中有关规定的任何型号的气相色谱仪。
- 4.8.3.3 积分仪或色谱工作站。
- 4.8.3.4 气体定量进样阀。
- 4.8.3.5 复合膜气体取样袋:2 L。
- 4.8.3.6 医用注射器:5 mL。
- 4.8.3.7 微量注射器:25 μ L。
- 4.8.4 色谱柱及典型操作条件

本标准推荐的色谱柱及典型操作条件见表 2,典型色谱图见图 2。其他能达到同等分离程度的色谱柱及操作条件也可使用。色谱柱在首次使用前应进行老化处理,老化温度为 180℃,老化时间为 30 h。

表 2 色谱柱及典型操作条件

色谱柱材质	不 锈 钢
柱长/m	3
柱内径/mm	3
固定相	Porapak Q
固定相粒度/mm	0.25~0.50(80 目~100 目)
载气	氮气
载气流速/(mL/min)	40
柱温/℃	30
进样口温度/℃	120
检测器温度/℃	150
进样量/mL	1~5

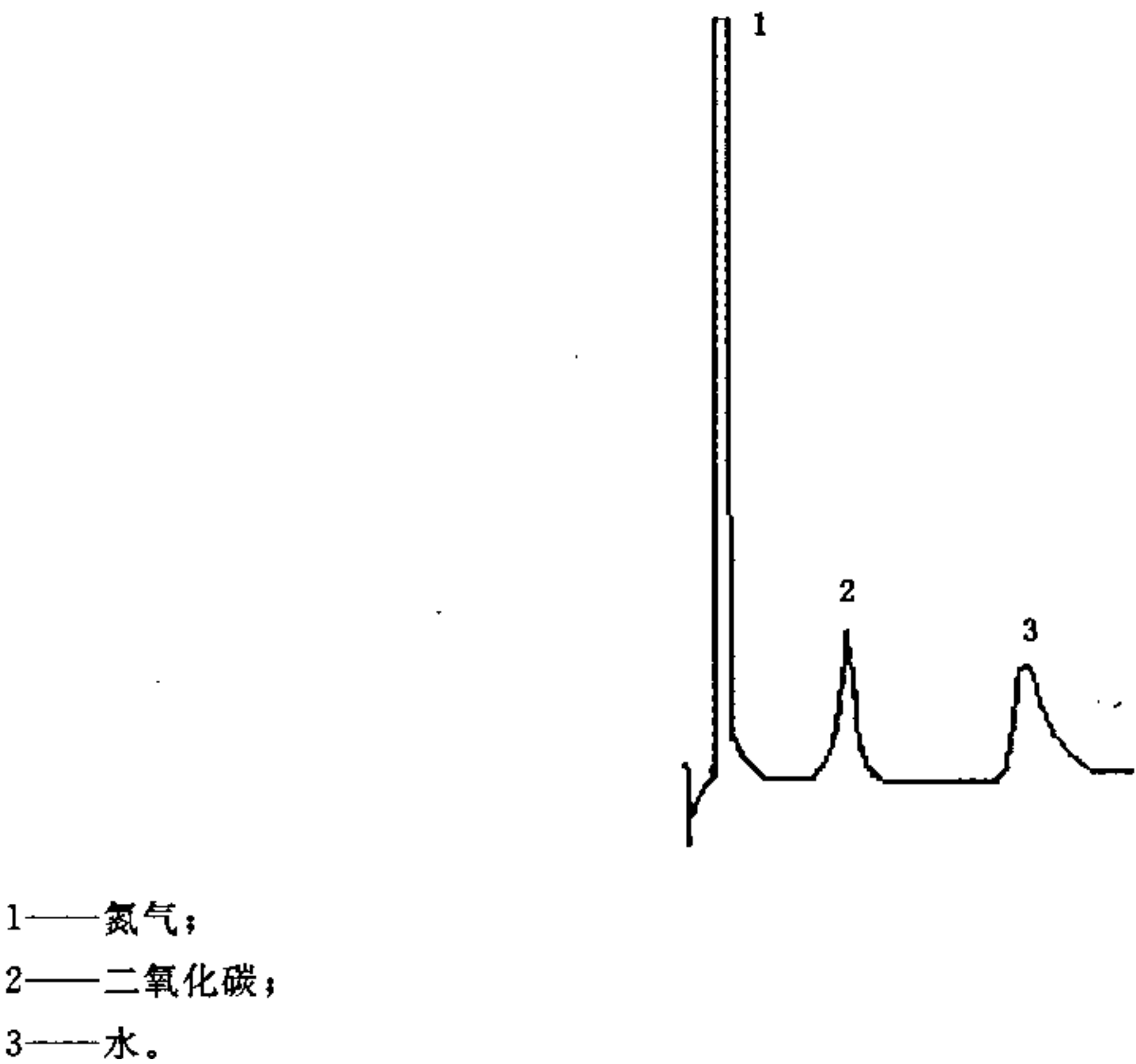


图 2 二氧化碳含量测定的典型色谱图

4.8.5 分析步骤

4.8.5.1 设定操作参数

根据仪器说明书,调节仪器至表 2 所示的操作条件,待仪器稳定后即可开始测定。

4.8.5.2 标准样品分析

通过气体进样阀将一定体积的标准样品注入色谱仪,进行色谱分析,测量二氧化碳的峰面积。

标准样品两次重复测定二氧化碳的峰面积之差应不大于其算术平均值的 5%,取其算术平均值供计算样品中二氧化碳含量用。

4.8.5.3 试样分析

用高纯氮气反复置换气体取样袋,排空取样袋中的气体。用在低温冷冻过的医用注射器吸取 1 mL~2 mL 液态实验室样品注入金属取样袋中,使样品于常温下完全气化。用气化后的试样吹洗色谱仪的气体进样阀或玻璃注射器,将与标准样品相同体积的气态试样注入色谱仪进行分析,记录二氧化碳的峰面积。之后,可升高色谱仪柱箱温度至 180℃,使环氧乙烷组分尽快从色谱柱流出,将色谱仪柱箱温度降至正常测定时的操作条件,待仪器稳定后开始下一次分析。

4.8.6 结果计算

二氧化碳含量的质量分数 w_4 ,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{A}{A_s} \times c_s \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A——试样中二氧化碳的峰面积;

A_s ——标准样品中二氧化碳的峰面积;

c_s ——标准样品中二氧化碳的浓度的体积分数,数值以 % 表示。

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绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 30%。二氧化碳测定值小于 0.000 5% 时,按小于 0.000 5% 报告。

4.9 色度的测定

在冷却至 0℃~4℃ 的 50 mL 比色管中加入实验室样品至刻度。用吸水纸擦干比色管外壁的冷凝水,迅速按 GB/T 3143 的规定进行测定。

5 检验规则

5.1 检验分为出厂检验和型式检验。

5.1.1 出厂检验项目为表 1 中的环氧乙烷含量、总醛含量、水含量和酸含量,应逐批进行检验。

5.1.2 型式检验项目为表 1 中的全部项目,在正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,也应进行型式检验。

- a) 更新关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产又恢复生产;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异;
- e) 合同规定。

5.2 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,每批不超过 600 t。

5.3 采样按 GB/T 6680 的规定进行。

5.3.1 生产厂可从贮罐中或生产线上采取有代表性的样品,用户可以从贮运槽车中采取有代表性的样品,或从同一批环氧乙烷钢瓶中采样,采取样品的钢瓶数不应少于总钢瓶数的 10%,但采样的钢瓶数不得少于 3 瓶。采样可用钢瓶或试样瓶采样,采样者应熟悉和遵守 GB/T 3723 的规定。

5.3.2 用样品瓶采样时,将清洁干燥的具塞样品瓶及连接环氧乙烷容器阀的导出管一并置于冰浴中冷

却,冷却时应保持容器和连接管的干燥。采样时,将导出管与环氧乙烷容器阀口连接,打开容器阀将样品导入瓶内,采样完毕后,关闭容器阀,塞住样品瓶塞,拆除连接用导向管,清洗、干燥备用。

5.3.3 采样量不少于 300 mL,贮于清洁干燥的采样钢瓶或样品瓶中。贴上标签,注明产品名称、生产日期、批号、采样日期和采样者姓名等。样品瓶应密封并保存在冰浴中。采样后应尽快进行分析。

5.4 工业用环氧乙烷应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证每批出厂的环氧乙烷都符合本标准的要求。每批出厂产品都应附有一定格式的质量证明书,内容包括:生产厂名称和厂址、产品名称、生产日期或批号、质量等级、净质量和本标准编号等。

5.5 使用单位可按照本标准的规定对所收到的产品进行验收。产品的验收期限一般为自出厂日期起 30 日内,验收期限也可由供需双方协商确定。

5.6 检验结果的判定按 GB/T 1250 中规定的修约值比较法进行。检验结果如有任何一项指标不符合本标准的要求时,则应重新加倍采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准的要求,则整批产品应作降等或不合格处理。

6 包装、标志、运输和贮存

6.1 包装

工业用环氧乙烷应采用不锈钢钢瓶包装,或采用罐体材料为不锈钢的罐车灌装,钢瓶、罐车的检查、充装、使用、管理等事项应按《特种设备安全监察条例》、《压力容器安全技术监察规程》、《气瓶安全监察规程》和《液化气体汽车罐车安全监察规程》的规定执行。钢瓶和罐车的充装量不得大于 0.79 kg/L。

工业用环氧乙烷也可用经国家有关部门认可能确保安全的其他容器包装、灌装,并按该容器的有关安全监察、管理规定执行。

6.2 标志

工业用环氧乙烷包装容器上应有牢固的标志,标明产品名称、生产厂名称和厂址、商标、生产日期或批号、质量等级、净质量、生产许可证号和本标准编号等。产品包装容器上还应显著地标明 GB 190 规定的“易燃液体”、“爆炸品”及“有毒品”标志。

6.3 运输和贮存

充装有工业用环氧乙烷的钢瓶,贮存和运输按《气瓶安全监察规程》执行。

灌装有工业用环氧乙烷的罐车应在氮气密封下运输,氮气的体积分数不低于 99.9%,密封氮气中氧的体积分数不得大于 0.5%,密封氮气压力 0.28 MPa~0.35 MPa。此外,还应执行《压力容器安全技术监察规程》、《液化气体汽车罐车安全监察规程》等有关规定。

工业用环氧乙烷储罐罐体材料应优先采用不锈钢。贮存有工业用环氧乙烷的储罐应采用氮气密封,氮气的体积分数不低于 99.9%,氮气密封中氧的体积分数不得大于 0.5%,氮气密封压力 0.07 MPa~0.35 MPa,贮存温度不高于 10℃。

7 安全

7.1 环氧乙烷为易燃、易爆的有毒液体,沸点 10.7℃,闪点 -17.8℃,自燃点 429℃,爆炸极限的体积分数为 3%~100%。温度高于 40℃时环氧乙烷开始聚合。环氧乙烷与催化剂(如氯化铝、铁的氧化物、氧化铝、金属钾、酸、碱)接触时能分解或聚合,放出大量热量,严重时能导致爆炸。

7.2 环氧乙烷为强麻醉剂,能引起急性中毒和慢性中毒。短时间吸入低浓度环氧乙烷蒸气会刺激眼鼻,引起肺部充血,短间接触高浓度环氧乙烷蒸气会引起头疼、恶心、呕吐和呼吸困难。液态环氧乙烷接触皮肤会引起皮肤冻伤。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ΓOCT 标准章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ΓOCT 标准章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ΓOCT 标准章条编号对照

本标准章条编号	对应 ΓOCT 标准章条编号
1	—
2	—
3	1.1、1.2
4.1	—
4.2	3.1
4.3	—
4.4	3.3
4.5	3.7
4.6	3.5
4.7	3.6
4.8	3.8
4.9	3.9
5	2、3.2
6.1、6.2	1.3、1.4
6.3	4、5
7	—



GB/T 13098-2006

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-28300