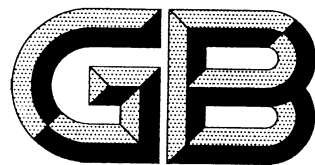


ICS 71.080.60
G 16



中华人民共和国国家标准

GB 338—2011
GB 338—2004

工业用甲醇

Methanol for industrial use

2011-12-05 发布

2012-08-01 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

本标准的 6.1 为强制性的,其余为推荐性的。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB 338—2004《工业甲醇》,与 GB 338—2004 相比,主要技术变化如下:

- 修改了高锰酸钾时间试验所用的标准比色溶液的配制方法(见 4.7,2004 年版的 4.4);
- 增加了沸程测定方法中全浸式温度计读数和水银气压计读数的校正公式(见附录 C);
- 修改了乙醇含量测定试验方法(见 4.14、附录 D,2004 年版的 4.11);
- 修改了出厂检验项目(见 5.1,2004 年版的 5.1)。

本标准使用重新起草法修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D1152:2006《甲醇》。本标准与 ASTM D1152:2006 相比在结构上有较多调整,附录 A 中列出了本标准章条编号与 ASTM D1152:2006 章条编号的对照一览表。本标准与 ASTM D1152:2006 的技术性差异及其原因如下:

- 指标分为优等品、一等品和合格品(见 3.2)。这是依据我国有关工业产品的分等导则确定的;
- 增加了水混溶性项目、乙醇含量项目(见 3.2)。这是为了严格对产品质量的控制;
- 优等品色度、沸程、酸或碱等指标优于 ASTM D1152:2006(见 3.2);
- 除硫酸洗涤试验方法采用 ASTM D1152:2006 所规定的方法外,其他各项试验方法均采用我国产品试验方法国家标准(见第 4 章)。

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:中国石化集团四川维尼纶厂。

本标准参加起草单位:上海焦化有限公司、陕西榆林天然气化工有限责任公司、江苏索普(集团)有限公司、大庆油田化工有限公司甲醇分公司、浙江晋巨化工有限公司和贵州宜化化工有限责任公司。

本标准主要起草人:严红、蒲利均、李彬、翟丽、周兵、卢家云、曾燕、翟晓霞、王淑梅、葛立新、张学勇、蓝远冬、杨红梅。

本标准所代替的标准历次版本发布情况为:

- GB 338—1964,GB 338—1976,GB 338—1985,GB 338—1992,GB 338—2004。

工业用甲醇

1 范围

本标准规定了工业用甲醇的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全等。

本标准适用于以煤、天然气、轻油、重油为原料合成的工业用甲醇。

分子式:CH₄O

相对分子质量:32.042(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 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 3143 液体化工产品颜色测定法(Hazen单位——铂-钴色号)
- GB/T 4472 化工产品中密度、相对密度测定通则
- 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—2008,ISO 760:1978,NEQ)
- GB/T 6324.1 有机化工产品试验方法 第1部分:液体有机化工产品水混溶性试验
- GB/T 6324.2 有机化工产品试验方法 第2部分:挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定(GB/T 6324.2—2004,ISO 759:1981,MOD)
- GB/T 6324.3—2011 有机化工产品试验方法 第3部分:还原高锰酸钾物质的测定
- GB/T 6324.5—2008 有机化工产品试验方法 第5部分:有机化工产品中羰基化合物含量的测定
- 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 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)
- GB/T 7534 工业用挥发性有机液体 沸程的测定(GB/T 7534—2004,ISO 4626:1980,MOD)
- 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

3 要求

3.1 性状:无色透明液体,无异臭味、无可见杂质。

3.2 工业用甲醇应符合表1所示的技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
色度, Hazen 单位(铂-钴色号) ≤	5		10
密度, $\rho_{20}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.791~0.792	0.791~0.793	
沸程*(0℃, 101.3 kPa)/℃ ≤	0.8	1.0	1.5
高锰酸钾试验/min ≥	50	30	20
水混溶性试验	通过试验(1+3)	通过试验(1+9)	—
水, w/% ≤	0.10	0.15	0.20
酸(以 HCOOH 计), w/% ≤	0.001 5	0.003 0	0.005 0
或碱(以 NH ₃ 计), w/% ≤	0.000 2	0.000 8	0.001 5
羰基化合物(以 HCHO 计), w/% ≤	0.002	0.005	0.010
蒸发残渣, w/% ≤	0.001	0.003	0.005
硫酸洗涤试验, Hazen 单位(铂-钴色号) ≤	50		—
乙醇, w/% ≤	供需双方协商	—	
注: 当需要计算甲醇的质量分数时, 参见附录 B。			
* 包括 64.6℃±0.1℃。			

4 试验方法

4.1 警示

试验方法规定的一些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符合 GB/T 6682 的三级水。

分析中所用标准滴定溶液、试剂和制品, 在没有注明其他要求时, 均按 GB/T 601、GB/T 603 制备。

4.3 性状的测定

于具塞比色管中, 加入试样, 在日光灯或日光下感官检测。

4.4 色度的测定

按 GB/T 3143 规定的方法进行。

4.5 密度的测定

按 GB/T 4472 中规定的比重瓶法进行。也可采用其他能满足分析要求的试验方法。在 15℃~35℃ 的范围内, 试样密度的温度校正系数为 0.000 93 g/(cm³·℃)。

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 5 g/cm³。

4.6 沸程的测定

按 GB/T 7534 规定的方法进行。蒸馏烧瓶为 100 mL；温度计的示值范围为 50 °C ~ 70 °C，分度值为 0.1 °C。全浸式温度计和水银压力计的校正见附录 C。

4.7 高锰酸钾试验

按 GB/T 6324.3—2011 中目视比色法的规定进行。其中试样量为 50 mL；高锰酸钾溶液的加入量为 2 mL；温度控制在 15 °C ± 0.5 °C；比色方式为侧向观察。

4.8 水混溶性试验

按 GB/T 6324.1 规定的方法进行。选择试样与水混溶的比例分别为：1+3（优等品），1+9（一等品）。

4.9 水分的测定

按 GB/T 6283 的规定进行。

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 0.01%。

4.10 酸含量或碱含量的测定

4.10.1 方法提要

试样用不含二氧化碳的水稀释，以溴百里香酚蓝为指示剂，试样呈酸性则用氢氧化钠标准滴定溶液滴定游离酸，试样呈碱性则用硫酸标准滴定溶液滴定游离碱。

4.10.2 试剂

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

4.10.2.2 硫酸标准滴定溶液： $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$ 。

4.10.2.3 溴百里香酚蓝指示液：1 g/L。

4.10.2.4 无二氧化碳的水。

4.10.3 仪器

滴定管：10 mL，分刻度为 0.05 mL。

4.10.4 分析步骤

4.10.4.1 试样用等体积的不含二氧化碳水稀释，加 4~5 滴溴百里香酚蓝指示液鉴别，呈黄色测定酸；呈蓝色测定碱。

4.10.4.2 取 50 mL 不含二氧化碳水，注入 250 mL 三角瓶中，加 4~5 滴溴百里香酚蓝指示液。测定游离酸时，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈浅蓝色，用 50 mL 量筒加入 50 mL 试样，再用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为浅蓝色，保持 30 s 不褪色即为终点。测定游离碱时，用硫酸标准滴定溶液滴定，溶液由蓝色变为黄色，保持 30 s 不褪色即为终点。

4.10.5 结果计算

酸以甲酸(HCOOH)计的质量分数 w_1 ，数值以%表示；碱以氨(NH₃)计的质量分数 w_2 ，数值以%表示；分别按式(1)和式(2)计算：

$$w_1 = \frac{(V_1/1\ 000)c_1M_1}{V\rho_t} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$w_2 = \frac{(V_2/1\ 000)c_2M_2}{V\rho_t} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

V_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液(4.10.2.1)的体积的数值,单位为毫升(mL)；

c_1 ——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 ——甲酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1=46.03$)；

ρ_t ——测定温度 t 时的甲醇试样的密度,单位为克每立方厘米(g/cm³)；

V_2 ——硫酸标准滴定溶液(4.10.2.2)的体积的数值,单位为毫升(mL)；

c_2 ——硫酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L)；

M_2 ——氨的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2=17.03$)；

V ——试样的体积的数值,单位为毫升(mL)($V=50$)。

计算结果保留至小数点后第四位。

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这两个测定值的算术平均值的 30%。

4.11 羰基化合物含量的测定

按 GB/T 6324.5—2008 中 4.2 规定的方法进行。其中波长为 430 nm。羰基化合物[以甲醛(HCHO)计]的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按式(3)计算：

$$w_3 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_1 ——与试料吸光度相对应的由标准曲线上查得的甲醛的质量的数值,单位为微克(μg)；

m_2 ——与空白吸光度相对应的由标准曲线上查得的甲醛的质量的数值,单位为微克(μg)；

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.12 蒸发残渣含量的测定

按 GB/T 6324.2 的规定进行。

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 3%。

4.13 硫酸洗涤试验

4.13.1 方法提要

在一定条件下,试样与硫酸混合,混合液与铂-钴标准比色溶液对比,进行目视比色法测定。

4.13.2 试剂

4.13.2.1 硫酸。

4.13.2.2 铂-钴标准比色溶液:按 GB/T 3143 配制。

4.13.3 仪器

4.13.3.1 比色管:50 mL。

4.13.3.2 滴定管:配有聚四氟乙烯旋塞,25 mL。

4.13.4 分析步骤

4.13.4.1 试验中所用的玻璃仪器不能含有与硫酸显色的物质。用重铬酸钾-硫酸洗液洗涤玻璃仪器,然后用水清洗,用清洁空气干燥。

4.13.4.2 取 30 mL 试样于 125 mL 三角瓶中,置于电磁搅拌器上,搅拌,匀速加入 25 mL 硫酸,硫酸加入时间为 $5\text{ min}\pm 0.5\text{ min}$,室温下放置 $15\text{ min}\pm 0.5\text{ min}$,移入比色管中。取另一支比色管,加入 50 mL 铂-钴标准比色溶液;在白色或镜面背景以上 50 mm~150 mm 轴向比色。

4.14 乙醇含量的测定

按附录 D 规定的方法进行。

5 检验规则

5.1 本标准所列项目均为型式检验项目,其中色度、密度、沸程、高锰酸钾试验、水分和酸(或碱)为出厂检验项目。在正常生产情况下每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) 更新关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产后重新恢复生产;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异;
- e) 合同规定。

5.2 工业用甲醇应由质量检验部门进行检验,生产厂保证出厂的工业用甲醇符合本标准的要求。每一批出厂的工业用甲醇都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名称、产品名称、生产日期或批号、产品质量等级和本标准编号等。

5.3 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;但若干个组批构成一个检验批的时间通常不超过一周。

5.4 采样按 GB/T 6678 和 GB/T 6680 常温下为流动态液体的规定进行,所采样品总量不得少于 2 L。将样品充分混匀后,分装于两个干燥清洁带有磨口塞的玻璃瓶中,一瓶作为分析检验用,一瓶供备查用。

5.5 检验结果的判定按 GB/T 8170 中修约值比较法进行,检验结果如有一项不符合本标准要求时,应重新自两倍数量的包装单元采样、检验,罐装产品应重新多点采样、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,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 工业用甲醇产品包装容器上应涂有牢固的标志,其内容包括:生产厂名称、产品名称、本标准编号以及 GB 190 规定的“易燃液体”和“毒性物质”标志。

6.2 工业用甲醇应用清洁干燥容器包装,包装容器应严加密封。

6.3 工业用甲醇运输应遵守危险化学品运输的相关规定。

6.4 工业用甲醇应贮存在干燥、通风、阴凉、避免烈日曝晒并隔绝热源和火种的地方。

7 安全

7.1 危险警告:甲醇是无色易燃液体,闪点为 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$,自燃温度为 $436\text{ }^{\circ}\text{C}$,甲醇蒸气在空气中爆炸范围的

体积分数为 6%~36.5%。甲醇蒸气对神经系统有刺激作用,吸入人体内,可引起失明和中毒。误服后产生醉感、头痛、恶心、呕吐、视线模糊,严重者引起失明,乃至死亡。

7.2 安全措施:甲醇溢出时应立刻用水冲洗。着火时用砂子、泡沫灭火器、石棉布等进行扑救。应避免甲醇与皮肤接触,如果溅到皮肤上和眼睛里,用大量的清水冲洗,迅速就医。发生误服后,用 1%~2% 的碳酸氢钠洗胃处理。同时为阻止甲醇的代谢,在 3 d~4 d 内,每隔 2 h,以平均每公斤体重 0.5 mL 的数量,饮服 50% 的食品级乙醇溶液。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D1152:2006 章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D1152:2006 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D1152:2006 章条编号对照

本标准章条编号	对应 ASTM D 1152 章条编号
1	1
2	2
3	3
4	5
5	—
5.4	4
6	6
7	—

附 录 B
(规范性附录)
甲醇的质量分数的计算

B.1 甲醇质量分数的计算

甲醇的质量分数 w , 数值以 % 表示, 按公式(B.1)计算:

$$w = 100 - \sum w_i - w_{\text{水}} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

$\sum w_i$ ——甲醇中各杂质组分的质量分数之和;

$w_{\text{水}}$ ——按 4.9 测得的甲醇中水的质量分数。

计算结果保留至小数点后第一位。

附录 C

(资料性附录)

全浸式温度计及水银压力计的校正计算

C.1 全浸式温度计读数校正

全浸式温度计读数修正值 Δt_1 按式(C.1)进行校正:

$$\Delta t_1 = 0.00016 \times h(t_{\pm} - t_{\text{辅}}) \quad \dots\dots\dots(\text{C.1})$$

式中:

 h ——主温度计水银柱露出塞上部分的高度的数值,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$); t_{\pm} ——主温度计的读数的数值,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$); $t_{\text{辅}}$ ——辅助温度计读数的数值,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)。

C.2 水银气压计读数校正

水银气压计读数修正值 p 按式(C.2)进行校正:

$$p = p_r \left(1 - \frac{\alpha - \beta}{1 + \alpha t} \times t \right) \times (1 - 2.6 \times 10^{-3} \times \cos 2\lambda - 3.14 \times 10^{-7} \times H) \quad \dots\dots\dots(\text{C.2})$$

式中:

 p_r ——气压计的读数的数值,单位为千帕(kPa); α ——水银的平均体膨胀系数的数值($\alpha=0.0001818$); β ——黄铜的线膨胀系数的数值($\beta=0.0000184$); t ——气压计读数时的室温的数值,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$); λ ——测定地的纬度的数值; H ——测定地的海拔高度的数值,单位为米(m)。

附录 D

(规范性附录)

工业用甲醇中乙醇含量测定 气相色谱法

D.1 方法提要

在选定的工作条件下,样品经汽化通过毛细管色谱柱,各组分得以分离,用氢火焰离子化检测器检测。用内标法定量,计算出乙醇的质量分数。

D.2 试剂

D.2.1 甲醇。

D.2.2 异丙醇:内标物;色谱纯。

D.2.3 氢气:体积分数不低于 99.9%,经硅胶与分子筛干燥、净化。

D.2.4 氮气:体积分数不低于 99.95%,经硅胶与分子筛干燥、净化。

D.2.5 空气:经硅胶与分子筛干燥、净化。

D.3 仪器

D.3.1 气相色谱仪:配有火焰离子化检测器,整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 中的有关规定;

D.3.2 记录仪:色谱数据处理机或色谱工作站;

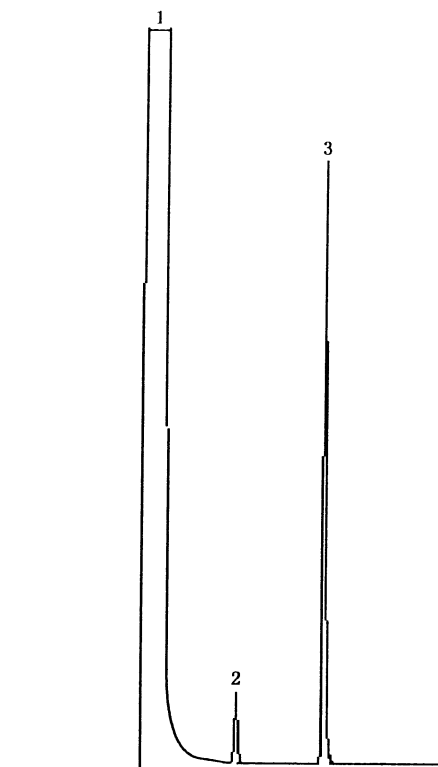
D.3.3 进样器:微量注射器 1 μL 和 25 μL 。

D.3.4 色谱柱及典型色谱操作条件

推荐的毛细管色谱柱和典型色谱操作条件见表 D.1。典型的毛细管柱色谱图见图 D.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件也可使用。

表 D.1 推荐的毛细管色谱柱和典型色谱操作条件

色谱柱	极性多孔高聚物(聚苯乙烯-二乙烯基苯)键合毛细管柱
柱长/柱内径/液膜厚度	25 m \times 0.32 mm \times 7 μm
柱温/ $^{\circ}\text{C}$	初温:110,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终温:160
汽化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	150
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	200
空气流量/(mL/min)	300
氢气流量/(mL/min)	30
载气(N_2)柱流量/(mL/min)	1.0
分流比	25 : 1
进样量/ μL	1



- 1——甲醇；
2——乙醇；
3——异丙醇。

图 D.1 工业用甲醇溶液样品典型色谱图

D.4 分析步骤

D.4.1 标准溶液的配制

D.4.1.1 于已称重的清洁、干燥的 100 mL 容量瓶中,加入 0.50 mL 乙醇并称重,准至 0.000 1 g;用甲醇稀释至刻度并称重,混匀。

D.4.1.2 于 5 个清洁、干燥的 50 mL 容量瓶中,分别加入 0.00 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.60 mL 上述母液,再分别加入 25 μ L 已知质量的异丙醇,用甲醇稀释至刻度,混匀。待仪器操作条件稳定后分别进标样分析。进样量 1 μ L。

D.4.2 相对校正因子的测定

D.4.2.1 启动气相色谱仪,按表 D.1 所列色谱操作条件调试仪器。

D.4.2.2 仪器稳定后,用微量注射器取 1 μ L 标准溶液(D.4.1.2),进样、分析。

D.4.2.3 相对校正因子 f' 的计算

乙醇的相对校正因子 f' 按式(D.1)进行计算:

$$f' = \frac{A_s \times m_i}{A_i \times m_s} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

- A_i ——乙醇组分峰面积的数值;
- m_s ——异丙醇质量的数值,单位为克(g);
- A_s ——异丙醇峰面积的数值;
- m_i ——乙醇质量的数值,单位为克(g)。

D. 4. 3 样品测定

D. 4. 3. 1 在已知质量的 50 mL 容量瓶中加入适量试样。用注射器移取 25 μ L 内标物异丙醇并称量,将异丙醇加入容量瓶中。定容,混匀,称量。

D. 4. 3. 2 仪器稳定后,用微量注射器取 1 μ L 样品(D. 4. 3. 1),进样、分析。

D. 5 结果计算

乙醇的质量分数 w ,数值以%表示,按式(D. 2)计算:

$$w = f' \times \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (D. 2)$$

式中:

- A_i ——乙醇的峰面积的数值;
- f' ——乙醇的相对校正因子;
- m_s ——异丙醇的质量的数值,单位为克(g);
- A_s ——异丙醇的峰面积的数值;
- m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后第四位。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。当乙醇的质量分数小于 0.01%时,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 5%;当乙醇的质量分数大于 0.01%时,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.001%。

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 · 1-44189

定价: 18.00 元