

UDC 678.686
G 17



中华人民共和国国家标准

GB 13098—91

工业环氧乙烷

Ethylene oxide for industrial use

1991-07-15发布

1992-07-01实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

工业环氧乙烷

GB 13098-91

Ethylene oxide for industrial use

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业用环氧乙烷的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存、安全。

本标准适用于乙烯直接氧化法及氯醇法制取的环氧乙烷。本产品主要用作合成助剂、医药、化学纤维、染料中间体等。

分子式： C_2H_4O

相对分子质量：44.05(按1987年国际相对原子质量)

2 引用标准

GB 190 危险货物包装标志

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)

GB 6680 液体化工产品采样通则

3 技术要求

工业用环氧乙烷的技术指标应符合下表的规定：

指标名称	指标		
	优等品	一等品	合格品
外观	无色透明、无机机械杂质		透明、无机机械杂质
含量, %	≥ 99.0	98.0	97.0
总醛(以乙醛计), %	≤ 0.01	0.10	0.25
水分, %	≤ 0.01	0.10	0.20
酸度(以乙酸计), %	≤ 0.002	0.010	0.015
无机氯 ¹⁾ (以HCl计), %	不存在	0.010	—

注：1) 无机氯测定适用于氯醇法制备的环氧乙烷。

4 试验方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,只使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水;基准物应采用基准试剂。所述溶液除特殊规定外,一般均指水溶液。

4.1 外观

于100 mL具塞无色透明比色管中,加入试管容积的三分之二的试料,在日光灯或日光下透视观察。

4.2 环氧乙烷含量测定

4.2.1 原理

于饱和氯化镁溶液的介质中,环氧乙烷与硫酸进行定量开环加成反应,以溴甲酚紫为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量硫酸以计算环氧乙烷含量。

4.2.2 试剂和溶液

4.2.2.1 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

4.2.2.2 氯化镁饱和溶液。

4.2.2.3 硫酸溶液: $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 。

4.2.2.4 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.25 \text{ mol/L}$ 。

4.2.2.5 溴甲酚紫指示剂溶液:2 g/L的溴甲酚紫乙醇溶液。

4.2.3 仪器

4.2.3.1 一般实验室仪器。

4.2.3.2 安培球:直径18~22 mm、细颈长50 mm。

4.2.4 分析步骤

于500 mL具塞磨口锥形瓶中,称取氯化镁100 g,并加入85 mL氯化镁饱和溶液和准确加入20.0 mL硫酸溶液,于冰浴中冷却至1℃以下。

另取一已知重量的安培球于丙酮-干冰浴中冷却,吸取0.50~0.89 g(或用注射器注入0.60~1.0 mL)环氧乙烷试料(20 mL $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 的硫酸溶液相当于0.89 g的99%的环氧乙烷,若硫酸溶液浓度低于1 mol/L或试料量超过0.89 g,则需相应增加酸量或氯化镁的量),然后将安培球细颈末端用火封口,自丙酮-干冰浴中取出安培球,并用滤纸擦干,置干燥器内升至室温后称量(精确至0.0002 g)。再将其置于上述冷却至1℃以下的具塞磨口锥形瓶中(勿使小球碰破),盖紧瓶塞(瓶塞上可涂些油脂,使其润滑密封)。稍冷后,包上毛巾,压紧瓶塞,摇破小球,继续摇动15 min,使其充分反应。如果安培球细颈未完全碰破,可用搅拌棒将其捣碎,加入溴甲酚紫指示剂0.5 mL,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈紫色为终点,同时做空白试验。

空白试验滴定时,先用移液管加入50.0 mL氢氧化钠标准滴定溶液中和部分硫酸溶液,再加入溴甲酚紫指示剂,继续滴至终点。

4.2.5 结果计算

环氧乙烷的百分含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(50 + V_0 - V_1)c_1 \times 0.044 \ 05}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:50+ V_0 ——滴定空白时所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_1 ——滴定试料时所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

m ——试料量, g;

0.044 05——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, 以克表示的环氧乙烷的质量。

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。

4.2.6 允许差

平行测定两次结果的差值不大于 0.4%。

4.3 总醛测定

4.3.1 原理

当溶液的 pH 值 3~4 时, 亚硫酸氢钠与醛反应形成 α -羟基磺酸, 用碘溶液滴定未反应的亚硫酸氢钠。加入硫酸氢钠后, 改变溶液 pH 值, 使与醛反应的亚硫酸氢根释放出来, 再用碘标准滴定溶液滴定释放的亚硫酸氢根, 以计算试料中总醛百分含量, 以乙醛计。

4.3.2 试剂和溶液

4.3.2.1 无水乙醇。

4.3.2.2 碳酸氢钠。

4.3.2.3 硫酸溶液: $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 。

4.3.2.4 亚硫酸氢钠溶液: $c(\frac{1}{2}\text{NaHSO}_3)=0.10 \text{ mol/L}$ 。

将 5 g 亚硫酸氢钠溶于少量水中, 加入 50 mL 无水乙醇并移置 1 000 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度。然后用硫酸溶液调整其 pH 值至 3.5 (用 pH 计测定), 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。

4.3.2.5 亚硫酸氢钠溶液: $c(\frac{1}{2}\text{NaHSO}_3)=0.02 \text{ mol/L}$ 。

用亚硫酸氢钠溶液 (4.3.2.4) 于使用前稀释, 并调节 pH 值至 3.5。

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

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

4.3.2.8 淀粉指示剂溶液: 5 g/L 的淀粉溶液。

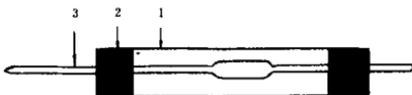
4.3.3 仪器

4.3.3.1 一般实验室仪器。

4.3.3.2 微量滴定管: 满刻度 3 mL, 分刻度 0.02 mL。

4.3.3.3 夹套移液管: 5 mL。

于 5 mL 移液管外装一玻璃套管, 套管两端可用橡皮塞塞住。使用时, 夹套管中装入冰盐水。装置见下图。



1—玻璃套管; 2—橡皮塞; 3—移液管

4.3.4 分析步骤

用移液管吸取 25.0 mL 的亚硫酸氢钠溶液置于内盛 50 mL 水的具塞磨口锥形瓶中, 并于冰浴中冷却至 0~4℃, 然后用夹套管中加入冰盐水冷却的移液管 (4.3.3.3) 吸取 5.0 mL 的环氧乙烷试料, 盖紧

瓶塞,摇匀,于冰浴中放置 30 min,加入淀粉指示剂 1 mL,用碘标准滴定溶液滴定至溶液呈蓝色,保持 30 s 不褪(不计读数)。续加 1 g 碳酸氢钠,此时溶液蓝色消失。用装于微量滴定管的碘标准滴定溶液继续滴定至溶液出现蓝色,并保持 30 s 不褪,读取微量滴定管所消耗的碘标准滴定溶液量(mL),以计算总醛的百分含量。同时做空白试验。

含醛量为 0.01% 以下时,用亚硫酸氢钠溶液(4.3.2.5)和碘标准滴定溶液(4.3.2.7)进行测定;含醛量为 0.01% 以上时,用亚硫酸氢钠溶液(4.3.2.4)和碘标准滴定溶液(4.3.2.6)测定。

4.3.5 结果计算

总醛的百分含量 X_2 (以乙醛计)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{(V_2 - V_0') \cdot c_2 \times 0.022}{V \times 0.891} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_2 ——滴定试料时所消耗的碘标准滴定溶液的体积, mL;

V_0' ——滴定空白时所消耗的碘标准滴定溶液的体积, mL;

V ——试料量, mL;

c_2 ——碘标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

0.022——与 1.00 mL 碘标准滴定溶液($c(\frac{1}{2}I_2) = 1.000$ mol/L)相当的乙醛的质量;

0.891——温度 4℃ 时,环氧乙烷的密度, g/mL。

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。

4.3.6 允许差

平行测定两次结果的差值,对含醛在 0.01% 以下时不应超过 0.000 5%;对含醛在 0.01% 以上时不应超过 0.002%。

4.4 水分测定

4.4.1 按 GB 6283 的规定执行。滴定用反应瓶外面用冰浴冷却,试料用夹套移液管(4.3.3.3)移取。

试料用量、卡氏试剂浓度可按被测试料含水量及规定精度合理选择。

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。

4.4.2 允许差

平行测定两次结果的差值,对水分在 0.01% 以下时不应超过 0.001%;对水分在 0.01% 以上时不应超过 0.003%。

4.5 酸度测定

4.5.1 原理

以酚酞为指示剂,进行酸碱中和反应,由所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液用量以计算试料中酸的百分含量(以乙酸计)。

4.5.2 试剂和溶液

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

4.5.2.2 酚酞指示剂溶液: 10 g/L 的乙醇酚酞溶液,并加碱中和。

4.5.3 仪器

一般实验室仪器。

4.5.4 分析步骤

于冷却至 0~4℃ 的 100 mL 量筒中加入 68 mL(约 60 g)试料,并放置使其挥发至 50 mL,以释放试料中可能存在的二氧化碳。

在冰浴上冷却至 4℃ 的, 盛有 40 mL 水的锥形瓶中, 加入 0.2 mL 酚酞指示剂, 先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)。然后再将上述蒸发至 50 mL 的试料倒入该锥形瓶中, 继续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。

4.5.5 结果计算

酸度 X_3 (以乙酸计) 按式 (3) 计算:

$$X_3 = \frac{V_3 \cdot c_3 \times 0.0601}{V \times 0.891} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_3 ——滴定试料时所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——加入温度 4℃ 时试料量, mL;

c_3 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

0.0601——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, 以克表示的乙酸的质量;

0.891——温度 4℃ 时, 环氧乙烷的密度, g/mL。

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。

4.5.6 允许差

平行测定两次结果的差值不大于 0.001%。

4.6 氯化物测定

4.6.1 原理

氯离子与硝酸银生成不溶的氯化银而使溶液形成混浊, 并与氯化物标准溶液和硝酸银形成的混浊加以比较来确定试料的无机氯化物是否合格。

4.6.2 试剂

实验中使用无氯离子的蒸馏水。

4.6.2.1 浓硝酸

4.6.2.2 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.6.2.3 氯化物标准溶液:

a. 精确称取经 500~600℃ 灼烧过的基准氯化钠 5.846 g, 溶于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液为浓度 $c(\text{NaCl}) = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 的氯化钠溶液。

b. 吸取上述溶液 (4.6.2.3a) 25.4 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 此溶液相当于氯化物 0.092 mg/mL (以 HCl 计)。

4.6.3 仪器

4.6.3.1 比色管: 100 mL。

4.6.3.2 浊度计或光电浊度计。

4.6.4 分析步骤

4.6.4.1 标准比浊液制备

取 A、B 比色管二支分别加入蒸馏水 45 mL、55 mL, 然后向 A 管加入 10 滴浓硝酸、10 mL 硝酸银溶液, B 管加 10 滴浓硝酸, 摇匀后于冰浴上冷却至 0~4℃, 再向 A 管加入 5.0 mL 氯化物标准溶液 (4.6.2.3a), B 管加入 5.0 mL 环氧乙烷试料, 摇匀, 即可作为标准比浊液。

4.6.4.2 试料比浊液制备

取 C 比色管加 45 mL 蒸馏水, 10 滴浓硝酸, 10 mL 硝酸银溶液于冰浴上冷却至 0~4℃ 后, 加入 5.0 mL 环氧乙烷试料, 摇匀后与标准比浊液进行比浊试验。

4.6.5 结果判定

C管试料浊度等于B管浊度,则为试料中不存在氯化物。

试料浊度C管大于B管、小于或等于A管的浊度,则其氯化物为0.01%以下。

5 检验规则

5.1 工业用环氧乙烷应由生产单位的质量监督检查部门进行检验。每批出厂的环氧乙烷都应符合本标准的要求,并附有一定格式的质量证明书。

5.2 使用单位有权按本标准规定的技术指标、试验方法和检验规则,对所收到的环氧乙烷进行验收。

5.3 工业用环氧乙烷由总钢瓶数的10%采样,小批量样品不得少于3瓶,取出量不少于1L,贮于清洁干燥的小钢瓶或试样瓶中。

5.4 采样:本试验样品可用钢瓶或试样瓶采样,采样者应熟悉和遵守GB 3723中的规定。

5.4.1 钢瓶采样:按GB 6680中第6章进行。

5.4.2 试样瓶采样:将预先清洁干燥具塞试样瓶及连接环氧乙烷容器阀口的导出管一并于冰浴中冷却(注意保持干燥)。取样时,将导出管与环氧乙烷容器阀口连接,打开容器阀口将试样导入瓶内,取样完毕后,关容器阀口,试样瓶密封于冰浴中冷却保存,贴上标签,注明产品名称、生产日期、批号、取样日期,以备试验用。

拆除取样连接管,清洗、干燥,以备下次采样用。

5.5 如果试验结果有一项指标不符合本标准要求时,应重新自加倍数量的容器中取样复验,复验结果,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。

5.6 环氧乙烷有自聚作用,因此产品自出厂日期起30天内,使用单位对产品质量发生异议时,可向生产厂家提出协商解决。必要时由法定质量检验部门按本标准进行仲裁。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 钢瓶包装

6.1.1 环氧乙烷包装标志:钢瓶除按气瓶安全监察规程中第2章第18条和第19条的规定执行以外,生产厂还应用标签(或标牌)牢固地标明:生产厂名称、生产日期、批号、质量等级、净重等,并应有明显的环氧乙烷和GB 190中规定的易燃、易爆、有毒物品的标志。

6.1.2 环氧乙烷用钢瓶装运。环氧乙烷的包装容器在灌装前经工厂检验部门按劳动部颁发的气瓶安全监察规程进行检查,合格后,方可灌装。

6.1.3 包装重量

环氧乙烷钢瓶充装量不得大于0.79 kg/L。

6.1.4 环氧乙烷钢瓶使用、运输和贮存按气瓶安全监察规程第4章的具体规定执行。

6.2 环氧乙烷也可用经国家有关部门认可确保安全的其他包装容器包装,并按该容器的包装、运输、贮存的有关规定执行。标志同钢瓶包装。

7 安全

7.1 环氧乙烷为易燃、易爆的有毒液体,与空气形成的爆炸极限为3%~100%(V/V)。温度高于40℃时环氧乙烷开始聚合。产品应保存在阴凉、干燥、通风的地方。

7.2 环氧乙烷为强麻醉剂,能引起急性中毒及慢性中毒,因此,对环氧乙烷的所有操作都应符合有关劳动保护、安全规程的文件规定。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部北京化工研究院归口。

本标准由杭州电化厂起草。

本标准主要起草人王萃芳、李兰清、胡永强、洪桂明、郭端阳。

本标准技术指标参照采用苏联国家标准ГОСТ—7568—73《环氧乙烷》。