

中国石油和化学工业联合会标准

T/CPCIF XXXXX—XXXX

甲缩醛

Methylal

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

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。

本标准由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本标准起草单位：中国化工信息中心有限公司、

本标准起草人：

甲缩醛

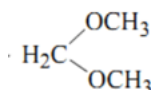
1 范围

本标准规定了甲缩醛的要求、试验方法、检验规则、标志和标签、包装、运输、贮存、保质期以及安全。

本标准适用于以甲醛和甲醇为原料合成生产的甲缩醛产品。

分子式： $C_3H_8O_2$

结构式：



相对分子质量：76.1（按 2016 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 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度的测定
- 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 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 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
- HJ 601 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

3 要求

甲缩醛应符合表 1 所示的技术规定。

表 1 产品技术要求

项目	指标			
	I 型	II 型	III 型	IV 型
外观	无色透明液体，无可见杂质			
甲醛含量（质量分数）/%	≤0.005	≤0.005	≤0.005	≤0.005
水分（质量分数）/%	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05
甲缩醛含量（质量分数）/%	≥99.5	≥99.0	88.0~92.0	86.0~88.0
甲醇含量（质量分数）/%	≤0.5	≤1.0	≤12.0	≤14.0
密度，ρ ₂₀ （g/cm ³ ）	0.858~0.870	0.858~0.870	0.854~0.865	0.852~0.862

4 试验方法

警告：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

本标准中所用的试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备与标定。

4.2 外观的判定

取适量样品于无色透明比色管中，在自然光或日光灯下目视观测。

4.3 甲醛的测定

按HJ 601中规定的方法进行测定。

4.4 水分的测定

按GB/T 6283中规定的方法进行测定。

4.5 甲缩醛、甲醇含量的测定

4.5.1 方法提要

用气相色谱法，在选定的工作条件下，使试样汽化后通过色谱柱，使各组分得以分离，使用热导池检测器（TCD）或氢火焰离子化检测器（FID）检测。采用带校正因子的面积归一法，计算出甲缩醛和甲醇的质量分数。

4.5.2 试剂

4.5.2.1 氢气：体积分数不低于 99.99%的高纯气体，经硅胶或分子筛干燥、净化。

4.5.2.2 氮气：体积分数不低于 99.99%的高纯气体，经硅胶或分子筛干燥、净化（使用 TCD 无需氮气）。

4.5.2.3 空气：应无腐蚀性杂质。使用前进行脱油、脱水处理（使用 TCD 无需空气）。

- 4.5.2.4 甲缩醛：色谱纯，≥99.9%。
- 4.5.2.5 甲醇，色谱纯，≥99.9%。

4.5.3 仪器设备

- 4.5.3.1 气相色谱仪：配有热导池检测器（TCD）或氢火焰离子化检测器（FID），整机灵敏度和稳定性应符合 GB/T 9722 的有关规定。该气相色谱仪应具有足够的线性范围，能满足色谱分离要求。
- 4.5.3.2 记录仪：色谱工作站。
- 4.5.3.3 自动进样器或微量注射器。

4.5.4 色谱柱及典型色谱操作条件

本标准推荐的填充色谱柱及典型操作条件见表 2，其他能达到同等分离效果的色谱柱和色谱操作条件亦可使用。

表 2 推荐的色谱柱及典型色谱操作条件

项目	TCD 参数	FID 参数
色谱柱	GDX-403 填充柱	DVB 毛细管柱
色谱柱尺寸	3m×3mm	30m×0.53mm×20 μm
柱温/℃	初始温度为 120℃，保持 5min，以 5℃/min 的升温速率升至 150℃，150℃保持 5min	90℃，保持 8min
检测器/℃	180	300
汽化室/℃	230	180
氢气/（mL/min）	25	45
氮气（mL/min）	/	2
空气（mL/min）	/	450
进样量/μL	1	1

4.5.5 相对校正因子的确定

4.5.5.1 标准溶液的配制

于 5 个 50mL 具塞锥形瓶中分别加入甲缩醛 16g、17g、18g、19g、19.8g，精确至 0.0001g；再分别加入甲醇 4g、3g、2g、1g、0.2g，精确至 0.0001g，盖紧塞子，混匀。

4.5.5.2 相对校正因子的测定

启动气相色谱仪，按表2所列色谱操作条件或其他合适的条件调试仪器。待仪器稳定后，用微量注射器（或自动进样器）取1.0μL标准溶液（4.5.5.1），进样、分析。

4.5.5.3 相对校正因子 f' 的计算

设定甲醇相对校正因子为1，甲缩醛的相对校正因子 f' 按式（1）计算：

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

式中：

f' ——甲缩醛的相对校正因子；

A_s ——甲醇峰面积的数值；

m_i ——甲缩醛质量的数值，单位为（g）；

A_i ——甲缩醛峰面积的数值；

m_s ——甲醇质量的数值，单位为（g）；

测定出五组 m_s/m_i 和 A_s/A_i 数据后，以 m_s/m_i 为横坐标，以 A_s/A_i 为纵坐标做线性趋势线，设置截距为0，趋势线斜率即为校正因子 f' ， $R^2 > 0.99$ 即可，说明线性关系良好。

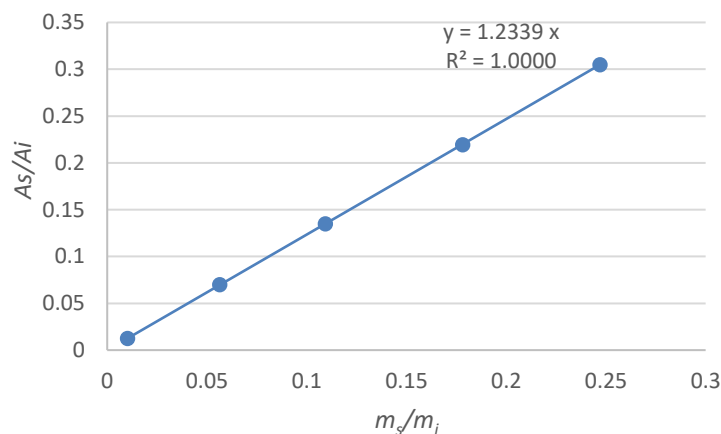


图1 甲缩醛相对校正因子典型线性趋势线

4.5.6 样品测定

启动气相色谱仪，仪器稳定后，用微量注射器（或自动进样器）取1.0 μ L 试样，进样、分析。

4.5.7 结果计算

甲缩醛的质量分数 ω_1 按式（2）计算，甲醇的质量分数 ω_2 按式（3）计算，：

甲缩醛的质量分数：

$$\omega_1 = \frac{f' \cdot A_i}{f' \cdot A_i + A_s + A_x} \times (100 - \omega_3 - \omega_4) \quad \text{..... (2)}$$

甲醇的质量分数：

$$\omega_2 = \frac{A_s}{f' \cdot A_i + A_s + A_x} \times (100 - \omega_3 - \omega_4) \quad \text{..... (3)}$$

式中：

f' ——甲缩醛的相对校正因子；

A_s ——甲醇峰面积的数值；

A_i ——甲缩醛峰面积的数值；

A_x ——其它峰面积之和的数值（不包括甲醛和水的峰面积）；

ω_3 ——水分的质量分数，%；

ω_4 ——甲醛的质量分数，%。

甲缩醛以外其它物质的校正因子设为1。

4.5.8 允许差

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不得大于 0.20%。

4.6 密度的测定

按 GB/T 4472 中规定的方法进行测定。其中，试样密度在 15℃-25℃ 范围内的温度校正系数 k 为 $0.00113\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ 。也可采用其他能满足分析要求的试验方法。

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 $0.0005\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

5 检验规则

5.1 第 3 章要求中规定的所有项目均为出厂检验项目。

5.2 在原材料、生产工艺不变的条件下，产品连续生产的实际批次为一批。

5.3 按 GB/T 3723、GB/T6678、GB/T 6680 中的规定确定采样单元数和采样方法。采样总量不得少于 2L。将样品混合均匀后，分别装于两个清洁、干燥的试剂瓶中，贴上标签，注明：产品名称、等级、批号、采样日期、采样人姓名。一瓶作质量检验用，另一瓶密封保存留样备查。

5.4 检验结果的判定采用 GB/T 8170 修约值比较法进行。若检验结果有一项指标不符合本标准的要求，应重新自两倍量的包装中加倍采样进行复验，复检结果即使只有一项指标不符合本标准的要求，则整批产品应做降等或不合格处理。

6 标志和标签

6.1 甲缩醛包装容器上应有牢固、清晰的标志，其内容包括：

- a) 生产企业名称、厂址；
- b) 产品名称；
- c) 产品批号或生产日期；
- d) 本标准编号；
- e) 符合甲缩醛的危险性及 GB 190 规定的标志。

6.2 每批出厂的产品都应附有一定格式的质量合格证明，内容包括：

- a) 生产企业名称、厂址；
- b) 产品名称；
- c) 产品批号或生产日期；
- d) 产品检验结果和检验结论；
- e) 本标准编号。

7 包装、运输、贮存、保质期

7.1 在包装、运输、贮存时远离热源、火花、明火、热表面。禁止使用易产生火花的工具。采取防止

静电措施，容器和接收设备接地。工作现场禁止吸烟、进食和饮水。工作完毕，淋浴更衣。注意个人卫生。

7.2 储存分整装或散装，整装可采用铁桶包装，低温储运。散装建议储存在密封性好的不锈钢储罐内。

7.3 产品应采用专用运输工具运输，运输途中应防火、防高温、防曝晒、防雨淋，并应轻装轻卸。散装运输建议用专用槽（罐）车，夏季最好早晚运输。运输时所用的槽（罐）车应有接地链，槽内可设孔隔板以减少震荡产生静电。严禁与氧化剂、酸类、食用化学品、等混装混运。中途停留时应远离火种、热源、高温区。装运该物品的车辆排气管必须配备阻火装置，公路运输时要按规定路线行驶，勿在居民区和人口稠密区停留。铁路运输时要禁止溜放。严禁用木船、水泥船散装运输。

7.4 产品应严格密封，低温贮存在干燥通风、阴凉、隔绝火源的场所，贮存温度低于 25℃。

7.5 在符合本标准规定条件下，自生产日期起，复验期为 12 个月。开封后应尽快使用。

8 安全

8.1 危险警告：甲缩醛是无色易燃液体，闪点为-17.8℃（开杯），自燃温度为 235℃，沸点 42.3℃，甲缩醛蒸气在空气中爆炸范围的体积分数为 1.6%~17.6%。甲缩醛蒸气对神经系统有刺激作用，有一定麻醉作用。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。

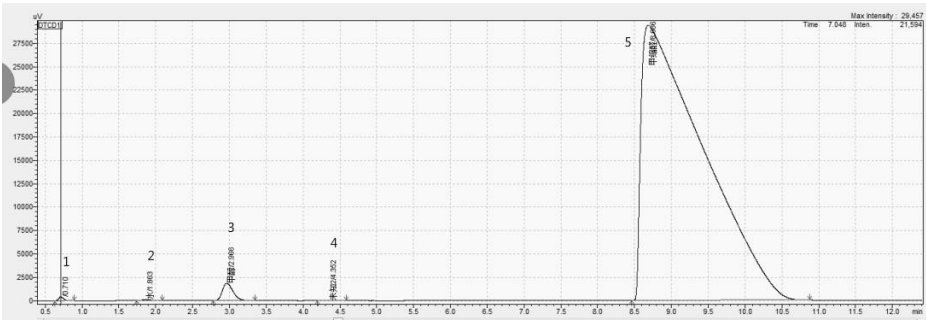
8.2 安全措施：甲缩醛溢出时用砂土覆盖，着火时用砂子、泡沫灭火器、石棉布等进行扑救。应避免甲缩醛与皮肤接触，如果溅到皮肤上和眼睛里，用大量的清水冲洗，迅速就医。发生误服后，用 1%~2% 的碳酸氢钠洗胃处理，迅速就医。

附录 A
(规范性附录)

甲缩醛及杂质含量测定的典型色谱图与各组分的保留时间

A.1 甲缩醛及杂质含量测定的典型TCD色谱图

甲缩醛及杂质含量测定的典型色谱图（TCD）见图A. 1。



- 说明：
- 1——空气峰
 - 2——水
 - 3——甲醇
 - 4——未知峰
 - 5——甲缩醛

图 A. 1 甲缩醛及杂质含量测定的典型 TCD 色谱图

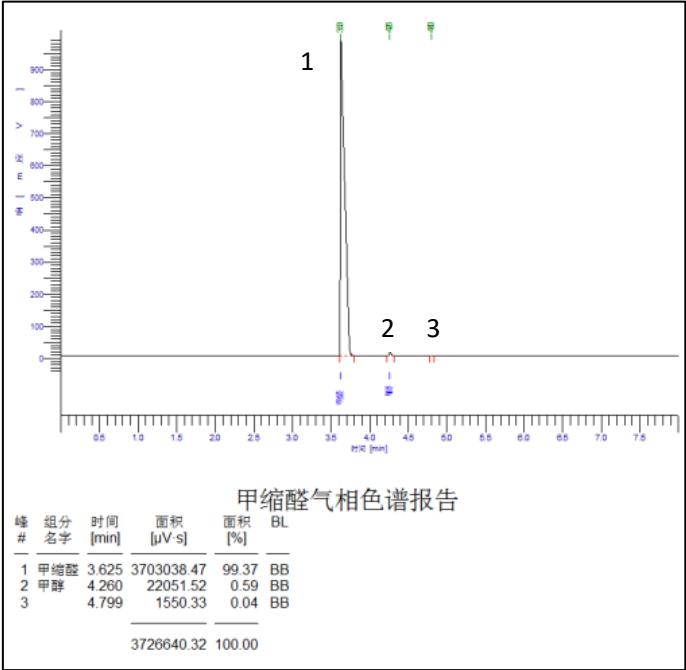
各组分的保留时间和峰面积百分比见表 A. 1。

表 A. 1 各组分的保留时间和峰面积百分比

序号	组分名称	保留时间/min	峰面积百分比/%
1	空气峰	0. 710	0
2	水	1. 863	0. 075
3	甲醇	2. 966	0. 786
4	未知峰	4. 352	0. 042
5	甲缩醛	8. 686	99. 115

A.2 甲缩醛及杂质含量测定的典型FID色谱图

甲缩醛及杂质含量测定的典型色谱图（FID）见图A. 2。



说明：
1——甲缩醛
2——甲醇
3——未知峰

图 A. 2 甲缩醛及杂质含量测定的典型 FID 色谱图

各组分的保留时间和峰面积百分比见表 B. 1。

表 A. 2 各组分的保留时间和峰面积百分比

序号	组分名称	保留时间/min	峰面积百分比/%
1	甲缩醛	3. 625	99. 37
2	甲醇	4. 260	0. 59
3	未知峰	4. 799	0. 04