ICS 71.080.20
G 17

中华人民共和国国家标准

GB/T 13097—2007
代替 GB/T 13097—1991

工业用环氧氯丙烷

Epichlorohydrin for industrial use

2007-08-13 发布　　2008-02-01 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

本标准修改采用前苏联国家标准 ГОСТ 12844:1974《工业环氧氯丙烷　技术条件》(俄文版,含1989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.

——未设置有机氯化物杂质总量项目。这是为了使项目设置更加合理,

——增加色度项目(本标准的 4.2)。这样有利于产品质量的控制;

——优等品指标与 ГОСТ 标准优级比较:环氧氯丙烷的质量分数由≥99.5%修改为≥99.90%,水分指标由≤0.1%修改为≤0.02%,密度指标由(1.179～1 181)g/cm³ 修改为(1.180～1.183)g/cm³(本标准的 3 2),这是为了有利于产品质量的提高和符合我国产品质量实际情况而确定的;

——环氧氯丙烷含量的试验方法,由容量法修改为气相色谱法(本标准的 4.4)。这是为了减少操作程序、提高分析效率和分析精度;

——色度和水分的试验方法采用了产品试验方法国家标准(本标准的 4.2 和 4 3)。

本标准代替 GB/T 13097—1991《工业环氧氯丙烷》。

本标准与 GB/T 13097—1991 相比主要变化如下:

——色度指标一等品和合格品分别由≤25 号和≤40 号修改为≤20 号和≤25 号(1991 年版的 3 2,本版的 3.2);水分指标优等品、一等品和合格品分别由≤0.1%、≤0.3%和≤0.5%修改为≤0.020%、≤0.060%和≤0.10%;环氧氯丙烷含量指标分别由≥99.5%、≥98.0%和≥96.5%修改为≥99.90%、≥99.50%和≥99.00%,密度合格品指标由(1 179～1.186)g/cm³ 修改为(1.179～1.184)g/cm³(1991 年版的 3.2,本版的 3.2);

——增加了外观的试验方法(见 4.1);

——水分的试验方法由气相色谱法修改为卡尔·费休库仑法或卡尔·费休直接电量法(1991 年版的 4.2,本版的 4.3);

——环氧氯丙烷含量的试验方法中增加毛细管柱气相色谱法(见 4.4)。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

请注意本标准的某些内容有可能涉及专利。本标准的发布机构不应承担识别这些专利的责任。

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/TC 63/SC 2)归口。

本标准起草单位:中国石化巴陵石油化工有限责任公司。

本标准参加起草单位:天津渤天化工有限责任公司、中国石化股份有限公司齐鲁分公司。

本标准主要起草人:唐光斌、郭娟、周建宏、王新龙、刘清福、刘艳娟、邵月庆、翟怀吉。

本标准于 1991 年首次发布。

工业用环氧氯丙烷

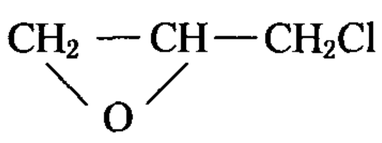
1 范围

本标准规定了工业用环氧氯丙烷(英文缩写 ECH)的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全等。

本标准适用于由丙烯经高温氯化/氯醇法或乙酸丙烯酯法而制得的工业用环氧氯丙烷的生产、检验和销售。

分子式:C_3H_5OCl

结构式:



相对分子质量:92.525(按 2005 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—1990 危险货物包装标志

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3143—1982 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号)

GB/T 4472—1984 化工产品密度、相对密度测定通则

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

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

GB/T 6680—2003 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696.1987)

GB/T 9722—2006 化学试剂 气相色谱法通则

3 要求

3.1 外观:无色透明液体、无机械杂质。

3.2 工业用环氧氯丙烷应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 技术要求

项目		指标		
		优等品	一等品	合格品
色度/Hazen 单位(铂-钴色号)	≤	15	20	25
水的质量分数/%	≤	0 020	0 060	0 10
环氧氯丙烷的质量分数/%	≥	99 90	99 50	99 00
密度(ρ_{20})/(g/cm^3)		1 180～1 183	1 180～1 184	1 179～1 184

4 试验方法

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—1992 规定的三级水。

4.1 外观的测定

于 50 mL 具塞比色管中，加入实验室样品，在日光灯光或日光下目测。

4.2 色度的测定

按 GB/T 3143—1982 的规定进行。

4.3 水分的测定

4.3.1 卡尔·费休库仑法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样中的水分与电解液中的碘和二氧化硫发生定量反应，反应式为：

$$I_2 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2HI + SO_3$$

$$2I^- - 2e \longrightarrow I_2$$

参加反应的碘分子数等于水的分子数，而电解生成的碘与所消耗的电量成正比，依据法拉第定律，用测量消耗的电量得出水的量。

4 3.1.2 试剂

电解液 卡尔·费休试剂或与卡尔·费休库仑法水分测定仪配套使用的电解液(市售试剂)。

4.3.1.3 仪器

4.3.1.3.1 卡尔·费休库仑法微量水分测定仪：配有电解电极和检测电极等。示值误差：10 μg～1 000 μg水，±5 μg；大于 1 000 μg 水，≤0.5%。其他能满足分析要求的微量水分测定仪也可使用，

4.3.1.3.2 微量进样器：0.5 μL；

4.3.1.3.3 注射器：适宜容量。

4.3 1.4 分析步骤

加入电解液，按仪器说明书调节仪器，当仪器进入工作状态后，按仪器说明书要求进行标定。

用注射器称取约 0.2 g 样品，精确至 0.1 mg，注入水分测定仪的测定滴定池中，待反应完毕后直接读取水的质量数值。

4.3 1.5 结果计算

水的质量分数 w_1 数值以%表示，按式(1)计算：

$$w_1 = \frac{m_1}{m \times 1\ 000\ 000} \times 100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

m_1——读取的水的质量的数值，单位为微克(μg)；

m——样品的质量的数值，单位为克(g)。

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%。

4.3 2 卡尔·费休直接电量法

按 GB/T 6283—1986 中规定的直接电量法进行。

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这两个测定值的算术平均值的 20%。

4.4 环氧氯丙烷含量的测定

4.4.1 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，用火焰离子化检测器或热导检测器检测，采用校正面积归一化法定量。减去水分的含量，得到环氧氯丙烷含量。

4.4 2 试剂

4.4.2.1 丙烯高温氯化/氯醇法样品检测用试剂

4.4.2 1.1 1-氯丙烯：色谱纯，

4.4 2.1.2　3-氯丙烯:色谱纯;

4.4.2.1.3　1,2-二氯丙烷:色谱纯;

4.4.2.1.4　1,3-二氯丙烷:色谱纯;

4.4.2 1.5　环氧氯丙烷:质量分数不小于 99 5%;

4 4.2.1 6　1,3-二氯丙烯:色谱纯;

4.4.2.1.7　1,2,3-三氯丙烷:色谱纯;

4.4.2.1.8　1,3-二氯丙醇:色谱纯;

4 4.2.1.9　2,3-二氯丙醇.色谱纯;

4.4.2.1.10　1-氯-2 丙醇:色谱纯;

4.4.2.1.11　3-氯丙醇.色谱纯;

4 4 2.1.12　氮气,体积分数不小于 99.9%,

4.4.2.1.13　氢气,体积分数不小于 99.9%;

4.4.2.1.14　空气,经硅胶或分子筛干燥、净化。

4.4.2.2　乙酸丙烯酯法样品检测用试剂

4.4.2.2.1　丙烯醛:色谱纯;

4.4.2.2.2　2,3-二氯丙烯:色谱纯;

4.4 2.2.3　环氧氯丙烷:质量分数不小于 99.5%,

4.4.2.2 4　1-氯丙醇:色谱纯;

4.4.2.2.5　丙烯醇:色谱纯,

4.4.2 2.6　2-氯丙醇:色谱纯;

4.4.2.2.7　1,2,3-三氯丙烷:色谱纯;

4.4.2.2.8　2-氯丙烯醇:色谱纯;

4.4.2.2.9　1,3-二氯丙醇:色谱纯;

4.4.2.2 10　1,2-二氯丙醇:色谱纯,

4.4.2.2.11　1-氯丙二醇:色谱纯;

4.4.2.2.12　氮气,体积分数不小于 99.9%;

4.4.2.2.13　氢气,体积分数不小于 99.9%;

4.4.2.2.14　空气,经硅胶或分子筛干燥、净化。

4.4.3　仪器

4.4.3.1　气相色谱仪:配有火焰离子化检测器或热导检测器,整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722—2006 中的有关规定。对样品中 0.001%(质量分数)的组分所产生的峰高应大于噪声的两倍。

4.4.3.2　色谱数据处理机或色谱工作站;

4.4.3.3　微量注射器:1 μL 或 10 μL。

4.4.4　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,各组分相对保留值、相对校正因子参见附录 B 中表 B 1、表 B.2、表 B 3,典型色谱图参见图 B.1、图 B.2 和图 B 3。其他能达到同等分离程度的色谱柱及操作条件也可使用。

表 2　色谱柱及典型操作条件

项目	填充柱	毛细管柱 1	毛细管柱 2
色谱柱材质	不锈钢	熔融石英毛细管柱	熔融石英毛细管柱
柱长/m	3	60	60
柱内径/mm	3～4	0 32	0 25

表 2（续）

项目	填充柱	毛细管柱 1	毛细管柱 2
液膜厚度/μm	—	1.0	0 25
固定相	275 硅油、聚乙二醇丁二酸脂和酸洗 201 红色担体(0 25 mm～0.18 mm)的质量比为 3∶10　100(溶剂 三氯甲烷)	5%苯基-甲基聚硅氧烷	聚乙二醇
载气	氢气	氮气	氦气或氮气
载气流量/(mL/min)	75	0 55	0 85
柱温	140℃	40℃（5　min）→ 以 10℃/min 升温速率→ 180℃(30 min)	80℃(2 min)→以 8℃/min 升温速率→200℃(30 min)
气化室温度/℃	250	220	220
检测器温度/℃	180	250	230
进样量/μL	2	0 5	0 5
分流比	—	50　1	50∶1
桥流/mA	200	—	—

4.4.5　分析步骤

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。用色谱数据处理机或积分仪处理计算结果。

4 4.6　定量方法

校正面积归一化法。

4.4.7　结果计算

环氧氯丙烷含量的质量分数 w_2，数值以%表示，按式(2)计算·

$$w_2 = (100 - w_1) \times \frac{A_1 f_1}{\sum A_i f_i} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：

w_1——4.3 测得的以质量分数表示的水分的数值，

A_1——环氧氯丙烷色谱峰的面积；

f_1——环氧氯丙烷的相对校正因子，

A_i——某组分色谱峰的面积；

f_i——某组分的相对校正因子。

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 0.05%。

4.4.8　仲裁法

仲裁法为毛细管柱气相色谱法。

4.5　密度的测定

按 GB/T 4472—1984 中规定的密度计法进行测定。

取两次平行测定结果的算术平均值为结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 5 g/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 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。

5.3 按 GB/T 6678—2003 及 GB/T 6680—2003 的规定进行采样，采样量不少于 1 000 mL，平均分为两份，放入清洁干燥的聚乙烯瓶或玻璃瓶中，盖紧密封，贴上标签。标签上应注明产品名称、批号、采样日期及采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶保存备查。

5.4 工业用环氧氯丙烷应由生产厂的质量监督检验部门进行检验。生产厂应保证每一批出厂的产品都符合本标准的要求。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：生产厂名称、厂址、产品名称、批号或生产日期、质量等级、净含量和本标准编号等。

5.5 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作不合格处理。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

工业用环氧氯丙烷包装容器上应有牢固的标志，标明产品名称、生产厂名称、厂址、商标、批号或生产日期、质量等级、净含量、本标准编号以及 GB 190—1990 中规定的“有毒品”和“易燃液体”标志。

6.2 包装

工业用环氧氯丙烷应用干燥、清洁及牢固的镀锌铁桶包装。每桶净含量一般为 200 kg，也可以根据用户要求包装。各种容器的装入量不应超过容积的 90%。

6.3 运输

工业环氧氯丙烷可用火车、汽车装运。装卸及运输时应防止猛烈撞击，防止日晒雨淋，并应符合运输部门的要求。

6.4 贮存

工业用环氧氯丙烷应贮存在干燥、通风、温度保持在 40 ℃以下、防火、防爆的，并符合贮存有毒品和危险品要求的仓库内。在符合本标准包装、运输和贮存条件下，工业用环氧氯丙烷自生产之日起，保质期为 6 个月。逾期可重新检验，检验结果符合本标准要求时，仍可继续使用。

7 安全

7.1 工业用环氧氯丙烷其蒸气和空气易形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。应有防火防爆措施，配备相应品种和数量的消防器材。

7.2 皮肤接触，会感觉有刺激性，应脱去污染的衣物，立即用流动清水彻底清洗。眼睛接触，会出现流泪、疼痛等严重眼刺激症状，应立即用生理盐水或流动清水冲洗，就医。吸入，应迅速脱离现场至新鲜空气处，呼吸困难时给予输氧，严重者应采取紧急救治措施。当环境中工业用环氧氯丙烷浓度较高时，现场人员应采取必要的防护措施，佩带防护器具。

附 录 A
（资料性附录）
本标准章条编号与 ГОСТ 标准章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ГОСТ 标准章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ГОСТ 标准章条编号对照

本标准章条编号	对应 ГОСТ 标准章条编号
1	—
2	—
3	1
4 1	3 3
4 2	—
4 3	3 7
4 4	3 5、3 6
4.5	3.4
5	2、3 1、3.2、5
6	4
7	6

附 录 B
（资料性附录）
环氧氯丙烷含量测定的各组分相对保留值、相对校正因子参考值和典型色谱图

各组分相对保留值和相对校正因子参考值见表 B.1、表 B.2 和表 B.3。典型色谱图参见图 B 1、图 B.2 和图 B.3。

表 B 1 各组分相对保留值及校正因子参考值(填充柱)

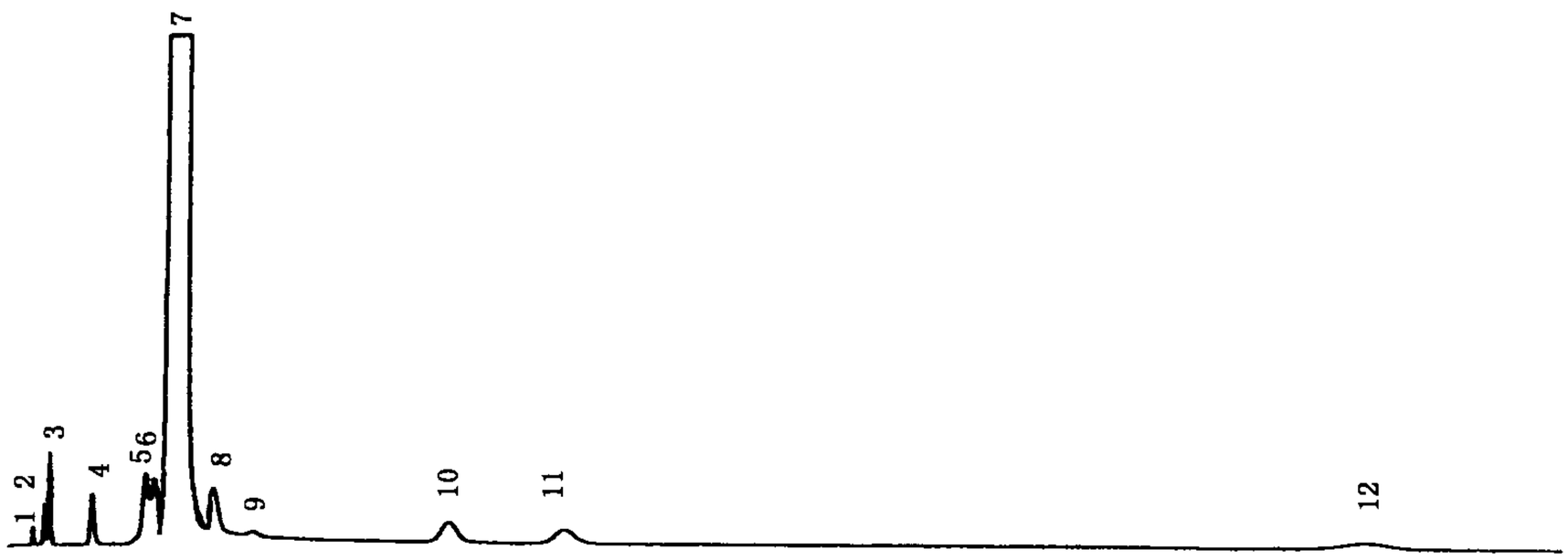
出峰顺序	色谱峰名称	代号或分子式	相对保留时间/min	校正因子
1	2-氯丙烯	2-e	0 531	f_{AC}
2	1-氯丙烯	1-e	0 790	
3	3-氯丙烯	3-AC	0 890	
4	1,2-二氯丙烷	1,2-Da	1 824	$f_{1,2\ Da}$
5	1,3-二氯丙烯	1,3-De	2 977	
6	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-TCP	3 162	
7	环氧氯丙烷	ECH	3 570	f_{ECH}
8	1-氯丙醇-2	3-CPL-2	4 413	
9	3-氯丙醇-1	3-CPL-1	5 284	f_{TCP}
10	1,2,3-三氯丙烷	TCP	9 526	
11	1,3-二氯丙醇	1,3-DCH	12 029	$f_{1,3\text{-}DCH}$
12	2,3-二氯丙醇	2,3-DCH	29 122	$f_{2,3\text{-}DCH}$

表 B.2 丙烯高温氯化/氯醇法工艺各组分相对保留值及校正因子参考值(毛细管柱 1)

出峰顺序	组分名称	代号或分子式	相对保留时间/min	相对校正因子
1	2-氯丙烯	2-e	0 451	0 591
2	1-氯丙烯	1-e	0 602	0 428
3	3-氯丙烯	3-AC	0 829	0 528
4	1,2-二氯丙烷	1,2-Da	5 36	0.602
5	1-氯-2 丙醇	3-CPL-2	5 541	0 813
6	环氧氯丙烷	ECH	6 923	1 000
7	1,3-二氯丙烯	1,3-De	7 702	0 479
8	1,3-二氯丙烷	1,3-Da	8 254	0 729
9	3-氯丙醇	3-CPL	8 969	0 191
10	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-TCP	9 884	0 657
11	1,3-二氯丙醇	1,3-DCH	11 091	0 533
12	1,2,3-三氯丙烷	TCP	11 759	0 938
13	2,3-二氯丙醇	2,3-DCH	11 946	0 882
14	未知	—	12 496	—

表 B.3　乙酸丙烯酯法工艺各组分相对保留值及校正因子参考值(毛细管柱 2)

出峰顺序	组分名称	代号或分子式	相对保留时间/min	相对校正因子
1	丙烯醛	ACR	7 656	0 152
2	2,3-二氯丙烯	DcPe	8 317	1.000
3	丙烯醇	AAL	8 557	0 522
4	环氧氯丙烷	ECH	10 180	1 000
5	1-氯丙醇	1-PCH	12 014	0.859
6	2-氯丙醇	2-PCH	13 002	0 859
7	1,2,3-三氯丙烷	Tcp	14 637	1 019
8	2-氯丙烯醇	2-CAL	14 838	0 672
9	1,3-二氯丙醇	1,3-DCH	20 028	1 107
10	1,2-二氯丙醇	1,2-DCH	21 560	1 000
11	一氯丙三醇	MC	27 281	1 000



1——2-氯丙烯，

2——1-氯丙烯，

3——3-氯丙烯；

4——1,2-二氯丙烷，

5——1,3-二氯丙烯，

6——1,1,2-三氯丙烷，

7——环氧氯丙烷；

8——1-氯丙醇-2，

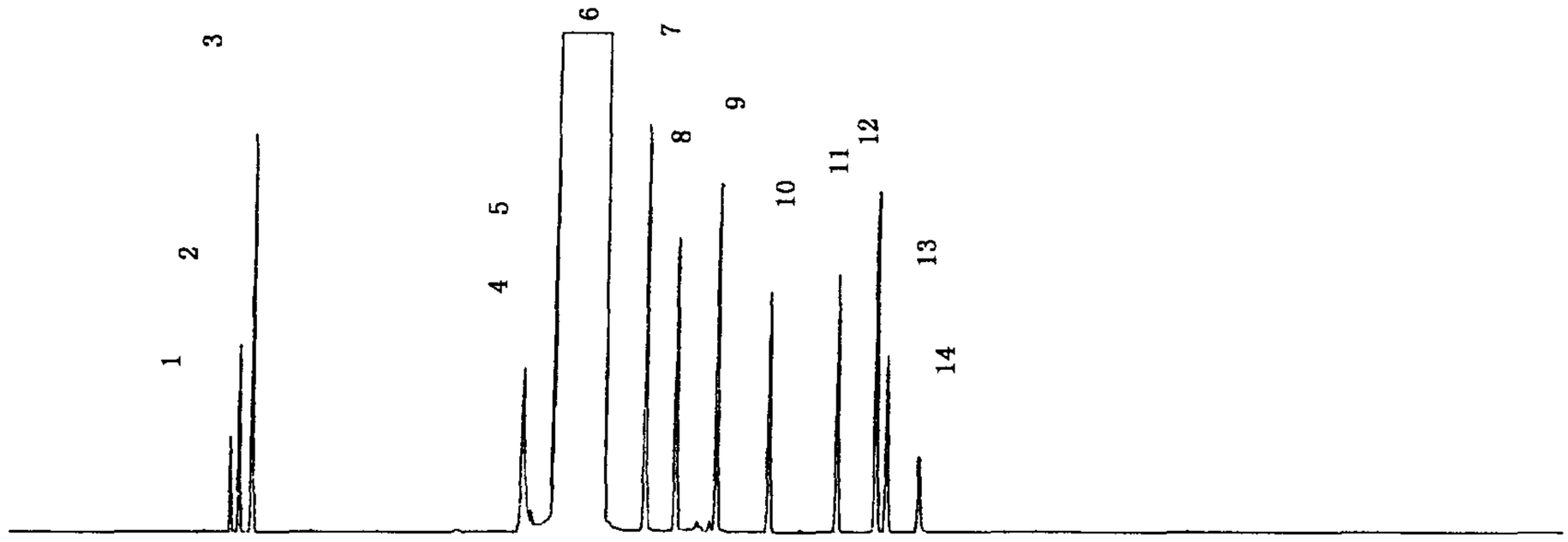
9——3-氯丙醇，

10——1,2,3-三氯丙烷，

11——1,3-二氯丙醇，

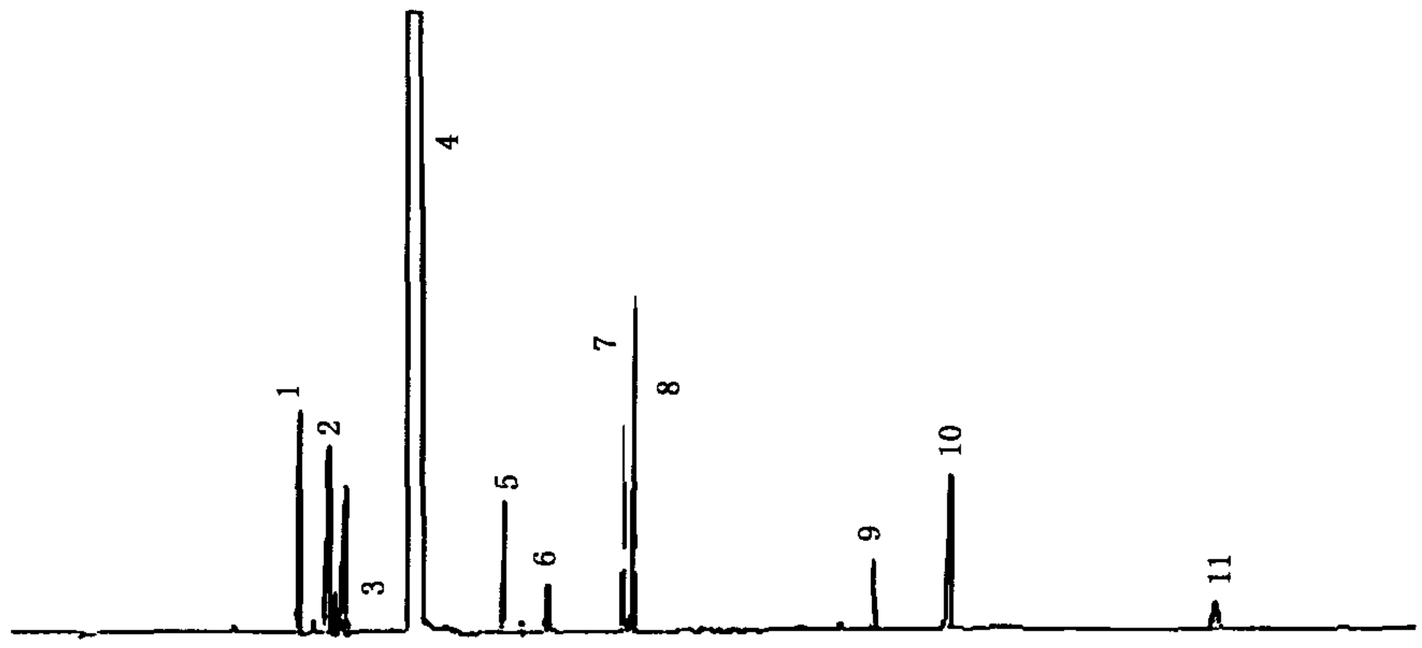
12——2,3-二氯丙醇。

图 B.1　工业用环氧氯丙烷典型色谱图(填充柱)



1——2-氯丙烯，
2——1-氯丙烯，
3——3-氯丙烯，
4——1,2-二氯丙烷，
5—— 1-氯-2 丙醇，
6——环氧氯丙烷，
7——1,3-二氯丙烯，
8——1,3-二氯丙烷，
9——3-氯丙醇，
10——1,1,2-三氯丙烷，
11——1,3-二氯丙醇，
12——1,2,3-三氯丙烷，
13——2,3-二氯丙醇，
14——未知峰。

图 B.2　丙烯高温氯化/氯醇法工艺工业用环氧氯丙烷典型色谱图(毛细管柱 1)



1——丙烯醛，
2——2,3-二氯丙烯，
3——丙烯醇，
4——环氧氯丙烷，
5——1—氯丙醇，
6——2—氯丙醇，
7——1,2,3-三氯丙烷，
8——2-氯丙烯醇，
9——1,3-二氯丙醇，
10——1,2-二氯丙醇，
11——一氯丙三醇。

图 B.3　乙酸丙烯酯法工业用环氧氯丙烷典型色谱图(毛细管柱 2)(载气·氮气)