

ICS 71.080.60  
G 16



# 中华人民共和国国家标准

GB 338—2004  
代替 GB 338—1992

## 工业用甲醇

Methanol for industrial use

2004-11-29 发布

2005-05-01 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

本标准的第 6.1 条为强制性的,其余为推荐性的。

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 1152:1997《甲醇》(英文版)。

本标准根据 ASTM D 1152:1997 重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ASTM D 1152:1997 章条编号的对照一览表。

本标准与 ASTM D 1152:1997 的主要差异如下:

- 指标分为优等品、一等品和合格品(本标准的 3.2)。这是依据我国有关工业产品的分等导则确定的;
- 增设了乙醇含量项目(本标准的 3.2)。这是为了严格对产品质量的控制;
- 优等品色度、沸程、酸度或碱度等指标优于 ASTM D 1152:1997(本标准的 3.2);
- 除硫酸洗涤试验方法采用 ASTM D 1152:1997 所规定的方法外,其他各项试验方法均采用方法原理及基本操作与 ASTM D 1152:1997 规定的方法相同的我国产品试验方法国家标准(本标准的第 4 章);
- 将一些表述改为适用于我国标准的表述。

本标准代替 GB 338—1992《工业甲醇》。

本标准与 GB 338—1992 相比主要变化如下:

- 增设了硫酸洗涤试验和乙醇含量项目及试验方法(见 3.2、4.10 和 4.11);
- 高锰酸钾试验、碳基化合物含量的试验方法均引用产品试验方法国家标准(1992 版的 4.4、4.8,本版的 4.4、4.8);
- 修改了检验规则、标志、包装、运输和贮存的内容(1992 年版的第 5 章、第 6 章,本版的第 5 章、第 6 章);

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(CSBTS/TC63/SC2)归口。

本标准由中国石化集团四川维尼纶厂负责起草;上海焦化有限公司、四川江油川西北气矿甲醇厂、大庆油田甲醇厂等参加起草。

本标准主要起草人:郭鑫铭、周兵、王文君、曾燕、蒲利均。

本标准于 1964 年首次发布,1979 年第一次修订,1985 年 12 月第二次修订,1992 年 9 月第三次修订。

# 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、焦油、天然气、轻油、重油为原料合成的工业用甲醇。该产品主要用于化学工业、医药工业、农药行业,也可作为燃料使用。

分子式:CH<sub>3</sub>OH

相对分子质量:32.042(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 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 4472—1984 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—1986, eqv ISO 760:1978]

GB/T 6324.1 有机化工产品试验方法 第1部分: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测定 [GB/T 6324.2—2004, ISO 759:1981, Volatile organic liquids for industrial use—Determination of dry residue after evaporation on a water bath—General method, MOD]

GB/T 6324.3—1993 有机化工产品还原高锰酸钾物质的测定方法

GB/T 6324.6 有机化工产品中微量羰基化合物含量的测定光度法[GB/T 6324.6—1986, idt ISO 1388-3:1981]

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—1992, neq ISO 3696:1987]

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, Volatile organic liquids—Determination of boiling range of organic solvents used as raw materials, MOD]

GB/T 9722—1988 化学试剂 气相色谱法通则

## 3 要求

3.1 工业用甲醇为无异味、无色透明液体,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( $\rho_{20}$ )/(g/cm <sup>3</sup> )	0.791~0.792	0.791~0.793	
沸程(0℃,101.3 kPa,在 64.0℃~65.5℃ 范围内,包括 64.6℃±0.1℃)/℃ ≤	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)	—
水的质量分数/% ≤	0.10	0.15	—
酸的质量分数(以 HCOOH 计)/% ≤	0.0015	0.0030	0.0050
或碱的质量分数(以 NH <sub>3</sub> 计)/% ≤	0.0002	0.0008	0.0015
羰基化合物的质量分数(以 HCHO 计)/% ≤	0.002	0.005	0.010
蒸发残渣的质量分数/% ≤	0.001	0.003	0.005
硫酸洗涤试验/Hazen 单位(铂-钴色号) ≤	50		—
乙醇的质量分数/% ≤	供需双方协商	—	

#### 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符合 GB/T 6682 的三级水。

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

##### 4.1 色度的测定

按 GB/T 3143 的规定进行。

##### 4.2 密度的测定

按 GB/T 4472—1984 中 2.3.1 比重瓶法的规定进行。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/(cm<sup>3</sup>·℃)。比重瓶法为仲裁法。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果之差值不大于 0.000 5 g/cm<sup>3</sup>。

##### 4.3 沸程的测定

按 GB/T 7534 的规定进行。蒸馏烧瓶:100 mL;温度计的示值范围为 50℃~70℃,分度值为 0.1℃。

##### 4.4 高锰酸钾试验

按 GB/T 6324.3—1993 中 3.1 目视比色法的规定进行。其中试样量为 50 mL,温度控制在 15℃±0.5℃。标准比色液有效期限为 3 个月。

##### 4.5 水混溶性试验

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

##### 4.6 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。两次平行测定结果之差值不大于 0.01%。

##### 4.7 酸度或碱度的测定

###### 4.7.1 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。

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

4.7.2.3 溴百里香酚蓝指示液： $1\text{ g/L}$ ；

4.7.2.4 不含二氧化碳水。

#### 4.7.3 仪器

滴定管： $10\text{ mL}$ ，分刻度为  $0.05\text{ mL}$ 。

#### 4.7.4 分析步骤

4.7.4.1 试样用等体积的不含二氧化碳水稀释，加  $4\sim 5$  滴溴百里香酚蓝指示液鉴别，呈黄色为酸性反应，测定酸度，呈蓝色则为碱性反应，测定碱度。

4.7.4.2 取  $50\text{ mL}$  不含二氧化碳水，注入  $250\text{ mL}$  三角瓶中，加  $4\sim 5$  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，加入  $50\text{ mL}$  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  $30\text{ s}$  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  $30\text{ s}$  不褪色即为终点。

#### 4.7.5 结果计算

酸度以甲酸( $\text{HCOOH}$ )的质量分数  $w_1$  计，数值以%表示；碱度以氨( $\text{NH}_3$ )的质量分数  $w_2$  计，数值以%表示；分别按式(1)和式(2)计算：

$$w_1 = \frac{(V_1/1\ 000) \cdot c_1 \cdot M_1}{V \cdot \rho_t} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$w_2 = \frac{(V_2/1\ 000) \cdot c_2 \cdot M_2}{V \cdot \rho_t} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

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( $\text{mL}$ )；

$c_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升( $\text{mol/L}$ )；

$M_1$ ——甲酸的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔( $\text{g/mol}$ )( $M_1=46.02$ )；

$\rho_t$ ——测定温度  $t$  时的甲醇试样的密度，单位为克每立方厘米( $\text{g/cm}^3$ )；

$V_2$ ——硫酸标准滴定溶液(4.7.2.2)的体积的数值，单位为毫升( $\text{mL}$ )；

$c_2$ ——硫酸标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升( $\text{mol/L}$ )；

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

$V$ ——试样的体积的数值，单位为毫升( $\text{mL}$ )( $V=50$ )。

取两次平行测定的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对偏差不大于  $30\%$ 。

#### 4.8 羰基化合物含量的测定

按 GB/T 6324.6 的规定执行。其中用无羰基甲醇代替无羰基乙醇；波长为  $430\text{ nm}$ ；羰基化合物标准溶液浓度为  $30\mu\text{g/mL}$ [以甲醛( $\text{HCHO}$ )计]；测定温度不得低于  $8^\circ\text{C}$ ；测定结果以甲醛( $\text{HCHO}$ )计。

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相对偏差不大于  $20\%$ 。

#### 4.9 蒸发残渣含量的测定

按 GB/T 6324.2 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  $0.0003\%$ 。

#### 4.10 硫酸洗涤试验

##### 4.10.1 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。

##### 4.10.2 试剂

4.10.2.1 硫酸；

4.10.2.2 铂-钴标准比色溶液：按 GB/T 3143 配制。

##### 4.10.3 仪器

4.10.3.1 比色管： $50\text{ mL}$ ；

4.10.3.2 滴定管(带聚四氟乙烯旋塞):25 mL。

#### 4.10.4 分析步骤

4.10.4.1 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,用清洁空气干燥或用与硫酸不显色的甲醇清洗。

4.10.4.2 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。

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 5 个铂-钴色号。

#### 4.11 乙醇含量的测定

##### 4.11.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的工作条件下,使甲醇中的乙醇等杂质得到分离,用火焰离子化检测器检测。测定定量校正因子,根据内标法计算出乙醇的质量分数。

##### 4.11.2 试剂和材料

4.11.2.1 无水乙醇;

4.11.2.2 异丙醇:色谱纯,内标物;

4.11.2.3 山梨醇:色谱固定液;

4.11.2.4 酸洗 6201 型担体:0.18 mm~0.25 mm;

4.11.2.5 甲醇:乙醇的质量分数不超过 0.001%,如果乙醇含量大于此量,应扣除本底;

4.11.2.6 氢气:体积分数不低于 99%,经硅胶与分子筛干燥、净化;

4.11.2.7 氮气:体积分数不低于 99.95%,经硅胶与分子筛干燥、净化;

4.11.2.8 空气:经硅胶与分子筛干燥、净化。

##### 4.11.3 仪器

4.11.3.1 气相色谱仪:配有火焰离子化检测器,灵敏度及稳定性符合 GB/T 9722—1988 中有关规定的任何型号的气相色谱仪。

4.11.3.2 色谱柱:固定相制备:称取 30 g 山梨醇,置于 600 mL 烧杯中,加入 300 mL 甲醇溶解。将烧杯放在水浴上微热,山梨醇溶解后,加入 70 g 酸洗 6201 型担体,轻微搅拌,待甲醇溶剂蒸发后,放入烘箱中干燥后筛分备用。色谱柱的装填和老化按 GB/T 9722—1988 中 7.1.3 和 7.1.4 的规定进行。

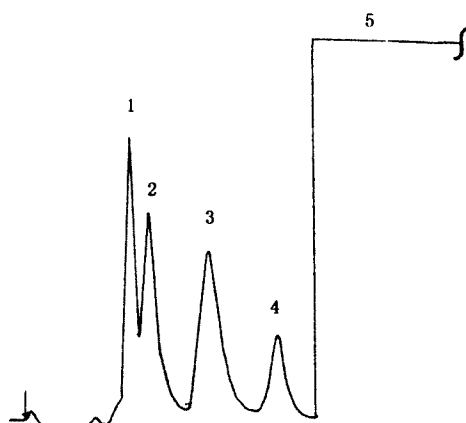
4.11.3.3 记录器:色谱数据处理机或记录仪;

4.11.3.4 微量注射器:10  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 。

4.11.3.5 典型工作条件:本标准中推荐的色谱柱及典型工作条件见表 2,能达到同等分离程度的其他色谱柱及工作条件也可采用。典型色谱图见图 1 和典型保留时间见表 3。

表 2 色谱柱及典型工作条件

色谱柱长/柱内径	5 m~6 m/3 mm~4 mm
柱箱温度	100℃
汽化室温度	150℃
载气(氮气)流量	30 mL/min~40 mL/min
氢气流量	40 mL/min
空气流量	500 mL/min~600 mL/min
固定相	山梨醇:酸洗 6201=30:70
进样量	2 $\mu\text{L}$ ~10 $\mu\text{L}$



- 1——甲酸甲酯；
- 2——丙酮；
- 3——异丙醇；
- 4——乙醇；
- 5——甲醇。

图 1 典型色谱图

表 3 典型保留时间

组分	二甲醚	甲酸甲酯	丙酮	异丙醇	乙醇
保留时间/min	2.3	3.0	3.5	4.9	6.8

4.11.4 分析步骤

4.11.4.1 异丙醇内标溶液制备:取 0.5 mL 异丙醇于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀。

4.11.4.2 校正因子的测定:将 0.5 mL 乙醇注入干燥已知质量的 100 mL 容量瓶中,称量,乙醇质量为  $m_1$ ,用甲醇稀释至刻度后再称量,溶液质量为  $m_2$ ,此液为乙醇标准溶液。取 6 只干燥的 25 mL 容量瓶,各加入约 20 mL 甲醇,用微量注射器(或微量移液吸管)分别注入 100  $\mu$ L 异丙醇内标溶液和 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL 的乙醇标准溶液,用甲醇稀释至刻度、混匀,此溶液为校准用标准溶液(其中含有 0 mL 乙醇标准溶液的为空白溶液)。分别测定乙醇和异丙醇的色谱峰面积,再减去空白的乙醇峰面积,得到校正峰面积,然后,按式(3)计算定量校正因子( $f'$ ):

$$f' = \frac{m_1 V A_s \times 100}{m_2 A_i V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $m_1$ ——乙醇标准溶液中乙醇的质量的数值,单位为克(g);
- $m_2$ ——乙醇标准溶液的质量的数值,单位为克(g);
- $V$ ——乙醇标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- $A_i$ ——乙醇的校正峰面积;
- $A_s$ ——异丙醇峰面积;
- $V_1$ ——校准用标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)( $V_1 = 25$ )。

由各定量校正因子求出平均定量校正因子( $\bar{f}'$ )。

4.11.4.3 试样的测定:取 1 只干燥的 25 mL 容量瓶,用微量注射器注入 100  $\mu$ L 异丙醇内标溶液,用试样稀释至刻度、摇匀。测定乙醇和异丙醇的峰面积。

4.11.5 结果计算

乙醇的质量分数  $w_3$ ,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_3 = \bar{f}' \times A_i / A_s \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\bar{f}'$ ——平均定量校正因子;

$A_i$ ——乙醇峰面积;

$A_s$ ——异丙醇峰面积。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。当乙醇的质量分数小于等于 0.01% 时,两次平行测定结果的相对偏差不大于 30%;当乙醇的质量分数大于 0.01% 时,两次平行测定结果的相对偏差不大于 10%。

## 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、酸度或碱度和羰基化合物含量为出厂检验项目。在正常生产情况下每月至少进行一次型式检验。

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。

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;但若干个生产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。一瓶作为检验分析用,一瓶保留 1 个月,以备查验。

5.5 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行,检验结果如有一项不符合本标准的要求时,桶装产品应重新自两倍数量的包装单元采样进行检验,罐装产品应重新多点采样进行检验,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、本标准编号以及符合 GB 190 规定的“易燃液体”和“有毒品”标志等。

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 运输应遵守运输部门的有关规定。

6.4 甲醇应贮存在干燥、通风、低温、不受日光直接照射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℃,自燃温度为 436℃,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。

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,应迅速用大量的清水冲洗,急速医疗。

附 录 A  
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D 1152:1997 章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D 1152:1997 章条编号对照一览表

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D 1152:1997 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	—

---