



中华人民共和国国家标准

GB/T 10668—2000

工业乙酸酐

Acetic anhydride for industrial use

2000-06-09 发布

2000-11-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准是等效采用日本工业标准 JIS K1352—1993《乙酸酐》对 GB/T 10668—1989《工业乙酸酐》的修订。

本标准中乙酸酐含量的测定方法——滴定法等同采用国际标准 ISO 754:1982《工业乙酸酐试验方法》第 9 条“乙酸酐含量的测定——滴定法”。

本标准与 JIS K 1352—1993 比较, JIS K 1352—1993 为一个等级, 本标准为三个等级。JIS K 1352—1993 设密度项目, 不设还原高锰酸钾物质项目。本标准已设控制产品纯度的乙酸酐含量项目, 不再设间接控制产品纯度的密度项目。为控制产品中有机还原性杂质含量, 本标准设还原高锰酸钾物质项目。本标准优等品的色度、蒸发残渣指标优于 JIS K 1352—1993, 其它指标与 JIS K 1352—1993 等同。乙酸酐含量的测定方法——气相色谱法在 JIS K 1352—1993 中, 对色谱柱及推荐的分析条件未作具体规定, 本标准规定了这些条件。色度的测定方法——分光光度法计算三刺激值所用加权系数引用 GB/T 3979—1997《物体色的测量方法》中的加权系数。

本标准与 GB/T 10668—1989 比较, 取消了沸程、重金属和氯化物控制项目。乙酸酐含量的优等品指标由 $\geq 98.5\%$ 修改为 $\geq 99.0\%$ 。试验方法中色度的测定增加了分光光度法, 乙酸酐含量的测定增加了气相色谱法; 铁含量的测定增加了原子吸收光谱法。以色度测定的分光光度法、乙酸酐含量测定的滴定法、铁含量测定的分光光度法为仲裁法。增设了安全条款。

本标准自实施之日起, 代替 GB/T 10668—1989《工业乙酸酐》。

本标准附录 A、附录 B、附录 C 是标准的附录。

本标准由原化学工业部提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会归口。

本标准起草单位: 吉化集团公司电石厂。

本标准主要起草人: 李茹春、杨永梅、洪性光、彭禹、纪静。

本标准于 1989 年 3 月首次发布。

本标准委托全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。

中华人民共和国国家标准

GB/T 10668—2000

工业乙酸酐

代替 GB/T 10668—1989

Acetic anhydride for industrial use

1 范围

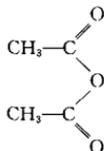
本标准规定了工业乙酸酐的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存、安全等。

本标准适用于乙酸裂化法或乙酐氧化法制得的乙酸酐。

该产品主要用于生产醋酸纤维、医药、染料、香料、胶片等产品。

分子式： $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

结构式：



相对分子质量：102.09(按 1997 年国际相对原子质量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 190—1990 危险货物包装标志

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 1250—1989 极限数值的表示和判定方法

GB/T 3049—1986 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法
(eqv ISO 6685:1982)

GB/T 3143—1982 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位—铂-钴色号)(idt ISO 2211:1981)

GB/T 3979—1997 物体色的测量方法(neq CIE 1931)

GB/T 6324.2—1986 挥发性有机液体 水浴上蒸发后干残渣测定的通用方法
(eqv ISO 759:1981)

GB/T 6324.3—1993 有机化工产品还原高锰酸钾物质的测定方法
(neq ISO 1387:1982,753/6:1981)

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6680—1986 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(eqv ISO 3696:1987)

GB/T 10479—1989 铝制铁道罐车技术条件

3 要求

- 3.1 外观:透明液体,无悬浮物和机械杂质。
3.2 工业乙酸酐的质量应符合表 1 的要求。

表 1 要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
色度, Hazen 单位(铂-钴色度号)	≤ 10	15	25
乙酸酐含量, %	≥ 99.0	98.0	96.0
蒸发残渣, %	≤ 0.005	0.01	0.01
铁含量(以 Fe 计), %	≤ 0.000 1	0.000 2	0.000 5
还原高锰酸钾物质 ¹⁾ , 指数(mg/100 mL)	≤ 60	80	—

4 试验方法

本标准所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

本标准所用标准滴定溶液、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 制备。

4.1 色度的测定

4.1.1 目视比色法

按 GB/T 3143 规定进行测定。比色管容量为 100 mL。

4.1.2 分光光度法(仲裁法)

按附录 A(标准的附录)规定进行测定。

4.2 乙酸酐含量的测定

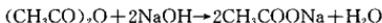
4.2.1 滴定法(仲裁法)

4.2.1.1 方法提要²⁾

试样用过量的氢氧化钠标准溶液水解,生成乙酸。用盐酸标准滴定溶液返滴定,测定被乙酸消耗氢氧化钠的量。

取同样量的试样和苯胺反应,生成乙酸,加同样体积的氢氧化钠标准溶液,用盐酸标准滴定溶液返滴定,测定被乙酸消耗氢氧化钠的量。

根据水解反应和胺解反应生成的乙酸消耗氢氧化钠的量之差,计算乙酸酐含量。



4.2.1.2 试剂和溶液

- a) 苯胺:新蒸馏无水试剂;
b) 环己烷:新蒸馏无水试剂;
c) 甲醇;
d) 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$;

采用说明

1) JIS K1352—1993 未设此项。

2) JIS K1352—1993 未采用 ISO 754:1982 方法。

c) 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$;

f) 酚酞指示液: 5 g/L 乙醇溶液。

4.2.1.3 仪器

一般实验室仪器及

a) 点滴瓶;

b) 锥形瓶: 带有磨口玻璃塞, 容量 500 mL。

4.2.1.4 分析步骤

a) 第一次滴定

用点滴瓶称取约 2 g 试样, 精确至 0.000 2 g, 置于盛有 50 mL 氢氧化钠标准溶液的锥形瓶中, 盖上瓶塞静置 1 h, 加 40 mL 环己烷、10 mL 苯胺和 100 mL 甲醇, 加 0.5 mL 酚酞指示液, 用盐酸标准滴定溶液滴定过量的氢氧化钠, 直至粉红色刚好消失。

b) 第二次滴定

用点滴瓶称取约 2 g 试样, 精确至 0.000 2 g, 置于另一个盛有 20 mL 环己烷的锥形瓶中, 盖上瓶塞置于冰浴中。加入冰冷却的 10 mL 苯胺和 20 mL 环己烷, 盖上瓶塞, 在冰浴中静置 1 h。加入 100 mL 甲醇和 50 mL 氢氧化钠标准溶液, 加 0.5 mL 酚酞指示液, 用盐酸标准滴定溶液滴定过量的氢氧化钠, 直至粉红色刚好消失。同时进行空白试验。

4.2.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的乙酸酐含量 X_1 , 按式(1)计算:

$$X_1 = \left(\frac{V_0 - V_1}{m_1} - \frac{V_0 - V_2}{m_2} \right) c \times 0.1021 \times 100 = \left(\frac{V_0 - V_1}{m_1} - \frac{V_0 - V_2}{m_2} \right) c \times 10.21 \quad \dots (1)$$

式中: V_0 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——第一次滴定消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——第二次滴定消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

m_1 ——第一次称取试样的质量, g;

m_2 ——第二次称取试样的质量, g;

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

0.1021——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的乙酸酐质量。

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不大于 0.30%。

4.2.2 气相色谱法

按附录 B(标准的附录)规定进行测定。

4.3 蒸发残渣的测定

按 GB/T 6324.2 规定进行测定。

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不大于 0.000 5%。

4.4 铁含量的测定

4.4.1 邻菲罗啉分光光度法(仲裁法)

按 GB/T 3049 规定进行测定。

4.4.1.1 试液制备

移取 100 mL 试样置于瓷或玻璃蒸发皿中, 在沸水浴上蒸干。残渣用 2 mL 盐酸溶液(1+1)溶解。

4.4.1.2 分析结果的表述

以质量百分数表示的铁含量 X_2 , 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{W \times 10^{-5}}{V \cdot \rho} \times 100 = \frac{W \times 10^{-4}}{V \cdot \rho} \quad \dots (2)$$

式中: W ——从标准曲线查得铁的量, μg ;

V ——试样的体积, mL;

ρ ——试样 20℃时的密度, g/cm³。

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不大于 0.000 02%。

4.4.2 原子吸收光谱法

按附录 C(标准的附录)规定进行测定。

4.5 还原高锰酸钾物质的测定

按 GB/T 6324.3—1993 中 3.2 的规定进行测定。

试样用量: 5.0 mL。碘化钾溶液加入量: 10 mL。

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不大于 2 mg/100 mL。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目均为型式检验项目, 其中色度、乙酸酐含量、铁含量和还原高锰酸钾物质为出厂检验项目。正常情况下, 一个月至少进行一次型式检验。

5.2 工业乙酸酐应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准的要求。

5.3 使用单位有权按照本标准的规定对收到的产品进行检验。

5.4 每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书。其内容包括: 产品名称、产品等级、生产厂名、厂址、批号或生产日期及本标准编号。

5.5 工业乙酸酐产品以同等质量的均匀产品为一批。桶装产品以不大于 60 t 为一批。罐装产品以车罐或船罐的单位包装量为一批。

5.6 工业乙酸酐的采样按 GB/T 6678 和 GB/T 6680 规定进行。采样总体积不少于 2 L, 混合均匀后分别装于两个清洁、干燥的 1 L 磨口瓶中。贴标签并注明: 产品名称、批号、采样日期、采样人姓名。一瓶供检验用, 另一瓶密封保留两个月备查。

5.7 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。检验结果如果有一项指标不符合本标准要求时, 桶装产品应重新自两倍数量的包装单元中采样进行检验, 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要求, 则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业乙酸酐包装容器上应有牢固清晰的标志, 其内容包括: 产品名称、商标、生产厂名、厂址、净重、批号、本标准编号及符合 GB 190 规定的“腐蚀品”标志。

6.2 工业乙酸酐装于符合 GB/T 10479 规定的罐车中, 也可装于不锈钢制船罐或塑料桶中。包装容器应清洁、干燥。

6.3 工业乙酸酐在运输及装卸时, 防止激烈震动。运输工具应附有遮盖物。

6.4 工业乙酸酐应贮存在阴凉、通风、干燥的场所, 避免日晒, 远离火源和热源。不能与有机酸及碱类一起贮存。

7 安全

工业乙酸酐是一种有刺激性气味、腐蚀性很强的透明液体, 它的蒸气对眼睛及呼吸道具有特殊的刺激作用, 空气中最大允许浓度不超过 20 mg/m³, 与空气混合的爆炸极限为 2.9%~10.3%。在包装、采样时, 操作者要佩戴好防护用具, 溅到皮肤或眼睛时应立即用碱性肥皂或大量水清洗, 以防灼伤。

附录 A

(标准的附录)

色度的测定——分光光度法

A1 方法提要

黄度指数可定量地描述试样的颜色,用分光光度计或比色计测定并计算试样黄度指数,从标准比色液的黄变度——铂-钴色度号的标准曲线查得试样的色度号,以铂-钴色号表示结果。

注:黄变度为标准比色液与水的黄度指数的差值。

A2 试剂和溶液

铂-钴标准比色液:按 GB/T 3143 规定进行配制。

在 0~30 铂-钴色号范围内配制不少于 10 个色号的标准比色液。

A3 仪器

A3.1 分光光度计

符合 GB/T 3979—1997 中 6.1 和 6.3.1 的要求。并备有双光束、自动扫描、自动记录性能。

比色皿:厚度 1 cm。

A3.2 比色计

符合 GB/T 3979—1997 中 7.1 和 6.3.1 的要求。

A4 分析步骤

A4.1 分光光度计分析步骤

A4.1.1 仪器调整

将空皿放入参比池,水放入样品池,调仪器透光度为 100%。

A4.1.2 标准曲线的绘制

A4.1.2.1 水及标准比色液透光度的测定

以空气为参比,在波长为 380~780 nm 范围内,每隔 10 nm 依次测定水及标准比色液的透光度。

A4.1.2.2 水及标准比色液黄度指数的计算

黄度指数按式(A1)计算:

$$Y_i = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad \dots\dots\dots(A1)$$

式中: Y_i ——被测物质的黄度指数;

X, Y, Z ——被测物质的三刺激值。

被测物质的三刺激值分别按式(A2)、(A3)、(A4)计算:

$$X = K \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) r(\lambda) \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots(A2)$$

$$Y = K \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) r(\lambda) \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots(A3)$$

$$Z = K \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) r(\lambda) \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots(A4)$$

式中: K ——归化系数, $K = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda}$;

$S(\lambda)$ ——标准光源(照明体)的相对光谱功率分布;

$\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ ——XYZ 色度系统中的色度函数；

$r(\lambda)$ ——被测物质透光度；

$\Delta\lambda$ ——波长间隔。

加权系数 $S(\lambda)\bar{x}(\lambda)$ 、 $S(\lambda)\bar{y}(\lambda)$ 、 $S(\lambda)\bar{z}(\lambda)$ 值见 GB/T 3979—1997 中表 2.1 的 C 照明体数据。

A4.1.2.3 标准比色液黄变度的计算

黄变度按式(A5)计算：

$$\Delta Y_i = Y_i - Y_0 \quad \dots\dots\dots (A5)$$

式中： ΔY_i ——标准比色液的黄变度；

Y_i ——标准比色液의 黄色指数；

Y_0 ——水的黄色指数。

以标准比色液的铂-钴色号为横坐标，对应的黄变度为纵坐标绘制标准曲线。

A4.2 比色计分析步骤

按仪器说明书的规定测定被测物质的三刺激值，其他按 A4.1.2 规定执行。

A4.3 试样的测定

按上述规定(A4.1 或 A4.2)测定并计算试样的黄变度。

A4.4 分析结果的表述

根据试样的黄变度，在标准曲线上查得试样的色度号。

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不大于一个铂-钴色度号。

附 录 B

(标准的附录)

乙酸酐含量的测定——气相色谱法

B1 方法提要

工业乙酸酐中的各组分在阿皮松 M/石墨化炭黑柱上分离，热导检测器检测，归一法定量。

B2 试剂和材料

B2.1 载气

氢气：纯度 $\geq 99.9\%$ (V/V)。

B2.2 固定液：阿皮松 M。

B2.3 载体：石墨化炭黑(STH-2)，孔径 0.18~0.25 mm。

B2.4 溶剂：苯。

B3 仪器

B3.1 气相色谱仪

B3.2 检测器：热导检测器。

B3.3 记录仪：满量程为 1 mV，或色谱数据处理机。

B3.4 色谱柱

B3.4.1 柱管：长 1.5~2.0 m，内径 3 mm 的不锈钢管或硼硅玻璃管。

B3.4.2 填充物

固定液：载体=10:100

涂渍固定液的方法：称取 0.70 g 阿匹松 M，置于 200 mL 烧杯中，加约 15 mL 苯，在水浴上加热溶

解,然后加 7.0 g 载体,使载体完全浸没,稍加搅拌,于红外灯下烘干或自然干燥。

B3.4.3 填充方法

将色谱柱的出口端(接检测器端)塞上玻璃棉,接真空泵,另一端接漏斗,开启真空泵,在轻轻地振动下装入固定相。填充均匀,紧密,填充量约 6 g,再用玻璃棉塞好。

B3.4.4 色谱柱老化

将填充好的色谱柱安装在色谱仪柱箱中,出口端与检测器断开,于 150 C 老化 8 h 以上,直至基线稳定。

B3.5 进样器

微量玻璃注射器:容量 10 μL ,最小分刻度 0.2 μL 。

B4 分析步骤

B4.1 色谱仪操作条件

按下列条件调整仪器,允许根据不同仪器做适当变动,应得到合适的分离度。

B4.1.1 气化室温度:200 C。

B4.1.2 检测室温度:150 C。

B4.1.3 柱箱温度:90 C。

B4.1.4 桥电流:120 mA。

B4.1.5 载气流速:50 mL/min。

B4.1.6 进样量:1 μL 。

B4.2 定量方法

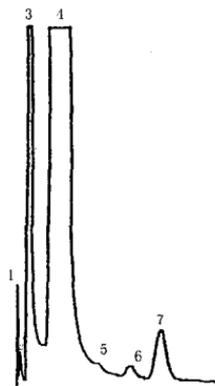
面积归一法。

B4.3 试验

按上述规定调整仪器,基线稳定后,用进样器进样,色谱数据处理机计算。

B4.4 色谱图及相对保留时间

B4.4.1 色谱图(见图 B1)



1—空气; 2—乙烯酮; 3—乙酸; 4—乙酸酐; 5—未知; 6—丙酮酸乙酯; 7—亚乙基二乙酸酯

图 B1 工业乙酸酐色谱图

B4.4.2 相对保留时间

各组分在色谱柱(阿皮松 M/石墨化炭黑)上相对保留时间见表 B1。

表 B1 相对保留时间

峰 序	组分名称	相对保留时间
1	空气	0
2	乙稀酮	0.079
3	乙酸	0.27
4	乙酸酐	1.00
5	未知	1.92
6	丙酮酸乙酯	2.64
7	亚乙基二乙酸酯	3.34

B5 分析结果的表述

以质量百分数表示的乙酸酐含量 X_1 , 按式(B1)计算:

$$X_1 = \frac{A}{A + \sum A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中: A ——试样中乙酸酐的峰面积, mm^2 ;

$\sum A_i$ ——试样中各杂质峰面积之和, mm^2 。

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不大于 0.10%。

B6 最小检测量

乙酸酐最小检测量为 0.07 μg 。

附 录 C

(标准的附录)

铁含量的测定——原子吸收光谱法

C1 方法提要

试样经蒸发处理后, 配成适当浓度的溶液, 在空气-乙炔火焰中喷雾, 以铁空心阴极灯为光源, 在 248.3 nm 波长下测定试样吸光度。根据在相同条件下确定的铁工作曲线, 计算试样中铁的含量。

C2 试剂和溶液

本方法所用的水, 指 GB/T 6682 中规定的二级水。

C2.1 盐酸: 优级纯。

C2.2 盐酸溶液: 1+1。

C2.3 铁: 光谱纯。

C2.4 硝酸: 优级纯。

C2.5 硝酸溶液: 1+2。

C2.6 铁标准贮备溶液 (Fe 1 mg/mL):

称取铁 1 g, 精确至 0.001 g, 置于 250 mL 烧杯中, 加入 25 mL 硝酸溶液, 加热溶解, 待溶液冷却后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

C2.7 铁标准溶液 (Fe 0.01 mg/mL):

吸取铁标准贮备溶液 1.00 mL, 移入 100 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硝酸溶液, 稀释至刻度。使用时现配制。

C3 仪器

C3.1 原子吸收光谱仪。

C3.1.1 特征浓度

在与测定试样溶液的基体相一致的溶液中,铁的特征浓度应不大于 0.044 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C3.1.2 仪器精密度

在给定试验条件下,对吸光度在 0.1~0.3 范围内的标样,进行 7 次重复测定,结果的相对标准偏差
不大于 1.5%。

C3.2 铁空心阴极灯。

C3.3 火焰原子化器。

C3.4 燃气:乙炔。

C3.5 助燃气:空气。

C3.6 水浴。

C3.7 蒸发皿:150 mL,圆底瓷或玻璃。

C3.8 移液管:100 mL。

C3.9 容量瓶:25 mL。

C4 分析步骤

C4.1 试样的制备

移取 100 mL 试样于瓷或玻璃蒸发皿中,在沸水浴上蒸干,残渣用 2 mL 盐酸溶液溶解,移入 25 mL
容量瓶中,稀释至刻度。

C4.2 工作曲线的绘制

C4.2.1 校准溶液的制备

分别移取 0~10.0 mL 铁标准溶液于 4~5 个 25 mL 容量瓶中,加 2 mL 盐酸溶液,稀释至刻度。

C4.2.2 校准溶液吸光度的测定

在给定的仪器试验条件下,待仪器稳定,用水调零后,分别测定校准溶液的吸光度。

C4.2.3 工作曲线的绘制

以铁校准溶液浓度为横坐标,减试剂空白的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。或由数据处理系统直
接绘制曲线。

如使用数据处理系统,工作曲线可在试样测定时进行。

C4.3 试样的测定

按 C4.2.2 的规定进行测定。从工作曲线中查得浓度值(或直接读取浓度值)。

C5 分析结果的表述

C5.1 以质量百分数表示的铁含量 X_1 ,按式(C1)计算:

$$X_1 = \frac{C \cdot V_1 \times 10^{-4}}{V \cdot \rho} \times 100 = \frac{C \cdot V_1 \times 10^{-4}}{V \cdot \rho} \dots\dots\dots (C1)$$

式中: C——从工作曲线中查得的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V_1 ——测定时试样溶液的体积, mL;

V——试样的体积, mL;

ρ ——试样 20 $^{\circ}\text{C}$ 时的密度, g/cm^3 。

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不大于 0.000 01%。