

# 中华人民共和国国家标准

GB 338—92

## 工业 甲 醇

代替 GB 338—85

Methanol for industrial use

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业甲醇的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存等。

本标准适用于以煤、焦、天然气、轻油、重油等为原料合成的工业甲醇。

分子式：CH<sub>3</sub>OH

相对分子质量：32.042(按 1989 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 1250 极限数值的表示方法和判断方法
- GB 3143 液体化工产品颜色的测定方法(Hazen 单位——铂-钴色号)
- GB 4472 化工产品密度、相对密度测定通则
- GB 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)
- GB 6324.1 有机化工产品水溶性试验方法
- GB 6324.2 挥发性有机液体 水浴上蒸发后干残渣测定的通用方法
- GB 6678 化工产品采样总则
- GB 6680 液体化工产品采样通则
- GB 7534 工业用挥发性有机液体沸程的测定
- GB 8170 数值修约规则

### 3 技术要求

3.1 工业甲醇为无特殊异臭气味,无色透明液体,无可见杂质。

3.2 工业甲醇应符合表 1 要求:

表 1

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
色度(铂-钴),号 ≤	5		10
密度(20℃),g/cm <sup>3</sup>	0.791~0.792	0.791~0.793	
温度范围(0℃,101325Pa),℃	64.0~65.5		
沸程(包括 64.6±0.1℃),℃ ≤	0.8	1.0	1.5

国家技术监督局 1992-09-28 批准

1993-08-01 实施

GB 338—92

续表 1

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
高锰酸钾试验, min $\geq$	50	30	20
水溶性试验	澄清		—
水分含量, % $\leq$	0.10	0.15	—
酸度(以 HCOOH 计), % $\leq$	0.001 5	0.003 0	0.005 0
或碱度(以 NH <sub>3</sub> 计), % $\leq$	0.000 2	0.000 8	0.001 5
羰基化合物含量(以 CH <sub>2</sub> O 计), % $\leq$	0.002	0.005	0.010
蒸发残渣含量, % $\leq$	0.001	0.003	0.005

4 试验方法

本试验方法所用试剂和水除特殊注明外,均为分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 色度的测定

按 GB 3143 的规定进行测定。

4.2 密度的测定

4.2.1 密度计法

4.2.1.1 按 GB 4472 中 2.3.3 的规定,在常温下进行测定。密度计的示值范围 0.750~0.800 g/cm<sup>3</sup>。在 15~35℃ 的温度范围内,试样密度的温度校正系数 K 值为 0.000 93 g/cm<sup>3</sup>℃。

取两次平行测定的算术平均值为结果。

4.2.1.2 允许差

两次平行测定结果的差值不大于 0.000 5 g/cm<sup>3</sup>。

4.2.2 比重瓶法(仲裁法)

4.2.2.1 按 GB 4472 中 2.3.1 的规定进行测定。

取两次平行测定的算术平均值为结果。

4.2.2.2 允许差

两次平行测定结果的差值不大于 0.000 5 g/cm<sup>3</sup>。

4.3 沸程的测定

按 GB 7534 的规定进行测定。主温度计的示值范围 50~70℃,冷凝器规格符合 GB 7534 中 3.4.1 要求。

气压变化对沸点温度的校正应符合表 2 规定。

表 2

气压, kPa	773~813	814~866	867~933	934~986	987~1 066
R 值, °C/Pa	$2.78 \times 10^{-4}$	$2.70 \times 10^{-4}$	$2.62 \times 10^{-4}$	$2.55 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$

4.4 高锰酸钾试验

4.4.1 原理

甲醇中含有还原性杂质,在中性溶液中与高锰酸钾反应,还原高锰酸钾为二氧化锰。

4.4.2 仪器

4.4.2.1 水浴:控制温度 15±0.5℃,KF-4 型低温恒温水浴或相当精度的仪器;

4.4.2.2 比色管:50 mL,无色玻璃制品,带玻璃磨口塞;

4.4.2.3 移液管:2 mL。

## GB 338—92

## 4.4.3 试剂和溶液

4.4.3.1 水的制备:取适量的水加入足够量的稀高锰酸钾溶液使呈稳定的粉红色,煮沸 30 min。如粉红色消失补加高锰酸钾溶液再呈粉红色,放冷备用。此溶液用时制备。

4.4.3.2 高锰酸钾溶液的配制:准确称取 0.200 g 高锰酸钾置于 1 000 mL 棕色容量瓶中,用水(4.4.3.1)溶解,并稀释至刻度,摇匀。密封存放于暗处,使用期一周。

4.4.3.3 色标的配制:称取 2.500 0 g 氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和 2.800 0 g 硝酸铀酰( $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶解于水,定量地移于 1 000 mL 容量瓶中加入 10 mL 硝酸溶液 [ $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ ],用水稀释至刻度,摇匀备用。此溶液使用期三个月。

## 4.4.4 分析步骤

测定前对所使用的仪器预先用盐酸(1+1)泡洗,再用自来水洗净,然后用蒸馏水洗涤、干燥。

用移液管取约 15℃ 的甲醇试样 50 mL,注入比色管中,放入  $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$  水浴中。水浴中的水面要高出比色管中试样水平线之上,经过 15 min 后从水浴中取出比色管,用移液管加入 2 mL 高锰酸钾溶液,加入第一滴时记录时间。并加盖塞住、摇匀、放回水浴中。此后间隔一定时间从水浴中取出与另一支注入等体积的色标的比色管(此管不必放入水浴中),在白色背景下侧向观察甲醇试样的颜色的变化。注意:避免将试样溶液直接暴露在阳光下,以防高锰酸钾分解。记录甲醇试样的颜色变化与色标颜色一致时的时间。此时间范围为高锰酸钾试验的测定时间。

## 4.4.5 允许差

平行测定结果之差值不超过 3 min。

## 4.5 水溶性试验

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

## 4.6 水分的测定

4.6.1 按 GB 6283 的规定进行测定,吸取试样的体积为 10.0 mL。

取两次平行测定的算术平均值为结果。

## 4.6.2 允许差

两次平行测定结果的差值不大于 0.01%。

## 4.7 酸度或碱度的测定

## 4.7.1 原理

甲醇试样用不含二氧化碳的水稀释,加入溴百里香酚蓝指示剂,试样呈酸性则用氢氧化钠标准滴定溶液中和游离酸,试样呈碱性则用硫酸标准滴定溶液中和游离碱。

## 4.7.2 试剂和溶液

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:  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ ;

4.7.2.3 溴百里香酚蓝溶液:称取 0.1 g 溴百里香酚蓝溶解于 50% 乙醇中,并稀释至 100 mL;

4.7.2.4 不含二氧化碳水的制备:将蒸馏水放入烧瓶中煮沸 10 min,立即将装有碱石棉玻璃管的塞子塞紧,放冷后使用。

## 4.7.3 仪器

4.7.3.1 滴定管:容量 10 mL,分刻度 0.05 mL;

4.7.3.2 三角瓶:250~300 mL。

## 4.7.4 分析步骤

甲醇试样用等量的不含二氧化碳水稀释,加入溴百里香酚蓝溶液鉴别,呈黄色为酸性反应测酸度,呈蓝色则为碱性反应,测碱度。

取 50 mL 无二氧化碳水,注入三角瓶中,加入 4~5 滴溴百里香酚蓝溶液。测定游离酸时,用氢氧化

GB 338—92

钠标准滴定溶液滴定至成浅蓝色(不计消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积),然后用 50 mL 移液管加入 50 mL 甲醇试样,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为浅蓝色,30 s 不退色即为终点。测定游离碱时,用硫酸标准滴定溶液滴定至溶液由蓝色变为黄色,30 s 不变色即为终点。

4.7.5 结果的表示

以质量百分数表示的酸度  $X_1$  (以 HCOOH 计)或碱度  $X_2$  (以  $\text{NH}_3$  计),分别按公式(1)和式(2)计算:

$$X_1 = \frac{c_1 V_1 \times 0.046 \times 100}{50 \rho_t} \dots\dots\dots(1)$$

$$X_2 = \frac{c_2 V_2 \times 0.017 \times 100}{50 \rho_t} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $c_1$  —— 氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_1$  —— 滴定消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

0.046 —— 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,以克表示的甲酸的质量;

$\rho_t$  —— 在温度  $t$  时甲醇试样的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$c_2$  —— 硫酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_2$  —— 滴定消耗硫酸标准滴定液的体积, mL;

0.017 —— 与 1.00 mL 硫酸标准滴定溶液 [ $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$ ] 相当的,以克表示的氨的质量。

取两次平行测定的算术平均值为结果。

4.7.6 允许差

两次平行测定结果的相对偏差不超过 30%。

4.8 羰基化合物含量的测定

4.8.1 原理

甲醇试样中的羰基化合物,在酸性介质中与 2,4-二硝基苯肼发生化学反应,生成 2,4-二硝基苯腙。将溶液转化成碱性后即呈红棕色。用分光光度计在波长 430 nm 处进行测量。

4.8.2 试剂和溶液

4.8.2.1 苯乙酮( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ );

4.8.2.2 2,4-二硝基苯肼;

4.8.2.3 盐酸;

4.8.2.4 氢氧化钾;

4.8.2.5 无羰基甲醇的制备:取 1 L 甲醇放入蒸馏瓶中,加入 6 g 2,4-二硝基苯肼,10 滴盐酸,将蒸馏瓶放在水浴中,装上回流冷凝器,加热至沸腾并回流 3~4 h 后放置过夜,装上适宜的分馏柱和冷凝器进行缓慢蒸馏,弃去初馏液 75 mL,接收随后馏出液 850 mL,余下的弃去。如果馏出液带颜色,则应重新蒸馏;

4.8.2.6 氢氧化钾溶液:称取 10 g 氢氧化钾,溶解于 20 mL 水中,冷却后加入 80 mL 无羰基甲醇,混合均匀。当日配制;

4.8.2.7 2,4-二硝基苯肼溶液:称取约 0.03 g 2,4-二硝基苯肼,称准至 0.001 g,溶于 49 mL 无羰基甲醇中,加入 1.5 mL 盐酸,混匀。当日配制;

4.8.2.8 羰基化合物标准溶液的制备:用针筒减量法(针尖用硅橡胶封住),称取 1.200 g 苯乙酮注入 100 mL 干燥的容量瓶中,用无羰基甲醇稀释至刻度混匀。此溶液为溶液 A;

取溶液 A 1 mL 于 100 mL 干燥的容量瓶中,用无羰基甲醇稀释至刻度、摇匀,此溶液为溶液 B。此

GB 338—92

溶液 1 mL 含苯乙酮 0.000 12 g, 相当于甲醛 30 μg。

4.8.3 仪器

- 4.8.3.1 水浴: 可控制温度 50±2℃;
- 4.8.3.2 比色管: 容量 25 mL, 无色玻璃制品, 带玻璃磨口塞;
- 4.8.3.3 移液管: 容量 1、2、10 mL, 分刻度 0.1 mL;
- 4.8.3.4 容量瓶: 容量 25、100 mL;
- 4.8.3.5 分光光度计。

4.8.4 羰基化合物标准曲线的绘制

取数个 25 mL 容量瓶, 分别准确地加入溶液 B 0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、20.0 mL, 用无羰基甲醇稀释至刻度, 相当于每毫升含 0、3、6、9、12、15、18、24 μg 甲醛。

从上述各容量瓶中, 各取 1 mL 溶液置于比色管中。分别向各支比色管中加入 1 mL 2,4-二硝基苯肼溶液, 盖紧塞子, 放入水浴中, 保持 50±2℃, 30 min 后取出, 冷至室温, 分别向各支比色管中加入 5 mL 氢氧化钾溶液, 混匀, 放置 15 min 后, 用分光光度计在波长 430 nm 处(用 5~10 mm 比色皿, 以试剂补偿溶液调吸光度的零点), 测定每个标准溶液的吸光度。以测得的吸光度值为纵坐标, 标准溶液的甲醛含量为横坐标, 绘制标准曲线。此曲线使用期为 3 个月。

4.8.5 分析步骤

用移液管取 1 mL 甲醇试样置于比色管中, 取 1 mL 无羰基甲醇于另一支比色管中以用调吸光度的零点。测定吸光度的步骤按 4.8.4 进行操作。

将测得试样的吸光度从标准曲线上查得出相当于甲醛含量的质量(μg)。如果甲醇试样中含羰基化合物超过曲线范围, 则取 0.5 mL 试样用无羰基甲醇稀释至 1 mL。

4.8.6 结果的表示

羰基化合物(HCOH 计)含量  $X_3$  以质量百分数表示按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m \times 100}{V \cdot \rho_t \times 10^6} \dots\dots\dots (3)$$

- 式中:  $m$  —— 从标准曲线上查出的甲醛量, μg;
- $V$  —— 甲醇试样的体积, mL;
- $\rho_t$  —— 在温度  $t$  时甲醇试样的密度, g/cm<sup>3</sup>。

取两次平行测定结果的算术平均值为结果。

4.8.7 允许差

平行测定结果的相对偏差不超过 20%。

4.9 蒸发残渣的测定

4.9.1 按 GB 6324.2 的规定进行测定。

取两次平行测定的算术平均值为结果。

4.9.2 允许差

两次平行测定结果的差值不大于 0.000 3%。

5 检验规则

5.1 工业甲醇应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证每一批出厂的工业甲醇都符合本标准的要求。

5.2 每一批出厂的工业甲醇都应附有一定格式的质量证明书。内容包括: 生产厂名称、产品名称、批号、生产日期、产品质量和本标准编号。

5.3 工业甲醇按 GB 6678 中表 2 的规定进行采样。若采样的总体单元数大于 500 时, 应按总体单元数立方根的三倍数, 即  $3 \times \sqrt[3]{N}$  ( $N$  为总体单元数) 进行采样。采样方法按 GB 6680 中的 2.1.3 进行。

---

**GB 338—92**

---

(用户自备容器有关产品质量问题由供需双方协商解决)。

5.4 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,粘上标签,并注明生产厂名称、产品名称批号、采样日期和取样者姓名。一瓶作为检验分析用,一瓶保留 1 个月,以备查验。

5.5 水溶性试验和蒸发残渣两项每月抽检一次。

5.6 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的工业甲醇的质量进行核验。

5.7 生产厂和使用单位在对产品进行检验时,如果发现检验结果有一项指标不符合本标准要求时,应重新加倍取样进行检验。所得结果即使只有一项不符合本标准要求时,则整批产品为不合格品。

5.8 当供需双方对产品质量发生争议时,按照《全国产品质量仲裁检验暂行办法》的规定进行仲裁。

5.9 执行本标准时采用修约值比较法判定结果,按 GB 1250 中修约值比较法规定进行。数值修约按 GB 8170 规定进行。数值有效位数应与技术指标一致。

## 6 标志、包装、运输和贮存

6.1 工业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、商标、批号、净重和 GB 190 中图 5“易燃液体标志”和图 11“有毒品标志”。

6.2 工业甲醇应用清洁干燥的铁槽车及牢固的铁桶(每桶净重 150 kg)包装。包装容器应严加密封。

6.3 甲醇应贮存在干燥、通风、低温的仓库中。不受日光直接照射并隔绝热源和火种。贮存期 6 个月。

6.4 安全措施:甲醇是无色易燃液体,燃点为 8℃,自燃温度为 436℃。其蒸汽含量在空气中的爆炸范围是 6%~36.5%。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。甲醇蒸汽,对神经系统有刺激作用,当吸入人体内时,可引起失明和中毒。如有上述情况发生,应急速医疗。

---

### 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技术归口。

本标准由吉林化学工业公司化肥厂,化学工业部北京化工研究院负责起草。

本标准主要起草人杨安群、李兰清、高国茹、付振生。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 1152—84《甲醇》。