



中华人民共和国国家标准

GB/T 26606—2011

工业用氰乙酸甲酯

Methyl cyanoacetate for industrial use

2011-06-16 发布

2011-11-01 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。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机化工分技术委员会(SAC/TC 63/SC 2)归口。

本标准起草单位：常州市康瑞化工有限公司。

本标准参加起草单位：常州市新北区质量协会。

本标准主要起草人：李大忠、朱卫明、张瑞宽、张红梅、刘炎英。

工业用氰乙酸甲酯

1 范围

本标准规定了工业用氰乙酸甲酯的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于以氰乙酸、氰化钠、甲醇等为原料制得的工业用氰乙酸甲酯。

化学式： $\text{NCCH}_2\text{COOCH}_3$

相对分子质量：99.09(按 2007 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/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 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

3 要求

3.1 外观：无色至微黄色透明液体。

3.2 工业用氰乙酸甲酯指标应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标	
	一 等 品	合 格 品
氰乙酸甲酯, $w/\%$	≥ 99.0	≥ 96.0
丙二酸二甲酯, $w/\%$	≤ 0.05	≤ 0.20
酸度(以乙酸计), $w/\%$	≤ 0.10	≤ 0.20
水分, $w/\%$	≤ 0.10	≤ 0.20
氰基丁二酸二甲酯, $w/\%$	供需双方协商	—
三甘氨酸三甲酯, $w/\%$	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 中规定的三级水。

分析中所用标准滴定溶液、试剂和制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

4.1 外观的测定

取适量实验室样品于试管中,目视观察。

4.2 氟乙酸甲酯、丙二酸二甲酯、氟基丁二酸二甲酯、三甘氨酸三甲酯含量的测定

4.2.1 方法提要

采用气相色谱法。在规定的色谱条件下,试样经汽化通过毛细管色谱柱,使其中各组分分离,用火焰离子化检测器检测,用乙二醇为参照物测定各组分的相对校正因子,用校正面积归一化法定量,减去水分,计算各组分的含量。

4.2.2 试剂

4.2.2.1 氢气,体积分数 $\geq 99.8\%$ 。

4.2.2.2 氮气,体积分数 $\geq 99.8\%$ 。

4.2.2.3 空气,经活性炭和分子筛净化。

4.2.3 仪器

4.2.3.1 气相色谱仪:配有火焰离子化检测器(FID),整机灵敏度、稳定性符合 GB/T 9722 的规定,线性范围满足分析要求。

4.2.3.2 记录仪:色谱工作站或色谱数据处理机。

4.2.3.3 微量注射器:1.0 μL 。

4.2.4 色谱柱及典型操作条件

本标准推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图及各组分的相对保留值见附录 A 中图 A.1 和表 A.2。其他能达到同等分离程度的色谱柱及色谱操作条件也可使用。

表 2 推荐的色谱柱和色谱操作条件

项 目	参 数
色谱柱固定相	聚乙二醇-20 M
毛细管色谱柱	30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.5 μm (柱长 $\times$ 柱内径 $\times$ 液膜厚度)
柱箱温度	初始温度 140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min
汽化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	260
检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	260
载气流量/(mL/min)	37
氢气流量/(mL/min)	37
空气流量/(mL/min)	300
进样量/ μL	0.2
分流比	100 : 1

4.2.5 分析步骤

按仪器说明书开启仪器,按表2所示的操作条件调节仪器,待仪器稳定后,注入实验室样品进行测定。采用校正面积归一化法定量。

相对质量校正因子的测定见附录A的A.3。未知物的相对质量校正因子以1.00计。

4.2.6 结果计算

氰乙酸甲酯及杂质的质量分数 w_i ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{f_i A_i}{\sum (f_i A_i)} \times (100 - w_3) \quad \text{..... (1)}$$

式中:

f_i ——组分 i 的相对校正因子;

A_i ——组分 i 的色谱峰面积;

w_3 ——4.4测得的水的质量分数的数值。

4.2.7 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值见表3。

表3 色谱测定结果允许差

项 目	氰乙酸甲酯	丙二酸二甲酯	氰基丁二酸二甲酯	三甘氨酸三甲酯
绝对差值/%	0.05	0.02	0.03	0.03

4.3 酸度的测定

4.3.1 试剂

4.3.1.1 甲醇。

4.3.1.2 氢氧化钠标准滴定溶液; $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

4.3.1.3 甲基红-亚甲基兰混合指示液。

4.3.2 仪器

碱式滴定管:10 mL,分度值 0.05 mL。

4.3.3 分析步骤

在250 mL三角瓶中,加入50 mL甲醇,用移液管量取实验室样品5 mL,加3滴甲基红-亚甲基兰混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴至翠绿色,稳定15 s不褪色为终点。

在测定的同时,按与测定相同的步骤,对不加试料而使用相同数量的试剂溶液做空白试验。

4.3.4 结果计算

酸度以乙酸(CH_3COOH)计的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{[(V_1 - V_2)/1000]cM}{V \times \rho_1} \quad \text{..... (2)}$$

式中:

V_1 ——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液(4.3.1.2)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验时消耗氢氧化钠标准滴定溶液(4.3.1.2)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——试料的体积的数值,单位为毫升(mL)($V=5.0$);

ρ_t ——试验温度下试样的密度的数值,单位为克每毫升(g/mL);

M ——乙酸(CH_3COOH)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=60.05$)。

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0.01%。

4.4 水分的测定

称取实验室样品10 g,精确至0.01 g,按GB/T 6283的规定进行。水的质量分数 w_3 ,数值以%表示。

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0.005%。

5 检验规则

5.1 第3章要求中3.1外观和3.2表1规定的所有项目均为出厂检验项目。出厂检验每批进行一次。

5.2 工业用氰乙酸甲酯应由生产厂的质量监督检验部门进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品符合本标准要求。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:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称;
- c) 生产日期或者批号;
- d) 产品等级;
- e) 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天。

5.4 工业用氰乙酸甲酯的采样单元数按GB/T 6678的规定确定。

5.5 工业用氰乙酸甲酯采样方法按GB/T 6680的规定进行。所取实验室样品总量不得少于200 mL,实验室样品混合均匀后分成两份,分装于清洁、干燥的试样瓶中,贴上标签,注明产品名称、批号、取样日期、取样地点、取样者姓名。一瓶供检验用,一瓶留样备查。

5.6 检验结果的判定按GB/T 8170中规定的修约值比较法进行。检验结果如果有一项指标不符合本标准要求时,则应重新自两倍数量的包装单元中采样进行检验,重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品应为不合格。

5.7 当用户要求对工业用氰乙酸甲酯作鉴别试验时,鉴别试验方法参见附录B。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 工业用氰乙酸甲酯包装容器上应有牢固的标志,其内容包括:

- a) 产品名称;
- b) 生产厂名称、厂址;
- c) 批号或生产日期;
- d) 产品等级;
- e) 净含量;

- f) 保质期;
- g) 本标准编号。

6.2 工业用氰乙酸甲酯应用经清洁、干燥、涂有耐腐涂层的钢桶或耐腐防静电塑料桶包装,或用专用不锈钢制槽罐(车)包装。桶盖及密封件应符合密封和清洁要求。

6.3 工业用氰乙酸甲酯装卸及运输时,应防止猛烈撞击,避免日晒雨淋。应保证包装件的完整。

6.4 工业用氰乙酸甲酯应贮存在干燥、通风、避免阳光直晒的防火仓库内。工业用氰乙酸甲酯在符合本标准规定的包装、贮存、运输要求下,自生产之日起,一等品保质期至少为 6 个月,合格品保质期至少为 3 个月。

7 安全

氰乙酸甲酯可燃,直接接触对人体有害。生产厂应提供该产品完整的《化学品安全技术说明书》,用户使用时要注意远离火源,进行必要的防护。

附 录 A
(规范性附录)

氯乙酸甲酯及杂质含量测定的典型色谱图、各组分相对保留值、
相对质量校正因子的测定方法

A.1 氯乙酸甲酯及杂质含量测定的典型色谱图

典型色谱图见图 A.1。

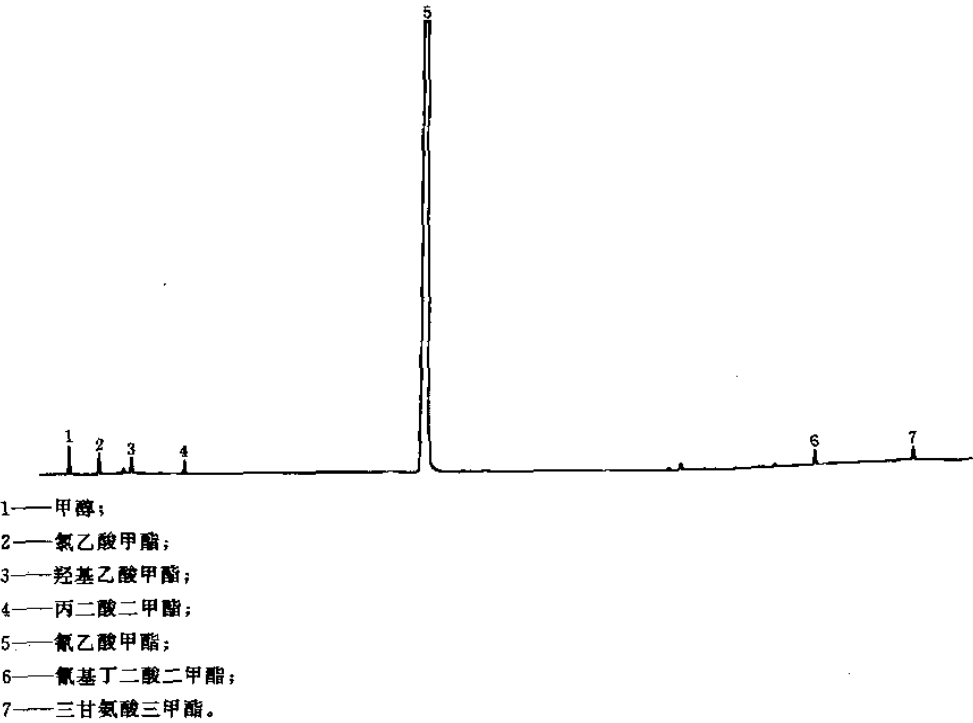


图 A.1 氯乙酸甲酯及杂质典型色谱图

A.2 各组分的相对保留值

各组分相对保留值见表 A.1。

表 A.1 各组分的相对保留值

物质名称	甲醇	氯乙酸甲酯	羟基乙酸甲酯	丙二酸二甲酯	氯乙酸甲酯	氯基丁二酸二甲酯	三甘氨酸三甲酯
相对保留值	0.189	0.268	0.340	0.453	1.00	2.05	2.29

A.3 相对质量校正因子的测定

A.3.1 试剂

- A.3.1.1 氯乙酸甲酯:质量分数大于99.8%。
- A.3.1.2 甲醇:色谱纯。
- A.3.1.3 氯乙酸甲酯:质量分数大于99%。
- A.3.1.4 羟基乙酸甲酯:质量分数大于98%。
- A.3.1.5 丙二酸二甲酯:质量分数大于99%。
- A.3.1.6 氨基丁二酸二甲酯:质量分数大于95%。
- A.3.1.7 三甘氨酸三甲酯:质量分数大于95%。
- A.3.1.8 乙二醇:色谱纯。

A.3.2 分析步骤

用小口配胶塞的安培瓶,依次称入羟基乙酸甲酯、氯乙酸甲酯、丙二酸二甲酯、氨基丁二酸二甲酯、三甘氨酸三甲酯和甲醇等标准物质,摇匀,该混合溶液总量约(5~6)g。称取该溶液约0.2g,加入已称入20g氯乙酸甲酯的安培瓶中,再加入0.2g乙二醇作参照物,摇匀至澄清透明,得校准用标准溶液。校准用标准溶液中杂质的含量应与待测试样中杂质含量相近,参照物乙二醇含量的质量分数约为1%。

以上各组分称量精确至0.0001g,各组分的质量分数计算精确至0.001%。当配制校准用标准溶液的标准物质中含其他被测组分大于0.01%时,标准溶液的组分含量应予以修正。

在与测定样品相同的色谱操作条件下,将配制的校准用标准溶液注入色谱仪。平行测定3次以上,峰面积相对误差应小于2%,取3次测定的峰面积的算术平均值为测定结果。根据所得的峰面积及杂质组分含量,计算各组分的相对质量校正因子 f_i 。

A.3.3 相对质量校正因子的计算

组分*i*相对乙二醇的相对质量校正因子 f_i ,按式(A.1)计算:

$$f_i = \frac{A_{EG} \times w_i}{A_i \times w_{EG}} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- A_{EG} ——参照物乙二醇的峰面积;
- A_i ——组分*i*的峰面积;
- w_{EG} ——校准用标准溶液中参照物乙二醇的质量分数的数值;
- w_i ——校准用标准溶液中组分*i*的质量分数的数值。

附 录 B
(资料性附录)

氟乙酸甲酯的鉴别试验方法

B.1 化学分析法——显色法

B.1.1 试剂

B.1.1.1 对苯二酚。

B.1.1.2 甲醇。

B.1.1.3 氨水溶液:10%。

B.1.2 分析步骤

取 10 mg 实验室样品,加 5 mL 甲醇和 20 mg 对苯二酚,溶解后,加入 1 mL 氨水溶液,应立即显深蓝色。

B.2 仪器分析法——红外光谱法

实验室样品的红外吸收谱图应与氟乙酸甲酯标样的红外吸收谱图无明显差异。氟乙酸甲酯标样的红外吸收谱图见图 B.1。

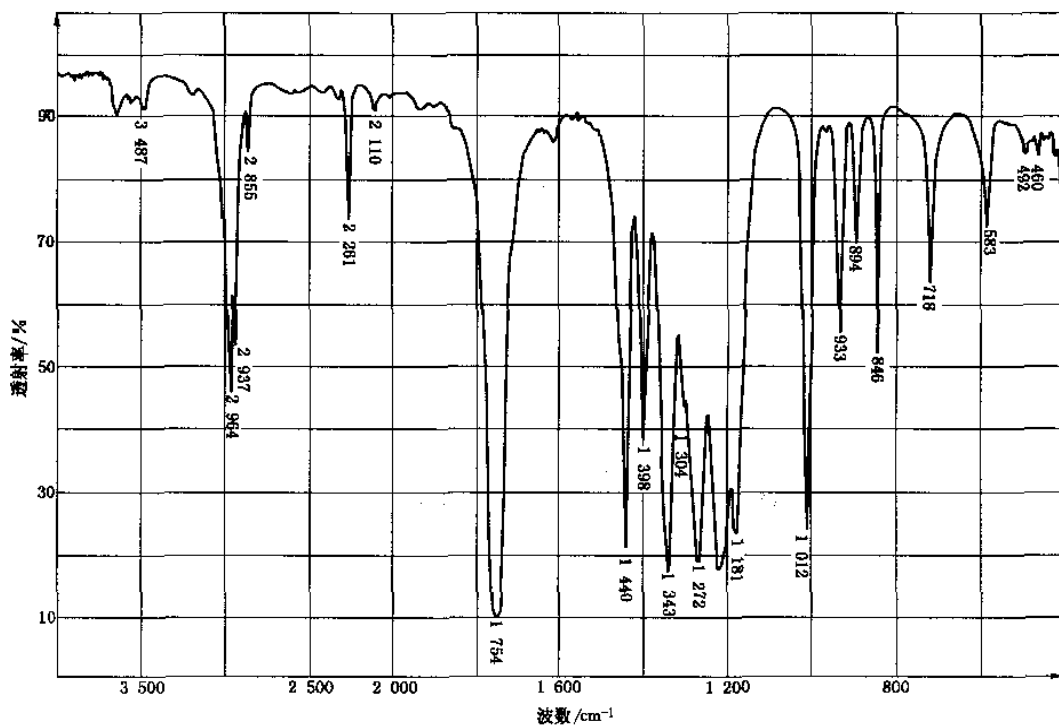


图 B.1 氰乙酸甲酯红外吸收谱图