



中华人民共和国国家标准

GB/T 12717—2007
代替 GB/T 12717—1991

工业用乙酸酯类试验方法

Test method of acetates 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 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 12717—1991《工业乙酸酯类试验方法》。

本标准与 GB/T 12717—1991 相比主要变化如下：

- 增加了警示的内容(见 3.1)；
- 增加了外观的试验方法(见 3.3)；
- 增加了气味的试验方法,技术内容与美国材料与试验协会标准 ASTM D 1296:2001《挥发性溶剂和稀释剂气味的试验方法》相同(见 3.5)；
- 密度的试验方法由韦氏天平法修改为密度计法(1991 年版的 3.2,本版的 3.6)；
- 酸度的试验方法中醇溶剂用量及取样量均由 10 mL 修改为 20 mL(1991 年版的 3.6.2,本版的 3.9.4)；
- 取消了酯含量试验方法中的皂化法(1991 年版的 3.5)；
- 乙酸酯含量、醇含量的试验方法中增加了毛细管柱气相色谱法(见 3.10.1),增加了毛细管柱气相色谱法的典型色谱图(见附录 A.1)；
- 水分的试验方法增加了卡尔·费休库仑法(见 3.11.1)。

本标准的附录 A、附录 B 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(SAC/TC63/SC2)归口。

本标准起草单位:山东金沂蒙集团有限公司、无锡百川化工股份有限公司。

本标准主要起草人:张思武、郑铁江、吴天华、谢登龙、薛建军、马晓丽、吕坚、王箐、张云。

本标准于 1991 年首次发布。

工业用乙酸酯类试验方法

1 范围

本标准规定了工业用乙酸酯类的试验方法。

本标准适用于常见的工业用乙酸酯类产品,包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯和乙酸异丁酯等的检验。

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/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(ISO 6353-1:1982,NEQ)

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 6324.2—2004 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的测定(ISO 759:1981, Volatile organic liquids for industrial use—Determination of dry residue after evaporation on a water bath—General method, MOD)

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

GB/T 7534—2004 工业用挥发性有机液体 沸程的测定(ISO 4626:1980, Volatile organic liquids—Determination of boiling range of organic solvents used as raw materials, MOD)

GB/T 9722—2006 化学试剂 气相色谱法通则

3 试验方法

3.1 警示

试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况,操作者应采取适当的安全和健康措施。

3.2 一般规定

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。

分析中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601—2002、GB/T 603—2002之规定制备。

3.3 外观的测定

于具塞比色管中,加入实验室样品,在日光灯或日光下目测。

3.4 色度的测定

按 GB/T 3143—1982 中规定的方法进行测定。

3.5 气味的测定

3.5.1 试剂和材料

3.5.1.1 参考样品:供需双方确认;

3.5.1.2 快速定性滤纸:无异味;

3.5.1.3 评香纸(市售):无异味。

3.5.2 分析步骤

3.5.2.1 特征气味的判定

取两只清洁的烧杯,分别放入适量的被测样品和参考样品,各用一张约 25 mm×75 mm 的快速定性滤纸或评香纸分别插入被测样品和参考样品中,插入深度约 50 mm,蘸取溶液,取出后分别放在烧杯或其他合适的容器中,用嗅觉对蘸在快速定性滤纸上的物质立即作快速的气味比较,判断样品特征气味是否与参考样品相符。

3.5.2.2 残留气味的判定

将上述两张试纸条在室温下空气中挥发至干,闻其是否有残留气味。在此过程中,每间隔一段合适的时间,判断一下它们的气味是否不同。

注:如果某种液体在室温下挥发至干的时间超过 30 min 或有关方商定的时间,建议不采用本方法来判断该液体的残留气味。

3.6 密度的测定

按 GB/T 4472—1984 中 2.3.3 密度计法进行测定。

3.7 蒸发残渣的测定

按 GB/T 6324.2—2004 中规定的方法进行测定。

3.8 沸程的测定

按 GB/T 7534—2004 中规定的方法进行测定。

3.9 酸度的测定

3.9.1 方法提要

样品用乙醇稀释,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,根据消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积计算出实验室样品的酸度。

3.9.2 试剂

3.9.2.1 乙醇(95%);

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

3.9.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

3.9.3 仪器

滴定管:10 mL,分刻度为 0.05 mL。

3.9.4 试验步骤

量取 20 mL 乙醇于锥形瓶中,加 2 滴酚酞指示液摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色。用移液管加入 20 mL 实验室样品,摇匀,再用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色,并保持 15 s 不褪色即为终点。

3.9.5 结果计算

酸度以乙酸(CH_3COOH)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V/1\,000)cM}{V_1\rho_t} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液(3.9.2.2)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);

M ——乙酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=60.1$);

V_1 ——试料的体积的数值,单位为毫升(mL);

ρ_t ——测定温度 t 时实验室样品的密度的数值,单位为克每立方厘米(g/cm^3)。

3.10 乙酸酯含量和醇含量的测定 气相色谱法

3.10.1 毛细管柱法

3.10.1.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的工作条件下,样品经气化通过毛细管色谱柱,使其中各组分得到分离,用氢

火焰离子化检测器检测。测定定量校正因子,根据校正面积归一化法测定出乙酸酯和醇的含量,用卡尔·费休库仑法等方法测得的水分进行校正,得出乙酸酯和醇的含量。

3.10.1.2 试剂

3.10.1.2.1 氢气:体积分数不低于99.9%,经硅胶与分子筛干燥、净化;

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

3.10.1.2.3 空气:经硅胶与分子筛干燥、净化。

3.10.1.3 仪器

3.10.1.3.1 气相色谱仪:配有火焰离子化检测器,整机灵敏度和稳定性符合GB/T 9722—2006中的有关规定;

3.10.1.3.2 记录仪:色谱数据处理机或色谱工作站;

3.10.1.3.3 进样器:微量进样器,0.5 μL 或 1 μL。

3.10.1.4 色谱柱及典型色谱操作条件

推荐的毛细管色谱柱和典型色谱操作条件见表1。典型的毛细管柱色谱图见附录A中图A.1~图A.6,一些主要组分的相对保留值见附录A中表A.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件也可使用。

表1 推荐的毛细管色谱柱和典型色谱操作条件

样 品	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸正丙酯	乙酸异丙酯	乙酸正丁酯	乙酸异丁酯
色谱柱	固定相为5%二苯基-95%二甲基硅氧烷共聚物的熔融石英毛细管柱					
柱长/柱内径/液膜厚度	30 m×0.32 mm×0.25 μm					
柱温/℃	40~80	40~80	40~80		70~100	70~100
气化室温度/℃	210	210	240			
检测器温度/℃	160~200					
载气(N ₂)平均线速/(cm/s)	50					
空气流量/(mL/min)	300					
氢气流量/(mL/min)	30					
分流比	50:1 或 80:1					
进样量/μL	0.2~1.0					

3.10.1.5 分析步骤

启动气相色谱仪,参照表1所列色谱操作条件调试仪器,稳定后准备进样分析。

用进样器进样分析,用色谱数据处理机或积分仪处理计算结果。

3.10.1.6 定量方法

校正面积归一化法。相对校正因子的测定方法参见附录B。

3.10.1.7 结果计算

乙酸酯或醇的质量分数 w_i ,数值以%表示,分别按式(2)计算:

$$w_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \times [100 - w(\text{H}_2\text{O})] \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

f_i ——被测组分 i 的校正因子;

A_i ——被测组分 i 的峰面积;

$w(\text{H}_2\text{O})$ ——样品中水的质量分数的数值;

$\sum f_i A_i$ ——各组分的校正峰面积之和。

3.10.2 填充柱法

3.10.2.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的工作条件下,试料经气化通过填充色谱柱,使其中各组分得到分离,用热导检测器检测。根据校正面积归一化法,得出乙酸酯和醇的含量,同时可测定出水分。

3.10.2.2 试剂

3.10.2.2.1 聚己二酸乙二醇酯(固定液);

3.10.2.2.2 401 有机担体:0.25 mm~0.18 mm;

3.10.2.2.3 载气:氢气,体积分数大于 99.9%。

3.10.2.3 仪器

3.10.2.3.1 气相色谱仪:配有热导检测器,整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722—2006 中的有关规定。对于含量为 0.003%的组分所产生的峰信号要大于仪器噪声的二倍。

3.10.2.3.2 记录仪:色谱数据处理机或色谱数据工作站。

3.10.2.3.3 进样器:微量注射器,10 μ L。预先经过干燥,置于干燥器中保存,备用。

3.10.2.4 色谱柱及典型色谱操作条件

推荐的填充色谱柱及典型色谱操作条件见表 2,典型填充柱色谱图参见附录 A 中图 A.7~图 A.12,一些主要组分的相对保留值见附录 A 中表 A.2。其他能达到同等分离程度的色谱柱及操作条件也可使用。色谱柱在首次使用前应进行老化处理。老化方法为在 180 $^{\circ}$ C 下通氮气老化 24 h。

表 2 推荐的填充色谱柱及典型色谱操作条件

样 品	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸正丙酯	乙酸异丙酯	乙酸正丁酯	乙酸异丁酯
色谱柱材质	不锈钢					
柱长/m	2~3					
柱内径/mm	3~4					
载体与固定液质量比	100:10					
色谱柱填装量/(g/m)	2.0					
载气	氮气或氢气					
载气流量/(mL/min)	30					
柱温/ $^{\circ}$ C	115	130	145		165	
气化室温度/ $^{\circ}$ C	180~240					
检测器温度/ $^{\circ}$ C	115	130	145		165	
桥流/mA	120~180					
进样量/ μ L	1~5					

3.10.2.5 分析步骤

启动气相色谱仪,按表 2 所列色谱操作条件调试仪器,稳定后准备进样分析。

用进样器进样分析,用色谱数据处理机或积分仪处理计算结果。

3.10.2.6 定量方法

校正面积归一化法。当样品的杂质中只有水和醇存在的情况下,也可采用外标法。相对校正因子的测定方法参见附录 B。

3.10.2.7 结果计算

3.10.2.7.1 校正面积归一化法的计算

乙酸酯、醇或水的质量分数 w_i ,数值以%表示,分别按式(3)计算:

$$w_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

f_i ——被测组分 i 的校正因子;

A_i ——被测组分 i 的峰面积;

$\sum f_i A_i$ ——各组分的校正峰面积之和。

3.10.2.7.2 外标法的计算

乙酸酯、醇或水的质量分数 w_i , 数值以%表示, 分别按式(4)计算:

$$w_i = \frac{E_i A_i}{A_E} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

E_i ——标准样品中组分 i 以%表示的质量分数;

A_i ——试样中组分 i 的峰面积;

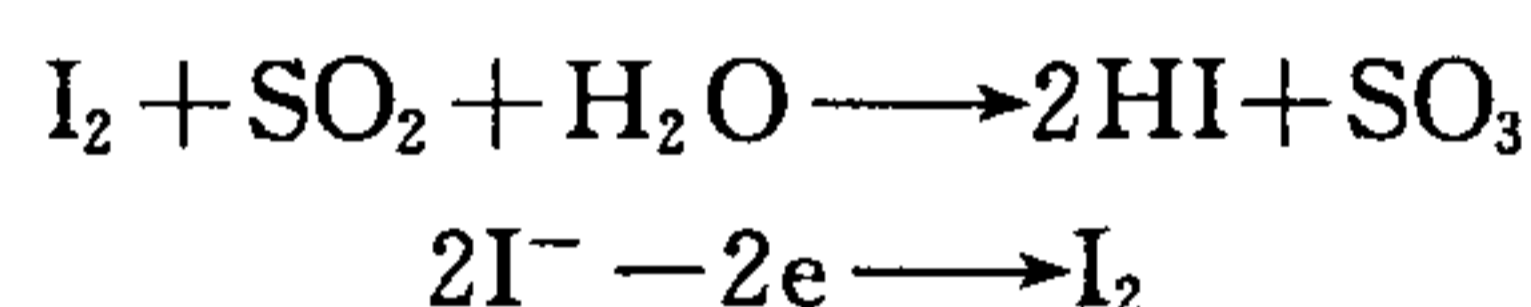
A_E ——标准样品中组分 i 的峰面积。

3.11 水分的测定

3.11.1 卡尔·费休库仑法

3.11.1.1 方法提要

试料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:



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。

3.11.1.2 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)。

3.11.1.3 仪器

3.11.1.3.1 卡尔·费休库仑法水分测定仪: 配有电解电极和检测电极等。示值误差: $10 \mu\text{g} \sim 1\,000 \mu\text{g}$ 水, $\leq 3 \mu\text{g}$ 水; 大于 $1\,000 \mu\text{g}$ 水, $\leq 0.3\%$ 。其他能满足分析要求的库仑法微量水分测定仪也可使用。

3.11.1.3.2 微量进样器: 适宜容量的进样器。

3.11.1.4 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。

取 $50 \mu\text{L}$ 或适量样品, 注入水分测定仪中, 待反应完毕后在显示屏上读取水的质量或直接读取质量分数值。

3.11.1.5 结果计算

若读取的是水的质量, 则水的质量分数 w_1 , 数值以%表示, 按式(5)计算:

$$w_1 = \frac{m_1}{\rho_t V \times 10} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m_1 ——水分测定仪显示屏上读取的水的质量的数值, 单位为微克(μg);

ρ_t ——测定温度下的试样密度的数值, 单位为克每毫升(g/mL);

V ——试料体积的数值, 单位为微升(μL)。

3.11.2 气相色谱法

按 3.10.2 规定的方法进行测定。

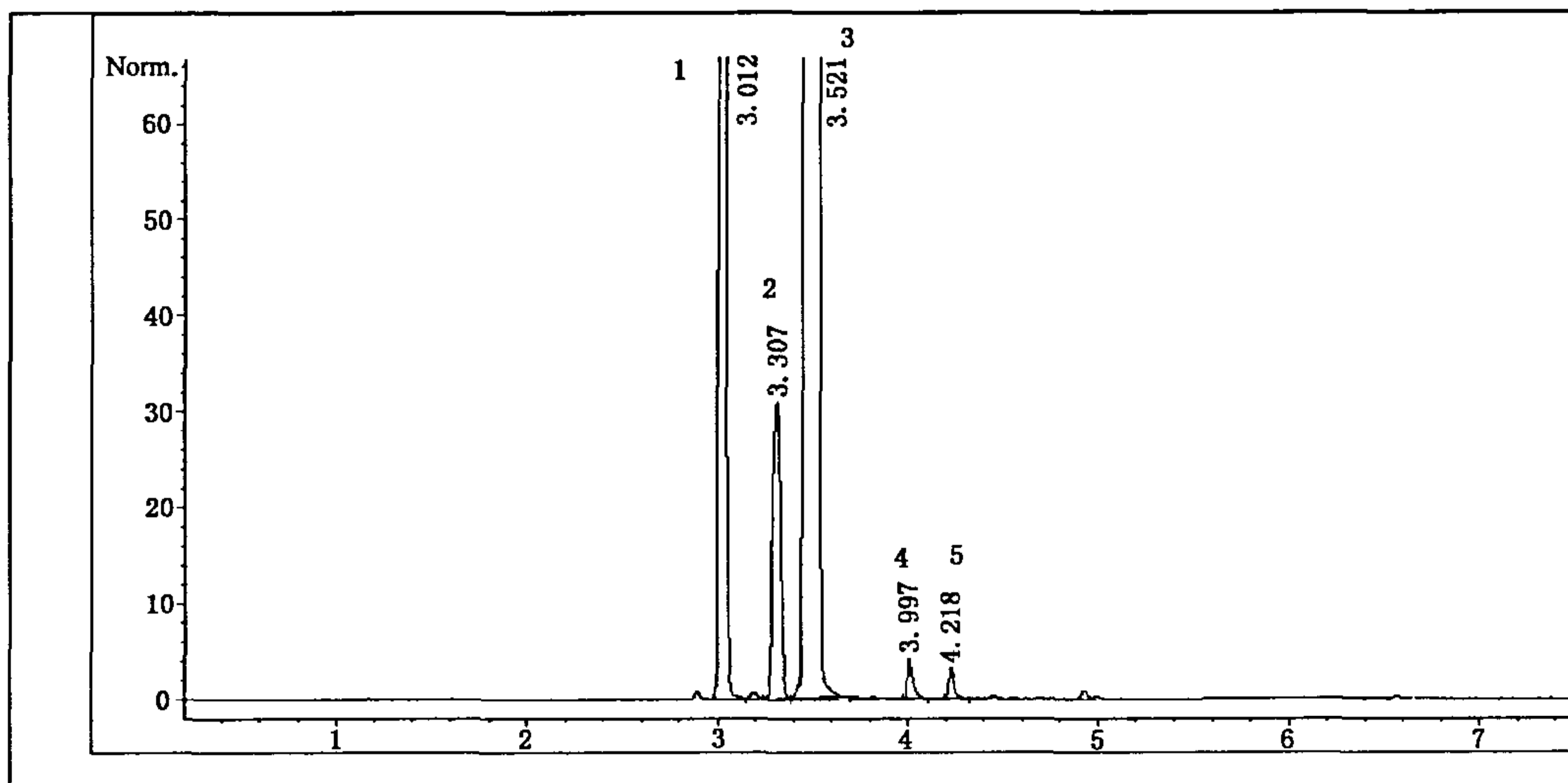
3.11.3 卡尔·费休直接电量滴定法

按 GB/T 6283—1986 中规定的方法进行测定。

附录 A
(资料性附录)

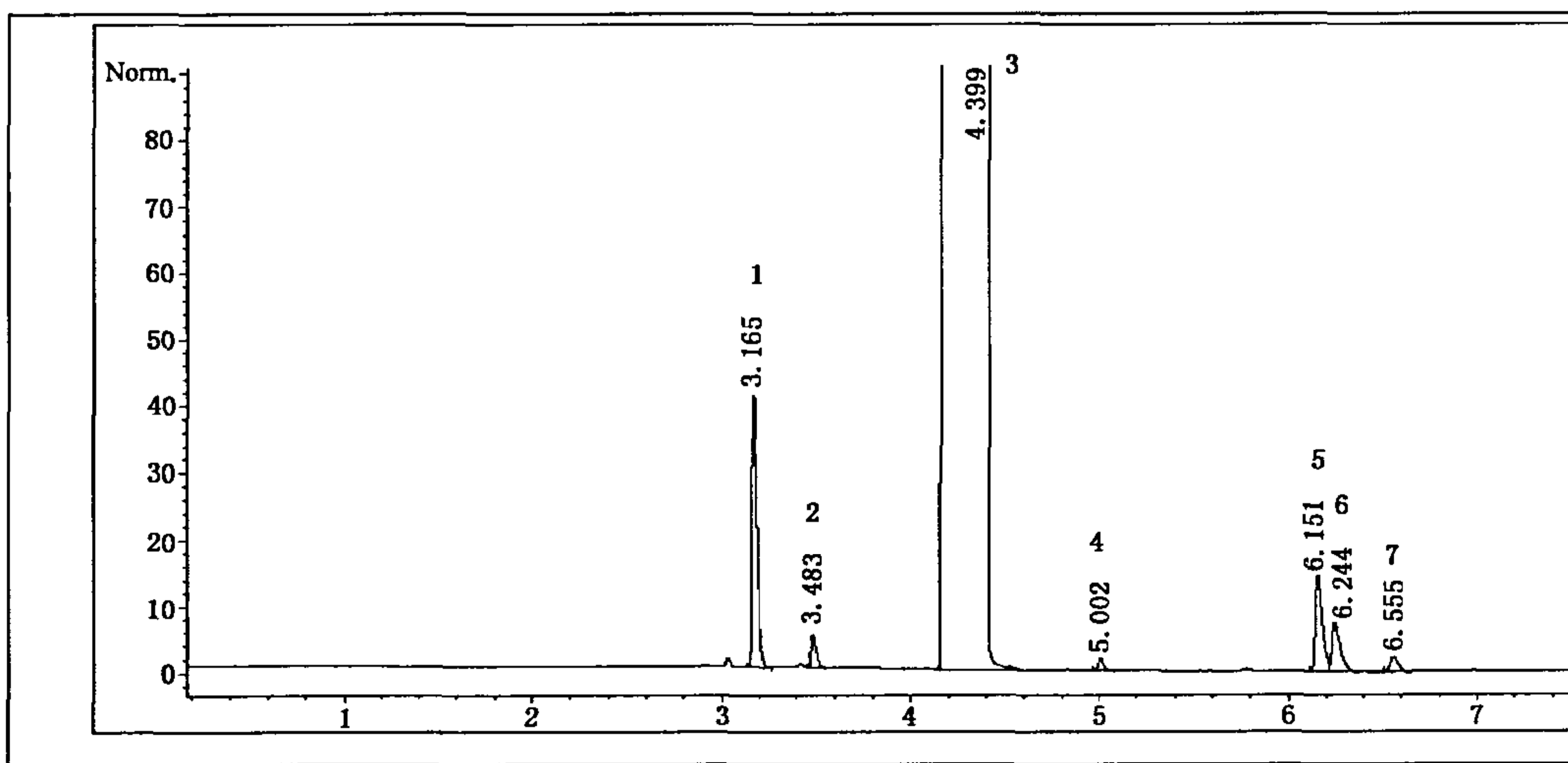
乙酸酯含量和醇含量测定的典型色谱图及相对保留值

A.1 毛细管柱法典型色谱图(见图 A.1~图 A.6)



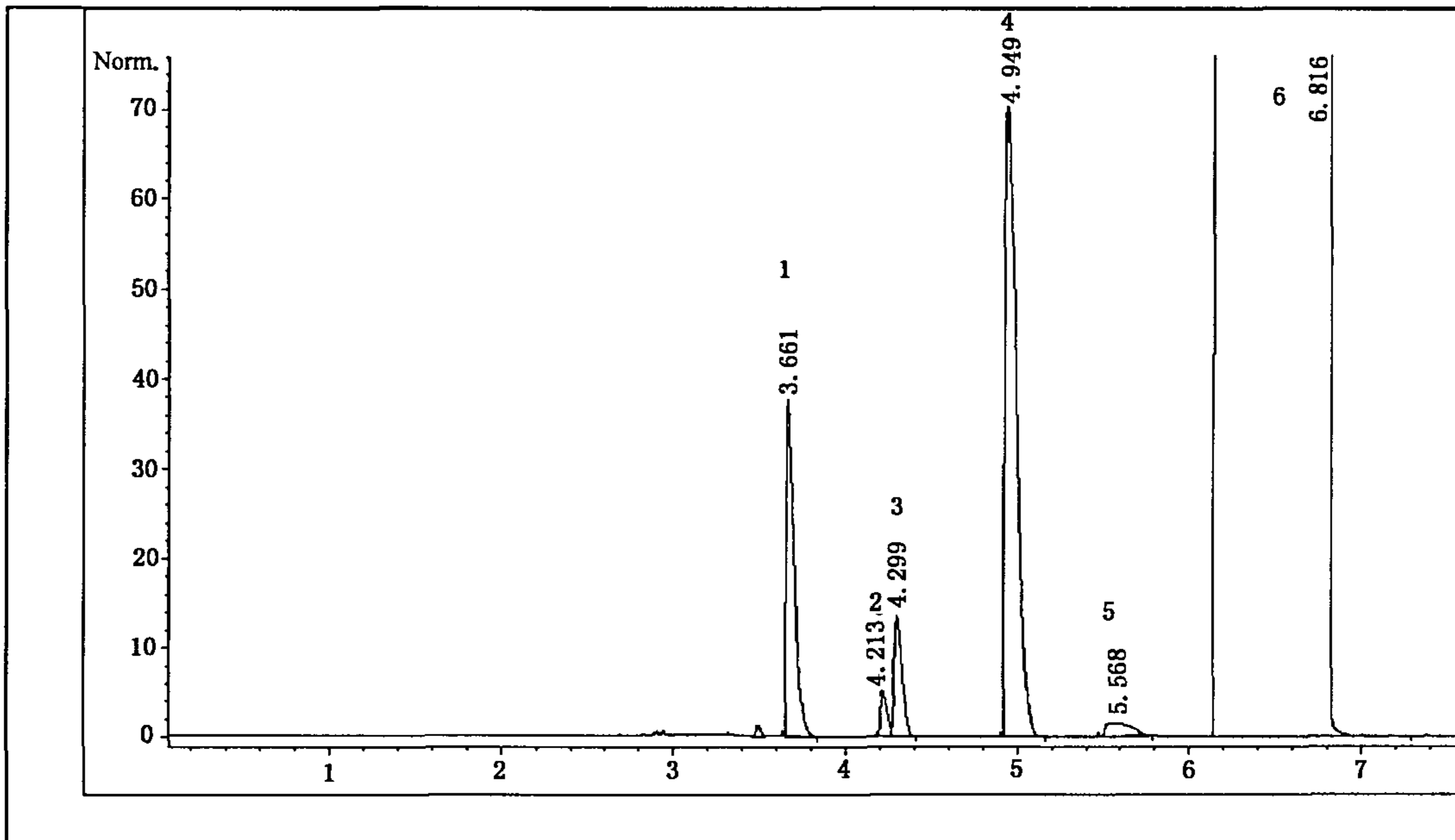
- 1——甲醇;
- 2——未知;
- 3——乙酸甲酯;
- 4——未知;
- 5——未知。

图 A.1 乙酸甲酯的典型色谱图(柱温 40℃)



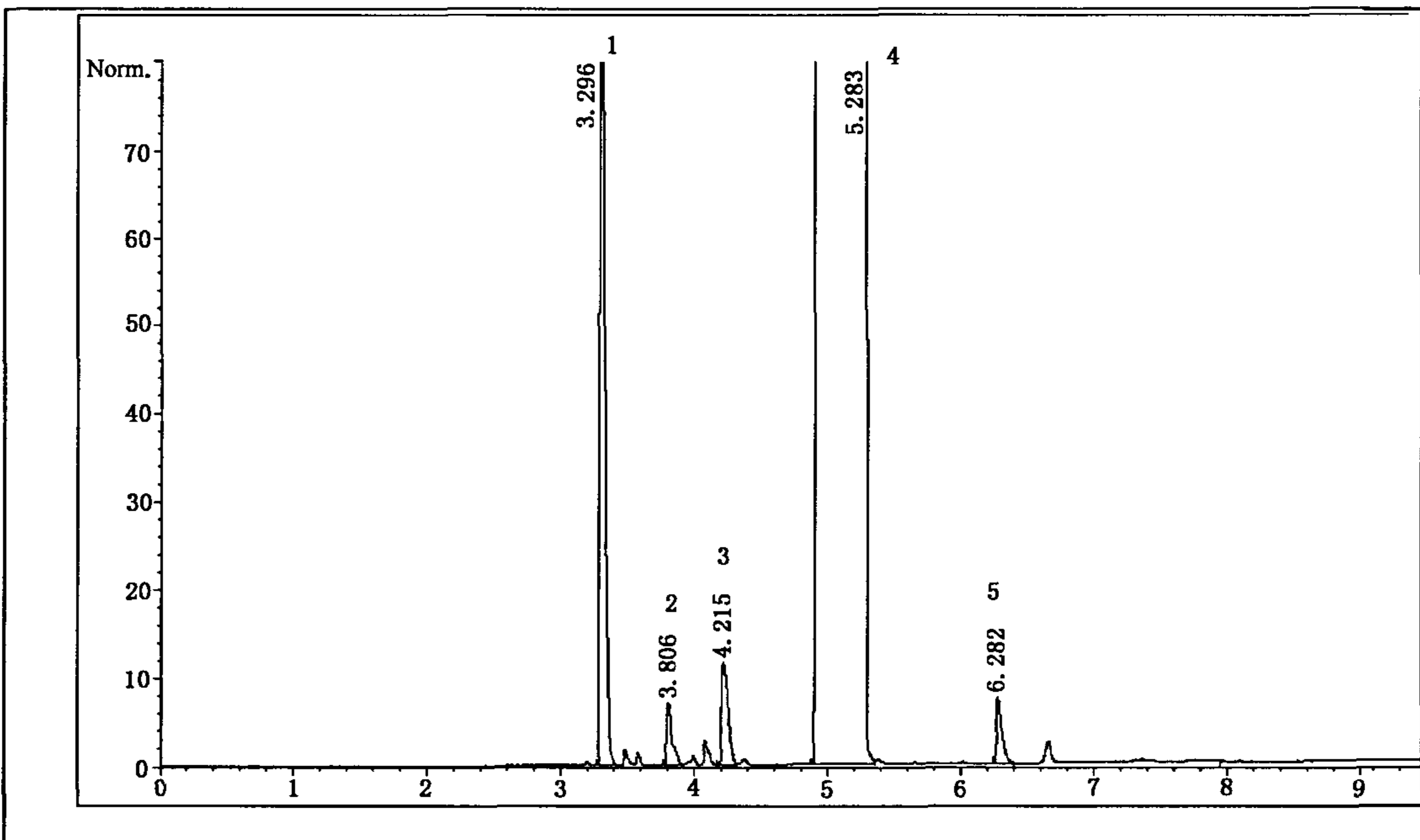
- 1——乙醇;
- 2——乙酸甲酯;
- 3——乙酸乙酯;
- 4——乙酸异丙酯;
- 5——丙酸乙酯;
- 6——乙酸正丙酯;
- 7——未知。

图 A.2 乙酸乙酯的典型色谱图(柱温 40℃)



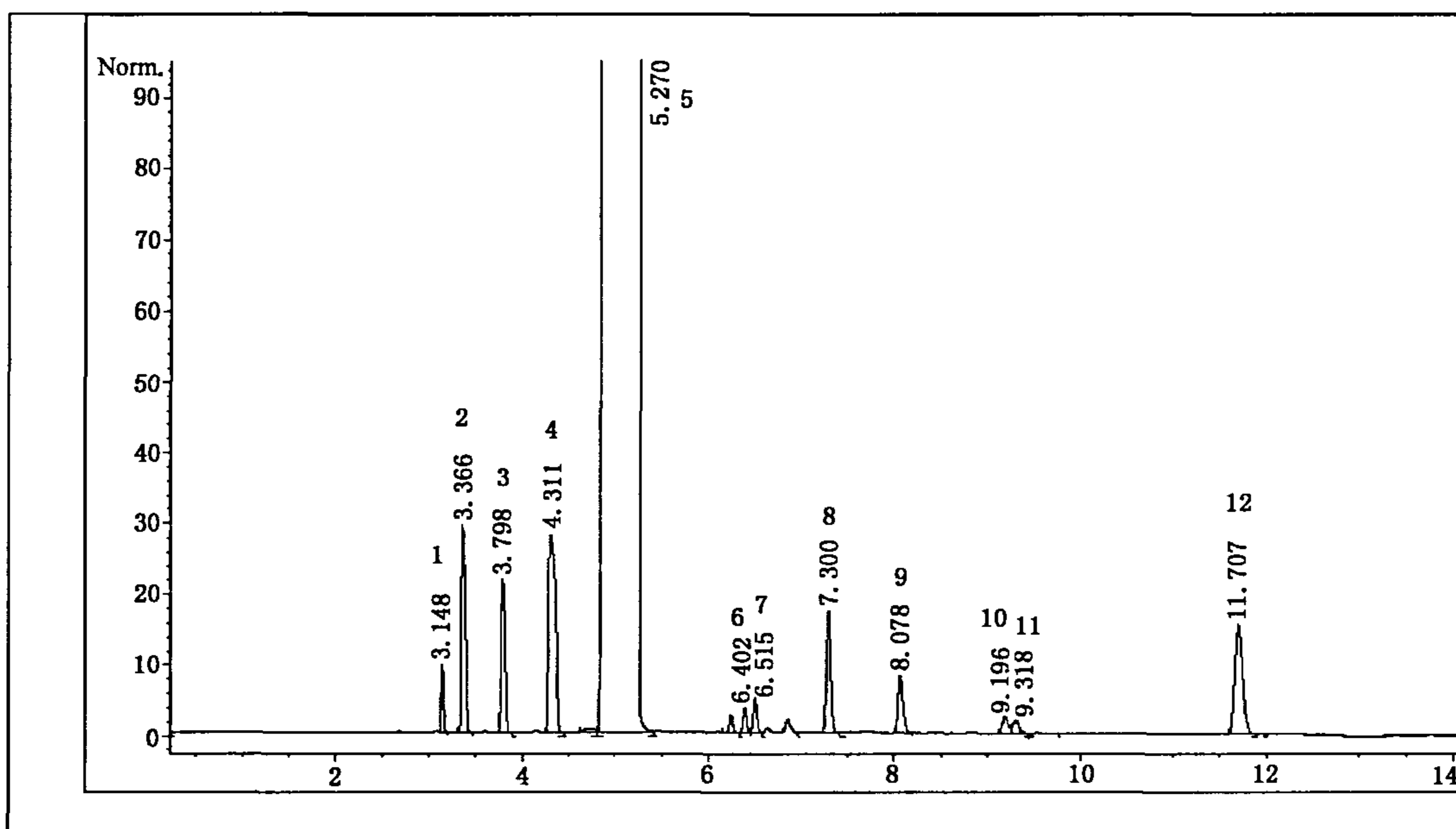
- 1——正丙醇；
- 2——未知；
- 3——未知；
- 4——乙酸异丙酯；
- 5——未知；
- 6——乙酸正丙酯。

图 A.3 乙酸正丙酯的典型色谱图(柱温 40℃)



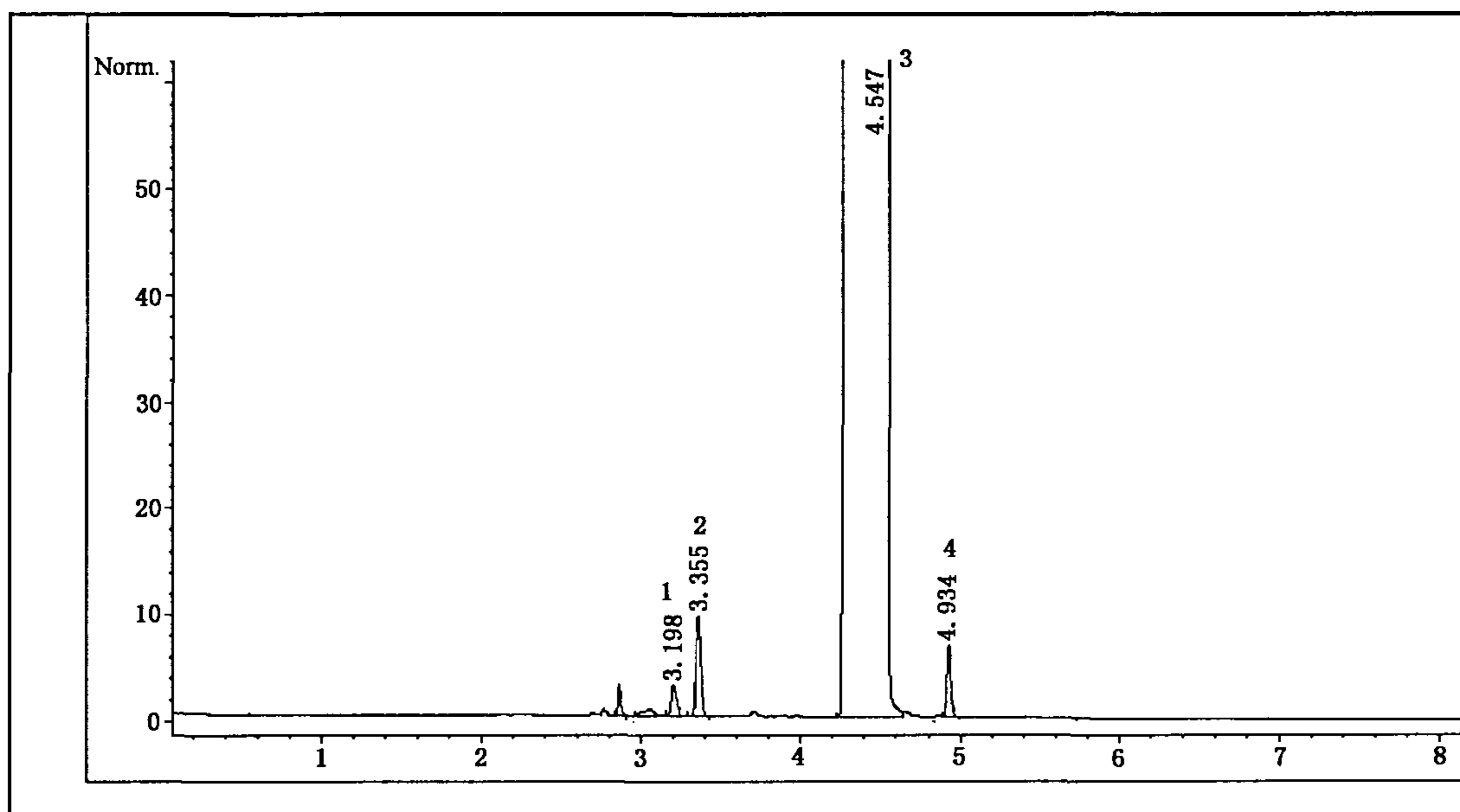
- 1——异丙醇；
- 2,3——未知；
- 4——乙酸异丙酯；
- 5——乙酸正丙酯。

图 A.4 乙酸异丙酯的典型色谱图(柱温 40℃)



- 1—未知；
- 2—正丁醇；
- 3—甲酸正丁酯；
- 4—乙酸异丁酯；
- 5—乙酸正丁酯；
- 6—未知；
- 7—正丁醚；
- 8—丙酸正丁酯；
- 9,10,11—未知；
- 12—丁酸正丁酯。

图 A.5 乙酸正丁酯的典型色谱图(柱温 70℃)



- 1—未知；
- 2—异丁醇；
- 3—乙酸异丁酯；
- 4—未知。

图 A.6 乙酸异丁酯的典型色谱图(柱温 70℃)

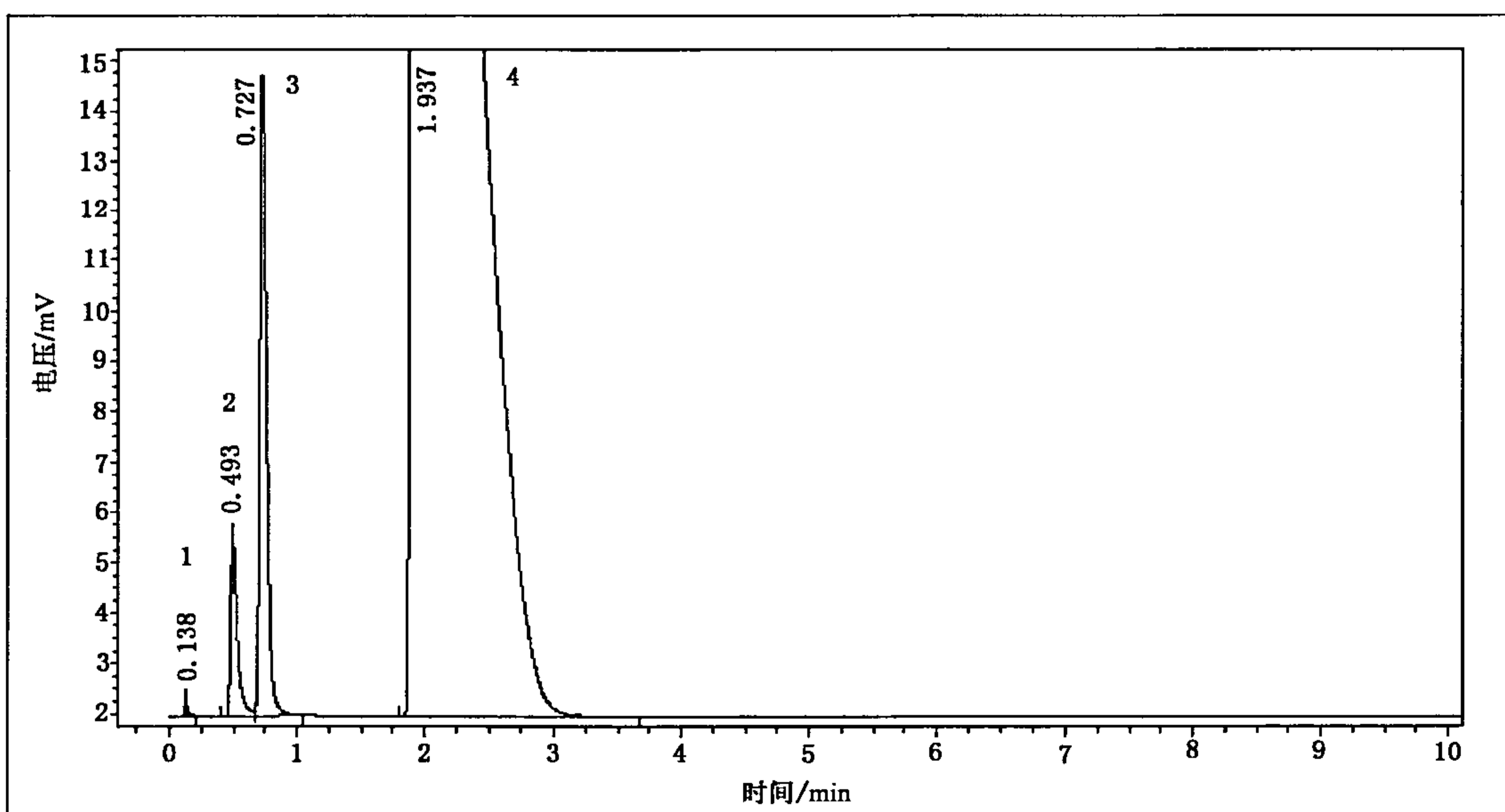
A.2 毛细管柱法相对保留值

用毛细管柱气相色谱法测定乙酸酯类产品,一些主要组分的相对保留值见表 A.1。

表 A.1 毛细管柱法测定乙酸酯类产品的相对保留值

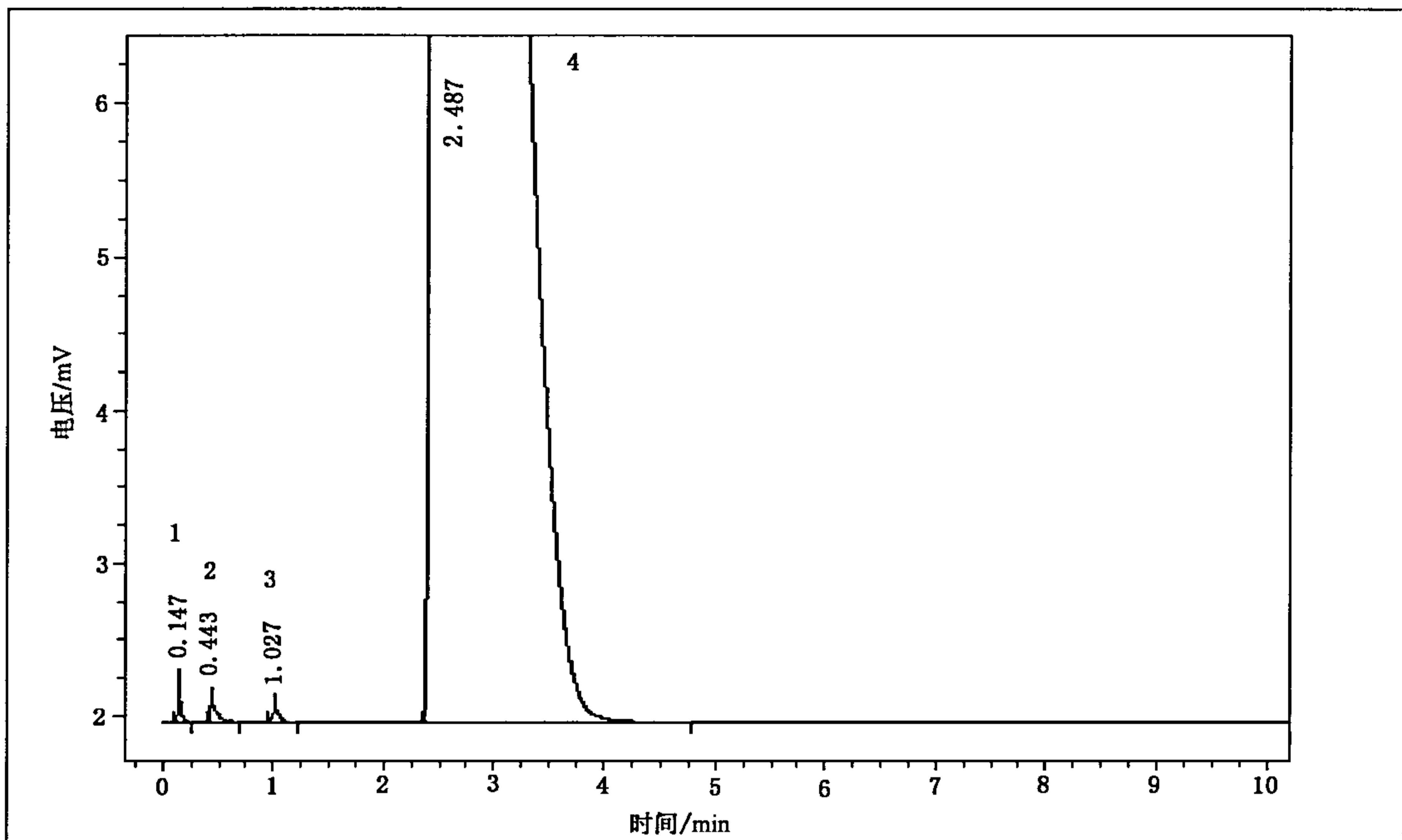
组 分	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸正丙酯	乙酸异丙酯	乙酸正丁酯	乙酸异丁酯
母体醇	0.855	0.719	0.537	0.624	0.639	0.738
甲酸正丁酯	—	—	—	—	0.721	—
乙酸甲酯	1.0	0.792	—	—	—	—
乙酸乙酯	—	1.0	—	—	—	—
乙酸正丙酯	—	1.419	1.0	1.189	—	—
乙酸异丙酯	—	1.137	0.726	1.0	—	—
乙酸正丁酯	—	—	—	—	1.0	—
乙酸异丁酯	—	—	—	—	0.818	1.0
丙酸乙酯	—	1.398	—	—	—	—
正丁醚	—	—	—	—	1.236	—
丙酸正丁酯	—	—	—	—	1.385	—
丁酸正丁酯	—	—	—	—	2.221	—
未知物 1	0.939	1.490	0.618	0.720	0.597	0.703
未知物 2	1.135	—	0.631	0.798	1.215	1.085
未知物 3	1.198	—	0.817	—	1.533	—
未知物 4	—	—	—	—	1.746	—
未知物 5	—	—	—	—	1.768	—

A.3 填充柱法典型色谱图(见图 A.7~图 A.12)



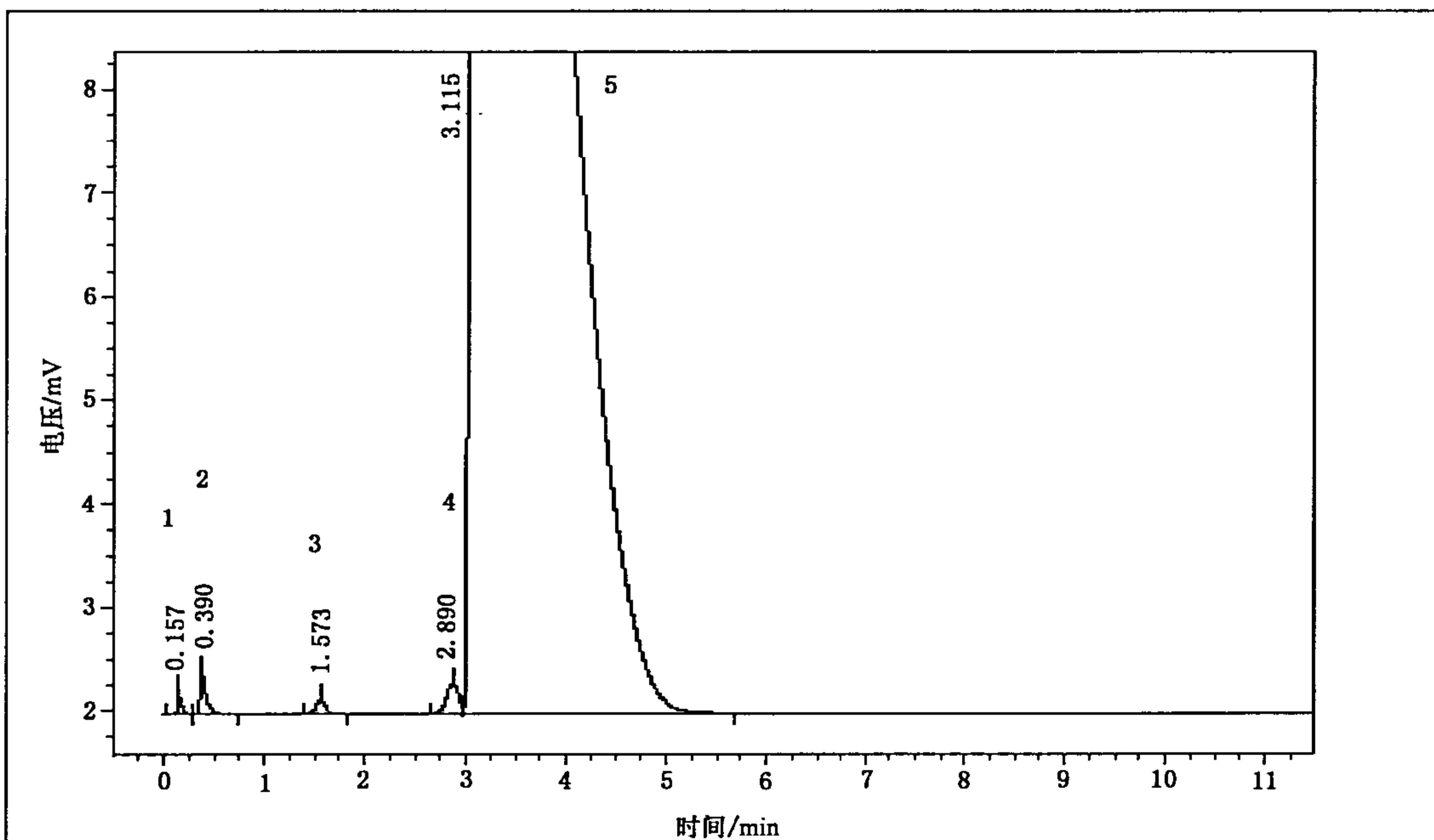
- 1—空气;
2—水;
3—甲醇;
4—乙酸甲酯。

图 A.7 乙酸甲酯的典型色谱图



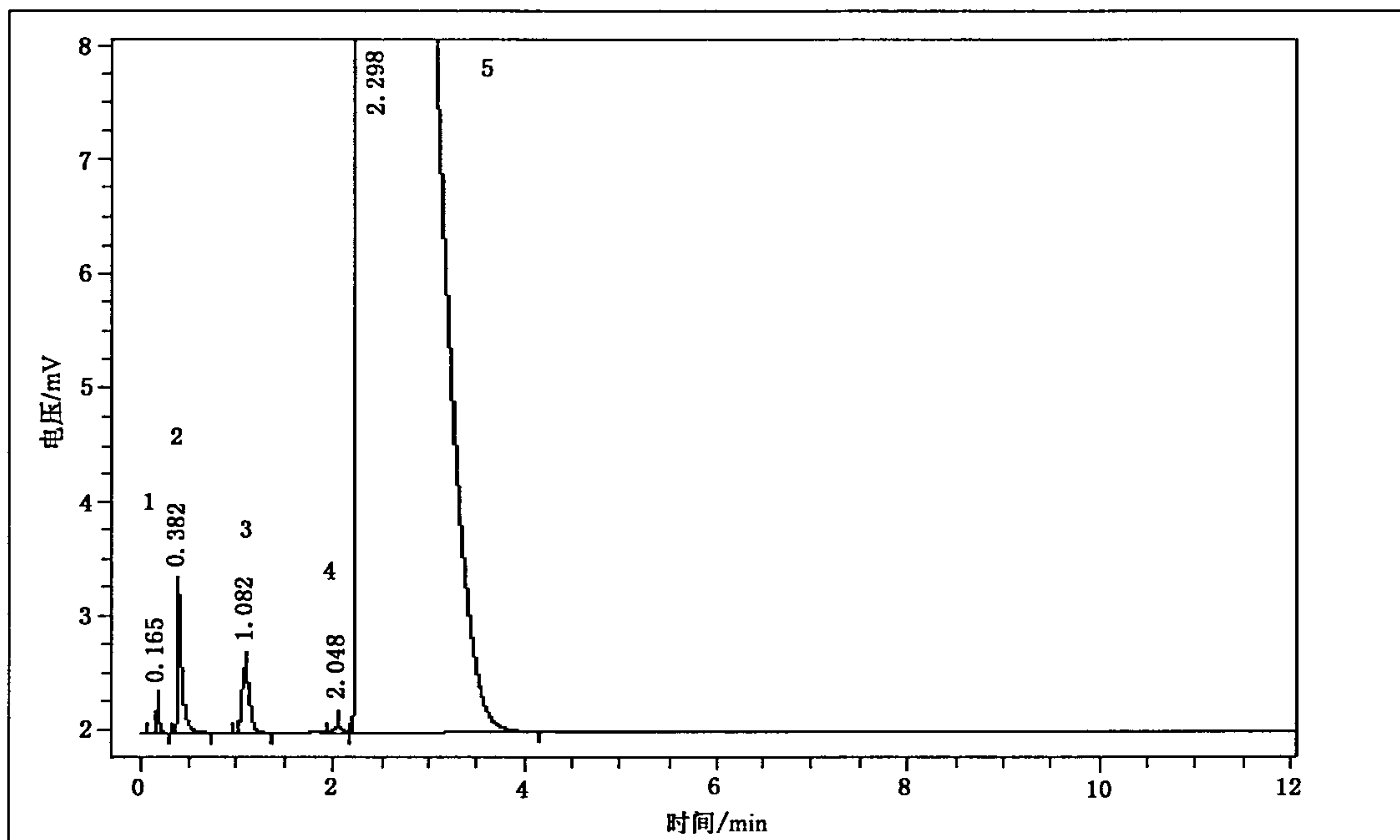
- 1—空气;
- 2—水;
- 3—乙醇;
- 4—乙酸乙酯。

图 A.8 乙酸乙酯的典型色谱图



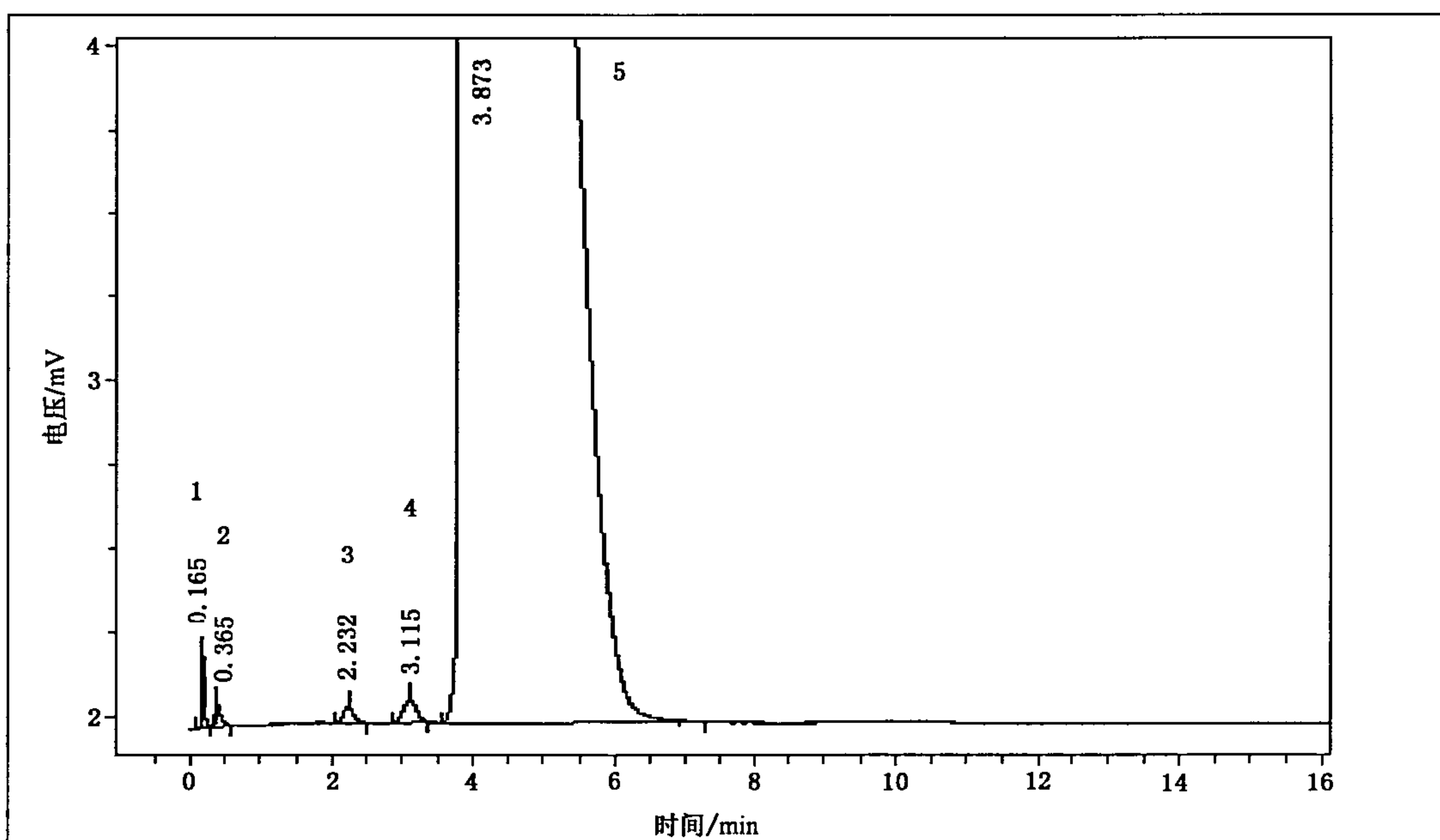
- 1—空气;
- 2—水;
- 3—正丙醇;
- 4—未知;
- 5—乙酸正丙酯。

图 A.9 乙酸正丙酯的典型色谱图



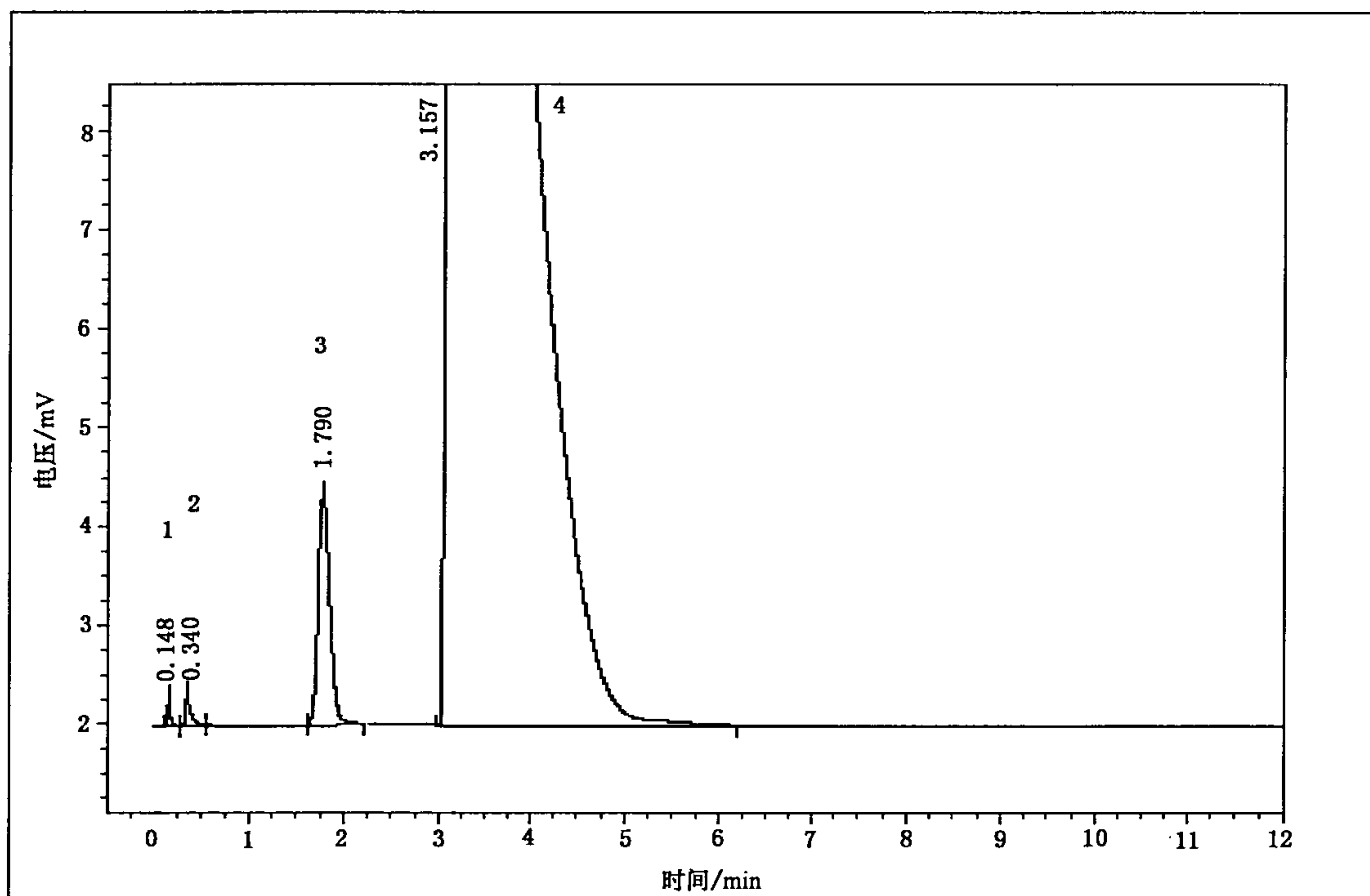
- 1—空气；
 2—水；
 3—异丙醇；
 4—未知；
 5—乙酸异丙酯。

图 A. 10 乙酸异丙酯的典型色谱图



- 1—空气；
 2—水；
 3—正丁醇；
 4—甲酸正丁酯；
 5—乙酸正丁酯。

图 A. 11 乙酸正丁酯的典型色谱图



- 1——空气；
- 2——水；
- 3——异丁醇；
- 4——乙酸异丁酯。

图 A.12 乙酸异丁酯的典型色谱图

A.4 填充柱法相对保留值

用填充柱气相色谱法测定乙酸酯类产品，一些主要组分的相对保留值见表 A.2。

表 A.2 填充柱法测定乙酸酯类产品的相对保留值

组 分	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸正丙酯	乙酸异丙酯	乙酸正丁酯	乙酸异丁酯
空气	0.07	0.06	0.05	0.07	0.04	0.05
水	0.25	0.18	0.12	0.17	0.09	0.11
母体醇	0.38	0.42	0.50	0.47	0.58	0.57
乙酸酯	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
未知物	—	—	0.93	0.89	—	—
甲酸正丁酯	—	—	—	—	0.80	—

附 录 B
(资料性附录)
校正因子的测定

B.1 方法提要

通过测定已知质量比的乙酸酯和母体醇等组分组成的标准混合物,母体醇或其他杂质组分与乙酸酯的响应值之比即为其相对质量校正因子。

B.2 校正因子的测定**B.2.1 分析步骤**

使用清洁、干燥、可以密封的磨口瓶,用准确称量的方法加入一定量的乙酸酯样品(纯度大于99.5%)及被测组分的色谱标准试剂,配制与样品中各组分含量相近的校准用标准样品,按与测定样品相同的试验条件进行测定。

B.2.2 相对校正因子的计算

各组分相对乙酸酯的校正因子 f_i 按式(B.1)计算:

$$f_i = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

A_s ——乙酸酯的峰面积;

m_i ——组分 i 的质量;

A_i ——组分 i 的峰面积;

m_s ——乙酸酯的质量。

B.2.3 相对校正因子的定期测定

相对校正因子应实际测定,并应定期进行校验。