



# 团 体 标 准

T/ZZB 3767—2024

## 甲基四氢邻苯二甲酸酐

Methyl tetrahydrophthalic anhydride

2024 - 06 - 04 发布

2024 - 07 - 04 实施

浙江省质量协会发布



# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 基本要求 .....	2
5 技术要求 .....	2
6 试验方法 .....	2
7 检验规则 .....	7
8 标志、包装、运输和贮存 .....	7
9 质量承诺 .....	8
附录 A（资料性附录） 安全信息 .....	9

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由浙江省质量协会归口。

本文件起草单位：浙江正大新材料科技股份有限公司。

本文件参与起草单位：嘉兴南洋万事兴化工有限公司、浙江荣泰科技企业有限公司、嘉兴市东方万达新材料股份有限公司

本文件主要起草人：史沈明、范鸿炜、吴荣明、杨丽艳、张建林、杨李懿、刘根林

本文件评审专家组长：孙卫萍。

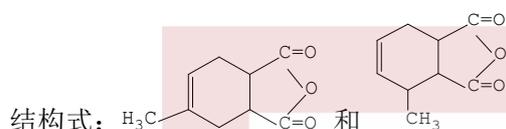
# 甲基四氢邻苯二甲酸酐

## 1 范围

本文件规定了甲基四氢邻苯二甲酸酐的基本要求、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存及质量承诺。

本文件适用于以间戊二烯、异戊二烯和顺丁烯二酸酐为主要原料经双烯合成、异构化、蒸馏等工艺制得的甲基四氢邻苯二甲酸酐。以3-甲基四氢邻苯二甲酸酐和4-甲基四氢邻苯二甲酸酐等异构体按一定比例组成的液态酸酐。

分子式： $C_9H_{10}O_3$



相对分子质量：166.17（按2022年国际相对原子质量）

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 191 包装储运图示标志
- 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 1669 增塑剂加热减量的测定
- GB/T 3676—2020 工业用顺丁烯二酸酐
- GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则
- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 6324.6 有机化工产品试验方法 第6部分：液体色度的测定 三刺激值比色法
- 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 18613 中小型三异步电动机能效限定值及能效等级
- GB/T 22314 塑料 环氧树脂 黏度测定方法
- SH/T 1781—2016 工业用异戊二烯
- SH/T 1791—2015 工业用间戊二烯

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 基本要求

### 4.1 设计研发

根据客户的需求，优化产品同分异构体比例的设计及验证能力。

### 4.2 原材料

4.2.1 工业用顺丁烯二酸酐应符合 GB/T 3676—2020 的液态 I 型要求。

4.2.2 工业用异戊二烯应符合 SH/T 1781—2016 的化学级要求。

4.2.3 工业用间戊二烯应符合 SH/T 1791—2015 的优级品要求。

### 4.3 工艺及装备

4.3.1 应采用双烯合成法、异构化工艺，生产废气采用蓄热式焚烧炉（RTO）高温燃烧分解处理工艺。

4.3.2 应具备液氮深冷装置、蓄热式焚烧炉（RTO），应采用 GB 18613 规定的不低于能效 2 级的节能设备。

### 4.4 检验检测

4.4.1 应具备原材料工业用顺丁烯二酸酐、工业用异戊二烯、工业用间戊二烯的检验或验证能力。

4.4.2 应具备产品的色度、密度、结晶试验、黏度、酸值、酐基含量、加热减量、游离酸的检测能力。

4.4.3 应具备气相色谱仪、旋转粘度计、自动电位滴定仪、色度仪等检测设备。

## 5 技术要求

甲基四氢邻苯二甲酸酐应符合表1所示的技术要求：

表 1 技术要求

项目	指标
外观	透明液体，无可见机械杂质
色度/Hazen 单位（铂-钴色号）	≤100
密度（25℃）/（g/mL）	1.20±0.01
结晶试验（-15℃）	通过试验
黏度（25℃）/（mPa·s）	30~50
酸值/（mgKOH/g）	660~680
酐基含量（以 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 计），w/%	≥42.0
加热减量，w/%	≤1.00
游离酸（以 COOH 计），w/%	≤0.30

## 6 试验方法

**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防护措施。

### 6.1 一般规定

除非另有说明，本文件所用试剂和水均指分析纯试剂和符合GB/T 6682中规定的三级水。

试验方法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，GB/T 603的规定制备。

## 6.2 外观

于50 mL具塞比色管中加入样品，在自然光或日光灯下，目视观测。

## 6.3 色度

按GB/T 6324.6规定的方法进行。

## 6.4 密度

按GB/T 4472规定的方法进行。

## 6.5 结晶试验

### 6.5.1 方法提要

在选定温度下，用冷藏法检验样品是否产生结晶物。

### 6.5.2 仪器和设备

6.5.2.1 冷藏柜或冰箱：可控温度 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.5.2.2 具塞无色透明玻璃瓶：容积 30 mL。

6.5.2.3 温度计：温度范围包含 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 6.5.3 分析步骤

用校准过的温度计调整冷藏柜或冰箱的温度，设置为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，将20 mL样品置于经干燥的玻璃瓶中，盖紧瓶塞，移入冷藏柜或冰箱中，装有样品的玻璃瓶旁边放置经过校准的温度计以监测结晶试验温度，保持静置24 h后，观察其无结晶物即为通过试验。

## 6.6 黏度的测定

按GB/T 22314规定的方法进行，其中恒温水浴温度，设置为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。转子规格，II单元选择为1 #，转子转速，设置为100 r/min。

## 6.7 酸值的测定

### 6.7.1 方法提要

样品中加入过量的氢氧化钾标准滴定溶液完全反应，然后用硫酸标准滴定溶液返滴过量的氢氧化钾，根据加入的氢氧化钾标准滴定溶液和滴定消耗的硫酸标准滴定溶液的体积，计算样品酸值。

### 6.7.2 试剂和溶液

6.7.2.1 氢氧化钾标准滴定溶液： $c(\text{KOH})\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。称取 500 g 氢氧化钾，量取 420 mL 无二氧化碳的水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置。量取 7 mL 上层清液，用无二氧化碳的水稀释至 1000 mL，摇匀。

6.7.2.2 邻苯二甲酸氢钾标准溶液： $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=15\text{ g/L}$ 。称取约 0.75 g 于  $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  电烘箱中干燥至恒量的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾，溶于 50 mL 无二氧化碳的水中。现用现配。

6.7.2.3 硫酸标准滴定溶液：c (1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) =0.1 mol/L 。

6.7.2.4 丙酮。

6.7.2.5 酚酞指示液，10 g/L。

6.7.3 仪器和设备

6.7.3.1 移液管：50 mL。

6.7.3.2 酸式滴定管：50 mL。

6.7.3.3 碱式滴定管：50 mL。

6.7.3.4 碘量瓶：250 mL。

6.7.3.5 电子天平：感量 0.0001 g。

6.7.4 氢氧化钾标准滴定溶液的标定

用所配制的氢氧化钾标准滴定溶液滴定50 mL的15 g/L邻苯二甲酸氢钾标准溶液，加2滴酚酞指示液，滴定至溶液呈粉红色，并保持30 s。同时做空白试验。

氢氧化钾标准滴定溶液的浓度C<sub>1</sub>，数值以摩尔每升（mol/L）表示，按式（1）计算：

$$C_1 = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_0) \times 204.22} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m —— 邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克(g)；

V<sub>1</sub> —— 氢氧化钾溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V<sub>0</sub> —— 空白试验消耗氢氧化钾溶液的体积，单位为毫升(mL)；

204.22 —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

两人进行标定，分别做四平行，每人四平行标定结果相对极差不得大于0.15%，两人共八平行标定结果相对极差不得大于0.15%。

6.7.5 分析步骤

称取0.2 g样品（精确到0.0001 g），记为m<sub>1</sub>，置于碘量瓶中，加5 mL丙酮溶解样品，准确移取氢氧化钾标准滴定溶液50.0 mL，摇匀，静置3 min，加入3~5滴酚酞指示液，用硫酸标准滴定溶液滴定至无色，记下耗用体积V<sub>2</sub>。

6.7.6 结果计算

酸值X<sub>1</sub>，结果以毫克氢氧化钾每克（mgKOH/g）表示，按式(2)计算：

$$X_1 = \frac{(C_1 V - C_2 V_2) \times 56.11}{m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C<sub>1</sub> —— 氢氧化钾标准滴定溶液的准确浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V —— 氢氧化钾标准滴定溶液的体积，50.0 mL；

C<sub>2</sub> —— 硫酸标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V<sub>2</sub> —— 硫酸标准滴定溶液的耗用体积，单位为毫升（mL）；

m<sub>1</sub> —— 样品的质量，单位为克（g）；

56.11 —— 氢氧化钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于5(mgKOH/g)。

## 6.8 酞基含量的测定

### 6.8.1 方法提要

根据6.7测定总酸值时样品直接反应消耗氢氧化钾的量，以及样品先和甲醇反应后再用氢氧化钾标准滴定溶液滴定所消耗氢氧化钾的量，由二者消耗氢氧化钾的量的差值，计算产品酞基含量。

### 6.8.2 试剂和溶液

6.8.2.1 氢氧化钾标准滴定溶液（见6.7.2.1）。

6.8.2.2 丙酮。

6.8.2.3 无水甲醇。

6.8.2.4 酚酞指示液，10 g/L。

### 6.8.3 仪器和设备

6.8.3.1 碱式滴定管：50 mL。

6.8.3.2 碘量瓶：250 mL。

6.8.3.3 电子天平：感量0.0001 g。

### 6.8.4 分析步骤

称取0.3 g样品（精确到0.0001 g），记为 $m_2$ ，置于已干燥的碘量瓶中，加5 mL丙酮溶解样品，再加入无水甲醇20 mL，摇匀后静置5 min，加入3~5滴酚酞指示液，用氢氧化钾标准滴定溶液滴定至粉红色，记下耗用体积 $V_3$ 。

### 6.8.5 结果计算

酞基含量（以 $C_2O_3$ 计） $X_2$ ，结果以%表示，按式(3)计算：

$$X_2 = \left( \frac{X_1}{56.11} - \frac{C_1 V_3}{m_2} \right) \times \frac{72.02 \times 1.02}{1000} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$X_1$  —— 按6.7测定得到的酸值，单位为毫克氢氧化钾每克（mgKOH/g）；

56.11 —— 氢氧化钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

$C_1$  —— 氢氧化钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_3$  —— 氢氧化钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$m_2$  —— 样品的质量，单位为克（g）；

72.02 —— 酞基（ $C_2O_3$ ）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

1.02 —— 校正系数。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.3%。

## 6.9 加热减量的测定

按GB/T 1669规定的方法进行。

## 6.10 游离酸含量的测定

6.10.1 方法提要

甲基四氢邻苯二甲酸酐中的游离酸与高氯酸钡中的高氯酸根形成高氯酸，再用三乙胺滴定高氯酸，折算成游离酸含量。

6.10.2 试剂和溶液

6.10.2.1 丙酮。

6.10.2.2 无水高氯酸钡：在 140 °C 电热恒温干燥箱中烘干至恒重。

6.10.2.3 硫酸标准滴定溶液：c(1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)= 0.1 mol/L。

6.10.2.4 三乙胺丙酮标准滴定溶液：c(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N) ≈ 0.1 mol/L。量取 13.8 mL 三乙胺溶于 1000 mL 丙酮中，摇匀。

6.10.3 仪器

6.10.3.1 自动电位滴定仪：配备有玻璃电极和铂电极。

6.10.3.2 酸式滴定管：10 mL，分度值 0.05 mL。

6.10.3.3 电热恒温干燥箱：最高温度 300 °C，温度波动 ±1 °C。

6.10.4 三乙胺丙酮标准滴定溶液的标定

精确吸取 5 mL 硫酸标准滴定溶液于 150 mL 烧杯中，再加入 40 mL 丙酮，接着加入 0.20 g 无水高氯酸钡，搅拌至溶解后，在电位滴定仪上用三乙胺丙酮标准滴定溶液进行滴定，以作图法求出突跃点为终点。

三乙胺丙酮标准滴定溶液的浓度 C，结果以摩尔每升 (mol/L) 表示，按式 (4) 计算：

$$C = \frac{C_3 \times V_4}{V_5} \dots \dots \dots (4)$$

式中：

C<sub>3</sub> —— 硫酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V<sub>4</sub> —— 硫酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V<sub>5</sub> —— 突跃点为终点消耗三乙胺丙酮标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

两人进行标定，分别做四平行，每人四平行标定结果相对极差不得大于 0.15%，两人共八平行标定结果相对极差不得大于 0.15%。

6.10.5 分析步骤

称取样品 1.5 g~2.0 g (精确至 0.0001 g) 于 150 mL 烧杯中，记为 m<sub>3</sub>，加入 40 mL 丙酮溶解样品，再加入 0.10 g~0.15 g 无水高氯酸钡，搅拌不少于 5 min，至完全溶解呈透明，在自动电位滴定仪上用三乙胺丙酮标准滴定溶液进行滴定，以作图法求出突跃点为终点。

6.10.6 结果计算

游离酸 (以 COOH 计) X，结果以 % 表示，按式 (5) 计算：

$$X = \frac{C \times V_6 \times 45.02}{m_3 \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (5)$$

式中：

C —— 三乙胺丙酮标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$V_6$  —— 突跃点为终点消耗三乙胺丙酮标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$m_3$  —— 样品的质量，单位为克（g）；

45.02 —— 羧酸根（COOH）摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.05 %。

## 7 检验规则

### 7.1 组批

在原材料和工艺不变的条件下，产品连续生产的实际批次为一批。

### 7.2 采样

按GB/T 3723、GB/T 6678和 GB/T 6680规定的采样技术确定采样单元数，样品总量不小于500 mL。将所取样品充分混匀后，将样品分装于两个清洁、干燥的容器中密封并粘贴标签，注明：产品名称、批号、生产厂名、采样日期和采样者姓名。一份供检验用，另一份留存备查。

### 7.3 出厂检验

本文件第5章规定的外观、色度、结晶试验、黏度、酸值、酞基含量、加热减量、游离酸为出厂检验项目。产品应逐批检验。

### 7.4 型式检验

本文件第5章规定的所有项目均为型式检验项目。所有项目应每年采用第三方检测机构的检测报告进行验证。若有下列情况之一时，也应进行型式检验，检验项目按第5章的规定。

- a) 变更关键生产工艺；
- b) 主要原材料有变化；
- c) 停产一年及以上恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异。
- e) 国家质量监督部门提出要求时。

### 7.5 检验判定及复验

7.5.1 检验结果的判定按照 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。

7.5.2 检验结果如有指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求，则整批产品为不合格。

## 8 标志、包装、运输和贮存

### 8.1 标志

8.1.1 甲基四氢邻苯二甲酸酐包装容器上应有牢固、清晰的标志，内容包括生产厂名称、产品名称、净含量、产品批号或生产日期、本文件编号、按GB/T 191规定的向上图示标志，安全信息参见附录A。

8.1.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名称、产品名称、净含量、分析检验结果、产品批号或生产日期、本文件编号。

### 8.2 包装

甲基四氢邻苯二甲酸酐应密封包装于干燥、清洁的塑料桶或钢桶中。需方对产品包装有特殊要求时，由供需双方商定。

### 8.3 运输

甲基四氢邻苯二甲酸酐在运输过程装卸搬运要轻拿轻放，严禁碰摔，防潮湿，防日晒，远离火源。

### 8.4 贮存

8.4.1 甲基四氢邻苯二甲酸酐应贮存于阴凉、通风、干燥库房内，防火、防潮、防日晒、防雨淋，禁止与酸、碱混放或与氧化性、腐蚀性物质接触。包装启用后应立即密封。

8.4.2 甲基四氢邻苯二甲酸酐自生产之日起贮存期为一年。贮存期超过一年，使用单位应按本文件第6章进行检验，检测结果符合本文件第5章的技术要求，仍可继续使用。

## 9 质量承诺

9.1 在符合本文件第5章的技术要求下，产品自交付之日起，贮存期内出现质量问题，生产商承诺免费退换。

9.2 若用户对产品质量有异议，生产商应在24小时内做出响应，在72小时内为用户提供解决方案。

附 录 A  
(资料性附录)  
安全信息

A.1 安全措施

甲基四氢邻苯二甲酸酐使用时，佩戴橡胶手套、安全防护眼镜。

A.2 急救措施

本品对眼睛及皮肤具有刺激性，避免眼睛、皮肤与其接触，一旦接触用大量流动清水冲洗。

本品具有可燃性，着火时用泡沫、干粉、砂土、雾状水进行灭火。

泄漏时不要直接接触泄漏物。小量泄漏：用洁净的铲子收集于干燥、洁净、有盖的容器中，也可用有吸收性的纸来吸收所有的液体，也可以用大量水冲洗，洗水稀释后放入废水系统。大量泄漏：用砂土设置围堰，围堰内液体收集于专用容器内，与受污染的砂土一并按有机废物集中处置，受污染的地面用大量热水或5%氢氧化钠溶液冲洗，冲洗废水稀释后进污水处理装置。