

团

体

标

准

T/ CCASC 2001-2020

工业氯乙酸

Chloroacetic acid for industrial use

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国氯碱工业协会

发 布

目 次

前言.....	IV
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 要求.....	1
4 试验方法.....	2
5 检验规则.....	7
6 标志、包装、运输、贮存.....	8
7 安全.....	8
附录 A （提示的附录）工业氯乙酸中游离氯含量的测定方法.....	9

前 言

本标准由中国平煤神马集团开封东大化工有限公司提交《团体标准项目建议书》，中国氯碱工业协会组织中国平煤神马集团开封东大化工有限公司、诺力昂氯乙酸化工（泰兴）有限公司、济源市恒通高新材料有限公司、莘县华祥盐化有限公司共同编制。

本标准在编制过程中，充分考虑了国内氯乙酸生产企业在生产工艺和产品质量上的进步，规定了工业氯乙酸产品质量标准，并将液相色谱分析方法作为检测的仲裁法。

本标准由中国氯碱工业协会负责管理和具体技术内容解释。执行过程中如有意见和建议，请寄送中国氯碱工业协会（地址：天津市南开区白堤路 186 号天津电子科技中心 1105 室，邮政编码：300192），以供今后修订时参考。

本标准主编单位、参编单位、主要起草人：

主编单位：中国平煤神马集团开封东大化工有限公司

参编单位：诺力昂氯乙酸化工（泰兴）有限公司、济源市恒通高新材料有限公司、莘县华祥盐化有限公司。

主要起草人：

工业氯乙酸团体质量标准

1 范围

本标准规定了固体工业氯乙酸的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存、安全等。

本标准适用于乙酸在催化剂存在下氯化而制得的工业氯乙酸。该产品主要用于染料、制药、农药、有机合成等工业，也用于制羧甲基纤维素等。

分子式： CH_2ClCOOH

相对分子质量：94.50（按 1997 年国际相对原子质量）

2 规范性引用文件

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 190-2009 危险货物包装标志

GB/T 191-2008 包装储运图示标志

GB/T 601-2016 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 603-2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 3723-1999 工业用化工产品采样安全通则

GB/T 6678-2003 化工产品采样总则

GB/T 6679-2003 固体化工产品采样通则

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 7533-1993 有机化工产品结晶点的测定方法

GB/T 16631-2008 高效液相色谱法通则

GB/T 6283-2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）

3 要求

3.1 外观：白色结晶或微黄色结晶。

3.2 工业氯乙酸质量应符合表 1 要求。

表 1

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
氯乙酸（ CH_2ClCOOH ）含量，% $\geq$	99.3	99.0	97.8
二氯乙酸（ CHCl_2COOH ）含量，% $\leq$	0.4	0.6	1.0
乙酸（ CH_3COOH ）含量，% $\leq$	0.2	—	—
结晶点， $^{\circ}\text{C}\geq$	60	—	—

4 试验方法

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

试验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 规定制备。

4.1 液相色谱分析法

氯乙酸、二氯乙酸、乙酸含量的测定。

4.1.1 方法提要

在选定的工作条件下,氯乙酸样品通过色谱柱,使其中各组分得到分离,用紫外光检测器检测,通过外标法计算二氯乙酸、羟基乙酸、乙酸等组分的含量,氯乙酸含量由 100%减去二氯乙酸、羟基乙酸、乙酸等组分的总量和水的含量而求得。

4.1.2 试剂和材料

- a) 硫酸:高纯试剂;
- b) 二氯乙酸(质量分数不小于 99.0%);
- c) 羟基乙酸(质量分数不小于 99.0%);
- d) 乙酸(质量分数不小于 99.0%);
- e) 水(符合 GB/T6682-2008 中规定的一级水)。

4.1.3 仪器、设备

- a) 液相色谱仪

检测器:紫外光检测器;

记录仪:色谱数据处理机或色谱工作站;

进样器:带 20 μ L 进样环,或自动进样器。

- b) 色谱柱及典型色谱操作条件

推荐的色谱柱及典型的操作条件见表 2,各组分在色谱柱上相对保留时间见表 3,典型色谱图见图 1。允许根据不同仪器做适当变动,应得到合适的分离度。

表 2

项 目	条 件
色谱柱材质	不锈钢管
柱长/mm	300
柱内径/mm	6.5
固定相	Metacarb67H
流动相	0.02mol/L 硫酸溶液
流动相流速/(ml/min)	0.5
柱温/ $^{\circ}$ C	40
检测器波长/nm	210
进样体积/ μ L	20

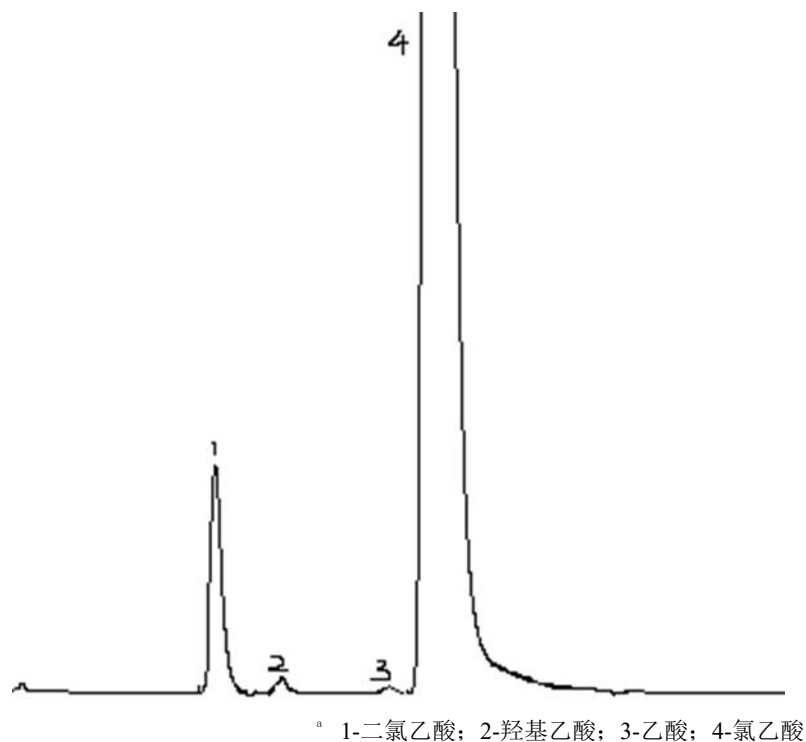


图1 工业氯乙酸中二氯乙酸、羟基乙酸、乙酸、氯乙酸的典型色谱图

表 3

顺 序	组分名称	保留时间 min
1	二氯乙酸	9.5
2	羟基乙酸	10.5
3	乙酸	13.0
4	氯乙酸	14.1

4.1.4 定量方法

采用外标法。

4.1.4.1 标准样品的配制

分别称取 0.5g 二氯乙酸、0.5g 羟基乙酸、0.5g 乙酸，精确至 0.0001g，置于 100ml 容量瓶中，稀释至刻度。

4.1.4.2 标准曲线绘制

分别量取 1、2、5、7、10mL 标准样品，置于 5 个 100mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度、摇匀。分别精确进样 20 μ L 至液相色谱中，在 210nm 的波长下记录色谱图，并分别计算出各组分的保留时间和峰面积。

以各组分含量（mg）为横坐标，与其对应的峰面积为纵坐标分别绘制各组分的标准曲线。

4.1.5 分析步骤

a) 试样的制备

称取 2g~10g 氯乙酸样品（精确到 0.01g），加水溶解，转移至 100mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

b) 测定

根据仪器说明书,按表2的条件调整仪器,待仪器稳定后开始进行分析。精确进样20 μ L,用色谱数据处理机或色谱工作站处理计算结果。

c) 结果计算

样品中各组分的质量百分数以 X_i (X_i 为 X_1 、 X_2 、 X_3 的总称)计,数值以%表示。按式计算:

$$X_i = \frac{m_i \times 10^{-3}}{m_s} \times 100 = \frac{m_i \times 10^{-1}}{m_s} \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

式(1)中:

m_i —由标准曲线上查得的各组分(m_1 为二氯乙酸、 m_2 为羟基乙酸、 m_3 为乙酸)的质量数值,单位为毫克(mg);

m_s —试样质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果,平行测定结果之差的绝对值不大于0.02%。

d) 氯乙酸含量的质量分数 X ,数值以%表示,按下式计算:

$$X = 100 - \sum X_i - X_{H_2O} \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

式(2)中:

$\sum X_i$ —二氯乙酸、羟基乙酸和乙酸含量的总和,%;

X_{H_2O} —水分的质量分数,%。

注:式(2) X_{H_2O} 按卡尔·费休测定方法测定水分。

e) 允许差

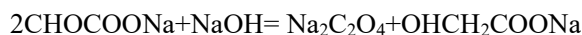
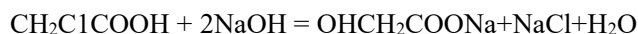
取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于0.1%。

4.2 化学分析法

4.2.1 氯乙酸含量的测定

4.2.1.1 方法提要

氯乙酸、二氯乙酸在适当条件下分别与氢氧化钠发生如下反应:



二者生成的氯化钠由银量法测得总氯量。乙醛酸钠与氢氧化钠继续反应生成的草酸钠在适当条件下,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定,求得二氯乙酸的含量。氯乙酸含量由总氯量分别减去二氯乙酸含量、游离氯含量而求得。

4.2.1.2 试剂和溶液

- a) 邻苯二甲酸二丁酯;
- b) 氢氧化钠溶液:300g/L;
- c) 硝酸溶液:2+3;
- d) 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$;
- e) 硫氰酸钠标准滴定溶液: $c(\text{NaSCN}) = 0.1\text{mol/L}$;
- f) 酚酞指示液:10g/L;
- g) 硫酸铁铵指示液:80g/L。

4.2.1.3 仪器、设备

一般实验室仪器及 400 mm 直形冷凝管。

4.2.1.4 分析步骤

称取 3g 试样（精确至 0.0002g），于 250mL 锥形瓶中，加 40mL 氢氧化钠溶液，装上冷凝管，在电炉上煮沸并回流 10min，冷却至室温，转移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，即成储备液 A。准确移取储备液 A 25mL 于 250mL 锥形瓶中，加 40mL 水、2 滴酚酞指示液，用硝酸溶液中和并过量 5mL，准确加入 50mL 硝酸银标准滴定溶液、3mL 硫酸铁铵指示液、4mL 邻苯二甲酸二丁酯，用硫氰酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈浅棕红色保持 30s 不褪色为终点。

4.2.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的氯乙酸（CH₂ClCOOH）含量 X 按式（1）计算：

$$X = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 0.09450 \times 100}{m \times 25/250} - X_1 \times 1.466$$

$$= \frac{94.50 (c_1 V_1 - c_2 V_2)}{m} - 1.466 \times X_1 \dots \dots \dots (1)$$

式中：V₁—加入硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

c₁—硝酸银标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

V₂—滴定消耗硫氰酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

c₂—硫氰酸钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m—试样质量，g；

0.09450—与 1.00mL 硝酸银标准滴定溶液：[c(AgNO₃) = 1.000 mol/L] 相当的以克表示的氯乙酸的质量；

X₁—按 4.2.2 测定的二氯乙酸含量，%；

1.466—二氯乙酸换算成氯乙酸的系数。

注：式（1）忽略游离氯含量的扣除。必要时按附录A（提示的附录）游离氯含量的测定方法测定游离氯。

4.2.1.6 允许差

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 0.2%。

4.2.2 二氯乙酸含量的测定

4.2.2.1 方法提要

二氯乙酸在适当条件下与氢氧化钠发生如下反应：



2CHOCOONa + NaOH = Na₂C₂O₄ + OHCH₂COONa 反应生成的草酸钠，在适当条件下，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定，求得二氯乙酸的含量。

4.2.2.2 试剂和溶液

a) 硫酸溶液：1+4；

b) 硫酸锰混合液；

c) 高锰酸钾标准滴定溶液: $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1\text{mol/L}$ 。

4.2.2.3 分析步骤

准确移取 4.2.1.4 中制备的储备液 A 100mL 于 250mL 锥形瓶中, 以刚果红试纸指示, 滴加硫酸溶液至刚果红试纸由红色变为蓝色, 再过量 20mL, 加热至 40℃, 加 10mL 硫酸锰混合液, 用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈淡粉红色保持 15s 不褪色为终点。

同时作空白试验。

4.2.2.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的二氯乙酸 (CHCl_2COOH) 含量 X_1 按式 (2) 计算:

$$X_1 = \frac{c(V-V_0) \times 0.12894}{m \times 100/250} \times 100 = \frac{32.2354(V-V_0)c}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V —滴定消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 —空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

c —高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m —试样质量, g;

0.12894—与 1.00mL 高锰酸钾: $[c(1/5\text{KMnO}_4) = 1.000\text{mol/L}]$ 相当的以克表示的二氯乙酸的质量。

4.2.2.5 允许差

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 0.1%。

4.2.3 乙酸含量的测定

4.2.3.1 方法提要

用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样中的氯乙酸、二氯乙酸、乙酸, 根据氢氧化钠用量求得总酸量。由总酸量分别减去氯乙酸和二氯乙酸的含量求得乙酸含量。

4.2.3.2 试剂和溶液

a) 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$;

b) 酚酞指示液: 10g/L。

4.2.3.3 分析步骤

称取 3g 试样 (精确至 0.0002g), 置于 100mL 烧杯中, 加适量水溶解, 移入 250mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。准确吸取 25mL 于 250mL 锥形瓶中, 加 2 滴酚酞指示液, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈淡粉红色保持 30s 不褪色为终点。

同时作空白试验。

4.2.3.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的乙酸 (CH_3COOH) 含量 X_2 按式 (3) 计算:

$$X_2 = \frac{(V-V_0) c \times 0.06005 \times 100}{m \times 25/250} - (0.6354 \times X + 0.4657 \times X_I)$$

$$= \frac{60.05 \times (V-V_0) c}{m} - (0.6354 \times X + 0.4657 \times X_I) \dots \dots \dots (3)$$

式中：V—滴定消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 —空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

c —氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m —试样质量，g；

0.06005—与 1.00mL 氢氧化钠[$c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}$]相当的以克表示的乙酸的质量；

X —按 4.2.1 测定的氯乙酸含量，%；

0.6354—氯乙酸换算成乙酸的系数；

X_I —按 4.2.2 测定的二氯乙酸含量，%；

0.4657—二氯乙酸换算成乙酸的系数。

4.2.3.5 允许差

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 0.1%。

4.2.4 结晶点的测定

4.2.4.1 分析步骤

取适量的试样，按 GB/T 7533 的规定进行测定，其中熔融温度为 80℃，冷却温度为室温。

4.2.4.2 允许差

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 0.2℃。

5 检验规则

5.1 本标准所列项目均为型式检验项目。其中氯乙酸、二氯乙酸、乙酸为出厂检验项目。在正常情况下，每半年至少进行一次型式检验。

5.2 工业氯乙酸应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证出厂产品符合本标准的要求，并附有质量证明书。内容包括：生产厂名称、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期和本标准编号。

5.3 以同等质量的产品为一批，每批产品不超过 24 小时的产量。

5.4 按照 GB/T 6678-2003 中 6.2 的规定确定采样单元数。采样必须符合 GB/T 3723 的要求。采样技术应符合相关规定。采样时，用不锈钢或塑料取样管迅速插入包装容器的上、中、下部位，均匀采样，每件取样不少于 30g，混合缩分后，总量不少于 400g，分别装入两个清洁干燥耐腐蚀的取样瓶中，粘贴标签并注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶保存一个月备查。

5.5 检验结果的判定按 GB/T 8170 中修约值比较法进行。检验结果如有一项指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求，则该批产品判为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业氯乙酸包装物上应有牢固明显的标志，其内容包括：生产厂名称、产品名称、商标、净含量、本标准编号及 GB 190 中规定的“腐蚀品”标志。根据需要添加 GB/T 191 中规定的“怕湿”标志。

6.2 工业氯乙酸应采用耐腐蚀包装，包装必须严密，不应泄露。

6.3 工业氯乙酸在运输过程中应防止阳光直射、雨淋、包装破损，不得倒置。

6.4 工业氯乙酸应贮存在阴凉、通风处，远离火种、热源，防止阳光直射、受潮，应与氧化剂、碱类、易燃物等物品分开存放。

7 安全

7.1 工业氯乙酸为酸性腐蚀品，有刺激性气味。对眼、黏膜、皮肤等有灼伤危险。严禁与人体接触，如皮肤接触，立即用水冲洗，若有灼伤，就医治疗；如误与眼睛接触，立即提起眼睑，用流动清水或生理盐水冲洗至少 15 分钟；如误吸入，迅速脱离现场至空气清新处，必要时进行人工呼吸，就医。

7.2 操作人员应配戴防护眼镜、胶手套、胶靴等劳动防护用品。

附 录 A

(提示的附录)

工业氯乙酸中游离氯含量的测定方法

A. 1 方法提要

用银量法测定试样中的游离氯，根据硫氰酸钠用量求得游离氯含量。

A. 2 试剂和溶液

A. 2. 1 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.1\text{mol/L}$

A. 2. 2 硫氰酸钠标准滴定溶液： $c(\text{NaSCN})=0.1\text{mol/L}$

A. 2. 3 邻苯二甲酸二丁酯

A. 2. 4 硝酸溶液：2+3

A. 2. 5 酚酞指示液：10g/L

A. 2. 6 硫酸铁铵指示液：80g/L

A. 3 仪器、设备

一般实验室仪器。

A. 4 分析步骤

称取 10g 试样（精确至 0.01g），于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水、5mL 硝酸溶液、10.00mL 硝酸银标准滴定溶液、3mL 硫酸铁铵指示液、4mL 邻苯二甲酸二丁酯，用硫氰酸钠标准滴定溶液滴定至溶液所呈浅棕红色保持 30s 不褪色为终点。

A. 5 分析结果的表述

以质量百分数表示的游离氯(Cl)含量 X_A 按式(A1)计算：

$$X_A = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 0.03545}{m} \times 100 = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 3.545}{m} \dots\dots\dots (A1)$$

式中： c_1 —硝酸银标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

V_1 —加入硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

c_2 —硫氰酸钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

V_2 —滴定消耗硫氰酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

m —试样质量，g；

0.03545—1.00mL 硝酸银溶液[$c(\text{AgNO}_3)=1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的游离氯的质量。

A. 6 允许差

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0.002%。