

中华人民共和国国家标准

工业用苯乙烯中微量硫的测定 氧化微库仑法 GB/T 12688.6—90

Styrene for industrial use—
Determination of trace sulfur—
Oxidative micro-coulometric method

1 主题内容和适用范围

本标准规定了工业用苯乙烯中微量硫的测定方法。

本标准适用于工业用苯乙烯中微量硫的测定。测定范围为 0.5~100 mg/kg。稀释后,本方法也可用于较高硫含量的测定。

当试样中总卤化物含量低于硫含量的 10 倍及总氮含量低于硫含量的 1 000 倍时,仍可用本方法测定苯乙烯中的微量硫。

但试样中总重金属含量(例如:镍、钒、铅等)超过 500 mg/kg 时,就会干扰硫的测定。

注意:苯乙烯为易燃物,在与过氧化物、无机酸、三氯化铝等接触时会发生放热聚合反应。高浓度的液态苯乙烯及其蒸气对眼睛和呼吸系统都有刺激作用。

2 引用标准

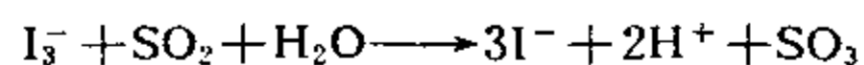
GB 6678 化工产品采样总则

GB 6680 液体化工产品采样通则

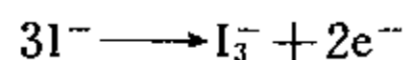
3 方法原理

3.1 试样注入燃烧管的预热区汽化后,由载气带入燃烧区与氧气混合、并燃烧。燃烧管的温度维持在 850℃ 左右。并注入一股约含 80%(V/V)的氧气和 20%(V/V)的惰性气体(如氮、氩等)的混合气。试样被裂解、燃烧,而微量硫的大部分被氧化成二氧化硫,小部分生成三氧化硫。产物随载气流导入滴定池,其中二氧化硫和滴定池中的三碘离子反应。反应中消耗了三碘离子由微库仑计电解再生,再生三碘离子所需要的总电量就是注入试样中硫的量度。

3.2 进入滴定池中的二氧化硫所发生的反应是:



上述反应中所消耗了三碘离子由库仑计电解再生:



3.3 控制指示电极的电极电位,使再生的三碘离子的量(μmol)等于被二氧化硫消耗了三碘离子的量(μmol)。对未知试样和标准样进行对照测定,并进行适当的计算后,可求得未知试样中硫的含量。

4 试剂与材料

4.1 碘化钾;

4.2 冰乙酸;

4.3 叠氮化钠;

国家技术监督局 1990-12-30 批准

1991-12-01 实施

- 4.4 异辛烷(或正庚烷):无硫,如有需要应对所用的溶剂进行有效的脱硫处理;
- 4.5 硫的标准物:二丁二硫(CH₃CH₂CH₂CH₂S)₂、正二丁硫(CH₃CH₂CH₂CH₂)₂S或元素硫(S);
- 4.6 水:用于配制电解液的水应是脱离子水、蒸馏水,或是经脱离子、又经蒸馏的水。使用高纯度的水是至关重要的;
- 4.7 氮气:纯度≥99.99%;
- 4.8 氧气:纯度≥99.99%;
- 4.9 电解质溶液:将0.5g碘化钾和0.6g叠氮化钠溶解于约500mL水中,再加入5mL冰乙酸,然后用水稀释到1000mL;
- 4.10 硫标准贮备溶液(含硫约300mg/kg):用已知质量的100mL容量瓶,准确称入适量的异辛烷,然后称入0.0600g二丁二硫。用异辛烷稀释至刻度,再次称量。该溶液中硫含量S(mg/kg或ng/μL)分别以式(1)或式(2)计算:

$$S(\text{mg/kg}) = \frac{m_1 \times 0.3595 \times 10^6}{m_1 + m_2} \dots\dots\dots(1)$$

$$S(\text{ng}/\mu\text{L}) = \frac{m_1 \times 0.3595 \times 10^6}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式(1)、(2)中: m_1 —— 称入二丁二硫的质量, g;
 m_2 —— 称入异辛烷的质量, g;
 V —— 配制硫标准贮备溶液的体积, mL;
 0.3595 —— 二丁二硫中的含硫率。

如硫的标准物的纯度较低,可在上述公式中乘入纯度因子。

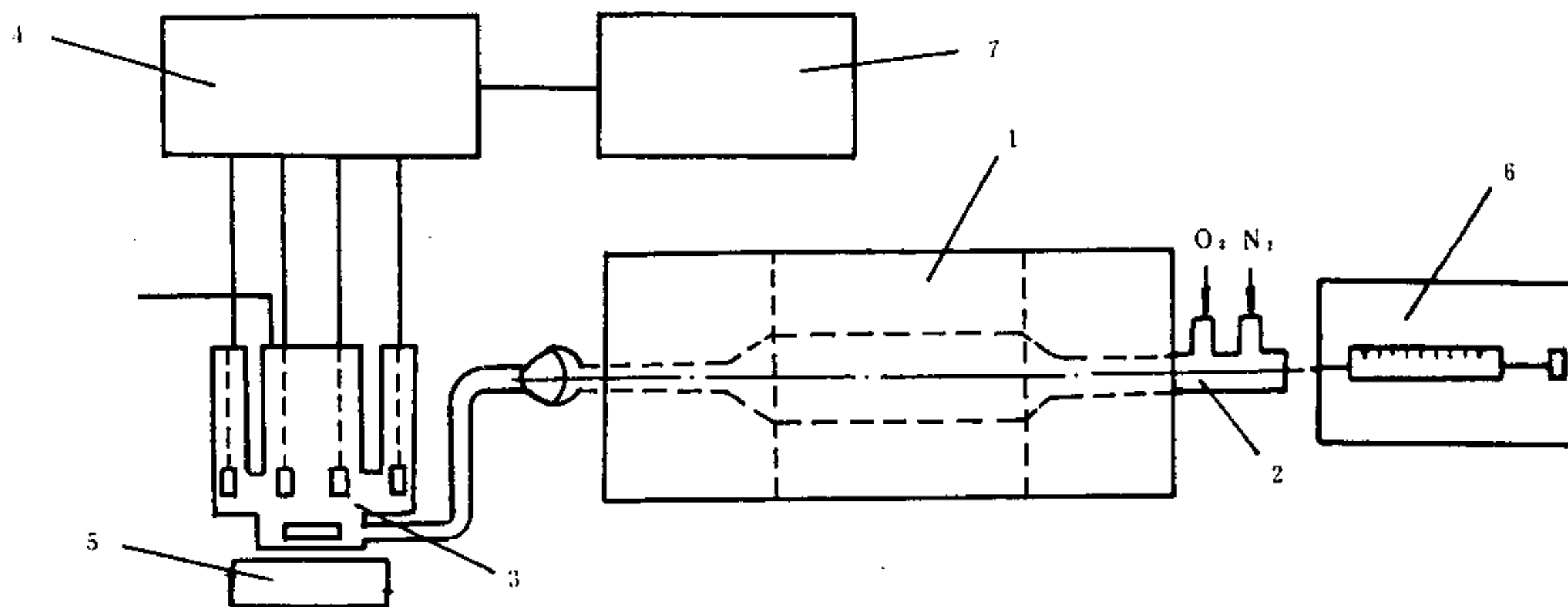
- 4.11 硫标准溶液:用硫标准贮备溶液(4.10),以无硫异辛烷(或正庚烷)作稀释剂,制备一系列硫标准溶液。其含量范围应在试样硫含量的二倍之内。

注:必要时,可选用元素硫配制的硫标准溶液,以改善测定误差。

5 仪器和设备

- 5.1 微库仑仪:能满足测定硫含量≤0.5 mg/kg 的微库仑仪均可使用。

其仪器结构示意图如下:



1—燃烧炉;2—石英燃烧管;3—滴定池;4—微库仑计;5—电磁搅拌器;
 6—自动进样器;7—记录装置

- 5.1.1 燃烧炉:配有三个能独立控制的温度区(预热区,燃烧区和出口区);

5.1.2 石英燃烧管:进口端用硅胶垫封闭,供注射器注入样品。出口端与滴定池进气口连接,配有氧气,惰性气进入支口。燃烧管应有足够的体积,以确保样品完全裂解、燃烧;

5.1.3 滴定池:玻璃材质,由一个柱形管状主池和两侧相连的支管所构成。还有一个来自燃烧管的气体样品入口,池内安装有一对指示-参考电极对和一对电解(阳极-阴极)电极;

5.1.4 微库仑计;

5.1.5 电磁搅拌器;

5.1.6 自动进样器:进样速度约为 $0.05\sim 0.10\ \mu\text{L/s}$ 。

5.2 微量注射器: $10\ \mu\text{L}$ 。

6 取样

6.1 按照 GB 6678、GB 6680 的规定进行采样。

7 分析步骤

按仪器使用说明书装配和准备所用的仪器,原则上应仔细进行下述步骤。

7.1 仪器的准备

7.1.1 小心地将洗净的石英燃烧管插入燃烧炉并连接好反应气和载气管路。

7.1.2 将电解质溶液(4.9)注入滴定池(5.1.3)中,并用电解液冲洗滴定池 2~3 次。再加入电解液,液面应高于铂片电极约 4 mm。把滴定池安放在磁力搅拌器上,再将滴定池入口和燃烧管出口连接起来。

7.1.3 将指示-参考电极对及电解电极对的引线分别接到库仑计的相应接线柱上。接通微库仑计、搅拌器和进样器的电源。调节搅拌速度,使电解液形成轻微旋涡。调节炉温、气体流量及微库仑计的各参数达到所需的操作条件。其典型的操作参数见表 1。

表 1 典型的操作参数

| 项 目 | 参 数 |
|---------------------|---------|
| 氧气流速, mL/min | 160 |
| 氮气流速, mL/min | 40 |
| 燃烧炉温度, °C | |
| 预热区 | 400 |
| 燃烧区 | 850 |
| 出口区 | 700 |
| 工作电极电位(对饱和甘汞电极), mV | 270~290 |

注:根据所用的仪器在保证测定的准确度和精密度的条件下可合理采用不同的操作参数,以达到能测定 $0.5\ \text{mg/kg}$ 的硫含量。

7.2 校准

7.2.1 每次分析试样前需用硫标准溶液(4.11)进行校准。但重要的是硫标准溶液的含量应选择在未知试样硫含量的 2 倍之内。

7.2.2 用 $10\ \mu\text{L}$ 注射器吸取硫标准溶液约 $8\ \mu\text{L}$,仔细地消除注射器中的气泡,擦干针尖将针芯慢慢拉出,直至液体与空气交界的弯月面对准在 $1\ \mu\text{L}$ 刻度处,记下针芯端所在位置的读数 V_1 。

进样时,针尖要插至预热区,并以 $0.05\sim 0.1\ \mu\text{L/s}$ 的速度匀速进样。至针芯接近 $1\ \mu\text{L}$ 刻度处时,停止进样。取下注射器,再次拉出针芯,使液体与空气交界的弯月面再对准在 $1\ \mu\text{L}$ 刻度处,记下针芯端位置的读数 V_2 。

7.2.3 在进样过程中,指示-参考电极对的电位差随之发生偏移。适时,可启动“滴定”开关进行电解,补充被消耗的三碘离子。进样完成后可继续电解,直至指示-参考电极的电位差回复到原来的数值,记下库仑计上显示的硫质量(ng)。

7.2.4 每个标准试样至少重复测定 3 次,取其算术平均值。若标准溶液中硫的转化率低于 75%,应检查仪器操作参数及仪器系统是否正常,以及硫标准溶液的含量是否发生变化,并作相应合理的处理。

硫的转化率 F 按式(3)计算:

$$F = \frac{m_1}{(V_1 - V_2) \cdot A} \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_1 ——微库仑计测得的所注入硫标准溶液中的硫的质量,ng;

$V_1 - V_2$ ——所注入硫标准溶液的体积, μL ;

A ——硫标准溶液的硫含量,ng/ μL 。

7.3 测定

7.3.1 用待测试样清洗注射器 3~5 次。按 7.2.2~7.2.3 所述的步骤测定试料的硫含量。至少重复测定 3 次,取其算术平均值作测定结果。

7.3.2 根据试样中硫的含量可合理调整仪器的灵敏度或进样量。对硫含量低于 5 mg/kg 的试样,应特别注意各操作步骤所引起的空白误差。如有必要应及时合理地予以校准。

在测定或校准过程中,如仪器出现读数不稳,转化率与灵敏度降低等影响测定的现象。可按仪器说明书中所介绍的相应步骤、并结合熟练操作者的经验进行处理。

在第四个样品测定之前,应重新用硫的标准溶液进行校核。

8 分析结果的表述

8.1 计算

试样中硫(以 S 计)含量 X (mg/kg)按式(4)计算:

$$X = \frac{m_2}{(V'_1 - V'_2)F \cdot \rho} \dots\dots\dots(4)$$

式中: m_2 ——微库仑计测得的所注入试料中硫的质量,ng;

$V'_1 - V'_2$ ——注入的试料体积, μL ;

ρ ——试样的密度,g/ cm^3 。

8.2 报告

用 mg/kg 值报告试样中总硫含量,精确至 0.1 mg/kg。

9 精密度

9.1 重复性

在同一实验室由同一操作员,采用同一仪器和设备,对同一试样相继做两次重复试验,所得试验结果,其差值应不大于表 2 的值(95%置信水平)。

9.2 再现性

在任意两个不同实验室,由不同操作员,用不同仪器和设备,在不同或相同时间内,对同一样品所测得的两个单次测定结果,其差值应不大于表 2 的值(95%置信水平)。

表 2 精密度数据 mg/kg

| 水平 | 平均值 | 重复性 | 再现性 |
|----|-------|------|------|
| 1 | 2.42 | 0.87 | 2.20 |
| 2 | 28.85 | 3.01 | 7.33 |

附加说明:

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会归口。

本标准由上海高桥石化公司化工厂负责起草。

本标准主要起草人王均甫、胡新奋。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D3961—80(85)《液态芳烃中微量硫的标准试验法——氧化微库仑法》。