

ICS 71.080.15
G 17

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1757—2006

工业芳烃中有机氯的测定 微库仑法

Aromatic hydrocarbons for industrial use
—Determination of organic chloride
—Microcoulometric method



2006-05-12 发布

2006-11-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用 ASTM D5808 - 03《微库仑法测定芳烃及其相关化合物中有机氯化物含量的标准试验方法》(英文版)。

本标准与 ASTM D5808 - 03 相比主要变化如下：

1. 检测范围调整为 0.5mg/kg ~ 25mg/kg；
2. 增加了氮气作为载气；
3. 增加了标准物质氯苯及相应溶剂；
4. 采用了自行确定的重复性限(r)；
5. 增加了表述微库仑仪典型操作条件的附录 A。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

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(SAC/TC63/SC4)归口。

本标准起草单位：上海石油化工研究院。

本标准主要起草人：乔林祥、王川、张育红。

本标准于 2006 年首次发布。

工业芳烃中有机氯的测定

微库仑法

1 范围

1.1 本标准规定了用微库仑法测定工业芳烃中的微量有机氯。

本标准适用于工业芳烃中有机氯含量在 0.5mg/kg ~ 25mg/kg 范围的试样。

本标准不适用于硫、氮含量大于 0.1% (质量分数) 的试样。若试样中存在溴化物、碘化物以及无机氯化物, 将使测定结果偏高。

1.2 本标准并不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。使用者有责任采取适当的安全与健康措施, 保证符合国家有关法规的规定。

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。凡是注明日期的引用文件, 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。凡是不注明日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- 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

3 方法提要

将试样注入燃烧管, 与氧气混合并燃烧, 试样中的有机氯转化为氯化氢, 并由载气带入滴定池, 与电解液中的银离子发生反应($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$), 消耗的银离子由微库仑计通过电解补充, 根据反应所需电量, 按照法拉第电解定律计算出试样中的氯含量。

4 试剂与材料

- 4.1 载气: 氮气、氩气或氦气, 纯度 $\geq 99.5\%$ (体积分数)。
- 4.2 反应气: 氧气, 纯度 $\geq 99.5\%$ (体积分数)。
- 4.3 微量注射器: 按照仪器制造商推荐的要求进行选择。
- 4.4 电解液: 按照仪器制造商推荐的要求配制。
- 4.5 蒸馏水: 符合 GB/T 6682 规定的三级水。
- 4.6 标准物质: 氯苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)或 2,4,6-三氯苯酚($\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$), 纯度 $\geq 99\%$ (质量分数)。
注: 也可采用市售的与被测试样氯含量相近的液体有机标样。
- 4.7 溶剂: 可选用甲苯、对二甲苯、乙苯、甲醇、异辛烷等溶剂。
注: 若采用 2,4,6-三氯苯酚为标准物质, 应选用甲醇为溶剂。

5 仪器

5.1 微库仑计: 用于测量参比-测量电极对电位差, 并将该电位差与偏压进行比较, 放大此差值至电解电极对产生电流, 微库仑计输出电压信号与电解电流成正比。

SH/T 1757—2006

5.2 加热炉：具有一至三个炉温控制段。

5.3 燃烧管：石英制成，其结构能满足试样在炉的前端汽化后，被载气携带至燃烧区，并在有氧条件下燃烧。燃烧管的进口端必须配置带有隔垫的进样口，用于注入试样。进口端还必须配有支管，以供导入氧气和载气。燃烧管应有足够的容积，以确保试样完全燃烧。其他能保证试样完全燃烧，满足所需最低检出限要求的燃烧管也可使用。

5.4 滴定池：配有两对电极，其中参比—测量电极对用于指示银离子浓度变化，电解电极对用于保持银离子浓度。滴定池还应配有一个电磁搅拌器以及一个与燃烧管连接的进气口。

5.5 干燥管：按仪器制造商推荐的要求加装干燥剂。

5.6 自动进样装置：能调节并能保持恒定的进样速度。

5.7 记录装置：灵敏度为1mV的记录仪，或库仑积分仪、库仑数据处理机。

6 采样

按 GB/T 3723 和 GB/T 6680 规定的安全与技术要求采取样品。

7 准备工作

7.1 标准溶液的配制

配制时应选用合适的有机氯标准物质及溶剂，以使其沸点及化学结构与试样接近。

7.1.1 标准储备液的配制(氯含量约 500ng/μL)：

在 100mL 容量瓶内加入少量无氯或低氯高纯度溶剂(见 4.7)，准确称取标准物质氯苯 0.16g(或 2,4,6-三氯苯酚 0.09g)，称准至 0.1mg，转移至容量瓶内，加入溶剂至刻度，按式 1 计算标准储备液的氯含量 c_0 (ng/μL)。

$$c_0 = \frac{m \cdot w \times 10^6}{V} \quad \text{..... (1)}$$

式中：

m ——标准物质的质量，g；

w ——标准物质中的氯含量，%(质量分数)；

V ——溶剂的体积，mL。

7.1.2 标准溶液的配制：

用溶剂(4.7)将标准储备液(7.1.1)稀释为一系列浓度的氯标准溶液，供分析试样时测定回收率使用。

7.2 仪器准备

7.2.1 按仪器说明书的要求安装仪器，更换燃烧管进样口的耐热隔垫。开启钢瓶并调节氧气和载气至试验所需流量。

7.2.2 用电解液冲洗滴定池，仔细排除侧臂中气泡，加入电解液至推荐液面高度。

7.2.3 将燃烧管出口和滴定池入口缠上保温带，保持燃烧管出口温度高于 100℃，以防止水汽冷凝。或在燃烧管出口加装干燥管(5.5)用于不断捕集水汽而使其他不凝气体进入滴定池。

7.2.4 调节搅拌速度至电解液产生轻微旋涡为宜。

7.2.5 将电极正确连接到微库仑计上，调节炉温和其他参数至所需操作条件。典型操作条件参见附录 A。

8 试验步骤

8.1 每次分析前需用与待测试样氯含量相近的氯标准溶液进行校正。

用微量注射器吸取适量的标准溶液(7.1.2)，小心消除气泡，记下注射器中液体的体积。进样后，记下注射器中剩余的液体体积。两个读数之差就是注入的标准溶液的体积。

氯的回收率 $F(\%)$ 按式 2 计算:

$$F = \frac{m}{c_1 \cdot (V_1 - V_2)} \times 100 \quad \text{..... (2)}$$

式中:

m ——微库仑计滴定出的氯量, ng;

$V_1 - V_2$ ——注入标准溶液的体积, μL ;

C_1 ——标准溶液的浓度, $\text{ng}/\mu\text{L}$ 。

每个标准溶液至少重复测定二次, 取其回收率的算术平均值作为校正因子。

8.2 如果回收率低于仪器制造商推荐的最低回收率要求, 应重新配制标准溶液。如果回收率仍然较低, 应重新制备电解液或电极溶液, 或者两者均需制备。如果回收率仍然不正常, 则应按照仪器说明书检查仪器系统。

8.3 用待测试样清洗注射器 3~5 次, 按 8.1 的操作步骤注入适量试样, 记录微库仑计读数。重复测定二次。

注: 样品中如果含有无机氯化物, 测得的有机氯化物结果将偏高, 无机氯的干扰可以通过分析前用水洗涤样品来降低。

9 分析结果的表述

9.1 计算

试样中的有机氯含量 $w(\text{mg}/\text{kg})$ 按式(3)计算:

$$w = \frac{m}{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot \rho} \quad \text{..... (3)}$$

式中:

m ——微库仑计滴定出的氯量, ng;

$V_1 - V_2$ ——注入试样的体积, μL ;

F ——标准溶液的回收率, %;

ρ ——试样的密度, g/mL 。

9.2 以二次重复测定结果的算术平均值作为分析结果; 按 GB/T 8170 规定进行数值修约, 精确至 $0.1\text{mg}/\text{kg}$ 。

10 精密度

10.1 重复性

在同一实验室, 由同一操作员使用相同设备, 按相同的测试方法, 并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的二次独立测试结果的绝对差值, 不应超过下列重复性限(r), 以超过重复性限(r)的情况不超过 5% 为前提。

氯含量	r
$0.5\text{mg}/\text{kg} \leq w \leq 5\text{mg}/\text{kg}$	$0.5\text{mg}/\text{kg}$
$5\text{mg}/\text{kg} < w \leq 25\text{mg}/\text{kg}$	$1.0\text{mg}/\text{kg}$

11 报告

报告应包括下列内容:

- 有关样品的全部资料, 例如样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等。
- 本标准代号。
- 分析结果。
- 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明。
- 分析人员的姓名及分析日期等。

附 录 A
(资料性附录)

表 1 典型操作条件

参 数	仪器型号	ECS1200 ^a	WK-2D ^b
	炉温/℃	入口段	400
裂解段		950	850
出口段		300	730
气体流量 mL/min	载气	130	200
	氧气 1	135	150
	氧气 2	70	—
增益/%		25	—
偏压/mV		-375	250~270
采样电阻/kΩ		—	2~6
放大倍数		—	2400
进样速度/μL/s		0.6	3.8
搅拌速度/%		45	适中
进样量/μL		40.0	5~10

^a ECS1200 微库仑测定仪由荷兰 EUROGLAS 公司生产。

^b WK-2D 微库仑综合分析仪由江苏江分电分析仪器有限公司生产。