



中华人民共和国国家标准

GB/T 11141—2014
代替 GB/T 11141—1989

工业用轻质烯烃中微量硫的测定

Light olefins for industrial use—Determination of trace sulfur

2014-07-08 发布

2014-12-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 11141—1989《轻质烯烃中微量硫的测定 氧化微库仑法》。

本标准与 GB/T 11141—1989 相比的主要变化如下：

- 修改了标准名称；
- 增加了紫外荧光法(见第 3 章)；
- 氧化微库仑法中电解液的配制方法改为按照仪器说明书的要求配制(见 4.2.6,1989 年版的 4.6)；
- 氧化微库仑法中水浴温度改为 60 ℃~70 ℃,删除了水浴装置图(见 3.3.5.1,1989 版 6.3.2)；
- 氧化微库仑法中增加了闪蒸汽化装置(见 4.3.4)。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

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/TC 63/SC 4)归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院。

本标准主要起草人:李诚炜、许竞早、张育红。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 11141—1989。

工业用轻质烯烃中微量硫的测定

1 范围

本标准规定了轻质烯烃($C_2 \sim C_4$)中的微量硫测定的紫外荧光法和氧化微库仑法。

本标准中紫外荧光法适用于硫含量在 $0.2 \text{ mg/kg} \sim 100 \text{ mg/kg}$ 的轻质烯烃的测定,氧化微库仑法适用于硫含量在 $0.5 \text{ mg/kg} \sim 100 \text{ mg/kg}$ 的轻质烯烃的测定。

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

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 3723 工业用化工产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, idt ISO 3165:1976)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 13289 工业用乙烯液态和气态采样法(GB/T 13289—2014, ISO 7382:1986, NEQ)

GB/T 13290 工业用丙烯和丁二烯液态采样法(GB/T 13290—2014, ISO 8563:1987, NEQ)

SH/T 1142 工业用裂解碳四液态采样法

3 紫外荧光法

3.1 方法原理

将气态试样或液态试样汽化后由载气带入燃烧管与氧气混合并燃烧,其中微量硫大部分转化为二氧化硫(小部分生成三氧化硫),试样燃烧生成的气体在除去水后被紫外光照射,二氧化硫吸收紫外光的能量转变为激发态的二氧化硫(SO_2^*),当激发态的二氧化硫返回到稳定态的二氧化硫时发射荧光,并由光电倍增管检测,由所得信号值计算出试样的硫含量。

警告:接触过量的紫外光有害健康,试验者必须避免直接照射的紫外光以及次级或散射的辐射对身体各部位,尤其是眼睛的危害。

3.2 试剂与材料

3.2.1 噻吩或二丁基硫醚:纯度不低于 99%(质量分数),用于配制硫标准储备溶液。

3.2.2 异辛烷或正庚烷:用于配制硫标准储备溶液的溶剂。硫含量应不高于 $0.2 \text{ ng}/\mu\text{L}$,必要时应对所用溶剂的硫含量进行空白校正。

3.2.3 载气:氩气,纯度不低于 99.99%(体积分数)。

3.2.4 反应气:氧气,纯度不低于 99.99%(体积分数)。

3.2.5 硫标准储备溶液: $1\,000 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 。称取约 0.46 g 二丁基硫醚(或 0.26 g 噻吩),精确至 $0.000\,1 \text{ g}$,放入 100 mL 容量瓶中,用异辛烷或正庚烷稀释至刻线。溶液中的硫含量按式(1)计算。

$$c_1 = \frac{m_1 \times 32.07 \times 10^6 a}{V_1 \times M_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- c_1 ——标准溶液中硫含量,单位为纳克每微升($\text{ng}/\mu\text{L}$);
- m_1 ——噻吩或二丁基硫醚的质量,单位为克(g);
- a ——噻吩或二丁基硫醚的纯度(质量分数);
- V_1 ——异辛烷或正庚烷所稀释至的体积,单位为毫升(mL);
- M_1 ——噻吩或者二丁基硫醚相对分子质量;
- 32.07——硫的相对分子质量。

3.3 仪器与设备

3.3.1 紫外荧光仪

3.3.1.1 燃烧炉

电加热,温度能达到足以使试样受热裂解,并将其中的硫氧化成二氧化硫。

3.3.1.2 燃烧管

石英制成,可使试样直接进入高温氧化区。燃烧管应有引入氧气和载气的支管,氧化区应足够大。

3.3.1.3 流量控制

仪器应配备流量控制器,以确保氧气和载气的稳定供应。

3.3.1.4 干燥管

仪器应配备有除去水蒸气的设备,以除去进入检测器前反应产物中的水蒸气。

3.3.1.5 紫外荧光(UV)检测器

定性定量检测器,能测量由紫外光源照射二氧化硫激发所发射的荧光。

3.3.2 注射器

液体进样用 100 μL 或其他适宜体积的微量注射器。

3.3.3 气体进样装置

气体进样装置需配制六通气体进样阀,定量环体积为 10 mL 或其他适宜的体积。

3.3.4 采样器

3.3.4.1 乙烯采样钢瓶应符合 GB/T 13289 规定。

3.3.4.2 丙烯采样钢瓶应符合 GB/T 13290 规定。

3.3.4.3 碳四烯烃采样钢瓶应符合 SH/T 1142 或 GB/T 13290 规定。

3.3.5 汽化装置

3.3.5.1 恒温水浴温度控制在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$,配加热盘管,规格为内径 3 mm,长度 2 m 的不锈钢管。

3.3.5.2 闪蒸汽化装置应能确保液态样品完全汽化。

注:需要时,可对 3.3.4 及 3.3.5 中所用的采样钢瓶、控制阀、汽化装置和连接管线的内表面进行钝化处理,防止硫化

物被吸附。

3.4 仪器操作条件

仪器操作条件按照仪器说明书设置。

3.5 采样

按 GB/T 3723 和 GB/T 13289、GB/T 13290 或 SH/T 1142 规定的要求采取样品。

3.6 测定步骤

3.6.1 仪器操作

3.6.1.1 将石英燃烧管装入燃烧炉内,连接载气和反应气管线。

3.6.1.2 接通电源与气源,并将炉温、气体流量等参数调节至仪器说明书推荐的条件。待基线稳定后,即可进行样品测定。

3.6.2 标准曲线的绘制

3.6.2.1 取不同量硫标准储备溶液,用所选溶剂稀释,以配制一系列校准标准溶液。针对不同浓度范围的样品采用不同的标准曲线,推荐标准曲线的浓度范围见表 1。

注:也可采用市售的有证液体硫标样。

表 1 不同标准曲线的浓度范围

进样条件	曲线 1	曲线 2
硫的浓度/(ng/ μ L)	0.2	5.0
	0.5	10.0
	1.0	15.0
	3.0	50.0
	5.0	100.0
进样量	50 μ L(或其他适宜的体积)	20 μ L(或其他适宜的体积)

3.6.2.2 在分析前,用标准溶液充分润洗注射器。如果液柱中存有气泡,要再次润洗注射器并重新抽取标准溶液。

3.6.2.3 将一定体积的标准溶液注入燃烧管,记录硫化物的响应值,每个样品应重复测定三次,三次测定结果的相对标准偏差不超过 5%。用每个校准标准溶液的硫质量(ng)值与其三次测定的平均响应值建立曲线,此曲线应是线性的。每天需用校准标准溶液检查系统性能至少一次。

3.6.3 液态样品的汽化

液态样品需经汽化后方可进行硫含量的测定。汽化方式可采用水浴汽化和闪蒸汽化。

3.6.4 样品的测定

用气体进样器将样品导入燃烧管中。进样前,先用样品气冲洗定量环,时间约为 50 s,随后关闭进样阀门,等待 10 s,待压力平衡后进样。每个样品测定两次,计算平均响应值,选择合适浓度范围的标准曲线计算样品中硫的质量。

3.7 分析结果的表述

3.7.1 计算

试样的硫含量 w_1 由式(2)进行计算,以毫克每千克计:

$$w_1 = \frac{m_2 \times (273 + t_1) \times 101\,325 \times 22\,410}{V_2 \times 273 \times p_1 \times M_2 \times 10^3} = \frac{m_2 \times (273 + t_1) \times 8\,317.6}{V_2 \times p_1 \times M_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- m_2 ——由标准曲线计算出的硫的质量,单位为纳克(ng);
- t_1 ——试样温度,单位为摄氏度(°C);
- 101 325——标准状态下气压,单位为帕斯卡(Pa);
- 22 410 ——标准状态下理想气体摩尔体积,单位为毫升每摩尔(mL/mol);
- V_2 ——注入的气体试样体积,单位为毫升(mL);
- 273 ——标准状态下温度,单位为开尔文(K);
- p_1 ——试验时的大气压值,单位为帕斯卡(Pa);
- M_2 ——试样的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 8 317.6 ——标准状态下理想气体换算系数,单位为帕斯卡毫升每摩尔开尔文[Pa·mL/(mol·K)]。

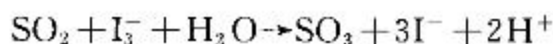
3.7.2 结果的表示

以两次重复测定结果的算术平均值报告其分析结果,按 GB/T 8170 的规定修约至 0.1 mg/kg。

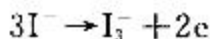
4 氧化微库仑法

4.1 方法原理

将气态试样或液态试样汽化后由载气带入燃烧管与氧气混合并燃烧,其中微量硫大部分转化为二氧化硫(小部分生成三氧化硫),燃烧产物随后进入滴定池,与电解液中碘三离子(I_3^-)发生如下反应:



由于电解液中的碘三离子(I_3^-)被消耗,指示电极对间的电位差发生变化,随即电解电极对有相应的电流通过,在阳极表面发生如下反应:



当电解产生的碘三离子(I_3^-)使电解液中碘三离子(I_3^-)恢复到测定前的浓度时,电解电极停止工作。此时所消耗的总电量是试样中硫含量的一个测定值。根据法拉第电解定律及所测得的标样回收率即可计算出试样中的硫含量。

4.2 试剂与材料

- 4.2.1 噻吩或二丁基硫醚:纯度不低于 99%(质量分数),用于配制硫标准溶液。
- 4.2.2 异辛烷或正庚烷:用于配制硫标准溶液的溶剂,硫含量应不高于 0.2 ng/ μ L,必要时应对所用溶剂的硫含量进行空白校正。
- 4.2.3 水:符合 GB/T 6682 规定的二级水。
- 4.2.4 载气:氮气,纯度不低于 99.99%(体积分数)。
- 4.2.5 反应气:氧气,纯度不低于 99.99%(体积分数)。

4.2.6 电解液:按照仪器说明书的要求配制。

4.2.7 硫标准溶液:称取一定量的噻吩或二丁基硫醚,准确至 0.000 1 g,用异辛烷或正庚烷稀释至一定体积,摇匀备用。标准溶液硫含量应与待测试样中的硫含量相近。标准溶液的硫含量按 3.2.5 中式(1)计算。

注:也可采用市售的与被测试样硫含量相近的液体硫标样。

4.3 仪器与设备

4.3.1 微库仑仪

4.3.1.1 微库仑计

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。

4.3.1.2 燃烧炉

燃烧炉由温度能调节控制的三个不同电加热区组成。预热区温度要保证试样完全汽化;燃烧区温度保证试样燃烧完全并尽可能有利于二氧化硫的生成;出口区温度保证试样燃烧生成的产物无变化地进入滴定池。

4.3.1.3 石英燃烧管

燃烧管装在燃烧炉内,试样注入口用硅橡胶垫密封,出口与滴定池进气口相连。

4.3.1.4 滴定池

由玻璃烧制而成,池中盛有电解液,并插入一对电解电极和一对指示电极。

4.3.1.5 数据处理装置

微库仑积分仪或仪器自带数据处理系统。

4.3.2 注射器

气体进样用 1 mL 或 5 mL 医用注射器,或气体进样装置。

液体进样用 10 μ L 微量注射器,注射器针头长度应能达到预热区。

4.3.3 采样器

同 3.3.4。

4.3.4 汽化装置

同 3.3.5。

4.4 仪器的操作条件

仪器操作条件按照仪器说明书设置。

4.5 采样

同 3.5。

4.6 测定步骤

4.6.1 仪器操作

4.6.1.1 将洗净、烘干的石英燃烧管装入燃烧炉内,连接载气和反应气管线。

4.6.1.2 用电解液冲洗滴定池 2 次~3 次,然后将电解液注入滴定池中,液面应高于电极 5 mm~10 mm。放入搅拌子,并将滴定池置于电磁搅拌器上,再将滴定池进口与燃烧管出口相连接。最后将指示电极对和电解电极对的引线分别接至微库仑计的相应接线端子。

4.6.1.3 接通电源与气源,并将炉温、气体流量等参数调节至仪器说明书推荐的操作条件。

4.6.1.4 开启电磁搅拌器的电源,调节搅拌速度至形成轻微旋涡。待指示电极对间电位差恒定于工作电位后,即可进行如下测定。

4.6.2 校正

每次分析试样前需用与待测试样硫含量相近的硫标准溶液进行校正,以测定硫的回收率。

先用 10 μL 微量注射器吸取约 8 μL 的硫标准溶液,擦干针头,然后将针芯慢慢拉出,直至液体与空气交界的弯月面对准在 1 μL 刻度处,记下针芯端位置的读数。进样时针头一定要插至预热区,并匀速 4 $\mu\text{L}/\text{min}$ ~5 $\mu\text{L}/\text{min}$ 进样,至针芯接近 1 μL 刻度时停止进样,拉出针芯,使液体和空气的弯月面再次对准在 1 μL 处,记下针芯端位置的读数,两个读数之差就是液体标样的体积。进样后,指示电极对间的电位差发生变化,滴定至原来的工作电位,记下库仑计读数。

硫的回收率 $F(\%)$ 按式(3)计算:

$$F = \frac{m_3}{c_1 \times V_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_3 ——微库仑计滴定出的硫的质量,单位为纳克(ng);

c_1 ——标准溶液中硫含量,单位为纳克每微升($\text{ng}/\mu\text{L}$);

V_3 ——注入标准溶液的体积,单位为微升(μL)。

每个标准溶液重复测定三次,三次测定结果的相对标准偏差不超过 5%,取其回收率的算术平均值作为校正因子。回收率应在 75%~95%之间,如果回收率超出要求,则应检查仪器系统。

4.6.3 液态样品的汽化

液态样品需经汽化后方可进行硫含量的测定。汽化方式可采用水浴汽化和闪蒸汽化。

4.6.4 试样量

根据待测试样硫含量范围,应按表 2 所示采取适量试样。

表 2 不同硫含量范围的待测试样的取样量

硫含量 mg/kg	取样量 mL
<1	5
1~10	3~5
10~100	1~3

4.6.5 样品的测定

选取 5 mL 医用注射器从样品容器中抽取气态试样。取样时,先用样品气置换 3 次~5 次后再取样,并以 2 mL/min~3 mL/min 匀速进样,每个样品测定两次,滴定并记下库仑计读数(ng)。

注:为避免对针筒的污染,对硫含量差别较大的试样或标准液,微量注射器和针筒要区别专用。

4.7 分析结果的表述

4.7.1 计算

试样的硫含量 w_2 由式(4)进行计算,以毫克每千克(mg/kg)计。

$$w_2 = \frac{m_4 \times (273 + t_2) \times 101\,325 \times 22\,410}{V_4 \times 273 \times p_2 \times M_3 \times 10^3 \times F} = \frac{m_4 \times (273 + t_2) \times 8\,317.6}{V_4 \times p_2 \times M_3 \times F} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_4 ——微库仑计显示的硫的质量,单位为纳克(ng);

t_2 ——试样温度,单位为摄氏度(°C);

101 325——标准状态下气压,单位为帕斯卡(Pa);

22 410 ——标准状态下理想气体摩尔体积,单位为毫升每摩尔(mL/mol);

V_4 ——注入的气体试样体积,单位为毫升(mL);

273 ——标准状态下温度,单位为开尔文(K);

p_2 ——试验时的大气压值,单位为帕斯卡(Pa);

M_3 ——试样的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

F ——硫的回收率(质量分数),%;

8 317.6 ——标准状态下理想气体换算系数,单位为帕斯卡毫升每摩尔开尔文[Pa·mL/(mol·K)]。

4.7.2 结果的表示

以两次重复测定结果的算术平均值报告其分析结果,按 GB/T 8170 的规定修约至 0.1 mg/kg。

5 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,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两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 中重复性限(r),以超过重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。

表 3 不同硫含量样品的重复性限(r)

硫含量 X mg/kg	重复性限(r) mg/kg	
	紫外荧光法	氧化微库仑法
$X \leq 1$	0.2	0.4
$1 < X \leq 10$	1	1
$10 < X \leq 100$	4	4

6 报告

报告应包括以下内容：

- a) 有关试样的全部资料,例如名称、批号、采样地点、采样时间等；
 - b) 本标准代号；
 - c) 测定结果；
 - d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明；
 - e) 分析人员的姓名及分析日期等；
 - f) 未包括在本标准中的任何操作及自由选择的操作条件的说明。
-



GB/T 11141—2014

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-50253

定价: 16.00 元

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
工业用轻质烯烃中微量硫的测定
GB/T 11141- 2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2014年10月第一版 2014年10月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50253 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107