

中华人民共和国国家标准

GB/T 6324.4—2008
代替 GB/T 6324.4—1986

有机化工产品试验方法 第4部分：有机液体化工产品微量硫的 测定 微库仑法

Test method of organic chemical products—Part 4:
Determination of trace sulfur in organic liquid products—
Microcoulometric method



080924000206

2008-05-14 发布

2008-10-01 实施

2008年10月22日上午



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 6324 分为 6 个部分：

- 第 1 部分：液体有机化工产品水混溶性试验；
- 第 2 部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定；
- 第 3 部分：有机化工产品还原高锰酸钾物质的测定方法；
- 第 4 部分：有机液体产品微量硫的测定 微库仑法；
- 第 5 部分：有机化工产品中羰基化合物含量的测定 容量法；
- 第 6 部分：有机化工产品中微量羰基化合物含量的测定 光度法。

本部分为 GB/T 6324 的第 4 部分。

本部分代替 GB/T 6324.4—1986《有机液体产品微量硫的测定 微库仑法》。

本部分与 GB/T 6324.4—1986 相比主要变化如下：

- 扩大了标准的适用范围(见第 1 章)；
- 取消了仪器的示意图(1986 年版的 3.1, 本版的第 5 章)；
- 增加了二苯并噻吩和二丁基二硫醚两种标准物质及异辛烷和十六烷两种溶剂(见 4.5 和 4.6)；
- 增加了电解液的种类(见 4.4)；
- 重新确定了反应条件范围(1986 年版的 5.1.4, 本版的 6.2)；
- 重新确定了样品的重复性, 增加了再现性(1986 年版的第 6 章, 本版的第 8 章)。

本部分由中国石油和化学工业协会提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会有机分会(SAC/TC 63/SC 2)归口。

本部分起草单位：中国石油辽阳石化分公司。

本部分主要起草人：刘殿丽、杨丹、李菊、洪丽静、李长军。

本部分于 1986 年首次发布。

有机化工产品试验方法

第4部分：有机液体化工产品微量硫的测定 微库仑法

1 范围

GB/T 6324 的本部分规定了用微库仑法测定有机液体产品中微量硫的试验方法。

GB/T 6324 的本部分适用于有机液体产品中硫含量在 0.5 mg/kg~1 000 mg/kg 范围内的样品。

2 规范性引用文件

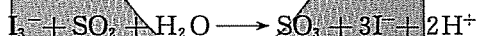
下列文件中的条款通过 GB/T 6324 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法 (neq ISO 3696:1987)

GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 方法原理

样品在裂解管气化段气化并与载气混合进入燃烧段与氧气混合并燃烧，硫转化成二氧化硫，随载气一起进入滴定池，与电解液中的碘三离子(I_3^-)发生如下反应：



滴定池中碘三离子(I_3^-)浓度降低，指示-参比电极对指示出这一变化并和给定的偏压相比较，将此信号输入到微库仑放大器，经放大后输出电压加到电解电极，电解阳极处发生如下反应：



被消耗的碘三离子(I_3^-)得到补充，消耗的电量就是电解电流对时间的积分，根据法拉第电解定律计算试样中的硫含量。

4 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—1992 规定的二级水。

4.1 载气：氮气、氩气或氦气，体积分数不低于 99.5%。

4.2 氧气：体积分数不低于 99.5%。

4.3 电解液 1：取 0.5 g 碘化钾，加入少许水溶解，加入 4 mL 乙酸溶液(1+9)，用水稀释到 1 000 mL，装入棕色瓶中，贮于阴暗凉爽处，使用期不得超过一个月。适用于卤素含量小于 60 $\mu\text{g/mL}$ 、总氮含量小于 100 $\mu\text{g/mL}$ ，重金属(镍、钒、铅等)含量小于 500 mg/kg 的样品。

4.4 电解液 2：取 0.5 g 碘化钾，0.6 g 叠氮化钠，溶于 500 mL 水中，加 5 mL 冰乙酸，用水稀释到 1 000 mL，装入棕色瓶中，贮于阴暗凉爽处，使用期不得超过一个月。适用于卤素含量小于硫含量的 10 倍，总氮含量小于硫含量的 1 000 倍，重金属(镍、钒、铅等)含量小于 500 mg/kg 的样品。

4.5 标准物质：二苯并噻吩($C_6H_4C_6H_4S$)、噻吩(C_4H_4S)或二丁基二硫醚($C_4H_9C_4H_9S_2$)等，质量分数不小于 98%。

4.6 溶剂：异辛烷、正庚烷或十六烷等。溶剂在检测条件下无硫的积分值显示。

4.7 标准储备液(硫含量约 1 000 ng/ μ L):在 100 mL 容量瓶中加入少量溶剂,称取标准物质二苯并噻吩约 0.58 g(或噻吩约 0.26 g、二丁基二硫醚约 0.28 g),精确至 0.1 mg,定量转移至容量瓶中,用溶剂稀释至刻度。标准储备液的硫含量 C ,数值以 ng/ μ L 表示,按式(1)计算:

$$C = \frac{m \times n \times 10^6}{V_1} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m ——标准物质的质量的数值,单位为克(g);

n ——标准物质中硫的质量分数;

V_1 ——溶剂的体积的数值,单位为毫升(mL)($V_1=100$)。

4.8 标准溶液:用溶剂将标准储备液稀释为一系列浓度的硫标准溶液,其浓度用 C_1 表示,单位为 ng/ μ L,也可外购符合要求的标准溶液。

5 仪器

5.1 微库仑仪:能满足最小检测硫含量不大于 0.5 mg/kg 的微库仑仪均可使用。

5.2 微量注射器:1 μ L、5 μ L 或 10 μ L。

6 分析步骤

6.1 按照仪器说明书,将仪器调整至工作状态。

6.2 推荐的典型操作条件见表 1。

表 1 推荐的典型操作条件

气体流量/(mL/min)	载气 N ₂ 60~240
	反应气 O ₂ 40~200
裂解炉温度/℃	气化段 600~800
	燃烧段 730~1 000
	稳定段 630~900
进样速度/(μ L/s)	0.2~0.6
偏压/mV	135~160

6.3 校正

每次分析需用与待测试样硫含量相近的硫标准溶液进行校正。

用微量注射器,抽取一定体积的标准溶液,消除气泡,擦干针头,将针芯慢慢拉出一定体积,读取针管内标准溶液体积数,匀速进样。完毕后,将针芯慢慢拉出一定体积,读取标准溶液残留体积数。两者差值即为进样体积。

硫的转化系数 F ,按式(2)计算:

$$F = \frac{M \times Q \times Q_1}{V_2 \times R \times C_1} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

M ——硫的电化当量,单位为毫克每库仑(mg/C)($M=0.166$);

Q ——积分仪的积分值;

Q_1 ——积分仪单位积分值相当的电量,单位为微库仑(μ C)($Q_1=100$);

V_2 ——加入标准溶液的体积的数值,单位为微升(μ L);

R ——积分仪衰减电阻值;

C_1 ——标准溶液中硫的质量浓度的数值,单位为纳克每微升(ng/ μ L)。

每个标准溶液至少重复测定三次,取其算术平均值作为转化系数的测定结果。转化系数应在 0.8~1.2 之间。如果转化系数不在规定范围内,应按照仪器说明书检查仪器系统,必要时可重新制备电解液、电极溶液,或配制标准溶液。

6.4 测定

用待测试样清洗注射器 3~5 次,按 6.3 的操作步骤注入适量试样,记录微库仑仪读数。

7 结果计算

硫的质量分数 w , 数值以 mg/kg 表示,按式(3)计算:

$$w = \frac{M \times Q \times Q_1}{V \times \rho \times F \times R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V ——试样的体积的数值,单位为微升(μL);

ρ ——试样在试验温度下密度的数值,单位为克每毫升(g/mL);

M 、 Q 、 Q_1 、 F 、 R 含义同式(2)。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,按 GB/T 8170 规定进行数值修约。

8 精密度

8.1 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。

当硫的质量分数为 0.5 mg/kg~5 mg/kg 时, r 为这两个测定值的算术平均值的 10%;当硫的质量分数为大于 5 mg/kg 时, r 为这两个测定值的算术平均值的 8%。

8.2 再现性

在不同的实验室,由不同的操作员使用不同设备,按相同的测试方法,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,不超过再现性限 R ,超过再现性限 R 的情况不超过 5%。

当硫的质量分数为 0.5 mg/kg~5 mg/kg 时, R 为这两个测定值的算术平均值的 15%;当硫的质量分数为大于 5 mg/kg 时, R 为这两个测定值的算术平均值的 10%。

9 报告

报告应包括下列内容:

- a) 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;
- b) GB/T 6324 的本部分代号;
- c) 分析结果和表示方法;
- 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) 任何不包括在 GB/T 6324 的本部分中的操作或是试验条件的说明。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
有机化工产品试验方法
第 4 部分:有机液体化工产品微量硫的
测定 微库仑法
GB/T 6324.4—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

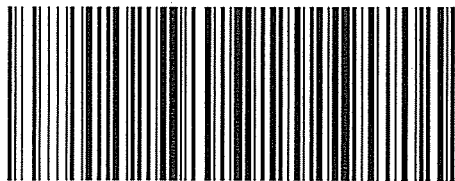
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 8 千字
2008 年 8 月第一版 2008 年 8 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-32515 定价 10.00 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)68533533



GB/T 6324.4—2008