

聚氯乙烯生产工业分析

天津化工厂编



燃料化学工业出版社

毛 主 席 语 录

“世上无难事，只怕有心人。”入門
既不难，深造也是办得到的，只要有心，
只要善于学习罢了。

鼓足干劲，力爭上游，多快好省地
建設社会主义。

编 者 的 话

在毛主席无产阶级革命路线的指引下，工农业生产呈现一派“抓革命，促生产”的新高潮。为了满足迅猛发展的聚氯乙烯生产的需要，特编写了“聚氯乙烯生产工业分析”一书。

工业分析比作生产的“眼睛”，熟悉和掌握各种分析方法，准确的作好分析工作，可以及时地为生产操作提供可靠的生产数据，了解设备运转状态及确保安全生产。因此，每个分析工作人员要培养快、准、稳的工作作风和实事求是的科学态度。

聚氯乙烯生产工段间分析项目重叠较多，本书综合地选择了既有一定准确性，又可快速指导生产的分析方法，也编写了有关分析的基础知识和带有方向性的分析方法，以满足广大读者的需要。尽管如此，由于我们水平所限和经验不足，难免有漏误之处，欢迎读者批评指正。

此书编于“聚氯乙烯生产与操作”一书之后，所涉及工艺及物质参数，可参考上书。

本书还请北京化工二厂工人同志进行了审阅，提出了不少宝贵意见，特此致谢。

目 录

第一章 基础知识	1
一、分析前的准备工作和注意事 项	1
二、定量分析方法及其实 践 意 义	3
(一) 指示剂	3
(二) 常用容量分析方法介绍	4
(三) 容量分析计算	8
三、气体分析知识	11
(一) 气体定律及有关计算	11
(二) 气体分析仪器介绍	15
(三) 气相色谱分析法	17
四、聚氯乙烯生产工业仪器分析展望	34
第二章 原材料的分析	36
第一节 电石质量的分析	37
一、电石发气量的测定	37
二、乙炔气中硫化氢含量的测定	40
三、乙炔气中磷化氢含量的测定	43
第二节 合成触媒用料的分析	45
一、活性炭的全分析	45
(一) 水分的测定	45
(二) 含碳量的测定	45
(三) 强度的测定	46
(四) 假比重的测定	47
(五) 吸苯率的测定	48
二、氯化汞纯度的分析	49
第三节 聚合分散剂材料的分析	51

一、聚氯乙烯用白明胶的分析	51
(一) 水分的测定	51
(二) 灰分的测定	51
(三) 黑点的测定	52
(四) 粘度值的测定	52
二、聚乙烯醇的分析	54
(一) 挥发物的测定	54
(二) 醇解度的测定	54
(三) 平均聚合度的测定	55
第四节 聚合用引发剂的分析	57
一、偶氮二异丁腈的分析	57
(一) 熔点的测定	57
(二) 挥发物的测定	59
(三) 甲醇不溶物的测定	59
(四) 色点的测定	60
二、高效引发剂的分析介绍	60
(一) 过氧化二碳酸二异丙酯的分析	61
(二) 过氧化乙酰基环己烷磺酰的分析	64
(三) 偶氮二异庚腈的分析	65
第五节 水质的分析	65
一、快速检测	66
(一) pH值的测定	66
(二) 阳离子的测定	66
二、电导率的测定	66
三、水的总硬度 (CaCO_3) 的测定	68
第三章 中间控制分析	69
第一节 常控项目	71
一、乙炔气的分析	71
(一) 纯度及含氧量的测定	71
(二) 硫化氢和磷化氢的定性检测	73
二、氮气纯度的分析	73

三、氢气纯度的分析	74
四、氯气的分析	76
(一) 纯度的测定	76
(二) 氯气中含氢量的测定	76
五、氯化氢纯度和游离氯的分析	80
六、水洗液含(HCl)的分析	82
七、碱液的分析	83
(一) 纯碱液氢氧化钠含量比重法测定	83
(二) 中和塔氢氧化钠和碳酸钠含量的测定	85
(三) 配制次氯酸钠碱液浓度的测定	88
八、次氯酸钠溶液的分析	89
(一) pH值和有效氯的测定	89
(二) 废次氯酸钠溶液的测定	91
九、触媒配制液氯化汞含量的分析	91
十、混合气分子比的分析	93
十一、反应后合成气的化学分析	95
十二、干燥后氯乙烯纯度的分析	97
十三、尾气的分析	98
十四、合成气、尾气、干燥后及单体质量的色谱分析	102
十五、氯乙烯单体全分析	118
(一) 沸点的测定	118
(二) 微量乙炔含量的比色法测定	118
(三) 单体中含氯化氢的测定	121
(四) 室温蒸出量和含铁的测定	123
(五) 单体中有机杂质的色谱分析	125
第二节 其它分析项目介绍	130
一、粗乙炔及其杂质气的分析	130
(一) 粗乙炔纯度的测定	131
(二) 微量硫化氢、磷化氢含量的测定	132
二、氯化氢干燥用硫酸的分析	134

三、聚合母液含碱量的分析	135
四、有关水分的分析	135
(一) 重量法	136
(二) 色谱法	137
(三) 卡尔·弗休法	138
五、安全及工业卫生分析	141
(一) 微量乙炔的测定	141
(二) 微量氯乙烯的测定和动火检测	141
(三) 其它	143
第四章 成品分析	147
第一节 聚氯乙烯树脂验收标准和试验方法	147
一、技术条件	147
二、检验规则	147
三、检验方法	149
四、包装、标志、运输、贮存	153
第二节 聚氯乙烯性能的鉴定	154
一、物理及化学性能的检测	154
(一) 灰分含量的测定	154
(二) 含铁量的测定	154
(三) 含氯量的测定	155
(四) 假比重的测定	157
(五) 颗粒分布和状态的测定	157
(六) 分子量分布的测定	158
二、塑化性能的检测	162
(一) 增塑剂吸收量的测定	162
(二) 鱼眼的测定	162
三、热性能的检测	163
四、其它	166
第五章 溶液的配制和标定	167
第一节 概述	167

第二节 一般试剂的配制	168
一、常用试纸的配制	168
二、常用指示剂的特性	170
三、气体吸收剂	170
第三节 基准溶液和标准溶液的配制和标定	172
第四节 常用仪器的校正	183
第五节 废液的处理和回收	186
附表	188
一、电石发气量温度、压力校正值 (K'')	188
二、大气压(毫米汞柱)和毫巴单位对照值	192
三、二氯乙烷饱和蒸气压 P_1 和 X 值	193
四、乙炔吸收温度校正值 (结果)	194
五、氢气筒数表	196
六、合成气分析计算筒数表 (S 值)	198
七、尾气计算筒表	202
八、聚氯乙烯分子量指标算图	204
九、常用物质性质表	205
(一) 重要元素的名称、符号和原子量表	205
(二) 几种金属材料电学性质	206
(三) 常用气体主要物理常数	206

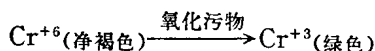
第一章 基础知识

一、分析前的准备工作和注意事项

(一) 分析前的准备工作

1. 玻璃仪器使用前应完全刷洗干净，器壁应无油迹和水珠。用脏后用刷子沾肥皂液或去污粉（常用电解厂盐泥代替）刷洗，难洗物可用浓盐酸或碱性高锰酸钾、铬酸洗液等清洗。

铬酸洗液的配制：取 50 克粗重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 溶于 100 毫升沸水中，冷却后用浓硫酸稀至一升。使用时进行如下反应：



用过的洗液必须倒回原瓶，如发现变成绿色，可加少量高锰酸钾 ($KMnO_4$) 加热氧化后回收再用。

对于装用有机溶剂的仪器（如粘度计等）用完后，弃去试液，换以新鲜溶剂浸泡，备用。

2. 玻璃仪器的干燥：

需要使用干燥的器皿如注射器、集气瓶等。常采用以下两种干燥方法：

(1) 洗净后放于 $110^\circ C$ 烘箱中驱走水分。

(2) 事先以水洗净，再用丙酮或酒精洗涤，然后通入干燥氮气吹干。合成气分析中的集气瓶就是用此种方法干燥的，所用氮气应加缓冲和过滤装置，以除掉油雾。

3. 气体样品的分取:

在生产气体管道上方焊一戴截门的取样嘴,用内径4~6毫米的红胶管引至分析仪器旁。分析时要排气后再取样,以保证结果的准确。

对于腐蚀性气体,可用取样分析器直接在取样口取样,并要排空约半分钟。

4. 分析用气的来源:

氮气和氢气可直接取生产用气;空气用小型压缩机或真空泵供给。一般分析用气要经过缓冲和由棉花、活性炭、硅胶(或分子筛)组成的过滤装置。

(二) 分析操作注意事项

1. 分析前,要穿好工作服。高温或腐蚀性样品的取样还应戴好眼镜和胶皮手套。

2. 酸碱或易挥发样品的取用,要用吸液球或水抽器,严禁用嘴直接吸取。

3. 稀释浓硫酸时,只允许在搅拌下将酸徐徐倒入水中,切不可将水倒入酸内,以防酸液飞溅和爆炸。

4. 玻璃管与胶管的联接必须口径吻合。玻璃管口要烘熔,以防割手。为了便于联接,联接前可将玻璃管口润湿。

5. 室内一切电气设备要接有良好的地线,严禁乱动或湿手开闭电源。

6. 有毒或易挥发性药品应集中存放,分析中的废液(银、汞、有机溶剂等)倒在特备的玻璃缸内,便于回收和处理。

7. 蒸馏操作时,应先开冷却水后开热源,被蒸物如系易燃易爆或腐蚀性物质,应戴好面罩和准备灭火器材。离开现场,及时关闭热源。

8. 配制无 CO_2 水时,煮沸后先以少量倒入瓶中,防止

骤热将瓶炸裂；放满后勿使瓶盖盖紧，可用小纸片隔开，这样可不使瓶内因温度下降而呈真空状态不易打开。

9. 取样前必须了解取样点的安全规程。如不慎皮肤上沾有酸碱等腐蚀性物质，立即用大量清水冲洗，严重者请医生医治。

二、定量分析方法及其实践意义

重量和容量是定量分析中的两部分。因容量分析较重量分析速度快、简便和易于掌握，所以在聚氯乙烯生产工业分析中常被采用。容量分析法的实质是按照化学反应，将已知浓度的溶液（标准溶液）滴到被测溶液中，借助指示剂的颜色变化确定反应终点。根据标准溶液的消耗量，算出欲测成分的含量。

（一）指示剂

容量分析方法的准确性，取决于反应终点的精确确定，指示剂就是最常用的终点指示物质。反应时，指示剂遇到特定物质后，立即产生明显颜色变化。例如，碘遇淀粉溶液后，产生极明显的蓝色。那么，在碘滴定法中，虽然可以滴到出现本身颜色（黄色）来证明反应完成，但此时碘已过量许多了，误差太大。如滴定中加些淀粉溶液就有明显的蓝色变化，可指示出微量碘的过量，结果即准确又直观。这样淀粉就成了碘的指示剂。

酸碱中和的反应过程更是如此，由溶液外表看并无任何变化，加些指示剂就清楚了。例如酚酞，在酸性和中性时无色，遇碱则显紫红，所以当溶液由无色滴到淡红色，反应就完成了。

反应某种溶液的酸碱度常用滴定指数即终点时溶液的

pH 值表示。所谓pH值，就是溶液中氢离子浓度的负对数。共分14个等级：7 是中性；小于7 是酸性，数字愈小，酸性愈强；大于7 是碱性，数字愈大，碱性愈强。这里 pH 值每变化一个单位，相当溶液中氢离子浓度变化十倍。表 1 看出 NaOH和HCl水溶液的pH值和相应的浓度。

表 1 NaOH 和 HCl 水溶液 pH 值和浓度关系

pH	HCl 水 溶 液		pH	NaOH 水 溶 液	
	规定度(N)	相当HCl克/ 100毫升		规定度(N)	相当NaOH克/ 100毫升
0.1	1.0	3.65	7	蒸馏水	0
1.1	0.1	0.365	8	0.000001	0.000004
2	0.01	0.0365	9	0.00001	0.00004
3	0.001	0.00365	10	0.0001	0.0004
4	0.0001	0.000365	11	0.001	0.004
5	0.00001	0.0000365	12	0.01	0.04
6	0.000001	0.00000365	13	0.10	0.40
7	蒸馏水	0	14	1.0	4.0

这样，生产上对于某些稀溶液只要测定一下 pH 值，按上表就可近似地知道酸碱度了。

溶液的 pH 值可用酸度计、广范围试纸、通用指示剂等测量。

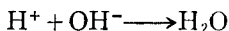
通用指示剂配方：称取0.32克溴麝香草酚蓝、0.02克麝香草酚蓝、0.1克甲基红、0.6克酚酞溶于 500 毫升乙醇中，以 1 NNaOH 滴成墨绿色，放于棕色瓶中。颜色变化如下：

颜色	红	橙	黄	绿	青	蓝	紫
pH	4	5	6	7	8	9	10

(二) 常用容量分析方法介绍

1. 中和法：

利用氢离子和氢氧离子结合生成水的反应。



中和法可以测定酸碱或能同酸碱反应的盐类。例如，合成氯乙烯中氯化氢含量的测定，取一定量样品后，加几滴指示剂，用标准碱液滴到终点就知道氯化氢含量了。至于应用哪种指示剂合理，要看反应物的性质。

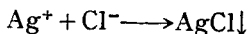
上例是用NaOH滴定HCl，生成(NaCl)几乎不水解，可以用pH值等于7的指示剂，又因此两种反应物酸、碱性都很强，微量的过量就可使溶液pH值显著变化(见表1)，所以也可用pH4~10的指示剂，如甲基橙、酚酞等等，误差不超过0.25%即可。

强酸滴定弱碱时则不然。比如盐酸滴定氨水，生成(NH₄Cl)，NH₄Cl易水解，使溶液带酸性。此情况只能采用pH值小于7的甲基橙之类的指示剂；反之强碱滴定弱酸就要采用pH值大于7的酚酞之类的指示剂，这些就是中和法指示剂选用的规则。

2. 沉淀及络合物形成法：

基于欲测组分同标准试剂定量的形成沉淀或络合物的反应。沉淀法中常用“银量法”；络合物法以“E.D.T.A.法”应用较普遍。

“银量法”按下式反应：



这里终点是用曙红、铬酸钾之类的指示剂。在酸性溶液里，加入过量的硝酸银溶液，在高铁指示剂存在下，用硫氰酸盐回滴法，称作“佛尔哈德法”。

反应时： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}\downarrow$ ，



指示时: $3\text{CNS}^- + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3$ (血红色)

按反应前后硝酸银实际消耗量计算被测物含量。滴定操作在白衬底板上进行, 终点易于观察。

E.D.T.A. 法是利用 E.D.T.A. (乙二胺四乙酸二钠) 能与多种金属离子强烈结合的性质。在一定 pH 时, 它可夺出已同指示剂 (如铬黑 T) 结合成酒红色络合物中的金属离子, 当溶液显出指示剂本身颜色 (蓝色) 后, 证明反应完成, 由 E.D.T.A. 消耗量计算金属离子浓度。水的硬度就是这样测定的。

3. 氧化还原法:

此法是以反应物原子或离子发生电子转移的变化, 用氧化剂或还原剂测定物质含量的一种方法。它可以测定氧化剂、还原剂和能同氧化还原剂反应的物质。依使用的标准溶液不同, 可分成碘量法、高锰酸盐法和重铬酸盐法等几种。在聚氯乙烯生产分析中常用碘量法。

碘量法中, 游离碘有两种反应:

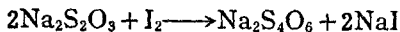
氧化反应: $2\text{I}^- - 2\text{e} \longrightarrow \text{I}_2$

还原反应 $\text{I}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$

这里氧化剂可使碘化氢析出游离碘。碘化氢则由下列反应取得:



所以在酸性溶液中, 用氧化剂同碘化钾作用, 进行氧化剂含量的测定, 再将析出或残余的碘用硫代硫酸钠滴定:



终点用淀粉指示剂。在有微量过量碘时, 即产生明显蓝色。此反应灵敏度较高, 故碘量法是一种较准确的方法。其它的氧化还原法, 如高锰酸盐法则可利用本身颜色作指示。

淀粉指示剂是有机物，易被细菌等分解失效。如发现同碘不显蓝色而呈红色，则应重新配制。

4. 比色及其它：微量杂质的测定，通常使用的重量和容量分析法已难达到所要求的精度，一般要用灵敏的比色、比浊等方法代替。比色法即在分析试液中加入显色剂，再同标准颜色比较。如果比色时液层厚度相同，深度一致，溶液浓度也就相同。用目视法或光电比色法看出结果。在聚氯乙烯生产上，比色法测定项目较少，以目视法中的色阶法和比色滴定法即可满足一般定量要求。

标准系列法（通称色阶法）样品显色后，同由不同含量物质配成的标准色阶比较，求出组分含量。例如单体含微量乙炔的测定就是应用此法。分析前先作色阶：即取一套纳氏比色管，放于比色架上，按照测定手续加入试剂和不同乙炔含量的乙炔饱和水（参见表2）稀至一定体积，即得乙炔标准色阶。

表 2 不同温度下乙炔在水中溶解度

温 度 (°C)	10	12	14	16	18	20	22	24
1 毫升水中溶解 C ₂ H ₂ (毫升)	1.31	1.24	1.18	1.13	1.08	1.03	0.99	0.95

用法使用乙炔配制的色阶稳定性差。只能分析时配制。为了便于操作，可用颜色相似且稳定的有色溶液配成“人工标准色阶”，以节省试剂和配制时间，如使用硝酸钴、硝酸铜之类的药品。

比色滴定法比较简单，样品显色后，在空白试管中滴入标准溶液至颜色相同即可。单体中含铁的测定就应用此法。

(三) 容量分析计算

生产上，分析的目地在于知道被测物“量”的关系，而容量法中被测物“量”是由滴定用标准溶液的体积和浓度计算而得。

以合成氯乙烯中含氯化氢量的测定为例，根据反应：



(40) (36.46) (59.47) (18)

由上看出，40分氢氧化钠可同 36.46 分的氯化氢完全化合。假如有10公斤稀酸，加进40克氢氧化钠后显中性，就可以说，稀酸中有 36.46 克氯化氢，酸浓度为0.36%。当然这样作既不方便又浪费。所以工业分析中是以标准溶液即当量溶液（规定度）进行测定的。

普通化学上载明：当量是反应中依照等量关系，反应物的数量。容量分析中的当量是什么呢？就是在一定的反应中，同一分重量氢或八分重量氧或任何一当量物质完全反应时所需重量。对于中和法确切地说，当量是分子量被分子中起反应的 H^+ 或 OH^- 离子数（当量数）除。这样就不难得出各种酸、碱、盐的当量数和当量值了。上题中 NaOH 和 HCl 以 1:1 反应，且分别有 OH^- 或 H^+ ，所以它们当量数是 1，当量值分别是 40 和 36.46。氢氧化钠同硫酸反应则不然：



由硫酸有二个起反应的 H^+ 或能同二个一当量物质 (NaOH) 反应，都可看出：硫酸的当量数是 2，而当量值是

$\frac{\text{分子量}}{2}$ ，即 49.0。

沉淀法的当量等于分子量被该分子中阳离子(或阴离子)总原子价数除；氧化还原法当量则等于分子量被一个分子所

供给（或获得）的电子数除。本书中一些常测物质的当量值见表3。

表3 常用物质的当量值

物 质	分 子 量	测 定 方 法	指 示 剂	当量数	当 量 值
氢氧化钠	40.01	中和法	酚酞、甲基橙	1	40.01
氯化氢	36.47	中和法、银量法	同上或高铁	1	36.46
碳酸钠	106.00	中和法	酚酞	1	106.00
			甲基橙	2	53.00
硝酸银	169.89	银量法	高铁	1	169.89
硫氰酸铵	76.12	银量法	高铁	1	76.12
乙 炔	26.00	银量法	高铁	2	13.00
氯化汞	271.5	沉淀法	淀粉	2	135.75
碘	253.83	沉淀及碘量法	淀粉	2	126.90
氯	70.91	碘量法	淀粉	2	35.46
硫化氢	34.08	碘量法	淀粉	2	17.04
磷化氢	34.00	(氧化后)碘量法	淀粉	8	4.25

当量以克表示叫克当量，以毫克表示叫毫克当量。当量浓度也叫规定度，即一升水中含溶质的克当量数或一毫升水中含溶质毫克当量数，计用 N 表示(规定度)。一升水中含一克当量物质的溶液叫1当量溶液或1规定度，记作 $1N$ 。十分之一规定度溶液含0.1克当量，计作 $0.1N$ ；余此类推。

$1N$ 氢氧化钠溶液除表示40克 NaOH /升，也相当36.46克 HCl /升；49克 H_2SO_4 /升。同理，1毫升 $1N\text{NaOH}$ 除代表一毫克当量(0.04克 NaOH /毫升)也可与0.03647克