



中华人民共和国国家标准

GB/T 17828—1999

工业用丁二烯中过氧化物 含量的测定 滴定法

Butadiene for industrial use—
Determination of peroxides—
Titrimetric method



C200104704

1999-08-10 发布

2000-06-01 实施

国家质量技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
工业用丁二烯中过氧化物
含量的测定 滴定法

GB/T 17828—1999

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 9 千字

2000年6月第一版 2000年6月第一次印刷

印数 1—1 500

*

书号: 155066·1-16730 定价 6.00 元

*

标 目 411—20



前 言

本标准等同采用 ASTM D5799:1995《丁二烯中过氧化物测定的标准试验方法》。

本标准与 ASTM D5799 主要差异在于编辑形式上的修改,以及结合国情补充了附录 A《冷冻取样法》。

本标准的附录 A 为标准的附录。

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归口。

本标准由上海石油化工研究院负责起草。

本标准主要起草人:高 琼、冯钰安。

本标准于 1999 年 8 月 10 日首次发布。

中华人民共和国国家标准

工业用丁二烯中过氧化物 含量的测定 滴定法

GB/T 17828—1999

Butadiene for industrial use—
Determination of peroxides—
Titrimetric method

1 范围

本标准规定了工业用丁二烯中过氧化物含量测定的方法。

本标准适用于工业用丁二烯中以有效氧质量($1/2O_2$)计的过氧化物含量的测定,其测定范围为 1~10 mg/kg。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—1987 数值修约规则

GB/T 13290—1991 工业用丙烯和丁二烯液态采样法

3 方法提要

取适量丁二烯试样,置于锥形瓶中,在 60℃ 水浴上蒸发,然后,将此残渣与醋酸和碘化钠试剂一起回流,用标准硫代硫酸钠溶液滴定反应释放出的碘,以目视法确定滴定终点。用氟化钠络合掩蔽痕量铁的干扰。

4 试剂和溶液

除非另有说明,本标准所使用的试剂均为分析纯试剂,所用的水均符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

4.1 干冰。

注意:操作时应戴手套以免冻伤。

4.2 氟化钠。

4.3 碘化钠。

4.4 醋酸(94%,V/V):取 60 mL 的水与 940 mL 冰醋酸(CH_3COOH)混合。

注意:有毒和有腐蚀性,易燃。吸入有害,误食会致命。与皮肤接触,可引起严重灼伤。

4.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1\text{ mol/L}$]:按 GB/T 601 中 4.6 条规定进行配制和标

定¹⁾。

5 仪器和设备

- 5.1 锥形瓶:容量 250 mL,具有标准磨砂口,并在 100 mL 处作一记号;
- 5.2 冷凝管:长 300 mm 的直形冷凝管,具有标准磨砂口;
- 5.3 刻度量筒:容量 100 mL 和 50 mL;
- 5.4 微量滴定管:容量 5 mL,分刻度为 0.02 mL;
- 5.5 电加热板:加热功率可调;
- 5.6 水浴:能恒温控制水浴温度并维持在 $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$;
- 5.7 天平:适合丁二烯取样钢瓶的称量,感量 0.1 g。

6 采样

按 GB/T 13290 的规定采取样品。

7 测定步骤

- 7.1 在 250 mL 锥形瓶中投入几粒约 1 cm 大小的干冰,使瓶内空气完全被二氧化碳置换,此过程约需 5 min。
- 7.2 首先在天平(5.7)上称取试样钢瓶的质量(m_1),精确至 0.1 g。然后从钢瓶中放出约 100 mL 丁二烯试样于上述锥形瓶中,再次称取试样钢瓶的质量(m_2)。所取试样的质量为两次质量之差($m = m_1 - m_2$)。

注意:丁二烯是易燃气体。

- 7.3 在通风橱中,将锥形瓶置于 60°C 的水浴中,使丁二烯蒸发,与此同时不时地加入几粒干冰,以使液态丁二烯上方保持惰性气氛,直至丁二烯试样蒸发完毕。

注意:过氧化物不稳定,当它接近干涸时会发生剧烈反应。本方法试验期间,在所试验的过氧化物水平条件下尚未引起过问题,但是应注意:操作中使用个人防护设备。

- 7.4 将锥形瓶从水浴上取下,冷却至室温,加入 50 mL 醋酸(4.4)和 $0.20 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ 氟化钠(4.2)。再多加几粒干冰于锥形瓶中,并放置 5 min。
- 7.5 加入 $6.0 \text{ g} \pm 0.2 \text{ g}$ 碘化钠(4.3)于锥形瓶中,立即接上冷凝管,并将其置于电加热板上,加热、回流 $25 \text{ min} \pm 5 \text{ min}$ 。在回流期间,装置需避免强光照射。
- 7.6 在反应结束时,关闭电加热板,将带着冷凝管的锥形瓶从电加热板上移开,并立即从冷凝管顶端加入 100 mL 水,接着再加入几粒干冰。
- 7.7 将锥形瓶取下,用流水冷却至室温,同时继续用干冰保持惰性气氛。用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.5)滴定至淡黄色,继续慢慢滴定至淡黄色刚好褪去为终点。
- 7.8 同时按 7.1、7.4~7.7 步骤,做试剂空白。

8 计算

- 8.1 丁二烯中过氧化物(以 $1/2\text{O}_2$ 计)的含量 $x(\text{mg/kg})$ 按式(1)计算:

$$x = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.0160}{m} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

采用说明:

1) ASTM D5799 另加 $0.2 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 。

V_1 ——滴定样品所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定试剂空白所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

m ——丁二烯样品的质量, g;

0.016 0——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氧的质量。

8.2 分析结果的表述

丁二烯中过氧化物(以 $1/2\text{O}_2$ 计)的含量以 mg/kg 表示,按 GB/T 8170 的规定进行修约,精确至 0.1 mg/kg 。取两次重复测定结果的算术平均值作为分析结果。

9 精密度

9.1 重复性

在同一实验室由同一操作人员,使用同一仪器,对同一试样相继做两次重复测定,所得结果之差应不大于 1.4 mg/kg 。

9.2 再现性

在任意两个不同的实验室,由不同操作员,使用不同仪器和设备,在不同或相同时间内,对同一试样所测得的两个独立测定结果,其差值应不大于 3.4 mg/kg 。

10 报告

试验报告应包含以下内容:

- 有关样品的全部资料(名称、批号、日期、采样地点等);
- 本标准代号;
- 分析结果;
- 测定过程中观察到的任何异常现象的说明;
- 分析人员姓名和分析日期等。

附录 A
(标准的附录)

冷冻取样法

由于称量天平技术参数的限制,无法采用称量法取样时,可采用本方法取样。

A1 仪器和设备

A1.1 异颈量筒:容量 100 mL,细颈分度值 0.1 mL。

A1.2 水银温度计:—30~20℃,分度值 1.0℃。

A2 操作步骤

A2.1 将装有丁二烯试样的取样钢瓶与异颈量筒冷却至—10~-20℃,用异颈量筒从钢瓶中量取液态丁二烯 100 mL,并迅速测量其温度。

A2.2 将液态丁二烯迅速倒入按 7.1 准备的锥形瓶中,以后按规定的步骤进行。

A3 计算

丁二烯中过氧化物(以 1/2O₂ 计)的含量 x (mg/kg)按式(A1)计算:

$$x = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.016\ 0}{V \cdot \rho} \times 10^6 \dots\dots\dots (A1)$$

式中: V_1 ——滴定样品所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积,mL;
 V_2 ——滴定试剂空白所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积,mL;
 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;
 V ——丁二烯试样的体积,mL;
 ρ ——丁二烯试样在某温度下的密度值(见表 A1);
0.016 0——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{ mol/L}$]相当的以克表示的氧的质量。

表 A1 丁二烯在不同温度下的密度值

温度,℃	密度,g/mL	温度,℃	密度,g/mL
-45	0.695 8	-20	0.668 1
-40	0.690 3	-15	0.662 5
-35	0.684 8	-10	0.656 8
-30	0.679 3	-5	0.651 0
-25	0.673 7	0	0.645 2

版权专有 不得翻印

*

书号:155066·1-16730

定价: 6.00 元

*

标目 411—20