

聚氯乙 烯 生 产 分 析

工 人 读 物

化 学 工 业 出 版 社

聚氯乙烯生产分析

工人读物

化学工业出版社出版(北京东黄城根北街24号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第120号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092毫米¹/₃₂ 1970年8月北京第1版

印张: 4³/₁₆

1970年8月北京第1版第1次印刷

字数: 87,000

印数: 1~15,600

定价: ~~0.40元~~

书号: 15017·1229

0.45

目 录

乙炔工段控制分析.....	1
一、电石发气量.....	1
二、乙炔气体的分析.....	1
(一) 乙炔纯度的测定.....	1
(二) 乙炔气中水分的测定.....	5
(三) 乙炔气中硫化氢的测定.....	7
(四) 乙炔气中磷化氢的测定.....	13
(五) 乙炔气中氮的测定.....	17
三、氮气中氧的测定.....	19
四、次氯酸钠溶液分析.....	28
(一) 有效氯的测定.....	28
(二) 游离碱的测定.....	29
五、碱液的测定.....	31
六、空气中乙炔的分析.....	33
七、乙炔中微量氧的测定.....	36
氯乙烯合成工段控制分析.....	45
一、氯化氢气体分析.....	45
(一) 氯化氢纯度的测定.....	45
(二) 氯化氢中游离氯的测定.....	45
(三) 氯化氢中水分的测定—重量法.....	46
(四) 氯化氢中氧的测定—铜氨比色法.....	48
二、混合气中氯化氢、乙炔分子比的测定.....	48

三、合成后氯乙烯中氯化氢与乙炔总体积的测定	49
四、水洗液氯化氢含量的测定	51
五、碱液中氢氧化钠、碳酸钠的测定	52
六、压缩后氯乙烯纯度的测定	53
七、压缩后氯乙烯中乙炔含量的测定	55
八、精馏后氯乙烯单体全分析	58
(一) 微量乙炔比色测定法	58
(二) 高沸点杂质的色谱测定法	58
(三) 乙醛的测定	64
(四) 氯化氢的测定	69
(五) 铁的测定—硫氰酸盐比色法	71
九、氯乙烯分馏塔放空尾气的测定	73
(一) 氯乙烯含量的测定—高锰酸钾分解法	73
(二) 乙炔含量的测定—块铜比色法	75
十、经活性炭吸附前后氯化汞溶液浓度的测定—络合滴定法	75
十一、氯化汞的分析	77
(一) 氯化汞含量的测定	77
(二) 氯化汞中砷的测定—蔡氏法	78
十二、活性炭触媒中氯化汞含量的测定	81
十三、活性炭的分析	84
(一) 活性炭含炭量的测定	84
(二) 活性炭吸苯率的测定	85
聚合工段控制分析	87
一、明胶的分析	87
(一) 明胶粘度的测定	87

(二) 明胶中水分的测定	88
(三) 明胶中灰分的测定	89
(四) 明胶中含铁量的测定	89
二、偶氮二异丁腈的分析	89
(一) 偶氮二异丁腈含量的测定	89
(二) 偶氮二异丁腈熔点的测定	91
(三) 偶氮二异丁腈异丙醇不溶物的测定	92
三、过氧化二碳酸二异丙酯 (I.P.P) — 甲苯溶液中 I.P.P % 的测定	93
四、自来水或软化水总硬度的测定	94
五、碱处理液中含碱量的测定	95
六、聚合釜内残存氯乙烯的测定	96
七、成品离心后水分的测定	100
聚氯乙烯树脂的分析	101
一、氯化氢放出量测定	101
二、水分及挥发物含量的测定	103
三、增塑剂吸收量的测定	104
四、特性粘数的测定	105
五、分子量分布的测定	108
六、导电度的测定	112
附 录	112
一、标准溶液的配制与标定	112
(一) 0.1N 氢氧化钠标准溶液	112
(二) 0.1N 盐酸标准溶液	113
(三) 0.1N 硝酸银标准溶液	114
(四) 0.1N 硫氰酸钾标准溶液	114

(五) 0.1N 硫代硫酸钠标准溶液	115
(六) 0.1N 碘标准溶液	116
(七) 0.1M 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-钠盐)标准溶液 ..	117
二、丙酮的饱和蒸汽压—温度曲线	118
三、二氯乙烷饱和蒸汽压—温度曲线	119
四、气体体积换算至标准压力(760 毫米汞柱)和 温度(0 °C)的系数	120

乙炔工段控制分析

一、电石发气量

测定方法按现有部颁标准，电石（HGB1019—62）中乙炔发气量的测定进行。

二、乙炔气体的分析

由电石制乙炔，乙炔中常含有硫化氢、磷化氢、砷化氢等杂质。这些杂质的存在在合成反应中，会使催化剂中毒，磷化氢与空气接触会引起爆炸等，所以必须严格控制乙炔纯度。

（一）乙炔纯度的测定

（1）丙酮吸收法（含量在97%以上）

原理 根据乙炔易溶于丙酮而其他杂质不溶的道理，当样品通过丙酮时，乙炔被吸收，样品体积减少，由减少的体积可以算出乙炔的纯度。

试剂和测定装置：

吸收液：丙酮（沸点 $\sim 56^{\circ}\text{C}$ ）。

平衡液：饱和食盐水。

测定步骤：

将球胆接在取样口处收集样品，用样品冲洗球胆三

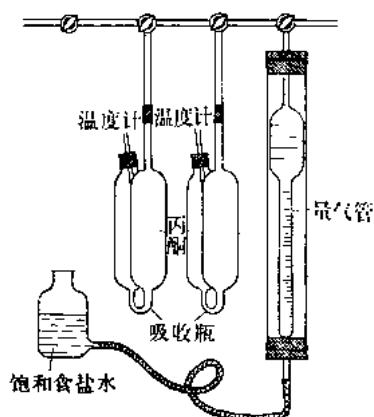


图 1 气体分析器

次后取滿，关闭球胆口处活塞。

将丙酮装入插有温度计的吸收瓶内（如图1）。在测定时维持温度在10~30°C，将球胆与气体分析器进气口连接，打开球胆活塞，将平衡瓶放低，使气体样品吸入量气管，用气样反复冲洗量气管3~5次，再准确地量取100毫升气样，旋转活塞使量气管和吸收瓶相通，提起平衡瓶将气样压入吸收瓶内进行吸收，反复数次，直至剩余体积不变为止。记下体积，同时记下测定时的温度、压力。为了使测定数值更准确，往往采用串联几个吸收瓶的方法。生产上一般都用此方法进行分析。

计算：

$$\text{乙炔 (C}_2\text{H}_2\text{) 含量} = \left[V + \frac{P_1}{P_2} (100 - V) \right] \%$$

（以体积计）

式中：V——吸收后量气管读数；

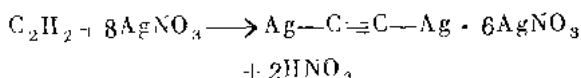
P_1 ——测定温度时的丙酮饱和蒸气压（参考丙酮的饱和蒸气压—温度曲线）；

P_2 ——测定时大气压力。

（2）硝酸银容量法（含量在97%以下）（注一）

原理 乙炔在过量硝酸银存在下形成可溶性的炔银络合物和硝酸，用已知浓度的碱液中和游离出的硝酸，从而算出乙炔含量。

反应可以用下式表示：



试剂和测定装置:

40%硝酸银水溶液 (40克硝酸银溶于100毫升水中)。

0.1N 氢氧化钠标准溶液。

0.2%甲基紫水溶液 (0.2克甲基紫溶于100毫升水中)。

饱和硝酸钠中性溶液(注二)。

测定装置: (如图 2)

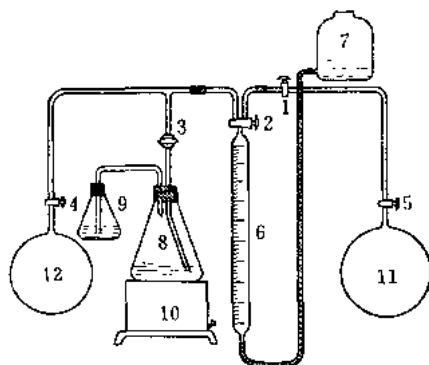


图 2 测定装置

1.2.3.4.5. 活塞; 6.量气管; 7.平衡瓶(饱和硝酸钠酸性溶液); 8. 9.锥形瓶; 10. 电磁搅拌; 11.乙炔气球胆; 12.空气球胆

测定步骤:

将锥形瓶(8)和(9)内分别注入40毫升和10毫升40%硝酸银溶液,平衡瓶(7)内注入饱和硝酸钠溶液。

将活塞(3)、(4)关闭,打开活塞(2)、(1)与球胆(12)连通,打开活塞(5)用气样来回冲洗量气管(6)3~5次,然后取气样20毫升(2.0~3.5毫克当量乙炔),关闭活塞(5)、(1)、(2),开动电磁搅拌(10),将平衡瓶(7)置放在高于量气管处,同时转动活

塞(2)与测定系统连通,将活塞(3)与锥形瓶(8)、(9)连通,用平衡瓶将气样以1~2毫升/分钟速度压入锥形瓶(8)、(9)内。

当20毫升气样全部被吸收后,关闭活塞(3),打开活塞(4),用平衡瓶将球胆(12)内空气吸入量气管(6)至约20~30毫升,立刻关闭活塞(4),打开活塞(3),用平衡瓶以如上速度将量气管内空气压入并冲洗系统管路,如此反复用空气冲洗三次,关闭活塞(3)以免倒吸。

取下锥形瓶(8)、(9),并用锥形瓶(9)内吸收液冲洗管(11),合并至锥形瓶(8)内(注三),加一滴0.2%甲基紫水溶液(注四),在电磁搅动下,以0.1N氢氧化钠标准溶液(注五),滴定至溶液变蓝,同时在溶液底部出现有黑色小颗粒即为终点。

计算:

$$\text{乙炔}(\text{C}_2\text{H}_2)\text{含量} = \frac{\text{N} \cdot \text{V} \times 11.11}{\text{V}_0} \times 100\% (\text{以体积计})$$

注:一、乙炔和硝酸银的反应为可逆的,按下式进行反应: $\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} \cdot \text{AgNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ 但当有过量硝酸银存在时,由于形成炔银和硝酸银为络合物而几乎没有逆反应。

$\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} \cdot \text{AgNO}_3 + 5\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag} \cdot 6\text{AgNO}_3$ 络在这种溶液介质内不能将银(Ag^+)离子还原,不干扰测定。本法准确度可在0.5%以内。

二、作为封闭液的饱和硝酸银溶液应为中性,同时需注意硝酸银的溶解度受温度影响变化很大,所以在平衡瓶内应保持有固体硝酸银结晶存在。

三、吸收后不宜用水冲洗,以免因降低硝酸银浓度而析出炔银沉淀影响终点判别。

四、甲基紫指示剂用量过多时会阻碍终点识别。

五、氢氧化钠溶液的浓度最好为0.1N,滴定时要用力搅动,如氢氧化钠溶液浓度过高或搅动不够,则会有氧化银在局部出现,使得终点不明显,造成错误结果。

式中: N ——氢氧化钠标准溶液当量浓度;
 V ——滴定时消耗氢氧化钠溶液体积;
 V_0 ——换算成标准状况下的取样体积。

(二) 乙炔气中水分的测定

乙炔含有大量水分, 送去合成氯乙烯时会导致副反应的产生, 这样不但消耗大量的原料气, 而且使得氯化氢与水相遇, 生成盐酸腐蚀设备、管道等, 给生产带来一定的影响。因此控制乙炔中水分含量很重要。

(1) 重量法

原理 利用氢氧化钾或氯化钙的吸水性, 将乙炔通过氢氧化钾, 则氢氧化钾重量增加, 增加的重量即为乙炔中所含水分。

试剂和测定装置:

吸吸剂: 粒状氢氧化钾 (或氢氧化钠)。

封闭液: 饱和食盐水。

测定装置: (如图 3)

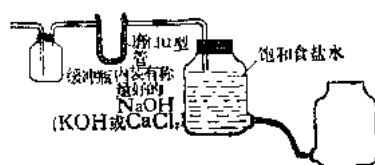


图 3 测定装置

测定步骤:

将装有氢氧化钾 (或氢氧化钠、氯化钙) 的干燥管在分析天平上称准至 ± 0.0002 克, 再把该管的一端和取样口相连, 另一端与装有饱和食盐水的下口瓶相连。

用排液取气法，取 4~5 升气体样品，其中含水量应在 2 毫克以上，控制流速 250 毫升/分钟，取下 U 型管，称重。

计算：

$$\text{水分(H}_2\text{O) 含量} = \frac{\text{测后 U 型管重} - \text{测前 U 型管重(克)}}{\text{取样体积(升)}}$$

(2) 检气管法(注一)

原理 当乙炔中水分通过活性氧化铝和氯化钴制成的检气剂时，氯化钴由无水物变为含有结晶水的化合物，则检气剂由天蓝色变为浅粉色。根据变色层长度和通入气体的体积，从浓度表上找出气体中水分含量。

试剂和检气管的准备：

活性氧化铝（层析规格），细度：150~250 筛目。

1%氯化钴（ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）水溶液：1 克氯化钴溶于水然后加水至 100 毫升。

检气剂的配制：在 150~250 筛目干燥的活性氧化铝粉 100 克内加 1%氯化钴溶液 50 毫升，充分搅拌至颜色均匀，于 100~150℃ 温度下进行干燥，至检气剂由浅粉色变为天蓝色(注二)。

检气管的装填：称取一定量（约 0.2 克）检气剂，装在内径 2 毫米，长 13 厘米洁净的玻璃管内，两端用脱脂棉固定，将玻璃管两端烧封（检气剂的长度约为 6~8 厘米，如图 4）。

注：一、对乙炔中水分含量在 0.15~1.5% 范围内时，可以在数分钟内简易地用本法测出。平行实验的相对误差在 ±10% 以内。腐蚀性气体如氯气、氯化氢、二氧化硫等能使指示剂破坏，需事先除去。

二、将用过的检气管加热到 180~200℃ 时，吸附在检气剂上的水分就被赶走，仍可再用，但加热温度不能超过 200℃，过高温度也能使检气剂破坏。

测定步骤

将检气管两端锯断，一端连接气体采取器，用均匀速度在一定时间内将气体压入，气样体积可根据其所含



图 4 检气管

水分可取200毫升~1升。进气速度控制在60毫升/分钟，然后量检气剂变色层高度并和含已知水分的空气200毫升~1升、进气速度60毫升/分钟通过同样的检气管作成的检量线比较，求出气样中水分含量。

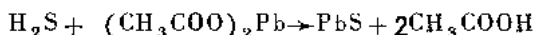
参 考 文 献

小林义隆，工业化学杂志，61卷，6号，679页（1958）。

（三）乙炔气中硫化氢的测定

（1）检气管法(注一)(一般采用此方法)

原理 当乙炔中硫化氢通过浸有醋酸铅的白色硅胶检气剂时，硫化氢和醋酸铅作用生成黑色硫化铅，根据检气剂变黑的长度，可从浓度表上找出乙炔中硫化氢的含量。其化学反应如下：



试剂和检气管的准备：

活化硅胶：市售层析规格，粒度：60~80筛目，或用市售原色硅胶自行处理和活化，制备方法如下：将市售原色硅胶磨碎成细粒，筛取60~80目的颗粒，放于玻璃磨口的蛇形迴流冷凝装置的烧瓶中，加入高出硅胶表面1.5厘米的干水（硝酸：盐酸=1:3）浸泡过夜，然后在沸水浴中迴流16小时（冷凝水温度勿超过15℃，否则氧化氮气极易逸出）。用虹吸管吸

去上层溶液，然后在沸水浴中用热蒸馏水浸洗多次(注二)，隔夜再洗，洗至洗液pH大于5（用pH试纸试之），并用1%硝酸银试液检验无氯（ Cl^- ）离子反应为止，洗涤后，置于 105°C 烘箱中烘干，再移入高温炉中于 $320\sim 400^\circ\text{C}$ 烘焙一昼夜以进行活化，然后储存备用。

检气剂的配制：称取0.4克醋酸铅放入少量水中，加0.5毫升醋酸、0.25克氯化银及2毫升甘油，用水稀释成100毫升，必要时可过滤，取此溶液加入上述活化过的硅胶300毫升内，用玻璃棒搅拌均匀，放于 60°C 的烘箱中，经常搅拌，直至硅胶颗粒间互不沾附，装入细口瓶中用石蜡封好备用。

装填检气管：将内径1.5~2毫米，长12~13厘米的洁净玻璃管的一端填一小粒泡沫塑料，如图，在特制的斜孔活塞漏斗内装入上述方法配制的检气剂，旋转活塞，使检气剂进入斜孔，再转至180角度则斜孔内检气剂即可进入玻璃管中，根据斜孔容积如此反复几次操作，使检气剂装入量为0.24克，再填上一小粒泡沫塑料，塞紧，以固定检气剂，为使检气剂间紧密，可轻击管壁，直至泡沫塑料和检气剂无间隙为止(注三)(图5)。

浓度图表的制作：取同一批制备的检气管中检气剂层最长者（O/L'）和最短者（O/L）制成表O/L/L'，然后取检气剂

注：一、本法与现在一般使用的碘量法的测得结果无接近的，在含量在0.001%以下时使用碘量法测定，则误差较大，且操作麻烦消耗时间长，而本法则操作简单容易掌握。若乙炔中有少量氯存在时，可在检气管进气端装少量活化硅胶，以除去干扰。

二、为加速硅胶洗涤过程，可在浸洗过程中过滤，并于 105°C 烘干，这样硅胶内部的酸就会渗至表面，如此只需少次浸洗就可洗至无氯。

三、本检气剂为检出 H_2S 的特效剂，检气管不封死也可以。

层不同高度的三支检气管用 100 毫升注射器针筒分别以同样速度通过一定量的含硫化氢的乙炔，然后合于浓度表框上，若此三支检气管的变色层端在同一直线上，则说明所制出的检气管是合乎使用要求的（图 6）。

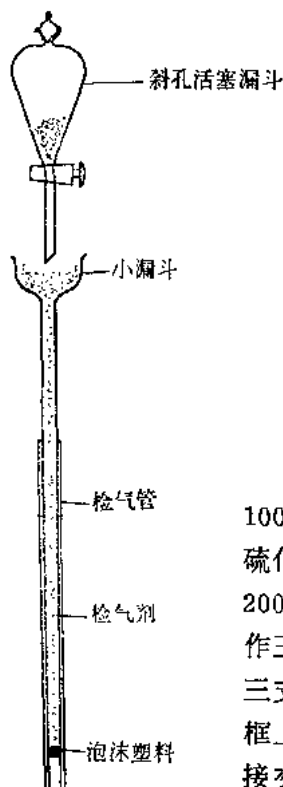


图 5 检气管的制作

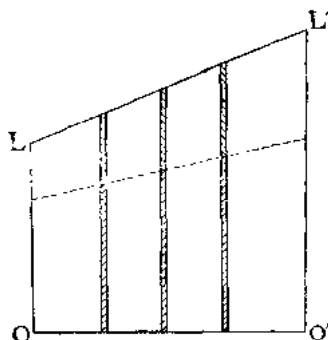


图 6 制浓度图表框

制浓度图表框用：注射器针筒取 100 毫升经比浊法测定后的已知浓度含硫化氢的乙炔气（测定方法见后文），以 200 秒匀速地通入检气管，每一浓度同时作三支装有不同高度检气剂的检气管，三支检气管的变色高度应合于浓度图表框上，变色端点连线延至 OL 及 $O'L'$ ，连接交点，作一直线，再将上述已知浓度气体稀释，并用比浊法测定其浓度，按同样操作在浓度图表上得到若干直线（图 7）。

上述若干直线每条所代表的并非整数值，为此，可以以

浓度为横坐标，以直线与OL及O'L'交点作纵坐标，分别得出两条平滑曲线（图8）。

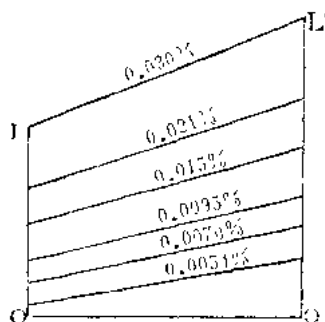


图7 检气剂变色层长与浓度的关系

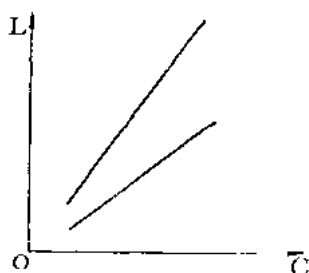


图8 制浓度图表曲线

通过上图可以在纵坐标上找出对应的代表整数值长度，然后根据这个长度，在浓度图表的OL及O'L'上找出对应的点，连成直线后则每条直线代表若一个整数的浓度（图9）。

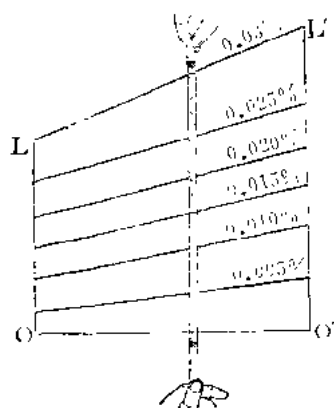


图9 浓度图表的使用

测定步骤:

用100毫升注射器针筒（图10）取100毫升欲测气体以200秒时间匀速地将气样通入检气管，然后将变色的检气管合于浓度图表上，根据检气剂变色层的长度可从OL及O'L'上的刻度值读出硫化氢的含量。

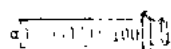
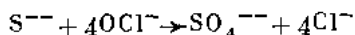


图10 注射器针筒（气体取气器）容积为100毫升

(2) 硫酸鋇比浊法(注)

原理 将乙炔中硫化氢用次氯酸钠氧化成硫酸根，硫酸根再与氯化鋇作用，生成硫酸鋇，用比浊法定量。反应式如下：

**试剂和测定装置：****次氯酸钠吸收液：**

制取：将氯气通入保持温度为 $3 \sim 5^\circ C$ 的 10% 氢氧化钠溶液，约 2 小时后随时检验其中有效氯含量，直至所含有效氯达到 1% 为合用。将配好的溶液贮于暗色瓶中，并在此每 100 毫升溶液内加 1 克固体碳酸氢钠，置于暗处备用。

次氯酸钠溶液有效氯的测定：于碘瓶中加 50~100 毫升水、50 毫升 0.1 N 盐酸溶液和 10 毫升 10% 碘化钾溶液，然后加入 2 毫升次氯酸钠溶液，摇匀，用 0.1 N 硫代硫酸钠标准溶液滴定，终点前加入 1~2 毫升 0.5% 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失。

$$\text{有效氯含量} = \frac{N \cdot V \times \frac{34.56}{1000} \times 1000}{2} \quad (\text{克/升})$$

式中：N——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度；

V——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液体积。

10% 氯化鋇溶液：称取 10 克氯化鋇溶于水中，并加水至 100 毫升。

酸性盐溶液：称取 24 克氯化钠溶于 100 毫升水中加盐酸至溶液显酸性。

注：本法可用于直接测定乙炔中硫化氢含量，也可用作标定标准气体量。