

石油产品中氯含量测定法
(烧瓶燃烧法)(2000年确认)
代替 ZB E30 002—86

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用烧瓶燃烧法测定石油产品中氯含量的方法。

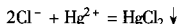
本标准适用于氯含量在 0.25% ~ 40% (m/m) 的润滑油和添加剂, 但测定时必须不存在其他卤素和能生成不溶性氯化物的金属, 例如铅。

2 引用标准

SH/T 0079 石油产品试验用试剂溶液配制方法

3 方法概要

试样在充满氧气的 1L 三角烧瓶中燃烧, 燃烧后生成的氯化氢气体被吸收在碱性过氧化氢溶液中, 吸收液用硝酸调节至 pH 为 3~4, 在异丙醇浓度不低于 20% (V/V) 水溶液中, 以二苯卡巴腓为指示剂, 用硝酸汞标准滴定溶液进行滴定, 测定其氯含量, 反应式为:



4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 燃烧瓶: 1L 三角烧瓶, 接一个 34 号标准内磨口。

4.1.2 试样支持杆: 在 34 号标准磨口塞上, 接一根长约 160mm, 直径 4~5mm 玻璃棒, 玻璃棒下端再接一根长约 35mm, 直径 0.5mm 的铂丝, 铂丝用于夹紧试样。燃烧瓶及燃烧瓶塞与玻璃棒的连接示意图见图 1。

4.1.3 金属镊子: 小号。

4.1.4 酒精灯。

4.1.5 滴定管: 5, 25mL。

4.1.6 移液管: 20mL。

4.1.7 塑料桶: 10L。

4.1.8 容量瓶: 1L。

4.2 材料

定量滤纸: 中速, 剪成如图 2 形状滤纸旗。

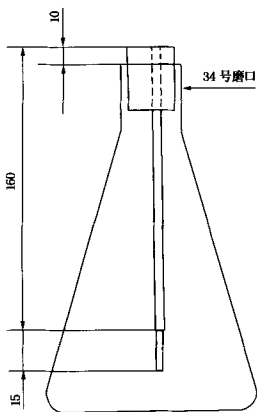


图1 燃烧瓶

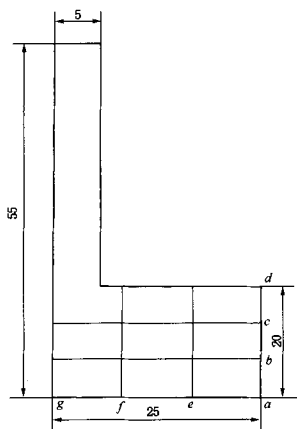


图2 滤纸旗

注：折叠时从 a 到 c，从 b 到 d；从 g 到 e，从 f 到 a。

5 试剂

本标准中所用试剂，纯度均应为分析纯以上，水为蒸馏水。

- 5.1 过氧化氢：浓度为 30% (m/m)。
- 5.2 氢氧化钠：配制成 4g/L 溶液。
- 5.3 异丙醇。
- 5.4 硝酸钡：配制成 20g/L 溶液。
- 5.5 二苯卡巴脒(Diphenyl carbazone)指示剂：配制成 1g/L 异丙醇指示液。
- 5.6 溴酚蓝指示剂：配制成 1g/L 异丙醇指示液。
- 5.7 硝酸：配制成 1% (m/m) 溶液。
- 5.8 S-苄基异硫脲盐酸盐(S-Benzyl thiuronium chloride)。
- 5.9 氯化钠：基准试剂。
- 5.10 硝酸汞。

6 准备工作

6.1 氯化钠基准溶液的配制：按下列方法配制不同浓度的基准溶液时，氯化钠应先在 105℃ 烘箱中烘 2h 后置于干燥器中冷却 0.5h 后再称取。

6.1.1 $c(\text{NaCl}) = 0.02\text{mol/L}$ 氯化钠基准溶液：将 1.1689g 氯化钠溶于 500mL 水中，并用水稀释至 1L。

6.1.2 $c(\text{NaCl}) = 0.005\text{mol/L}$ 氯化钠基准溶液：将 0.2922g 氯化钠溶于 500mL 水中，并用水稀释至 1L。

6.1.3 $c(\text{NaCl}) = 0.001\text{mol/L}$ 氯化钠基准溶液：将 0.0584g 氯化钠溶于 500mL 水中，并用水稀释至 1L。

6.2 硝酸汞标准滴定溶液的配制与标定

6.2.1 $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0.02\text{mol/L}$ 硝酸汞标准滴定溶液：将 3.44g 硝酸汞溶于 500mL 浓度为 1%

(m/m)的硝酸溶液(5.8)中, 静止 24h, 过滤后用水稀释至 1L。用 $c(\text{NaCl}) = 0.02\text{mol/L}$ 氯化钠基准溶液, 按 7.5~7.7 条标定此溶液浓度。

6.2.2 $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0.005\text{mol/L}$ 硝酸汞标准滴定溶液: 将 250mL $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0.02\text{mol/L}$ 硝酸汞标准滴定溶液用水稀释至 1L。用 $c(\text{NaCl}) = 0.005\text{mol/L}$ 氯化钠基准溶液, 按 7.5~7.7 条标定此溶液浓度。

6.2.3 $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0.001\text{mol/L}$ 硝酸汞标准滴定溶液: 将 50mL $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0.02\text{mol/L}$ 硝酸汞标准滴定溶液用水稀释至 1L。用 $c(\text{NaCl}) = 0.001\text{mol/L}$ 氯化钠基准溶液, 按 7.5~7.7 条标定此溶液浓度。

6.3 配制比 0.02mol/L 更稀的氯化钠基准溶液和硝酸汞标准滴定溶液时, 除用上述方法外, 也可按 SH/T 0079 进行配制与标定。

7 试验步骤

7.1 在燃烧瓶中加入过氧化氢(5.1)和氢氧化钠溶液(5.2)各 2mL, 通氧气 30s, 驱尽燃烧瓶中全部空气后, 用 34 号标准磨口塞盖严已充满氧气的燃烧瓶。

7.2 按下表将试样称在滤纸旗上, 称精确至 0.1mg, 称样后的滤纸旗用金属镊子按图 2 方法折叠后, 夹紧于支持杆的铂丝上。

7.3 将燃烧瓶放入 10L 塑料桶中(防爆用), 操作人员戴好眼镜与手套。

7.4 用酒精灯点燃滤纸尾部, 取下燃烧瓶的瓶塞后, 迅速地将支持杆插入充满氧气燃烧瓶中, 用手对支持杆上部稍加压力, 以免气流冲出, 待燃烧停止后, 摇动瓶子 3min, 使烟雾充分吸收。

氯含量, % (m/m)	试样量, mg	硝酸汞标准滴定溶液浓度 c , mol/L
< 0.25	100	0.001
0.25 ~ 1.0	80	0.005
> 1.0 ~ 2.0	50 ~ 80	0.005
> 2.0 ~ 10.0	20 ~ 50	0.005
> 10.0	10 ~ 40	0.02

注: 当试样中氯含量大于 10% (m/m) 时, 需用微量天平将试样称精确至 0.01mg。

7.5 将燃烧瓶静止 10min 后, 用 10mL 水冲洗燃烧瓶壁和支持杆, 再用 100mL 异丙醇(5.3)多次冲洗后, 加溴酚蓝指示液(5.6) 2 滴, 硝酸钡溶液(5.4) 1mL, 此时溶液呈蓝色, 用硝酸溶液(5.7)中和溶液至刚呈黄色后, 再加入 0.5mL 过量的硝酸溶液(5.7)及 0.5mL 二苯卡巴踪指示液(5.5)。

注: ① 燃烧试样时, 如果出现黑色烟雾或沉淀, 试验应重做。

② 试样中如果没有硫, 可不加硝酸钡溶液(5.4)。

7.6 按上表, 用与试样氯含量相对应浓度的硝酸汞标准滴定溶液缓慢地滴定至溶液呈淡红色。滴定管需读至 0.01mL。

7.7 测定时需用相同方法, 但不加试样同时进行空白试验。

7.8 在分析试样过程中, 必要时用 S-苄基异硫脲盐酸盐标样(5.8)对方法进行校对, 以检查仪器的密封及方法准确性。当标样测定结果符合精密度规定时, 即表示试验正常。

8 计算

试样氯含量 [$X(\%)m/m$] 按下式计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_0) \times 0.03546 \times c}{m} \times 100$$

$$= \frac{(V_1 - V_0) \times 3.546 \times c}{m}$$

式中： V_1 ——试样所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——空白所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；

c ——硝酸汞标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m ——试样的质量，g；

0.03546——与 1.00mL 硝酸汞标准滴定溶液 [$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的氯的质量。

9 精密度

用下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

9.1 重复性：同一操作者，两次测定结果之差不应大于下列数值。

氯含量, % (m/m)	重复性
0.3 ~ 50	0.029(A + 2)

9.2 再现性：两个不同实验室的测定结果之差不应大于下列数值。

氯含量, % (m/m)	再现性
0.3 ~ 50	0.071(A + 2)

其中 A 为两个结果的平均值。

10 报告

10.1 取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果。

10.2 试验平均结果，如小于 1% (m/m) 时，取至 0.02% (m/m)；如等于或大于 1% (m/m) 时，取三位有效数。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由兰州炼油化工总厂负责起草。

本标准主要起草人李荣熙、高繁华。

本标准参照采用英国石油学会标准 IP 244/71(79)《石油产品中氯含量测定法(烧瓶燃烧法)》。