



中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1494—2009
代替 SH/T 1494—92

碳四烃类中羰基化合物含量的测定 容量法

Determination of carbonyls in C₄ hydrocarbons
—Volumetric method



2009-12-04 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准修改采用 ASTM D4423—00(2006)《碳四烃类中羰基含量测定的标准试验方法》(英文版),本标准与 ASTM D4423—00(2006)的结构性差异参见附录 A。

本标准与 ASTM D4423—00(2006)的主要差异为:

——规范性引用文件中采用现行国家、行业标准。

——用橡胶工业用溶剂油代替 ASTM D484 规定的干洗溶剂汽油,并规定“其他符合要求的冷浴均可使用”。

——增加了当试样中含游离碱,并且其含量大于羰基化合物与盐酸羟胺反应生成的酸时的计算公式。

——增加了 1-丁烯在各温度下的密度数据表。

——冷却盘管材料种类增加不锈钢管。

本标准代替 SH/T 1494—92(2000)《碳四烃类中羰基化合物含量的测定 容量法》。

本标准与 SH/T 1494—92(2000)相比的主要变化如下:

——采样标准修改为 SH/T 1142。

——增加了“其他符合要求的冷浴均可使用”的规定。

——增加了当试样中含游离碱,并且其含量大于羰基化合物与盐酸羟胺反应生成的酸时的计算公式。

——增加了 1-丁烯在各温度下的密度数据表。

——冷却盘管材料种类增加铜管。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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(SAC/TC63/SC4)归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院。

本标准主要起草人:高琼、王川。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——SH/T 1494—1992。

碳四烃类中羰基化合物含量的测定 容量法

1 范围

- 1.1 本标准规定了用容量法测定碳四烃类中羰基化合物含量。
- 1.2 本标准适用于碳四烃类中羰基化合物含量的测定，检测浓度范围为(0 ~ 50) mg/kg(以乙醛计)。
- 1.3 本标准并不是旨在说明与其使用有关的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规的规定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而构成本标准的条款。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标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可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标准。

GB/T 514 石油产品试验用玻璃液体温度计 技术条件

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, ISO 3165: 1976, idt)

GB/T 8170 数据修约规则

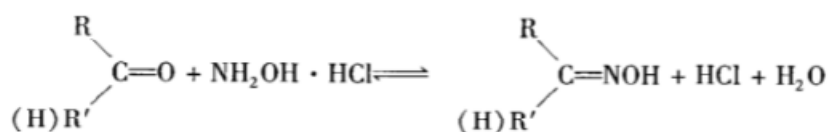
SH 0004 橡胶工业用溶剂油

SH/T 0079 石油产品试验用试剂溶液配制方法

SH/T 1142 工业用裂解碳四 液态采样法

3 方法概要

试样中的羰基化合物与盐酸羟胺反应释放出盐酸，反应方程式如下：



用氢氧化钾醇溶液滴定所生成的盐酸，以百里酚蓝作指示剂。测定结果以每千克含羰基(以乙醛计)的毫克数表示。

试样、试剂中存在的酸性、碱性物质均干扰测定，应作试样空白滴定。

4 试剂与溶液

除另有注明外，所用试剂均为分析纯，若使用其他级别试剂，则以其纯度不会降低测定准确度为准。

- 4.1 盐酸。
- 4.2 氢氧化钾。
- 4.3 无水甲醇。
- 4.4 邻苯二甲酸氢钾：基准试剂。
- 4.5 盐酸羟胺醇溶液(10g/L)：将 10.0g 盐酸羟胺溶解在 1L 无水甲醇(4.3)中。
- 4.6 氢氧化钾醇标准滴定溶液[$C(\text{KOH}) = 0.05\text{mol/L}$]：将 3.3g 氢氧化钾(4.2)溶于无水甲醇(4.3)中，移入 1L 容量瓶中，并用无水甲醇(4.3)稀释至刻度。参照 SH/T 0079 用邻苯二甲酸氢钾

(4.4) 标定。

4.7 盐酸醇标准滴定溶液 [$C(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$]：在 1L 容量瓶中用无水甲醇(4.3)将 4.2mL 盐酸(4.1)稀释至刻度。用氢氧化钾醇标准滴定溶液(4.6)标定。

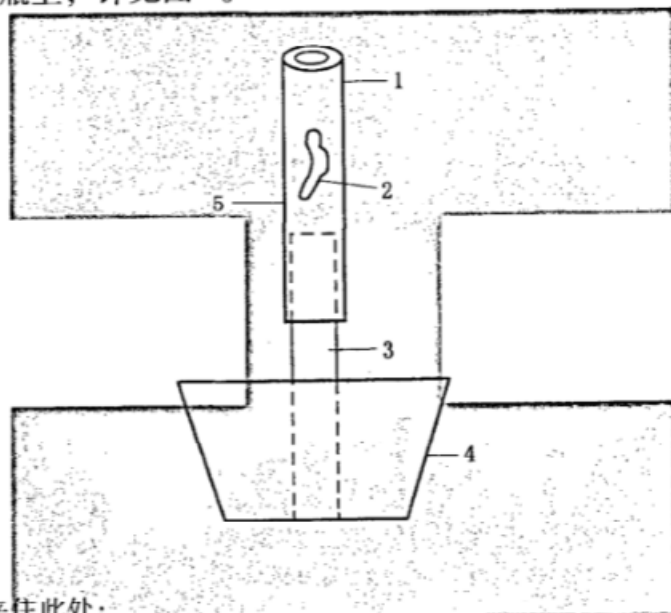
4.8 百里酚蓝指示剂：将 0.04g 百里酚蓝溶解在 100mL 无水甲醇(4.3)中。

4.9 干冰(固态二氧化碳)。

4.10 橡胶工业用溶剂油：符合 SH 0004 要求。

5 仪器与设备

5.1 本生阀：装配于锥形瓶上，详见图 1。



- 用一弹簧夹夹住此处；
- 橡胶管切口；
- 玻璃管；
- 橡胶塞；
- 橡胶管。

图 1 本生阀装置示意图

5.2 冷却盘管：将长度约为 (10 ~ 15) cm 不锈钢管或者铜管 [内径约 (2 ~ 4) mm] 绕成盘管，盘管一端与钢瓶的出口阀相连，另一端在距冷浴液面上方不超过 8 cm 处安装一只针形调节阀，且在该阀的出口接一段长度约为 (6 ~ 8) cm 的向下弯曲的管子，以使烃类液体能直接流入接收容器中。

5.3 保温瓶：其容积应能将冷却盘管主要部分浸没。

5.4 锥形瓶：250mL。

5.5 容量瓶：1L 和 25mL，A 级。

5.6 刻度量筒：100mL，玻璃，分刻度 1mL。

5.7 微量滴定管：容量 2.00mL 或 5.00mL，分刻度 0.01mL 或 0.02mL，A 级。可在滴定管的尖端装一注射器针头使滴定剂液滴分配得更小。

5.8 取样钢瓶：容量至少为 500mL 的不锈钢钢瓶，应符合 SH/T 1142 规定的技术要求。

5.9 温度计：玻璃液体温度计，温度范围为 $(-80 \sim +20)^\circ\text{C}$ ，分度值 1°C 。(GB/T 514 中的 GB-36 能满足要求。)

5.10 冷浴：在保温瓶中加入适量橡胶工业用溶剂油(4.10)，使冷却盘管能浸没在其中，然后逐次小心加入少量干冰(4.9)，将冷浴温度保持在 -50°C 以下。其他满足要求的冷浴均可使用。取样钢瓶用钢瓶架或铁环架等合适的夹具固定，调整盘管位置，使碳四烃类液态试样能直接流入量筒内。每次取样完毕，必须用甲醇清洗盘管内部，不得使用丙酮。

6 采样

按 GB/T 3723 和 SH/T 1142 所规定的安全和技术要求采取样品。

7 测定步骤

7.1 试样溶液的准备

7.1.1 在一只 250mL 锥形瓶中加入 50mL 盐酸羟胺醇溶液(4.5)，再加入约 0.5mL 百里酚蓝指示剂(4.8)。

7.1.2 若溶液为红色，表明溶液呈酸性，逐滴滴加氢氧化钾醇标准滴定溶液(4.6)，直到出现带有明显浅橙色的黄色，此滴定终点处的橙色十分重要，应予以注意。若溶液为黄色，表明溶液呈碱性，则用盐酸醇标准滴定溶液(4.7)滴定。

7.1.3 装上本生阀(以阻止二氧化碳气体进入锥形瓶内)，并将锥形瓶置于干冰上放置数分钟以冷却瓶内溶液，冷却时瓶中溶液颜色会变得更黄些，但无影响。此后的操作均需在通风橱中进行。

7.1.4 将 100mL 刻度量筒置于冷浴(5.10)中冷却几秒钟，取出后立即加入 (100 ± 1) mL 试样，迅速用温度计(5.9)测量试样温度，精确至 1°C 。将该温度记作“ T ”，以计算试样质量。将此试样倒入锥形瓶(7.1.3)中，盖上本生阀，静置 15min。

7.2 试样空白溶液的准备

在另一锥形瓶中加入 50mL 无水甲醇(4.3)代替盐酸羟胺醇溶液，再加入约 0.5mL 百里酚蓝指示剂(4.8)，按 7.1.2 ~ 7.1.4 步骤进行试验。

注：空白溶液冷却时瓶中溶液颜色会更偏橙些。

7.3 试样溶液(7.1.4)的滴定

7.3.1 若试样溶液为红色，用氢氧化钾醇标准滴定溶液(4.6)滴定至 7.1.2 节所描述的终点(以下简称“终点”，盖上本生阀，再将锥形瓶放在通风橱中静置 5min，若溶液变为红色，则继续滴定，直至锥形瓶内溶液在静置 5min 后不再变为红色，记录所消耗滴定溶液的体积，将该值记作“ V_1 ”。

注：滴定时应避免剧烈摇动，以防止某些组份沸溢而造成试样损失。在滴定前应使试样尽可能多地挥发逸出。

7.3.2 若试样溶液为黄色，则用盐酸醇标准滴定溶液(4.7)滴定至终点，记录所消耗滴定溶液的体积，将该值记作“ V_4 ”。

7.4 试样空白溶液(7.2)的滴定

7.4.1 若试样空白溶液颜色与终点颜色一致，表明试样中无游离酸或游离碱，则不必滴定。

7.4.2 若试样空白溶液为红色，表明试样中含游离酸，用氢氧化钾醇标准滴定溶液(4.6)滴定至终点，记录所消耗滴定溶液的体积，将该值记作“ V_2 ”。

7.4.3 若试样空白溶液为黄色，表明试样中含游离碱，则用盐酸醇标准滴定溶液(4.7)滴定至终点，记录所消耗滴定溶液的体积，将该值记作“ V_3 ”。

8 结果计算

试样中的羰基化合物含量 ω 以乙醛计，单位为毫克每千克(mg/kg)，可根据试样空白溶液的酸碱性按式(1)~(4)分别计算：

8.1 当试样溶液为红色，且试样空白溶液与终点颜色一致(试样无游离酸或游离碱)时，按式(1)计算：

$$\omega = \frac{V_1 \times G_1 \times 44.05 \times 10^3}{V \times \rho} \quad \text{..... (1)}$$

8.2 当试样溶液为红色，且试样空白溶液呈红色(试样中含游离酸)时，按式(2)计算：

$$\omega = \frac{(V_1 - V_2) \times G_1 \times 44.05 \times 10^3}{V \times \rho} \quad \text{..... (2)}$$

8.3 当试样溶液为红色，且试样空白溶液呈黄色(试样中含游离碱)时按式(3)计算：

$$\omega = \frac{(V_1 \times C_1 + V_3 \times C_2) \times 44.05 \times 10^3}{V \times \rho} \dots\dots\dots (3)$$

8.4 当试样溶液为黄色，且试样空白溶液呈黄色(试样中含游离碱，且其含量大于羰基化合物与盐酸羟胺反应生成的酸含量)时，按式(4)计算：

$$\omega = \frac{(V_3 - V_4) \times C_2 \times 44.05 \times 10^3}{V \times \rho} \dots\dots\dots (4)$$

上列式中：

- C₁——氢氧化钾醇标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- C₂——盐酸醇标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V₁——滴定试样时消耗的氢氧化钾醇标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V₂——滴定空白时消耗的氢氧化钾醇标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V₃——滴定空白时消耗的盐酸醇标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V₄——滴定试样时消耗的盐酸醇标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V——碳四烃类试样的体积，单位为毫升(mL)；
- ρ——温度为 T 时碳四烃类试样的密度(由表 1 查得)，单位为克每毫升(g/mL)；

44.05——乙醛的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)。

注：对于表 1 中未列出密度的其他碳四烃类试样，可以准确称量取样前后量筒质量，通过差减法得到试样的质量。

表 1 1,3-丁二烯、1-丁烯在各温度下的密度

温度,℃	1,3-丁二烯密度, g/mL	1-丁烯密度, g/mL
-45	0.696	0.687
-40	0.690	0.680
-35	0.685	0.673
-30	0.679	0.666
-25	0.674	0.659
-20	0.668	0.652
-15	0.662	0.645
-10	0.657	0.637
-5	0.651	0.630
0	0.645	0.623

注：可用这些数据以作图法求得两数之间的内插值。

9 分析结果的表述

取两次重复测定结果的算术平均值报告其分析结果，按 GB/T 8170 规定进行修约，精确至 0.1mg/kg。

10 精密度

本标准的精密度系以 1,3-丁二烯进行试验确定。

10.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同的设备，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两次独立测试结果的绝对差值不大于其算术平均值的 14%，以大于

其平均值 14% 的情况不超过 5% 为前提。

10.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，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两次独立测试结果的绝对差值不大于其算术平均值的 88%，以大于其平均值 88% 的情况不超过 5% 为前提。

11 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) 本标准编号。
- c) 分析结果。
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明。
- c) 分析人员的姓名及分析日期等。

附录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D4423 - 00 (2006) 章条编号对照

表 A.1 给出了标准章条编号与 ASTM D4423 - 00 (2006) 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D4423 - 00 (2006) 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM D4423 - 00 (2006) 章条编号
1	1
2	2
3	3
—	4
4	6
5	5
5.1 ~ 5.9	5.1 ~ 5.9
5.10	7
6	—
7	8
8	9
9	—
10	10
11	—
—	11

中华人民共和国石油化工
行 业 标 准
碳四烃类中羰基化合物含量的测定
容量法
SH/T 1494—2009

*

中国石化出版社出版发行

地址：北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编：100011 电话：(010)84271850

石化标准编辑部电话：(010)84289937

读者服务部电话：(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京金明盛印刷有限公司印刷

版权专有 不得翻印

*

开本 8°0 × 1230 1/16 印张 0.75 字数 19 千字
2010 年 5 月第 1 版 2010 年 5 月第 1 次印刷

*

书号：155114 · 0133

(购买时请认明封面防伪标识)

www.bzxz.net

免费标准下载网