



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 7717.10—2008  
代替 GB/T 7717.10—1994

## 工业用丙烯腈 第 10 部分：过氧化物含量的测定 分光光度法

M 美析仪器  
专业光度计系列生产厂家  
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

Acrylonitrile for industrial use—  
Part 10: Determination of content of peroxides—  
Spectrophotometric method

2008-06-19 发布

2009-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布  
中国国家标准化管理委员会



## 前 言

GB/T 7717《工业用丙烯腈》预计分为如下几部分：

- 第 1 部分：规格；
- 第 5 部分：酸度、pH 值和滴定值的测定；
- 第 8 部分：总醛含量的测定 分光光度法；
- 第 9 部分：总氰含量的测定 滴定法；
- 第 10 部分：过氧化物含量的测定 分光光度法；
- 第 11 部分：铁、铜含量的测定 分光光度法；
- 第 12 部分：纯度及杂质含量的测定 气相色谱法；
- 第 15 部分：对羟基苯甲醚含量的测定 分光光度法。

本部分为 GB/T 7717 的第 10 部分。

本部分修改采用 ASTM E 1784:1997(2002)《丙烯腈中总过氧化物含量测定的标准试验方法》(英文版),本部分与 ASTM E 1784:1997(2002)的结构性差异参见附录 A。

本部分与 ASTM E 1784:1997(2002)的主要差异为：

- 规范性引用文件中采用现行国家标准；
- 适用的浓度范围修改为 0.05 mg/kg ~1.0 mg/kg；
- 在无过氧化物丙烯腈的制备中,删除离子交换树脂法;将碱洗蒸馏法中的碱液浓度降低到 7% (质量分数),删除水洗、增加无水氯化钙脱水步骤;并明确了活性氧化铝吸附法的制备条件；
- 调整了显色反应试剂的加入顺序；
- 明确规定了加入碘化钾后的摇动时间为 3 min,显色时间改为 40 min；
- 吸收池规格由 1 cm 调整为 2 cm；
- 改变了校准曲线中各浓度点的配制方法；
- 增加了采用高锰酸钾标准滴定溶液标定过氧化氢储备液的方法；
- 采用了自行确定的重复性限( $r$ )。

本部分代替 GB/T 7717.10—1994《工业用丙烯腈中过氧化物含量的测定 分光光度法》。

本部分与 GB/T 7717.10—1994 相比的主要变化如下：

- 适用的浓度范围修改为 0.05 mg/kg ~1.0 mg/kg；
- 将碱洗蒸馏法中的碱液浓度增加到 7% (质量分数),将无水氯化钙脱水时间减少为 4 h;增加了用活性氧化铝制备无过氧化物丙烯腈的方法；
- 加入碘化钾后的摇动时间改为 3 min；
- 吸收池规格由 1 cm 调整为 2 cm；
- 改变了标准溶液的制备方法和校准曲线中各浓度点的配制方式；
- 增加了采用硫代硫酸钠标准滴定溶液标定过氧化氢储备液的方法；
- 重新确定了重复性限( $r$ )。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由中国石油化工集团公司提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会(SAC/TC 63/SC 4)归口。



**GB/T 7717.10—2008**

本部分起草单位：上海石油化工研究院。

本部分主要起草人：高琼、李唯佳、王川。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

GB 7717.10—1987、GB/T 7717.10—1994。





# 工业用丙烯腈

## 第 10 部分：过氧化物含量的测定

### 分光光度法

#### 1 范围

1.1 本部分规定了测定工业用丙烯腈中过氧化物含量的分光光度法。

本部分适用于过氧化物(以过氧化氢计)含量为 0.05 mg/kg ~1.0 mg/kg 的工业用丙烯腈试样。

1.2 本部分并不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。使用者有责任建立适当的安全与健康措施,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 GB/T 7717 本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注明日期的引用文件,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部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, idt ISO 3165:1976)
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)
- GB/T 8170 数值修约规则

#### 3 方法提要

在乙酸酐的作用下,试样中过氧化物与碘化钾反应,生成黄色的碘三离子( $I_3^-$ )。用分光光度计于波长 365 nm 处测定溶液的吸光度,根据由过氧化氢标准溶液绘制的校准曲线查得试样中过氧化物(以  $H_2O_2$  计)的含量。

#### 4 仪器

- 4.1 分光光度计:精度  $\pm 0.001 A$ ,配置 2 cm 的石英吸收池;
- 4.2 电子天平:感量 0.1 mg;
- 4.3 定时器;
- 4.4 酸度计:精度 0.1 pH;
- 4.5 具塞锥形瓶:100 mL;
- 4.6 碘量瓶:250 mL;
- 4.7 滴定管:25 mL,棕色;
- 4.8 容量瓶:50 mL、100 mL 和 500 mL 棕色;
- 4.9 刻度移液管:1 mL;5 mL;
- 4.10 单标线移液管:0.5 mL、2 mL、5 mL 和 25 mL;
- 4.11 分液漏斗:1 000 mL;



4.12 全玻璃蒸馏系统;

4.13 色层分析柱:溶液柱内径 40 mm,溶液柱长 400 mm,具有砂芯滤片和活塞,在距砂芯滤片 235 mm 处作一标记。

## 5 试剂

除另有注明外,所用试剂均为分析纯,水均符合 GB/T 6682 规定的三级水的规格,所用的标准滴定溶液、制剂及制品,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备,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。

5.1 碘化钾:粉末状,若为块状结晶须碾细后使用;

5.2 乙酸酐;

5.3 过氧化氢,质量分数为 30%;

5.4 无水氯化钙:若为块状须碾碎后使用;

5.5 盐酸溶液 [ $c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$ ];

5.6 氢氧化钠溶液 [ $c(\text{NaOH}) = 0.01 \text{ mol/L}$ ];

5.7 氢氧化钠溶液,质量分数为 7%;

5.8 硫酸溶液 [ $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 12 \text{ mol/L}$ ]:量取 360 mL 浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\rho = 1.84$ ),缓慢注入约 400 mL 水中,冷却稀释至 1 000 mL;

5.9 钼酸铵溶液,30 g/L:溶解 1.5 g 钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]于适量水中并稀释至 50 mL,用盐酸(5.5)或氢氧化钠(5.6)调节 pH 至 7.0;

5.10 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ ];

5.11 淀粉指示剂溶液;

5.12 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ ];

5.13 硫酸溶液:1:4(体积比);

5.14 活性氧化铝:球形,直径(3~5)mm,氧化铝含量 > 92%,比表面积(300~420)  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容  $\geq 0.4$ ,堆积密度  $\geq 0.7 \text{ g/mL}$ 。

5.15 无过氧化物丙烯腈:可按下述方法之一制备

5.15.1 碱洗蒸馏法:取 600 mL 丙烯腈和 300 mL 氢氧化钠溶液(5.7)置于同一分液漏斗中,振摇 5 min,静置 10 min,待溶液分层后放出水层,将上层的丙烯腈倒入已盛有 50 g 无水氯化钙(5.4)的棕色试剂瓶中,放置 4 h 后,在全玻璃系统中进行蒸馏,收集沸程为 75.5  $^{\circ}\text{C}$ ~79.5  $^{\circ}\text{C}$  的中间馏分。所制备的无过氧化物丙烯腈应不少于 200 mL。

5.15.2 活性氧化铝柱吸附法:活性氧化铝预先在 175  $^{\circ}\text{C}$ ~315  $^{\circ}\text{C}$  活化处理后备用。在色层分析柱中装入活性氧化铝至标记处(预先在烧杯中用丙烯腈试样漂洗至无粉末出现),称作 A 柱;以相同的方法填充另一根色层分析柱(柱内的活性氧化铝用通过 A 柱的无过氧化物丙烯腈漂洗),称作 B 柱。使丙烯腈试样以 6.0 mL/min~22.0 mL/min 的速度依次通过 A 柱和 B 柱,最后收集通过 B 柱的无过氧化物丙烯腈。所制备的无过氧化物丙烯腈应不少于 200 mL。

注:经上述步骤处理的无过氧化物丙烯腈按 8.1 步骤检测,吸光度应小于 0.170。

## 6 采样

按 GB/T 3723 和 GB/T 6680 规定的技术要求采取样品,放置至室温。

## 7 标准溶液的制备和校准曲线的绘制

### 7.1 过氧化氢标准储备溶液

按下述方法之一制备和标定。



## 7.1.1 硫代硫酸钠标准滴定溶液标定法

## 7.1.1.1 过氧化氢储备溶液的制备

用移液管移取 2.5 mL 过氧化氢(5.3),移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,充分混合。称作溶液 A,该溶液含过氧化氢约 1.5 mg/mL。

## 7.1.1.2 过氧化氢储备溶液的标定

7.1.1.2.1 在三只盛有 100 mL 水的 250 mL 碘量瓶中各溶解 2 g 碘化钾(5.1),加入 25 mL 硫酸(5.8)和 3 滴钼酸铵溶液(5.9)并摇匀。

注:钼酸铵溶液起催化作用。

7.1.1.2.2 移取 25 mL 溶液 A 于其中的两只碘量瓶中,移取 25 mL 水于另一碘量瓶中作空白,具塞并摇匀。

7.1.1.2.3 在暗处静置 5 min,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.10)滴定释放出的碘直至溶液变成浅黄色,再加 1 mL ~2 mL 淀粉溶液(5.11),继续滴定至蓝色刚消失为止。

7.1.1.2.4 溶液 A 的准确浓度按式(1)计算,取两次重复测定结果的算术平均值作为分析结果。

$$\rho_A = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 17.01}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $\rho_A$ ——过氧化氢储备溶液 A 的准确浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $V_1$ ——样品所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_0$ ——空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液之物质的量的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V$ ——移取的过氧化氢储备溶液 A 的体积,单位为毫升(mL);

17.01——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,以毫克表示的过氧化氢的质量。

## 7.1.2 高锰酸钾标准滴定溶液标定法

## 7.1.2.1 过氧化氢储备溶液的制备

用移液管移取 2 mL 过氧化氢(5.3),移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,充分混合。称作溶液 B,该溶液含过氧化氢约 15 mg/mL。

## 7.1.2.2 过氧化氢储备溶液的标定

7.1.2.2.1 用移液管移取 2 mL 溶液 B 于 2 只 100 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(5.13)。

7.1.2.2.2 用高锰酸钾标准滴定溶液(5.12)滴定至出现玫瑰红色,且保持 1 min 内不褪色。

7.1.2.2.3 溶液 B 的准确浓度按式(2)计算,取两次重复测定结果的算术平均值作为分析结果。

$$\rho_B = \frac{V_1 \times c \times 17.01}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $\rho_B$ ——过氧化氢储备溶液 B 的准确质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $V_1$ ——样品所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $c$ ——高锰酸钾标准滴定溶液之物质的量的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V$ ——移取的过氧化氢储备溶液 B 的体积;

17.01——与 1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$ ] 相当的,以毫克表示的过氧化氢的质量。

7.1.2.2.4 用移液管移取 5 mL 溶液 B 于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,充分混合,称作溶液 C,该溶液含过氧化氢约 1.5 mg/mL。溶液 C 的准确质量浓度按式(3)计算:



$$\rho_C = \frac{1}{10}\rho_B \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$\rho_C$ ——过氧化氢储备溶液 C 的准确质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$\rho_B$ ——过氧化氢储备溶液 B 的准确质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

7.2 过氧化氢标准溶液的制备

用移液管移取 0.5 mL 溶液 A 或溶液 C 至已盛有 25 mL 乙酸酐(5.2)的 50 mL 棕色容量瓶中,并用乙酸酐(5.2)稀释至刻度,得到含过氧化氢约 15  $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液,称作溶液 D。按式(4)计算溶液 D 的准确质量浓度:

$$\rho_D = \frac{\rho \times 0.50 \times 1\,000}{50.00} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$\rho_D$ ——过氧化氢标准溶液 D 的准确浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho$ ——过氧化氢储备溶液 A 或溶液 C 的准确浓度  $\rho_A$  或  $\rho_C$ ,单位为毫克每毫升(mg/mL);

0.50——移取的过氧化氢储备溶液 A 或溶液 C 的体积,单位为毫升(mL);

50.00——过氧化氢标准溶液 D 的体积,单位为毫升(mL)。

7.3 校准曲线的绘制

7.3.1 在 6 只已干燥的 100 mL 具塞锥形瓶中,分别移取按表 1 规定的乙酸酐(5.2)和过氧化氢标准溶液 D(7.2),每只锥形瓶中所含的过氧化氢约为 0.00、0.75  $\mu\text{g}$ 、1.5  $\mu\text{g}$ 、3.75  $\mu\text{g}$ 、7.5  $\mu\text{g}$  和 11.25  $\mu\text{g}$ 。

表 1 制备校准曲线时乙酸酐和过氧化氢标准溶液的加入量

移取的溶液	1	2	3	4	5	6
乙酸酐/mL	5.00	4.95	4.90	4.75	4.50	4.25
溶液 D/mL	0.00	0.05	0.10	0.25	0.50	0.75

7.3.2 依次移取 25 mL 无过氧化物丙烯腈(5.15)于上述 6 只锥形瓶中,摇匀。每只锥形瓶中丙烯腈所含的过氧化氢质量分数约为 0.00、0.037 mg/kg、0.074 mg/kg、0.19 mg/kg、0.37 mg/kg 和 0.56 mg/kg,按式(5)计算各标准溶液的质量分数  $w$ (mg/kg):

$$w = \frac{\rho_D \times V_i \times 10^{-3}}{\rho \times 25.0 \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$w$ ——校准曲线中各点所含过氧化氢的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho_D$ ——溶液 D 的准确浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V_i$ ——所移取的溶液 D 的体积,单位为毫升(mL);

$\rho$ ——取样时丙烯腈的密度,单位为克每毫升(g/mL);

25.0——所移取的无过氧化物丙烯腈体积,单位为毫升(mL)。

7.3.3 加入 0.50 g $\pm$ 0.02 g 碘化钾(5.1)于锥形瓶中,具塞,摇动 3 min,避光反应 40 min。

注:在加入碘化钾之前,锥形瓶需用铝箔避光或使用有色锥形瓶以避光。计时从碘化钾加入锥形瓶开始,避光反应时间中包含摇动溶液的 3 min。

7.3.4 在 365 nm 处,用 2 cm 吸收池,以蒸馏水为参比测定各溶液的吸光度。

7.3.5 以每一个标准溶液净吸光度(标准溶液吸光度减去空白溶液的吸光度)对丙烯腈中过氧化氢质量分数  $w$ (mg/kg)绘制校准曲线。

8 试样的测定

8.1 移取 5 mL 乙酸酐(5.2)和 25 mL 丙烯腈试样到 100 mL 已干燥的具塞锥形瓶中,以下按 7.3.3、



#### 7.3.4 步骤进行。

注 1: 当试样中过氧化物含量超过 0.6 mg/kg 时取样量酌减。

注 2: 乙酸酐可吸收丙烯腈中的水分并保持样品溶液呈酸性。

8.2 同时按 8.1 步骤, 用无过氧化物丙烯腈(5.15)做一空白试验。

8.3 根据试样的净吸光度(实测试样的吸光度减去空白溶液的吸光度), 在校准曲线上查得丙烯腈试样中的过氧化物(以  $\text{H}_2\text{O}_2$  计)含量, 单位为毫克每千克(mg/kg)。

### 9 分析结果的表述

取两次重复测定结果的算术平均值表示其结果, 按 GB/T 8170 规定进行修约, 精确至 0.01 mg/kg。

### 10 重复性

在同一实验室, 由同一操作者使用相同设备, 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平均值的 20%, 以大于其平均值 20% 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) 本部分编号。
- 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。
- e) 分析人员的姓名及分析日期等。



附录 A  
(资料性附录)

本部分章条编号与 ASTM E 1784:1997(2002)章条编号对照

表 A.1 本部分章条编号与 ASTM E 1784:1997(2002)章条编号对照

本部分章条编号	对应的 ASTM E 1784:1997(2002)章条编号
1	1
2	2
3	3
—	4
4	5,6.6
5	6
6	—
—	7
7	8
7.1	8.1~8.5
7.2	8.6
7.3	8.7~8.10
8	9
8.1	9.1,9.2,9.3
8.2	9.1,9.2,9.3
8.3	9.4
9	10
10	11
11	—
—	12



**M** **美析仪器**  
**MACY** MACY INSTRUMENT  
专业光度计系列生产厂家  
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

工业用丙烯腈

第 10 部分：过氧化物含量的测定

分光光度法

GB/T 7717.10—2008

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

2008年9月第一版 2008年9月第一次印刷

\*

书号：155066·1-33380 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话：(010)68533533



GB/T 7717.10-2008