



中华人民共和国国家标准

GB/T 7717.14-94

工业用丙烯腈中铜含量的测定 分光光度法

Acrylonitrile for industrial use—Determination
of content of copper—Spectrophotometric method

1994-07-04 发布

1995-04-01 实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

工业用丙烯腈中铜含量的测定 分光光度法

GB/T 7717.14-94

Acrylonitrile for industrial use—Determination
of content of copper—Spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定工业用丙烯腈中铜含量的分光光度法。

本标准适用于工业用丙烯腈中微量铜的测定,测定范围 $0 \sim 0.0001\% (m/m)$ 。

当铁的含量超过铜含量的 100 倍时,对铜的测定会产生干扰。

2 引用标准

GB/T 3723 工业用化学产品采样的安全通则

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 9721 化学试剂 分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分)

3 方法提要

3.1 将试样蒸发,用混合酸消化以除去有机物质。同时,使铜转化为水溶性的硫酸铜。将柠檬酸铵加入该溶液进行掩蔽,并把溶液的 pH 值调节至 9.1 ± 0.1 。加入的二乙氨基二硫代甲酸钠(Sodium diethyldithiocarbamate trihydrate, $C_2H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$, 简称 DDTC)与铜离子反应后形成黄色的络合物。用分光光度计在 448 nm 处测量溶液的吸光度。利用标准曲线,将吸光度换算成对应的铜含量。

4 试剂与材料

除另有说明外,所用的试剂规格均指分析纯,所用的水均为二次重蒸水。

4.1 高氯酸。

注意:高氯酸是腐蚀性液体,对眼睛、皮肤和粘膜有剧烈的刺激性,吸入或进入消化系统具有高毒性。它的各种溶液同有机物接触,有可能形成强力的爆炸混合物。震动,遇热或发生化学反应都可能促使发生爆炸。同高氯酸反应必须置于合适结构的通风柜中进行。在贮存时,应与可燃物、有机物、强脱水剂、氧化剂及还原剂隔离,并保持冷却状态,但不应低于 -20°C ,以免冻裂玻璃容器。

4.2 氨水。

4.3 混合酸:将 5 体积的浓硫酸和 2 体积的浓硝酸混合而成。

4.4 柠檬酸铵溶液(200 g/L):将 100 g 柠檬酸铵用适量水溶解后稀释至 500 mL,若有浑浊则应进行过滤。

4.5 DDTC 溶液(1 g/L):将 0.5 g D. D. T. C 用适量水溶解后稀释至 500 mL。

4.6 铜溶液。

铜的标准溶液用硫酸铜配制,并应贮存在聚乙烯材质的试剂瓶中,保存期一个月。

4.6.1 铜的贮备液(500 $\mu\text{g}/\text{mL}$):把 0.196 5 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解于适量水中,定量移入 100 mL 容量瓶中,并用水稀释至刻度。

4.6.2 铜的标准溶液(5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$):吸取 10.0 mL 铜的贮备液,置于 1 L 容量瓶中,并用水稀释至刻度。

4.7 硝酸溶液:将 250 mL 浓硝酸小心地加入于 580 mL 水中。

5 仪器与设备

5.1 分光光度计:适用于可见光范围进行测量,且配有 3 cm 厚度的吸收池。

5.2 pH 测量仪:精度为 0.1 pH 单位。

5.3 分析天平:感量 0.000 1g。

5.4 过滤漏斗:玻璃材质。

5.5 烧杯:50、250 mL。

5.6 容量瓶:25、100、500 和 1 000 mL。

5.7 移液管:5、10 mL。

5.8 玻璃表面皿: ϕ 75 mm。

5.9 量筒:250 mL。

5.10 定量滤纸:中速。

5.11 加热板:防爆型。

6 采样

6.1 按 GB/T 3723、GB/T 6678、GB/T 6680 的规定采取样品。

6.2 若实验室样品存在雾状浑浊或悬浮物,应进行过滤,所得清澈滤液作为试样。凡清澈的样品可直接作为试样。

7 分析步骤

在进行分析前,应用热的硝酸溶液(4.7)洗涤所有玻璃器皿,并用水淋洗,以除去沾污的痕迹量的铜。

7.1 标准曲线绘制

7.1.1 在 5 只 50 mL 烧杯中,依次加入铜的标准溶液 1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 mL,分别用水稀释至 10 mL 为标准样品溶液。各自铜含量为 5.0、10.0、15.0、20.0 和 25.0 μg 。

7.1.2 量取 10 mL 水,置于另一 50 mL 烧杯作为空白标准样品液。

7.1.3 各加入 5 mL 柠檬酸铵溶液,分别用氨水调节各溶液至 $\text{pH}=9.1 \pm 0.1$ 。把这些溶液定量地转入对应的 25 mL 容量瓶中,再各加入 1 mL D. D. T. C 溶液,用水稀释至刻度,摇匀。在室温下放置 5 min,将适量已显色的溶液移置于 3 cm 吸收池,以水作对照液,在分光光度计上,于 448 nm 处测量其吸光度。

7.1.4 以铜含量(μg)为横坐标,净吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线。净吸光度值等于各标准样品液的吸光度值减去空白标准样品的吸光度值。

正常时,标准曲线的绘制(7.1)应每隔三个月进行一次。

7.2 试样测定

7.2.1 取 100 g 试样(6.2)置于 250 mL 烧杯中,用玻璃表面皿盖住,置于加热板上,加热至沸腾,直至蒸干。把烧杯取下,冷却。

7.2.2 加 3 mL 混合酸于烧杯(7.2.1)中,再加热至沸腾,直至冒出白色烟雾,并浓缩至溶液体积约 1~2 mL,冷却。

如果残留物染色,再次进行消化,或小心加入 0.2 mL 高氯酸进行氧化、加热、冒烟雾至尚存 1~2 mL 溶液,冷却。

若残留物仍染色,继续重复混合酸的消化过程,直至残留物无色。

上述过程都应在通风柜内进行。

冷却后,向烧杯缓缓加入 5 mL 水,以溶解残留物。将该溶液定量转移入 50 mL 烧杯中,使其总体积保持约为 10 mL。按(7.1.3)的同样步骤,测量试样试验的吸光度值。

7.2.3 同时,控制与试样试验完全相同的步骤(7.2.2)进行空白试验,并得到空白试验的吸光度值。

8 分析结果的表示

8.1 计算

从试样试验的吸光度值(7.2.2)减去空白试验的吸光度值(7.2.3),得到试样试验的净吸光度值。从标准曲线上读得相应的铜量(m)。并用下式计算试样中铜含量(%):

$$X = \frac{m}{100} \times 10^{-4}$$

式中: X ——铜的质量百分数, %;

m ——由标准曲线上读得的铜量, μg ;

100——所取的丙烯腈试样量, g 。

8.2 结果的表示

用质量百分数报告丙烯腈试样中的铜含量,取两次重复测定的平均值,作为分析结果,并精确至 0.000 001%。

9 精密度

9.1 重复性

同一操作者,在同一台仪器上,对同一试样,两次重复测定的结果之差,应不超过其平均值的 30%。

10 报告

报告应包括如下内容:

- a. 有关样品的全部资料,例如样品的名称、批号、采样点、采样日期、时间等。
- b. 采用的标准编号。
- c. 分析结果。
- d. 测定时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。

附加说明:

本标准由中国石油化工总公司提出。

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。

本标准由上海高桥石化公司化工厂负责起草。

本标准主要起草人蔡春晖、金国玲、王均甫。

本标准参照采用前苏联国家标准 ГОСТ 11097-86 第 4.7 条《工业用丙烯腈技术条件 铜的质量百分数的测定》。