

# DB13

## 河北省地方标准

DB13/T 2499.2—2017

---

### 液态混合物的测定方法 第2部分：总硫和总氯同步测定 (离子色谱法)

2017-05-17 发布

2017-08-01 实施

河北省质量技术监督局

发布

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

DB13/T 2499-2017 《液态混合物的测定方法》分为三个部分：

- 第1部分：弹筒发热量测定（氧弹量热法）；
- 第2部分：总硫和总氯同步测定（离子色谱法）；
- 第3部分：总磷测定（钼酸铵分光光度法）。

本标准是DB13/T 2499-2017的第2部分。

本标准的附录A为规范性附录。

本标准由廊坊市质量技术监督局提出。

本标准起草单位：新奥科技发展有限公司、河北省计量监督检测院廊坊分院。

本标准主要起草人：杨瑛、苗桂珍、王跃、张彩凌、牛春芳、冯景屹、李景。

## 液态混合物的测定方法

### 第2部分：总硫和总氯同步测定（离子色谱法）

#### 1 范围

本标准规定了液态混合物的测定方法 第2部分 总硫和总氯同步测定(离子色谱法)的术语和定义、原理、试剂、溶液制备、仪器和材料、分析步骤、结果计算、重复性。

本标准中总硫测定方法检出限为10.11 mg/kg，总氯测定方法检出限为25.14 mg/kg。在初始试样中存在的或在燃烧过程中产生的不可溶的硫酸盐和氯化物不能被本部分完全分析。

#### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 384-1981 石油产品热值测定法

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

#### 3 术语和定义

以下术语和定义适用于本文件。

##### 3.1

##### 总硫

在液态混合物中以有机化合物或无机化合物形态存在的硫总量，可以在燃烧后通过水溶液吸收或溶解于水溶液当中转化成硫酸根离子。

##### 3.2

##### 总氯

在液态混合物中以有机化合物或无机化合物形态存在的氯总量，可以在燃烧后通过水溶液吸收或溶解于水溶液当中转化成氯化物。

#### 4 原理

试样在密闭的系统内（一个能充有高压氧气的氧弹）通过燃烧被氧化，含硫和氯的化合物被吸收溶液吸收和/或溶解于吸收溶液中，分别转化为硫酸盐及氯化物，离子色谱仪进行定性定量测定。

#### 5 试剂

##### 5.1 总则

本标准使用以下试剂，纯度应为优级纯：

- a) 无水乙醇；
- b) 乙酸乙酯；
- c) 无水碳酸钠；
- d) 碳酸氢钠；
- e) 氢氧化钠。

## 5.2 水

应符合GB/T 6682-2008中一级水的规定。

## 5.3 双氧水

浓度应为30%。

## 6 溶液制备

### 6.1 吸收液 1

分别准确称取无水碳酸钠及碳酸氢钠各1.00 g，置于1 000 mL的容量瓶中，加一级水适量，溶解后用一级水稀释定容至刻度，为吸收液1。

### 6.2 吸收液 2

将5.00 mL浓度为30%的双氧水以及10.00 mL按6.1配制的吸收液1混和均匀，为吸收液2。

### 6.3 淋洗液

准确称取氢氧化钠1.840 0 g，置于2 000 mL棕色容量瓶中，加一级水适量，溶解后用一级水稀释定容至刻度，为淋洗液。

### 6.4 硫酸根离子标准溶液

浓度应为1 000 mg/L。

### 6.5 氯离子标准溶液

浓度应为1 000 mg/L。

### 6.6 硫酸根及氯离子混合标准储备溶液

分别精确量取硫酸根离子以及氯离子标准溶液5.00 mL，置于50 mL棕色容量瓶中，用按6.3配制的淋洗液定容至刻度，浓度为1 000 mg/L，于4 ℃保存可使用一个月。

### 6.7 硫酸根及氯离子混合标准工作溶液

将按6.6配制的标准储备溶液按6.3配制的淋洗液稀释至浓度为1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L、50.00 mg/L、100.00 mg/L的混合标准系列工作溶液待用。混合标准工作溶液宜保存于4 ℃冰箱中。

## 7 仪器和材料

### 7.1 全自动量热仪

内置氧弹以及试样点火装置，可按本标准第1部分中附录A的规定方法进行操作。

### 7.2 氧弹

充有压力为3.0 MPa的纯氧和装有可燃物质的燃烧室体，为量热仪重要组成部件，其由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成，试验过程中能保持完全气密。

### 7.3 氧气

应使用99.5%纯度的氧气，不含可燃成分，不允许使用电解氧，压力足以使氧弹充氧至3.0 MPa。

### 7.4 试样点火装置

点火采用（12~24）V的电源。

### 7.5 点火丝

直径0.1 mm左右的镍铬电阻丝，缠绕于坩埚托架上用于引燃试样。

### 7.6 坩埚

用于称放试样，之后被放置于坩埚托架上，宜选用镍铬或石英制品。规格为高（17~18）mm、底部直径（19~20）mm、上部直径（25~26）mm，厚0.5 mm。应保证试样完全燃烧而本身又不受腐蚀和产生热效应。

### 7.7 离子色谱仪

具有电导检测器，精密度要求：RSD<3%。

### 7.8 色谱柱

阴离子交换色谱柱（250 mm×4 mm）。

### 7.9 分析天平

分度值为0.1 mg。

### 7.10 容量瓶

玻璃材质，50 mL或100 mL。

### 7.11 滤膜

孔径0.22 μm，水相。

### 7.12 安瓿瓶

聚乙烯塑料材质，应按照GB 384-1981中 第1.5.2条要求进行制备。

## 8 分析步骤

### 8.1 试样前处理

### 8.1.1 仪器预热

按本标准第1部分中A.1步骤，将仪器开机预热。

### 8.1.2 硫酸盐和氯化物的吸收

硫酸盐和氯化物的吸收操作步骤如下：

- a) 将试样充分混合均匀，称取 2 g（精确至 0.000 1 g）试样于坩埚中，如果试样具有挥发性，需要先将其称放于按 7.12 中制备的安瓿瓶中；如果试样不易点燃或者含氯及硫、含氯或含硫高于 30 mg，需先用无水乙醇或乙酸乙酯稀释后再将稀释液称放于安瓿瓶中；
- b) 将称取试样后的坩埚放置于坩埚托架上，固定好点火丝，移取 15.00 mL 按 6.2 配制的吸收液于氧弹筒内，将筒内壁润湿，将坩埚托架放置于氧弹内，快速小心拧紧氧弹，将氧弹放置于量热仪中，启动量热仪燃烧程序，时间为 15 min，完成后将氧弹从量热仪中小心取下，室温下放置 20 min。

### 8.1.3 转移定容及过滤

打开氧弹，用按 6.2 配制的淋洗液仔细冲洗氧弹筒壁、盖、坩埚托架、坩埚内外等部位，将冲洗液转移并用淋洗液定容至 50 mL 的容量瓶中，摇匀，取其中 10 mL 过 0.22  $\mu$  m 水相微孔滤膜，获得待测试样溶液。

### 8.1.4 设备清洗

使用 40  $^{\circ}$ C ~ 50  $^{\circ}$ C 的热水冲洗氧弹筒壁、盖、坩埚托架、坩埚内外等部位，用一级水彻底清洗氧弹筒壁、盖、坩埚托架、坩埚。

## 8.2 测定

### 8.2.1 仪器测定条件

仪器测定条件如下：

- a) 离子色谱柱：As 18，250 mm $\times$ 4 mm（内径）或相当者；
- b) 流动相：23 mmol/L NaOH 淋洗液；
- c) 流速：1.0 mL/min；
- d) 柱温：30  $^{\circ}$ C；
- e) 进样量：25  $\mu$  L。

### 8.2.2 定性、定量

硫酸根及氯离子混合标准工作溶液在离子色谱仪设定条件下分别进样，以工作溶液浓度（mg/L）为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制 7 点标准工作曲线。取待测试样溶液进行测定，所得的峰面积对应于标准曲线可得被测试样溶液中硫酸根以及氯离子的浓度，被测试样溶液中硫酸根以及氯离子的响应值均应在标准工作曲线线性范围内，处于线性范围中间为宜。混合标准工作溶液的离子色谱图按附录 A 的规定。

### 8.2.3 空白试验

除非被分析的试样拥有的浓度相似，每个试样在检测前均应做空白实验，以无水乙醇或乙酸乙酯代替试样，采用和 8.1 条及 8.2 条相同的步骤和试剂，制备空白溶液。应避免高浓度和低浓度的硫氯的试样交替进行实验。若测定的空白值高于方法检出限，则需要重新进行空白及试样测定。

## 9 结果计算

### 9.1 总硫计算

总硫结果按式(1)计算:

$$x_1 = \frac{c_1 \times f_1 - c_{01}}{m \times 96} \times 50 \times f_2 \times 32 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$x_1$ ——试样中总硫含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_1$ ——从标准工作曲线上得到的被测试样溶液的硫酸根离子浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$c_{01}$ ——从标准工作曲线上得到的空白溶液的硫酸根离子浓度,单位为毫克每升(mg/L);

50——定容体积,单位为毫升(mL);

$m$ ——试样的质量,单位为克(g);

$f_1$ ——被测试样溶液上机前调整稀释倍数;

$f_2$ ——试样稀释倍数;

32——硫单质摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

96——硫酸根离子摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

注:计算结果保留至小数点后两位。

### 9.2 总氯计算

总氯结果按式(2)计算:

$$x_2 = \frac{c_2 \times f_1 - c_{02}}{m} \times 50 \times f_2 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$x_2$ ——试样中总氯含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_2$ ——从标准工作曲线上得到的被测试样溶液的氯离子浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$c_{02}$ ——从标准工作曲线上得到的空白溶液的氯离子浓度,单位为毫克每升(mg/L);

50——定容体积,单位为毫升(mL);

$m$ ——试样的质量,单位为克(g);

$f_1$ ——被测试样溶液上机前调整稀释倍数;

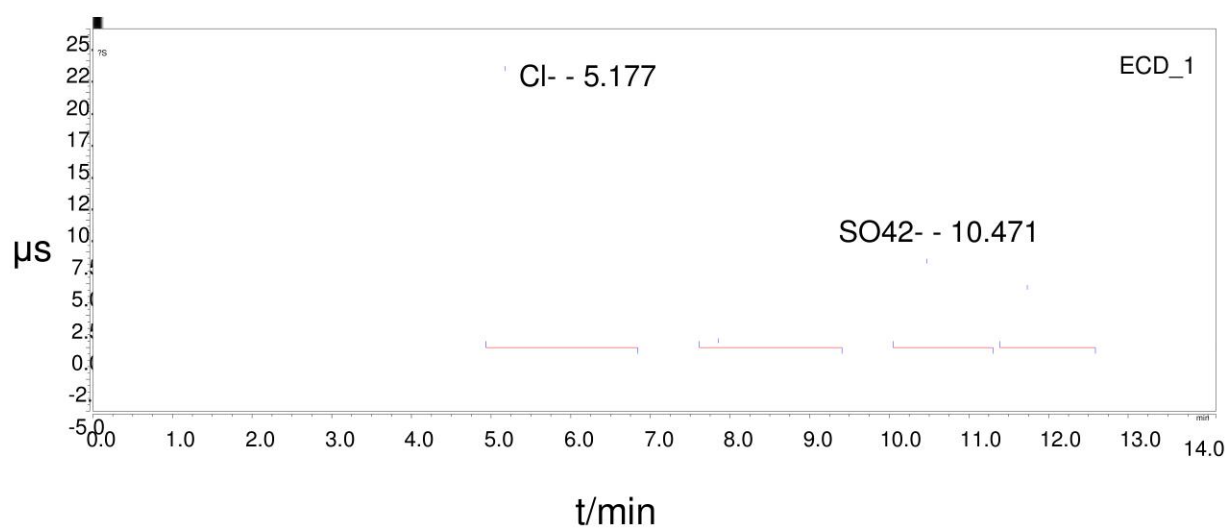
$f_2$ ——试样稀释倍数。

注:计算结果保留至小数点后两位。

## 10 重复性

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

附 录 A  
(规范性附录)  
硫酸根及氯离子标准离子色谱图



图A. 1 硫酸根及氯离子标准离子色谱图