

中华人民共和国国家标准

GB/T 3637—2011
代替 GB/T 3637—1993

液体二氧化硫

Liquid sulphur dioxide

2011-12-30 发布

2012-06-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 3637—1993《液体二氧化硫》，与 GB/T 3637—1993 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 删除了砷(As)的要求(1993 年版的第 3 章)；
- 修改了直角弯管的尺寸(见图 1,1993 年版的图 1)；
- 修改了二氧化硫质量分数测定的内容(见 5.3,1993 年版的 4.2)；
- 修改了“检验规则”的部分内容(见第 6 章,1993 年版的第 5 章)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会(SAC/TC 63/SC 7)归口。

本标准起草单位：浙江巨化股份有限公司硫酸厂、浙江建业化工股份有限公司。

本标准主要起草人：郑学根、章志萍、吴蓬莱、郑丰平。

本标准于 1983 年首次发布,1993 年 8 月第一次修订,本次为第二次修订。

液 体 二 氧 化 硫

重要提示:液体二氧化硫具有强烈的刺激性,操作时应小心谨慎,戴上必要的防毒面具、耐酸手套等劳动防护用品,避免接触到皮肤和吸入呼吸系统,检验时应在通风橱中进行。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者应严格按照有关规定正确使用,并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了液体二氧化硫的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。
本标准适用于工业用液体二氧化硫。

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 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 6283—2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 7144 气瓶颜色标志
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 10478 液化气体铁道罐车
- GB 12268 危险货物品名表
- GB 14193 液化气体气瓶充装规定
- GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素

3 要求

液体二氧化硫按产品质量分为优等品、一等品和合格品,其技术指标应符合表1的规定。

表 1

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观	无色或略带黄色的透明液体		
二氧化硫(SO ₂),w/%	≥ 99.97	99.90	99.60
水分,w/%	≤ 0.020	0.060	0.20
残渣,w/%	≤ 0.010	0.040	0.20

4 采样

4.1 用钢瓶取样(仲裁法)

4.1.1 从液体二氧化硫钢瓶中取样

用容量为 1 L 的采样小钢瓶连接到液体二氧化硫钢瓶出口处的采样管线上,连接处不得漏气。然后打开阀门,用二氧化硫气把小钢瓶中余气全部置换,置换出的气体用碳酸钠溶液(200 g/L)吸收后放空,再继续通气约 10 min 后取下钢瓶。

取下的钢瓶拧上直角弯管(见图 1)。每次取样前,将带有螺帽的直角弯管放在 100 ℃~110 ℃烘箱里烘干。

注:在实际工作中,可根据取样小钢瓶的准确尺寸确定直角弯管的长度与直径的尺寸,使小钢瓶与直角弯管匹配。

单位为毫米

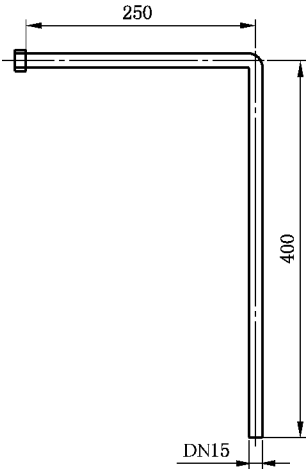
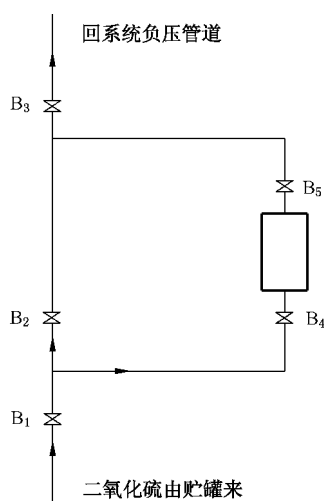


图 1 直角弯管

4.1.2 从罐车灌装线上取样

液体二氧化硫用罐车装运时,可在生产厂灌装线上取样,取样装置按图 2 所示安装。



说明:

B_1 、 B_2 、 B_3 ——操作阀门;

B_4 、 B_5 ——钢瓶阀门。

图 2 取样管线连接示意图

图 2 所示是从贮罐往采样小钢瓶内取样的装置,是由 B_1 、 B_2 和 B_3 组成, B_4 和 B_5 也接在管线内。装置在不工作时, B_1 、 B_2 和 B_3 应关闭。

当准备取样时,按图 2 所示的线路连接好小钢瓶。取样前先把 B_4 和 B_5 关闭,然后依次打开 B_3 、 B_2 和 B_1 ,将管内残余气体用贮罐里的二氧化硫置换完,然后关闭 B_2 ,再打开钢瓶 B_4 、 B_5 ,约 10 min 后(可见到钢瓶外白霜或水珠)依次关闭 B_5 、 B_4 和 B_1 ,打开 B_2 抽去管内剩余气体,再关闭 B_2 、 B_3 ,卸下小钢瓶。

小钢瓶取下后应固定于水平的位置,拧上带有螺帽的直角弯管(见图 1)。每次取样前,将带有螺帽的直角弯管放在 100 °C~110 °C 烘箱里烘干。

4.2 用玻璃瓶取样

打开钢瓶或罐车取样口,放掉取样管上的余气,放出的气体用碳酸钠溶液(200 g/L)吸收后放空,排气数分钟后,用已烘干的 500 mL 细颈磨口玻璃瓶直接取样,当试样充满瓶子后迅速用磨口瓶盖盖好,置于冰水中,防止二氧化硫逸出。

5 试验方法

5.1 一般规定

本标准中所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。

5.2 外观

用目视法测定。

5.3 二氧化硫质量分数的测定

5.3.1 原理

通过扣除杂质(残渣、水分)质量分数总和的方法,计算出二氧化硫的质量分数。

5.3.2 结果计算

二氧化硫(SO₂)的质量分数 w_1 ,按式(1)计算:

$$w_1 = (1 - w_2 - w_3) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

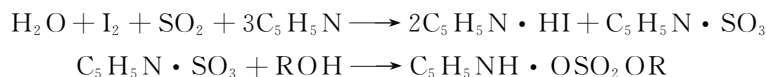
w_2 ——按 5.4 测得水分质量分数的数值;

w_3 ——按 5.5 测得残渣质量分数的数值。

5.4 水分质量分数的测定

5.4.1 原理

存在于试样中的任何水分(游离水或结晶水)与已知滴定度的卡尔·费休试剂(碘、二氧化硫、吡啶和甲醇组成的溶液)进行定量反应。反应式为:



5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 甲醇。如试剂中水的质量分数大于 0.05%,于 500 mL 甲醇中加入 5A 分子筛(5.4.2.3)约 50 g,塞上瓶塞,放置过夜,吸取上层清液使用。

5.4.2.2 卡尔·费休试剂:按照 GB/T 6283—2008 中 5.13 的方法用甲醇制备。也可选用市场上其他配方的卡尔·费休试剂,但应保证选用后的测定结果应与按 GB/T 6283—2008 中 5.13 的方法用甲醇制备的卡尔·费休试剂测定结果一致。

5.4.2.3 干燥剂。可选用下面任一种:

- a) 5A 分子筛:颗粒直径为 3 mm~5 mm,使用前于 500 °C 下焙烧 2 h,并在内装分子筛的干燥器中冷却。使用过的分子筛可用水洗涤、烘干、焙烧再生后备用。
- b) 活性硅胶:用作填充干燥剂。

5.4.2.4 硅酮润滑脂。

5.4.3 仪器

所有使用的玻璃器皿在 100 °C~110 °C 烘箱中预先干燥 30 min,然后在含干燥剂(5.4.2.3)的干燥器中冷却和贮存。

本标准所用仪器见 GB/T 6283—2008 附录 C,由下述部分组成:

- a) 自动滴定管:25 mL 或 10 mL,细尖端,分度 0.05 mL,连接填充干燥剂(5.4.2.3)的保护管,防止大气中湿气进入管内。
- b) 滴定容器:有效容量 100 mL,以磨砂玻璃接头与自动滴定管相连,并有二个支管,一支供电量测定法时插入铂电极用,另一支塞橡皮塞,以便在不打开容器的情况下用注射器注入液体试样。
- c) 铂电极:焊接铂丝电极于玻璃管中,使其插到滴定容器底部,同时与终点电量测定装置的两根铜丝连接。
- d) 电磁搅拌器:固定在可调高度的底座上,使用外包玻璃或聚四氟乙烯的软钢棒搅拌,转速为 150 r/min~300 r/min。
- e) 装卡尔·费休试剂的试剂瓶:容量 3 L 或 1 L,要求与滴定管容量相匹配,棕色玻璃,通过磨砂塞插入自动滴定管的加料管。

- f) 双连橡皮球:双连橡皮球与填充干燥剂的干燥瓶相连,以便压送干燥空气至试剂瓶中,使试剂充满滴定管。
- g) 终点电量测定装置:见 GB/T 6283—2008 附录 C 图 C.3。
- h) 医用注射器:容量适宜,体积经校正。

注:目测法测定时,省略铂电极和终点电量测定装置。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 直接电量滴定法(仲裁法)

5.4.4.1.1 卡尔·费休试剂的标定

按 GB/T 6283—2008 附录 C 图 C.1 所示装配好仪器,用硅酮润滑脂(5.4.2.4)润滑接头,用注射器经橡皮塞注入 25 mL 甲醇(5.4.2.1)到滴定容器中,打开电磁搅拌器,并连接终点电量测定装置。

调节仪器,使电极间有 1 V~2 V 电位差,同时电位计指示出低电流,通常为几微安。为了与存在于甲醇中的微量水反应,由自动滴定管滴加卡尔·费休试剂,直到电流计指示电流突然增加至约 $10\ \mu\text{A}$ ~ $40\ \mu\text{A}$,并至少保持稳定 1 min。

用滴瓶或注射器移取约 0.01 g~0.04 g(精确至 0.000 1 g)的水,迅速加入到滴定容器中,用待标定的卡尔·费休试剂滴定加入的已知量的水(m_1),到电流计指针达到与上次同样的偏斜度,并至少保持稳定 1 min,记录消耗的卡尔·费休试剂的体积(V_1)。

5.4.4.1.2 测定

通过排泄嘴将滴定容器中的残液放完,用注射器经橡皮塞注入 25 mL 甲醇(5.4.2.1)到滴定容器中,打开电磁搅拌器,由自动滴定管加入卡尔·费休试剂,直到电流计指示电流突然增加至约 $10\ \mu\text{A}$ ~ $40\ \mu\text{A}$,并至少保持稳定 1 min。

将采样小钢瓶的一头接上已经干燥处理的直角弯管,打开小钢瓶阀门,放出少量液体二氧化硫样品于废液杯中,然后迅速称取约 40 g 液体二氧化硫(精确至 1.0 g)置于已干燥并已恒量(精确至 0.1 g)的 100 mL 锥形瓶中,并将其立即移入到滴定容器中,塞上滴定容器的橡皮塞,由自动滴定管滴加卡尔·费休试剂,到电流计指针达到与上次同样的偏斜度,并至少保持稳定 1 min,记录消耗的卡尔·费休试剂的体积(V_2)。

5.4.4.2 目测法

5.4.4.2.1 卡尔·费休试剂的标定

按 GB/T 6283—2008 附录 C 图 C.1 装配好仪器。用硅酮润滑脂(5.4.2.4)润滑接头,用注射器经橡皮塞注入 25 mL 甲醇(5.4.2.1)到滴定容器中,打开电磁搅拌器,为了与存在于甲醇中的微量水反应,由自动滴定管滴加卡尔·费休试剂,至溶液呈现棕色。

用滴瓶或注射器移取约 0.01 g~0.04 g(精确至 0.000 1 g)的水,迅速加入到滴定容器中,用待标定的卡尔·费休试剂滴定加入的已知量的水(m_1),到溶液呈现同样棕色,记录消耗的卡尔·费休试剂的体积(V_1)。

注 1:使用滴瓶时,称量向滴定容器中加水前、后滴瓶的质量,通过减差确定使用水的质量(m_1)。

注 2:使用注射器时,可通过测量注入水的温度,根据该温度下水的密度确定使用水的质量(m_1)。

5.4.4.2.2 测定

通过排泄嘴将滴定容器中的残液放完,用注射器经橡皮塞注入 25 mL 甲醇(5.4.2.1),打开电磁搅拌器,为了与存在于甲醇中的微量水反应,由自动滴定管滴加卡尔·费休试剂,至溶液呈现棕色。

将采样小钢瓶的一头接上已经干燥处理的直角弯管,打开小钢瓶阀门,放出少量液体二氧化硫样品于废液杯中,然后迅速称取约 40 g 液体二氧化硫(精确至 1.0 g)置于已干燥并已恒量(精确至 0.1 g)的 100 mL 锥形瓶中,并将其立即移入到滴定容器中,塞上滴定容器的橡皮塞,由自动滴定管滴加卡尔·费休试剂,至溶液呈现同样的棕色。记录消耗的卡尔·费休试剂的体积(V_2)。

5.4.5 结果计算

5.4.5.1 卡尔·费休试剂的水当量 T ,数值以毫克每毫升(mg/mL)表示,按式(2)计算:

$$T = \frac{m_1}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——加入水的质量数值,单位为毫克(mg);
 V_1 ——标定时消耗卡尔·费休试剂体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.4.5.2 水分的质量分数 w_2 ,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{V_2 T}{m \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_2 ——滴定试料消耗的卡尔·费休试剂体积的数值,单位为毫升(mL);
 T ——卡尔·费休试剂水当量的数值,单位为毫克/毫升(mg/mL);
 m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。
两次平行测定结果的绝对差值:优等品和一等品不大于 0.002%,合格品不大于 0.02%。

5.5 残渣质量分数的测定

5.5.1 原理

试样在沸水浴中蒸发至无二氧化硫气味为止,然后在干燥器中冷却,称量。

5.5.2 仪器

- 5.5.2.1 水浴锅。
- 5.5.2.2 锥形瓶:100 mL。

5.5.3 分析步骤

用已恒量(精确至 0.000 1 g)的锥形瓶迅速称取约 100 g 试样,精确至 1.0 g。将锥形瓶放在沸水浴上蒸干,直至无二氧化硫气味逸出为止。蒸干后,用滤纸擦干锥形瓶外部水分,置于干燥器内冷却 30 min,称量。

5.5.4 结果计算

残渣的质量分数 w_3 ,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——锥形瓶和残渣质量的数值,单位为克(g);
 m_2 ——锥形瓶质量的数值,单位为克(g);
 m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

两次平行测定结果的绝对差值:优等品和一等品不大于 0.002%,合格品不大于 0.02%。

6 检验规则

6.1 液体二氧化硫应由生产厂的质量监督检验部门进行检验,保证出厂产品各项指标符合本标准要求。

6.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书或产品合格证,内容包括:生产企业名称、地址、产品名称、生产日期或批号、产品等级、净含量或件数、本标准编号等。

6.3 液体二氧化硫按批量抽查检验。以稳定生产的一槽罐或一天内灌装的同一质量等级的钢瓶作为一批,抽样钢瓶数量按每批钢瓶数量 5%计,但不得少于二瓶。

6.4 液体二氧化硫的取样,可在生产厂灌装口取样,也可在钢瓶或罐车出口处取样。

6.5 使用单位按照本标准对所收到的液体二氧化硫进行验收,核准其质量指标是否符合本标准的要求。当供需双方对产品质量发生异议时,应由有资质的第三方检验机构仲裁检验。

6.6 检验结果按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定是否符合本标准,但在计算液体二氧化硫含量时,残渣、水分的质量分数均取修约前的数值。

6.7 检验结果即使有一项指标不符合本标准要求,应重新取样进行检验,重新检验的结果,即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品为不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

每批出厂的液体二氧化硫罐车或钢瓶上应有牢固清晰的标志,内容包括:产品名称、商标、生产厂厂名、厂址、净含量、批号、产品等级、本标准编号、符合 GB 190 中规定的“毒性气体”标志及 GB/T 191 中规定的“温度极限”标志。

7.2 包装

7.2.1 液体二氧化硫用罐车或钢瓶包装。液体二氧化硫的充装量和充装压力应符合 GB 14193 的规定,不得超过按充装系数为 1.23 kg/L 计算的充装量。钢瓶应有阀门安全帽及防震胶圈,防止撞击或剧烈震动。

7.2.2 充装液体二氧化硫的钢瓶颜色标记见 GB 7144,表面漆色为银灰色,并有明显的黑色“液体二氧化硫”字样;罐车标记按 GB/T 10478 的要求进行,罐体外表均涂黄色的环形色带,并有明显的蓝色“液体二氧化硫”字样。

7.3 运输

7.3.1 液体二氧化硫在运输过程中不应泄漏,应避免容器受太阳直射或受热,温度不能超过 60℃。搬运钢瓶时,切勿激烈振荡,避免引起爆炸。

7.3.2 液体二氧化硫产品的运输应符合中华人民共和国铁路、公路和水路对危险货物运输的有关规定。

7.3.3 用户将空钢瓶或罐车返回生产厂时,钢瓶或罐车内按有关规定应留有余压,并不得低于 0.005 MPa。

7.4 贮存

液体二氧化硫产品应贮存在遮光、低温、通风良好的场所,远离火、热源,与其他化学危险品,特别是易燃品、爆炸品、氧化剂等隔离存放。

8 安全

8.1 液体二氧化硫为强腐蚀性的、有毒的液化气体,根据 GB 12268 的规定,危险货物编号为 1079(CN 号:23013)。根据 GBZ 2.1 的规定,其工作场所空气中允许接触浓度(PC-TWA)应不超过 5 mg/m^3 ,短时间(15 min)允许接触的浓度(PC-STEL)应不超过 10 mg/m^3 。

8.2 从事液体二氧化硫作业的人员应穿戴防护用品,在现场应配备过滤式防毒面具。发生事故时,应使用隔离式防毒面具、橡胶工作服和橡胶手套。

8.3 采样前应检查取样系统的完好性,并要观察风向,注意周围空气中二氧化硫的含量。

8.4 当液体二氧化硫溅落到人体皮肤等部位时,应立即以大量的水冲洗受伤部位。二氧化硫中毒时,应立即将中毒者移出现场,置于新鲜空气中或送往医院抢救治疗。
