

中华人民共和国国家标准

# 石油烃类溴指数测定法 (电位滴定法)

GB 11136—89

Petroleum hydrocarbons — Determination of bromine  
index — Electrometric titration

## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了用电位滴定法测定石油烃类溴指数的方法。

本标准适用于测定蒸馏终点在288℃以下，不含沸点低于-10℃轻馏分的烃类混合物和溴指数为100~1000的烃类物质。这些物质包括直馏的和加氢裂化的石脑油，重整原料油，煤油和航空涡轮燃料等石油馏分。

## 2 引用标准

- GB 1884 石油和液体石油产品密度测定法（密度计法）
- GB 1885 石油计量换算表
- GB 6682 实验室用水规格

## 3 定义和意义

### 3.1 定义

溴指数：在规定的试验条件下，与100g试样反应所消耗溴的毫克数（mgBr/100g）。

### 3.2 意义

溴指数表明石油烃中能与溴反应的物质总量。也可以测定终馏点在288℃以下的石油烃中的不饱和烃，用以评价轻馏分作为反应溶剂的适用性。

## 4 方法概要

将已知量的试样溶解在规定的溶剂中，用溴化钾-溴酸钾标准溶液进行电位滴定。当试样中能与溴作用的物质反应完毕，溶液中有游离溴出现时，溶液的电位突然变化。终点以“死停点”电位滴定仪指示或以电位滴定曲线（E-V曲线）的电位突跃来判断。

## 5 仪器

5.1 电位滴定仪器：5.1.1和5.1.2两种仪器所测定结果有一致性。因此，可任选下列两种仪器之一进行试验。

5.1.1 “死停点”电位滴定仪：此种仪器是由高阻极化电源维持两个铂电极间具有0.8V的电压；指示终点要求两个铂电极间具有50mV的灵敏度，该仪器电路基于“晶体管电位滴定”电路（见附录A）。

5.1.2 自动电位滴定仪或酸度计：凡具有0~1400mV的量程，精确度±5mV；灵敏度±2mV的电位计均可。

- 5.2 玻璃电极：231型。
- 5.3 铂电极：213型。
- 5.4 电磁搅拌器。
- 5.5 记录仪：0~10mV量程；记录误差 $\pm(0.5\sim 1.0)\%$ 用于5.1.2仪器。
- 5.6 滴定池：容积约为150mL带夹层的玻璃滴定池。该滴定池用于维持0~5℃滴定温度。滴定池也可以用烧杯代替，只要能保持滴定温度在0~5℃的温度范围内即可。
- 5.7 滴定管：10,50mL。
- 5.8 移液管：5,10mL。
- 5.9 碘量瓶：500mL。
- 5.10 冷浴：用冰加水维持0~5℃；或是其他任何方法均可。

## 6 试剂

- 6.1 碘化钾：分析纯。
- 6.2 硫酸：分析纯。  
注意：危险品、有毒物、腐蚀性、强氧化性物质。如果接触皮肤严重烧伤。
- 6.3 1,1,1-三氯乙烷或三氯甲烷：分析纯。  
注意：危险品、易燃品、有毒物。如果吸入高浓度蒸气时会导致失去知觉或死亡。
- 6.4 甲醇：分析纯。  
注意：危险品、易燃品、有毒物。如果食入或吸入会导致眼睛失明或致命。
- 6.5 冰乙酸：分析纯。  
注意：危险品、易燃品、有毒物、腐蚀性物质。如果食入或吸入易致命。
- 6.6 碘化汞：分析纯。  
注意：有毒物质、危险品。如果食入会致命。
- 6.7 淀粉：分析纯。
- 6.8 硫代硫酸钠：分析纯。
- 6.9 重铬酸钾：优级纯。  
注意：剧毒物质，如果食入易致命。
- 6.10 溴酸钾：分析纯。
- 6.11 溴化钾：分析纯。
- 6.12 碳酸钠：分析纯。
- 6.13 盐酸：分析纯。  
注意：有毒物、腐蚀性物质。
- 6.14 蒸馏水：符合GB 6682中三级水。

## 7 准备工作

- 7.1 硫酸(1:5)溶液的配制  
将1体积硫酸加到5体积蒸馏水中摇匀。
- 7.2 滴定溶剂配制  
将714mL冰乙酸，134mL 1,1,1-三氯乙烷(或三氯甲烷)，134mL甲醇和18mL硫酸溶液(1:5)混合均匀，配制成1L滴定溶剂。
- 7.3 碘化钾溶液(150g/L)的配制  
在水中溶解150g碘化钾，并稀释至1L。

#### 7.4 淀粉溶液的配制

将5g淀粉和5~10mg碘化汞及3~5mL水一起研磨。将该悬浮物加至2L水中,加热沸腾5~10min,冷却,倾斜上层清液,倒入带塞的玻璃瓶中存放,该溶液最好临用时配制。

#### 7.5 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

7.5.1 配制方法:将12.5g的硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶解在水中,再加入0.01g的碳酸钠(起稳定溶液作用),用水稀释至1L混合均匀。

7.5.2 标定方法:凡是能满足摩尔浓度的标定误差不大于 $\pm 0.0002\text{ mol/L}$ 的任何方法均可,不定期标定溶液以检测出 $0.0005\text{ mol/L}$ 的变化。

#### 7.6 0.05 mol/L 溴化钾-溴酸钾标准溶液

7.6.1 配制方法:将5.1g溴化钾和1.4g溴酸钾溶解在水中,并用水稀释至1L。

7.6.2 标定方法:在500mL碘量瓶中,放入50mL冰乙酸和1mL盐酸。在冰浴中冷却溶液约10min后,不断摇动碘量瓶。用50mL滴定管在90~120s期间,加入40~45mL溴化钾-溴酸钾标准溶液。立即盖上塞子,摇动碘量瓶,再次将此碘量瓶放入冰浴中,在碘量瓶瓶口处加入5mL碘化钾溶液封口。5min后从冰浴中移出碘量瓶,并慢慢地打开盖子,让碘化钾溶液流入碘量瓶中,剧烈地摇动碘量瓶后,沿着塞子的周围加入100mL蒸馏水,迅速地用硫代硫酸钠标准溶液滴定。在接近终点时,加入1mL淀粉指示剂溶液,缓慢地滴定到蓝色消失。溶液浓度标定到四位有效数字。

#### 7.6.3 计算

溴化钾-溴酸钾标准溶液的摩尔浓度 $C_1$ (mol/L),按(1)式计算:

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1 \dots\dots\dots (1)$$

式中: $V_1$ ——溴化钾-溴酸钾标准溶液的体积, mL,

$C_2$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_2$ ——滴定溴化钾-溴酸钾标准溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL。

### 8 试验步骤

8.1 接通仪器电源,稳定0.5h。

8.2 借助于冷却剂,通过滴定池的夹套循环冷却,使整个滴定过程维持在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ ;或其他方式的冷浴冷却烧杯中的试样溶液为 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 。

8.3 在滴定池或烧杯中加110mL滴定溶剂,用移液管参照表1量取试样。插入电极,开动搅拌器,调至快速,但要防止气泡进入溶液中。

注:试样的溴指数通常是不知道的,在这种情况下,推荐用8~10g试样先进行探索试验。试验后根据所得溴指数的大小,按表1取样。试样的质量是按GB 1884和GB 1885在试验温度下测得试样的密度和取样体积计算而得。

表1 取样量

溴指数, mgBr/100g	试样量, g
100~500	10~8
>500~1000	8~4

注:按表1取样量进行试验时,如果溶液浑浊或分为两相时,可减少试样量。

#### 8.4 用“死停点”电位滴定仪测定溴指数

8.4.1 按仪器要求,调正仪器的钟表电位器和辅助电位器位置,使微安表的指针由零点处刚刚起来而又回零。

8.4.2 由10mL滴定管中以小的增量加入溴化钾-溴酸钾标准溶液,直到微安表的指针从零开始摆动,