

轻质石油产品中总硫含量测定法
(电量法)

代替 SY 2506—83

1 主题内容与适用范围

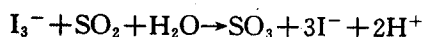
本标准规定了用电量法测定试样中总硫含量的方法。

本标准适用于沸点为 40~310℃ 的轻质石油产品。硫含量测定范围为 0.5~1000ppm。大于 1000ppm 硫含量试样,可经稀释后测定。

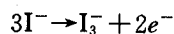
本标准不适用于卤素含量大于 10 倍硫含量,总氮含量大于 10%,重金属含量超过 500ppm 的试样。

2 方法概要

试样在裂解管气化段气化并与载气(氮气)混合进入燃烧段,在此与氧气混合,试样裂解氧化,硫转化为二氧化硫,随载气一并进入滴定池,与电解液中的三碘离子发生如下反应:



滴定池中三碘离子浓度降低,指示-参比电极对指示出这一变化并和给定的偏压相比较,然后将此信号输入微库仑仪放大器,经放大后输出电压加到电解电极,电解阳极处发生如下反应:



被消耗的三碘离子得到补充,消耗的电量就是电解电流对时间的积分,根据法拉第电解定律即可求出试样的硫含量。

3 仪器与材料

3.1 仪器

3.1.1 微库仑仪:能测量指示-参比电极对之间的电位差,具有抵消这个电位差的偏置电压。有可以调节的放大控制系统,放大此电位差,输出放大电压信号加到电解电极对,电压信号正比于电解电流,并具有可变的量程衰减。

3.1.2 记录器:灵敏度为 1mV,或另配备库仑积分仪。

3.1.3 裂解炉:具有一至三个炉温控制段。

3.1.4 裂解管:由石英制作,形状及尺寸见图 1。或可用其他型式裂解管代替。但能保证试样完全燃烧,以得到所需的最低检出下限。

3.1.5 滴定池:形状及尺寸见图 2。或可用其他型式滴定池代替,滴定池要有两对电极,一对指示-参比电极对,用以指示三碘离子浓度变化。另一对为电解电极对,用以保持三碘离子浓度,四个电极都用铂箔或铂丝制成。滴定池具有一个导管与裂解管联接。

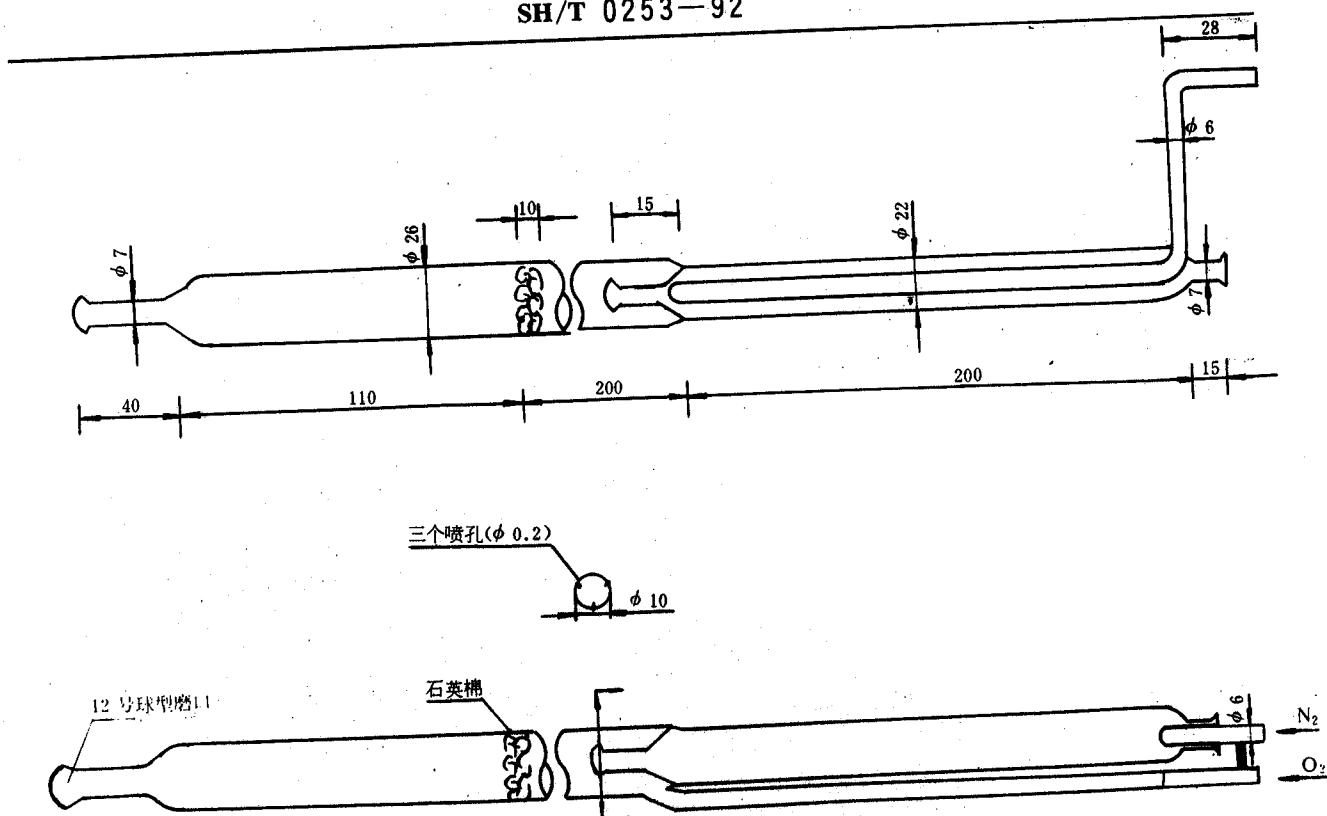


图1 裂解管

- 3.1.6 电磁搅拌器:速度可调,保证滴定池中搅拌棒平稳搅拌。
- 3.1.7 注射进样器:手动进样或注射器自动进样器均可。
- 3.1.8 气体流量计:0~200mL/min 的浮子式流量计。
- 3.1.9 气体稳流器:用于保证气体流量稳定。

3.2 材料

- 3.2.1 氧气:市售普氧,应作空白试验,以避免气体中带入含硫杂质。
- 3.2.2 氮气:市售普氮,应作空白试验,以避免气体中带入含硫杂质。
- 3.2.3 脱硫油:用含硫量比较低的精制油(沸点 60~180℃)经硅胶及氧化铝脱除硫、氮化合物,用本标准测定得到硫含量小于 0.1ppm 的脱硫油,用来配制标样。

注:硅胶及氧化铝活化条件:

硅胶:粗孔 100~200 目,150℃活化 3h;

酸性氧化铝:100~200 目,450℃活化 4~5h。

4 试剂

所用试剂均为分析纯。

- 4.1 冰乙酸。
- 4.2 碘化钾。
- 4.3 叠氮化钠。
- 4.4 碘:粒度为 20 目或小于 20 目。
- 4.5 蒸馏水:一次蒸馏水经活性炭和混合离子交换树脂处理或二次蒸馏水。水质电导率达 $10^6 \text{ cm} \cdot \Omega$ 。
- 4.6 环己烷(沸点 80℃)、异辛烷(沸点 99.3℃)、十六烷(沸点 287.5℃)等高纯度溶剂(硫含量小于 0.1ppm)都可以用来配制标样。
- 4.7 硫化合物的基准试剂,可选用噻吩、二丁基硫醚、二苄基硫醚、二苄基二硫化物、苯并噻吩等硫化物。

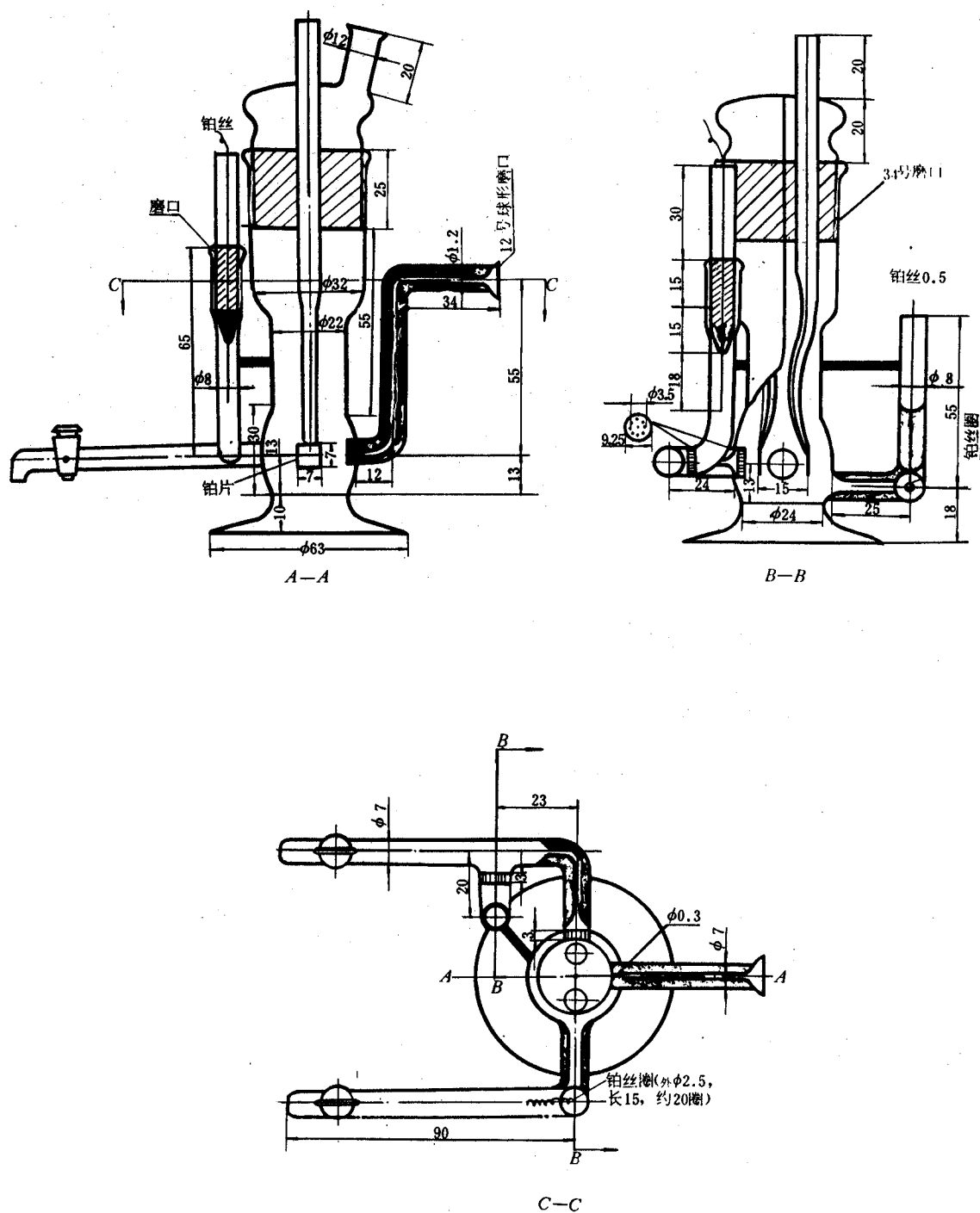


图 2 滴定池

5 准备工作

5.1 电解液配制:取 0.5g 碘化钾, 0.6g 叠氮化钠, 溶于 500mL 蒸馏水中, 加 5mL 冰乙酸, 稀释到 1000mL, 贮存在棕色瓶中。

5.2 硫的标样:配制时要考虑到标准溶液的沸点及硫化物的类型与试样比较接近, 选用合适的溶剂及基准硫化物。首先配制一个硫含量为 100 到 1000ppm 的标样, 由于分析试样硫含量范围较大, 相应地稀释一系列不同浓度的标样, 供给分析试样使用。

标样配制:在 100 或 1000mL 容量瓶内装入少量脱硫油或高纯度溶剂, 准确称取一定量硫化物, 放入容量瓶内, 加脱硫油或高纯度溶剂到容量瓶刻线, 用质量或容积计算标样硫含量 S_2 , % (m/m)。

$$S_2 = \frac{m \cdot S_1 \times 10^6}{m + m_1} = \frac{m \cdot S_1 \times 10^6}{m + V \cdot \rho} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m ——基准硫化物质量, g;

S_1 ——基准硫化物硫含量百分数, % (m/m);

m_1 ——溶剂质量, g;

V ——溶剂体积, mL;

ρ ——取样时溶剂密度, g/mL。

5.3 仪器准备

5.3.1 裂解管的进样口, 换上新的耐热硅橡胶隔膜。

5.3.2 裂解管仔细地安放在裂解炉中并按图 3 的要求连接氧气和氮气。

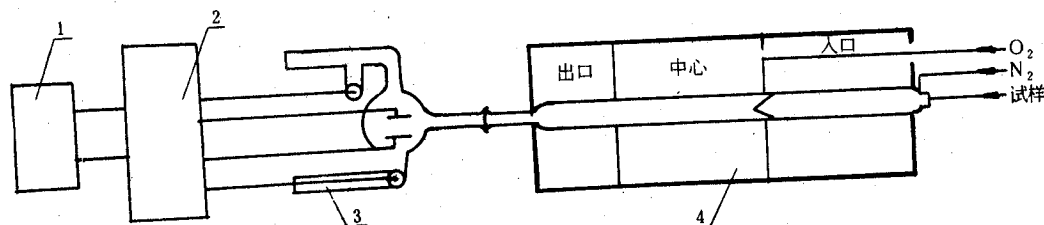


图 3 流程图

1—记录器; 2—微库仑仪; 3—滴定池; 4—裂解炉

5.3.3 用电解液冲洗滴定池数次, 假如参比电极和电解电极侧臂中有气泡, 要仔细地排除, 并保持电解液面高出铂电极 3~6mm。

5.3.4 滴定池入口导管外侧应加绕电热带, 或其他保温措施, 以防止水蒸气冷凝。

5.3.5 把滴定池放在搅拌器上, 注意池底要放在搅拌器的中心, 并使滴定池入口导管与裂解管出口连接。调整滴定池盖位置, 使电解阳极铂片面对电解阴极一侧。

5.3.6 控制合适的搅拌速度使电解液产生轻微的旋涡为宜。搅拌速度不宜过快或不平稳, 避免搅拌棒撞弯电极铂片; 但搅拌速度过慢将延迟电解液的平衡过程而影响整个测定结果。

5.3.7 接通电热带电源, 并调整到所需温度。

5.3.8 调节气体流量及炉温, 操作条件如下:

裂解炉温度, °C

入口段 600~700

中心段 800~1000

出口段 700~800

气体流量, mL/min

反应气 O₂ 40~200

载气 N₂ 40~200

5.3.9 微库仑仪的操作条件要根据硫含量大小,作相应的调节,通常偏压在 120~160mV 之间,也可按不同型号仪器选择适当的偏压值。选择适当的放大倍数和量程选择电阻值,使在记录器量程内得到对称峰形。

6 试验步骤

6.1 选用一个与估计试样中硫含量近似的标样,进行标定试验,两次测定结果之差,不超过 8.1 条的精密密度,取平均值,按式(2)计算回收率 C, %。

$$C = \frac{S_2}{S_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: S₂——标样硫含量测定平均值, ppm;

S₃——标样硫含量配制值, ppm。

6.2 回收率必须大于 75%,才能进行试验。

6.3 试样的取量、方法可用体积法及重量法两种。

6.3.1 体积法:用分析试样洗 10μL 注射器数次,准确抽取试样 8μL,使注射器针头向上,把针头内贮存的试样抽吸到刻度针管里,使试样的凹面最低点位于 1μL 刻线处,读取针管内标准试样体积数。试样注射完毕后,重复上述操作,并读取试样残留体积数。两者差值即为进样量。

6.3.2 重量法:采用注射前后称量的方法,可以得到更精确的试样注射量。

6.4 进样速度最好控制在 0.1~1μL/s 以内,以保证燃烧完全。

6.5 未知试样的试验步骤与标样相同。

7 计算

7.1 试样总硫含量 S(ppm)按式(3)或式(4)计算:

$$S = \frac{0.166 \times Q}{V \cdot \rho \cdot C} = \frac{0.166 \times Q}{m_2 \cdot C} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S = \frac{9948 \times A \cdot V' \cdot S'}{R \cdot V \cdot \rho \cdot C} = \frac{9948 \times A \cdot V' \cdot S'}{R \cdot m_2 \cdot C} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: Q——测定电量, μC;

V——试样体积, μL;

ρ——取样时试样密度, g/mL;

m₂——试样质量, mg;

C——回收率, %;

A——测定峰面积, cm²;

V'——记录器灵敏度, mV/cm;

S'——记录器纸速, cm/min;

R——微库仑仪量程选择电阻值, Ω。

8 精密度

8.1 重复性:同一操作者重复测定两个结果之差不应超过图 4a、b 中重复性曲线的值。

8.2 再现性:不同实验室各自提出两个结果之差不应超过图 4a、b 中再现性曲线的值。

注:图 4a、b 是在对数坐标纸上所作的精密度曲线。

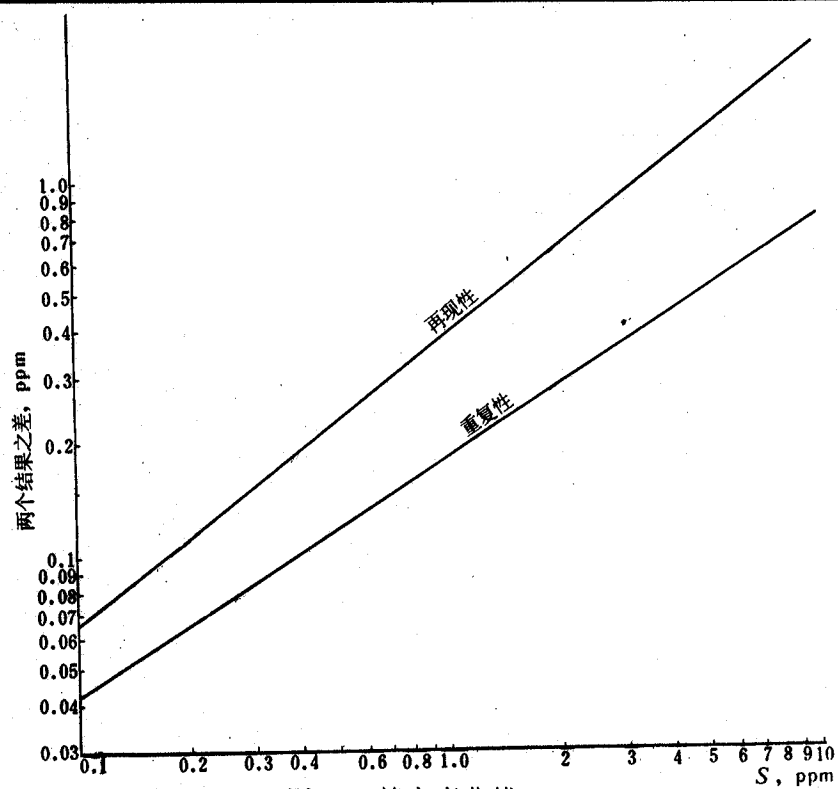


图 4a 精密度曲线

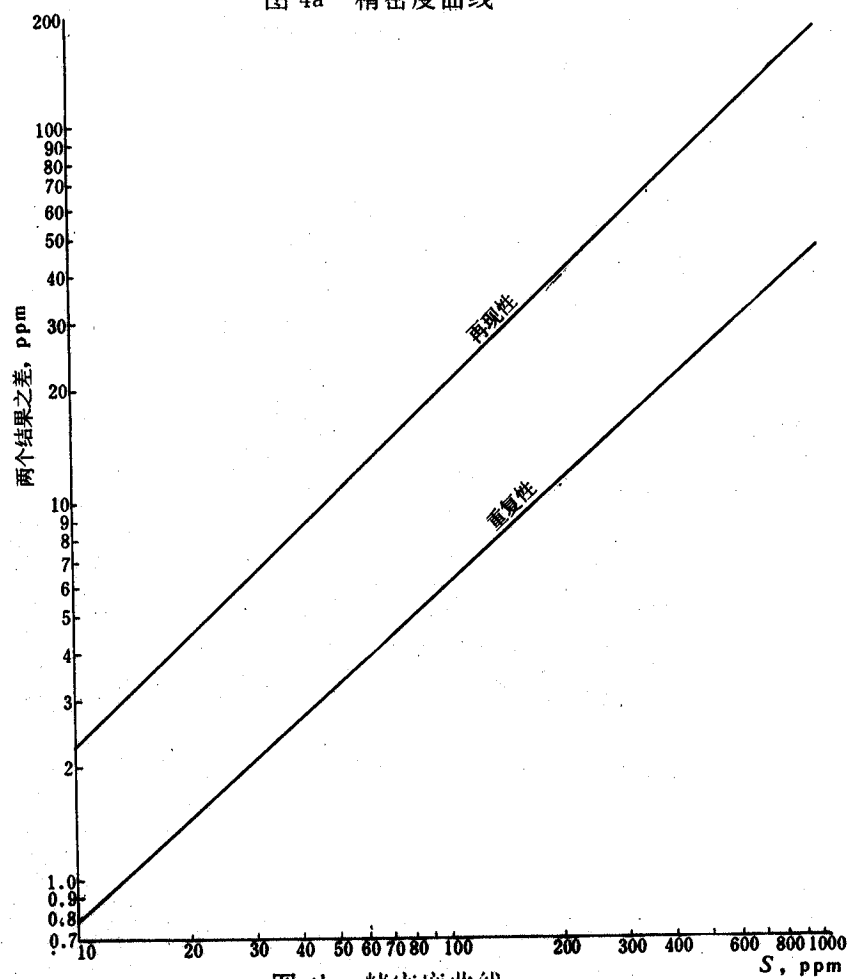


图 4b 精密度曲线

附 录 A
公 式 的 推 导
(参考件)

根据法拉第电解定律,试样中总硫量 $S(g)$ 按式(A1)计算:

$$S = \frac{Q_1}{F} \times 16 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

因为 $\text{ppm} = \frac{g}{g} \times \frac{1}{10^6} = \mu\text{g/g}$

所以试样中总硫含量 $S(\text{ppm})$ 按式(A2)或(A3)计算:

$$\begin{aligned} S &= \frac{Q \times 16 \times 10^6 \times 10^{-6}}{F \cdot V \cdot \rho \cdot C \times 10^{-3}} \\ &= \frac{0.166 \times Q}{V \cdot \rho \cdot C} \\ &= \frac{0.166 \times Q}{m_2 \cdot C} \quad \dots\dots\dots (A2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{A \cdot V' \times S' \times 16 \times 10^{-3} \times 10^6 \times 60}{F \cdot R \cdot V \cdot \rho \cdot C \times 10^{-3}} \\ &= \frac{9948 \times A \cdot V' \cdot S'}{R \cdot V \cdot \rho \cdot C} \\ &= \frac{9948 \times A \cdot V' \cdot S'}{R \cdot m_2 \cdot C} \quad \dots\dots\dots (A3) \end{aligned}$$

式中: Q_1 ——测定的总电量, C;

Q ——测定的总电量, μC ;

A ——峰面积, cm^2 ;

V' ——记录器灵敏度, mV/cm ;

S' ——记录器纸速, min/cm ;

16——硫的克当量, g/eq ;

10^{-3} ——毫伏转换为伏的系数, V/mV ;

10^{-6} ——微库仑转换为库仑的系数, $\text{C}/\mu\text{C}$;

10^6 ——克转换为微克的系数, $\mu\text{g/g}$;

60——分转换为秒的系数, s/min ;

F ——法拉第电解常数为 96500, C/eq ;

R ——微库仑仪量程选择电阻值, Ω ;

V ——试样体积, μL ;

ρ ——取样时试样密度, g/mL ;

m_2 ——试样质量, mg ;

C ——回收率, %;

10^{-3} ——微升转换为毫升的系数, $\text{mL}/\mu\text{L}$;

毫克转换为克的系数, g/mg 。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由抚顺石油化工研究院负责起草。

本标准主要起草人陈慧依。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D3120—82《轻质液体石油烃微量硫测定法(氧化微库仑法)》。