

轻质石油产品中总硫含量测定法  
(电量法)

## 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。

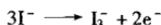
本标准不适用于卤素含量大于 10 倍硫含量，总氮含量大于 10%，重金属含量超过 500ppm 的试样。

## 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：



被消耗的二碘离子得到补充，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。

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。

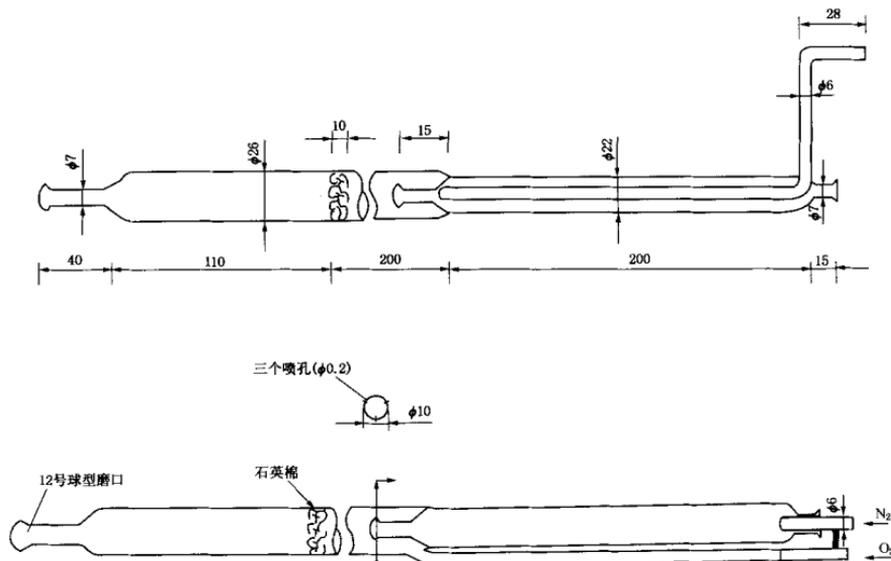


图 1 裂解管

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 硫化物的基准试剂：可选用噻吩、二丁基硫醚、二苯基硫醚、二苯基二硫化物、苯并噻吩等硫化物。

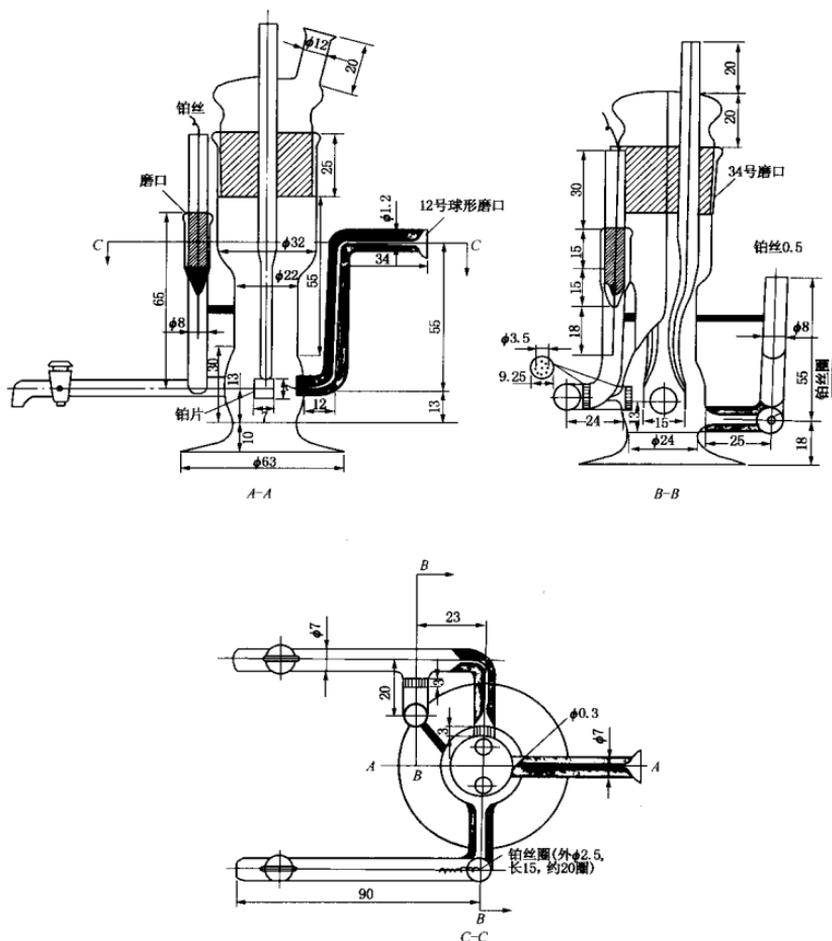


图2 滴定池

## 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；  
 $\rho$ ——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。

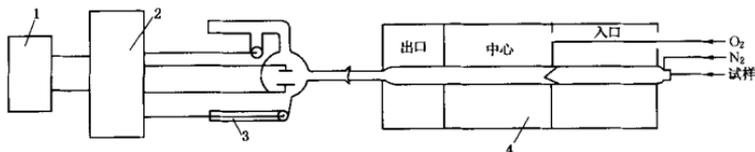


图3 流程图

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，℃

入口段	600~700
中心段	800~1000
出口段	700~800

气体流量，mL/min

反应气 O <sub>2</sub>	40~200
载气 N <sub>2</sub>	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条的精密性，取平均值，按式(2)计算回收率  $C$ ，%

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

式中:  $S_2$ ——标样硫含量测定平均值, ppm;

$S_3$ ——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 10 $\mu$ L 注射器数次, 准确抽取试样 8 $\mu$ L, 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 1 $\mu$ L 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 ~ 1 $\mu$ L/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:

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

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

式中:  $Q$ ——测定电量,  $\mu$ C;

$V$ ——试样体积,  $\mu$ L;

$\rho$ ——取样时试样密度, g/mL;

$m_2$ ——试样质量, mg;

$C$ ——回收率, %;

$A$ ——测定峰面积,  $\text{cm}^2$ ;

$V'$ ——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,  $\Omega$ 。

## 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、图 4b 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、图 4b 中再现性曲线的值。

注: 图 4a、图 4b 是在对数坐标纸上所作的精密度曲线。

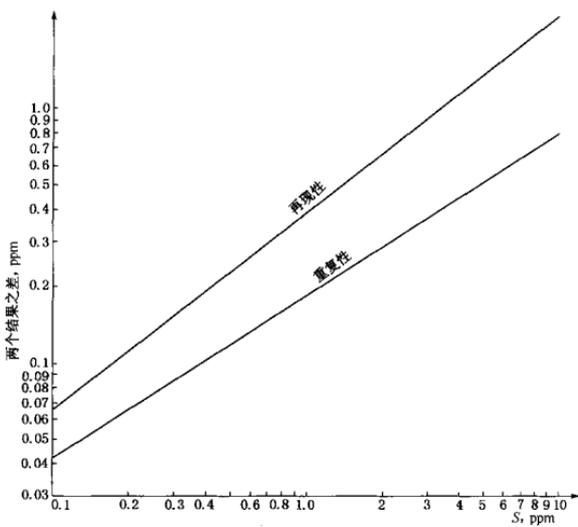


图 4a 精密曲线

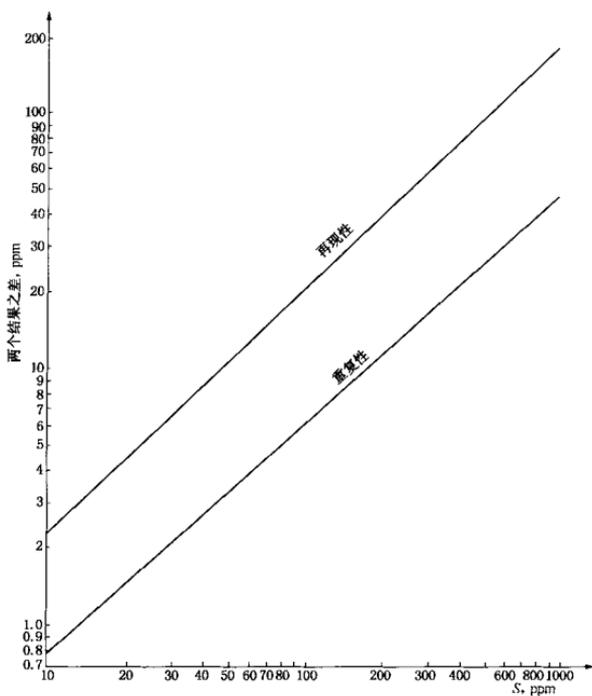


图 4b 精密曲线

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

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,  $\mu\text{C}$ ;

$A$ ——峰面积,  $\text{cm}^2$ ;

$V'$ ——记录器灵敏度,  $\text{mV}/\text{cm}$ ;

$S'$ ——记录器纸速,  $\text{min}/\text{cm}$ ;

16——硫的克当量,  $\text{g}/\text{eq}$ ;

$10^{-3}$ ——毫伏转换为伏的系数,  $\text{V}/\text{mV}$ ;

$10^{-6}$ ——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,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

60——分转换为秒的系数,  $\text{s}/\text{min}$ ;

$F$ ——法拉第电解常数为 96500,  $\text{C}/\text{eq}$ ;

$R$ ——微库仑仪量程选择电阻值,  $\Omega$ ;

$V$ ——试样体积,  $\mu\text{L}$ ;

$\rho$ ——取样时试样密度,  $\text{g}/\text{mL}$ ;

$m_2$ ——试样质量,  $\text{mg}$ ;

$C$ ——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,  $\text{g}/\text{mg}$ 。

**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)》。