中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0253—92

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：

$$I_3^- + SO_2 + H_2O \rightarrow SO_3 + 3I^- + 2H^+$$

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：

$$3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$$

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。

中国石油化工总公司1992-05-20批准　　1992-05-20实施

上海羽通仪器仪表厂　油品检测仪器专业制造商　www.yutong17.com　www.yutongguoji.com

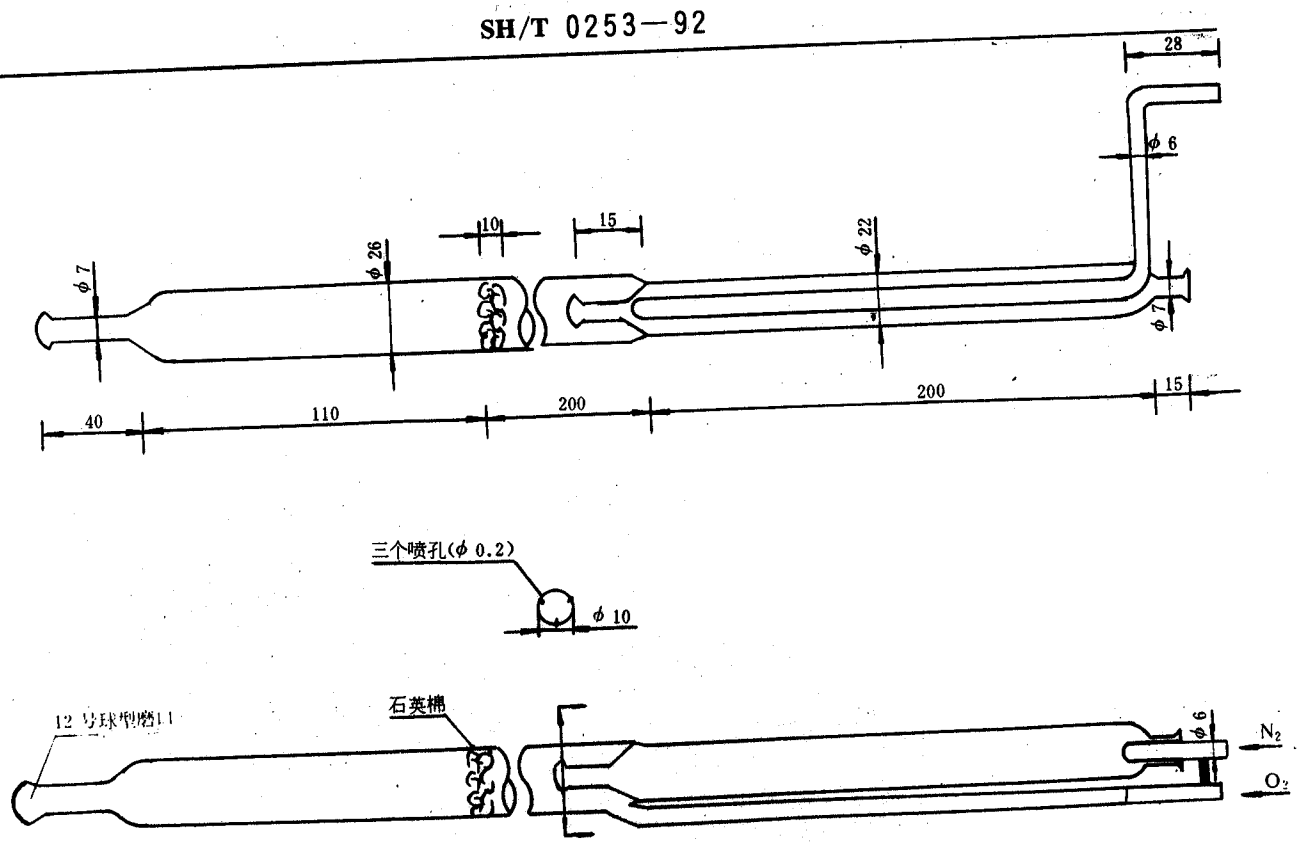


图1 裂解管

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。

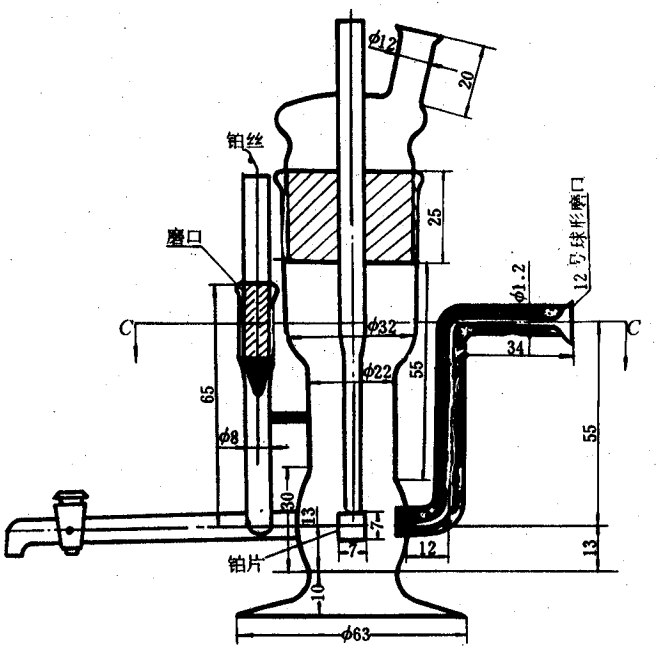
4.4 碘：粒度为 20 目或小于 20 目。

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 $10^6 cm \cdot \Omega$。

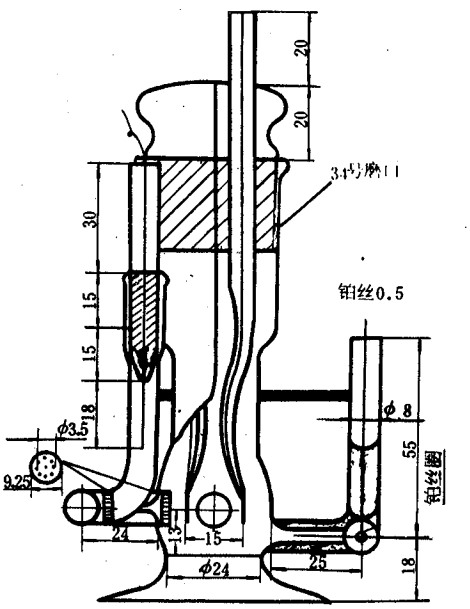
4.6 环已烷(沸点 80℃)、异辛烷(沸点 99.3℃)、十六烷(沸点 287.5℃)等高纯度溶剂(硫含量小于 0.1ppm)都可以用来配制标样。

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、苯并噻吩等硫化合物。

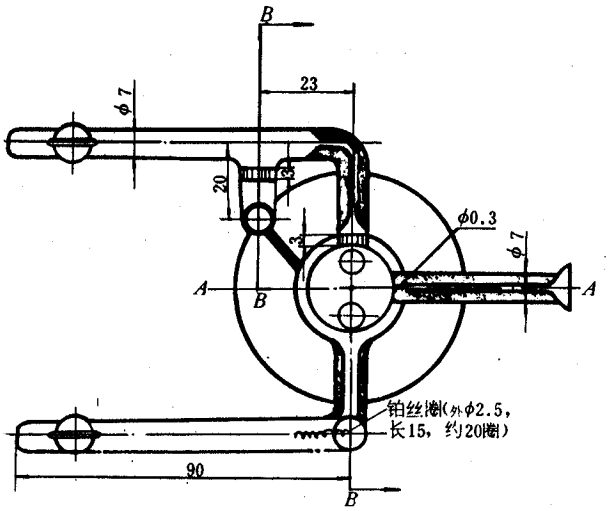
上海羽通仪器仪表厂 油品检测仪器专业制造商 www.yutong17.com www.yutongguoji.com



A—A



B—B



C—C

图 2　滴定池

上海羽通仪器仪表厂　油品检测仪器专业制造商 www.yutong17.com www.yutongguoji.com

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合物。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合物，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)。

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

式中：m——基准硫化合物质量，g；

S_1——基准硫化合物硫含量百分数，%(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。

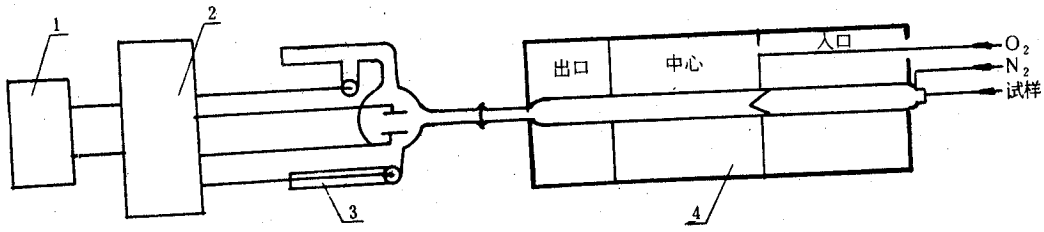


图 3 流程图

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，℃

入口段	600～700
中心段	800～1000
出口段	700～800

上海羽通仪器仪表厂 油品检测仪器专业制造商 www.yutong17.com www.yutongguoji.com

气体流量，mL/min

反应气 O_2　　40～200

载气　N_2　　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条的精密度，取平均值，按式(2)计算回收率 C，%。

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

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：

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

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

式中：Q——测定电量，μC；

V——试样体积，μL；

ρ——取样时试样密度，g/mL；

m_2——试样质量，mg；

C——回收率，%；

A——测定峰面积，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，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。

上海羽通仪器仪表厂　油品检测仪器专业制造商　www.yutong17.com　www.yutongguoji.com

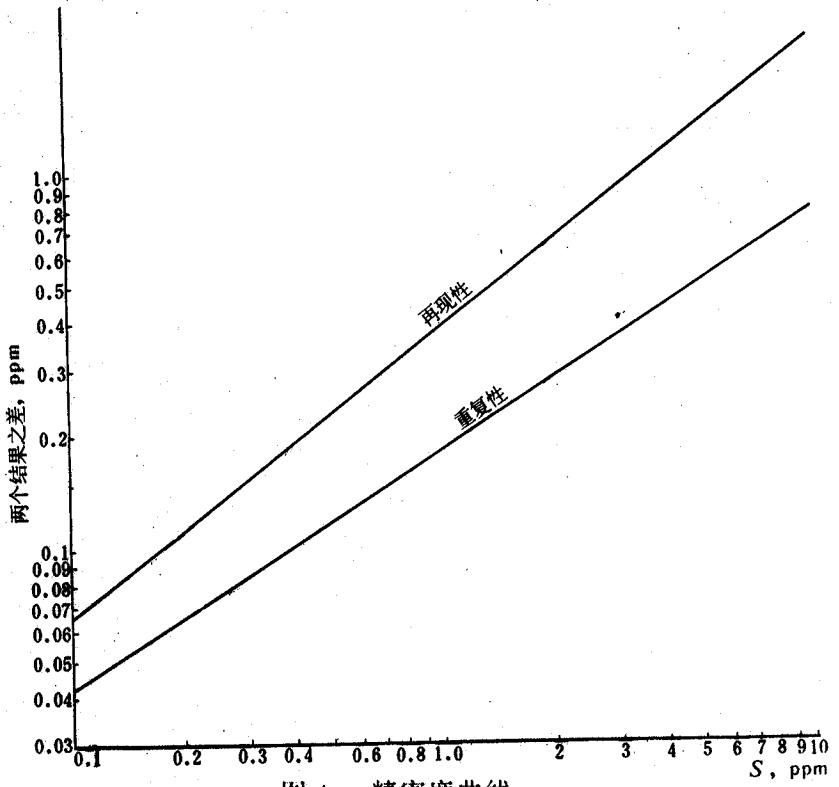


图 4a　精密度曲线

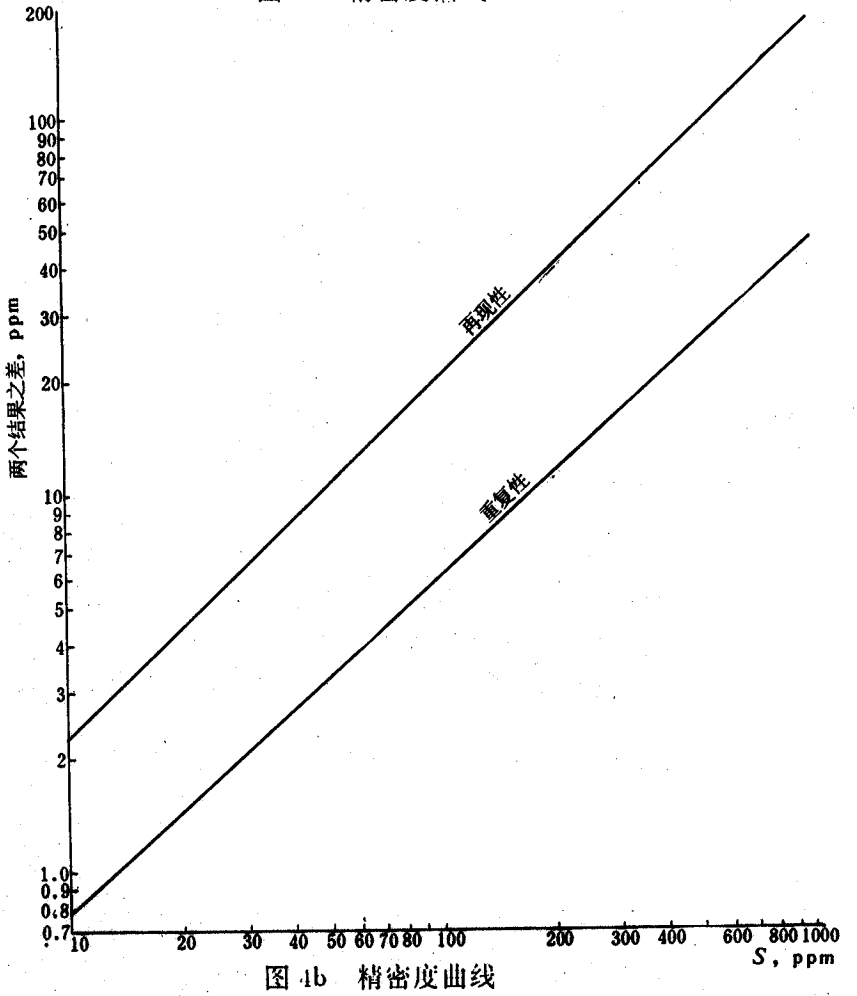


图 4b　精密度曲线

上海羽通仪器仪表厂　油品检测仪器专业制造商　www.yutong17.com　www.yutongguoji.com

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：

$$S=\frac{Q_1}{F}\times 16 \qquad \cdots\cdots(A1)$$

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

所以试样中总硫含量 S(ppm)按式(A2)或(A3)计算：

$$\begin{aligned}S&=\frac{Q\times16\times10^6\times10^{-6}}{F\cdot V\cdot\rho\cdot C\times10^{-3}}\\&=\frac{0.166\times Q}{V\cdot\rho\cdot C}\\&=\frac{0.166\times Q}{m_2\cdot C}\end{aligned} \qquad \cdots\cdots(A2)$$

$$\begin{aligned}S&=\frac{A\cdot V'\times S'\times16\times10^{-3}\times10^6\times60}{F\cdot R\cdot V\cdot\rho\cdot C\times10^{-3}}\\&=\frac{9948\times A\cdot V'\cdot S'}{R\cdot V\cdot\rho\cdot C}\\&=\frac{9948\times A\cdot V'\cdot S'}{R\cdot m_2\cdot C}\end{aligned} \qquad \cdots\cdots(A3)$$

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，C/μC；

10^6——克转换为微克的系数，μg/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，mL/μL；

毫克转换为克的系数，g/mg。

上海羽通仪器仪表厂　油品检测仪器专业制造商　www.yutong17.com　www.yutongguoji.com

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侬。

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)》。

上海羽通仪器仪表厂　油品检测仪器专业制造商　www.yutong17.com　www.yutongguoji.com