

汽油、煤油、喷气燃料和馏分燃料 中硫醇硫的测定 电位滴定法

警告——本标准的使用可能涉及某些有危险的材料、操作和设备,但并未与此有关的所有安全问题都提出建议。使用者在应用本标准之前有责任制定相应的安全和保护措施,并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了采用电位滴定法测定燃料中硫醇硫含量的方法。

本标准适用于汽油、煤油、喷气燃料和馏分燃料,硫醇硫质量分数的测定范围为 0.000 3%~0.01%。有机硫化物,如硫化物、二硫化物及噻吩,不干扰测定。质量分数小于 0.000 5% 的元素硫不干扰测定。硫化氢若不脱除对测定有干扰,硫化氢的脱除见 8.2 所述。

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/T 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 1885 石油计量表

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)

3 方法概要

将无硫化氢的试样溶解在乙酸钠的异丙醇滴定溶剂中,以玻璃参比电极和银/硫化银指示电极之间的电位作指示,用硝酸银醇标准溶液通过电位计进行滴定。在滴定过程中,硫醇硫沉淀为硫醇银,而滴定终点通过电池电位上的突变显示出来。

4 仪器

4.1 电位滴定仪器详见 4.2~4.5。或者,只要使用符合 4.3 要求的电极对,并可按第 8 章要求进行滴定,终点符合 10.1 中的规定,且其测定精密度满足或优于第 13 章要求,任何自动滴定系统都可以采用。

4.2 仪表:电子伏特表,在小于 9×10^{-12} A 的电流输入下运行,量程至少 ± 1 V,精确度 ± 2 mV。表应有防静电的保护外壳,且保护外壳应接地。

4.3 电池系统:由参比电极和指示电极组成。参比电极应是坚固的笔式玻璃电极,具有接地的屏蔽导线。指示电极由固定在绝缘支架里的具有 2 mm 直径或较之粗些的银丝制成。也可以采用银条电极。

4.4 滴定管:容量 10 mL,分度值为 0.05 mL,所带有的尖嘴在活塞下端伸长约 120 mm。

4.5 滴定台:最好作为仪表壳的整体部分而制成,并配有电极支架和电磁搅拌器,应接地。在接通或断开搅拌器马达时,仪表读数不应有明显的持久变化。

5 试剂和材料

5.1 试剂纯度:在所有试验中应使用分析纯试剂。除非另有说明,所有试剂应符合相关的国家或行业标准。只要能够确定试剂具有足够高的纯度,使其在使用后并没有降低测定的精确度,那么其他级别的试剂也可以采用。

5.1.1 如果市售溶液被证实其浓度符合要求,也可以用来代替实验室自制的溶液。

5.1.2 只要按要求的浓度配制并保持浓度不变,也可以制备更多量的溶液和溶剂以备用。

5.2 水:不低于 GB/T 6682—2008 中三级水的要求。

5.3 硫酸镉:配成硫酸镉的酸性溶液。

警告:有毒,吞入或吸入可致命,公知的致癌物(动物阳性)。

在水中溶解 150 g 硫酸镉水合物($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。加入 10 mL 稀硫酸,然后用水稀释至 1 L。

警告:硫酸有毒,可致严重灼伤,吞入或吸入有害或致命。

5.4 碘化钾:配成约 0.1 mol/L 碘化钾标准溶液。

在 1 L 容量瓶中用 100 mL 水溶解 17 g 碘化钾(KI)(称重精确至 0.01 g),然后用水稀释至 1 L。计算出精确的摩尔浓度。

5.5 异丙醇:分析纯。

警告:易燃。除非加以抑制,当异丙醇储存在暴露于空气的容器内,会有过氧化物形成。当过氧化物一旦形成,而异丙醇蒸发干时,可能发生爆炸。如果疑有过氧化物,可通过活性氧化铝柱渗滤脱除。

5.6 硝酸银:分析纯。

5.6.1 配成 0.1 mol/L 硝酸银醇标准溶液:

在 1 L 容量瓶中用 100 mL 水溶解 17 g 硝酸银(AgNO_3),然后用异丙醇(见注)稀释至 1 L。储存在避光的瓶中,并定期进行标定,标定频率的确定应足能检测出 0.000 5 mol/L 或更大一些的变化。

注:将异丙醇通过活性氧化铝柱以脱除在储存当中可能形成的过氧化物是至关重要的;不脱除过氧化物会导致测定结果偏低。如果异丙醇经检测未发现有过氧化物,则不必进行这一脱除步骤。

标定方法如下:

量取 100 mL 水于适当大小(200 mL、250 mL 或 300 mL)的烧杯中,加入 6 滴浓硝酸(相对密度 1.42),煮沸 5 min 以脱除氮的氧化物。冷却至室温后,吸取 5 mL 0.1 mol/L 碘化钾标准溶液至同一烧杯中,然后用硝酸银醇标准溶液滴定。选择滴定曲线上的拐点为终点,计算出精确的摩尔浓度。

警告:硝酸,有毒,致严重灼伤,吞入或吸入有害或致命。

5.6.2 配成 0.010 mol/L 硝酸银醇标准溶液:

试验时当天用 0.1 mol/L 硝酸银醇标准溶液经稀释而配制。吸取 100 mL 0.1 mol/L 硝酸银醇标准溶液至 1 L 容量瓶中,然后用异丙醇稀释至刻度。计算出精确的摩尔浓度。

5.7 硫化钠:配成 10 g/L 硫化钠溶液。

在水中溶解 10 g 硫化钠(Na_2S)或 31 g 硫化钠水合物($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),然后用水稀释至 1 L。需要时新鲜制备。

注:无水硫化钠并非可广泛采购,且价格贵,因此,将硫化钠水合物($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)配成 30.6 g/L 的水溶液同样可行。

5.8 硫酸:配成 1 : 5(体积比)的稀硫酸溶液。

将 1 体积的硫酸(相对密度 1.84)缓慢地加入到 5 体积的水中,并不断搅拌。注意,每升硫酸镉的酸

性溶液只需要 10 mL 稀硫酸,因此,配制适量稀硫酸即可。

警告:在水中加入硫酸会产生热,应充分混合。如果水开始沸腾,在加入更多的硫酸前先冷却。

5.9 滴定溶剂:低相对分子质量的硫醇,通常在汽油中存在,如果采用酸性滴定溶剂,则容易从滴定溶液中损失,因此应采用碱性滴定溶剂测定。对于通常在煤油、喷气燃料和馏分燃料中存在的具有较高相对分子质量的硫醇而言,应采用酸性滴定溶剂测定,这样有助于在连续的加入滴定剂之间更快地达到平衡。

5.9.1 碱性滴定溶剂:将 2.7 g 乙酸钠水合物($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)或 1.6 g 无水乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)溶解在 25 mL 无溶解氧的水中,然后注入到 975 mL 异丙醇(见 5.6.1 的注)中。如有必要,每天使用前,将氮气的快速气流通入溶液中 10 min,除去溶解氧;通过氮气保护以隔绝空气。在对装有滴定溶剂的容器密封之前,选择用氮气进行覆盖,以便在储存过程中将溶液中的溶解氧降到最低。

5.9.2 酸性滴定溶剂:将 2.7 g 乙酸钠水合物($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)或 1.6 g 无水乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)溶解在 20 mL 无溶解氧的水中,然后注入到 975 mL 异丙醇(见 5.6.1 的注)中,再加入 4.6 mL 冰乙酸。如有必要,每天使用前,将氮气的快速气流通入溶液中 10 min,除去溶解氧;通过氮气保护以隔绝空气。在对装有滴定溶剂的容器密封之前,选择用氮气进行覆盖,以便在储存过程中将溶液中的溶解氧降到最低。

5.10 砂纸或砂布:磨料平均粒径 $6\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 。

6 取样

6.1 按照 GB/T 4756 或 GB/T 27867 取样。

6.2 在未被处理的轻汽油中,可能存在甲硫醇,其沸点为 $6.2\ ^\circ\text{C}$ 。如果已知或认为此低沸点的硫醇存在,则试样应保存在 $4\ ^\circ\text{C}$ 以下,以防止试样中的硫醇损失。

6.3 终馏点不高于 $85\ ^\circ\text{C}$ 的轻汽油馏分可能含有高含量的硫醇硫($>100\ \text{mg}/\text{kg}$),滴定时对温度很敏感,其试样应保存在 $4\ ^\circ\text{C}$ 以下。

注:对于硫醇硫含量大于 0.01% 质量分数的试样,可以通过适当减少试样量的方式进行分析,只要确保滴定溶剂及试样体积之和至少超过 120 mL 即可。如果为满足这一要求而加入了更多体积的滴定溶剂,则空白滴定时应该采用相同体积的滴定溶剂。对于硫醇硫含量大于 0.01% 质量分数的试样,本标准并未确定其测定精密度。

7 仪器准备

7.1 玻璃参比电极

在每次人工滴定或自动滴定系统的批量滴定之后,用干净的软纸擦拭电极,并用水冲洗。每隔一段时间(至少每周一次),将电极放入冷的铬酸溶液中搅动数秒钟(最长 10 s),进行清洗。不用时,保持电极下半部分浸入水中。

警告:铬酸,可致严重灼伤,公认的致癌物,强氧化剂;与其他材料接触可致起火;具吸湿性。可采用等效的无铬清洗剂。

7.2 银/硫化银指示电极

7.2.1 使用前,或者在对质量控制(QC)样品的分析(见第 11 章)之前,通过下述方法在电极上制备出新鲜的硫化银覆层。

7.2.2 用砂纸或砂布打磨电极,直到干净抛光的银面出现。

7.2.3 将电极置于工作状态,并使之浸入含有 8 mL 10 g/L 硫化钠溶液的 100 mL 酸性滴定溶剂中。

7.2.4 在不断搅拌下,从滴定管中缓慢地加入 10 mL 0.1 mol/L 硝酸银醇标准溶液,滴定时间控制在

10 min~15 min 内。

7.2.5 从溶液中取出电极,用水冲洗,然后用干净的软纸擦净。

7.2.6 在两次人工滴定或自动滴定系统的两次批量滴定之间,将电极存放在含有 0.5 mL 0.1 mol/L 硝酸银醇标准溶液的 100 mL 酸性滴定溶剂中至少 5 min。

注:如果市售电极的测定结果满足本标准精密度要求,则也可使用。

8 试验步骤

8.1 密度测定

采用 GB/T 1884 或 SH/T 0604 测定试样在试验温度下的密度。试样在试验温度下的密度可直接测定,也可采用 GB/T 1885 将在基准温度下测得的密度换算成试验温度下的密度。

8.2 硫化氢脱除

8.2.1 将 5 mL 试样与 5 mL 硫酸镉酸性溶液混合,定性检测试样有无硫化氢。若无沉淀出现,则按 8.3 进行试样分析。若有黄色沉淀出现,则按下述方法脱除硫化氢。

8.2.1.1 取一定数量的、即 3~4 倍于分析所需要量的试样,放入装有相当于一半试样体积的硫酸镉酸性溶液的分液漏斗中,剧烈摇动。放出并弃掉含有黄色沉淀的水相。用另一份硫酸镉酸性溶液重复抽提。再次放掉水相,然后用 3 份 25 mL~30 mL 的水洗涤试样,每次洗涤之后把水放掉。用快速滤纸过滤洗过的试样。

8.2.1.2 再次于试管中用数毫升硫酸镉酸性溶液对少量的洗过试样按 8.2.1 所述进行硫化氢检测。若无沉淀进一步生成,则按 8.3 进行试验。若仍有沉淀出现,则用硫酸镉酸性溶液重复抽提,直到所有硫化氢被脱除。

警告:某些直馏汽油可能含有相当数量的低相对分子质量的硫醇和溶解的元素硫,当在全回流条件下被加热时,可通过两者的相互反应产生硫化氢。这种现象在由某些天然气凝析油所生产的直馏汽油中特别明显。因此,建议在脱除硫化氢的过程中(以及所有硫化氢被抽提掉之后)不对试样加热。

8.2.2 如果测定结果不是用于仲裁目的,并且质量保证/质量控制 QA/QC 规程允许,可以采用对硫化氢的另一种检测和脱除方法。该方法采用乙酸铅试纸和碳酸氢钠,具体参见附录 A。

8.2.3 一些市售的自动仪器通常设定硫化氢的滴定曲线不干扰硫醇测定的滴定曲线,当分析含硫化氢的试样时,去掉了在进行硫醇滴定之前脱除硫化氢的必需步骤。如果硫醇测定不是用于仲裁的目的,则可以采用这样的自动仪器。但本标准的精密度内容并不包含从这种改动的试验步骤中所得到的数据。

8.2.4 为了仲裁的目的,应采用 8.2.1 所述的步骤。非仲裁场合除外,例如用于炼油厂日常控制。

8.3 滴定

8.3.1 称取或用移液管(或其他合适的移液器具)量取 20 mL~50 mL 的原始或处理过的试样,加入到装有 100 mL 合适滴定溶剂的具有适当大小(200 mL、250 mL 或 300 mL)的烧杯中。将烧杯放置于滴定台上。如果采用自动滴定系统,则将系统的试验条件按 8.3.2~8.3.4 所述设定。调节滴定台的位置,使电极约被浸没一半。在滴定管中充满 0.01 mol/L 硝酸银醇标准溶液,然后将滴定管固定于滴定台上,并使其尖嘴伸入烧杯中液面之下约 25 mm。调节搅拌速度,使搅拌剧烈而无液体飞溅。

8.3.2 记录滴定管和电池电位的初始读数。硫醇存在的电位读数通常在 -250 mV~-350 mV 之间。向烧杯中加入适当少量的 0.01 mol/L 硝酸银醇标准溶液,待到电位恒定之后,记录滴定管及电位读数。如果电位变化小于 6 mV/min,则认为电位恒定。

注 1:如果用新制备的电极所得到的电位读数出现异常,则电极可能未完全处于适应状态。这种状况通常会在以后的滴定中消失。

注2: 当分析具有相对高硫醇含量的试样,采用 20 mL~50 mL 的试样量需要过长的滴定时间和大量的滴定剂。对这样的试样而言,可以采用较少的试样量,也可以在滴定试样之前,用与试样互溶的无硫醇的合适溶剂将原始试样稀释到 20 mL~50 mL 的试样量范围。对于采用小于 20 mL 的试样量或被稀释的试样,本标准并未在不同实验室之间测定其精密度。

注3: 对某些仪器而言,电位的代数符号可能相反。

8.3.3 当加入每一增量的 0.01 mol/L 硝酸银醇标准溶液而电位变化微小时,加入量可多至 0.5 mL。当电位变化大于 6 mV/0.1 mL 时,则采用 0.05 mL 增量的 0.01 mol/L 硝酸银醇标准溶液逐渐加入。接近滴定终点时,可能需经过 5 min~10 min 才能达到恒定电位。虽然等待平衡状态是重要的,但是尽可能缩短滴定时间以避免硫化物被大气中的氧所氧化也是重要的。滴定一旦开始,就不能被中断,更不能在中断后再继续。

8.3.4 继续滴定,直至每加入 0.1 mL 的 0.01 mol/L 硝酸银醇标准溶液使得电池电位的读数变化呈现相对恒定。如果电位变化小于 6 mV/0.1 mL,则认为电位恒定。移开被滴定的溶液,用乙醇漂洗电极,然后用干净的软纸拭净。如果采用自动滴定系统,也用乙醇充分漂洗电极,并拭净,然后再滴定下一个试样。在同一天连续的测定之间(或自动滴定系统的批量测定之间),电极的存放按照 7.1 和 7.2.6 进行。

注: 滴定至电位恒定时,通常电池电位读数接近 +300 mV。

8.4 空白滴定

只要使用试验仪器,至少每天,应按照 8.3 所述步骤不加试样进行空白滴定。

9 计算

试样中硫醇硫质量分数 $X(\%)$ 按式(1)、式(2)、式(3)或式(4)计算:

$$X = [D \cdot M(A_1 - A_0) \times 3.206] / m \quad \dots\dots\dots(1)$$

或

$$X = [D \cdot M(A_1 - A_0) \times 3.206] / (d \cdot V) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$D = (m + I) / m \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$D = (V + J) / V \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A_1 ——试样滴定时接近 +300 mV(见图 1)达到终点所需要的硝酸银醇标准溶液体积,单位为毫升(mL);

A_0 ——空白滴定时接近 +300 mV(见图 1)达到终点所需要的硝酸银醇标准溶液体积,单位为毫升(mL)(见注);

d ——取样温度下的试样密度,单位为克每毫升(g/mL);

D ——稀释系数(若有必要,见 8.3.2 的注 2);

I ——所用稀释剂的质量,单位为克(g);

J ——所用稀释剂的体积,单位为毫升(mL);

M ——硝酸银醇标准溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——所用试样的质量,单位为克(g);

3.206——100×每毫摩尔硫醇中硫的以克为单位的的质量;

V ——所用试样的体积,单位为毫升(mL)。

注: A_0 在公式中不变。

10 结果说明

10.1 数据处理:以所加 0.01 mol/L 硝酸银醇标准溶液的累计体积对相应的电池电位作图。选择图 1 所示滴定曲线上每一“突变”最陡部分的拐点为终点。滴定曲线的形状可能随仪器的不同而变化,然而,应遵循以上对终点的诠释不变。

10.2 仅有硫醇:若试样中仅有硫醇存在,则滴定呈现出图 1 所示的第一类型曲线。此曲线在等于或更负于 -250 mV 的电位处有一起始的平稳段,当电位的变化小于 6 mV/min,并且滴定剂的电位变化 (mV/min) 随每一增量的加入而缩小,则达到终点。

10.3 硫醇和元素硫共存:若试样中元素硫和硫醇都存在,则有交互的化学反应发生,并在滴定过程中,沉淀出硫化银(Ag_2S)。

10.3.1 硫醇过量:硫醇过量存在时,则硫化银沉淀的终点出现在约 -550 mV ~ -350 mV 之间,随后出现硫醇银的沉淀,硫醇银沉淀的终点在接近 +300 mV 区域达到。其滴定情况显示于图 1 中间的曲线上。因为所有的硫化银产生于等当量的硫醇,所以应采用达到硫醇盐终点的总滴定量计算硫醇硫含量。

10.3.2 元素硫过量:元素硫过量存在时,则硫化银沉淀的终点发生在与硫醇银的情况相同的区域 (+300 mV),因此应以硫化银沉淀的终点作为硫醇硫的终点计算硫醇硫含量。

10.4 含有甲硫醇或含有甲硫醇以上硫醇的轻汽油试样可能出现异常的结果,则有必要先将试验仪器冷却并保持在 4 °C 以下,再按照 8.2~8.4 所述滴定。对于这样的试样,如此处理能够获得更加可再现的测定结果。

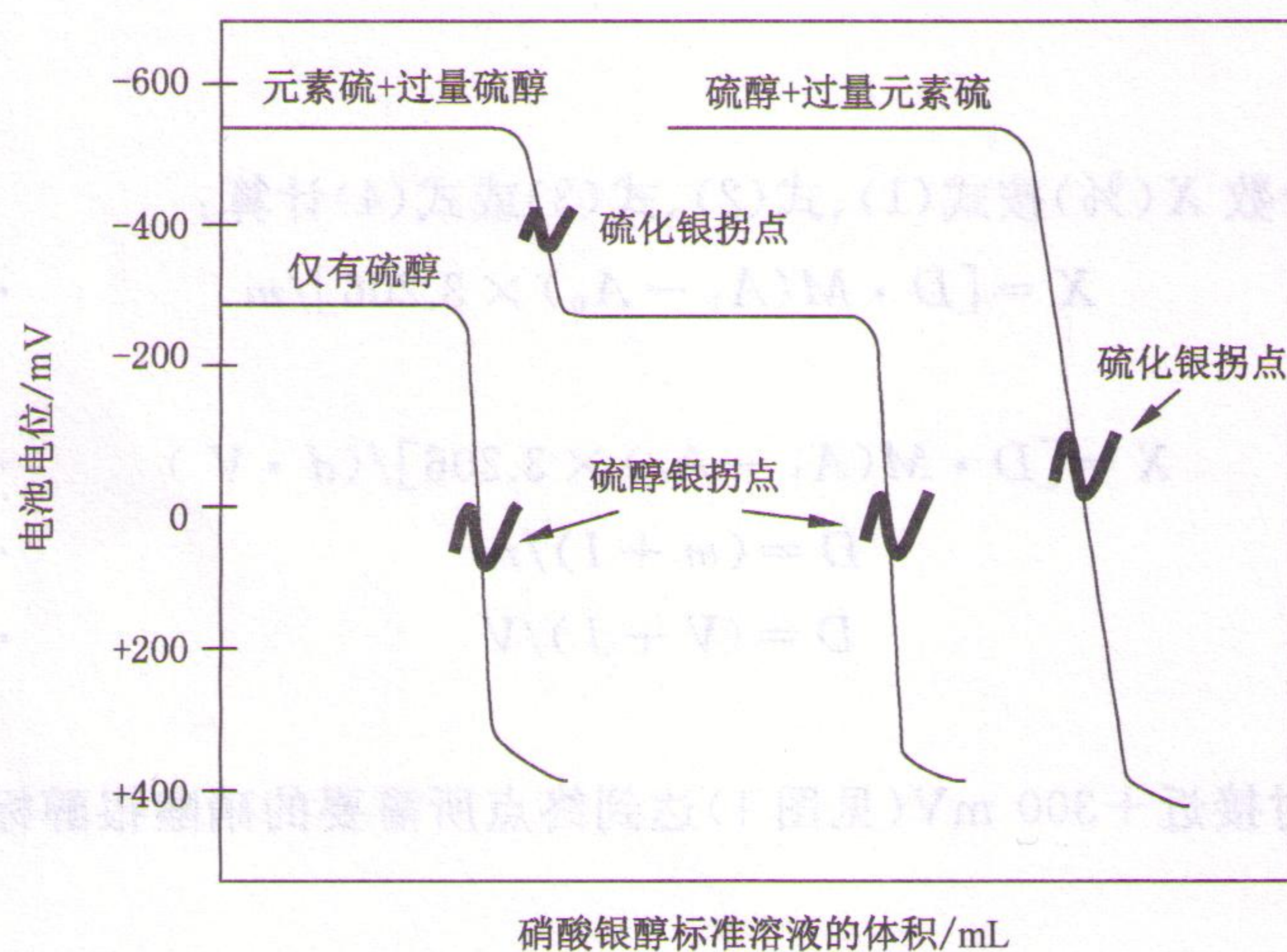


图 1 电位滴定示意曲线

11 质量保证/质量控制

11.1 通过对质量控制(QC)样品的分析,对试验仪器的性能和试验程序进行验证。

11.1.1 若实验室里质量保证/质量控制(QA/QC)规程已经制定,只要能够确保试验结果的可靠性,则可以被采用。

11.1.2 若实验室里质量保证/质量控制(QA/QC)规程尚未制定,附录 B 可被用于 QA/QC 体系。

11.2 在涉及本标准使用的合同协议中,协议各方可将附录 B 作为强制性的实施准则。

12 报告

测定结果的报告精确到质量分数为 0.000 1% 或 1 mg/kg。

13 精密度和偏差

13.1 精密度:本标准的精密度由实验室之间的结果经统计分析确定如下(95%置信水平)。

13.1.1 重复性 r :同一操作者使用同一台仪器,对同一试样,所得两次连续测定的结果之差,不应超过式(5)的计算值:

$$r = 0.000\ 07 + 0.027X \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X ——两次连续测定的硫醇硫质量分数的算术平均值, %。

13.1.2 再现性 R :在不同实验室,不同的操作者对同一试样,所得两个单一和独立的结果之差,不应超过式(6)的计算值。

$$R = 0.000\ 31 + 0.042X \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X ——两个单一和独立测定的硫醇硫质量分数的算术平均值, %。

注:精密度见图 2 所示。

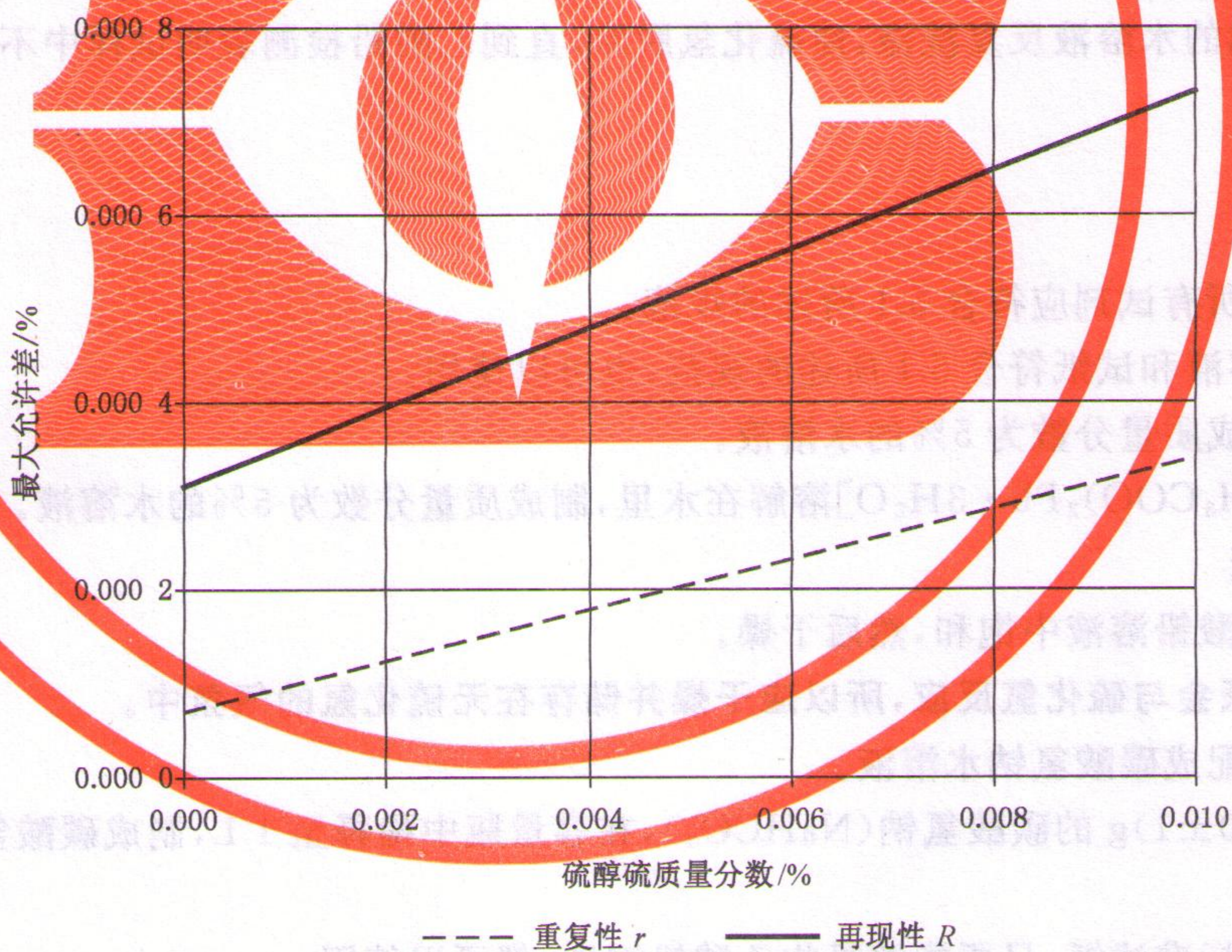


图 2 汽油、煤油、喷气燃料和馏分燃料中硫醇硫精密度曲线

13.2 偏差:本标准的偏差尚未确定。