

馏分燃料中硫醇硫测定法
(电位滴定法)

UDC 662.75: 543
24.062

GB 1792—88

代替GB 1792—79

Distillate fuels—Determination of mercaptan
sulphur—Potentiometric titration method

本方法适用于测定含量在0.0003~0.01% (m/m) 范围内, 无硫化氢的喷气燃料、汽油、煤油和轻柴油中硫醇硫。元素硫含量大于0.0005% (m/m) 时有干扰。

本方法在评价喷气燃料、汽油、煤油和轻柴油的气味、对燃料系统橡胶部件的不良影响及对燃料系统腐蚀具有重要意义。

1 方法概要

本方法系将无硫化氢试样溶解在乙酸钠的异丙醇溶剂中, 用硝酸银醇标准溶液进行电位滴定, 用玻璃参比电极和银-硫化银指示电极之间的电位突跃指示滴定终点。在滴定过程中, 硫醇硫沉淀为硫醇银。

2 仪器与材料

2.1 仪器

2.1.1 滴定管: 10mL, 分格0.05mL, 将活塞下端尖嘴拉长约120mm左右。

2.1.2 电池系统: 由参比电极和指示电极组成。参比电极是一支玻璃电极; 指示电极为银-硫化银电极。

2.1.3 仪表: 一台具有输入阻抗大于 $10^{12}\Omega$, 量程至少 $\pm 1V$, 精确度达到 $\pm 2mV$ 的酸度计或毫伏计。

2.1.4 滴定架: 外壳带有电极杆的测量仪表与电磁搅拌器并联, 接通工作电源和地线。接通或断开电磁搅拌器时, 仪表读数应不出现持久变动。

2.2 材料

2.2.1 金相砂纸: 磨料粒度为W20 (尺寸范围: 20~14 μm)。

2.2.2 水: 蒸馏水或去离子水。

3 试剂

3.1 硫酸: 化学纯, 配成1:5的硫酸溶液。

将1体积硫酸 (注意! 有毒。强氧化剂, 引起严重烫伤) 缓缓地倒入5体积水中。

3.2 硫酸镉 ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$): 化学纯, 配成酸性溶液。

在水中溶解150g硫酸镉 (小心! 有毒。操作后要洗手), 加入10mL硫酸溶液, 用水稀释至1L。

3.3 碘化钾: 分析纯。

3.4 异丙醇: 分析纯。

注: 贮存期久, 异丙醇中可能有过氧化物形成。此时, 可通过活性氧化铝或硅胶吸附柱脱去。若经过试验 (如取约10mL异丙醇于试管中, 滴入0.1mol/L硝酸银醇标准溶液, 观察有无浑浊出现。若有浑浊沉淀, 即有过氧化物存在), 醇中无过氧化物, 则不必脱除。

3.5 硝酸银: 分析纯。

3.6 硝酸：分析纯。

3.7 硫化钠 (Na_2S 或 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)：分析纯，配成1%水溶液。在水中溶解10g硫化钠（或31g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ），用水稀释至1 L。根据需要配制新鲜溶液。

3.8 结晶乙酸钠或无水乙酸钠：分析纯。

3.9 冰乙酸：分析纯。

4 准备工作

4.1 取样

按GB 4756《石油和液体石油产品取样法（手工法）》进行取样。

4.2 标准溶液的配制

4.2.1 0.1 mol/L碘化钾标准溶液的配制

在水中溶解约17g（称准至0.01g）碘化钾，并在容量瓶中用水稀释至1 L。计算精确的摩尔浓度。

4.2.2 0.1 mol/L硝酸银醇标准溶液的配制

在100 mL水中溶解17g硝酸银，用异丙醇（见3.4条注）稀释至1 L。贮存在棕色瓶中，每周标定一次。

标定方法如下：量取100 mL水于200 mL烧杯中，加入6滴硝酸（注意！强氧化剂），煮沸5 min，赶走氮的氧化物。待冷却后准确量取5 mL 0.1 mol/L碘化钾标准溶液于同一烧杯中，用硝酸银醇标准溶液进行电位滴定。滴定曲线的转折点为终点，计算精确的摩尔浓度。

4.2.3 0.01 mol/L硝酸银醇标准溶液的配制

吸取10 mL 0.1 mol/L硝酸银醇标准溶液于100 mL棕色容量瓶中，用异丙醇（见3.4条注）稀释至刻线。有效期不超过3天，若出现浑浊沉淀，必须另配。

注：在有争议时，需当天配制。

4.3 滴定溶剂

4.3.1 通常汽油中含分子量低的硫醇，在酸性滴定溶剂中容易损失，应采用碱性滴定溶剂；喷气燃料、煤油和轻柴油中含分子量较高的硫醇，用酸性滴定溶剂，则有利于在滴定过程中更快达到平衡。

4.3.2 碱性滴定溶剂：称取2.7g结晶乙酸钠或1.6g无水乙酸钠，溶解在25 mL无氧水中，注入到975 mL异丙醇中。

4.3.3 酸性滴定溶剂：称取2.7g结晶乙酸钠或1.6g无水乙酸钠，溶解在20 mL无氧水中，注入到975 mL异丙醇中，并加4.6 mL冰乙酸。

4.3.4 两种滴定溶剂，每天使用前，均应用快速氮气流净化10 min以除去溶解氧；保持隔绝大气。

4.4 仪器准备

4.4.1 玻璃电极

每次滴定前后，用洁净的擦镜纸擦拭电极，并用水冲洗。隔一段时间后（连续使用时，每周至少一次）置于冷铬酸洗液（注意！强氧化剂）中，搅动几秒钟，清洗一次。不用时，保持下部浸在水中。

4.4.2 银—硫化银电极的制备

使用前，按下法涂渍硫化银电极表层：用金相砂纸擦亮电极，直至显出清洁、光亮的银表面。把电极置于操作位置，银丝端浸在含有8 mL 1%硫化钠溶液的100 mL酸性滴定溶剂中。在搅拌条件下，从滴定管中慢慢加入10 mL 0.1 mol/L硝酸银醇标准溶液，电位滴定硫离子 (S^{2-})。滴定时间控制在10~15 min。从溶液中取出电极，用水冲洗，用擦镜纸擦拭。两次滴定之间，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。不用时，与玻璃电极一起浸入水中。

当硫化银表层不完好或灵敏度低时，应重新涂渍。

注：若需自行制作电极，简易方法如下：将一段长约120 mm直径2 mm（或稍粗些）的银丝与一导线焊接，装入经加工的玻璃管中。银丝在管的细口端露出约10 mm使整体成“铅笔形”。玻璃管与银丝间用小塑料管密封。玻璃管粗端与银丝间用电工胶布或其他绝缘材料密封、固定，使银丝在管的中心轴线上。导线连接电位计的接线柱上。整个电极长短与配合使用的玻璃电极相适应。

5 试验步骤

5.1 试样密度的测定

由容量计算试样的质量,按GB 1884《石油和液体石油产品密度测定法(密度计法)》测定试验温度下试样的密度。

5.2 硫化氢的脱除

量取5 mL试样于试管中,加入5 mL酸性硫酸铜溶液后摇动,定性检查硫化氢。若无沉淀出现,则按5.3条分析试样;若有黄色沉淀出现,按下法脱除。

5.2.1 把3~4倍分析所需量的试样加到装有等于试样体积一半的酸性硫酸铜溶液的分液漏斗中,剧烈摇动。分离并放出含有黄色沉淀的水相,再用另一份酸性硫酸铜溶液抽提。再放出水相,并用三份30 mL水洗试样。每次洗后将水排出。

5.2.2 用快速滤纸过滤洗过的试样。此后,再于试管中进一步检查洗过的试样中是否有硫化氢。若无沉淀出现,按5.3条所述进行分析,否则再用酸性硫酸铜溶液抽提,直至硫化氢脱尽。

5.3 试样的测定

5.3.1 吸取或称取无硫化氢试样20~50 mL,置于装有100 mL滴定溶剂的200 mL烧杯中。立即将烧杯放置在滴定架的电磁搅拌器上。调节电极位置,使下半部浸入溶剂中。将装有0.01 mol/L硝酸银醇标准溶液的滴定管固定好,使其尖端伸至烧杯中液面下约25 mm深。调节搅拌速度,使呈剧烈而无液体飞溅地搅拌。

5.3.2 记录滴定管及电位计初始读数。加入适当少量的0.01 mol/L硝酸银醇标准溶液,待电位恒定后,记录毫伏及毫升数。若电位变化小于6 mV/min,即认为恒定。

5.3.3 根据电位变化情况,决定每次加入0.01 mol/L硝酸银醇标准溶液的量。当电位变化小时,每次加入量可大至0.5 mL;当电位变化大于6 mV/0.1 mL时,需逐次加入0.05 mL。接近终点时,经过5~10 min才能达到恒定电位。虽然等待电位恒定重要,但为避免滴定期间硫化物被空气氧化,尽量缩短滴定时间也甚重要。滴定不能中断。

注:新制备的电极,电位读数可能反复无常。这种情况通常在以后滴定过程中会消失。

5.3.4 继续滴定直至电位突跃过后又呈现相对恒定(电位变化小于6 mV/0.1 mL)为止。移去滴定管,升高电极夹,先用醇后用水洗净电极,用擦镜纸擦拭。用金相砂纸轻轻地磨擦银-硫化银电极。在同一天的连续滴定之间,将两支电极浸在含有0.5 mL 0.1 mol/L硝酸银醇标准溶液的100 mL滴定溶剂或浸在100 mL滴定溶剂中至少5 min。

注:在有争议时,将两支电极浸在含有0.5 mL 0.1 mol/L硝酸银醇标准溶液的100 mL滴定溶剂中。

6 结果说明

6.1 数据处理:用所加0.01 mol/L硝酸银醇标准溶液,累计体积对相应电极电位作图,终点选在图1中滴定曲线的每个“折点”最陡处的最大正值。仪器不同,滴定曲线的形状可以不同,但是,关于终点的说明应如下。

6.1.1 仅有硫醇:若试样中只有硫醇,滴定产生图1中所示第一类曲线。

6.1.2 硫醇和元素硫:

6.1.2.1 当试样中硫醇和元素硫两者共同存在时,与只有硫醇存在相比,初始电位相应更负(相差约150~300 mV)。在滴定过程中,由于在溶剂中发生相互化学作用,滴定期间沉淀出硫化银。

6.1.2.2 当硫醇存在过量时,硫化银沉淀产生(电位突跃不很明显)之后,接着是硫醇银沉淀。其情况示于图1中的中间曲线。因为全部硫化银来自等当量的硫醇,所以,硫醇硫含量必须用硫醇盐终点的总滴定量进行计算。

6.1.2.3 当元素硫存在过量时,硫化银沉淀的终点与硫醇银位置相同,并且按硫醇硫进行计算。

注:使用某种仪器,电位符号可能相反。

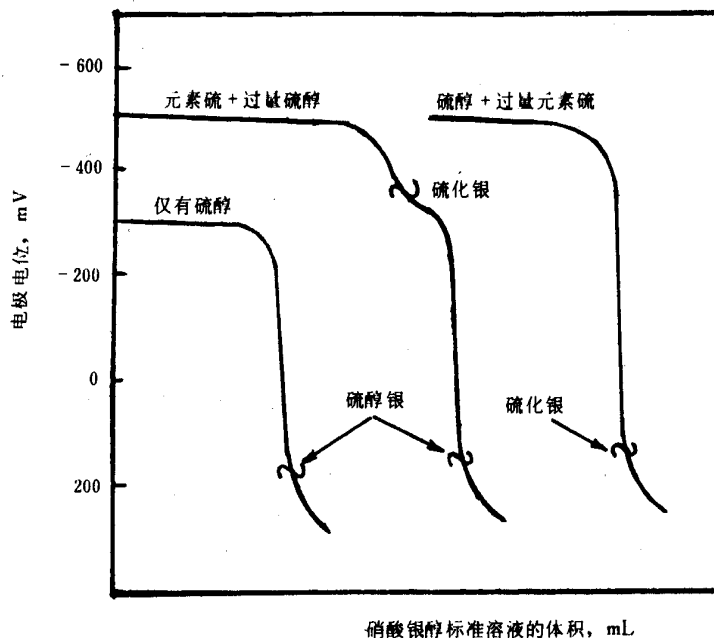


图 1 说明性的电位滴定曲线

7 计算

试样中硫醇硫含量 X [% (m/m)] 按式 (1) 计算:

$$X = (V \cdot C \times 3.206) / m \dots\dots\dots (1)$$

- 式中: V ——达到终点所消耗的硝酸银醇标准溶液体积, mL;
- C ——硝酸银醇标准溶液的摩尔浓度, mol/L;
- m ——所用试样的质量, g;
- 3.206——100乘以硫醇中硫的毫克原子量, g。

8 精密度

用下述规定判断试验结果的可靠性 (95%置信水平)。

8.1 重复性: 同一操作者, 重复测定两个结果之差不应超过式 (2) 和图 2 中所示数值:

$$r = 0.00007 + 0.027 X_1 \dots\dots\dots (2)$$

式中: X_1 ——重复测定的两个硫醇硫结果的平均值, % (m/m)。

8.2 再现性: 两个实验室, 所得两个结果之差不应超过式 (3) 和图 2 中所示数值:

$$R = 0.00031 + 0.042 X_2 \dots\dots\dots (3)$$

式中: X_2 ——两个实验室测定的硫醇硫的平均值, % (m/m)。

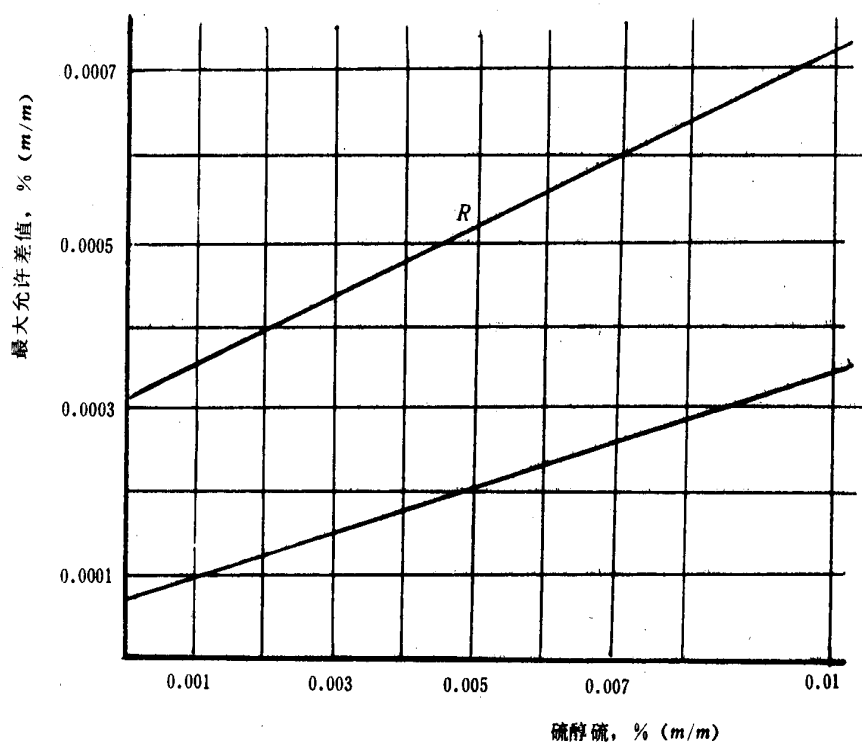


图 2 喷气燃料、汽油、煤油和轻柴油中硫醇硫的精密度曲线

9 报告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为试样的硫醇硫含量。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D3227-83《汽油、煤油、航空涡轮燃料及馏分燃料硫醇硫标准试验方法（电位滴定法）》。