

氧化微库仑法测定石脑油中微量硫

化学系 莫金垣 林文如 蔡沛祥
王敢峰* 于 焯* 许德芝*

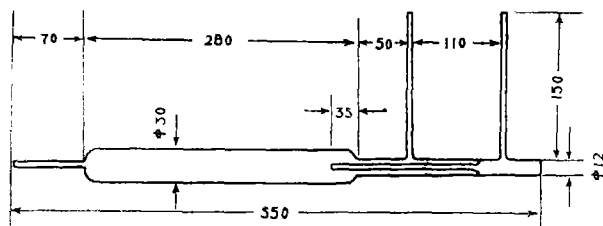
测定石油中微量硫，库仑法快速灵敏。该法分为氧化法和还原法。Wallace等^[1]曾对两法进行过比较。由于氧化法较简便，目前国内外多采用此法并用电位法指示终点^[1-6]；进样速度不超过0.2微升/秒，进样体积不超过10微升。如能提高进样速度，加大进样量，将有利于提高测定灵敏度和准确度。本文在氧化库仑法中采用快速进样(0.5微升/秒)并加大进样量，用电流法指示终点，指示电极使用大面积螺状的双铂电极，用国产的普通笔录式极谱仪观测和记录指示电流的变化也能达到较高的灵敏度。使用方便，易于推广。该法用于测定含硫量0.5ppm的石脑油仍能获得满意的结果。

实 验

一、主要仪器、试剂

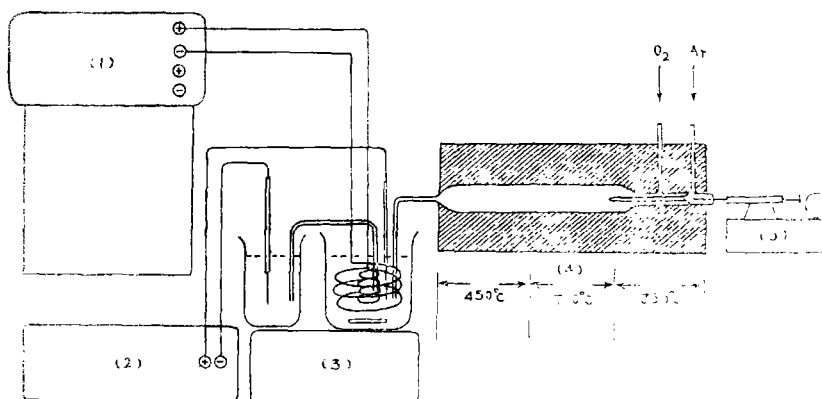
- 1、883型笔录式极谱仪。
- 2、自制恒电流电源和自动进样装置。
- 3、双铂螺旋状指示电极($\phi 1\text{mm}$, 阴极长约32cm; 阳极长约12cm)。
- 4、石英燃烧管(见图一)。
- 5、XCT101温度指示调节仪。
- 6、磁力搅拌器。
- 7、电解池(用二个25毫升烧杯及盐桥组成。内装15毫升电解液，另一个烧杯装碘溶液)。
- 8、电解液组成：
碘化钾1%；叠氮化钠0.16%；醋酸与醋酸钠0.025M(皆分析纯)。

*化学系分析化学专业1974届毕业生。



图一 燃烧管

二、实验装置(见图二)



图二 实验装置示意图

- (1) 883型笔录式极谱仪 (2) 恒电流电源 (3) 电解池和磁力搅拌器
(4) 转化炉 (5) 自动进样器

三、测定方法

调节燃烧管的入口区温度为 350°C , 中心区 700°C , 出口区 450°C 。安装好电解池(电解液用15毫升, 螺状阳极套在螺状阴极中间), 开动电磁搅拌器。双铂指示电极接于极谱仪的电极位置, 由极谱仪分压轮提供100毫伏电压加于电极两端。两个小铂丝工作电极接于恒电流源。调节氩气流量为140毫升/分, 氧气流量为110毫升/分。极谱仪灵敏度置于适当档(视硫的含量而定)。然后, 用6微安恒电流电解2分钟使生成少量碘、待基线平稳后把记录笔调至适合位置, 再用恒电流进行预电解(电流强度视硫含量而定), 至记录笔到达所设的位置(此位置作为“终点线”)立即切断电解电源, 以 0.5 微升/秒速度进样45微升, (随着样品的注入, 生成的 SO_2 不断消耗电解池中的碘, 指示电流下降, 记录笔也随之移动)。从进样开始, 经过三分

钟后即接通电解电源,同时用秒表计时,待记录笔回到“终点线”位置即停止计时和切断电解电源。接着再进第二个样品。

在测未知样品时,同时测定一已知标样。由测得的电解时间按下式计算未知样品中硫的含量:

$$C_{\text{样}} = C_{\text{标}} + (t_{\text{样}} - t_{\text{标}}) K$$

$C_{\text{样}}$ ——未知样中硫的含量(ppm.)

$C_{\text{标}}$ ——标样中硫的含量(ppm.)

$t_{\text{样}}$ ——未知样所测得电解时间(秒)

$t_{\text{标}}$ ——标样所测得电解时间(秒)

从实验确定K值:

$$K = \frac{C_{\text{标}_1} - C_{\text{标}_2}}{t_{\text{标}_1} - t_{\text{标}_2}}$$

因为电流强度、进样量固定不变,回收率比较稳定及采用标样比较法,所以把K值看作常数对测定结果影响极小。

讨 论

1、指示电极面积的选择

大面积双铂指示电极($\phi 1\text{mm}$ 阴极长32cm、阳极长12cm繞成螺旋状)和小面积双铂指示电极($\phi 1\text{mm}$,长1cm)的灵敏度和稳定性实验的结果表明,在极谱仪上选用灵敏度为 $1\mu\text{A}$ 档,在分压轮上选用100毫伏电压加于双铂指示电极,以3微安恒电流电解生成碘。从极谱仪记录的指示电流变化曲线表明,小面积双铂指示电极虽然基线波动很小、漂移也很小,但是,灵敏度却非常低,即电解一分钟记录笔才移动一小格多(每移动一小格相当于硫 6×10^{-10} 克左右)。大面积双铂指示电极灵敏度很高,电解一分钟记录笔移动了五十小格左右,基线波动较小,记录笔比较稳定,漂移虽然稍大些,但在正常的实验条件下一般是接近于线性,因此可用工作曲线法或标样比较法等消除其对测定结果的影响。当测定较多样品后漂移变得较大时,就要更新电解液。可见大面积双铂指示电极比小面积双铂指示电极优越。

2、温度的影响

燃烧管入口区和中心区温度是此实验成败的关键,特别是中心区,所以这两段温度应严格控制。不同的作者[1—6]对不同类型的燃烧管,选用的适宜的各区燃烧温度有较大的差异,但中心区多选用800—1000℃。为了确定我们所选用的燃烧管和实验条件下的适宜燃烧温度,对中心区进行了不同温度的比较(结果见表一)。从表一可以看出温度在850℃时负值较大,0.5 ppm.均测不出,而温度降低时有好转,同时回收率也有所提高,700℃时重现性与回收率都比较好。700℃以下燃烧不完全、易于结碳。入口区温度过高会使油样未出预热区就被碳化致使实验失败;过

低会因样品得不到充分气化未能全部进入中心区燃烧转化, 同样导致实验失败。实验表明在300—350℃时可得到良好结果。

3. 气体流量的影响

Cedergren^[5-8]认为气体总流量不宜超过250毫升/分, 降低氧的分压, 增大Ar/O₂比例有利于硫回收率的提高, 也有人^[4]取用O₂/Ar大的比例。为了验证在我们的实验条件下Ar/O₂比例对回收率的影响, 用不同的Ar、O₂的比例进行实验(结果见表二)。从表二可以看出, 改变气体流量比例对回收率有所影响, 而Ar和O₂的比例为3:2时回收率和重现性都比较好。

Ar:O₂=140毫升/分:110毫升/分; 进样速度0.5微升/秒; 进样体积45微升。标样用脱砷石脑油和噻吩配制燃烧管中心区温度700℃; 进样速度0.5微升/秒; 进样体积45微升。

4. 回收率实验

为了提高灵敏度, 在适当增大进样量的同时, 也要相应提高进样速度, 否则就会延长分析时间。我们在以上所选择的燃烧管温度(入口区350℃, 中心区700℃, 出口区450℃), 气体总流量250毫升/分, Ar/O₂=140/110毫升/分, 对快速进样(0.5微升/秒)加大进样量(45微升)进行了回收率实验, 所测得回收率是比较稳定的。(见表三和表四)

表一 燃烧管中心区温度实验

温度(°C)	标样硫的含量(ppm.)	测得硫的含量(ppm.)	回收率(%)	回收率的平均值(%)	回收率的标准偏差(%)
850	2.27	1.28	56	50	±6.8
	1.14	0.49	43		
	0.56	测不出	—		
800	2.27	1.49	66	61	±4.8
	1.14	0.64	56		
	0.56	一次测不出	—		
750	2.27	1.74	77	72	±3.2
	1.14	0.85	75		
	0.56	0.37	66		
700	2.27	1.83	81	82	±3.0
	1.14	0.88	77		
	0.56	0.49	88		

表二 气体流量实验

Ar:O ₂	加入硫的含量(ppm)*	测得硫的含量(ppm)	回收率(%)	回收率的平均值(%)	回收率的标准偏差(%)
2:1	1.00	0.79	79	74	±5.5
	0.50	0.34	68		
3:2	1.00	0.79	79	80	±0.7
	0.50	0.40	80		
1:1	1.00	0.76	76	69	±7.0
	0.50	0.31	62		

* 用噻吩加入含硫0.5ppm.石脑油中

表三 回收率实验(I)

实验次序	加入硫的含量(ppm)*	测得硫的含量(ppm)	回收率(%)	回收率的平均值(%)	回收率的标准偏差(%)
第一次	1.5	1.19	79	78	±1.3
	1.0	0.76	76		
	0.5	0.40	80		
第二次	1.5	1.22	81	77	±1.8
	1.0	0.76	76		
	0.5	0.37	74		
第三次	1.5	1.16	77	75	±1.3
	1.0	0.73	73		
	0.5	0.37	74		
第四次	1.5	1.22	81	75	±4.2
	1.0	0.76	76		
	0.5	0.33	67		
第五次	1.5	1.25	83	77	±5.2
	1.0	0.82	82		
	0.5	0.33	67		

* 用噻吩加到含硫量为0.5ppm.的石脑油中

表四 回收率实验(Ⅰ)

实验次序	标样硫的含量(ppm.)●	测得硫的含量(ppm.)	回收率(%)	回收率的平均值(%)	回收率的标准偏差(%)
第一次	5.0	3.96	80	81	±0.7
	4.0	3.23	81		
	3.0	2.37	79		
	2.0	1.64	82		
第二次	5.0	4.08	82	83	±0.8
	4.0	3.29	82		
	3.0	2.50	83		
	2.0	1.71	85		
第三次	5.0	4.02	80	83	±2.1
	4.0	3.23	81		
	3.0	2.44	81		
	2.0	1.77	89		

● 标样用脱硫石脑油和噻吩配制

5. 石脑油分析

以茂名的石脑油脱硫后配制噻吩标样。用硫含量3.00ppm,为参比标样测定茂名的石脑油,测定结果见表五。该油用脱硫石脑油稀释五倍后的测定结果见表六,参比标样用0.70ppm。

每次测定均为进三个样的平均值。

表五 茂名石脑油硫含量

测定次数	测得硫的含量(ppm.)	平均值(ppm.)	标准偏差(ppm.)
第一次	3.10	3.07	±0.03
第二次	3.10		
第三次	3.00		

表六 稀釋五倍的茂名石腦油硫含量

測定次數	測得硫的含量(ppm.)	平均值(ppm.)	標準偏差(ppm.)
第一次	0.62	0.62	±0.01
第二次	0.62		
第三次	0.62		
第四次	0.62		
第五次	0.64		

參 考 文 獻

- [1] L. D. Wallace, D.W. Kohlenberger, R.J. Joyce, R. T. Moore, M. E. Riddle, J. A. McNulty, *Anal. Chem.*, **42**, 387(1970).
- [2] F. C. A. Killer, K.E. Underhill, *Analyst*, **95**, 505(1970).
- [3] J. P. Dixon, *Analyst*, **97**, 612 (1972).
- [4] J. M. Carter, *Analyst*, **97**, 929 (1972).
- [5] A. Cedergren, *Talanta*, **20**, 621 (1973).
- [6] A. Cedergren, *Talanta*, **24**, 21 (1977).

更 正

本刊今年第一期目錄版頭(總第52期)應為(總第51期),內文第51頁與52頁次序倒置,特此更正。

本刊編輯室