

深色石油产品硫含量测定法 (管式炉法)

GB/T 387—90

代替 GB 387—64

Dark petroleum products—Determination
of sulphur content—Tubular oven method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用管式炉测定深色石油产品中硫含量的方法。

本标准适用于硫含量大于0.1% (m/m) 的深色石油产品, 如润滑油、重质石油产品、原油、石油焦、石蜡和含硫添加剂等。

本标准不适用于含有金属、磷和氯添加剂以及含有这类添加剂的润滑油。

2 引用标准

GB 1790 医药凡士林

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SH/T 0229 固体和半固体石油产品取样法

SH/T 0313 石油焦检验法

SH/T 0317 石油产品试验用瓷制器皿验收技术条件

3 方法概要

试样在空气流中燃烧, 用过氧化氢和硫酸溶液将生成的亚硫酸酐吸收, 生成的硫酸用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定。

4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 管式电阻炉: 水平型, 其长度为不小于130mm, 炉膛直径约为22mm。附温度控制器, 能保证加热到900~950℃, 并包括镍铬-镍硅 (镍铬-镍铝) 热电偶装置。

4.1.2 瓷舟: 符合 SH/T 0317 中规定的定硫用舟形瓷舟的要求, 供装试样燃烧用。新瓷舟在使用前需在900~950℃燃烧30min, 取出后, 在室温中冷却、备用。

4.1.3 石英管: 带石英弯管 (见图1), 也可以用瓷制管。

4.1.4 流量计: 测量送入空气的流速用, 其测量范围为0~800mL/min。

4.1.5 洗气瓶: 三个 (见图2中的1、2、3), 净化空气用, 每个容量不少于250mL。

4.1.6 水流泵或实验室用空气压缩机, 或用实验室装备的压缩空气管线。

4.1.7 量筒: 250mL。

4.1.8 微量滴定管: 10mL, 最小分度0.05mL, 备有瓶子、压液用橡胶囊和充满碱石灰的氯化钙管。

4.1.9 滴定管: 25mL, 分度为0.1mL。

4.1.10 吸管：5 mL，分度为0.05 mL；10 mL，分度为0.1 mL。

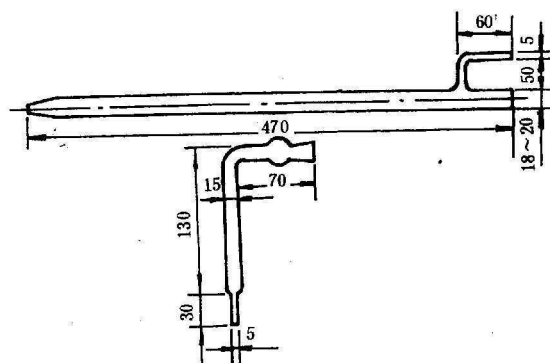


图 1

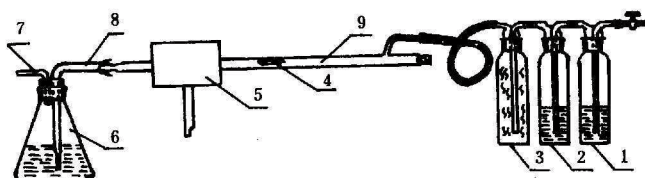


图 2

1, 2, 3—洗气瓶；4—瓷舟；5—管式电阻炉；6—接受器；
7—连接泵的出口管；8—石英弯管；9—磨口石英管

4.2 材料

4.2.1 细砂（或耐火粘土或石英砂）：经900~950℃煅烧脱硫，并在研钵中磨细。经孔径为0.25 mm的金属过滤器筛选，选取微粒尺寸大于0.25 mm部分。

4.2.2 白油：硫含量小于5 ppm，或符合GB 1790规格的医药凡士林。

4.2.3 医用脱脂棉。

5 试剂

5.1 硫酸：分析纯，配成 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02 \text{mol/L}$ 硫酸溶液。

5.2 氢氧化钠：分析纯，配成40% (m/m) 氢氧化钠溶液。

5.3 30%过氧化氢：分析纯。

5.4 高锰酸钾：化学纯，配成 $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.1 \text{mol/L}$ 高锰酸钾溶液。

5.5 苯二甲酸氢钾：基准试剂。

5.6 95%乙醇：分析纯。

5.7 甲基红指示剂：配成0.2%甲基红乙醇溶液。

5.8 次甲基蓝指示剂：配成0.1%次甲基蓝乙醇溶液。

5.9 混合指示剂：将5.7条与5.8条指示剂溶液按体积比1:1混合制成。

5.10 酚酞指示剂：配成1%乙醇溶液。

5.11 蒸馏水：符合GB/T 6682中三级水规格。

6 准备工作

6.1 $c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠标准滴定溶液的配制、标定及计算。

6.1.1 配制 (有两种方法)

a. 称取 3 g 氢氧化钠 (精确至 0.01 g), 将其溶解在 3 L 蒸馏水中。将得到的溶液仔细地混合, 并在暗处存放一昼夜, 然后, 倾出上层清晰层待标定和供分析用。

b. 也可以在临用前, 将浓度高的氢氧化钠标准滴定溶液用煮沸并冷却后的蒸馏水稀释, 必要时重新标定后供分析用。

6.1.2 标定

称取于 110~115℃ 干燥至恒重的苯二甲酸氢钾 0.08 g (精确至 0.000 2 g)。将其溶于 35 mL 新鲜的、重新充分煮沸的蒸馏水中, 加入 3~4 滴酚酞乙醇溶液 (5.10), 尽快地用待标定的氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 进行滴定 (滴定时, 在滴定管上部末端用装满碱石棉或碱石灰的氯化钙管保护), 直至溶液呈淡粉红色, 稳定 30 s。

6.1.3 计算

氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度 $c(\text{NaOH}) (\text{mol/L})$ 按式 (1) 计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{1.000 m_1}{204.2 V_1} = \frac{m_1}{0.2042 V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_1 —— 苯二甲酸氢钾的质量, g;

V_1 —— 滴定时, 消耗的氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的体积, mL;

0.2042 —— 与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的苯二甲酸氢钾的质量。

6.2 在试验前, 将接受器、洗气瓶、石英弯管等用蒸馏水洗净, 并干燥。

6.3 在空气净化装置 (见图 2) 装配之前, 将高锰酸钾溶液 (5.4) 注入洗气瓶 1 中, 达其容量的一半; 将 40% 氢氧化钠溶液 (5.2) 注入洗气瓶 2 中, 达其容量的一半; 将医用脱脂棉装入洗气瓶 3 中。然后用橡胶管依次将它们连接起来。

6.4 用量筒量取 150 mL 蒸馏水, 用两支吸管分别量取 5 mL 30% 过氧化氢 (5.3) 和 7 mL 硫酸溶液 (5.1), 并注入接受器 6 中。然后用橡胶塞将接受器塞住, 该橡胶塞上带有石英弯管 8 和一支连接水流泵的出口管 7。将石英弯管与石英管 9 连接。将石英管水平地安装在管式电阻炉中, 石英管的另一端用塞子塞住, 并将侧支管与净化系统连接起来。

6.5 在进行试验前须检查安装好设备的密闭性。检查的方法是将接受器的支管连接到水流泵上, 整个系统通入空气, 然后将净化系统支管上的活塞关闭。此时在接受器和空气净化系统中都不应该有空气泡出现。如果遇到漏气时, 则整个系统发生不密闭现象, 可以将所有连接处涂上肥皂水, 并排除漏气现象。

6.6 整个装置检查合格后, 打开管式电阻炉电源开关, 调节温度控制器, 慢慢地把石英管加热到 900~950℃。为了测量和调节管式电阻炉加热的温度, 将热电偶插入管式电阻炉内, 使热电偶的接合点位于管式电阻炉的中央, 它的两端连接在温度控制器上。

注: 如实验室空气的硫含量经常有变化, 则可以在洗气瓶前连接一支装有活性炭的 U 形管。

7 试验步骤

7.1 在瓷舟中称入被分析的试样, 精确至 0.000 2 g。试样应均匀地分布在瓷舟的底部, 按表 1 称取试样量。

表 1

试样中预计硫含量, % (m/m)	试样量, g
< 2	0.2 ~ 0.1
2 ~ 5	0.1 ~ 0.05

如果试样的硫含量大于 5 % (m/m), 则用白油 (或医药凡士林) 预先进行稀释, 以使其硫含量不大于 5 % (m/m)。

注: 分析高含硫样品 [硫含量大于 5 % (m/m)] 时, 准许在微量天平上称取少于 0.03g 试样, 精确至 0.000 03g。

分析石油焦时, 按 SH/T 0229 和 SH/T 0313 中有关石油焦取样的规定进行取样。准备好试样, 并在研钵中将其捣碎。

7.2 瓷舟中的试样须用已预先筛选或煅烧过的细砂 (或耐火粘土或石英砂) 覆盖 (石油焦试样可以不必撒细砂)。将装有试样的瓷舟放入石英管 (放在管式炉进口的前部)。然后很快地将塞子塞住石英管, 连接水流泵或空气通入系统, 并将空气送入整个系统。空气流速用流量计来测量, 其流速约为 500 mL/min。

试样的燃烧在 900 ~ 950 °C 下进行, 燃烧时间为 30 ~ 40 min; 而对芳烃含量为 50 % 或大于 50 % 的石油产品, 燃烧时间为 50 ~ 60 min。管式电阻炉要逐渐地移到瓷舟的位置上去 (或将石英管慢慢地移动, 使瓷舟逐渐地置于管式电阻炉的加热部分), 试样不准着火。在燃烧完毕后, 将装有瓷舟的石英管放在管式电阻炉中部最红的部分再焙烧 15 min。

7.3 试验结束时, 将管式电阻炉 (或石英管) 逐渐地移回原来的位置, 关闭水流泵, 取下接受器。用 25 mL 蒸馏水洗涤石英弯管, 将洗涤液流入接受器中。向接受器的溶液中加入 8 滴混合指示剂溶液 (5.9), 用氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 进行滴定, 直至红紫色变成亮绿色为止。如果试样中硫含量大于 2 % (m/m), 则滴定时用容量为 25 mL 的滴定管。

7.4 试验前, 按同样条件进行空白试验。

8 计算

8.1 试样的硫含量 X_1 [% (m/m)] 按式 (2) 计算:

$$X_1 = \frac{16c(V_2 - V_0) \times 100}{1000 m_2} = \frac{0.016c(V_2 - V_0) \times 100}{m_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: c —— 氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的实际浓度, mol/L;

V_2 —— 滴定试样燃烧后生成物时, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的体积, mL;

V_0 —— 滴定空白试验时, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的体积, mL;

0.016 —— 与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫的质量;

m_2 —— 试样的质量, g。

8.2 稀释试样的硫含量 X_2 [% (m/m)] 按式 (3) 计算:

$$X_2 = \frac{16c(V_3 - V_0) \times 100 m_3}{1000 m_4 \cdot m_5} = \frac{0.016c(V_3 - V_0) \times 100 m_3}{m_4 \cdot m_5} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: c —— 氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的实际浓度, mol/L;

V_3 —— 滴定试样燃烧后生成物时, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的体积, mL;

V_0 —— 滴定空白试验时, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液 (6.1) 的体积, mL;

0.016 —— 与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示

示的硫的质量；

m_3 —— 稀释时所取白油（或医药凡士林）和被测试样的总质量，g；

m_4 —— 稀释时所取高硫含量被测试样的质量，g；

m_5 —— 试验时所取混合物的质量，g。

9 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

9.1 重复性：同一操作者重复测定的两个结果之差不应大于表2中规定的数值。

9.2 再现性：不同实验室各自提出的两个测定结果之差不应大于表2中规定的数值。

表 2

% (m/m)

硫 含 量	重 复 性	再 现 性
≤1.0	0.05	0.20
>1.0 ~ 2.0	0.05	0.25
>2.0 ~ 3.0	0.10	0.30
>3.0 ~ 5.0	0.10	0.45

10 报告

10.1 取重复测定的两个结果的算术平均值作为试样的硫含量测定结果。

10.2 试验结果修整至0.01% (m/m)。

附加说明：

本标准由中国石油化工总公司提出。

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。

本标准主要起草人徐美瑾、黎家秀。

本标准参照采用苏联国家标准ГОСТ 1437—75《深色石油产品硫含量测定法（快速法）》（1984年2月版）。