

国外分析化学

天然气中含硫化合物的测定

科学技术文献出版社重庆分社

54.6
144.2
C.4

2069160

目 录

〔综 述〕 测定硫化氢和总硫量的方法	(1)
天然气中加臭剂和其它硫化化合物的仪器分析法之比较	(4)
〔电位滴定法〕 用电位滴定法同时测定硫化氢和硫醇	(13)
电位滴定法测天然气中微量硫化氢、硫醇及羰基硫	(18)
电位滴定法测硫化氢、硫醇及羰基硫	(19)
电位滴定法测烃类气体中的硫化氢、硫醇及羰基硫	(20)
硫醇、二硫化物和无机硫化物的分别测定	(25)
使用碱液的电位分析	(30)
〔色 谱 法〕 气体和石油中H ₂ S的色谱快速测定法	(31)
用气液色谱法分析炼厂气中微量有机化合物杂质	(34)
用火焰光度鉴定器气相色谱法测定北海天然气中硫化物	(37)
石油和石油产品中的含硫化合物	(45)
气液色谱和微库仑滴定法测定 酸性天然气中的各种硫醇	(55)
〔其 它〕 微库仑法测定轻石油产品中的痕量硫	(59)
天然气中H ₂ S比色测定法的改进	(64)
硫醇的快速测定法	(68)
天然气中硫化氢与硫醇的标准试验方法 硫酸镉—碘量滴定法	(71)
DMS III作指示剂定量测定燃料气中的总硫	(74)
液体和气体中低浓度总硫量的快速测定法	
I、用阮来镍还原法测定轻石油馏份中的总硫量	(78)
液体和气体中低浓度总硫量的快速测定法	
II、天然气和合成气中总硫量的测定	(83)
一种分析可燃物质的方法	(88)
硫化氢的检测方法和控制系统	(91)

测定硫化氢和总硫量的方法

大多数气体质量合同对气流中允许的硫化氢和总硫量有严格限制。因此分析天然气中的硫衍生物是比较重要的分析步骤之一。目前，用来测定天然气中硫含量的方法有许多种。这些方法，从用一个吸气球进行两分钟的简单试验，直到采用测定天然气中硫含量的繁杂步骤：先后用各种化学试剂吸收特定的化合物，再通过滴定法和重量法测定燃烧残渣来分析这些试剂。所采用的方法取决于要求的准确度与必需鉴定和测量的化合物数目。

天然气中可能含有的硫衍生物是硫化氢、硫醇、少量硫醚和二硫化物、微量的三硫化物和多硫化物组。我们一般说的天然气的硫含量仅指硫化氢、硫醇和残余硫。针对分析这些成份而选择使用的方法。

测定气流中硫化氢近似量的最简单方法大概要算用Mine Safety Appliances鉴定器。它由一个吸气球构成。吸气球将气样抽过一根玻璃鉴定管，管内填有白色晶体，这种晶体当有硫化氢存在时就会逐渐变色。吸气球10次吸气的硫化氢含量在每100标尺³含0—3 哩和0—30 哩时该管是有效的。存在的硫化氢量由相应最低变色点的刻度读出。管子每次试验后弃去。

找出气流中硫化氢近似量的另一简单方法是含硫试验。将气流横穿一张被两滴标准试硫液润湿的滤纸15秒钟。根据由硫化氢造成的变色作用来测量存在的硫化氢含量：不变色表示含量低于0.03 哩/100标尺³；浅棕色表示含量在0.03—0.07 哩/100标尺³之间；正棕色表示含量在0.07—0.50 哩/100标尺³之间；深棕色或黑色金属色表示含量超过0.50 哩/100标尺³。标准试硫液是每升蒸馏水含125克氢氧化钠和25克一氧化铅（Litharge）的溶液。

测定硫化氢含量的醋酸铅法比精确的含硫试验困难得多。将规定大小的白色滤纸条用5（重量）%醋酸铅溶液润湿，并悬挂在一个圆筒形玻璃开口小室的钩子上。待测气体从圆筒底部进入，用表玻璃使之转向，并使气体从小室顶部穿过一燃烧器顶端。燃烧器顶端是根据在稍稍高于大气压力下要通过5 呎³/小时气体的条件来选定。试验气体也按这一速率通过一分

钟。如果气体中含硫化氢而产生棕色色变时，则说明硫化氢含量至少是0.05 哩/100标尺³。

Tutweiler法是相当准确地指示气样中硫化氢含硫的快速方法。操作只需要用待测气体去置换已知体量的淀粉溶液，再用已知当量浓度的碘溶液滴定剩余淀粉溶液。当淀粉溶液由于过量的碘而保持持久的蓝色时即为终点，测出滴定到终点的用量即得出气样中硫化氢、硫醇和二氧化硫的存在量。标准碘溶液每升含1.7076 哩碘（0.01345N）。结果用下列公式计算：

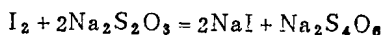
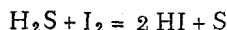
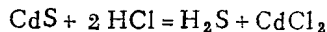
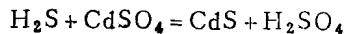
硫化氢（哩/100标尺³）=

$$\frac{I_2 \text{ 毫升数(使用的)} \times N \times 10000}{\text{试验毫升数} \times 0.01345}$$

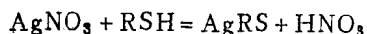
测定天然气中硫化氢和硫醇硫的标准试验是硫酸镉试验。将气样通过一个由两吸收管组成的装置（两根吸收管用一小段管子相连）。第二根吸收管的出口与湿度计相连。第一根吸收管中装以40毫升0.5N硫酸镉和8毫升0.1N硫酸。第二根吸收管中装以40毫升0.025N硝酸银。然后使气样以大约2 呎³/小时速率通过此系列。样品用量在0.3—4 呎³之间（根据其酸度而定）。试验中读取气压计的压力和温度的读数以便修正成标准状况下的体积。生成黄色硫化镉沉淀即意味着已接近溶液的饱和点。

涂气过程完毕后拆下吸收系统，进行溶液的滴定。在第一吸收管中加水使体积达到75毫升，再加10毫升0.025N碘溶液。接着加入15毫升浓盐酸，释出硫化氢与碘反应形成碘化氢。过量碘用0.025N 硫代硫酸钠滴定，以淀粉作指示剂。在第二吸收管中加入40毫升0.025N NaCl，生成白色的氯化银沉淀和中性硫醇钠。过量的NaCl用AgNO₃回滴，以铬酸钠饱和溶液作指示剂，最先出现持久的橙色即为终点。

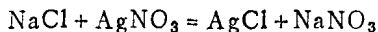
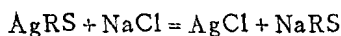
第一涂气器内的反应为：



第二涂气器内的反应为：



*哩是重量单位，等于0.0648克。



计算公式如下:

$$\text{H}_2\text{S} (\text{哩}/100\text{标呎}^3) =$$

$$\frac{(\text{耗用的I}_2\text{毫升数} - \text{耗用的Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{毫升数}) \times 0.6573}{\text{修正的气体体积 (呎}^3\text{) (在60}^\circ\text{F和14.73磅/吋}^2\text{)}}$$

$$\text{RSH} (\text{哩}/100\text{标呎}^3) =$$

$$\frac{\text{耗用的AgNO}_3\text{毫升数} \times 1.3146}{\text{修正的气体体积 (呎}^3\text{)}}$$

其他许多用来测定总硫和残余硫的方法由于天然气中含硫化氢而不适用。气体工艺研究所在该所5号公报“公用气体中有机的鉴别和测定”中提出一种测定有机硫的基础流程。然而文章指出这种流程严格规定只能用来测定含硫(如硫醇、噻吩烷、二硫化碳和二硫化羰)气体。该流程包括如像燃烧法的步骤,即将全部硫转换成氧化物,用碳酸氢钠溶液吸收硫的氧化物后可用重量法测定之。流程包括用氢化法测定总硫和残余硫,即在有氢存在下使之通过加热的催化剂,硫化物就转换成 H_2S 。然后用滴定法测定生成的 H_2S 。用亚甲蓝试验可提高该法灵敏度。这是一种比色法,用醋酸锌溶液吸收 H_2S ,并使它与硫酸二胺和氯化铁反应生成染料亚甲蓝。然后用分光光度计测定染料浓度,并与纯组分混合物比较从而进行校准操作。

天然气中的 H_2S 和其他硫化物亦可用质谱法测定,但其含量必须超过1哩/100呎³才能使用。

气体色谱仪可能是测定天然气中各个硫化物的一种合适仪器。在这方面,检测灵敏度曾是主要问题,现已证明最近采用氩离子鉴定器是很有效的。这种鉴定器是一个小离子室,载气由此通过。室内装以含一种同位素(如镅D或氚)的放射性薄片,用来在气体中产生离子。产生的离子用一保持高正电势的阳极来收集。离子流用静电计线路测量并记录下来。此鉴定器的灵敏度可以鉴定0.0004—0.001哩/100标呎³的硫。

几个厂家将所讨论的许多检验法合并成数个连续分析器,并连有报警系统,可免去费用很高的产品或气流污染处理。最普通的装置是Titri-log, Beckman分析仪, Rubicon分析仪和Austin分析仪。

Titri-log是利用电解溴滴定硫化化合物的原理。将气样通入反应池,在反应池中电解KBr溶液以连续发生溴。溴与硫的化合物反应而使控制的溴含量降低。再用一灵敏电极通过增加电生电流来校正此降低值。增加的电流则在微安记录器上显示出来,作为硫含量的度量。

Beckman硫醇分析仪是利用电导率来测量气样

中的 H_2S 或硫醇含量。令气体与饱和硝酸银溶液接触,反应产物则使溶液电导率增加。将Beckman分析仪置于作为惠斯登电桥线路一部分的测定池中。记录不平衡值作为硫含量的度量。溶液在与硝酸银接触前通常需先过滤除去 H_2S 。

Rubicon硫化氢分析仪利用的原理是将经醋酸铅浸渍的纸带在控制时间、湿度、温度和气体流速条件下暴露于气流中,然后用光电池指示此时纸带的变色程度。信号经放大并记录于一个在 H_2S 含量为0—5哩/100标呎³范围内校准过的图上。仪器的记录器装有报警系统,它可以在其操作范围内调整到任一要求的浓度。

Austin分析仪是一种手提式快速人工操作的位置法的电位滴定仪,由Robert Austin(美国加利福尼亚州San Gabriel大学)提出,现由Borton仪器公司制造。

熟练操作人员用这种分析仪可在半小时内测定 H_2S 、硫醇、硫醚和残余硫几近0.001哩/100标呎³的含量。其轻便性适用于常规井口检验以及不需样品容器而直接在管线地点进行定期检验。

Austin分析仪是为携带方便而设计的。该仪器置于轻巧的铝盒中。移开铝盒顶部,将仪器装到三角架上,各操作构件就全部接通就绪。

仪器的控制器是在控制板右边紧密排列成行。控制板上部有一根联接滴定池插头的导线。导线不使用时插入标明“电池组检验”的控制板插座中。此时仪表指示出电池组的情况。

其他控制器是靠近标记“滴定电流”的地方。用开关接通或切断发生电流的电路。用刻度盘旋钮调节电生电流的强度。标着“增压”的小按钮开关可接通控制器,产生瞬间强电流,从而使溴量快速达到要求值。另两个开关按下时将仪表与电生电路接通。用标着“检验”的开关时,仪表的续数范围是0—2毫安;用另一个标着“X5”的开关时则仪表的续数范围扩大到0—10毫安,但此时必须同时按下前一个开关。

随涤气池一起设有带电插头的两个滴定池。所有滴定池均有玻璃扩散器,以保证最大的气液接触。有一个填有活性炭和分子筛的聚乙烯过滤池,在测定空白值时用来除去气体中的所有硫化物。准备一些瓶子盛各种滤液和滴定液,每种溶液的分析结果在瓶子上标明。

流速计、过滤器和滴定池均用带锥形端的(为了便于与池子连接)特殊聚乙烯管连接起来。Austin装置通过电解法产生测量的溴量(这些溴与气体中的硫化物反应)。产生溴的电流是由串联的两个4伏

汞干电池供给。这是用手调控制盘上的电流控制旋钮钩来进行调节的。读取表上读数。表是一个0—2毫安两用表。其作用是当开关在“检验”位置时测量电生电流，或当在正常位置时，形成检知电路，测定电池中的游离溴量。

两个电极系统是在同一操作电池空间中。第一个系统也可称为指示电极系统，它是由两个铂电极组成，铂电极浸于电介质中并与供给电极两端电压的外部电路连接。

这个电压不够产生氢，即不到0.3伏，因此阴极被极化。当溶液中出现溴时，便产生正比于 Br_2 浓度的去极化电流，指示出 Br_2 浓度。在要求的溴浓度时标准指示电极的电流是0.3毫安。

第二个电极对（其中也有铂电极）是在产生溴的电路中。这时电极的电压是由第二个电池组供给。人工调节此电压使溴的产生达到要求的速率，此速率是要对气样中硫化物的氧化，以及维持电池中溴的“终点”浓度提供足够的溴量。

连续滴定时要不断调节电流，直至表的读数恒定地保持在要求的溴的终点浓度为止。选择要求的终点在计算上是方便而容易的，并且对滴定溴来说终点是在毫安表上0.3毫安处用红色标明。

因此根据样品的流速和用以达到终点所产生的电流。可测定气体中被滴定化合物的浓度。为进一步减少变量，样品速率采用500厘米³/分，并可用安装在仪器控制板上的流量计来控制。流量计必须首先根据可能遇到的气体比重进行流量校准，并且为进行校准采用一个气泡管和一个停表。

因为溴全部用于与硫化物反应，所以当气样以500厘米³/分流速通过滴定池时，保持滴定池中预定游离溴量所需要产生的电流仅仅取决于气流中硫衍生物的数量。必须增加电生电流以胜过反应速率的足够的速率产生溴，并保持预定的终点溴浓度。

这种测定天然气中各种硫衍生物含量的方法是在滴定池前选择洗涤除去硫衍生物，并注意保持同样溴浓度所需电生电流的差值。

此法的第一步是将气体通过活性炭和分子筛过滤器进入滴定池测定无硫气体的“空白”读数。然后撤去过滤器使气体在涤气器前面直接进入滴定池测定电生电流（它是当天然气中所有硫化物均存在时用来保持已建立的溴浓度所必须的）。电生电流的数

值一经测出则很简单，只要使进入气体经过几个选择过滤器依次去硫化氢、硫醇和硫醚，并观察达到终点溴浓度所需的电生电流。

在连续过滤过程之间电生电流的差值可作为气流中每种硫化物的量度。通过仪器加给的放大系数，将产生所需电流的差值直接转换成多少厘/100标呎³。这些系数是由Austin用经验方法确定的。对于各种硫化物采用不同的需溴量系数。

为证明仪器的准确度，Transwestern曾按下列方式进行定期校准试验。

置0.05厘米³纯硫化氢样品于预先校正过的50厘米³注射器中。吸入空气使体积达50厘米³。记下此时的大气压和温度读数。然后将注射器装入托架中，用探针探查由滴定池延伸出的管子。小电动机按下法安装：把起动盘放到轴上，起动盘带动注射器中的柱塞以固定速度旋转。这样即可使密闭着的硫化氢和空气混合物以恒速分送。在流量计之后连接一个真空泵。由于采用汽泡管，可将空气以500厘米³/分的流速吸进滴定池。这时获得空气的空白读数。校准的硫化氢和空气混合物被分送到此空气流中。当用手调节电生电流使再次达到游离溴浓度或终点时，注意到电生电流值增大了。用停表测量从注射器分送5厘米³校准混合物样品所需的时间。

然后根据仪器显示的电生电流值计算存在于空气流中的硫化氢量，它相当于实际存在于空气流中的硫化氢计算量。用完全不同方法取得的这两个数值之差应不超过，也不会超过几千厘/100标呎³气体。

因为表的最大范围是10毫安电生电流，所以用通常方法能测定的硫化物最高浓度是5厘总硫/100标呎³。不管多纯的硫化氢，都可用于校准。

Transwestern公司成功地采用了经改进的这一校准方法来测定高达1000厘/100标呎³的硫浓度。这是用安装在进气管系中阀心座上的精细计量的测微计阀来实现的。首先，用气泡管调节气体流量至某一较小值（视被测气流中近似的硫化合物浓度而定），然后，把减少的气流引入流量调节到常用的500厘米³/毫米的读数的空气流中，再送入滴定仪和涤气池。当然，空气流是按校准过程所用的同样方式借助真空泵将它吸入仪器。除流速的一个附加系数外，计算均按前述方法进行。

[张迪敬译自《Gas》，1964，№1，74—77]

天然气中加臭剂和其它硫化化合物的仪器分析法之比较

研究能用于分析天然气中痕量硫化化合物之四种仪器的特征。其中三种, Titrilog、Austin I-Br313 气体滴定仪和 Beckman 硫醇分析仪, 系依据测量硫含量之化学反应。它们不能测定单个硫化化合物。第四种仪器是配备氩离子化二极管鉴定器的气体色谱仪。该仪器能测定在典型的加臭剂量中单个硫化化合物之浓度。

吸收液与前三种仪器同时使用以分离不同类型的硫化化合物。因此研究了推荐用于除去硫化氢、硫醇、硫化氢加硫醇, 或除二硫化物之外的所有硫化化合物之六种溶液的性能。测定了每一被推荐溶液除去其相应硫化化合物之效力。然后, 将最好的溶液用于以后借这些仪器分析多组分硫化化合物的研究中。

本研究使用 Titrilog (自动记录溴素滴定仪) 和滴定仪 (用于溴素或碘素滴定的手提式手工操作仪) 之商品型。Beckman 硫醇分析仪, 自动检测银离子与硫醇或硫化氢反应后液体电导之变化的记录仪, 以其原型用于本试验。

借数种纯有臭化合物校正滴定仪和硫醇分析仪表明, 每一仪器之应答与多数化合物的浓度基本上呈线性关系。但是, 每一仪器之应答随不同硫化物而改变。Titriolog 具有文献上所说的和本实验室以前的经验所表明之类似校正特征。如所预料, 硫醇分析仪除对硫醇 (RSH) 和硫化氢 (H_2S) 而外对硫化化合物不灵敏。

用这三种仪器研究相互作用。借硫化化合物的混合物之仪器读数不等于此混合物的单个化合物读数之和, 证实有相互作用。当试样气通过吸收液以除去硫化化合物混合物之选择部分时, 此类作用特别显得重要。仪器读数所得的差值用于测定每一化合物类型之馏分量。在滴定仪和硫醇分析仪而非在 Titrilog 上观察到值得注意的相互作用。然而, 倘若获得加臭剂的校正因数, 而且加臭剂的硫化物之浓度比例不发生变化, 则相互作用之存在亦不降低分析的准确性。

借 Titrilog 作试验, 测定试样气比重对仪器读数之影响。常规操作法是用室内空气 (比重 = 1) 调节仪器至零点, 继用气体-空气混合物 (比重 < 1) 测量硫化化合物浓度。这种习惯作法导致硫浓度读数误差高。因此, 应该校正此仪器读数以得到准确的结果。

Titriolog、Austin I-Br313 气体滴定仪和 Beckman 硫醇分析仪之主要特性摘于表 1。

表 1 三种分析仪器的主要特性

	Titriolog	Austin I-Br 313 气体滴定仪	Beckman 硫醇分析 仪
灵敏度范围 (喱硫/标 呎 ³)	0.01—3	0.01—10	0.001-0.6
可携带性	尚好	好	未知
记录	是	不是*	是
测量原理	溴素滴定	溴素滴定 碘素滴定	液体电导
被检定的有 臭味化合物	全	全 H_2S 和 RSH	H_2S 和 RSH
是否用吸收 液	是	是 只对 (被分 离的 H_2S 和 RSH)	只对除去 H_2S
相互作用: 总混合物读 数的偏差 (%)	未测定	-46到+18 不明显	H_2S - RSH 混合 物: 未测 定; RSH - RSH 混 合物: - 19到+19

*现在可得到记录型

认为用气体色谱仪鉴定的现实可能性是值得研究的问题。以前尚未发表用离子化鉴定器测定痕量硫的方法。由于每一硫化物与其他试样组份完全分离需要准确的气体色谱分离, 所以首先致力于得到合适的柱填充物料。筛选了几种填充物料之后, 找到含聚乙二醇和硅酮油的柱适于所研究的加臭剂之分离。

装备 D 鉴定器的仪器之灵敏度足以检测 25 毫升天然气试样中 0.002 到 0.01 喱硫/标呎³。还使用更灵敏氩鉴定器, 并改进检测限量低至 0.0004—0.001 喱硫/标呎³。如理论所预料, 乙硫醚和噻吩烷之校正曲线基本上呈线性。

本研究所得结果指出, 倘若正确地校正仪器, Titrilog、Austin I-Br313 气体滴定仪和 Beckman 硫醇分析仪能用于得到适度准确的分析, 但对混合物分析有其局限性。气体色谱仪很有可能成为测定天然

气中硫化化合物的良好而多能的仪器。但是，尚需进一步完善以发展成为可靠而实用的分析方法。现在，上述这些方法都在发展之中。

结果的讨论

硫化化合物的选择吸收液

硫化化合物之分离是天然气中加臭剂全分析所必需的。很多商品加臭剂是硫化化合物的复杂混合物，并且配气公司通常使用多种型号的商品加臭剂。单个硫化化合物之测定可用气体色谱仪分析，但其他仪器则必须依赖于硫化化合物在外界分离 (External separation)。为此目的通常采用选择吸收液。现在市售的溶液不能分离单个硫化化合物，而只分离某些类型的化合物——硫化氢、硫醇类和硫醚类。由于这些分离是不完全的，故作了测定几种吸收液之效力的研究。

初步试验时，借含有硫化氢、甲硫醇、特-丁基硫醇、乙硫醚、噻吩烷、或特-丁基二硫化物的天然气，评价镉、汞、银和铜盐的溶液，包括建议用于滴定仪和Titriolog的那些溶液。采用Titriolog作筛选试验。在试验中，将含上述硫化化合物之一的天然气（约含1哩硫/标呎³）鼓泡通过每一溶液，以测定随时间变化的除去效力。多数上述溶液不适宜，故不予再试验。

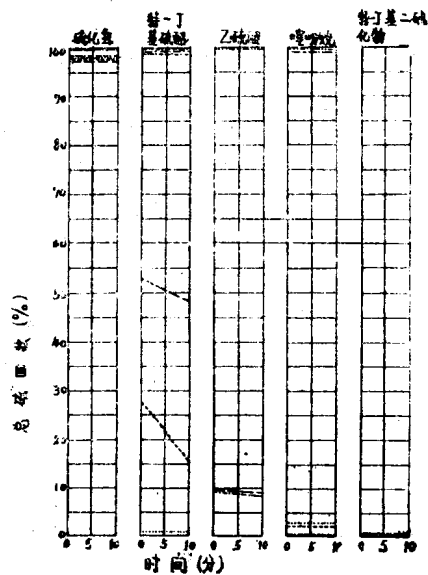
在用Titriolog作吸收试验的基础上，再用滴定仪试验更合适的溶液。采用比30毫升更少的7毫升溶液作后一试验。除浓度为16.8克/升的硝酸银溶液而外，能在教学手册中找到用于这两种仪器的每一溶液的配制方法。表2说明在此方案之本阶段所试验的溶液之功能。

表2 溶液之功能

溶 液	功 能
A、被缓冲的硫酸镉 (滴定仪)	除去硫化氢
B、重铬酸盐 (Titriolog)	
C、碱性硫酸镉 (滴定仪)	除去硫化氢和硫醇
D、有乙醇胺的碱性硫酸镉 (Titriolog)	
E、硫酸银 (滴定仪)	除去所有硫化物 (二硫化物除外)
F、硝酸银	

图1表明这六种溶液的试验结果。对所研究的各种硫化化合物，在推荐的气体流速为500毫升/分钟时，这些溶液除去硫化化合物的百分率是时间的函数。虽然

未试验这六种溶液和五个硫化化合物之每一组合，但得到了充分的数据以确立用于此目的的每种溶液之效力。用单个硫化化合物体系所得数据表明被缓冲的硫酸镉溶液比重铬酸盐更有效，因为用被缓冲的硫酸镉溶液能除去几乎所有的硫化氢而基本上不除去特-丁基硫醇，但是重铬酸盐溶液在头10分钟除去约25—15%之硫醇。在约20分钟的饱和期之后，重铬酸盐溶液基本上不除去硫醇。再则，找到具有单乙醇胺的碱性硫酸镉溶液对于除去混合的硫化氢和硫醇比建议用于滴定仪的碱性硫酸镉溶液更为有效。但是，这两种溶液能除去10—7%乙硫醚。硝酸银和硫酸银溶液，除后者在操作25—30分钟之后选择性减小而外，对于二硫化物分离效能大致相同。



-被缓冲的硫酸镉
- 重铬酸盐
- - -碱性硫酸镉
- · -碱性硫酸镉 + 单乙醇胺
- - -硫酸银
- 硝酸银

图1 各种吸收液除去不同硫化化合物的效力

Titriolog

Titriolog已在市场出售许多年，数位研究者报导了其性能。据Landsberg和Escher⁽⁸⁾报导，对数种纯硫化化合物的应答是线性的。再则，发表了提高仪器灵敏度的方法^(5,6)。但是，尚未报导一种以上硫化化合物同时滴定的资料。由于天然气加臭剂往往由数种硫化化合物组成，在测量总加臭剂浓度时，在滴定中化合物相互作用之影响是很重要的。

尚未报导TitriLog性能之另一方面是试样气比重对零位读数或基位数之影响。因为硫之测量依赖于读数之差值，此影响在分析中能导致严重误差。因此，研究了这两个因素：在混合硫化物滴定中的相互作用的影响和比重对仪器零位读数之影响。

TitriLog基于电解溴化物滴定硫化化合物的原理⁽¹⁾。由于溴化物与几乎所有硫化物反应，此仪器对所有商品加臭剂都灵敏。但是，对不同化合物，溴化物之需要量不同，并需要具有已知浓度的化合物之校正曲线以获得定量结果。

在操作中仪器是全自动的。在控制流速下试样气流入借电解溴化钾溶液不断产生溴素的反应池。溴素与气体中的硫反应使控制的溴素量瞬时降低。检出电极系统(Sensing electrode system)立即借电子学方法在电生电极系统(Generating electrode system)增加电流以校正此降低值。在毫安记录器上读出该增加电流作为试样气中硫含量的量度。因此，记录器上的读数是气体中硫含量和气体流入滴定池之流速的函数。在零位或基位操作时，仅将过滤的室内空气通过滴定池。鼓泡通过电解质溶液的空气不断消耗少量溴素，显示出小量的溴素电生电流(零位电流)。空气流速之变化将使消耗溴素之速率变化。为控制空气流速平稳，在其取样计系统使用一个临界通气口。但是，在恒温恒压下，通过临界通气口的气流取决于气体的分子量(比重)及其 C_p/C_v 比(在恒压和恒容的比热之比值)。将试样气进入仪器时，与空气混合，使平均比重改变，因而通过电解质溶液的混合气之流速也改变。

为测定气体性质对零位电生电流变化之影响，将几个分子量相差很大的气体代替通常的室内空气导入TitriLog。这些试验之结果(图2)表明，零位电流随分子量的增加而增加。此曲线具有 -0.45 的斜率，表明极近似于对临界流速仅为分子量之函数而所预料的平方根关系(-0.5 的斜率)。由 C_p/C_v 引起的差值在理论上约为9%，而在图上可以忽略。

如在计算中不予以考虑，分析过程中典型的比重变化将导致大误差。例如，本研究所的TitriLog用高流速试样通气口采取约两份天然气和一份空气混合试样。与零位或基位操作期间仅为空气的分子量29相比，此即相当于平均气体分子量为20。由图2可见，分子量20的混合气引起的读数比室内空气零位约大6刻度。因此，采用室内空气零位作基准，指示出试样气中之硫比实际存在的要大6刻度。而且，倘若吸收液除去试样气(如硫化氢和硫醇)中所有的硫，至少也有6刻度误认为是残余硫。虽然这些数值对本研究所之TitriLog是一定的，但可预料对其他仪器亦有相似

大小的值。为获得各个TitriLog的这种数值，只须测定取样循环期间气体对空气之比率，估计此混合气的分子量，并由图2读出相应的TitriLog刻度。此值和室内空气值(36刻度)之差值应加入各该TitriLog之零位读数，以得到用于计算的“实际基位”。

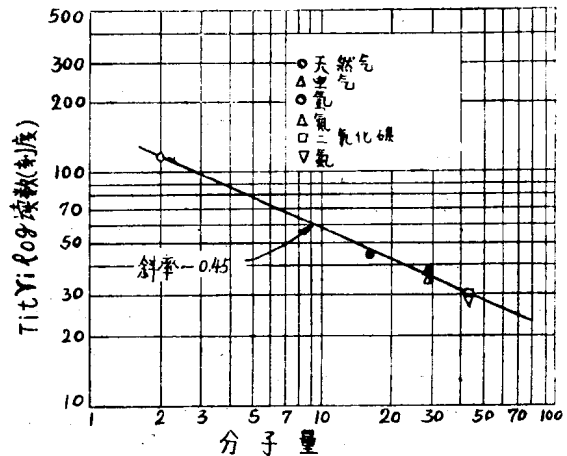


图2 流动气体分子量对TitriLog零位读数的影响

还研究借TitriLog滴定两组分硫化物混合物时相互作用的可能性。研究了硫化氢、甲醇醇、特丁基硫醇、乙硫醚和噻吩烷。每一硫化物掺合气与纯天然气混合并得出TitriLog读数，然后再与另一其他硫化物掺和气混合并得出总读数。若没有相互作用，则任意两个单个化合物所得读数之总和应等于此两组分混合物所得的总读数。这些试验结果见于表3。计算的总数是由单个硫化物所得读数之和，而观测总数是该两组分硫化物混合物所得的读数。

在这些试验中，采用转子流速计测量各种掺和气和纯气之流速。由于操作条件变化小，从一种混合气至另一种混合气之流速稍有改变，硫之浓度亦随之稍微变化。因此，所示之值对每次试验都要以共用硫浓度基准校正之。

各种两组分混合物的计算(加和)总数和观测总数之间可认为一致，因而基本上未观察到这些硫化物之相互作用。

Austin I—Br 313 气体测定仪

该测定仪现在已是全手提式仪器，其操作原理类似于TitriLog。采用感知电极电路和电生电极电路以溴素或碘素作硫化物之控制滴定。由于碘素只滴定硫化氢和硫醇，借比较碘素和溴素之滴定结果，还可得到分析选择性。除此特点外，它是总硫分析仪，像TitriLog一样，靠选择吸收液以分离各种类型硫化物。该测定仪还需要已知浓度之化合物校正以获得定

量结果。

表 3 借 Titrilog 测定各种硫化物混合物中观察到的相互作用

试验编号	4*	8*	9*	3*	2*	7*	1*	6*	5*
	Titrilog 读数 (刻度)								
硫化氢	1.5	6.5	6.5	—	—	—	—	—	—
甲基硫醇	—	—	—	25.2	47.0	38.8	—	—	—
特-丁基硫醇	7.7	—	—	7.1	—	—	15.7	11.1	26.4
乙硫醚	—	50.5	—	—	48.1	—	41.3	—	—
噻吩烷	—	—	35.0	—	—	16.2	—	15.1	13.9
总数									
计算值	9.2	57.0	41.5	32.3	95.1	55.0	57.0	26.2	40.4
观测值	8.9	56.0	41.1	36.9	93.7	51.6	52.3	26.6	40.9

*用高流速试样通气口在高灵敏度下作试验

*用高流速试样通气口在低灵敏度下作试验

该滴定仪是一种轻便、坚实、由电池组启动的仪器；系由流速计、滴定池和几个小鼓泡型吸收器而组成。两个电解电路是手工操作的，并以微安表上指针偏转观测仪器的应答。气体流速系用小针阀手工控制并以转子流速计测量。因为该滴定仪是相当新的仪器，很少得到关于其性能的公开报导。

研究该仪器的工作的几个方面，亦即：单个硫化物的应答之线性，硫化物混合物滴定的应答之加和性，以及用选择吸收液分析混合物。还研究试样气流速和滴定溶液温度对仪器读数的影响。

图 3 表示硫化氢、甲基硫醇、特-丁基硫醇、乙硫醚、噻吩烷和特-丁基二硫化物之校正曲线，作已知硫浓度的单一组份掺和气以得到数据点。采用化学法分析每一高浓度掺和气的硫含量，以纯天然气稀释制备更低浓度的掺和气。在本试验之早期得到的数据以空点表示，而在以后各个时期记录的数据以实点表示，以资核对校正曲线。如图 3 所示，只有特-丁基硫醇的校正曲线是弯曲的。此化合物之数据点也最为分散。在整个试验期间其它化合物只呈现约 15% 之最大偏差。硫化氢和特-丁基硫醇的溴素滴定之校正曲线亦见于图 3。在整个研究的浓度范围，借碘素滴定特-丁基硫醇的校正曲线也是弯曲的。

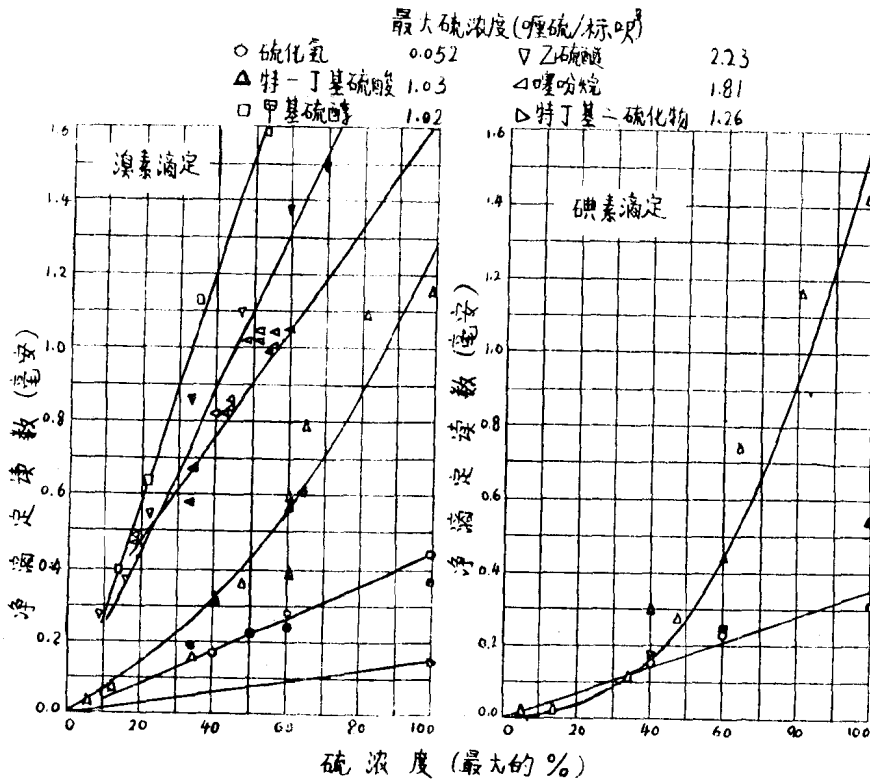


图 3 Austin I-Br 313 气体滴定仪之校正曲线

表 4 在各种硫化物混合物的溴素滴定中观测的相互作用

试 验 编 号	2	31, 32	29, 30	1	18	17	10	9	23	24	27	26	26
毫安表读数* 硫化氢	0.18	0.18	0.18	0.27	0.18	0.27	0.18	0.27					
特-丁基硫醇	0.05	0.04	0.54	0.03					0.31	0.31	0.54	0.31	0.31
乙硫醚					1.30	0.88			1.30	1.30	0.88		
噻吩烷							1.04	0.75				1.04	1.04
特-丁基二硫化物													
计算总数	0.23	0.22	0.72	0.30	1.48	1.15	1.22	1.02	1.61	1.61	1.42	1.35	1.35
观测总数	0.20	0.24	0.53	0.30	1.17	1.00	1.05	0.82	0.92	1.06	0.77	1.24	1.09
试 验 编 号	28	7	8	15, 16	13, 14	37, 37A	36, 36A	41, 41A	40, 40A	39, 39A	38, 38A	42, 42A	
毫安表读数* 硫化氢						0.14	0.14	0.14	0.14	0.14			
特-丁基硫醇	0.54	0.31	0.54			0.25	0.25	0.25			0.25	0.25	0.25
乙硫醚				0.88		0.74			0.74		0.74	0.74	0.74
噻吩烷	0.75				0.75		0.66			0.66	0.66		
特-丁基二硫化物		0.12	0.07	0.06	0.06			0.14	0.06	0.06		0.14	0.14
计算总数	1.29	0.43	0.61	0.94	0.81	1.13	1.05	0.53	0.94	0.86	1.65	1.13	1.13
观测总数	0.81	0.40	0.49	0.66	0.81	0.73	0.98	0.64	0.79	0.71	1.16	1.11	1.11

*以已知浓度为基础由图 2 读出。

这些数据说明需要校正仪器。例如，溴素滴定的一毫安读数表示甲基硫醇之0.34喱硫/标呖³和特-丁基硫醇的0.89喱硫/标呖³。这些值不同于由仪器手册发表的常数所测定的硫醇的0.44喱硫/标呖³。

采用Titri-log研究所描述的类似方法研究硫化化合物混合物之滴定中相互作用的可能性。简单组分的掺和是“流动混合”，并通入该分析仪器。借逐渐加各种混和物组分能得到加和读数。按此法研究了硫化氢、特-丁基硫醇、乙硫醚、噻吩烷和特-丁基二硫化物的二组分和三组分硫化化合物混合物。

此研究结果(表4)表明借纯组分校正正值相加所得的计算总读数往往大大超过任一给定混合物之观测读数。因此，如借任一给定溶液完全分离任一给定的两组份混合物，还必须考虑到被除去化合物的结果仍不准确，因为此化合物的净毫安读数比相应纯化合物校正所得读数小得多。

关于三组分混合物，情况更加复杂，因为即使100%的分离，也只单独滴定三个化合物之一。而且，分离三组分之一后，居间的两组分读数将受相互作用之影响，因此这三个读数有两个是错的。加上吸收液不完全分离的误差，证明此法的准确度要受到限制。

采用预先测定的最适于分离的选择吸收液分析二组分和三组分硫化化合物混合物。由于没有实用于现场的校正不准确度的方法，故使用毫安差值法测定这些混合物的硫浓度。

此研究指出，尽管有相互作用的影响，溴素滴定法分析二组分和三组分混合物还是满意的。例如，在各种二组分和三组分混合物中，测量硫化氢之准确度通常在0.01喱硫/标呖³之内。还有，当用硝酸银或硫酸银溶液除去二硫化物之外的所有硫化物时，在各种二组分和三组分混合物中，特-丁基二硫化物之分析往往比实际值的85%更好。乙硫醚的值是实际浓度的58—71%，但有一个三组份混合物是例外，其值为95%以上。在两组分混合物中，噻吩烷测量范围为实际值的88—111%；但是四个三组分混合物之分析得到的值是实际值的53、65、113和113%。

特-丁基硫醇分析所得结果最差。在两组分混合物中，浓度为0.05喱硫/标呖³时，其值的范围为实际值的135—234%；在高浓度，0.4—0.6喱硫/标呖³时，其值为实际值的30—100%。在含硫化氢的三组分混合物中，特-丁基硫醇值之范围系从实际值之18—74%；没有硫化氢存在时，分析是85—97%校正值。在所有含特-丁基硫醇混合物之分析中，具乙醇胺的碱性硫酸镉溶液始终比碱性硫酸镉溶液(滴定液溶液)更好。

还用碘素滴定法分析两组分混合物。借分析硫化

氢和硫醇之一与非硫醇化合物的混合物，比较碘素对硫化氢和硫醇的选择性。乙硫醚、噻吩烷和特-丁基二硫化物用于此目的。所得分析结果，对特-丁基硫醇准确度高于90%，对硫化氢准确度高于95%。曾作含硫化氢、乙硫醚和特-丁基二硫化物三组分混合物之试验，该试验也表明不可滴定的化合物稍有干扰。

如前所述，该仪器中的气体流速计易受手工调节、温度和压力变化的影响。用含特-丁基硫醇之固定浓度(约0.1喱硫/标呖³)的气体研究试样气流速的影响。在推荐的500厘米³/分钟流速时，测得读数随流速的变化约为0.005毫安/10厘米³/分钟。因为毫安计的读出度约为0.01毫安，流速可有5%的变动而不影响其结果。

在本研究的初期试验阶段，注意到当连续使用两个吸收液时，试样气流速约减少10%。用于使气体在吸收液中分散的细小玻璃料增加仪器压降约为3吋汞柱。由于流速计是在吸收液和滴定池之上流，若对总硫和选择化合物吸收分析保持相同的转子流速计读数，约为10%的流速差值是可能的。在本实验中，借每一分析的全过程在转子流速计维持恒压，可克服此困难。另一补偿的方法，将流速计置于滴定池之后，对增加的湿度校正观测的流速。

借操作恒温浴中的滴定池研究电解质溶液温度变化的影响，同时，含特-丁基硫醇约0.6喱硫/标呖³之进入气维持在室温。其结果为：

温度(°F)	滴定仪净读数(毫安)
43	0.44
75	0.41
85	0.39
104	0.33
122	0.26

因为该滴定仪要在现场的各种温度条件下使用，必须确定温度对所测的各个加臭剂之影响。

Beckman硫醇分析仪

该硫醇分析仪的原理是利用电导测量试样气中硫化氢或硫醇之量。饱和硝酸银溶液以控制的速率(0.5—2.0毫升/分钟)流经串联的两个电导池。在第一或参考电导池之前，将一部分试样气纯化并与流动的硝酸银溶液接触；在第二或测量电导池之前，将剩余的一部分试样气与该溶液接触。

气体中的硫化物和溶液中的硝酸银之间的反应，使溶液进入测量池时电导度增加，此测量池是惠斯顿

电桥电路之一部分，在曲线图记录器上读出电桥失衡作为试样气中硫含量的量度。因为只有硫化氢和硫醇与硝酸银反应才增加其电导，所以该仪器对其他硫化合物不灵敏。为了分别测定硫化氢和硫醇而采用硫化氢吸收液；但是，不一定能将硫醇类分离成各个硫化合物。

该仪器的应答范围，按硫醇的容积算为0.02—10 ppm；此范围相当于0.001—0.6喱硫/标呎³。借改变气体对液体之流速比，能调节应答范围。但是，液体流速较低时应答时间缩短，因而限制了本法之应用。

为校核不同硫化合物之应答线性做了几个试验。用纯化天然气稀释高浓度的掺和气以制备各种居间的浓度。为此目的采用两个匹配的转子流量计。图4数据表明，甲硫醇、乙硫醇、特-丁基硫醇和异戊基硫醇在0.1—0.6喱硫/标呎³整个浓度范围的应答是线性的。采用流动混合的方法不能准确制备较低浓度的掺和气。对于甲硫醇有一初始浓度值，低于此值没有应答。此情况在甲硫醇的图中是明显的，试样气中硫化合物浓度未达到约0.1喱/标呎³时得不到读数。除非是仪器的性能如此，未获得对此效应之解释。但是，在不能断定该仪器对浓度低于0.1喱硫/标呎³的甲硫醇不灵敏之前，应当取得进一步的数据。其它曲线在零浓度之零读数的实验误差范围内。通过用非硫醇、乙硫醚和噻吩烷试验，未获得仪器之应答。

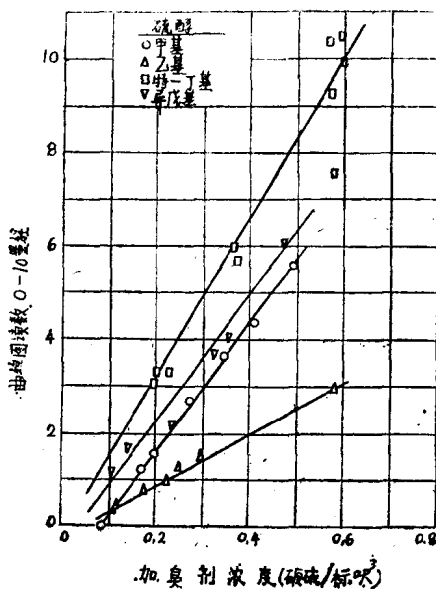


图4 以Beckman硫醇分析仪测量硫醇硫化合物之校正曲线

继续实验以测定气体流速和液体流速对仪器应答的影响。由于这些试验需要相当大的气源，故采用臭

化的城市用的天然气。在每一试验过程中使用Titri-log监测气体以确保维持稳定的硫浓度。图5的曲线A表明曲线图读数正比于试样气流速。这说明气体中的硫和反应起泡器中的硝酸银溶液之间的反应在所用流速的整个范围是完全的。曲线B系液体流速的倒数对曲线图读数作图，清楚地证明是反比关系，故证实了此结论。

因此，在低液体流速和高试样气流速时工作能提高此仪器的灵敏度。但此法要受液体流速对仪器应答时间的限制。例如，在获得图5曲线B的数据时，应答时间从最高流速（2毫升/分钟）的15分钟变至最低流速（0.6毫升/分钟）的40分钟。

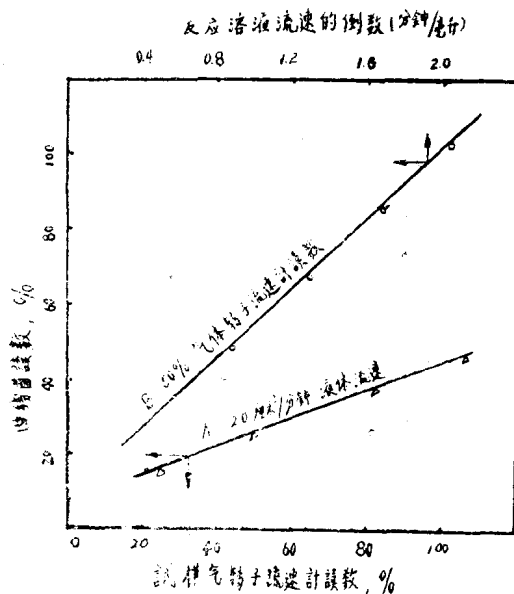


图5 试样气流速和液体流速对Beckman硫醇分析仪灵敏度之影响

借Beckman硫醇分析仪进行有限的试验以研究分析两组分混合物时相互作用的可能性。以甲硫醇、特-丁基硫醇、异戊基硫醇和硫化氢为混合组分的试验结果见于表5。该“计算总读数”是混有净化天然气的单组分掺和气所得读数之总和，而“观测总读数”是两个单组分掺和气混合物所得的实际读数。若没有相互作用，这些值在试验误差范围内应是相等的。

试验结果之比较说明，异戊基硫醇与其它硫醇之相互作用严重，但与硫化氢则没有相互作用。含硫化氢、甲硫醇或特-丁基硫醇的两组分混合物之相互作用很小。

表5 借测定仪观测的相互作用

编 号	曲线图读数, 刻度**					
	8	4	2	5	1	6
臭味化合物 硫化氢	5.41	5.41	—	—	—	—
甲硫醇	0.81	—	0.86	0.96	—	—
特-丁基硫醇	—	—	9.47	—	9.62	5.77
异戊基硫醇	—	2.77	—	2.77	2.93	4.72
计算总读数	6.22	8.18	10.33	3.73	12.55	10.49
观测总读数	6.45	8.55	10.60	4.45	10.20	9.44

* 净化天然气稀释高浓度掺和气所得单个臭味化合物之曲线图读数。

** 除观测值之外所有值均按共同的硫浓度基准校正。

气体色谱仪

测定天然气中单个硫化化合物的其它分析仪选择性差, 因而考虑到气体色谱仪是一可能的合适仪器。在气体色谱仪中, 将小体积的气体混合物借载气送过色谱柱。载气通常是定组成的惰性气体。借柱填充物选择性地吸留混合气的各组分。柱填充物可以是固体吸附剂或涂渍在担体上的液体分配剂。于是被分离的组分从柱流出之后通过鉴定器。

本研究使用Pye Argon色谱仪。除用于组分分离的惯用的色谱柱外, 此仪器还装有所测化合物有极高灵敏度的⁴¹氩离子化鉴定器, 此鉴定器主要是一小的电离室, 载气流过其中。电离室装有含同位素(如镭D或氡)的放射性泊片, 以便在气体中产生离子。借加正高压的阳极收集离子, 以常用的电表测量此离子电流, 并以带状曲线图记录器记录。

借有机物在电离室中引起离子电流的增加, 在大量惰性气体(如氩)存在时, 能易于检测痕量的易离子化的有机化合物。氩不仅因其电离率低且能以介稳态贮存放射能, 所以特别适用于作载气。根据C₂和更重的有机分子与介稳氩原子的碰撞, 该贮存能足以使其电离, 因而使电离室的离子化效率增加几个数量级。

借给柱和鉴定器装配更大的恒温空气浴和添加入气系统以改进本研究所的色谱仪。在用精密压力计测量的选择压力下, 此入气系统能注射重现的试样容积。为减小与硫化化合物的反应, 此系统全系不锈钢和铝所制成。

除了使天然气中痕量硫化化合物达到合适的检测灵敏度的问题外, 还必须借色谱柱使每一待测化合物与其它试样组分充分分离。在文献中尚无能作此种分离的柱的报导, 故制备和评价了许多有希望的柱填充物。

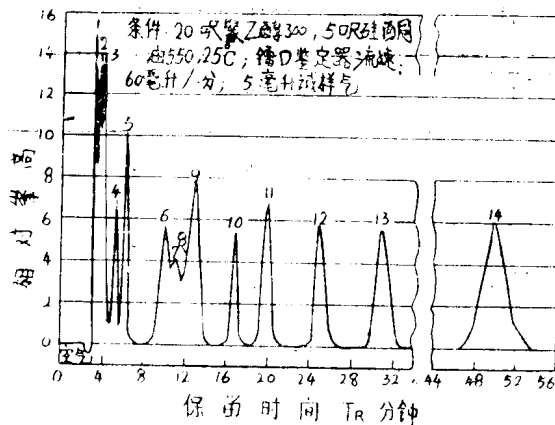


图6 加硫化合物的天然气之色谱图

借双柱法已获得迄今最好的分离。由20呎聚乙二醇E300柱串联5呎硅酮油550柱(30%的液体涂于两柱的Chromosorb R担体上)组成的25呎联合柱用于分离除噻吩烷和乙硫醚之外的所有被研究的加臭剂。用5呎硅酮油550柱分离噻吩烷和乙硫醚。

图6是用联合柱所得分离的色谱图。此柱分离乙硫醚需50分钟, 但采用5呎硅酮油500柱更方便, 分离乙硫醚需13分钟, 而分离噻吩烷需39分钟。

文献数据表明氩离子化鉴定器可以满足加臭剂测定所需的灵敏度, 但未得到这些硫化化合物的实际灵敏度值。因而于表6列出所得四个具有代表性的硫化化合物的灵敏度值。这些值与文献报导的灵敏度相同或更好(7)。

装在仪器上的镭D鉴定器之最大灵敏度受同位素的 α 射线产生的较高噪音所限制, 因而用发射软 β 射线的氩泊片装备了另一鉴定器(2)。此鉴定器的灵敏度很好, 使噻吩烷和乙硫醚的最低可测浓度分别由0.01和0.002噻硫/标呎³降低至0.001和0.0004噻硫/标呎³。

借校正曲线之绘制确定了此仪器能进行定量测定。图7是乙硫醚和噻吩烷的校正曲线。这些曲线表示试样用量为5毫升和25毫升, 以及采用镭D鉴定器

表6 镭D鉴定器对硫化化合物的应答

化合物	所用天然气 掺和气 (哩硫/ 标呎 ³)	测得硫量 (哩)	应答 (毫伏/哩 硫)	在天然气中 最小可测浓 度*(哩硫/ 标呎 ³)
乙硫醇	0.58	3.4×10^{-6}	3.1×10^6	0.006
特-丁基 硫醇	0.30	1.7×10^{-6}	12.7×10^6	0.002
噻吩烷	1.07	6.2×10^{-6}	1.4×10^6	0.01
乙硫醚	1.63	9.5×10^{-6}	9.5×10^6	0.002

*25毫升试样气, 760毫米汞柱绝对压力和输出信号为噪音之一倍。

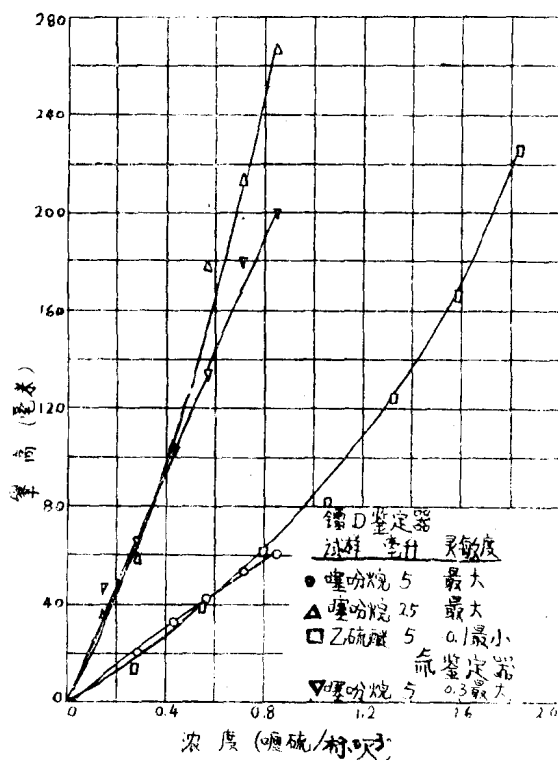


图7 乙硫醚和噻吩烷之校正曲线

和氟定器。借分析在试样回路中各种压力下天然气中硫化化合物的人工掺和气而获得这些数据点。然后将硫化化合物的峰高对760毫米汞柱的绝对压力下试样的

相应硫浓度作图。例如, 在380毫米汞柱压力下5毫升试样所得的峰高相当于在一倍压力760毫米汞柱下同样5毫升试样中所有的硫化化合物浓度之一半。

图7中的校正曲线比较直, 与理论预料的相符合。该仪器应答之再现性, 如通常的气体色谱仪一样, 由10%变化至30%。在分析未知物的时候, 作标准参考试样以校正这些变化, 是常用的方法。此法也应用于该情况。

参考文献

1. Austin, R., "The Automatic Recording Titrator and its Application to the Continuous Measurement of the Concentration of Organic Sulfur Compounds in Gas Streams", 《AGA Proceedings》, 1949, 505—515.
2. Farguhar, J., et al., "The Analysis of Fatty Acid Mixtures by Gas-Liquid Chromatography: Construction and Operation of an Ionization Chamber Instrument," Nutrition Reviews (Supplement), 19, 7—30 (1959) August.
3. Landsberg, H. and Escher, E. E., "Potentiometric Instrument for sulfur Determination," 《Ind. Eng. Chem.》, 46, 1422—1428 (1954) July.
4. Lovelock, J. E., "A Sensitive Detector for Gas Chromatography", 《J. Chrom.》, 1, 35—46 (1958)
5. McKee, H. C. and Rollwitz, W. L., "Improved Titrilog Sensitivity: Part II, "Field Performance and Evaluation", 《J. of the Air Pollution Control Association》, 8, 338—340 (1959), February.
6. Nader, J. S. and Dolphin, J. L., "Improved Titrilog Sensitivity", 《J. of the Air Pollution Control Association》, 8, 336—337 (1959) February.
7. Pye, Ltd., "Pye Argon Catalog №12000", Cambridge England: The Company, 1958.

[邓新鉴译自《Gas》, 1961, №9, 95—105]

用电位滴定法同时测定硫化氢和硫醇

一、理 论

本方法是用有硫化银包着的银丝作为指示电极，用硝酸银作为滴定液，对硫化氢及硫醇的混合物进行电位滴定。水溶性试样是在1N NaOH水溶液中进行滴定。NaOH溶液中要加入NH₄OH以防止氧化银沉淀。如果试样不溶于水溶液电解质中，则在醋酸纳的乙醇溶液中用硝酸银的乙醇溶液滴定。硫化银首先在高负电位时沉淀，当沉淀完全时，电位发生显著变化。然后硫醇银盐开始在一个较低电位下沉淀，当硫醇银沉淀完全时，出现另一个电位突变。沉淀反应是定量进行的。

对硫化氢和低分子量硫醇按任何比例混合的混合物水溶性试样，沉淀反应均是定量进行的。

硫化氢与高分子量硫醇混合物在水溶液电解质中发生共浊沉淀效应，也发生在醇溶液电解质中，结果使硫化氢值偏高而硫醇值相应地偏低。在这种情况下，需要滴定脱除硫化氢后的样品。

元素硫干扰本方法：这是因为元素硫会和硫醇反应，反应产物使电极具有一个和硫离子十分接近的电位。元素硫的存在可由下列现象看出：样品加入电解质中时出现黄色；具有高的电位；滴定脱硫化氢样品时产生黑色硫化银。在这种情况下，如果硫醇比硫多，硫醇终点的总滴定度能准确地代表最初存在的硫醇、如果元素硫比硫醇多，所有的硫醇都变为硫化物，过剩的硫则不起反应。用滴定法直接测定元素硫的方法目前在使用上还受限制，需要进一步研究。

二、试 验

(一) 设备

这项工作曾用过两种不同的电位滴定系统，最早曾用过泰麦尔和莱兰德介绍的电位环路，它使用0.1N醋酸纳参考电极，用盐桥与滴定电池相联，另外还用一电流计指示零点。最近曾用过潘塞尔和罗夫森介绍的直接真空管型滴定计。此仪器用一个玻璃参考电极。这两种电位滴定系统所得的结果没有明显的差别，用玻璃参考电极所观察到的电位约高+150毫伏。

后一系统比较好。

硫化银指示电极用直径为2毫米的直银(99.9%银)棒，在滴定溶液中浸没几厘米。先用细砂布将银棒擦亮至呈现清洁的银表面，然后浸渍在氰化钾溶液中以进一步清洗。最后用电镀法或预先滴定硫化钠的方法使银棒复盖硫化银。然后漂洗电极，用柔软的薄绸子擦拭再用细砂布轻轻地擦。电极在使用前先在含有醋酸钠及0.5%硝酸银的乙醇溶液中浸渍5分钟，不用时就存放在此溶液中。在每次滴定前，用软布将电极轻轻地擦。这样处理一般可以满足多数滴定的要求。如果滴定曲线异常，最好完全除去硫化物的涂层，重复进行上述程序。

以前采用此法滴定时，多数没有将电池溶液隔绝空气，但最近的经验表明，特别在用0.01N滴定液时，如果用惰性气保护电池，就可以更快地在终点附近达到稳定的电极电位，用静态的惰性气体复盖比用流动的惰性气体好，因为某些硫醇甚至在碱溶液中仍有一定的挥发性，更快地达到平衡大概是由于防止了在达到终点时少量硫化物或硫醇被空气氧化所致。

(二) 试剂

所有的试剂溶液必须不含溶解的空气及过氧化物杂质，以防止易氧化的硫化物损失，溶剂经活性氧化铝渗滤，用氮气鼓泡几分钟以脱除溶解空气，处理过的溶剂可在惰性气保护下贮存，这些都是溶剂保持待用的便利方法。

1、酸性硫酸镉溶液：将150克CdSO₄·3H₂O溶解在蒸馏水中，加入10毫升的45%硫酸，稀释到1升。

2、醇滴定溶剂：在25毫升蒸馏水中溶解13.6克NaAc·3H₂O。再加入975毫升无水乙醇。美国物资部2B及3A变性酒精可满足要求。

3、水滴定溶剂：在蒸馏水中溶解40克NaOH，加入3.3毫升NH₄OH(比重0.90)，用蒸馏水稀释至1升。

4、硝酸银溶液：标准的0.1N水溶液。

5、硝酸银溶液：标准的0.1N醇溶液。将17克硝酸银溶解在170毫升蒸馏水中，用异丙醇稀释到1升。

6、硝酸银溶液：标准的0.01N水溶液，用蒸馏

水精确地稀释0.1N硝酸银水溶液。

7、硝酸银溶液：标准的0.01N醇溶液，用92%异丙醇精确地稀释0.1N硝酸银醇溶液，0.01N硝酸银溶液的贮存不应超过24小时。

三、试验程序

(一) 在水溶液中测定硫化氢及硫醇

取一定量的试样置于滴定池中，此试样最好要消耗2—10毫升0.1N或0.01N的硝酸银溶液来滴定硫化物及硫醇。加入100毫升的水滴定溶剂（1N NaOH及0.05N NH_4OH ），立即将滴定池放到滴定位置，使滴定管嘴放在溶液表面之下，调整搅拌器使达到激烈搅拌并不使空气抽入溶液。记下开始的电池电位。加少量硝酸银溶液，每次加硝酸银后都要等它达到恒定电位，然后记下滴定管和电位计读数。在滴定开始时，以及在电位变化小的拐点之间的范围，每次加入硝酸银的体积可大至为0.5毫升。当每加0.1毫升滴定液的电位变化大于5毫伏时，则每次加入0.05毫升的0.1N滴定液，或0.1毫升的0.01N滴定液，继续滴定，直至每加0.1毫升滴定液的电位变化小于2毫伏。电位计读数接近+200毫伏（用玻璃参考电极时）时为止。绘制滴定曲线图，找出滴定曲线中硫化物和硫醇的终点（在滴定曲线陡峭部分的底部，见图1）。用硫化物当量16及硫醇当量32计算硫化物及硫醇的含量，如果用纯试剂，则无需进行空白滴定。

(二) 测定石油产品中的硫化氢及硫醇

将一定量的试样（如上所述）置于有100毫升醇滴定剂的滴定池中。试样量不超过25克。如果试样不溶于醇，则可先溶解在40毫升苯中再加至滴定剂中。按上面介绍的程序进行滴定，直至电池电位约达+250毫伏为止（如果用0.1N醋酸钠电极）。尽快地开始滴定并不间断地继续滴定是很重要的。绘制滴定曲线，在滴定曲线陡峭部分的底部找出终点。

(三) 补充滴定

如果滴定曲线表明只有硫醇而没有硫化氢及元素硫，则不需要进行补充滴定。如果滴定曲线表明有硫化氢，但不能肯定元素硫是否存在，则需在抽出硫化氢后进行补充滴定。

(四) 抽提硫化氢

取相当于最初滴定时所用量3倍的烃试样，置于

氮冲洗的分液漏斗中，如果需要，加入足够量的异辛烷，使烃相总体积至少为25毫升。加入等体积的酸性硫酸镉溶液，激烈摇动几分钟。静置直至两相很好地分离，放出下层液体，弃掉含有黄色硫化镉的水相。重复抽提和分离，直到不再有硫化镉沉淀为止，用干滤纸将烃相过滤至量瓶中。用异辛烷按需要量清洗分液漏斗，取一整分部份到滴定池，滴定池中有100毫升醇滴定剂，按上述方法进行滴定，不管硫化氢终点是否明显，由硫醇终点的总滴定度计算样品中的硫醇含量。

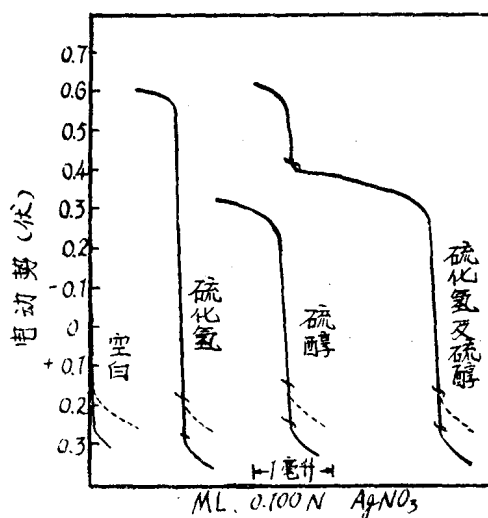


图1 硫化氢及硫醇的典型滴定曲线
——0.1N醋酸钠溶液
.....NaOH- NH_4OH 水溶液电解质
用玻璃参考电极

四、试验结果

在滴定一个以上的组分时，情况变得复杂，即卤离子混合物在用硝酸银进行电位滴定时发生共沉淀现象，因此用已知量的硫化物和各种硫醇按不同比例混合后进行滴定，以确定结果的可靠性，制成浓度约为0.1N硫化钠在脱氧蒸馏水中的溶液和各种硫醇（由甲硫醇至正戊硫醇）在脱氧异丙醇中的溶液。每种溶液在使用前用电位滴定法标定。用这些溶液制成硫化钠与各种硫醇的混合物，使硫化物与硫醇的当量比在0.2—1.0之间，这些混合物用上述对水溶液样品的方法进行滴定，在滴定曲线陡坡的下端找到终点（见图1），为了准确测定，用这种方法找终点是必要的。

表1为特定混合物试验及其测定值。这些数据表明，硫化物与甲硫醇、乙硫醇、正丙硫醇、异丙硫醇、另

表1 混合物的滴定

硫 醇	当量比 (硫化物/硫醇)	硫化物 (毫克当量)		硫 醇 (毫克当量)		回 收 率 (%)		
		加入量	实测值	加入量	实测值	硫化物	硫 醇	总 值
用0.1N AgNO ₃ 在1N NaOH及0.05N NH ₄ OH水溶液中滴定硫化钠和各种硫醇								
甲 硫 醇	1/1	1.020	1.010	0.785	0.800	99.0	101.9	100.3
	1/1	0.510	0.510	0.392	0.390	100.0	99.5	99.8
	2/5	0.204	0.200	0.392	0.400	98.0	102.0	100.7
	1/5	0.102	0.100	0.392	0.400	98.0	102.0	101.2
	10/1	1.020	1.015	0.078	0.075	99.5	96.2	99.5
乙 硫 醇	1/1	1.020	1.010	1.040	1.050	99.0	101.0	100.0
	1/1	0.510	0.500	0.520	0.520	98.0	100.0	99.0
	2/5	0.204	0.200	0.520	0.520	98.0	100.0	99.4
	1/5	0.102	0.100	0.520	0.520	98.0	100.0	99.7
	10/1	1.020	1.010	1.104	0.110	99.0	105.8	99.6
正丙硫醇	1/1	1.010	1.000	1.000	1.000	99.0	100.0	99.5
	1/1	0.505	0.500	0.500	0.505	99.0	101.0	100.0
	2/5	0.202	0.200	0.500	0.500	99.0	100.0	99.7
	1/5	0.101	0.100	0.500	0.500	99.0	100.0	99.8
	10/1	1.010	1.000	0.100	1.000	99.0	100.0	99.1
异丙硫醇	1/1	1.000	0.980	0.980	1.015	98.0	103.6	100.8
	1/1	0.500	0.490	0.490	0.510	98.0	104.1	101.0
	2/5	0.200	0.190	0.490	0.510	95.0	104.1	101.4
	1/5	0.100	0.090	0.490	0.500	90.0	102.0	100.0
	10/1	1.000	0.970	0.098	0.090	97.0	91.8	96.5
异丁硫醇	1/1	1.010	0.990	1.050	1.070	98.0	101.9	100.0
	1/1	0.505	0.500	0.525	0.530	99.0	101.0	100.0
	2/5	0.202	0.200	0.525	0.525	99.0	100.0	99.7
	1/5	0.101	0.090	0.525	0.535	89.1	101.9	99.8
	10/1	1.010	1.000	0.105	0.110	99.0	104.8	99.6