

# 微库仑法测定石油产品的溴价和溴指数

李玉书<sup>1</sup> 张淑惠 郭秀荣

**摘要** 本文描述用微库仑法测定石油产品的溴价和溴指数。详细说明了用电位法指示终点代替电流法指示终点,以及用微库仑法代替恒电流库仑法的好处。方法的优点是操作简单,节约溶剂,灵敏度高以及分析速度快。

**关键词:** 溴价 溴指数 溴价测定 微库仑法

## 一、前言

溴价 ---在规定的条件下,100克试样和溴反应时消耗溴的克数。

溴指数 ---在规定的条件下,100克试样和溴反应时消耗溴的毫克数。

在石油工业中通常用溴价和溴指数的大小来衡量石油产品的不饱和度。

国外测定烃类产品的溴价和溴指数,有几个方法列为标准方法[1,2,3,4]。过去我国通常采用容量法测定烃类产品的溴价[5]目前已有库仑法溴价标准[6],但是方法中采用双铂电极作为指示电极,噪音大、灵敏度低。采用离子膜将电解阳极和阴极隔开,故障率高,更换离子膜不方便,有必要改进。

我们比较了电流法和电位法两个指示终点的方法,发现电位法噪音小,灵敏度较高,因而选用电位法指示终点测定烃类样品的溴指数较为有利,以后我们又用微库仑滴定代替恒库仑滴定,并使用 LC-型微库仑测定仪[7]测定烃类产品的溴价和溴指数,从而提高了方法的灵敏度和精确度。

微库仑法测定烃类产品的溴价和溴指数,分析一个样品的时间为3分钟左右,测定溴指数的最低检测下限为0.05 mgBr/100g。

## 二、实验部分

### 1、实验仪器

1.1 LC-数字微库仑仪[洛阳高新开发区双阳仪器有限公司生产],具有恒库仑和微库仑两种操作方法。

1.2 记录仪:10mv。

1.3 滴定池:如图1所示。参比电极为甘汞电极,指示电极为双铂电极,电解电极对为铂片电极。电解阳极和阴极之间有特制永久性砂芯,允许通过的电流大。

### 2、试剂配制

2.1 电解液:600ml冰醋酸中,加入甲醇260ml,3mol/l溴化钾水溶液140ml。

2.2 标准溶液:将各种烯烃溶入苯中,配成各种浓度的标样。

### 3、实验方法

3.1 在同样条件下比较双铂电极电流法和电位法指示终点测定同一个低含量溴价标样,根据信噪比判断两种方法的优劣。用同样的标样,采用电位法指示终点,分别用恒库仑法和微库仑法测定,根据两者的灵敏度和操作难易,判断两个方法的优缺点。

3.2 用电位法指示终点的微库仑法,测定有代表性的溴价样品,来检查偏压和温度对结果的影响,并确定方法的准确度和精确度,检查硫化物对溴价的贡献,并将样品分析结果与标准方法测得结果比较。

作者简介:李玉书 男 1937年10月出生,高级工程师,长期从事分析仪器和分析方法的研究。研究成果曾获一项国家级创造发明奖、两项部级创造发明奖和多项发明专利。

作者联系电话:0379-65186180 电子信箱:LYSYQ@126.COM

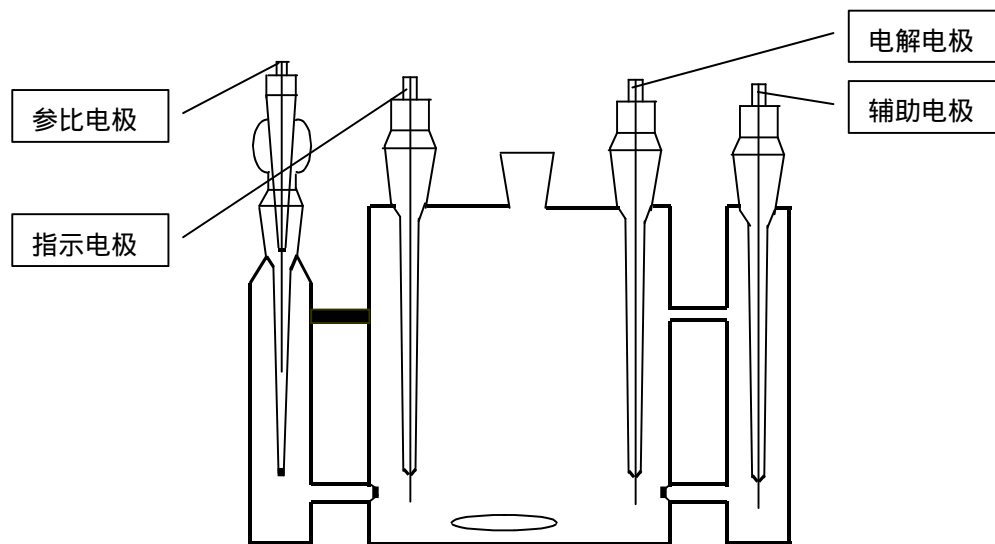


图 1 滴定池结构

### 三、 结果和讨论

#### 1、 电流法和电位法指示终点的比较：

过去用库仑法测定油品的溴价时,通常采用电流法指示终点,然而在上述电解液中,我们用 LC-4 型微库仑仪,配用 10 毫伏记录器自动描绘电位滴定曲线,如图 2 所示,滴定曲线的突跃相当明显,因而采用电位法指示终点完全是可能的。

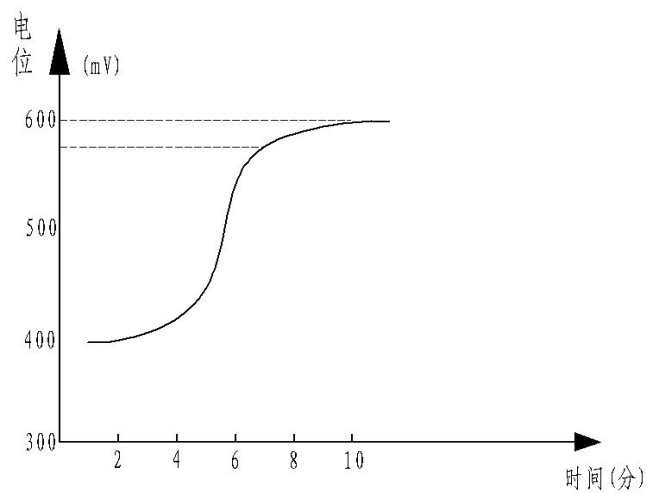


图 2 电位滴定曲线

为了比较电流法和电位法的灵敏度,我们在同一台仪器上用同一个电解池,其他条件完全相同时测定了纯苯的溴指数。图 3 记录了两种情况的电解电流峰,由峰形和测定结果表明:电位法的噪音小、灵敏度高、分析结果重复性好,因而采用电位法较为适宜。

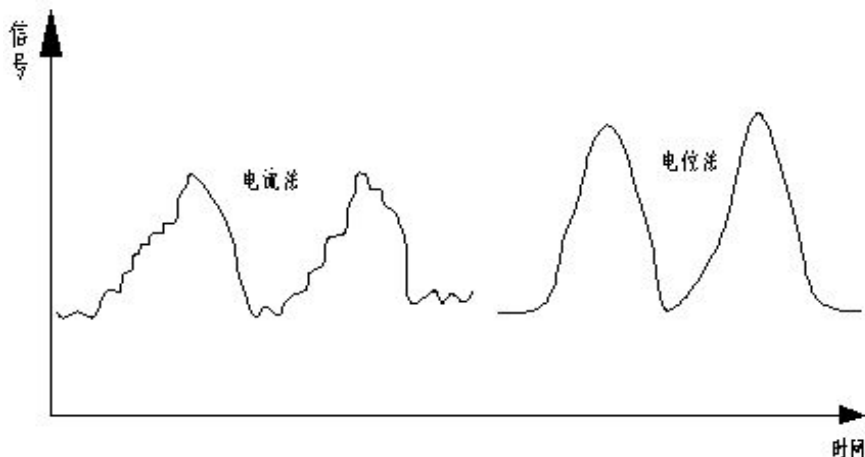


图3 信号---时间曲线

2、恒电流库仑滴定和微库仑滴定的比较：

在恒电流库仑滴定中，滴定快到终点时，样品中有些烯烃和溴的反应速度比电解产生滴定剂的速度慢，以致到达终点后，又迅速返回，因此必须多次用小电流电解到终点，况且在这种情况下，终点很难稳定。而在微库仑滴定中，远离终点前，很快电解产生滴定剂，而越接近终点时，电解产生滴定剂越慢，终点到达后不再返回，一次滴定到达终点，而且样品中未滴定的和溴缓慢反应的物质，容易通过自动补偿产生溴与它反应，使终点稳定。因此用微库仑测定，操作简单，而且重复性好。

3、偏压对结果的影响：

为了调到一个合适的终点，在库仑仪的输入端串联一个在终点时与指示电极对的电压大小相等，方向相反的电压，这个电压叫偏压。加入偏压后，样品加入引起的讯号，将以偏差讯号的形式输入给库仑仪，库仑仪输出一个与讯号大小成比例的电流进行电解产生溴。偏压的大小反映终点时溶液中多余溴的浓度。任何一个偏压都对应着溶液中一定的溴的浓度，偏压越大，溶液中游离溴的浓度越大。因为烯烃和其他一些溴反应的物质，在溴浓度大时反应快，在溴浓度低时反应慢，甚至其中有些物质在溴浓度低时不和溴反应，因此，随着偏压的提高，同一个样品的溴价将增大，正如表1所示的一样。

表1 不同偏压对分析溴价结果的影响

偏压 溴价 样品名称	550 毫伏	570 毫伏	600 毫伏	610 毫伏
十六烯 0.248	0.045	0.164	0.244	0.243
75号汽油	2.70	3.30	3.60	3.60
南京2号混合航煤	0.21	0.26	0.33	0.32
南阳直柴	0.35	0.42	0.74	0.80
分析纯甲苯	0.0045	0.0053	0.0067	0.0107

从所列举的结果还可以看出：偏压大于600毫伏时，十六烯标样的溴价接近理论值；汽

油、煤油、柴油样品的溴价数值稳定,因而测定这些样品时,操作偏压应该控制在 570--600 毫伏左右,偏压大于 600 毫伏时,对结果影响很小。

#### 4、温度对测定结果的影响

温度对测定结果的影响列于表 2,当反应温度升高时,加快了样品和溴反应的速度,其中有些组分也能和溴反应,所得结果总是稍高一些,而且随着样品沸点的增加,温度的影响越来越显著。然而对于一般的样品,在 15-37 范围内,温度对测定溴价的影响较小,所以采用微库仑法测定溴价和溴指数时,总在室温下进行。

实际上,油品的溴价是在规定条件下测得的一个相对的数值,当条件改变,如改变测定时的温度和滴定终点时溴的浓度,所测得的溴价的数值也有些变化,因此,控制操作条件是很重要的。

表 2 不同温度对测定溴价结果的影响

温度 样品名称	3 ± 2	15 ± 1	21 ± 1	37 ± 1
环己烯 1.62	1.67	1.70		1.68
分析纯甲苯	0.0044		0.0058	0.0060
重整原料	0.27	0.27		0.28
75 号汽油	3.39		3.61	3.52
大庆直馏航煤	2.09	2.36		2.39
3665 加氢柴油	1.10	2.70	2.74	

#### 5、硫化物和氮化物产生的溴价：

石油中的某些硫化物和氮化物都能够不同程度地和溴反应,测得的溴价也包括硫化物和氮化物所消耗的溴,因此,油品的溴价不单纯是烯烃含量的衡量。表 3 和表 4 分别列举了几种类型的硫化物和氮化物标样的溴价,并与容量法测得的溴价进行比较。显然,硫化物中的硫醇、硫醚、硫酚和二硫化物,氮化物中的吡啶、咪唑、苯胺和吡咯类化合物能够明显的和溴反应,而且用容量法测得这些物质的溴价,除吡咯外都比微库仑法测得的溴价大,其中以噻吩化合物更加明显,这是用容量法测定石油产品溴价比微库仑法测定溴价高的一个重要原因。用容量法测定吡啶、咪唑、苯胺类化合物的溴价时,终点不清,如果样品中含有较多这些化合物,将使分析结果精密度差,甚至无法滴定到终点。

表 3 硫化物标样的溴价

样品名称	总硫含量 (%)	微库仑法 (溴价)	容量法 (溴价)	容量法 / 微库仑法
已硫醇	0.025	0.30	0.38	1.26
二丙基硫醚	0.46	2.30	2.80	1.23
二苄基硫醚	0.17	0.90	1.10	1.22
邻甲苯硫酚	0.42	4.00	5.99	1.50
噻吩	0.58	0.042	0.34	8.10
苯骈噻吩	0.27	0.24	0.28	1.18
二苯骈噻吩	0.062	0.007	0.0085	1.21
二苄基二硫	0.46	0.11	0.14	1.27

表 4 氮化物标样的溴价

样品名称	总氮含量 (%)	微库仑法 (溴价)	容量法 (溴价)
吡啶	0.019	0.34	终点不清
吡咯	0.39	1.18	终点不清
邻甲苯胺	0.019	0.48	终点不清
吡咯	0.49	15.1	12.8
4 - 甲基吡啶	0.29	0.0077	0.032
2,6 二甲基吡啶	0.33	0.0057	0.64
喹啉	0.020	0.0080	0.0080

6、准确度：

采用电位法指示终点的微库仑滴定操作，测定配制的标准烯烃溶液的溴价，结果列于表

5。结果表明，测定标样溴价的准确度在  $\pm 3\%$  之间。

表 5 微库仑法测定烯烃标样的溴价结果

标样名称	理论溴价	测得溴价	相对误差 (%)
戊烯	2.00	2.03	+1.5
己烯 (1)	0.370	0.369	-0.2
十烯	0.987	1.00	+0.9
十六烯	0.248	0.244	-2.0

7、精确度：

表 6 列举了微库仑法测定一些样品的溴价结果，并计算了它们的标准偏差和相对标准偏差，可以看出方法的精确度是很好的。

表 6 微库仑法测定烯烃标样的溴价结果

样品名称	测定次数	平均溴价	标准偏差	相对标准偏差 (%)
分析纯苯	10	0.000910	0.000092	10
大连混合二甲苯	10	0.0044	0.0027	4.5
三厂汽油 (大庆原油)	10	1.17	0.0058	0.49
兰州汽油 (新疆原油)	10	44.4	0.46	1.1
盘锦航煤	10	0.25	0.0067	2.7
江汉航煤	10	0.54	0.0082	1.5
七厂-10 号柴油 (大庆原油)	10	2.22	0.046	2.1
胜利催柴	10	24.2	0.48	2.0

8、再现性：

表 7 列举了几个在同类型的不同仪器上所测得的溴价，尽管测量的时间和地点不同，结果的再现性是很好的。

表 7 在不同实验室测得的溴价结果

样品名称	空军油料库	东方红炼油厂	石油科学研究院	荆门石油所
1, 2, 3 厂混合二甲苯	0.0944	0.0890	0.099	
75 号航空汽油 (玉门)	4.1	4.2	4.3	3.9

100/130 航空汽油 ( 济南取 )	0.48	0.47	0.46	0.44
南京混合 2 号航煤	0.29	0.30	0.29	0.32
大庆 2 号航煤		2.5	2.3	2.2

9、和容量法及国际标准法 ( ISO 方法 ) [8]测得的结果比较 :

目前,我国各炼油厂测定石油产品的溴价通常采用容量法[5],而国际标准方法为电位法,因为这些方法灵敏度低,为了和这些方法比较,选择了一些溴价较大的样品。从表 8 所列结果可以看出,微库仑法所测得的溴价都低于容量法所测得的溴价。对于汽油样品,基本上低于 10%;对于煤油样品,低 20%左右;对柴油样品,低得更多一些。微库仑法比容量法测得的溴价低的原因,其一是,在微库仑法中,溴均匀缓慢产生,样品和溴的反应比较缓和;其二是,样品中的硫化物和氮化物在容量法的操作条件下,相同的含量,消耗更多的溴,使测得的溴价高。微库仑法和国际标准方法所得的结果基本上是一致的。

表 8 微库仑法和容量法及国际标准方法结果比较

样品名称	微库仑法溴价	容量法溴价	ISO 方法溴价	容量法 / 微库仑法	ISO 方法 / 微库仑法
100/130 加铅航油	0.45	0.46	0.45	1.32	1.0
三厂汽油 ( 大庆油 )	1.17	1.27		1.09	
75 号汽油	2.63	4.1	2.77	1.14	1.05
兰州汽油 ( 新疆油 )	44.5	49.9	45.6	1.12	1.02
大庆 70 号汽油	82.1	91.8	76.4	1.12	0.93
66 号汽油 ( 胜利炼厂 )	96.0	19.5	98.3	1.09	1.02
荆门 2 号航煤 ( 南阳油 )	0.21	0.27	0.20	1.28	0.95
盘锦航煤	0.25	0.39	0.25	1.56	1.0
南京混合 2 号航煤	0.33	0.41	0.28	1.24	0.85
新疆航煤	1.98	2.38	1.80	1.20	0.91
江汉航煤	0.54	0.89	0.54	1.65	1.0
胜利加氢后柴油	0.91	1.58	0.60	1.73	0.66
大庆 2 号航煤	2.22	2.66	2.17	1.20	0.98
七厂-10 号柴油 ( 大庆油 )	2.22	3.40	1.89	1.57	0.85
胜利加氢前柴油	40.9	52.1	40.2	1.27	0.98
任丘轻柴	5.20	7.44	4.20	1.43	0.81
胜利催柴	24.2	35.1	23.3	1.45	0.96

10、和样品碘值比较 :

我们比较了一些样品的碘值和微库仑法测得的溴价,典型结果列于表 9

人们预想的结果应该是碘值为溴价的 1.6 倍,实际上,无论是和容量法测得的溴价,还是和库仑法测得的溴价相比,都不可能是简单的关系,因为它们两者的关系是大不相同的。碘值和微库仑法所测得的溴价相比,对于汽油和煤油样品,碘值和溴价结果大部分接近,而对柴油样品,碘值比溴价大一些。

表 9 微库仑法溴价和碘值结果比较

样品名称	微库仑法溴价	碘 值	碘值 / 溴价
7 5 号航汽	3.6	4.0	1.11

兰州汽油	44.5	42.4	0.95
大庆 7 0 号汽油	82.1	55.5	0.67
胜利 6 6 号汽油	96.0	96.5	1.01
荆门 2 号航煤	0.21	0.22	1.05
新疆航煤	1.98	2.20	1.17
大庆航煤	2.22	2.70	1.21
胜利焦柴加氢油	0.91	1.14	1.25
南阳加氢柴油	3.2	4.67	1.46
任丘轻柴	5.4	6.70	1.24
江汉催柴加氢油	5.9	9.20	1.56
胜利焦柴(加氢前)	40.9	60.6	1.48

### 结论

- 1、库仑法测定油品的溴价和溴指数，灵敏度高、操作简便、节约溶剂、结果重复性好。
- 2、用微库仑法测定汽油、煤油和柴油的溴价，通常比容量法低，但数据重复可靠。微库仑法和国际标准方法所得结果基本一致。
- 3、用电位法指示终点的微库仑法测定溴价比恒库仑法好，滴定池用特制砂蕊比离子膜好。

### 参 考 文 献

- 1、ASTM D1492，“库仑滴定测定芳烃溴指数”
- 2、ASTM D1491，“电位法测定芳烃溴指数”
- 3、ASTM D2710，“电滴定测定石油烃的溴指数”
- 4、ASTM D1159，“电滴定测定石油馏分 and 商品链烃的溴值”
- 5、SH/T 0236-92，“石油产品溴值测定法”
- 6、SH/T 0630—1996 石油产品溴价、溴指数测定法[电量法]
- 7、李玉书. 分析仪器，2008，[6]：5-9
- 8、ISO-3839 石油产品 馏份和脂肪族烯烃溴值的测定 电位滴定法

Determination of petroleum products bromine price and the bromine index By microcoulometric method **Li YuShu,Zhang ShuHui,Guo XiuRong.**

This article describes determination of petroleum products bromine price and the bromine index By microcoulometric method .Explained in detail with the potential method instructed the end point replaces the electric current method instructed the end point, as well as replaces the continuous current coulometric method advantage with the microcoulometric method. The method merit is the simplicity of operator, saves the resolver, the sensitivity is high as well as the analysis speed is quick.