

# 提高微库仑法测定总硫灵敏度的方法

李玉书<sup>1</sup> 李晓东<sup>2</sup>

(1. 洛阳石化设计研究院; 2. 洛阳高新开发区双阳仪器有限公司)

**摘要：**本文描述了提高微库仑法测定总硫灵敏度的方法，对需要测定小于 3ng/ul 总硫的单位有推广意义。

## 1 前言

微库仑法测定各种样品中总硫已有多个标准方法(1, 2, 3, 4)。但由于样品在燃烧过程中产生大量的二氧化氮，进入滴定池中氧化 I<sub>2</sub> 成 I<sub>3</sub>，在测定小于 3ng/ul 样品时，结果偏低，测定小于 1ng/ul 样品时，出现负峰，无法测定，因此，有些仪器在滴定池中加入迭氮化钠消除干扰。然而迭氮化钠有毒，又容易挥发，效果也不理想，因此，很多单位不用。如果用氩气代替氮气，因气体中还有微量氮气，样品中还有氮化物，二氧化氮的干扰也不能完全消除。在标准方法中采用的饱和碘参比电极，因碘缓慢向滴定池中心渗透，造成基线负漂，亦给低含量样品测定带来困难。

本文提出用甘汞电极作参比电极，消除饱和碘电极中的碘向滴定池中心渗漏带来的影响。在石英管和滴定池之间加入对二氧化氮特效的吸附管，以除去产生的二氧化氮的干扰，测定下限可达 0.05ng/ul。对需要测定小于 3ng/ul 总硫的单位如化肥厂、戊烷生产厂等有使用价值。

## 2 实验条件和方法

### 2.1 仪器：

2.1.1 LC-4 总硫测定仪：(洛阳高新开发区双阳仪器公司生产)

2.1.2 滴定池：(洛阳高新开发区双阳仪器公司生产) 用甘汞电极作参比电极。

2.2 试剂：吸附剂 (洛阳高新开发区双阳仪器公司生产)，其它试剂同标准方法。

### 2.3 试验方法：

2.3.1 采用甘汞电极作参比电极，测定在终点时基线的稳定性，并与饱和碘电极比较，来确定参比电极的好坏。

2.3.2 观察吸附剂加入前后峰形的变化，并测定低含硫标样转化率和样品重复性。

## 3 实验结果

3.1 使用甘汞电极取代饱和碘电极：实验表明，使用饱和碘电极作参比电极时，由于碘向滴定池中心渗透，基线向负方向漂移，而使用甘汞电极时，不会产生基线负漂，而且基线稳定一些。因此后面的实验均使用甘汞电极作参比电极。

3.2 用吸附剂除去二氧化氮的干扰：吸附剂装在一根内径 6 毫米、长 110 毫米的吸附管中，装填吸附剂长度 10 毫米，两头用玻璃毛堵住。用低含量样品检查使用吸附管前后的变化，峰形如图 1 所示，低含量标样测定结果列于表 1，这是由于产生的二氧化氮氧化 I<sub>2</sub> 成 I<sub>3</sub> 出现负峰使被测含量降低，而用吸附剂除去二氧化氮后，结果和标样含量基本一致。

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：[LYSYYQ@126.COM](mailto:LYSYYQ@126.COM)

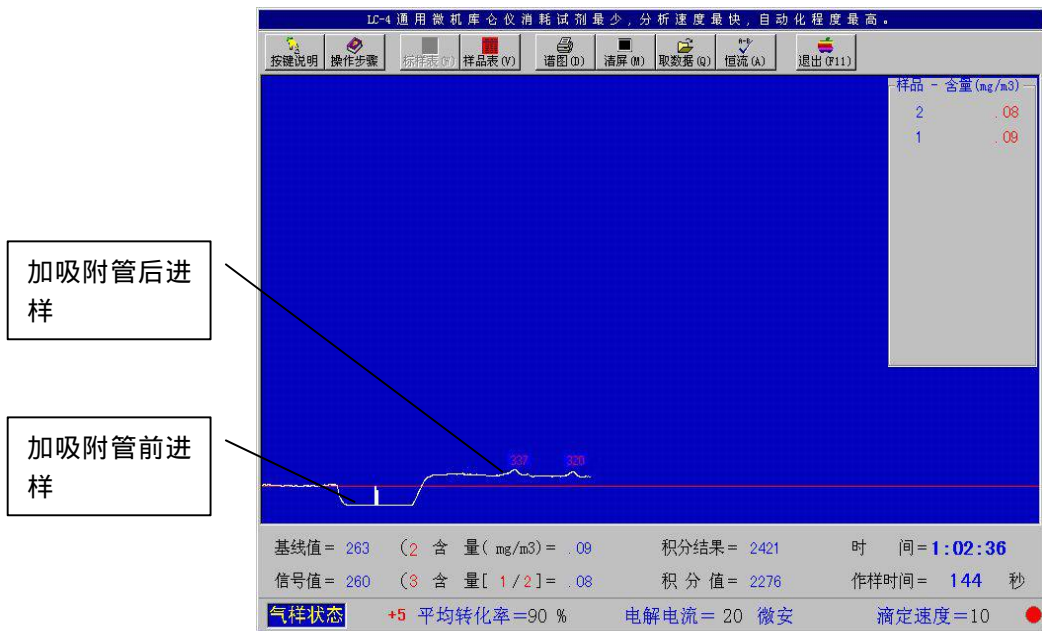


图 1. 加吸附管前后峰形图

表 1. 加吸附管前后标样测定结果

标样浓度 mg/l	加吸附剂前标样测 定值 mg/l	加吸附剂前平均 绝对误差 mg/l	加吸附剂后标 样测定值 mg/l	加吸附剂后平均 绝对误差 mg/l
0.51	-0.19	-0.70	0.50	-0.01
0.84	0.20	-0.64	0.85	0.01
1.41	0.82	-0.59	1.36	-0.05

3.3 使用吸附管后低含量样品测定结果列于表 2，数据表明，对于低含量样品结果是很好的。

表 2. 低含量样品分析结果

样品名称	测 定 值 mg/l				平 均 值 mg/l ( 气 体 mg/m3 )	相 对 平 均 偏 差 ( % )
	( 气 体 mg/m3 )					
二甲苯	0.28	0.26	0.25	0.25	0.26	5.2
	0.24	0.27				
戊 烷	0.24	0.25	0.19	0.18	0.22	12.6
	0.20	0.24				
合成甲醇脱硫工序气体	0.68	0.65	0.70	0.70	0.69	3.6
	0.66	0.72				
脱硫后煤层气	0.08	0.09	0.10	0.08	0.095	28.0
	0.07	0.15				

## 4 结论

4.1 甘汞电极比饱和碘电极稳定，没有碘的渗漏。

4.2 吸附管的加入，有效消除了产生的二氧化氮的干扰，提高了灵敏度和准确性。

### 参考文献

- 1、SH/T 2506-83 轻质石油产品中总硫含量测定法[电量法]
- 2、SH/T 0222—92 液化石油气总硫含量测定法[电量法]
- 3、GB/T 11061—97 天然气总硫的测定[氧化微库仑法]。
- 4、GB 3208—82 苯类产品总硫含量的微库仑测定法。

Micro-Coulometric Determination of improving the sensitivity of the method of total sulfur Li YuShu<sup>1</sup>, Li XiaoDong<sup>2</sup> (1.Luoyang Petrochemical Design Research institute; 2.Luoyang high-tech development zones Shuangyang Instrument Co., Ltd.)

This article describes the increase of total sulfur determination microcoulometry sensitivity method, the need for determination of total sulfur less than 3ng/ul units popularization.