# 石油元素硫检测中电分析化学的运用论文

来源：网络 作者：明月清风 更新时间：2024-01-06

*>1 引言目前我国每年从世界石油市场进口大量原油，其中大部分是从中东地区进口的含硫原油甚至高硫原油[1]，硫含量是影响原油及其产品质量的重要指标，硫含量高，通常会伴随元素硫、硫化氢、硫 醇等腐蚀性含硫化合物的含量高，而这些腐蚀性含硫化合物会...*

>1 引言

目前我国每年从世界石油市场进口大量原油，其中大部分是从中东地区进口的含硫原油甚至高硫原油[1]，硫含量是影响原油及其产品质量的重要指标，硫含量高，通常会伴随元素硫、硫化氢、硫 醇等腐蚀性含硫化合物的含量高，而这些腐蚀性含硫化合物会直接对炼油装置、机械设备、储运设施等产生破坏作用[2—4]，所以对硫含量的检测及含硫化合物的分析是石油分析的重要内容。其中，元素硫的危害更大。首先元素硫能够自身腐蚀设备，并且能加强其他硫化合物的腐蚀 作用；其次，元素硫可以毒害催化剂；此外它还能够促进形成其他硫化合物比如二硫化物、多硫化物、硫醇等[5—7]，并且元素硫将会导致有毒气体排放，危 害环境。因此，开发 出 快速、准确的元素硫分析方法十分必要。电分析化学方法在此方面显示出很大的优势，电分析化学检测直接建立待测物质浓度与电化学信号之间的关系，这些电化学信 号 包括电 流、电位、电导 率、电阻等，选择电分析化学法检测元素硫有很多优点。首先，电分析化学技术不用对样品进行纯 化和分离等前处理，可以直接进行检测，提供了 快 速检测的可能性。其次，对于有颜色的样品或者含有分散固体颗粒的样品同样可以检测，提供 了 更广的适 用 范围。另外，与其他技术相比，电分析化 学 技术可以做到分析时间更短，成本更低。本文将介绍不同电分析化学技术在原油及石油产品中元素硫检测领域中的应用。

>2 电位滴定法

Farroha等[8]开发了一种能够在原油和汽油馏分中进行元素硫检测 的 电位滴定 法。首 先将元素硫转化为硫代硫酸 盐，并且以 氯 化汞为滴 定 剂，硫化物选择性电极为指示电极对其进行成功检测，该方法灵敏、快速。滴定反应所依据的过程如下所示：

Na2S2O3+HgCl2→ Na2[HG（S2O3）2]+2NaCl1

>3 经典极谱法

经典极谱法是 以滴汞电极作为工作电极的电化学分析法。通过极化电压施加在连续滴落的汞滴上，可以获得图1所示的典型极谱图，主要包括三部分，其中残余电流部分，是 由于未达到氧化还原物质的还原电位，电极上没有该氧化还原物质的响应，只存在微小电流，这 部分 电流主要包括充电电流以及可能杂质引起的电解电流。电流上升阶段，由于电位已经达到氧化还原物质的还原电位，还原反应开始发生，扩散电流逐渐增大。而极限电流部分，是当电位继续变负，浓度差达到极限，电流不随电压的增加而增加，达到平台，这也是经典极谱进行定量分析的基础。

经典极谱法测 定元素硫所利用的原理如反应式1所示，元素硫在滴汞电极表面得到电子被还原，滴汞电极只起到传递电子 作用，并不参与反应，而定量的基础是元素硫产生的扩散电流与元素硫的浓度成线性关系。

S+2H2+2e →—H2S （1）

最早将经典极谱 用 于石 油中元素硫检测 的 是Hall研究小组[10]，1950年，他们以甲醇—吡啶—盐酸为溶剂，成功测定汽油样品中的元素硫，该方法20分钟之内能够完成测定，检测范围为1~100 ×10—6。之后Hall小组[11]继续这方面的工作，他们以苯—甲醇为溶剂，通过用醋酸—醋酸盐缓冲溶液调节溶液pH值，探讨了溶液pH值对元素硫检测的影响。从图2中可以很明显看出，在碱性和中性的条件下，元素硫的半波电位都会明显负移，并且极谱图已经不适合定量检测。而在酸性条件下，极谱图极限电流较为平坦，很适合元素硫的定量检测。Smith小组[12]最早报道用经典极谱 测 定原油中 元 素硫。该小组通过实验确定出苯—甲醇—吡啶体系作为实验 溶剂，并且对各溶剂的比例进行限制，实现对原油的良好溶解。苯的引入不仅增强对原油的溶解性，而且一定比例的甲醇保证了极谱的准确定量。随后，Har—ry小组[13]又将经典极谱测定元素硫的方法进行改进，改变了苯和甲醇的比例，使其更好溶解原油，并且加入甲基蓝以增强极谱的响应。

>4 示波极谱法

经典极谱法是将 极 化电压施 加 在连续滴落的多滴汞上来完成一个谱图，其进行元素硫的检测扫描时间长、用汞量大、灵敏度低，检测范围小。为了解决这些问题，开发出用示波极谱法代替经典极谱法。示波极谱法是当汞滴面积生长到一定阶段时，将一锯齿形脉冲电压加到电极体系中，这样就可以在一个汞滴上完成检测，得到电流—电位曲线，整个过程如图3所示。可以明显看到，图3c中的极化电流与电位曲线是一个峰形，是经典极谱的导数曲线形式。这种电流的产生是由于外加电位变化很快，导致电极表面的氧化还原物质迅速反应，电流急剧增加，由于电位继续增加，电极表 面 的氧化还原物质浓度贫乏，而本体溶液中的物质又来不及扩散到电极表面，导致电流迅速下降，所 以 呈现出峰电流的形式。与 经 典 极 谱 法 相 比，示 波 极 谱 法 灵 敏 度高、分辨率强、分析速度快。

示波极谱法测定元素硫在国内已经有较为广泛的应用，石油化工科学研究院在此领域开展了一系列工作。吴梅等[15]在202\_年报道了利用示波极谱法测定元素硫的方法，该方法利用甲苯—甲醇溶剂体系，代 替 了 之 前 毒 性 更 大 的 苯 以 及 易 挥 发 的 盐酸，而且使用醋酸和醋酸铵缓冲体系对溶液pH进行调节，通过具体研究甲醇与甲苯的比例与极谱峰高的关系（见表1），以及溶剂体系中醋酸铵含量与极谱峰高的关系（见图4），确定出最佳的实验条件，为后续开展示波极谱法测定元素硫的工作打下良好的基础。由于吴梅等所用的支持电解质体系在溶解原油样品时会出现分层现象，不适用原油的分析，魏宇彤等[16]研发出新的硫酸—甲醇—甲苯体系，成功解决上述问题，并且探讨了其他硫形态化合物对元素硫测定的具体影响。张红霞等[17]继续对元素硫测定的干扰源进行研究，着重探讨了油品中硫醇含量对元素硫检测的影响（表2）。

表2表明，正辛硫醇硫质量分数在300μg/g上时，严重影响测定结果；在30~300μg/g对测定结果有较大影响；在30μg/g以 下 时，对 测 定 影 响 较小。他们的研究为后 续如何 准 确测定复 杂体系中的元素硫提供了思路。

>5 伏安极谱法

伏安极谱法本质是伏安法，只是工作电极不是滴汞，而是选用悬汞电极或者汞膜电极。伏安极谱法与单扫描示波极谱法相比，工作模式可以在循环伏安法、方波伏安法、脉 冲伏安法 以 及溶出伏安法中进行选择。这些工 作模式 可 进一步降 低对元素硫的检测限，灵敏度更高，用汞量更小，并且拓宽了检测范围。由于溶出伏安极谱法目前元素硫检测限最低，对于元素硫的实际检测很有意义，这 里 重点介绍这种方法。溶 出 伏安 法包含富集和溶出两个反应过程，富集过程是在悬汞或者汞膜电极表面进行预电解，使被测物质形成难溶物或者金属汞齐沉积在电极表面，溶出过程是在完成富集的工作电极表面施加连续变化的电位，使之前沉积在工作电极表面的物质再溶解出来，记录峰形的电流—电位曲线，并且峰电流的大小与待测物质的浓度有关。溶出伏安极谱法将待测物质浓缩在电极表面，使电极相存在的待测物质比本体溶液中的浓度提高很多倍，所以测定灵敏度也大大提高。具体原理由反应式2、式3所示。

S（0）+Hg（0）→ HgS（ads）（2）

HgS（ads）+H+2e →—Hg（0）+HS—（3）

由于油品中的 元素硫与汞电极能够在不加电位的情况下，自发进行化学反应，生成难溶的硫化汞，所以将悬汞电极或者汞膜电极放入待测油品中时，样品中的元素硫就会自 发与汞进行反应，生 成硫化汞沉积在汞电极表面；然后加入一个由正到负的电位扫描，之前生成的硫化汞会还原得到一个类似的阴极溶出峰，而这个峰电流的大小与样品中元素硫的浓度存在线性关系。基于此关系，可以对样品中的元素硫进行检测。

目前利用伏安 极谱法进行元素硫检测的主要基于两种工作电极，一种是悬汞电极，另外一种是汞膜电极。悬汞电极是将一滴汞悬挂在毛细管口，整个检测过程中，汞滴不发生改变，不掉落，元素硫的电化学行为在这一滴汞上实现。由于已经具有商品化的 仪 器，悬 汞 电 极 不 仅 得 到 的 结 果 重 现 性好，而且检测速度快。Fernandes等[18]利用悬汞电极成功建立了测定石脑油中元素硫的方法。汞 膜电极是在固体基底表面镀上一层汞膜，该方法涉及到的汞量很小，但是由于需要镀汞，重现性相应有所降低。Stradiotto等[19]通过电解硝酸汞溶液，在玻碳电极表面得到汞膜修饰的玻碳电极，其制备的汞膜电极具有高的机械强度和灵敏度，成功完成对元素硫、硫醇和二硫化物 的检测。Piech等[20，21]进一步研究，成功制备出银基汞膜电极和铜基汞膜电极，同样成功完成对元素硫的检测。Andrade等[22]开发出一种基于超微电极的汞膜电极。首先，基底电极的尺寸小，镀上汞膜的量 少，需要处 理的汞量少，对环境更为友好，更重要的是，超微汞膜电极具备超微电极的电化 学特性，即 响 应快，能 够在电阻很大的溶液中进行检测，尤其适用于油品这种一般电解质难以传导电流的体系。从图5、6可以看到，超微电极表面已经镀上了汞膜，而且对元素硫有了很好的响应。

>6 结语

电分析化学法是 检 测石油及 其 产品中元素硫的有效方法。极谱法 检测元 素 硫先后经 历了经典极谱、示波极谱及伏安极谱的 研 究阶段，目前的分析方法具有环境更 友好、灵敏 度 更高、检 测限更低的优点。随着伏安法 的发展 及 人们对汞 危害的认识加深，用固体电极代替汞电极进行元素硫的检测是未来的发展趋势。

>参考文献

[1]周培荣，贾鹏林，许适群，等。加工高硫原油与高酸原油的防腐蚀技术[J]。全面腐蚀控制，202\_，17（3）：1—7。

[2]高向东，朱有志。加工高硫原油对储罐的影响[J]。石油化工腐蚀与防护，202\_，18（6）：39—41

[3]赵惠菊。气相色谱/质谱测定汽油中的元素硫[J]。色谱，202\_，21（3）：210—213。

[4]潘光成，李涛，吴明清。加氢型喷气燃料元素硫腐蚀性研究[J]。石油与天然气化工，202\_，41（5），464—468。

[5]赵霞，杨波，田松柏，等。电化学分析方法在测定石油及其产品非金属元素含量中的应用[J]。分析仪器，202\_，2（2）：1—5。

[6]赵霞，田松柏，王志飞。石油及其产品中硫含量的测定方法[J]。石油与天然气化工，202\_，35（6），480—483。

[7]Kalal H S，Beigi A A M，Farazmand M。Detemination oftrace elemental sulfur and hydrogen sulfide in petroleumand its distillates by preliminary extraction with voltam—metric detection[J]。Analyst，202\_，125（5）：903—908。

[8]Farroha S M，Habboush A E，Abdul M H。Potentio—metric determination of trace amounts of elemental sul—phur in crude oil and petroleum fractions[J]。Analyst，1985，110（8）：1035—1036。

[9]藤岛昭。电化学测定方法[M]。北京：北京大学出版社，1995：195—196。

[10]Hall M E。Polarographic determination of elemental sul—fur petroleum fractions[J]。Anal Chem，1950，22（9）：1137—1139。

[11]Hall M E。Polarographic studies of sulfur compounds inpetroleum fractions[J]。Anal Chem，1953，25（4）：556—561。

[12]Eccleston B H，Morrison M，Smith H M。Elementalsulfur in crude oil[J]。Anal Chem，1952，24（11）：1745—1748。

[13]Drushel H V，Miller E J，Clark R O。The polarograph—ic determination of elemental sulfur in petroleum and itsfractions[J]。Anal Chim Acta，1956，15，394—400。

[14]方 禹 之，金 利 通。单 扫 描 示 波 极 谱 法[J]。化 学 通 报，1965，（9）：27—32。

[15]吴梅，田松柏，陆婉珍。石油馏分及产品中元素硫的示波极谱测定[J]。202\_，31 （1）：58—60。

[16]田松柏，魏宇彤。CN1338630A。

[17]张红霞，吴明清，黄燕民。示波极谱法测定轻质油品中元素硫含量应注意的问题[J]。202\_，36（4）：65—68。

[18]Fernanders D R，Aguiar P F，Miranda J L。Electro—chemical determination of elemental sulfur in Braziliannaphtha：method and validation[J]。J Appl Electro—chem，202\_，39（10）：1655—1663。

[19]Serafim D M，Stradiotto N R。Determination of sulfurcompounds in gasoline using mercury film electrode bysquare wave voltammetry[J]。Fuel，202\_，87（7）：1007—1013。

[20]Piech R，Niewiara E，Kubiak W W。Renewable copperand silver amalgam film electrodes of prolonged applica—tion for the determination of elemental sulfur usingstripping voltammetry[J]。Electroanalysis，202\_，20（7）：809—815。

[21]Piech R，Kubiak W W，Paczosa B。Fast cathodic strip—ping voltammetric determination of elemental sulfur inpetroleum fuels using renewable mercury film silverbased electrode[J]。Fuel，202\_，97：876—878。

[22]Andrade C E，Souza F C，Elia E D。Use of Hg—electro—plated—pt ultramicroelectrode for determing element sul—phur in naphtha samples[J]。J Anal Met，202\_，202\_（3）：841—853。

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！