

微库伦法硫氯分析仪  
校准规范编制说明

全国物理化学计量技术委员会MTC17

## 一、任务来源

根据国家市场监督管理总局 市监计量[2022]70 号文件,《微库伦法硫氯分析仪校准规范》制订任务由国家市场监督管理总局下达,归口全国物理化学计量技术委员会管理。该技术规范由浙江省计量科学研究院、宁波市计量测试研究院、辽宁省计量科学研究院、丽水市质量检验检测研究院和山东省计量科学研究院共同承担制订工作。

## 二、目的意义

微库伦法硫氯分析仪主要用于石油产品及相关衍生化工产品的硫元素和氯元素的浓度检测。目前,国内的石油、化工、冶金、高校、科研院所及相关的第三方检测机构配备有该类仪器。

石油产品中硫的危害主要有:(1)对环境的影响,一个年加工原油能力为 250 万 t 的炼油厂,每年排出的各种废气的量多达数百万立方米,造成大气污染的物质以非烃物质最为严重,燃料燃烧生成的  $\text{SO}_x$  是形成酸雨的主要原因。二氧化硫有强烈的辛辣刺激性气味,人吸入后会引起肺水肿,会导致死亡。另外,二氧化硫能溶于水,在阳光作用下产生新生态的氧,这是光化学烟雾形成的主要原因。可见控制燃料油的硫含量是减少环境污染的重要措施。(2)对炼油设备的腐蚀,根据相关资料描述,炼油厂每年的检修费用约有 60% 是为了应付设备的腐蚀。造成炼油厂设备腐蚀的主要原因是石油中的非烃杂质,其中以硫腐蚀最为严重。(3)对油品安定性的影响,硫化物对油品储存安定性的影响较大,能参与成胶反应等等。

石油产品中氯的危害主要有:(1)原油中的氯元素会被吸入人体,

进入人体细胞,使人体免疫系统受到抑制;氯离子可以损坏人体细胞和细胞防御机制,使人体易受病毒感染;氯元素还会污染地下水,导致多种污染。(2)原油的各馏份中均存在有不同含量的有机氯,并且重馏份中有机氯的含量最高,这种分布规律不仅会造成常、减压塔的腐蚀,还会给重油加工带来一定的危害。(3)成品油氯含量过高会出现加油熄火、排气管生锈、流出不明液体等情况,同时氯含量过高会腐蚀车辆的金属零部件,加重车辆对大气环境的污染等等。

制订微库伦法硫氯分析仪校准规范,明确了该类仪器得校准项目和校准方法,并对硫、氯浓度示值误差测量结果不确定度评定提供了参考,为此类仪器的校准工作提供了依据,完善微库伦法硫氯分析仪的溯源体系,保证日常用微库伦法硫氯分析仪的准确度,保障国内使用该仪器的石油、化工、冶金、高校、科研院所及相关的第三方检测机构的日常检测和科研。

### 三、仪器的原理及组成

法拉第电解定律原理:在电解池中每通过 96500 库仑的电量,在电极上即会析出或溶入 1 摩尔的物质,用公式表示如下:

$$W = \frac{Q}{96500} \times \frac{M}{n}$$

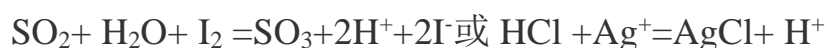
式中:W——电极上发生化学反应的物质的质量;

n——电极反应计量方程式中的电子的计量系数;

M——反应物质的摩尔质量;

Q——电解时通过电极的电量。

微库仑法硫氯测定仪是采用微库仑滴定技术原理，采用氧化法使样品通过裂解炉时被氧化为可滴定离子，其中的硫或氯定量地转化为  $\text{SO}_2$  或  $\text{HCl}$ ，后由载气带入滴定池滴定， $\text{SO}_2$  或  $\text{HCl}$  被电解液吸收并发生如下反应：



反应消耗电解液中的  $\text{I}_2$  或  $\text{Ag}^+$ ，引起电解池测量电极电位的变化，仪器检测出这一变化并给电解池电解电极一个相应的电解电压，在电极上电解生成  $\text{I}_2$  或  $\text{Ag}^+$ ，直至电解池中  $\text{I}_2$  或  $\text{Ag}^+$  恢复到原先的浓度。仪器检测出这一电解过程所消耗电量，由法拉第电解定律推算出反应消耗的  $\text{I}_2$  或  $\text{Ag}^+$  的量，从而得到样品中硫或氯的含量。

仪器主要由电源、流量控制器、裂解系统、滴定池、库仑放大器和电解系统组成。

#### 四、规范制定过程

2021 年向全国物理化学计量技术委员会提出“微库仑法硫氯分析仪校准规范”的立项申请，于 2022 年由总局计量司立项并下达制订任务。

2022 年 10 月~2023 年 3 月，根据参与本规范制修订单位往年积累的一些校准经验、查阅相应的国家和行业标准以及调研目前市场上存量的微库仑法硫氯分析仪的技术指标，规范起草组编制了《微库仑法硫氯分析仪校准规范（初稿）》。

2023 年 4 月~2023 年 6 月，规范起草组依据制定的《微库仑法硫

氯分析仪（初稿）》开展相关的计量技术指标的实验工作，积累完善数据，并针对不同的机型检测过程中遇到的问题及时修改和调整初稿内容。

2023 年 9 月，修改整理完成《微库伦法硫氯分析仪校准规范》（征求意见稿）、编制说明和实验报告，并提交全国物理化学计量技术委员会秘书处及各单位进行意见征集工作。

## 五、技术依据

本规范制订以国内实际情况为出发点，体现科学性、合理性、先进性、实用性。努力使规范校准项目、技术要求及校准方法与国家（行业）标准、技术规范相符合。

本规范制订主要依据及参考了以下文件：

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则 JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1094-2002 测量仪器特性评定

NB/SH/T 0253-2021 轻质石油产品中总硫含量的测定电量法

SH/T 1757-2006 工业芳烃中有机氯的测定微库伦法

GB/T 3208-2009 苯类产品总硫含量的微库伦测定方法

GB/T 6324.4-2008 有机化工产品试验方法第 4 部分：有机液体化工产品微量硫的测定 微库伦法

GB/T 11141-2014 工业用轻质烯烃中微量硫的测定

GB/T 15481-2008 校准和检验实验室能力的通用要求

GB/T 18612-2011 原油有机氯含量的测定

GB/T 32267-2015 分析仪器性能测定术语

ASTM D3120-2008(2019) 氧化微量库仑法测定轻液体石油烃中痕量硫的标准测试方法

ASTM D5194-2018 液体芳烃中痕量氯化物的标准测试方法

ASTM D5808-2020 微量库仑法测定芳香烃及相关化学品中氯化物的标准测试方法

## 五、校准用标准物质及测量设备

校准应使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质，见表1

表 1 校准用标准物质

标准物质名称	标准物质证书号	标准值 (mg/L)	扩展不确定度 $U$ ( $k=2$ ) (mg/L)
轻油硫含量标准物质	GBW (E) 060108	1.0	0.11
	GBW (E) 062518	3.0	0.15
	GBW (E) 062519	5.0	0.15
	GBW (E) 060109	10.0	0.2
	GBW (E) 062520	30.0	0.9
	GBW (E) 062521	50.0	1.0
	GBW (E) 060110	100	1
	GBW (E) 062522	300	6
	GBW (E) 062523	500	8
	GBW (E) 062524	1000	12
	GBW (E) 062525	2000	22
轻油氯含量标准物质	GBW (E) 062534	1.0	0.15
	GBW (E) 062535	3.0	0.11
	GBW (E) 062536	5.0	0.15
	GBW (E) 062538	30.0	0.7
	GBW (E) 062539	50.0	1.0
	GBW (E) 062541	300	5
	GBW (E) 062542	500	7
	GBW (E) 062543	1000	12

## 六、规范制定的原则

规范结构：

按照JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》的要求，本规范的主体内容由以下几个部分构成：范围、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、附校时间间隔以及附录。

计量性能的确定：

仪器的计量性能的要求主要是根据目前市场上微库伦法硫氯分析仪供应商及生产厂家的验收指标、生产出厂指标以及相关标准对仪器的性能要求作为参考，并通过日常的计量校准的经验及试验数据进行总结、讨论制定。

计量标准器的选择：

现已有经国家计量行政部门批准的国家二级标准物质，轻油硫含量标准物质和轻油氯含量标准物质，易于获得并有溯源性。

微量进样器：10 $\mu$ L、50 $\mu$ L各一支，易于获得并方便溯源。

## 七、 规范内容说明

起草组查阅的相关的检测方法标准，标准中对使用微库伦法硫氯分析仪的相关技术指标进行了相关的规定，具体要求汇总如下：

1.GB/T 6324.4-2008 有机化工产品试验方法第 4 部分：有机液体化工产品微量硫的测定 微库伦法

硫含量 mg/kg	重复性 mg/kg
$0.5 < X \leq 5$	10%
$5 < X$	8%

注：标准中对库仑仪的检出限进行了要求：0.5mg/kg（硫含量）

## 2.GB/T 11141-2014 工业用轻质烯烃中微量硫的测定

硫含量 mg/kg	重复性 mg/kg
$X \leq 1$	0.4
$1 < X \leq 10$	1
$10 < X \leq 100$	4

注：范围内规定了适用范围：氧化微库仑法适用于硫含量在0.5mg/kg~100 mg/kg 的轻质烯烃的测定。

4.6.2 有写明：每个标准溶液重复测定三次，三次测定结果的相对标准偏差不得超过 5%。

## 3.GB/T 3208-2009 苯类产品总硫含量的微库仑测定方法

硫含量 mg/kg	重复性 mg/kg
$1 < X \leq 10$	1
$10 < X \leq 30$	2
$30 < X \leq 1000$	0.067x

## 4.NB/SH/T 0253-2021 轻质石油产品中总硫含量的测定电量法

硫含量（典型值） mg/kg	重复性 mg/kg
1	0.1
5	0.4
10	0.6
50	2.1
100	3.5
500	13



1000	22
------	----

注：重复性计算公式： $r=0.096X^{0.7803}$ （ $X$ 为两次测量平均值）

#### 5.GB/T 18612-2011 原油有机氯含量的测定

氯含量（典型值） mg/kg	重复性 mg/kg
1	0.93
5	2.11
10	2.93
50	6.27
100	8.67
500	18.39
1000	25.43

注：重复性计算公式： $r=1.01(X-0.17)^{0.467}$

#### 6.SH/T 1757-2006 工业芳烃中有机氯的测定微库仑法

氯含量 mg/kg	重复性 mg/kg
$0.5 < X \leq 5$	0.5
$5 < X \leq 25$	1.0

从上述检测标准可以总结出，标准对方法的重复性都做了相关的要求和计算方法，GB/T 11141-2014 《工业用轻质烯烃中微量硫的测定》这一标准中对方法的适用范围做了明确的表述。因此，对于规范中微库伦法硫氯分析仪的计量特性的要求，起草组确定了示值误差和重复性两个指标。

##### 1、 仪器测量示值误差的分段确定计量性能指标：

起草组根据标准物质的不确定度和试验数据，大致评定了相对

应的测量结果不确定度。具体结果见表2和表3：

表2. 硫含量示值误差测量结果的不确定度

名称	标物号	标准值 mg/L	不确定度 mg/L	测量结果 扩展不确定度 ( $k=2$ )
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)060108	1.00	0.11	0.13 mg/L
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062518	3.03	0.15	0.18 mg/L
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062519	5.03	0.15	0.20mg/L
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)060109	10.1	0.2	3.17 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062520	30.1	0.9	3.81 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062521	50.2	1.2	3.34 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)060110	100	1	2.52 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062522	301	6	3.05 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062523	502	8	2.81 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062524	1004	12	2.60 %
轻质油品中硫 含量标准物质	GBW(E)062525	2008	22	2.56 %

表3. 氯含量示值误差测量结果的不确定度

名称	标物号	标准值 mg/L	不确定度 mg/L	扩展不确定度 ( $k=2$ )
轻质油品中氯 含量标准物质	GBW(E)062534	1.06	0.11	0.13 mg/L
轻质油品中氯 含量标准物质	GBW(E)062535	3.06	0.15	0.18 mg/L
轻质油品中氯 含量标准物质	GBW(E)062536	5.07	0.15	0.20 mg/L
轻质油品中氯 含量标准物质	GBW(E)062537	10.05	0.25	3.51 %
轻质油品中氯 含量标准物质	GBW(E)062538	30.0	0.7	3.31 %
轻质油品中氯 含量标准物质	GBW(E)062539	50.0	1.0	3.07 %

轻质油品中氯含量标准物质	GBW(E)062540	99.9	1.5	2.76 %
轻质油品中氯含量标准物质	GBW(E)062541	300	5	2.85 %
轻质油品中氯含量标准物质	GBW(E)062542	499	7	2.70 %
轻质油品中氯含量标准物质	GBW(E)062543	999	12	2.60 %

参考JJF1685-2018《紫外荧光测硫仪》的计量性能要求。由于微库伦法硫氯测定仪的测量对象和紫外荧光测硫仪基本一致。为保持两个校准规范的可比性和一致性。起草组确定计量性能的分段原则和计量性能指标和JJF1685-2018《紫外荧光测硫仪》保持一致。根据示值误差测量结果的不确定度的粗评结果，基本能够满足计量性能指标示值误差的1/3的量传要求。

2、示值误差测量点的选择：根据方便仪器使用者客观评价仪器在实际使用中的技术要求符合性，起草组认为根据实际使用范围，依次测量低、中、高3种浓度的标准物质，每个浓度点重复测量3次，能科学的反映仪器在实际使用中的技术状态。

3、重复性：起草组确定根据使用范围选取中间浓度的标准物质重复测量7次，计算7次测量结果的相对标准偏差作为仪器的重复性。

## 八、总结

在本规范的制定过程中，起草小组以国内技术资料及相关标准、大量试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，制定完成了水溶性酸测定仪校准规范。