

ICS 75.080
E 30

SH

中华人民共和国石油化工有限公司标准

NB/SH/T 0174—2015

代替 SH/T 0174—1992

石油产品和烃类溶剂中硫醇和其他 硫化物的检测 博士试验法

**Petroleum products and hydrocarbon solvents—Detection of thiols and
other sulfur species—Doctor test**

(ISO 5275 : 2003, MOD)

2015-10-27 发布

2016-03-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 的规则进行起草。

本标准代替 SH/T 0174—1992《芳烃和轻质石油产品硫醇定性试验法（博士试验法）》。本标准与 SH/T 0174—1992 相比除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 标准名称修改为《石油产品和烃类溶剂中硫醇和其他硫化物的检测 博士试验法》；
- 本标准适用于烃类溶剂和石油馏分（包括中间产物和产品）；SH/T 0174—1992 适用于芳烃和轻质石油产品；
- 增加了第 2 章规范性引用文件；
- 在第 5 章中细化了溶液的配制，且规定碘化钾溶液、乙酸溶液和淀粉溶液应每天配制；
- 在 8.1 条初步试验中增加了存在酚类干扰物质时的具体试验步骤；SH/T 0174—1992 中对于干扰物质只在第 6 章报告中以注的形式做了简要说明；
- 对样品初步试验判断的内容进行了补充；
- 修改了结果报告的形式，结果报告由两种情况修改为七种情况。

本标准使用重新起草法修改采用国际标准 ISO 5275：2003《石油产品和烃类溶剂—硫醇和其他硫化物的检验—博士试验法》。

本标准在结构上增加了一个关于本标准与 ISO 5275：2003 的章节编号对照的资料性附录（附录 A）。

本标准与 ISO 5275：2003 的技术差异及其原因如下：

- 将范围第三段的内容作为本标准的第 4 章方法应用；
- 将部分引用标准修改为我国相应的国家标准；
- 根据实际使用需求，在试剂与材料一章补充了乙酸溶液和乙酸铅试纸；
- 考虑到我国目前产品标准的实际引用，将结果表示修改为：含硫醇等为不通过（阳性）；不含硫醇等为通过（阴性）。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑油标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会（SAC/TC280/SC1）归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：郭涛、陈洁、申峥。

本标准历次版本发布情况为：

- SH/T 0174—1992。

石油产品和烃类溶剂中硫醇和其他硫化物的检测 博士试验法

警告：本标准的应用可能涉及到某些有危险性的材料、操作和设备。但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本标准之前有责任制定相应的安全和保护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了用博士试剂定性检测硫醇、硫化氢和元素硫的试验方法。

本标准适用于烃类溶剂和石油馏分（包括中间产物和产品）。本标准的初步试验还能检测到过氧化物和酚类物质的存在，但过氧化物和酚类物质大于痕量的情况不适用。当二硫化碳含量过高（其硫含量质量分数大于0.4%）时会引起水相变暗对本试验产生干扰。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法（GB/T 4756—1998，eqv ISO 3170：1988）

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法（ISO 3696：1987 MOD）

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法（GB/T 27867—2011，ISO 3171：1988 IDT）

3 方法概要

振荡加有亚铅酸钠溶液的试样，并观察混合溶液，从外观来推断是否存在硫醇、硫化氢、元素硫或过氧化物。再通过添加硫磺粉，振荡并观察最终混合溶液外观的变化来进一步确定是否存在硫醇。

4 方法应用

本标准是一种以硫醇浓度的检测临界值来确定通过或不通过的试验方法，其中检测临界值因不同待测试样而异。通常作为硫醇定量测定法的一种替代方法。

5 试剂和材料

5.1 概述

除非另有规定，均应使用分析纯试剂。水应符合 GB/T 6682—2008 中三级水的要求。

5.2 三水合乙酸铅 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

分析纯，用于配制亚铅酸钠溶液。

5.3 氢氧化钠 (NaOH)

分析纯，用于配制质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液。

5.4 亚铅酸钠溶液 (博士试剂)

5.4.1 将 25 g 三水合乙酸铅溶解于 200 mL 水中, 过滤并将滤液加到溶有 60 g 氢氧化钠的 100 mL 水溶液中。在沸水浴中加热此混合溶液 30 min±5 min, 冷却后用水稀释到 1000 mL。

5.4.2 此溶液应贮存密闭容器中。如不澄清, 使用前应进行过滤。

5.5 氯化镉 (CdCl_2)

分析纯。

警告: 氯化镉有毒, 应按环境有毒废弃物处理。

5.6 盐酸 (HCl)

质量分数约为 36%。

5.7 氯化镉溶液

5.7.1 将 100 g 氯化镉溶解于水中, 加入 10 mL 盐酸, 然后稀释到 1000 mL。

5.7.2 常规分析可以用 50 g/L 的碳酸氢钠水溶液来代替氯化镉溶液。但是由于碳酸氢钠与硫化氢反应产物硫化钠为无色, 所以需用乙酸铅试纸来验证是否除去了硫化氢。

5.8 硫磺 (升华硫)

升华、干燥的硫磺粉。应贮存于密闭容器中。

5.9 碘化钾溶液 (KI)

将 1 g 碘化钾溶于 10 mL 水中, 配制成 100 g/L 的碘化钾溶液, 应每天使用前制备。

5.10 乙酸溶液 (CH_3COOH)

将 1 mL 冰醋酸溶于 10 mL 水中, 配制成 100 g/L 的乙酸溶液, 应每天使用前制备。

5.11 淀粉溶液

将 0.05 g 淀粉溶于 10 mL 水中, 配制成 5 g/L 的淀粉溶液, 应每天使用前制备。

5.12 碳酸氢钠 (NaHCO_3)

分析纯, 用于配制 50 g/L 的碳酸氢钠溶液。

5.13 乙酸铅试纸

6 仪器

6.1 混合量筒: 玻璃、具塞, 容量为 50 mL, 用于试验过程中混合溶液。

6.2 量筒: 玻璃, 容量分别为 5 mL 和 10 mL, 用于量取试剂。

6.3 分液漏斗: 玻璃、具塞, 容量为 50 mL。

7 样品和取样

7.1 除非另有规定, 取样应按照 GB/T 4756 或 GB/T 27867 的规定, 用于分析的待测样品应有代表性。

7.2 试验前应彻底振荡使样品充分混合，在室温下如果样品的蒸气压超过 30 kPa，为保证安全应经常释放压力。

8 试验步骤

8.1 初步试验

8.1.1 酚类物质——如果怀疑被测试样中含有用作氧化抑制剂的酚类物质，可能会干扰试验结果的水相颜色，可用混合量筒（6.1）取 10 mL 试样加入 5 mL 质量分数为 10% 氢氧化钠溶液（5.3），剧烈振荡混合量筒 15 s。然后观察其显色情况，如未出现有意义的显色，则按 8.1.2 的规定继续试验。若出现有意义的显色，则停止试验。

注：任何深于浅黄色的显色都是有意义的显色。如果产生黄色，依据显色情况表 1 中第 4 种可能会有修改。

8.1.2 硫化物和过氧化物——将 10 mL 试样和 5 mL 亚铅酸钠溶液（5.4）置于混合量筒（6.1）中，剧烈振荡混合量筒 15 s。然后观察混合溶液，按表 1 的规定进行判断。

表 1 初步试验的判断

具体情况	观察到的现象	推论	按下述规定继续试验
第 1 种	立即形成黑色沉淀	存在硫化氢	进行 8.3 条操作步骤
第 2 种	缓慢形成褐色沉淀	可能存在过氧化物	进行 8.2 条操作步骤
第 3 种	振荡期间溶液变成乳白色，然后颜色变深	存在硫醇和/或元素硫	进行 8.4 条操作步骤
第 4 种	没有变化或产生黄色	可能存在硫醇	进行 8.4 条操作步骤

8.2 过氧化物

重新取 10 mL 试样置于混合量筒（6.1）中，加入 2 mL 碘化钾溶液（5.9）、几滴乙酸溶液（5.10）和几滴淀粉溶液（5.11）。剧烈振荡混合量筒 15 s，待混合溶液澄清后观察水层颜色。如果水层出现蓝色，证明存在足以使试验结果无效的过氧化物。

8.3 硫化氢

8.3.1 如果执行完 8.1.2 步骤后形成黑色沉淀，用分液漏斗（6.3）重新取 20 mL 试样，加入 1 mL 氯化镉溶液（5.7）并剧烈振荡 15 s。待分层稳定后，缓慢倒出 10 mL 非水层置于混合量筒（6.1）中，重复 8.1.2 的操作步骤。如果经第一次洗涤后无黑色沉淀，将洗涤后的试样加入亚铅酸钠溶液（5.4），继续进行 8.4 条操作步骤；如果还有黑色沉淀，则取出分液漏斗中的水量，再加入 0.5 mL 氯化镉溶液（5.7），进行重复洗涤和试验。如果使用碳酸氢钠溶液脱除硫化氢具体要求详见 5.7.2。

8.3.2 通常经过两次洗涤后试样不会再生成黑色沉淀，如仍有沉淀生成，则应继续进行硫化氢的脱洗步骤，直至试样不再生成黑色沉淀为止。但要保证试样的最终体积大于 10 mL，能够按照 8.1.2 和 8.4 条的操作步骤完成试验。

8.4 硫醇

向按照 8.1.2 或 8.3 条得到的试样和亚铅酸钠的混合溶液中加入少量硫磺（5.8），加入的量不要太多，刚好能覆盖试样和亚铅酸钠混合溶液的界面即可。剧烈振荡混合量筒 15 s，静置 60 ± 5 s。观察混合溶液有无褐色或黑色沉淀。如果形成沉淀，则认为存在高于本标准硫醇检测临界值的硫醇。

9 结果表示

9.1 如果按 8.1.1 步骤确定存在干扰物质试验不能继续进行，则报告为“试验无效——存在干扰物质”。

9.2 如果按 8.2 条步骤确定存在过氧化物，则报告为“试验无效——存在过氧化物”。

9.3 如果按 8.1.2 规定进行试验后，试样和亚铅酸钠溶液混合振荡后立即出现黑色沉淀的，则报告为“不通过（阳性）——存在硫化氢”。如果脱除硫化氢后，按照 8.4 条的规定加入硫磺后产生黑色或褐色沉淀，则报告为“阳性（不通过）——存在硫化氢和硫醇”。

9.4 如果按 8.1.2 的规定，试样和亚铅酸钠混合溶液振荡后变成乳白色，然后颜色逐渐变深，则报告为“阳性（不通过）——存在硫醇和/或元素硫”。

9.5 如果按 8.1.2 的规定，试样和亚铅酸钠混合溶液振荡后变成乳白色，且按 8.4 条的规定加入硫磺后混合溶液内形成褐色或黑色沉淀，则报告为“阳性（不通过）——存在硫醇”。

9.6 如果按 8.1.2 的规定，试样和亚铅酸钠混合溶液振荡后无沉淀、颜色不发生变化或只是变成浅黄色，且按照 8.4 条的规定加入硫磺后混合溶液不产生沉淀，则报告为“阴性（通过）”；如混合溶液产生沉淀则报告为“阳性（不通过）——存在硫醇”。

10 精密度

由于本方法仅仅是通过在规定的试验条件下，单个样品的活性硫含量与本方法规定的检测临界值比较来判断样品是否存在活性硫，因此无法确定精密度。

11 试验报告

试验报告至少应包括如下内容：

- a) 对本标准的引用；
- b) 被测样品的类型和完整标识或鉴定书；
- c) 试验结果（见第 9 章）；
- d) 注明协议或其他原因，与规定试验步骤存在的任何差别；
- e) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

本标准的章条编号与 ISO 5275: 2003 的章条编号对照表

A.1 本标准的章条编号与 ISO 5275: 2003 的章条编号对照见表 A.1。

表 A.1 本标准的章条编号与 ISO 5275: 2003 的章条编号对照一览表

本标准的章条编号	ISO 5275: 2003 的章条编号
4	第 1 章第 2 段
5	4
6	5
7	6
8	7
9	8
10	9
11	10

注：表中的章条编号以外的本标准的其他章条编号与 ISO 5275: 2003 的章条编号均相同且内容相对应。