

前 言

本标准是对 GB 11060.1—89 的修订。本次修订保留了 GB 11060.1—89 的主要内容。为满足生产的要求,将方法的测定范围由原标准的 0~500 mg/m³ 扩展至 0~100%,增加了高浓度硫化氢的取样和分析方法。并相应地增加了取样器、稀释器和附录 A 等条文。修订后的标准较原标准具有更宽的适用范围。

本标准自生效之日起,同时代替 GB 11060.1—89。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由中国石油天然气总公司提出。

本标准由中国石油天然气总公司规划设计总院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气总公司四川石油管理局天然气研究院。

本标准主要起草人:罗鉴生、聂崇斌、马 波。

本标准于 1989 年 3 月 31 日首次发布。

中华人民共和国国家标准

天然气中硫化氢含量的测定 碘量法

GB/T 11060.1—1998

代替 GB 11060.1 -89

Natural gas—Determination of hydrogen sulfide
content—Iodometric titration method

1 范围

本标准规定了用碘量法测定天然气中硫化氢含量的试验方法。

本标准适用于天然气中硫化氢含量的测定,测定范围:0~100%。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 13609—92 天然气的取样方法

SY 6277—1997 含硫油气田硫化氢监测与人身安全防护规定

3 方法提要

用过量的乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀。加入过量的碘溶液以氧化生成的硫化锌,剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

4 试剂和材料

- 4.1 重铬酸钾:基准试剂。
- 4.2 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.3 碘。
- 4.4 碘化钾。
- 4.5 可溶性淀粉。
- 4.6 无水碳酸钠。
- 4.7 乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.8 乙醇:含量 95%。
- 4.9 盐酸。
- 4.10 硫酸。
- 4.11 冰乙酸。
- 4.12 氢氧化钾:化学纯。
- 4.13 氮气。
- 4.14 针形阀。
- 4.15 螺旋夹。

4.16 吸收器架:见图 1。

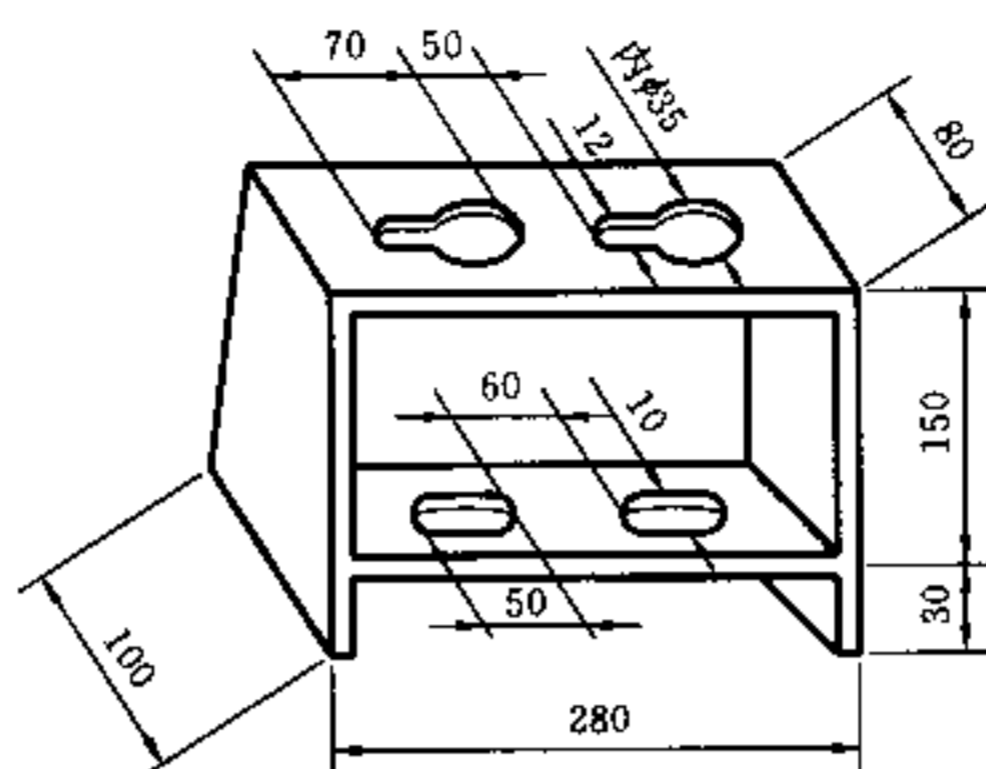


图 1 吸收器架

5 仪器

5.1 定量管:见图 2,容积及相应的尺寸见表 1,量管容积需预先测定,测定方法见附录 A。

5.2 稀释器:见图 3。

5.3 吸收器:见图 4,内附玻璃孔板,板上均匀分布有 20 个直径 0.5~1 mm 的小孔。

表 1 定量管的容积尺寸

容积, mL	长度, mm	内径, mm
5	44	12
10	65	14
25	100	18
50	100	25
100	160	30
250	200	40
500	250	50



图 2 定量管

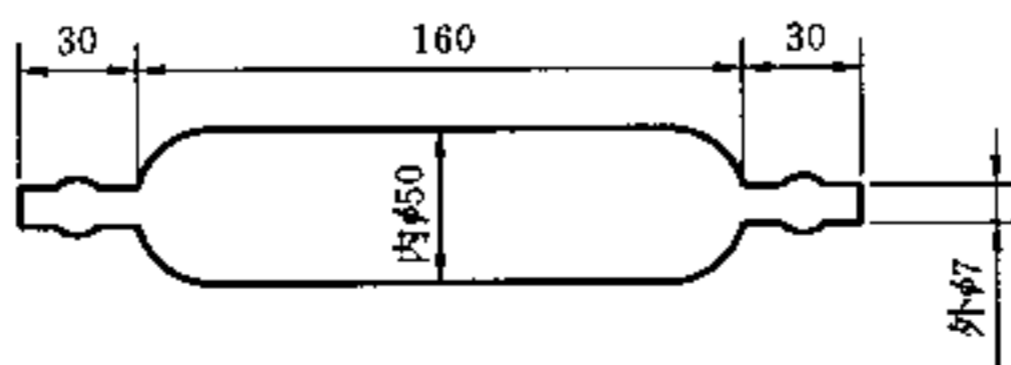


图 3 稀释器

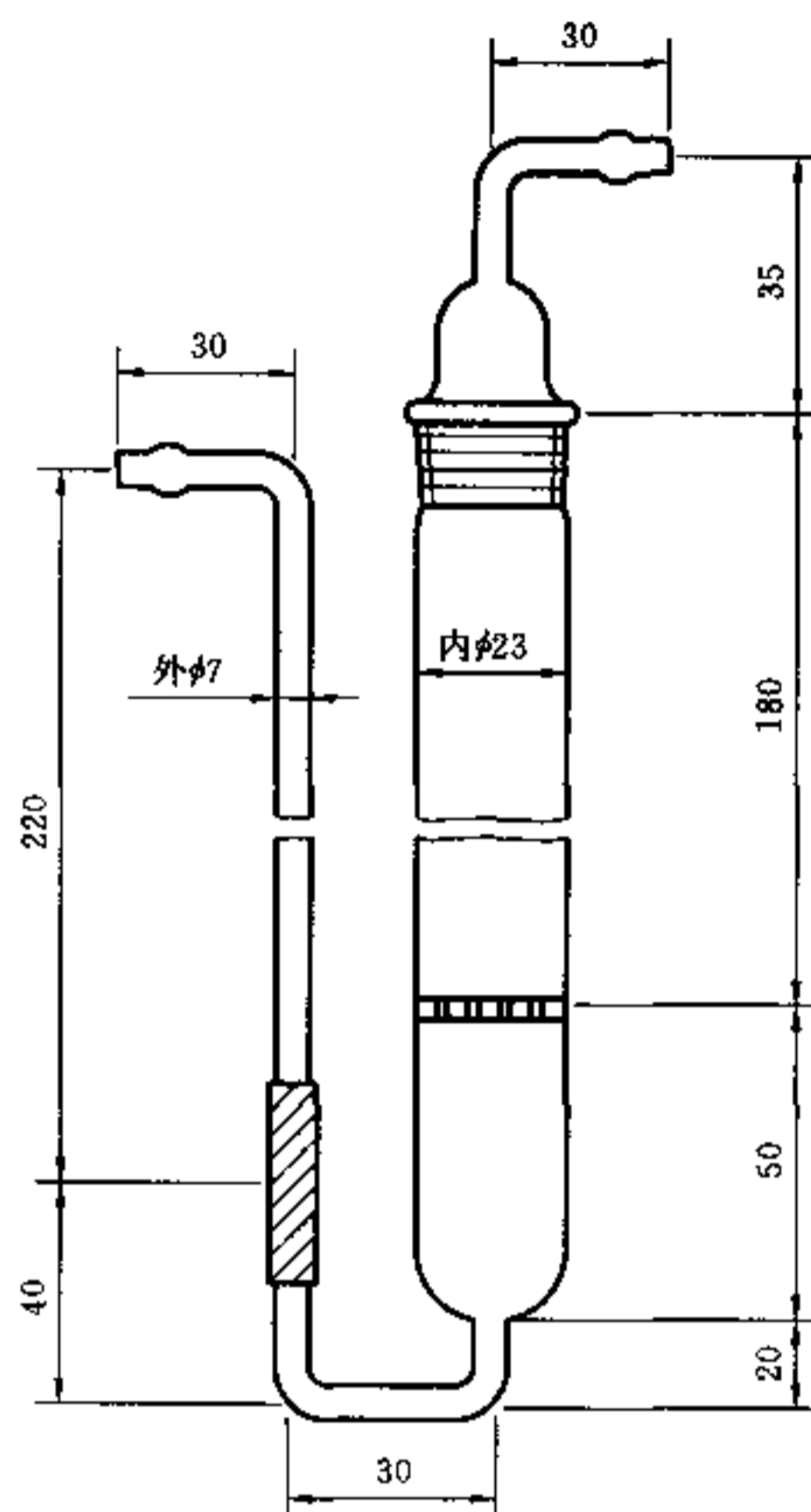


图 4 吸收器

- 5.4 湿式气体流量计:分度值 0.01 L,示值误差±1%。
 5.5 自动滴定仪:量管容量 25 mL。
 5.6 温度计:测量范围 0~50℃,分度值 0.5℃。
 5.7 大气压力计:测量范围 80~106 kPa,分度值 0.01 kPa。

6 溶液配制

- 6.1 氢氧化钾溶液(200 g/L)。
 6.2 盐酸溶液(1+2)。
 6.3 盐酸溶液(1+11)。
 6.4 硫酸溶液(1+8)。
 6.5 乙酸锌溶液(5 g/L):称取 6 g 乙酸锌,溶于 500 mL 水中。滴加 1~2 滴冰乙酸并搅动至溶液变清亮,加入 30 mL 乙醇,稀释至 1 L。
 6.6 碘储备溶液(50 g/L):称取 50 g 碘和 150 g 碘化钾,溶于 200 mL 水中,加入 1 mL 盐酸,加水稀释至 1 L,储存于棕色试剂瓶中。
 6.7 碘溶液(5 g/L):取碘储备溶液(6.6)稀释配制。
 6.8 碘溶液(2.5 g/L):配制方法同 6.7。
 6.9 淀粉指示液(5 g/L):称取 1 g 可溶性淀粉,加入 10 mL 水,搅拌下注入 200 mL 沸水中,微沸 2 min,冷却后,将清液倾入试剂瓶中备用。该溶液于使用前制备。
 6.10 硫代硫酸钠标准储备溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]
 6.10.1 配制

称取 26 g 硫代硫酸钠和 1 g 无水碳酸钠,溶于 1 L 水中。缓缓煮沸 10 min,冷却,储存于棕色试剂瓶中,放置 14 d,倾取清液标定后使用。

6.10.2 标定

称取在 120℃ 烘至恒重的重铬酸钾 0.15 g, 称准至 0.000 2 g, 置于 500 mL 碘量瓶中, 加入 25 mL 水和 2 g 碘化钾, 摇动, 使固体溶解后, 加入 20 mL 盐酸溶液(6.2)或硫酸溶液(6.4)。立即盖上瓶塞, 轻轻摇动后, 置于暗处 10 min。加入 150 mL 水。用硫代硫酸钠溶液滴定。近终点时, 加入 2~3 mL 淀粉指示液, 继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时作空白试验。硫代硫酸钠标准储备溶液的浓度 c 按式(1)计算:

$$c = \frac{m}{49.03(V_1 - V_2)} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——重铬酸钾的质量, g;

V_1 ——试液滴定时硫代硫酸钠溶液的耗量, mL;

V_2 ——空白滴定时硫代硫酸钠溶液的耗量, mL;

49.03—— $M(1/6K_2Cr_2O_7)$, g/mol。

两次标得硫代硫酸钠溶液的浓度相差不应超过 0.000 2 mol/L。

6.11 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3) = 0.02 \text{ mol/L}$]

取新标定过的硫代硫酸钠标准储备溶液(6.10), 用新煮沸并冷却的水准确稀释配制。

6.12 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3) = 0.01 \text{ mol/L}$]

配制方法同 6.11。

7 取样

7.1 一般规定

按 GB/T 13609—92 的第 5 章执行。

硫化氢剧毒, 取样时的安全注意事项按 SY 6277—1997 执行。

7.2 试样用量

硫化氢的吸收应在取样现场完成。每次试样用量的选择见表 2。

表 2 试样参考用量表

预计的硫化氢浓度		试样参考用量, mL
$\varphi, \%$	$\rho, \text{mg/m}^3$	
<0.000 5	<7.2	150 000
0.000 5~0.001	7.2~14.3	100 000
0.001~0.002	14.3~28.7	50 000
0.002~0.005	28.7~71.7	30 000
0.005~0.01	71.7~143	15 000
0.01~0.02	143~287	8 000
0.02~0.1	287~1 430	5 000
0.1~0.2		2 500
0.2~0.5		1 000
0.5~1		500
1~2		250
2~5		100
5~10		50

表 2 (完)

预计的硫化氢浓度		试样参考用量, mL
$\varphi, \%$	$\rho, \text{mg}/\text{m}^3$	
10~20		25
20~50		10
50~100		5

7.3 取样步骤

7.3.1 硫化氢含量高于 0.5% 的气体

用短节胶管依次将取样阀、定量管、转子流量计和碱洗瓶连接, 打开定量管活塞, 缓缓打开取样阀, 使气体以 1~2 L/min 的流量通过定量管, 待通过的气量达到 15~20 倍定量管容积后, 依次关闭取样阀和定量管活塞。记录取样点的环境温度和大气压力。

7.3.2 硫化氢含量低于 0.5% 的气体

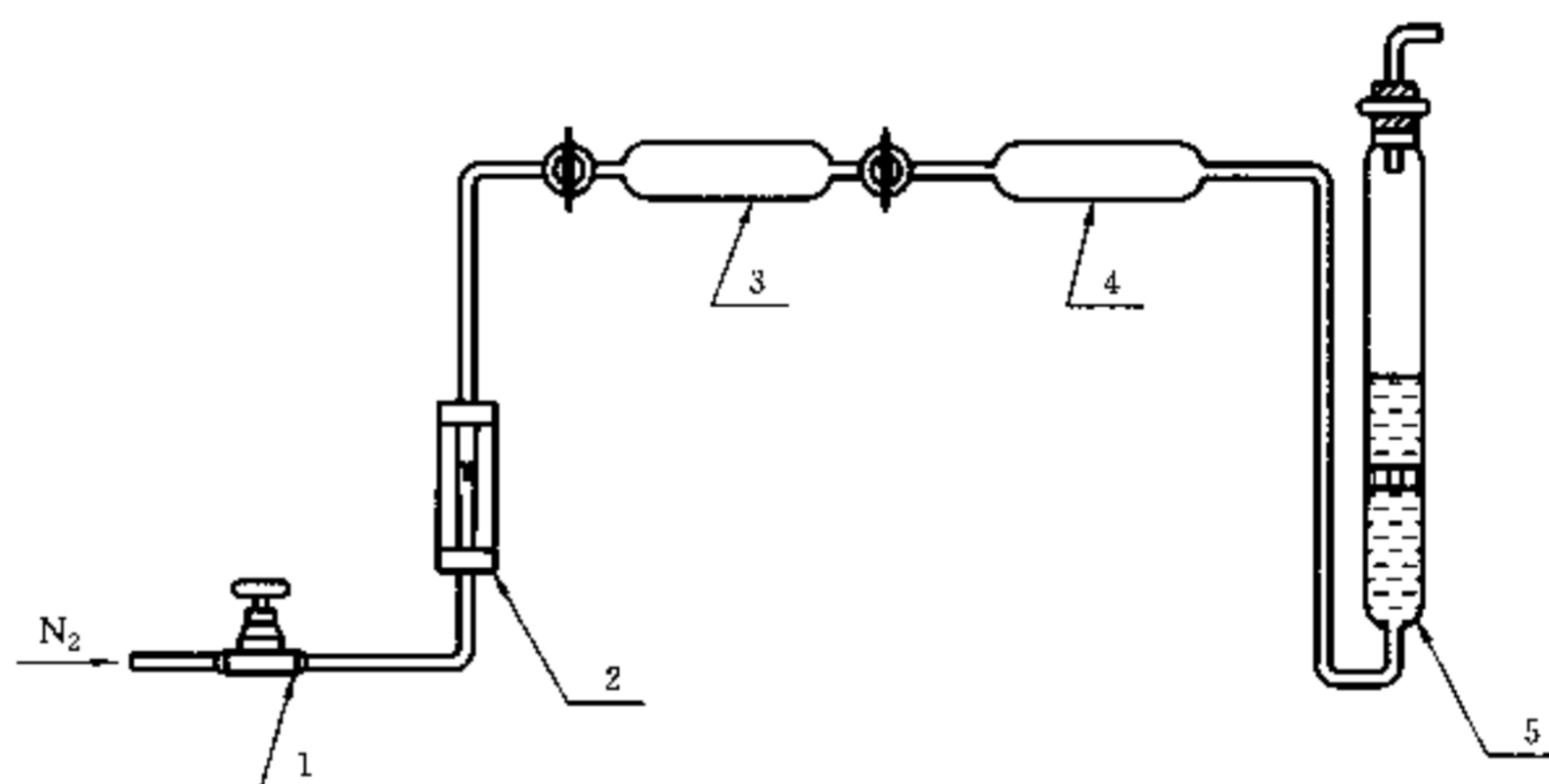
取样和吸收同时进行, 见 8.1.2。

8 分析步骤

8.1 吸收

8.1.1 硫化氢含量高于 0.5% 的气体

吸收装置见图 5。于吸收器中加入 50 mL 乙酸锌溶液, 振动吸收器, 使一部分溶液进入玻璃孔板下部的空间。用洗耳球吹出定量管两端玻璃管中可能存在的硫化氢。用短节胶管将图中各部分紧密对接。打开定量管活塞, 缓缓打开针形阀, 以 300~500 mL/min 的流量通氮气 20 min, 停止通气。



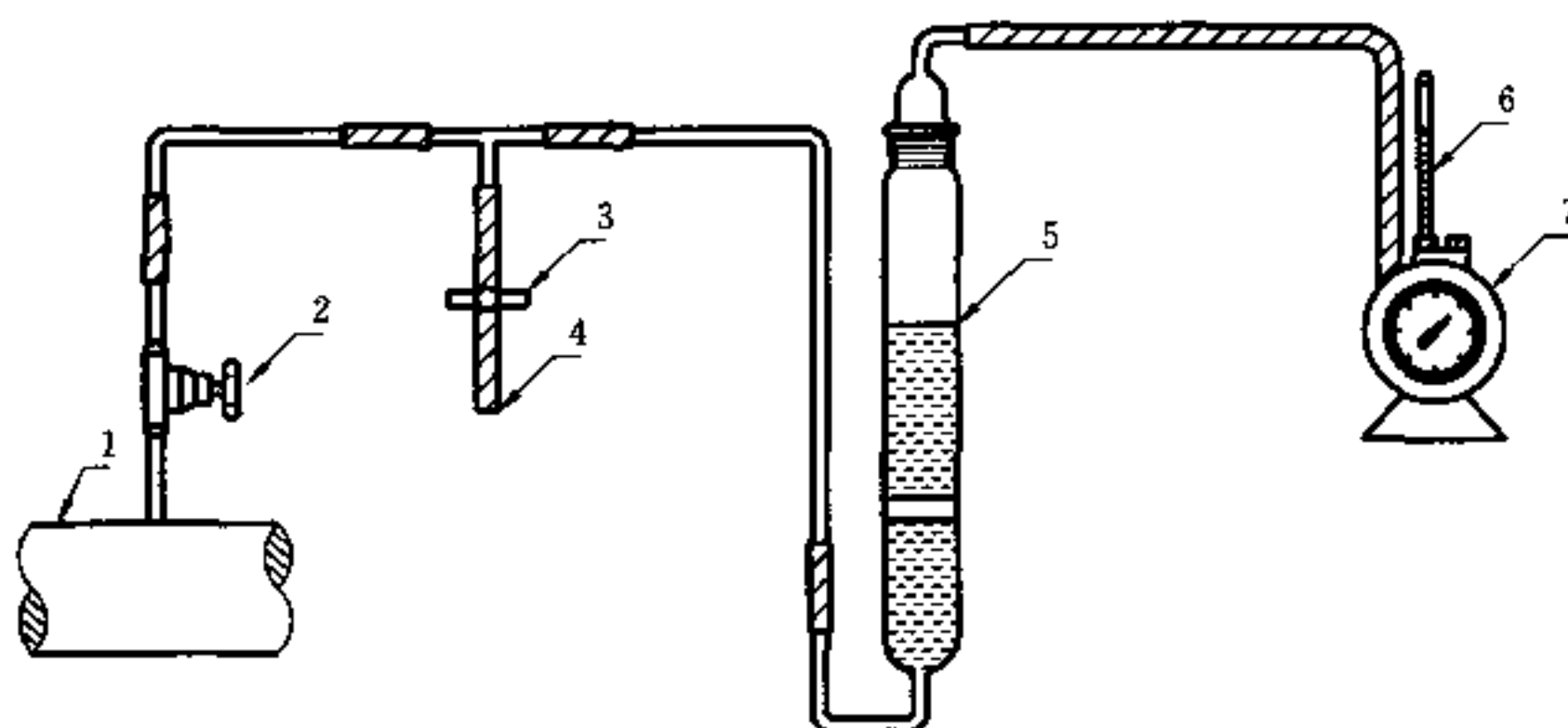
1—针形阀; 2—流量计; 3—定量管; 4—稀释器; 5—吸收器

图 5 含量高于 0.5% 硫化氢的吸收装置示意图

8.1.2 硫化氢含量低于 0.5% 的气体

吸收装置见图 6。于吸收器中加入 50 mL 乙酸锌溶液, 用洗耳球在吸收器入口轻轻地鼓动使一部分溶液进入玻璃孔板下部的空间。用短节胶管将各部分紧密对接。全开螺旋夹, 缓缓打开取样阀, 用待分析气经排空管充分置换取样导管内的死气。记录流量计读数, 作为取样的初始读数。调节螺旋夹使气体以 300~500 mL/min 的流量通过吸收器。吸收过程中分几次记录气体的温度。待通过表 2 中规定量的气样后, 关闭取样阀。记录取样体积、气体平均温度和大气压力。

在吸收过程中应避免日光直射。



1—气体管道;2—取样阀;3—螺旋夹;4—排空管;5—吸收器;6—温度计;7—流量计

图6 含量低于0.5%硫化氢的吸收装置示意图

8.2 滴定

取下吸收器,用吸量管加入10(或20)mL碘溶液(6.7)。硫化氢含量低于0.5%时应使用较低浓度的碘溶液(6.8)。再加入10 mL盐酸溶液(6.3),装上吸收器头,用洗耳球在吸收器入口轻轻地鼓动溶液,使之混合均匀。为防止碘液挥发,不应吹空气鼓泡搅拌。待反应2~3 min后,将溶液转移进250 mL碘量瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液(6.11)或(6.12)滴定,近终点时,加入1~2 mL淀粉指示液,继续滴定至溶液蓝色消失。按同样的步骤作空白试验。

滴定应在无日光直射的环境中进行。

9 分析结果的计算

9.1 气样校正体积 V_n (mL)的计算

9.1.1 定量管计量时按式(2)计算:

$$V_n = V \frac{p}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V ——定量管容积, mL;

p ——取样点的大气压力, kPa;

t ——取样点的环境温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

9.1.2 流量计计量时按式(3)计算:

$$V_n = V \frac{p - p_v}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: V ——取样体积, mL;

p ——取样点的大气压力, kPa;

t ——气体平均温度, $^{\circ}\text{C}$;

p_v ——温度 t 时水的饱和蒸气压, kPa。

9.2 硫化氢含量的计算

质量浓度 ρ (g/m³)按式(4)计算:

$$\rho = \frac{17.04c(V_1 - V_2)}{V_n} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

体积分数 φ 按式(5)计算:

$$\varphi = \frac{11.88c(V_1 - V_2)}{V_n} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: V_1 ——空白滴定时,硫代硫酸钠标准溶液耗量, mL;

V_2 ——样品滴定时,硫代硫酸钠标准溶液耗量, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_n ——气样校正体积, mL;

17.04—— $M(1/2H_2S)$, g/mol;

11.88——在 20℃ 和 101.3 kPa 下的 $V_m(1/2H_2S)$, L/mol。

取两个平行测定结果的算术平均值作为分析结果, 所得结果大于或等于 1% 时保留三位有效数值, 小于 1% 时保留两位有效数字。

10 精密度

按下述规定判断结果的一致性(95%置信水平)。

重复性见表 3; 再现性见表 4。

表 3 重复性

硫化氢浓度		重复性, % (较小测得值的)
$\varphi, \%$	$\rho, \text{mg/m}^3$	
≤ 0.0005	≤ 7.2	20
0.0005~0.005	7.2~72	10
0.005~0.01	72~143	8
0.01~0.1	143~1434	6
0.1~0.5		4
0.5~50		3
≥ 50		2

表 4 再现性

浓度, mg/m^3	再现性, % (较小测得值的)
≤ 7.2	30
7.2~72	15
72~720	10

附 录 A
(标准的附录)
定量管容积的测定

A1 原理

将定量管装满水,称量装入水的质量,计算定量管的容积。

A2 测定步骤

将定量管干燥并抽真空后,于天平上称量(容积 5~50 mL,精确至 0.02 g,容积 100~500 mL,精确至 0.1 g)后,装满(包括活塞的旋塞通道)水,关闭入口活塞,于天平室内放置 2 h,关闭出口活塞,用滤纸条吸干出入口玻璃管中的水,再次称量,记录装入水的质量和天平室温度。

A3 计算

定量管的容积 V (mL)按式(A1)计算:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \dots\dots\dots(A1)$$

式中: m ——装入水的质量, g;

ρ ——测定温度下水的密度, g/mL。
