

中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.3—2010
代替 GB/T 18605.1—2001

天然气 含硫化化合物的测定 第 3 部分：用乙酸铅反应速率双光路 检测法测定硫化氢含量

Natural gas—Determination of sulfur compound—
Part 3: Determination of hydrogen sulfide content by lead acetate
reaction rate dual photo path method

2010-08-09 发布

2010-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 11060《天然气 含硫化合物的测定》分为以下五个部分：

- 第1部分：用碘量法测定硫化氢含量；
- 第2部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量；
- 第3部分：用乙酸铅反应速率双光路检测法测定硫化氢含量；
- 第4部分：用氧化微库仑法测定总硫含量；
- 第5部分：用氢解-速率计比色法测定总硫含量。

本部分为 GB/T 11060 的第3部分。

本部分是对 GB/T 18605.1—2001《天然气中硫化氢含量的测定 第1部分：醋酸铅反应速率双光路检测法》的修订。由于 GB/T 18605.1—2001 修改采用了 ASTM D 4084—1994《气态燃料中硫化氢分析的标准试验方法(醋酸铅反应速率法)》，而 ASTM D 4084—1994 已修订为 ASTM D 4084—2005，因此本部分修改采用 ASTM D 4084—2005《气态燃料中硫化氢分析的标准试验方法(醋酸铅反应速率法)》(英文版)。

本部分与 ASTM D 4084—2005 的主要差异是：

- 本部分的名称由“气态燃料中硫化氢分析的标准试验方法(醋酸铅反应速率法)”改为“天然气含硫化合物的测定 用乙酸铅反应速率双光路检测法测定硫化氢含量”；
- 原标准中的计量单位均改用我国法定计量单位；
- ASTM D 4084—2005 中引用了国外有关标准，本部分的引用标准均采用我国相应的现行标准；
- 为了与我国现行的《气体计量的标准参比条件》等相关标准保持一致，本部分将 ASTM D 4084—2005 中硫化氢的体积分数“在 25 ℃、101.3 kPa 下”换算成质量浓度的公式改为“在 20 ℃、101.3 kPa 下”换算成质量浓度的公式；
- 本部分删除原标准中的第14章“关键字”。

本部分代替 GB/T 18605.1—2001《天然气中硫化氢含量的测定 第1部分：醋酸铅反应速率双光路检测法》。

本部分与 GB/T 18605.1—2001 的主要差异是：

- 为了同系列标准一致，改变了标准名称；
- 将原标准范围一章中“并且可通过手动或自动的体积稀释扩展到 100%”修改为“并且可通过手动或自动的体积稀释将测定范围扩展到较高浓度”；
- 修改了原标准范围一章中有关安全方面要求的内容；
- 改变了原标准第5章、第6章、第9章、第10章和第11章的顺序；
- 修改了原标准 5.1 有关“乙酸溶液”的内容；
- 将原标准中“醋酸铅”改为“乙酸铅”；
- 增加了 6.5 和 11.3；
- 取消了原标准 12.2 的注 1。

本部分由全国天然气标准化技术委员会提出。

本部分由全国天然气标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：大庆油田工程有限公司、西南油气田分公司天然气研究院。

本部分主要起草人：熊良富、李飞雪、涂振权、李邵勇、何怀涛、易京华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 18605.1—2001。

天然气 含硫化合物的测定

第3部分:用乙酸铅反应速率双光路 检测法测定硫化氢含量

1 范围

本部分规定了用乙酸铅反应速率法测定天然气中硫化氢含量的试验方法。

本部分适用于天然气中硫化氢(H_2S)含量的测定。空气无干扰。测定范围为 $0.1 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6}(\varphi)$, 约相当于 $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 22 \text{ mg/m}^3$; 并且可通过手动或自动的体积稀释将测定范围扩展到较高浓度。也适用于液化石油气(LPG)、天然气代用品和燃料气混合物中硫化氢含量的测定。

本部分不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本部分前,使用者有责任制定相应的安全保护措施,并明确其限定的适用范围。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 11060 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修改版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 5275 气体分析 校准用混合气体的制备 渗透法(GB/T 5275—2005, ISO 6349:1979, IDT)

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

3 试验原理

使用比色分析法将未知样品与已知标准样品在分析仪器上的读数相比较来测定硫化氢。纯硫化氢作为基本标准物质,与无硫底气(该底气与要分析的气体类型相同)按一定体积比例混合,分析混合气体,从而得到一个已知的参比标准。当恒定流量的气体样品经润湿后从浸有乙酸铅的纸带上面流过时,硫化氢与乙酸铅反应生成硫化铅,纸带上出现棕黑色色斑。反应速率及产生的颜色变化速率与样品中硫化氢浓度成正比。由光学系统、光电检测器、对光电检测器信号进行一阶导数处理的装置以及一套收集一阶导数处理装置输出信号的系统组成分析仪。纸带颜色没有变化时,光电检测器输出电压 E 无变化,则一阶导数 dE/dt 为零。当样品中无硫化氢时,仪器读数自动归零。

4 意义和应用

本方法可有效地测定气态样品中硫化氢浓度,以检验产品气体中硫化氢的量是否在其该控制的范围内。本方法可进行硫化氢浓度的自动测量。

5 仪器和设备

5.1 体积计量装置:一个标有 10 L 刻度的圆筒(见图 1),具有一个可移动的活塞,用于计量试验气体的体积。体积为 0.1 mL 和 0.5 mL 的气密型注射器,用于计量 100% 的硫化氢。也可能使用其他体积的气密型注射器。

如果使用动态混合渗透管方法来制备参比样品,则不需要这些带刻度的装置。

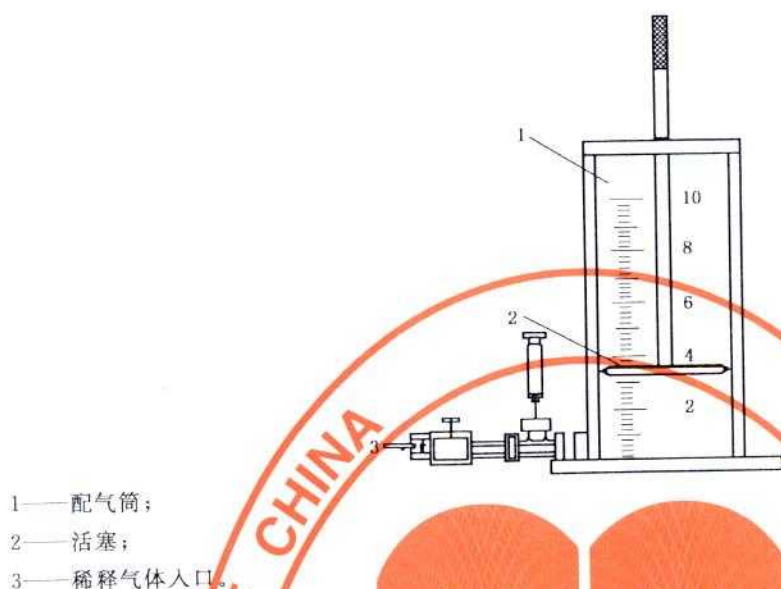


图 1 带活塞的参比标准样品配气筒

5.2 样品泵：一台可提供 8 mL/s 以上流量、压力为 70 kPa 的泵。与气体样品接触的部件既可以是铝制的也可以是聚四氟乙烯 (PTFE)。很少使用不锈钢，但如果为了安全，可以用不锈钢。

5.3 带传感器的比色速率计：一种能测量最小的色度变化相当于气体样品中硫化氢浓度为 0.1×10^{-6} (φ) 的装置，见图 2。

5.4 记录仪：一台具有 1 M Ω 或更高输入阻抗、满量程为 1 V~10 V 刻度可调的记录仪。也可用打印机或其他数字式记录设备记录反应传感器的输出信号。

6 试剂和材料

6.1 乙酸溶液 (5%)：将 1 体积冰乙酸与 19 体积水混合配制成 5% 乙酸溶液。蒸馏水应符合 GB/T 6682 规定的二级水的技术要求。

6.2 硫化氢：瓶装、纯度不低于 99.5% (φ)。也可采用 GB/T 5275 渗透管方法获得硫化氢混合物。如果为了安全，也可用加热一种固体产生硫化氢的方法来代替瓶装硫化氢。渗透管或压缩气瓶中硫化氢可燃，吸入、食入后对人体有害或致命。应在良好通风位置处理渗透管或压缩气瓶，且远离火花和明火。

注：硫化氢是一种剧毒气体。

6.3 稀释气体：化学纯或经纯化的气体。混合得到与要分析的样品气的相对密度相似的无硫气体。可用带活塞的 10 L 配气筒将纯气体混合配制成与样品气组成类似的气体混合物。通过活性炭和氢氧化钠石棉吸附剂洗涤后的管线气体是符合要求的。

6.4 乙酸铅纸带：用适当尺寸的纸带，用 5% 的乙酸铅浸泡并在无硫化氢条件下干燥。也可以购买与仪器配套的乙酸铅纸带。

6.5 硫化氢气体混合物：底气与被分析的气体类型相同或类似的混合物，从气体标准物质供应商获得。可以是基准标准气体，采用带活塞的 10 L 配气筒将其稀释配制成所需浓度的硫化氢标准气体，也可以是所需浓度的硫化氢标准气体。由于存在硫化氢降解的可能性，从气体标准物质供应商得到的硫化氢混合物应正确存储和在有效期内使用。如果存在差异，应由瓶装、纯度不低于 99.5% (φ) 的硫化氢制备或采用渗透管方法获得。

7 取样

由于硫化氢的化学活性和吸附特性，应使用尽可能短的铝制或聚四氟乙烯取样导管直接将试验设

备与样品源相连。样品流过系统的各种部件不能用铜制品。如果不能直接进样,可以使用铝制品、不锈钢或聚四氟乙烯取样器。取样器中的样品,要尽快分析,并且要在报告中注明是“取样器样品分析结果”和样品的存放时间。

注:用样品气充满新样品瓶,在一段时间内连续进行分析,检查记录结果以确定样品变化的速度。用样品气反复充装将使样品瓶达到平衡。在大气压力下 10 L 样品足够分析使用,且在 1 h 内组成变化不大。改变硫化氢的浓度,仪器响应慢,说明气路系统需要清洗,可使用异丙醇作为溶剂冲洗流动系统,使用前彻底干燥。由环境温度和压力变化引起的误差,可用分析时所用的参比标准样品来校正。参比标准样品的准备在第 11 章中描述。



图 2 硫化氢测定系统示意图

8 仪器的准备

在润湿器中装入乙酸溶液至标志处。乙酸能把硫醇干扰降到最低限度。预计样品中硫化氢的含量

范围来设置仪器的检测范围。连接进样泵并调节流量计流量为 8 mL/s。使稀释气体流过测定仪器,读取空白值,记录该空白值作为 12.1 式(3)中的 B 。用活性炭吸收室内空气或稀释气体中的硫化氢,直到确保室内空气或稀释气体中不含硫化氢时,调节仪器的零点。

9 校准

准备好参比标准样品后,要立即在分析仪上测得其读数,记录该读数作为 12.1 式(3)中的 C 。

10 样品的测量步骤

将样品与分析仪相连并调节流量为大约 8 mL/s,在试验期间流量必须保持恒定。在仪器读数稳定后,记录该读数作为 12.1 式(3)中的 A 。按 11.2 所述准备一个参比标准样品,将参比标准样品与进样泵连接并将泵与分析仪连接,分析参比标准样品,在仪器读数稳定后记录该读数作为 12.1 式(3)中的 C 。11.2 中所述的参比标准样品必须事先准备好,并应经常用它校正分析仪的量程以补偿温度和大气压力变化引起的波动。当样品中硫化氢浓度在参比标准样品浓度的 25% 之内时,一天只需重复两次完整的校验过程就能满足要求。

11 参比标准样品的准备

11.1 硫化氢含量用体积分数 $\varphi_s(10^{-6})$ 表示。

11.2 用纯硫化氢制备一个已知硫化氢体积分数的参比标准样品。当稀释气体充入 10 L 配气筒时,用气密型注射器抽取一已知小体积的纯硫化氢注入稀释气体中。一个注射器或一个微升级阀可用来计量小体积量的硫化氢气体。注射器必须在流动的硫化氢气体中快速抽气五次,以便清洗注射器和针头。抽取的硫化氢必须通过一个隔膜或装置迅速注入稀释气体中。硫化氢从充满注射器到注射的时间,应相同于从注射到拔出针头的时间,以抵消从针头内样品气扩散造成的影响。10 L 参比标准样品中硫化氢体积分数 $\varphi_s(10^{-6})$ 按式(1)计算:

$$\varphi_s = \frac{V}{0.01} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

φ_s ——样品中硫化氢体积分数, 10^{-6} ;

V ——注入纯硫化氢的体积,单位为毫升(mL)。

11.3 用基准硫化氢标准气体制备一个已知硫化氢体积分数的参比标准样品。10 L 参比标准样品中硫化氢体积分数 $\varphi_s(10^{-6})$ 按式(2)计算:

$$\varphi_s = \frac{V}{\varphi} \times 10^6 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

φ_s ——样品中硫化氢体积分数, 10^{-6} ;

V ——注入硫化氢标准气体的体积,单位为毫升(mL);

φ ——硫化氢标准气体中硫化氢体积分数, 10^{-6} 。

例:制备 $10 \times 10^{-6}(\varphi_s)$ 的参比标准样品。当稀释气体充入 10 L 配气筒时,用气密型注射器抽取 1.0 mL 的 $100\,000 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的硫化氢标准气体注入稀释气体中。由于增加针尖的体积会导致误差,在本操作中不能用泵抽注射器。

12 计算

12.1 未知样品中硫化氢体积分数 φ_x 按式(3)计算:

$$\varphi_x = \frac{(A - B)}{(C - B)} \times \varphi_s \dots\dots\dots (3)$$

式中:

φ_x ——未知样品中硫化氢体积分数, 10^{-6} ;

A ——在环境温度和压力下测定未知样品的读数;

B ——测定空白样的读数;

C ——在环境温度和压力下测定参比标准样品的读数;

φ_s ——参比标准样品中硫化氢的体积分数, 10^{-6} 。

12.2 硫化氢的体积分数换算为在 20 °C、101.3 kPa 下的质量浓度 $\rho(\text{mg}/\text{m}^3)$, 按式(4)计算:

$$\rho = 1.417 \varphi_x \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ ——未知样品中硫化氢的质量浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);

φ_x ——未知样品中硫化氢的体积分数, 10^{-6} 。

在其他温度和压力时应作适当的校正。

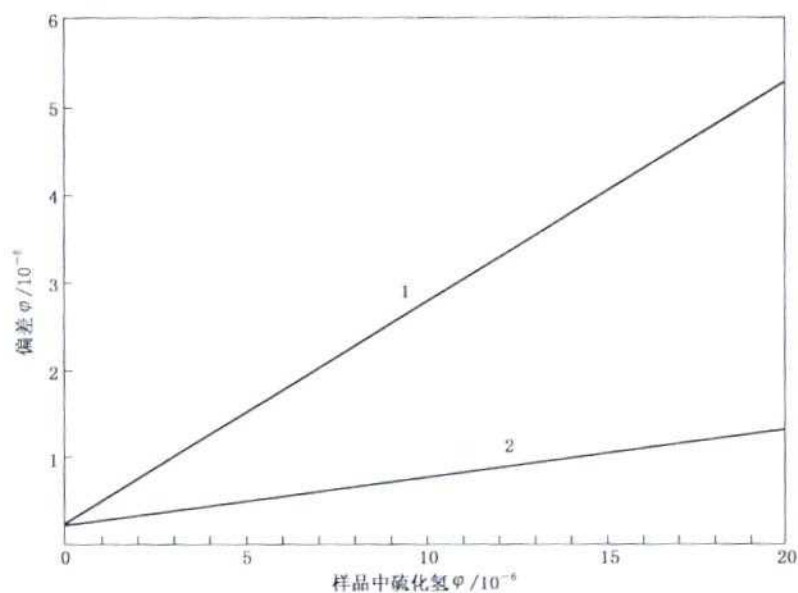
13 精密度

13.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过图 3 所示的重复性限, 超过重复性限的情况不超过 5%。

13.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过图 3 所示的再现性限, 超过再现性限的情况不超过 5%。



1——再现性限;

2——重复性限。

图 3 重复性和再现性

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
天然气 含硫化合物的测定
第3部分:用乙酸铅反应速率双光路
检测法测定硫化氢含量
GB/T 11060.3—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

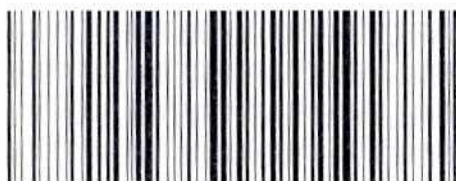
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2010年9月第一版 2010年9月第一次印刷

*

书号:155066·1-40325 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 11060.3-2010