



中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.4—2010
代替 GB/T 11061—1997

天然气 含硫化合物的测定 第 4 部分：用氧化微库仑法测定总硫含量

Natural gas—Determination of sulfur compound—
Part 4: Determination of total sulfur content
by oxidative microcoulometry 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 发布
中国国家标准化管理委员会

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4部分。

本部分是对 GB/T 11061—1997《天然气中总硫的测定 氧化微库仑法》的修订，代替 GB/T 11061—1997。

本部分与 GB/T 11061—1997 的主要技术差异是：

- 为了同系列标准一致，改变了标准名称；
- 将原标准第1章“主题内容和适用范围”改为“范围”；
- 增加第2章“规范性引用文件”，其他章节号作相应的变化；
- 在范围一章内增加了有关安全方面的要求；
- 修改了原标准4.1有关“转化炉”内容；
- 修改了原标准5.1有关“电解液配制”内容；
- 修改了原标准5.5有关“转化炉温度控制”内容；
- 修改了原标准5.7有关“开机准备”内容；
- 在原标准第5章和第6章中增加了自动接通电解的微库仑仪的测定方法，即自动测量；原标准内容为手动接通电解的微库仑仪的测定方法，即手动测量；
- 删除表1中的注。

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：西南油气田分公司天然气研究院、大庆油田工程有限公司。

本部分主要起草人：刘业孝、涂振权、罗勤、黄黎明、常宏岗、张娅娜。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 11061—1989、GB/T 11061—1997。

天然气 含硫化合物的测定

第4部分:用氧化微库仑法测定总硫含量

1 范围

本部分规定了用氧化微库仑法测定天然气中总硫的试验方法。

本部分适用于天然气中总硫含量的测定。测定范围 $1 \text{ mg/m}^3 \sim 1\,000 \text{ mg/m}^3$,并且可通过稀释将测定范围扩展到较高浓度。

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和保护措施,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 13609 天然气的取样导则(GB/T 13609—1999 eqv ISO 10715:1997)

3 试验原理

含硫天然气在石英转化管中与氧气混合燃烧,硫转化成二氧化硫,随氮气进入滴定池与碘发生反应,消耗的碘由电解碘化钾得到补充。根据法拉第电解定律,由电解所消耗的电量计算出样品中硫的含量,并用标准样进行校正。

4 试剂

- 4.1 试验用水为重蒸馏水或去离子水。
- 4.2 冰乙酸:分析纯。
- 4.3 碘化钾:分析纯。
- 4.4 正丙硫醇或甲硫醚:化学纯或质量分数不低于98%。
- 4.5 二甲基二硫化物或噻吩:质量分数不低于98%。
- 4.6 无水乙醇:分析纯,无硫。
- 4.7 氧气:体积分数不低于99.9%。
- 4.8 氮气:体积分数不低于99.99%。

5 仪器

5.1 转化炉

带有三个独立加热段(燃烧段、预热段和出口段)或一个加热段(燃烧段)。

5.2 滴定池

池中插入一对电解电极和一对指示-参比电极。

5.3 微库仑计

当二氧化硫进入滴定池,使池中碘浓度降低时,能自动(或手动)接触电解,使碘恢复到原来水平,并

能自动记录电解时间和电流,最后直接显示出硫含量。

微库仑计对 1 ng 硫应有明显响应。

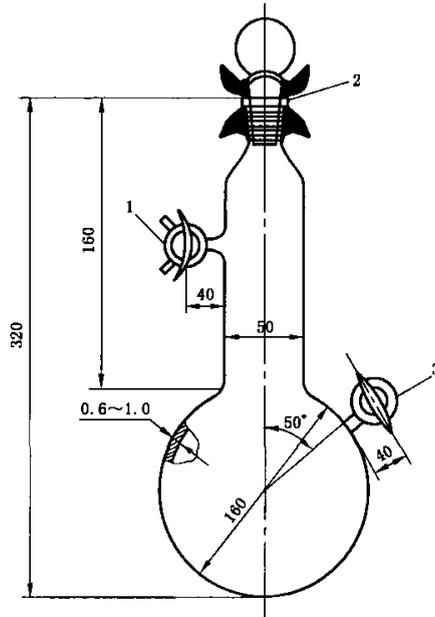
5.4 流量控制器

5.5 电磁搅拌器

5.6 配气瓶

容积为 2 L~3 L 的圆底玻璃瓶,见图 1。瓶中置入 1 支~3 支聚四氟乙稀搅拌子。配气瓶的形状及尺寸是粗略的。

单位为毫米



- 1——三向两通高真空活塞(内径 24/外径 32);
- 2——19 号标准磨口;
- 3——直通高真空活塞(内径 24/外径 32)。

图 1 配气瓶

5.7 医用注射器

0.25 mL、1 mL、2 mL 和 5 mL 各一支。应有良好的密封性,使用前应采用称量纯水的方法对注射器的容积进行校核。

5.8 微量进样器

10 μ L 一支。

5.9 容量瓶

25 mL 一个。

6 试验准备

6.1 配制电解液

称取 0.5 g 碘化钾,溶于 500 mL 水中,加入 5 mL 冰乙酸,加水稀释至 1 L,储存于棕色试剂瓶中。该电解液的有效期为三个月。

6.2 配气瓶的准备

6.2.1 测量容积

用蒸馏水和量筒测量。

6.2.2 设置取样口

将活塞 3 的塞芯取出,用细铅丝从一圆柱形橡皮塞的上部横向穿过。将铅丝两端拧在一起穿入活塞芯的孔中,用力拉铅丝,使橡皮塞进入孔中,其底端正好位于孔长的二分之一处。在拉紧橡皮塞的情况下,用利刀将孔外的橡皮塞割掉,使橡皮塞缩回孔中约 0.5 mm。

6.2.3 试漏

用氮气试漏,表压 40 kPa,稳压 4 h,压力不变,方可使用。

6.3 配制标准样

标准样可以是气体样品,也可以是液体样品,由操作者自己选择。

6.3.1 气体标准样的配制

用安瓿球称适量正丙硫醇或甲硫醚,称准至 0.1 mg,将其置于已知容积的干燥的配气瓶中,用真空泵将配气瓶抽至 3 kPa 以下,用力摇动气瓶,使安瓿球破裂,用氮气将气瓶充至表压 40 kPa 左右。按式(1)计算气体标准样中硫的含量。

$$S_0 = \frac{m \times w \times \frac{32.06}{M_r} \times 10^6 \times P_0}{V \times (P_0 + P_1)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

S_0 ——气体标准样中硫的含量,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——称量硫化合物的质量,单位为毫克(mg);

w ——称量硫化合物的纯度,%;

M_r ——称量硫化合物的相对分子质量;

P_0 ——配气时的大气压力,单位为千帕(kPa);

V ——配气瓶体积,单位为毫升(mL);

P_1 ——配气时的压力表读数(表压),单位为千帕(kPa)。

气体标准样应现配现用,它的硫含量应与待测气体相当。

6.3.2 液体标准样的配制

于 25 mL 容量瓶中加入约 20 mL 无水乙醇,用微量进样器准确注入适量二甲基二硫化物或噻吩,再用无水乙醇稀释至刻度,摇匀。按式(2)计算液体标准样中硫的含量:

$$S_0 = \frac{V_1 \times \rho \times 32.06 \times n \times w \times 10^3}{M_r \times V_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

S_0 ——液体标准样中硫的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——二甲基二硫化物或噻吩的体积,单位为微升(μL);

ρ ——二甲基二硫化物或噻吩的密度,单位为千克每升(kg/L);

n ——二甲基二硫化物或噻吩分子中硫原子的个数;

w ——二甲基二硫化物或噻吩的纯度,%;

M_r ——二甲基二硫化物或噻吩的相对分子质量;

V_2 ——容量瓶体积,单位为毫升(mL)。

液体标准样的有效期为 14 d。

测定时,为使进入仪器的液体标准样中硫的含量与气样中硫的含量相当,可用移液管和容量瓶对液体标准样进行稀释。

6.4 仪器安装

按照说明书安装仪器,并接好氮气和氧气管线。以 WKL 型微库仑仪为例,见图 2。

6.5 转化炉温度控制

按仪器说明书要求控制转化炉燃烧段、预热段和出口段的温度(如果转化炉只有一个加热段,则只

控制燃烧段温度)。

6.6 加电解液

每天试验前应向滴定池加入新鲜电解液,使液面高出电极 5 mm~10 mm。连续测定 4 h 后更换一次,也可根据试验情况随时更换。

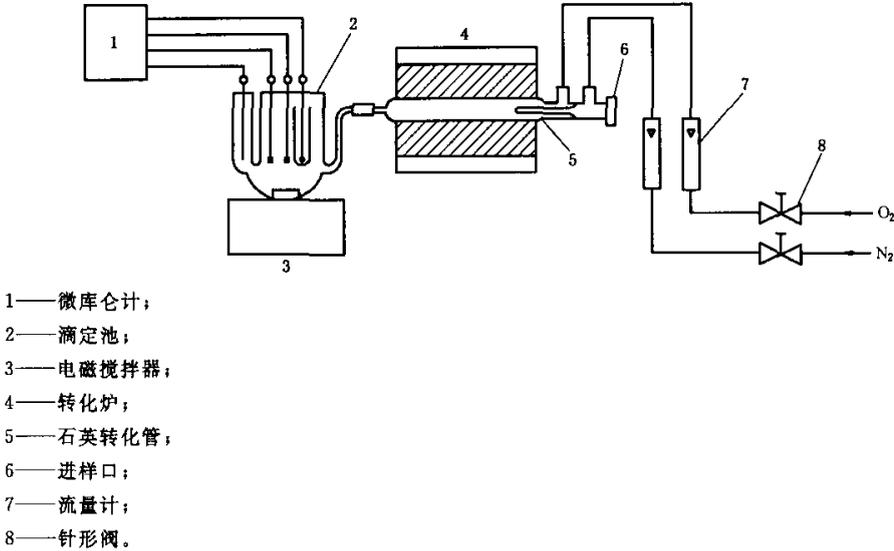


图 2 仪器安装图

6.7 开机准备

更换进样口上的硅橡胶垫,并将氮气和氧气流量分别调至仪器规定值。然后开启电磁搅拌器,调节搅拌速度,使电解液中产生轻微的旋涡。

6.8 检查参数

将电位计调到仪器规定值。按仪器说明书要求对所有操作参数进行检查。

6.9 测定硫的转化率

6.9.1 取样与进样

剧烈摇动气体标准样瓶 20 min~25 min,用气体标准样冲洗注射器四次~五次后正式取样。取样时应让瓶内的气体压力将注射器芯子推到所需刻度,然后插入仪器进样口,使每毫升样品在 5 s~7 s 内进完。进样量一般为 0.25 mL~5 mL。

对于液体标准样,进样体积须用差减法计算,具体作法如下:

用液体标准样冲洗微量进样器四次~五次后,吸取 2 μL~3 μL 液体标准样,排除气泡,将进样器芯子往后拉,让空气进入进样器,并使气泡与液柱的交界面刚好落在 1 μL 处,记录样品体积。然后将微量进样器插入仪器进样口,使每微升样品在 5 s~7 s 内进完,再次将进样器芯子往后拉,使气泡与液柱交界面仍落在 1 μL 处,再次记录样品体积,两次体积之差即为进样体积。

6.9.2 手动测量

6.9.2.1 滴定与读数

待电位指针向低电位方向偏移以后,反复接通、断开电解电流,使指针回到初始位置。读取微库仑计显示的硫含量。重复测定标准样至少三次,取平均值。

6.9.2.2 计算转化率

气体标准样及液体标准样均按式(3)计算硫的转化率:

$$F = \frac{W_0}{S_0 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

F ——硫的转化率, %;

W_0 ——测定读数, 单位为纳克(ng);

S_0 ——标准样中硫的含量, 单位为毫克每立方米(气)或毫克每升(液)[mg/m³(气)或 mg/L(液)];

V_1 ——进样体积(气体标准样为校正体积), 单位为毫升(气)或微升(液)[mL(气)或 μ L(液)]。

为了保证试验的准确性, 应根据样品性质和仪器的状况, 定期测定转化率。

转化率不应低于 75%, 否则应查明原因。

6.9.3 自动测量

将测定方式转换到校正系数状态, 输入标准样的浓度和进样体积(气体标准样为校正体积)。按 6.9.1 的方法对标准样进行测定, 仪器便显示出用硫标准样测得的转化率。当连续五次转化率的相对标准偏差 $\leq 2\%$ 时, 可取这五次连续测量的平均值作为仪器测量用的转化率。

转化率不应低于 75%, 否则应查明原因。

7 试验步骤

7.1 取样

7.1.1 从天然气管线取样

取样按 GB/T 13609 执行。用待分析气体充分吹扫取样管线。利用待分析气体的压力冲洗注射器四次~五次后正式取样。

7.1.2 从气瓶取样

收到样品后应尽快分析。取样按 6.9.1 进行。

7.2 进样与测定

7.2.1 手动测量

按 6.9.1 及 6.9.2 的方法测定两次, 取平均值, 并记录室温和大气压力。

当样品中硫化氢含量高于仪器的测量范围, 可将样品稀释后进行测定。测试报告中应说明稀释方法。

7.2.2 自动测量

将测定方式转换到样品测定状态, 输入进样体积(校正体积), 按 6.9.1 的方法对样品进行测定, 仪器就可显示出样品中总硫的浓度。重复测定样品两次, 取平均值。

当样品中硫化氢含量高于仪器的测量范围, 可将样品稀释后进行测定。测试报告中应说明稀释方法。

8 计算

8.1 体积换算

8.1.1 湿基气样的体积

湿基气样的体积换算按式(4)进行:

$$V_n = V \frac{P - P_v}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

V_n ——气样计算体积, 单位为毫升(mL);

V ——进样体积, 单位为毫升(mL);

P ——分析进样时的大气压力, 单位为千帕(kPa);

P_v ——温度 t 时水的饱和蒸气压, 单位为千帕(kPa);

t ——分析进样时的室温, 单位为摄氏度($^{\circ}$ C)。

8.1.2 干基气样的体积

干基气样的体积换算按式(5)进行:

$$V_n = V \frac{P}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- V_n ——气样计算体积,单位为毫升(mL);
- V ——进样体积,单位为毫升(mL);
- P ——分析进样时的大气压力,单位为千帕(kPa);
- t ——分析进样时的室温,单位为摄氏度(°C)。

8.2 气样中总硫含量的计算

气样中总硫含量按式(6)计算:

$$S = \frac{W}{V_n \times F} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- S ——气样中总硫含量,单位为毫克每立方米(mg/m³);
- W ——测定值,单位为纳克(ng);
- V_n ——气样计算体积,单位为毫升(mL);
- F ——硫的转化率,%。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 给出的重复性限,超过重复性限的情况不超过 5%。

表 1 各浓度范围的重复性 单位为毫克每立方米

浓度范围	重复性限
1~14	0.57
14~100	4.2
100~200	9.2
200~600	20.9
600~1 000	27.6