



中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.1—2010
代替 GB/T 11060.1—1998

天然气 含硫化合物的测定 第 1 部分：用碘量法测定硫化氢含量

Natural gas—Determination of sulfur compound—
Part 1: Determination of hydrogen sulfide content by
iodometric titration 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 1 部分。

本部分是对 GB/T 11060.1—1998《天然气中硫化氢含量的测定 碘量法》的修订，代替 GB/T 11060.1—1998。

本部分与 GB/T 11060.1—1998 的主要差异是：

- 为了同系列标准一致，改变了标准名称；
- 在范围一章内增加了有关安全方面的要求；
- 在仪器一章内增加了 5.8“医用注射器”；
- 将原标准 5.5“自动滴定仪”改为“自动滴定仪或棕色酸式滴定管”；
- 将原标准第 6 章“溶液的配制”合并到第 4 章“试剂和材料”，其他章节号作相应的变化；
- 将原标准第 9 章“分析结果的计算”改为第 8 章“计算”；
- 增加了附录 B“天然气中硫化氢含量的快速测定方法”。

本部分的附录 A 和附录 B 为规范性附录。

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：罗鉴生、聂崇斌、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 11060.1—1989、GB/T 11060.1—1998。

天然气 含硫化合物的测定

第1部分：用碘量法测定硫化氢含量

1 范围

本部分规定了用碘量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含量的测定,测定范围:0%~100%。

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

GB/T 13609 天然气取样导则(GB/T 13609—1999,eqv ISO 10715:1997)

SY/T 6277 含硫油气田硫化氢监测与人身安全防护规程

3 试验原理

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 试验用水为蒸馏水。应符合 GB/T 6682 规定的三级水的技术要求。

4.2 重铬酸钾:基准试剂。

4.3 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):分析纯。

4.4 碘:分析纯。

4.5 碘化钾:分析纯。

4.6 可溶性淀粉:分析纯。

4.7 无水碳酸钠:分析纯。

4.8 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$:分析纯。

4.9 乙醇:质量分数不低于 95%,分析纯。

4.10 盐酸:分析纯。

4.11 硫酸:分析纯。

4.12 冰乙酸:分析纯。

4.13 氢氧化钾:化学纯。

4.14 氮气:体积分数不低于 99.9%。

4.15 氢氧化钾溶液(200 g/L)。

4.16 盐酸溶液(1+2)。

4.17 盐酸溶液(1+11)。

4.18 硫酸溶液(1+8)。

4.19 乙酸锌溶液(5 g/L):称取 6 g 乙酸锌,溶于 500 mL 水中。滴加一滴~二滴冰乙酸并搅动至溶液

变清亮,加入 30 mL 乙醇,稀释至 1 L。

4.20 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。

4.21 碘溶液(5 g/L):取碘储备溶液(4.20)稀释配制。

4.22 碘溶液(2.5 g/L):配制方法同 4.21。

4.23 硫代硫酸钠标准储备溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$]

4.23.1 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。

4.23.2 标定

称取在 120 °C 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(4.16)或硫酸溶液(4.18)。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 mL~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:

$$c=\frac{m}{49.03(V_1-V_2)}\times10^3\cdots\cdots\cdots(1)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠标准储备溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——重铬酸钾的质量,单位为克(g);

V_1 ——试液滴定时硫代硫酸钠溶液的耗量,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白滴定时硫代硫酸钠溶液的耗量,单位为毫升(mL);

49.03—— $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$,单位为克每摩尔(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。

4.24 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.02\text{ mol/L}$]

取新标定过的硫代硫酸钠标准储备溶液(4.23),用新煮沸并冷却的水准确稀释配制。

4.25 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01\text{ mol/L}$]

配制方法同 4.24。

4.26 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,再煮沸 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。

4.27 针形阀。

4.28 螺旋夹。

4.29 吸收器架:见图 1。

单位为毫米

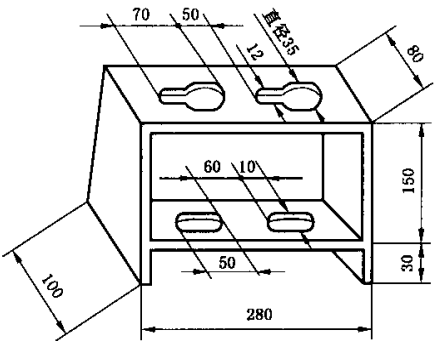


图 1 吸收器架

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 mm~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

- 5.4 湿式气体流量计:分度值 0.01 L,示值误差±1%。
- 5.5 自动滴定仪或棕色酸式滴定管: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 kPa~106 kPa,分度值 0.01 kPa。
- 5.8 医用注射器:5 mL、10 mL、30 mL、50 mL 和 100 mL 各一支。为附录 B“天然气中硫化氢含量的快速测定方法”的取样仪器。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。

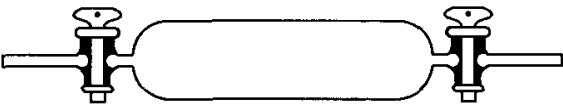


图 2 定量管

单位为毫米

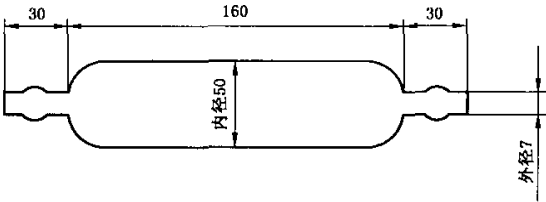


图 3 稀释器

单位为毫米

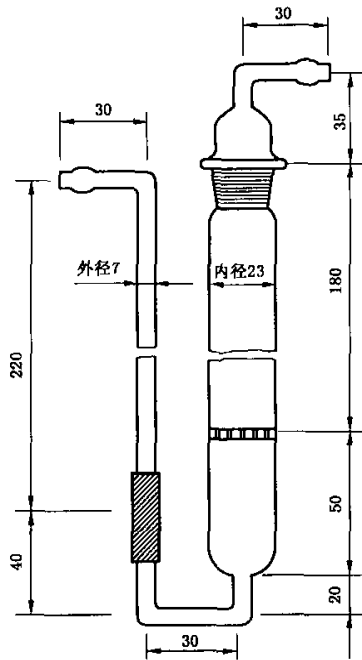


图 4 吸收器

6 取样

6.1 一般规定

按 GB/T 13609 执行。
硫化氢剧毒,取样时的安全注意事项按 SY/T 6277 执行。

6.2 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
体积分数 %	质量浓度 mg/m³	
<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

表 2 (续)

预计的硫化氢浓度		试样参考用量 mL
体积分数 %	质量浓度 mg/m ³	
0.5~1		500
1~2		250
2~5		100
5~10		50
10~20		25
20~50		10
50~100		5

6.3 取样步骤

6.3.1 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 L/min~2 L/min 的流量通过定量管,待通气的气量达到 15 倍~20 倍定量容积后,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。

也可按附录 B 中规定的步骤进行测定。

6.3.2 硫化氢含量低于 0.5% 的气体

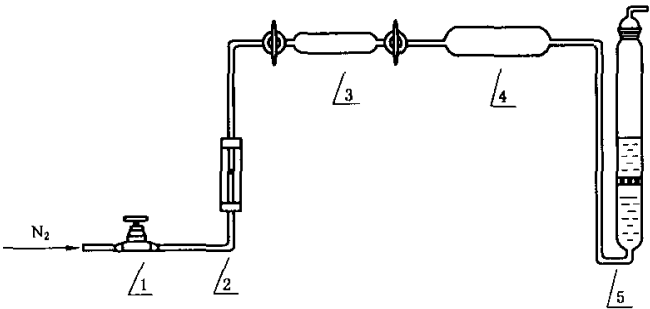
取样和吸收同时进行,见 7.1.2。

7 分析步骤

7.1 吸收

7.1.1 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,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 mL/min~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 硫化氢含量高于 0.5% 的吸收装置示意图

7.1.2 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上部的空间。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气体。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 mL/min~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。

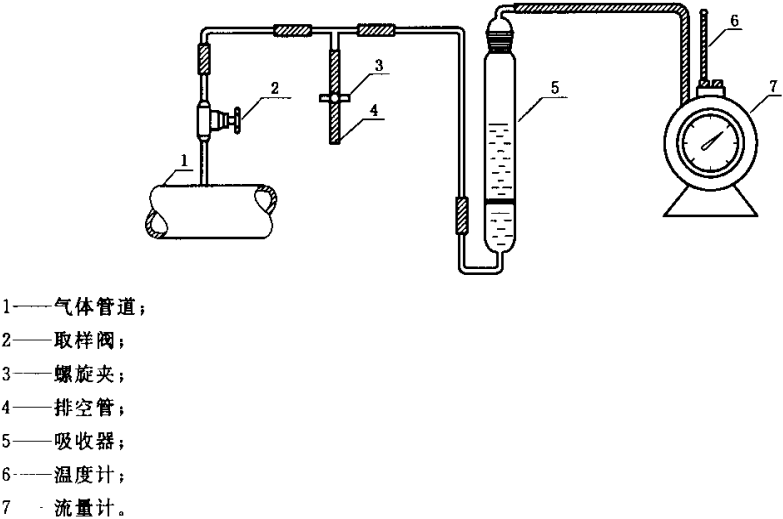


图 6 硫化氢含量低于 0.5% 的吸收装置示意图

7.2 滴定

取下吸收器,用吸量管加入 10 mL (或 20 mL)碘溶液(4.21)。硫化氢含量低于 0.5% 时应使用较低浓度的碘溶液(4.22)。再加入 10 mL 盐酸溶液(4.17),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 min~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(4.24)或(4.25)滴定,近终点时,加入 1 mL~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。

8 计算

8.1 气样校正体积的计算

8.1.1 定量管计量的气样校正体积

定量管计量时气样校正体积 V_n 按式(2)计算:

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

式中:

V_n ——定量管计量的气样校正体积,单位为毫升(mL);

V ——定量管容积,单位为毫升(mL);

P ——取样点的大气压力,单位为千帕(kPa);

t ——取样点的环境温度,单位为摄氏度(℃)。

8.1.2 流量计计量的气样校正体积

流量计计量时气样校正体积 V_n 按式(3)计算:

$$V_n = V \frac{P - P_v}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \dots\dots\dots(3)$$

式中：
V_n——定量管计量的气样校正体积，单位为毫升(mL)；
V——取样体积，单位为毫升(mL)；
P——取样时的大气压力，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——气样平均温度，单位为摄氏度(℃)。

8.2 硫化氢含量的计算

质量浓度 ρ(g/m³)按式(4)计算：

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

体积分数 φ(%)按式(5)计算：

$$\varphi = \frac{11.88c(V_1 - V_2)}{V_n} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中：
ρ——硫化氢质量浓度，单位为克每立方米(g/m³)；
φ——硫化氢体积分数，%；
c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
V₁——空白滴定时，硫代硫酸钠标准溶液耗量，单位为毫升(mL)；
V₂——样品滴定时，硫代硫酸钠标准溶液耗量，单位为毫升(mL)；
V_n——气样校正体积，单位为毫升(mL)；

17.04——M(1/2 H₂S)，单位为克每摩尔(g/mol)；
11.88——在 20 ℃和 101.3 kPa 下的 V_m(1/2 H₂S)，单位为升每摩尔(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。

9 精密度

9.1 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表 3 给出的重复性限，超过重复性限的情况不超过 5%。

9.2 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表 4 给出的再现性限，超过再现性限的情况不超过 5%。

表 3 重复性

硫化氢浓度		重复性限(较小测得值的) %
体积分数 %	质量浓度 mg/m³	
≤0.000 5	≤7.2	20
0.000 5~0.005	7.2~72	10

表 3 (续)

硫化氢浓度		重复性限(较小测得值的) %
体积分数 %	质量浓度 mg/m³	
0.005~0.01	72~143	8
0.01~0.1	143~1 434	6
0.1~0.5		4
0.5~50		3
≥50		2

表 4 再现性

硫化氢浓度 mg/m³	再现性限(较小测得值的) %
≤7.2	30
7.2~72	15
72~720	10

附 录 A
(规范性附录)
定量管容积的测定

A.1 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。

A.2 测定步骤

将定量管干燥并抽真空后,于天平上称量(容积 5 mL~50 mL,精确至 0.02 g,容积 100 mL~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。

A.3 计算

定量管的容积 $V(\text{mL})$ 按式(A.1)计算:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{.....(A. 1)}$$

式中:

V ——定量管的容积,单位为升(L);

m ——装入水的质量,单位为克(g);

ρ ——测定温度下水的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

附 录 B
(规范性附录)
天然气中硫化氢含量的快速测定方法

B.1 适用范围

本方法适用于天然气中硫化氢含量的测定,测定范围:0.5%~100%。

B.2 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。

B.3 取样

B.3.1 一般规定

按 6.1 的要求。

B.3.2 试样用量

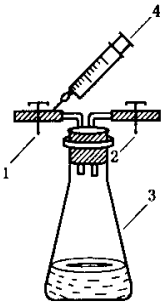
硫化氢的吸收应在取样现场完成。每次试样用量的选择见表 B.1。

表 B.1 试样用量选择表

预计的硫化氢浓度 %	试样用量 mL
0.5~5	≥100
5~10	50
10~20	25
20~50	10
50~100	5

B.3.3 样品吸收瓶的准备

吸收装置见图 B.1。用一个 250 mL 锥形瓶作吸收瓶,向其中加入 50 mL 乙酸锌吸收液,用 50 mL 或 100 mL 注射器经紧靠弹簧夹 1 的胶管刺入,多次抽出吸收瓶 3 中的空气。每次抽出 30 mL~50 mL 空气,待抽出气体总量达到 150 mL 后,停止抽气。



- 1、2——弹簧夹;
3——吸收瓶;
4——注射器。

图 B.1 硫化氢的吸收装置

B.3.4 取样步骤

用短节胶管依次将取样阀、干燥管和碱洗瓶连接,打开弹簧夹,缓缓打开取样阀,让其排放样品气,同时用洁净干燥的注射器取样。用气体样品冲洗注射器四次~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,取好后立即注入(吸入)已抽真空的锥形瓶中。记录取样点的环境温度和大气压力。

B.4 分析步骤

B.4.1 吸收

强烈摇动吸收瓶 2 min~3 min,然后打开弹簧夹,吸入少量的空气,再强烈摇动吸收瓶 1 min,取下胶塞进行滴定。

B.4.2 滴定

用吸量管向吸收瓶中加入 10 mL(或 20 mL)碘溶液(4.21)。再加入 10 mL 盐酸溶液(4.17)摇匀。待反应 2 min~3 min 后,用硫代硫酸钠标准溶液(4.24)或(4.25)滴定,近终点时,加入 1 mL~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。

B.5 计算

计算按第 8 章的规定。

B.6 精密度

精密度符合第 9 章的要求。
