

ICS 75.060
E 24



中华人民共和国国家标准

GB/T 19207—2003

天然气中总硫的测定 氢解-速率计比色法

Natural gas—Determination of total sulfur content
—Hydrogenolysis and rateometric colorimetry method



2003-06-18 发布

2003-12-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准修改采用 ASTM D 4468—1995《气态燃料中总硫的标准试验方法 氢解-速率计比色法》(英文版)。

为了方便比较,在附录 A 中列出了本国家标准和 ASTM D 4468—1995 标准条款的对照一览表。

本标准与 ASTM D 4468—1995 的主要差异是:

- 本标准的标题由“气态燃料中总硫的标准试验方法 氢解-速率计比色法”改为“天然气中总硫的测定 氢解-速率计比色法”。
- 原标准中的计量单位均改用我国法定计量单位。
- ASTM D 4468—1995 中引用了国外有关标准,本标准的引用标准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,本标准将 ASTM D 4468—1995 中硫化化合物的体积分数“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。并增加了将硫化化合物的体积分数换算成总硫含量(mg/m³)的计算公式。
- 将原标准的精密度进行了编辑性修改。对天然气中的硫化化合物仅为硫化氢和不仅为硫化氢时的精密度列表进行说明。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国天然气标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:大庆油田建设设计研究院。

本标准主要起草人:李飞雪、熊良富、张锐、邓娟芝、刘敬旭、卢福庆、孙代君。

本标准为首次制定。

天然气中总硫的测定 氢解-速率计比色法

1 范围

本标准规定了用氢解-速率计比色法测定天然气中总硫含量的试验方法。

本标准适用于天然气中总硫含量的测定,测定范围为(体积分数 φ) $0.001 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$,并且可通过稀释将测定范围扩展到较高浓度。本标准也可以作为精制产品如丙烷、丁烷、乙烷、乙烯质量控制的分析手段。

本标准不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本标准前,使用者有责任制定相应的安全和保健措施,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本标准的引用而成为本标准的条款。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)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准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标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,ISO 3696:1987,NEQ)

3 方法提要

试样以恒定的速率进入氢解仪内的氢气流中,在 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度下试样在氢气中被热解,硫化物转化为硫化氢(H_2S)。硫化氢与乙酸铅的反应结果由比色反应速率计检测读出,单位是 10^{-6} (φ)。

4 试剂和材料

4.1 检测纸带:用浸渍乙酸铅的适当尺寸的分析滤纸。

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

4.3 气密型注射器:0.1 mL及0.5 mL气密型注射器各1只,用于配制校准标样。注射器的体积测量精度为1%或更高。

4.4 带活塞的配气筒:10 L的聚丙烯圆筒,筒内有1个可自由移动的活塞,活塞上带有1个硅橡胶“O”形环,此环需用硅油润滑剂润滑。此筒用于按体积配制(10^{-6} , φ)校准标样或试样。

4.5 硫化羰(COS):纯度为99%的COS的标准样品瓶,在瓶出口接有一个针阀。在针阀上连接约60 cm聚乙烯管,当管线用COS吹扫干净时,插入气密型注射器,从标准样品瓶抽出纯COS,此操作应在良好的通风区域或在通风橱内进行。在采取了充分的气味控制措施时也可以使用其他硫化物。若每分子硫化物含有两个硫原子,可将取样体积减半。

4.6 氢气:用99.99%(V/V)无硫氢气。

注:在混有空气时,氢气有很宽的爆炸极限。

4.7 校准标样的载气:用与被分析气体类型相同或密度相近的无硫的瓶装气体(99.99%)作载气,或用校准流量计以建立正确流量标度的瓶装气体(99.99%)作载气。如7.5,将载气流加入到氢气流中,以试验载气的纯度。

4.8 吹扫气:不含硫的吹扫气,如氮气、二氧化碳或其他惰性气体。可以使用瓶装气。

5 仪器和设备

5.1 热解炉:一台能提供可调温度在 $900^{\circ}\text{C} \sim 1\,300^{\circ}\text{C}$ 的炉子,炉中装有 1 根试样热解用的内径为 5 mm 或更大的石英或陶瓷管,流动系统使用碳氟化合物或对 H_2S 及其他硫化物呈惰性的材料(见图 1)。

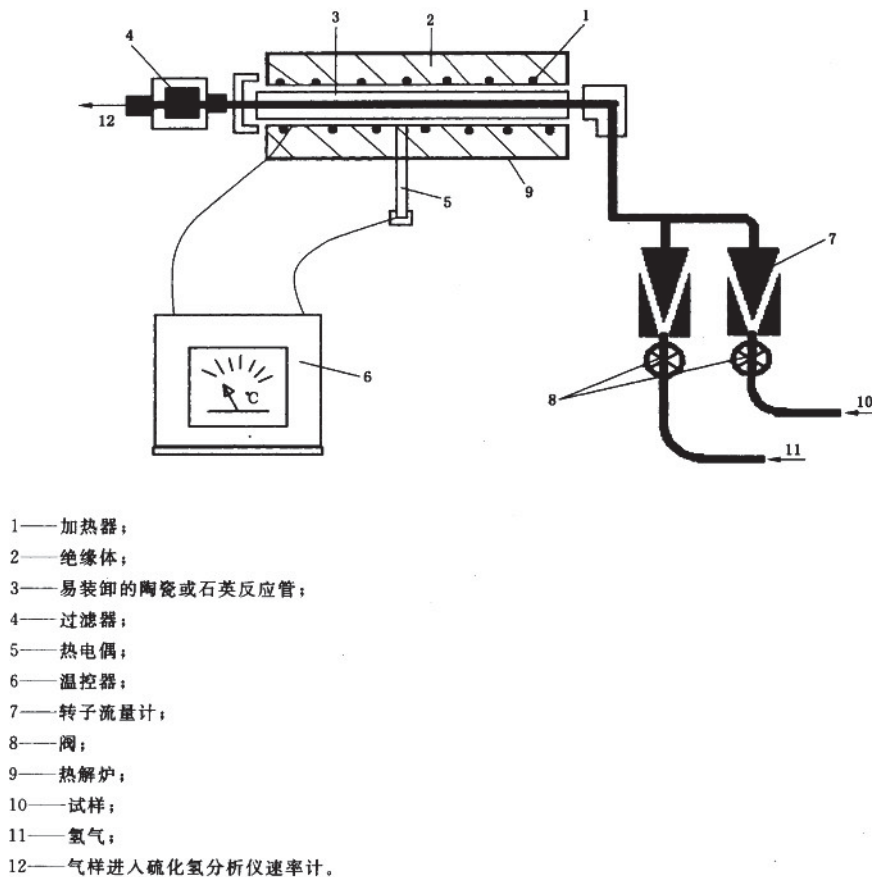


图 1 氢解流程图

5.2 H_2S 速率计:氢解产物所含 H_2S 与试样中的总硫成正比。当硫化铅形成时,浸有乙酸铅的纸带颜色会变暗,通过测定其反射光的变化速率来测定 H_2S 的浓度。可提供一阶导数输出的 H_2S 速率计电子仪的灵敏度足以测量至 $0.001 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的 H_2S (见图 2)。

5.3 记录仪:满标度为 $0.1 \times 10^{-6}(\varphi)$ 及 $1.0 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的记录仪。

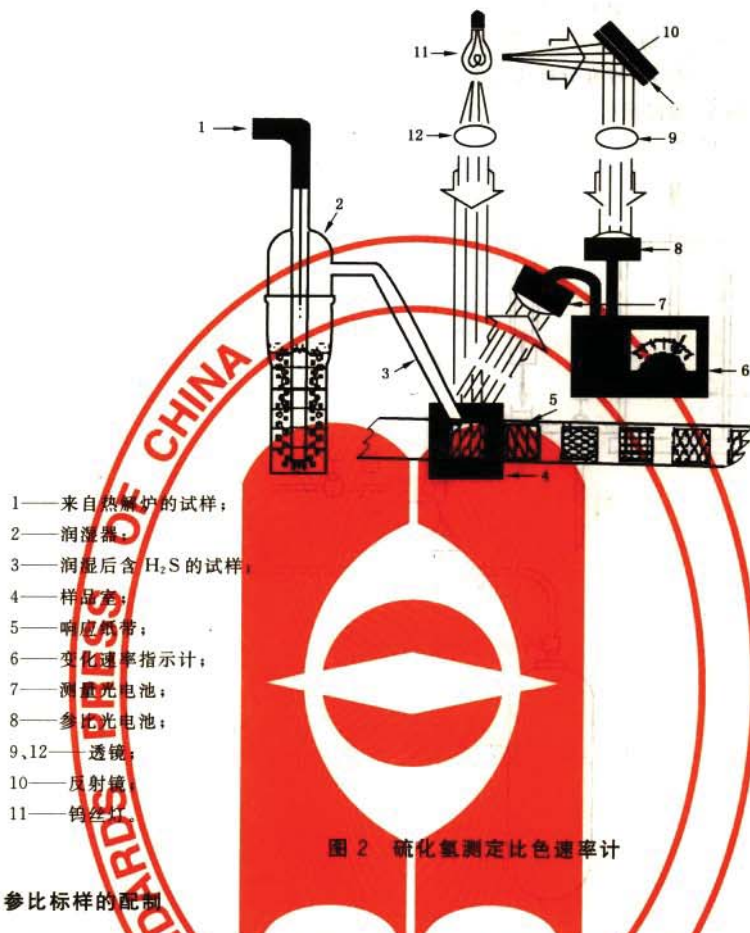


图2 硫化氢测定比色速率计

6 参比标样的配制

6.1 参比标样：参比标样是用标准物质通过体积计量来即时制备的（见图3）。这样试样的浓度改变最小。通常在 15 min 内参比标样浓度减少不到 1%。少量的纯净硫化物可用气密型注射器来计量，稀释气体可用一个 10 L 并有一个可移动活塞的配气筒来计量。当用体积计量法配制立即使用、以体积分数表示的试样时，在同一试验环境下，温度和压力的变化无须校正；若转换为质量单位，须进行温度和压力的校正。

6.2 准备 $1 \times 10^{-6} (\varphi)$ 的试样：加 10 μL (0.01 mL) COS 以制备一个 10 L 的试样与载气的混合物。通过隔膜注入 COS 至 10 L 的充有载气的配气筒里，再用载气的涡动提供混合。用式(1)计算 10 L 混合物中含硫化物所占体积。

$$V = \varphi_s \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

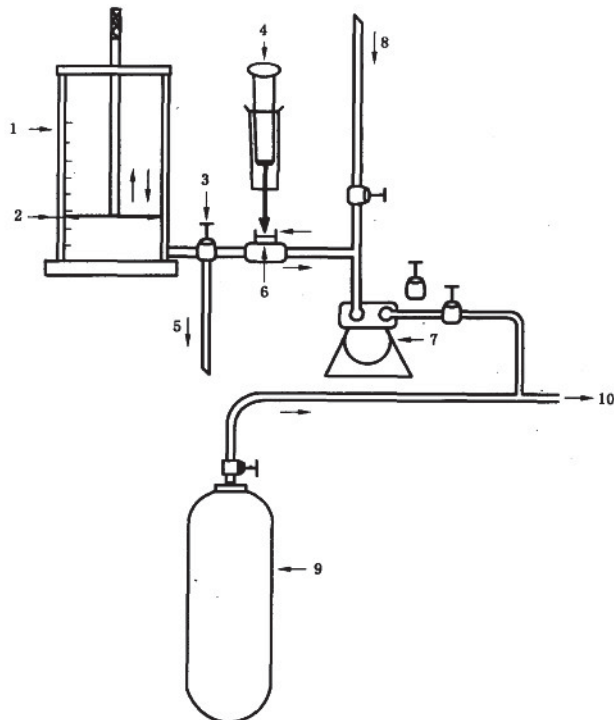
V ——含硫化物的体积，mL；

φ_s ——含硫化物占参比标样的体积分数， 10^{-6} 。

注：式(1)只适用于气相物质。

准备一个比试样的预期浓度稍高的参比标样，用载气吹扫 10 L 配气筒，将聚乙烯管连接到 COS 标准样品瓶上并将末端插入有水的烧杯中。打开阀，当观察到冒气泡时，调节管路中 COS 的流速。将气

密型注射器插入聚乙烯管壁内,缓慢地抽送活塞几次以吹扫注射器。开始用载气充填 10 L 配气筒,同时通过隔膜注入期望量的硫化物。注完后立即拔出注射器以防止针头里残留气体进入流动气体内。当充至 10 L 时关闭载气。此时用于校准分析仪的参比标样配制完毕。用二次体积稀释可得到浓度小于 $1 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的试样。例如,欲得到 $0.2 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的试样,将 10 L $1 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的气体排除至 2 L,然后再用稀释气体充满到 10 L 即可。



- 1——校准用配气筒;
- 2——活塞;
- 3——三通阀;
- 4——微量气体注射器;
- 5——废气排放口;
- 6——隔膜;
- 7——泵;
- 8——无硫载气源;
- 9——试样;
- 10——至热解炉流量计。

图3 气体样品的流动系统及校准参考示意图

7 仪器的准备

7.1 打开炉子开关,升温并恒定至 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 。若有噻吩存在,温度设为 $1\,300^{\circ}\text{C}$ 。

注:降低炉温可延长炉子的寿命。含噻吩的化合物在 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 时转化率为 60%,在 $1\,300^{\circ}\text{C}$ 时为 100%。

7.2 在润湿器中加入 30 mL 5% 的乙酸溶液,连接所有流动系统的管线。用惰性气体吹扫所有的流动系统然后关闭阀。用肥皂液检查所有的连接线是否漏气并检修漏气处。通入氢气,设定其流速为

200 mL/min 或更大,炉温调至 $(1\,000 \pm 15)^\circ\text{C}$ 并恒温,试样的流速必须为氢气流速的 1/3 或更少,总流速可为 500 mL/min。若试样中含有噻吩化合物,为使其完全转化,氢气流速设为 200 mL/min,并将炉温调至 $1\,300^\circ\text{C}$ 。

7.3 安装检测纸带并打开硫化氢分析仪。

7.4 在无气流时调整分析仪指示器的零点或记录仪的零点,调零时灵敏度应置于最高档。

7.5 打开氢气流,5 min 后注意零点位置的改变以试验氢气的纯度。若读数高出零点设定值的 4% 以上,应怀疑氢气流含硫并换掉。

7.6 若零点的变化不超过 4%,在氢气流状态下,重新调整零点,调零时灵敏度应置于最高档。

8 校准和标定

8.1 在氢气流速达到 200 mL/min 时,推进纸带至未曝光的区域并注意基线。

8.2 准备好参比标样。将参比标样与泵连接,将泵与分析仪连接。获得稳定读数时,记录此数值(10.1 中 C)。推进纸带并导入含硫浓度接近未知试样预料浓度的参比标样(见 6.2)。调整试样流速为 65 mL/min,大约 4 min 以后,调整记录仪量程以便其显示为希望的响应值。响应值呈线性。准备好一个校准试样,例如 $0.8 \times 10^{-6}(\varphi)$,将记录仪量程调整到满标度的 80%,则满标度为 $1 \times 10^{-6}(\varphi)$,使任何低于 $1 \times 10^{-6}(\varphi)$ 的数值均能在分割成 100 份的刻度盘上直接读出。

9 试样的测定步骤

将试样与分析仪连接,调整其流速约 65 mL/min,此流速在试验过程中必须保持恒定。在响应值稳定后,记录读数(10.1 中 A),并应经常用参比标样校正分析仪的量程,以补偿温度和大气压变化引起的波动,当试样浓度不超过参比标样浓度的 25% 时,每日重复进行两次完整的校准过程。

10 计算

10.1 未知试样中含硫化化合物的体积分数 φ_x 按式(2)计算:

$$\varphi_x = \frac{(A - B)}{(C - B)} \times \varphi_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A——环境温度和压力下未知试样的读数;

B——空白样的读数;

C——环境温度和压力下参比标样的读数;

φ_s ——参比标样中硫化化合物的体积分数, 10^{-6} 。

10.2 含硫化化合物的体积分数换算成 20°C 、101.3 kPa 下的质量浓度 $\rho(\text{mg}/\text{m}^3)$,对于硫化羰按式(3)计算:

$$\rho = 2.49\varphi_x \quad \dots\dots\dots (3)$$

10.3 未知试样中总硫的体积分数换算成 20°C 、101.3 kPa 下的质量浓度 $\rho_s(\text{mg}/\text{m}^3)$ 按式(4)计算:

$$\rho_s = 1.33\varphi_x \quad \dots\dots\dots (4)$$

在其他温度和压力时应作适当的校正。

11 精密度

用下列准则判断测定结果的可靠性(95%置信水平)。

11.1 天然气中的硫化化合物仅为硫化氢时的精密度。

11.1.1 重复性:同一试样在同一试验室的两次测定结果之差不应大于表 1 所列重复性数值。

11.1.2 再现性:同一试样在不同试验室的两个测定结果之差不应大于表 1 所列再现性数值。

表 1 硫化物仅为硫化氢时的重复性和再现性

满标度范围(φ)/ 10^{-6}	重复性(φ)/ 10^{-6}		再现性(φ)/ 10^{-6}	
	手动	自动	手动	自动
1.0	0.014	0.017	0.050	0.141
0.1	0.002	0.002	0.006	0.008

11.2 天然气中的硫化物不仅为硫化氢时,测定结果的重复性和再现性不应大于表 2 所列数值。

表 2 硫化物不仅为硫化氢时的精密度

满标度范围(φ)/ 10^{-6}	重复性(φ)/ 10^{-6}	再现性(φ)/ 10^{-6}
1.0	0.16	0.26
0.1	0.051	0.082

附录 A
(资料性附录)

本国家标准与 ASTM D 4468—1995 章条编号对照

表 A.1 给出了本国家标准与 ASTM D 4468—1995 章条编号对照一览表。

表 A.1 本国家标准与 ASTM D 4468—1995 章条编号对照一览表

本国家标准章条编号	对应的 ASTM 标准章条编号
1	1 和 4 的最后两句
4	6
6	7
7	8
8	9
9	10
10	11
11.1.1	12.1.1
11.1.2	12.1.2
11.2	12.1.3

