

前 言

本标准是对 GB 11060.2—89 的修订。本次修订保留了 GB 11060.2—89 的主要内容,为便于操作,在原标准第 6 章中保留硫化锌悬浊液方法的同时增加了硫化钠标准溶液方法,修订后标准的精密度同原标准一致。

本标准自生效之日起同时代替 GB 11060.2—89。

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、黄代红、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
亚 甲 蓝 法

GB/T 11060.2—1998

代替 GB 11060.2—89

Natural gas—Determination of hydrogen sulfide
content—Methylene blue method

1 范围

本标准规定了用亚甲蓝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:0~23 mg/m³。

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

3 方法提要

用乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌。在酸性介质中和三价铁离子存在下,硫化锌同N,N-二甲基对苯二胺反应,生成亚甲蓝。通过用分光光度计测量溶液吸光度的方法测定生成的亚甲蓝。

4 试剂和材料

4.1 N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐[(CH₃)₂NC₆H₄NH₂·2HCl];化学纯。

4.2 三氯化铁[FeCl₃·6H₂O]。

4.3 乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O]。

4.4 重铬酸钾:基准试剂。

4.5 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)。

4.6 碘。

4.7 碘化钾。

4.8 无水碳酸钠。

4.9 可溶性淀粉。

4.10 盐酸。

4.11 硫酸。

4.12 冰乙酸。

4.13 硫化钠(Na₂S·9H₂O)。

4.14 硫化氢:瓶装气(纯度不低于99.5%)¹⁾。

1) 在没有瓶装气时,可以用含硫化氢的天然气或无干扰成分的硫化氢。

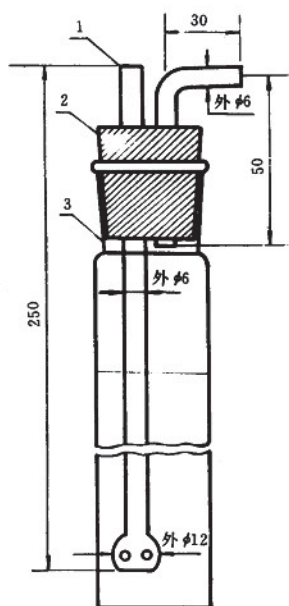
4.15 比色管架。

5 仪器

5.1 吸收器：由比色管、胶塞和鼓泡管组成，如图 1。沿鼓泡管球部的一周均匀分布有 4 个直径不大于 0.5 mm 的小孔。

5.2 分光光度计：可测定波长 670 nm 处吸光度的任何型号的分光光度计。

5.3 比色管：容量 50 mL。



1—鼓泡管；2—胶塞；3—比色管

图 1 吸收器示意图

5.4 湿式气体流量计：分度值 0.01 L，示值误差 $\pm 1\%$ 。

5.5 恒温水槽：控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.6 停表。

5.7 温度计：测量范围 $0\sim 50^\circ\text{C}$ ，分度值 0.5°C 。

5.8 大气压力计：测量范围 $80\sim 106\text{ kPa}$ ，分度值 0.01 kPa 。

6 溶液配制

6.1 盐酸溶液(1+2)。

6.2 盐酸溶液(4+6)。

6.3 盐酸溶液(1+11)。

6.4 硫酸溶液(1+8)。

6.5 乙酸锌溶液(20 g/L)

称取 23.9 g 乙酸锌，溶于 500 mL 水中，滴加 1~2 滴冰乙酸并搅动使溶液变清亮，稀释至 1 L。

6.6 N,N -二甲基对苯二胺盐酸盐溶液(二胺溶液)(1 g/L)

称取 0.1 g N,N -二甲基对苯二胺盐酸盐,用盐酸溶液(6.2)溶解并稀释至 100 mL。用棕色试剂瓶储存,常温下有效期 14 d。

6.7 三氯化铁溶液(27 g/L)

称取 2.7 g 三氯化铁,用盐酸溶液(6.2)溶解并稀释至 100 mL。

6.8 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。

6.9 碘溶液(2.5 g/L)

取碘储备溶液(6.8)稀释配制。

6.10 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。

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

6.11.1 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。

6.11.2 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(6.1)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:

$$c = \frac{m}{49.03(V_1 - V_0)} \times 10^3 \quad (1)$$

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_0 ——空白滴定时硫代硫酸钠溶液的耗量, mL;

49.03—— $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, 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。

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

取新标定过的硫代硫酸钠标准储备溶液(6.11),用新煮沸并冷却的水准确稀释配制。

7 标准曲线的绘制

7.1 硫化氢标准溶液的制备

7.1.1 甲液(含硫化氢 20~30 mg/L)

7.1.1.1 配制:选下列两种溶液之一制备。

——硫化锌悬浊液:在一个 500 mL 锥形瓶中加入 400 mL 水,塞上胶塞,用注射器取 10 mL 硫化氢气体,经胶塞注入瓶内,强烈摇动后加入 100 mL 乙酸锌溶液,混匀。当无硫化氢气体时,可将含硫化氢较低的天然气通入用 100 mL 乙酸锌溶液加 400 mL 水配制成的吸收液中,直至溶液明显变浑浊为止。

——硫化钠溶液:取一粒或数粒硫化钠晶体,用少量水洗去表面的变质产物,用滤纸吸干后,称取 0.5 g 无色透明的晶体,加入 1 g 氢氧化钠,于棕色试剂瓶中用新煮沸并冷却的水溶解后稀释至 500 mL。硫化钠溶液不稳定,因而需立即标定和使用。

7.1.1.2 标定:在一个250 mL碘量瓶中,用吸量管加入10.00 mL碘溶液(6.9),加入10 mL盐酸溶液(6.3),再用吸量管加入50.00 mL新配制好的甲液(硫化钠溶液或硫化锌悬浊液),放置2~3 min。用硫代硫酸钠标准溶液(6.12)滴定。近终点时,加入2~3 mL淀粉指示液,继续滴定至溶液蓝色消失。另取50 mL水,按同样的步骤作空白试验。

甲液中硫化氢的浓度 ρ_1 (mg/L)按式(2)计算:

$$\rho_1 = \frac{17.04c(V_3 - V_2)}{V_4} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_2 ——甲液滴定时硫代硫酸钠标准溶液耗量,mL;

V_3 ——空白滴定时硫代硫酸钠标准溶液耗量,mL;

V_4 ——甲液体积,mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

17.04—— $M(1/2H_2S)$,g/mol。

7.1.2 乙液(含硫化氢3~4 mg/L)

选下列两种溶液之一制备。

——硫化锌悬浊液:将甲液(硫化锌悬浊液)强烈摇动后,用吸量管吸取适量液体,于500 mL棕色容量瓶中用乙酸锌溶液精确稀释而成。

——硫化钠溶液:在一个500 mL的棕色容量瓶中,用吸量管加入适量甲液,加入1 g氢氧化钠,摇动,使之溶解,加入新煮沸并冷却的水至刻度,摇匀。

硫化钠溶液的有效期为2 h。

7.2 标准色阶的配制

取6支比色管,用吸量管向1~6号管依次加入0、1、2、3、4、6 mL乙液。再向各管加入乙酸锌溶液至总体积40 mL,塞上管塞。

按以下步骤显色:将比色管放入20℃的恒温水浴(或0℃的冰水浴)中。10 min后,用吸量管加入5 mL二胺溶液,立即塞上管塞,并轻轻地来回倒置二次。加入1 mL三氯化铁溶液,塞上管塞,来回倒置二次后,放回原水浴中。20 min(若在0℃显色,应放置30 min)后,将其从水浴中取出,用自来水冲淋比色管2~3 min,用乙酸锌溶液稀释至50 mL并摇匀。

7.3 吸光度的测定

用20 mm比色皿,以1号管溶液作参比,用分光光度计在波长670 nm处测定吸光度。

7.4 标准曲线的绘制

在直角坐标纸上,以硫化氢含量(μg)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线。

当分光光度计或N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐试剂有变化时,应重新绘制标准曲线。

8 取样

8.1 一般规定按GB/T 13609—92的第5章执行。

8.2 硫化氢的吸收应在取样现场完成,不允许用任何类型的容器将样品气运回实验室。每次试样用量的选择见表1。

8.3 取样步骤见9.1。

表1 试样参考用量表

预计的硫化氢浓度,mg/m ³	试样用量,L
<0.5	20
0.5~2	10
2~5	4
5~10	2
10~23	1

9 分析步骤

9.1 吸收

按图2安装仪器,于吸收器5中加入35 mL乙酸锌溶液,用短节胶管将仪器的各部分紧密对接。全开螺旋夹3,缓缓打开阀2,用待分析气经排气管4充分置换取样管线内的死气。记录流量计读数,作为取样时的初始读数。调节螺旋夹3,使气体以0.5~1 L/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1中规定量的气样后,关闭阀2。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。

9.2 显色

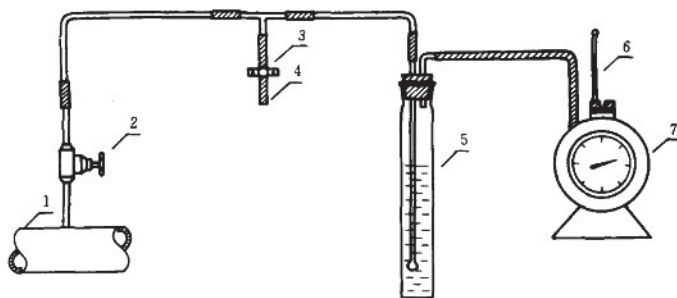
取下吸收器,将其置入与绘制标准曲线相同温度的水浴中。10 min后用吸量管经鼓泡管(见图1)入口加入5 mL二胺溶液,轻轻摇动使混匀后,再加入1 mL三氯化铁溶液,取下胶塞,用水小心淋洗鼓泡管。淋洗液并入显色液中,塞上管塞,将比色管来回倒置二次后放回原水浴中。以下步骤同7.2。

9.3 参比溶液的制备

取一支比色管,加入40 mL乙酸锌溶液,塞上管塞。按7.2的步骤显色。参比溶液的显色应与试验溶液同步进行。

9.4 吸光度的测定

将试验溶液和参比溶液分别注入20 mm的比色皿中,用分光光度计在波长670 nm处,测定吸光度。测定时应通过比色皿厚度的选择将吸光度调至0.2~0.7之间。



1—气源管道;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2 硫化氢吸收装置示意图

10 分析结果的计算

10.1 气样的校正体积按式(3)计算:

$$V_0 = V \times \frac{p - p_v}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_0 ——气样校正体积, L;

V ——取样体积, L;

p ——取样时的大气压力, kPa;

p_v ——温度 t 时水的饱和蒸气压, kPa;

t ——气样平均温度, °C。

10.2 气样中硫化氢含量的计算

用测得的试验溶液的吸光度值,从标准曲线上查出吸收液中硫化氢的含量。如果气样试验时同绘制标准曲线时使用的比色皿的厚度不一致,则应将查得的硫化氢含量乘以相应的厚度系数。

气样中的硫化氢含量以质量浓度 $\rho(\text{mg}/\text{m}^3)$ 表示,按式(4)计算:

$$\rho = \frac{m}{V_n} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: m ——吸收液中硫化氢的含量, μg ;

V_n ——气样的校正体积, L。

11 精密度

按表 2 规定判断结果的一致性(95%置信水平)。

表 2 重复性

mg/m^3

浓度范围	重复性
<1.1	0.23
1.1~4.6	0.46
4.6~23	结果平均值的 10%