

前 言

本标准是对 GB 11061—89 的首次修订。GB 11061—89 是非等效采用 ASTM D 3246—81 制定的。通过几年的实践证明该标准基本能满足生产的需要。本次修订是为了进一步充实、完善本标准,使其能更好地适应我国生产的需要。

本次修订是在保留了 GB 11061—89 所有内容的基础上,增加了液体标准样的配制及其使用方面的内容,并对个别章节的文字作了相应的修改或补充说明。

本标准自生效之日起,同时代替 GB 11061—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石油规划设计总院归口。

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所。

本标准主要起草人:刘业孝。

本标准首次发布时间:1989年3月。

中华人民共和国国家标准

天然气中总硫的测定 氧化微库仑法

GB/T 11061—1997

Natural gas—Determination of sulfur—Oxidative
microcoulometry method

代替 GB 11061—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用氧化微库仑法测定天然气中总硫的试验方法。

本标准适用于天然气中总硫含量的测定。测定范围 $1\sim 1\,000\text{ mg/m}^3$ ，对高于此范围的气体，可经稀释后测定。

2 方法提要

含硫天然气在 $900\text{ }^\circ\text{C}\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 的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。

3 试剂

- 3.1 试验用水为重蒸馏水或去离子水。
- 3.2 冰乙酸。
- 3.3 碘化钾。
- 3.4 正丙硫醇或甲硫醚：化学纯或 98%。
- 3.5 二甲基二硫化物或噻吩：98%。
- 3.6 无水乙醇：无硫。
- 3.7 氧气：99.9%。
- 3.8 氮气：99.99%。

4 仪器

4.1 转化炉

燃烧区的温度应能控制在 $900\text{ }^\circ\text{C}\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ ，入口区及出口区为 $800\text{ }^\circ\text{C}\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.2 滴定池

池中插入一对电解电极和一对指示-参比电极。

4.3 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）接通电解，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。

4.4 流量控制器

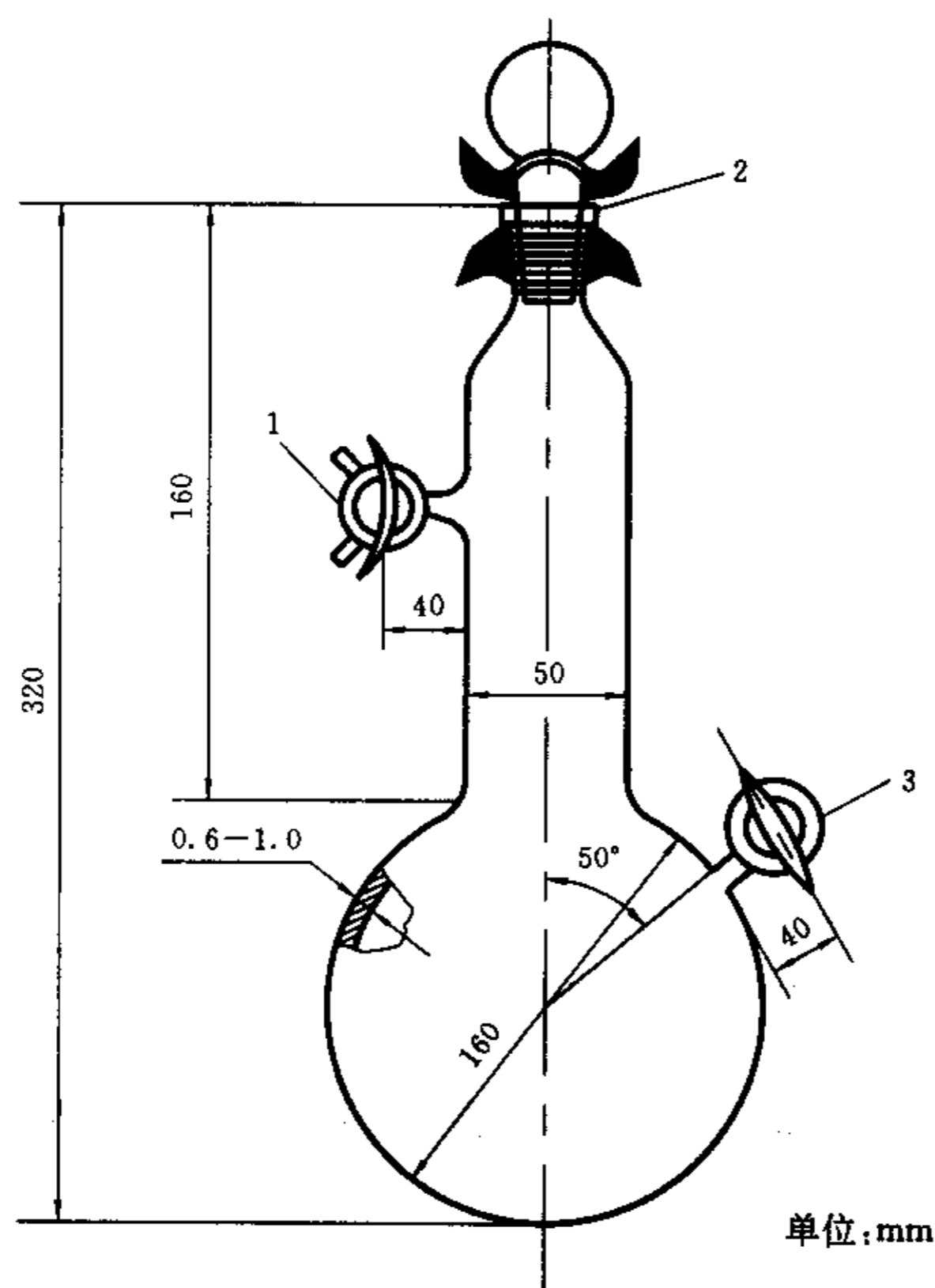
国家技术监督局 1997-05-08 批准

1997-10-01 实施

4.5 电磁搅拌器

4.6 配气瓶

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



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

图 1 配气瓶

4.7 医用注射器

0.25 mL、1 mL、2 mL 和 5 mL 各 1 支。

4.8 微量进样器

10 μ L 1 支。

4.9 容量瓶

25 mL 1 个。

5 试验准备

5.1 配制电解液

称取 0.5 g 碘化钾,溶于已盛有 500 mL 水的棕色瓶中,加入 5 mL 冰乙酸,稀释至 1 000 mL。该电解液的有效期为三个月。

5.2 配气瓶的准备

5.2.1 测量容积

用蒸馏水和量筒测量。

5.2.2 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。

5.2.3 试漏

用氮气试漏,表压 40 kPa,稳压 4 h,压力不变,方可使用。

5.3 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。

5.3.1 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。

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

式中: S_0 ——气体标准样中硫的含量,mg/m³;

m ——称量硫化合物的质量,mg;

ω ——称量硫化合物的纯度;

Mr ——称量硫化合物的相对分子质量;

V ——配气瓶体积,mL;

P_0 ——配气时的大气压力,kPa;

P_1 ——配气时压力表读数(表压),kPa。

气体标准样应现配现用,它的硫含量应与待测气体相当。

5.3.2 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。

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

式中: S_0 ——液体标准样中硫的质量浓度,mg/L;

V_1 ——二甲基二硫化物或噻吩的体积, μ L;

ρ ——二甲基二硫化物或噻吩的密度,kg/L;

n ——二甲基二硫化物或噻吩分子中硫原子的个数;

Mr ——二甲基二硫化物或噻吩的相对分子质量;

V_2 ——容量瓶体积,mL;

ω ——二甲基二硫化物或噻吩的纯度。

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。

5.4 仪器安装

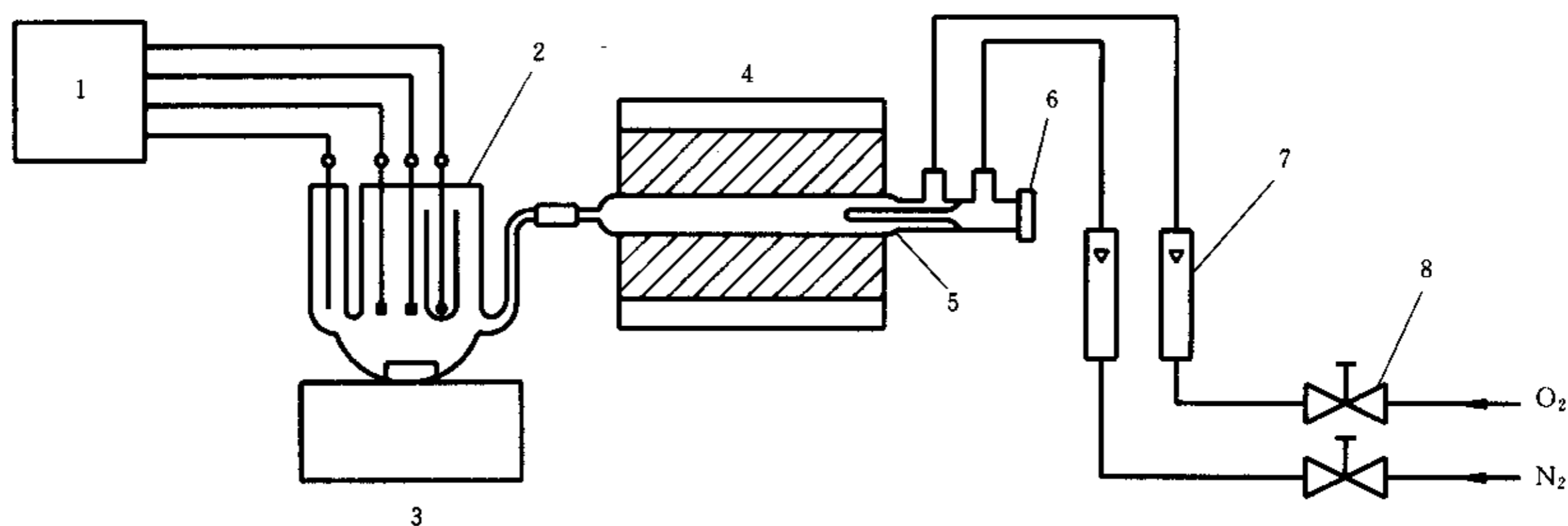
按照说明书安装仪器,并接好氮气和氧气管线,见图 2。

5.5 转化炉温度控制

将转化炉燃烧区温度控制在 900℃±20℃,预热区和出口区控制在 800℃±20℃,(如果转化炉只有一段温度控制,则将其控制在 900℃±20℃)。

5.6 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 5~10 mm。连续测定 4 h 后更换一次,也可根据试验情况随时更换。



1—微库仑计；2—滴定池；3—电磁搅拌器；4—转化炉；5—石英转化管；
6—进样口；7—流量计；8—针形阀

图 2 仪器安装图

5.7 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 160 mL/min 和 40 mL/min。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漩涡。

5.8 检查参数

将电位计指针调到仪器规定值。按仪器说明书对所有操作参数进行检查。

5.9 测定硫的转化率

5.9.1 取样与进样

剧烈摇动气体标准样瓶 20~25 min，用气体标准样冲洗注射器 4~5 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 5~7 s 内进完。进样量一般为 0.25~5 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 4~5 次后，吸取 2~3 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 5~7 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。

5.9.2 滴定与读数

待电位计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。重复测定三次，取平均值。

5.9.3 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，ng；

S_0 ——标准样中硫的含量，mg/m³(气)或 mg/L(液)；

V_1 ——进样体积，mL(气)或 μL (液)。

为了保证试验的准确性，应根据样品性质和仪器状况，定期测定转化率。

转化率不应低于 75%，否则应查明原因。

6 试验步骤

6.1 取样

6.1.1 从气源管线取样

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 4~5 次后正式取样。

6.1.2 从气瓶取样

收到样品后应尽快分析。取样按 5.9.1 条进行。

6.2 进样与测定

按 5.9.1 条及 5.9.2 条的方法测定两次,取平均值,并记录室温和大气压力。

7 计算

7.1 体积换算

7.1.1 湿基气样的体积换算按式(4)进行:

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

式中: V_n ——气样计算体积, mL;
 t ——分析进样时的室温, °C;
 P ——分析进样时的大气压力, kPa;
 P_v ——温度 t 时水的饱和蒸气压, kPa;
 V ——进样体积, mL。

7.1.2 干基气样的体积换算按式(5)进行:

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

7.2 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, mg/m³;
 W ——测定值, ng;
 F ——硫的转化率, %。

8 精密度

按表 1 规定判断结果的一致性(95%置信水平)。

表 1 各浓度范围的重复性

浓度范围, mg/m ³	重复性
1~14	0.57
14~100	4.2
100~200	9.2
200~600	20.9
600~1 000	27.6

注: 1~14 mg/m³ 的重复性是参照标准规定的。14~1 000 mg/m³ 的重复性则是在 1988 年由四川石油管理局天然气研究所对 9 个试样做统计试验后,按 GB 6683—86《石油产品试验方法精密度的确定和应用》所规定的方法 1 对数据进行处理而确定的。各浓度范围的重复性均经三个单位作了验证试验。