



中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.2—2008
代替 GB/T 11060.2—1998

天然气 含硫化合物的测定 第 2 部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量

Natural gas—Determination of sulfur compound—
Part 2: Determination of hydrogen sulfide content by methylene blue method

2008-12-29 发布

2009-05-01 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：用亚甲基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2部分。

本部分是对 GB/T 11060.2—1998《天然气中硫化氢含量的测定 亚甲基蓝法》的修订，代替 GB/T 11060.2—1998。

本部分与 GB/T 11060.2—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；
- 将原标准 4.14 的脚注 1) 改为标准的条文；
- 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 10 章“分析结果的计算”改为第 9 章“计算”。

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(SAC/TC 244)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：罗盛生、徐操权、罗勤、黄黎明、曹宏岗、张娅娜。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 11060.2—1989、GB/T 11060.2—1998。

天然气 含硫化合物的测定

第 2 部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量

1 范围

GB/T 11060 的本部分规定了用亚甲蓝法测定天然气中硫化氢含量的试验方法。

本部分适用于天然气中硫化氢含量的测定，测定范围： $0 \text{ mg/m}^3 \sim 23 \text{ mg/m}^3$ 。

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 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）或修订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 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 天然气的取样导则（GB/T 13609—1999, eqv ISO 10715, 1997）

3 试验原理

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 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 *N,N*-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}]$ ：化学纯。
- 4.3 三氯化铁 $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ：分析纯。
- 4.4 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ：分析纯。
- 4.5 重铬酸钾：基准试剂。
- 4.6 硫代硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ：分析纯。
- 4.7 碘：分析纯。
- 4.8 碘化钾：分析纯。
- 4.9 无水碳酸钠：分析纯。
- 4.10 可溶性淀粉：分析纯。
- 4.11 盐酸：分析纯。
- 4.12 硫酸：分析纯。
- 4.13 冰乙酸：分析纯。
- 4.14 硫化钠 $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ：分析纯。
- 4.15 硫化氢，瓶装气（体积分数不低于 99.5%）。在没有瓶装气时，可用含硫化氢的天然气或无干扰成分的硫化氢。
- 4.16 盐酸溶液（1+2）。

4.17 盐酸溶液(4+6)。

4.18 盐酸溶液(1+11)。

4.19 硫酸溶液(1+8)。

4.20 乙酸锌溶液(20 g/L):称取 23.9 g 乙酸锌,溶于 500 mL 水中,滴加一滴~二滴冰乙酸并搅动使溶液变清亮,稀释至 1 L。

4.21 *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(4.17)溶解并稀释至 100 mL。用棕色试剂瓶储存,常温下有效期 14 d。

4.22 三氯化铁溶液(27 g/L):称取 2.7 g 三氯化铁,用盐酸溶液(4.17)溶解并稀释至 100 mL。

4.23 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。

4.24 碘溶液(2.5 g/L):取碘储备溶液(4.23)稀释配制。

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

4.25.1 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。

4.25.2 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,振荡,使固体溶解后,加入 20 mL 盐酸溶液(4.18)或硫酸溶液(4.19),立即盖上瓶塞,轻轻振荡后,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黄绿色;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:

$$c = \frac{m}{49.04(V_1 - V_2)} \times 10^3 \quad (1)$$

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 ——重铬酸钾质量,单位为克(g);

V_1 ——试液滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的耗量,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的耗量,单位为毫升(mL);

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

两次标得硫代硫酸钠浓度的相差不应超过 0.000 2 mol/L。

4.26 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(4.25),用新煮沸并冷却的水准确稀释配制。

4.27 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。

4.28 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四个直径不大于 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。

5.4 湿式气体流量计:分度值 0.01 L,示值误差±1%。

5.5 恒温水槽:控温精度±1 ℃。

- 5.6 停表。
 5.7 温度计,测量范围 0℃~50℃,分度值 0.5℃。
 5.8 大气压力计,测量范围 80 kPa~106 kPa,分度值 0.01 kPa。

单位为毫米

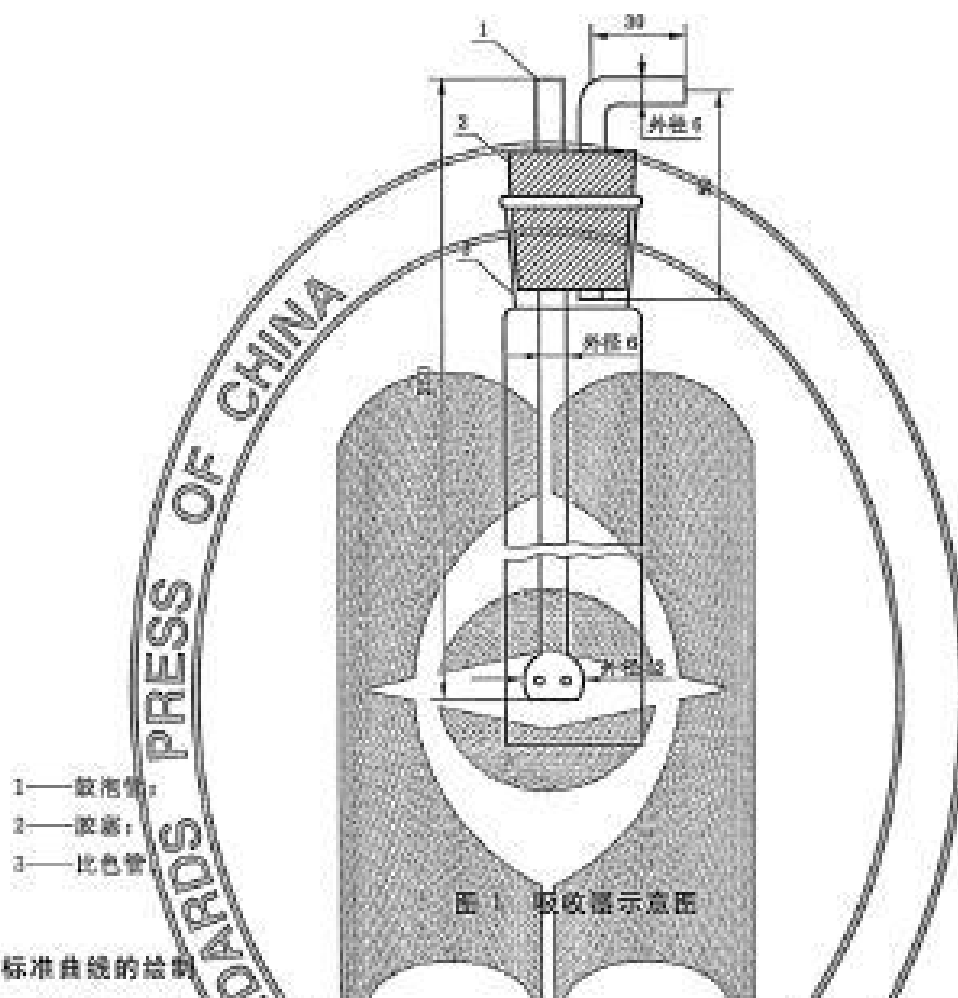


图 1 吸收器示意图

6 标准曲线的绘制

6.1 硫化氢标准溶液的制作

6.1.1 甲液(含硫化氢 30 mg/L~30 mg/L)

6.1.1.1 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,强烈振荡后加入 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燃气通入用 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,需立即标定和使用。

6.1.1.2 标定:在一个 250 mL 碘量瓶中,用吸量管加入 10.00 mL 碘溶液(4.24),加入 10 mL 盐酸溶液(4.18),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 min~3 min,用碘代硫酸钠标准溶液(4.26)滴定。近终点时,加入 2 mL~3 mL 淀粉指示液(4.27),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。

甲液中硫化氢的质量浓度 ρ_1 (mg/L)按式(2)计算:

$$\rho_1 = \frac{17.04 c (V_3 - V_2)}{V_1} \times 10^4 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- ρ_1 ——甲液中硫化氢的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——空白滴定时硫代硫酸钠标准溶液耗量,单位为毫升(mL);
- V_2 ——甲液滴定时硫代硫酸钠标准溶液耗量,单位为毫升(mL);
- V_3 ——甲液体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

17.04—— $M(1/2H_2S)$,单位为克每摩尔(g/mol)。

6.1.2 乙液(含硫化氢 3 mg/L~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。

6.2 标准色液的配制

取六支比色管,用吸量管向 1 号~6 号管依次加入 0 mL,1 mL,2 mL,3 mL,4 mL,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,并轻轻地来回倒置两次。加入 1 mL 三氯化铁溶液,塞上管塞,来回倒置两次后,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,用自来水冲洗比色管 2 min~3 min,用乙酸锌溶液稀释至 50 mL 并摇匀。

6.3 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。

6.4 绘制标准曲线

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。

7 取样

7.1 取样按 GB/T 13609 执行。

7.2 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。

7.3 取样步骤见 8.1。

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

8 分析步骤

8.1 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气体。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 L/min~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。

8.2 显色

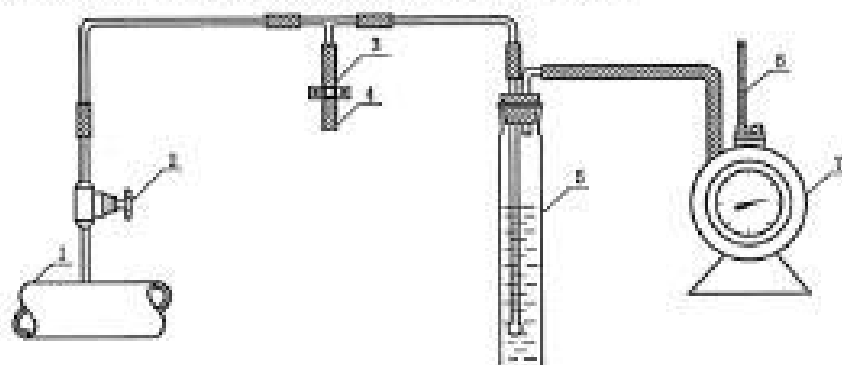
取下吸收器,将其置入与绘制标准曲线相同温度的水浴中,10 min 后用吸量管经鼓泡管(见图 1)入口加入 5 mL 二胺溶液,轻轻摇动使混匀后,再加入 1 mL 三氯化铁溶液,取下胶塞,用水小心淋洗鼓泡管。淋洗液并入显色液中,塞上管塞,将比色管未用倒置两次后放回原水浴中。以下步骤同 5.2。

8.3 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 8.2 的步骤显色。参比溶液的显色应与试验溶液同步进行。

8.4 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

9 计算

9.1 气样的校正体积

气样的校正体积按式(3)计算:

$$V_n = V \frac{p - p_r}{101.3} \times \frac{293.2}{273.2 + t} \quad \text{.....(3)}$$

式中:

V_n ——气样校正体积,单位为毫升(mL);

- V——取样体积,单位为升(L);
- 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(℃)。

9.2 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。气样中的硫化氢含量以质量浓度 ρ (mg/m^3)表示,按式(4)计算:

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

式中:

- ρ ——硫化氢质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
- m ——吸收液中硫化氢的含量,单位为微克(μg);
- V_s ——气样的校正体积,单位为升(L)。

10 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2给出的重复性限,超过重复性限的情况不超过5%。

表2 重复性 单位为毫克每立方米

浓度范围	重复性限
<1.1	0.23
1.1—4.6	0.44
4.6—23	结果平均值的10%

中华人民共和国
国家标准
天然气 含硫化合物的测定
第2部分:用亚甲蓝法测定硫化氢含量
GB/T 11060.2—2008

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址:www.spc.net.cn

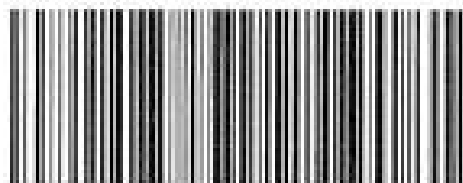
电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2009年4月第一版 2009年4月第一次印刷

书号:155068·1-36187 定价:14.00元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 11060.2-2008