



中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.9—2011

GB/T 11060.9—2011

天然气 含硫化化合物的测定 第 9 部分：用碘量法测定硫醇型硫含量

Natural gas—Determination of sulfur compounds—
Part 9: Determination of mercaptan sulfur content by iodometric titration method

中华人民共和国
国家标准
天然气 含硫化化合物的测定
第 9 部分：用碘量法测定硫醇型硫含量
GB/T 11060.9—2011

*
中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
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 15 千字
2012 年 2 月第一版 2012 年 2 月第一次印刷

*
书号：155066·1-44137 定价 16.00 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)68510107



GB/T 11060.9—2011

2011-12-05 发布

2012-05-01 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

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

式中:

V_n ——气样校正体积,单位为升(L);

V ——气样体积,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(°C)。

9.2 硫醇型硫含量的计算

9.2.1 气样中的硫醇型硫质量浓度 ρ (mg/m³)按式(3)计算:

$$\rho = \frac{32.06 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_n} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

9.2.2 气样中硫化氢体积分数在1%以上(考虑从气样中脱除的硫化氢量)的条件下,气样中硫醇型硫质量浓度 ρ (mg/m³)按式(4)计算:

$$\rho = \frac{32.06 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_n \left(1 + \frac{\varphi}{100 - \varphi}\right)} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ ——硫醇型硫质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);

φ ——硫化氢体积分数,%(按 GB/T 11060.1 方法测定);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/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 ——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,单位为升(L);

32.06 —— $M(S)$,单位为克每摩尔(g/mol)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

10 精密度

10.1 重复性

同一操作者,使用同一仪器,按相同的试验方法,对同一气体样品测得的两个试验结果之间的偏差不得超过表 2 所示数值,即视为可靠(置信度 95%)。

10.2 再现性

操作者、实验室和仪器三项试验条件,改变一项或多项,按相同的试验方法,对同一气体样品测得的两个试验结果之间的偏差不得超过表 2 所示数值,即视为可靠(置信度 95%)。

前 言

GB/T 11060《天然气 含硫化合物的测定》分为以下十二个部分:

- 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;
- 第 6 部分:用电位法测定硫化氢、硫醇型硫和硫化二氧化碳含量;
- 第 7 部分:用林格奈燃烧法测定总硫含量;
- 第 8 部分:用紫外荧光光度法测定总硫含量;
- 第 9 部分:用碘量法测定硫醇型硫含量;
- 第 10 部分:气相色谱法;
- 第 11 部分:用着色长度检测管法测定硫化氢含量;
- 第 12 部分:用激光吸收光谱法测定硫化氢含量。

本部分为 GB/T 11060 的第 9 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分与俄罗斯国家标准 ГOCT 22387.2—97《天然气-硫化氢和硫醇型硫测定方法 第 7 部分:碘量滴定法测定硫醇型硫》(俄文版)的一致性程度为非等效,主要差异如下:

- 标准名称改为“天然气 含硫化合物的测定 第 9 部分:用碘量法测定硫醇型硫含量”。
- 第 2 章规范性引用文件使用我国标准。
- 增加了硫化氢吸收器、硫醇吸收器、吸收器架和吸收装置 4 个示意图。
- 将 ГOCT 22387.2—97 第 7 部分中最高气体流量由 90 L/h 改为 60 L/h。
- ГOCT 22387.2—97 第 7 部分规定,脱除硫化氢的氯化镉酸性溶液应根据硫化氢的浓度选择为 10%或 30%,对硫化氢的浓度未做明确说明。本部分规定,当硫化氢浓度 ≤ 100 mg/m³时,氯化镉酸性溶液浓度为 10%;当硫化氢浓度 > 100 mg/m³时,氯化镉酸性溶液浓度为 30%。
- 考虑到水的饱和蒸汽压对样品体积校正的影响,修改了气样校正体积计算公式。

本部分由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本部分起草单位:中国石油西南油气田分公司天然气研究院。

本部分主要起草人:李晓红、罗勤、王宏莉、涂振权、常宏岗、缪明富、孙晓艳、鲁春。

水和 2 g 碘化钾,摇动,使固体溶解后,加入 20 mL 盐酸溶液(6.2)。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:

$$c = \frac{m}{49.03(V_1 - V_2)} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(1)$$

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—— $M(1/6K_2Cr_2O_7)$,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。

6.12 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.05$ 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。

6.13 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.01$ mol/L]

配制方法同 6.12。

7 取样

7.1 一般规定

按 GB/T 13609 执行。

7.2 气体流量、取样体积和滴定溶液浓度

硫醇的吸收应在取样现场完成。推荐的气体流量、取样体积、用于滴定的碘溶液和硫代硫酸钠溶液的浓度见表 1。

表 1 气体流量、取样体积和滴定溶液浓度

硫醇型硫浓度 mg/m ³	气体流量 L/h	取样体积 L	滴定溶液浓度 mol/L
10~25	40~60	40~120	0.01
25~50	40~60	20~50	0.01
50~100	20~40	10~25	0.01
100~200	40~60	20~70	0.05
200~500	20~40	10~25	0.05
500~1 000	20~40	10~25	0.1

7.3 取样步骤

吸收装置见图 4。在吸收器 5 和 6 中加入 80 mL 10%氯化镉溶液(6.5)和 25 mL 盐酸溶液(6.3),在吸收器 7 和 8 中加入 50 mL 10%氯化镉溶液(6.5)和 15 mL 氢氧化钠溶液(6.4),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砂芯板和玻璃孔板下部的空间。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,用待分析气体经排空管充分置换取样导管内的气体。记录流量计初

天然气 含硫化合物的测定 第 9 部分:用碘量法测定硫醇型硫含量

1 范围

本部分规定了用碘量法测定天然气中硫醇型硫含量的试验方法。

本部分适用于天然气中硫醇型硫含量的测定,测定范围:(10~1 000)mg/m³。

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

下列文件对于本文件的应用是必不可少的,凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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)

GB/T 11060.1 天然气中硫化氢含量的测定 碘量法

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

3 原理

用氯化镉碱性溶液从预先脱除硫化氢的气样中吸收硫醇,生成硫醇镉,加入过量的碘溶液以氧化生成的硫醇镉,剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。然后根据消耗硫代硫酸钠的量,计算硫醇型硫含量。

4 试剂和材料

4.1 蒸馏水: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($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$):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 氯化镉($CdCl_2 \cdot 5H_2O$):分析纯。

4.8 浓盐酸:分析纯。

4.9 氢氧化钠:分析纯。

4.10 无水碳酸钠:分析纯。

4.11 乳胶管:内径 6 mm,外径 9 mm,壁厚 1.5 mm。

4.12 针形阀。

4.13 螺旋夹。