



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.6—2011

GB/T 11060.6—2011

## 天然气 含硫化化合物的测定 第6部分:用电位法测硫化氢、硫醇硫 和硫氧化碳含量

Natural gas—Determination of sulfur compounds—  
Part 6: Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and  
carbonyl sulfide sulfur by potentiometry

(ISO 6326-3:1989, MOD)

中华人民共和国  
国家标准  
天然气 含硫化化合物的测定  
第6部分:用电位法测硫化氢、硫醇硫  
和硫氧化碳含量  
GB/T 11060.6—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 14 千字  
2012年2月第一版 2012年2月第一次印刷

\*  
书号: 155066·1-44138 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 11060.6—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

在标准状态下的干基取样体积  $V_n$  (m<sup>3</sup>)按式(4)计算:

$$V_n = \frac{VT_n(p_{amb} + p_e - p_D)}{p_n T} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$V$  ——按 7.2 测量的在温度  $T$ (K)和压力  $p$ (kPa)时气样体积; $p = p_{amb} + p_e - p_D$

$T_n$  ——在标准状态下的热力学温度,单位为开(K)[(293.15K)];

$T$  ——取样时的热力学温度,单位为开(K);

$p_n$  ——在标准状态下的压力,单位为千帕(kPa)(101.325kPa);

$p_{amb}$  ——取样时的大气压力,单位为千帕(kPa);

$p_e$  ——取样时的水柱压力计额外压力,单位为千帕(kPa);

$p_D$  ——温度  $T$ (K)时水的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa)。

结果修约到 0.1 mg/m<sup>3</sup>。

8.2 精密度

方法的精密度由实验室间的测试结果统计而得。

8.2.1 重复性

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 1 给出的重复性限。超过重复性限的情况不超过 5%。

8.2.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 给出的再现性限,超过再现性限的情况不超过 5%。

9 试验报告

试验报告应包含以下信息:

- 依据 GB/T 11060.6;
- 样品识别的信息(如样品类别、标识、取样日期);
- 取样方法;
- 计算结果和所使用的计算方法;
- 与 GB/T 11060.7 规定程序偏离的情况或可能干扰测定结果的环境因素。

表 1 精密度

浓度范围/(mg/m <sup>3</sup> )	重复性/%	再现性/%
$\rho(\text{H}_2\text{S})$ :1~10 $\rho(\text{S-RSH})$ :1~20	15	20
$\rho(\text{S-COS})$ :1~30	10	15

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、硫醇型硫和硫化物含量;
- 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 6 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分修改采用 ISO 6326-3:1989《天然气 硫化合物的测定 第 3 部分:电位法测定硫化氢、硫醇、硫化物》(英文版)。

本部分与 ISO 6326-3 的主要技术差异:

- 本部分的名称由“天然气 含硫化合物的测定 第 3 部分:电位法测定硫化氢、硫醇、硫化物含量”改为“天然气 含硫化合物的测定 第 6 部分:用电位法测定硫化氢、硫醇、硫化物含量”;
- 删除第 1 章范围中“注:在 ISO 6326 的所有部分,1 m<sup>3</sup> 气体的表示都是在通常条件下(0 °C 和 101.325 kPa)”;
- 第 2 章规范性引用文件中,将一些适用于国际标准的表述修改为适用于我国标准的表述,ISO 标准均替换为我国对应内容的国家标准,其余章节对应内容也作相应修改,增加了“GB/T 13609 天然气取样导则”规范性引用文件;
- 将 ISO 6326-1:2007 第 3 章取样内容增加到本部分第 6 章取样中;
- 将第 8 章精密度进行了修改;
- 为了与我国现行的《天然气标准参比条件》等相关标准一致,将 ISO 6326-3:1989 中第 8 章中气样体积计量的标准参比条件“0 °C 和 101.325 kPa”改为“20 °C 和 101.325 kPa”。

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: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:孙晓艳、罗勤、涂政权、王宏莉、许文晓、黄黎明、常宏岗。

## 7 分析步骤

### 7.1 试验准备

按图 1 所示,依次连接各洗瓶。

于洗瓶(E)中加入 50 mL 氢氧化钾溶液(4.1),另两个洗瓶(F)中各加入 50 mL 一乙醇胺溶液(4.2)。为保证除去吸收液中溶解的氧气,用氮气以 1 L/min~2 L/min 的流量吹扫装置 5 min~10 min。

关闭螺旋夹(D),接通洗瓶和取样点,并按图 1 连接试验装置。如果需要,在取样阀(B)和 T 形管(C)之间连接一个装有玻璃棉的洗瓶,用于除去所有固体的颗粒。

### 7.2 吸收(见图 1)

打开取样阀(B)用气体吹扫取样管线和 T 形管。打开洗瓶(E和F)的进口和出口的螺旋夹(D),记录气体流量计(G)的初始读数。

气体以 120 L/h±20 L/h 的流量通过洗瓶。吸收过程中记录气体温度、气体压力和大气压力。取样体积取决于硫化物含量;大多数情况取 100 L~200 L 已足够。

关闭取样阀(B),记录通过气体流量计(G)的气体体积。在 T 形管的放空口接氮气,用 10 L 氮气吹扫洗瓶,将溶解在氢氧化钾的硫化物转移到单乙醇胺溶液中。关闭洗瓶(E和F),立刻滴定吸收硫化物的溶液。

### 7.3 电位滴定

#### 7.3.1 硫化氢和硫醇硫的测定

通入氮气吹洗 300 mL 的烧杯。将洗瓶内的物质转移到烧杯中,用煮沸并冷却至 20 °C 的 200 mL 蒸馏水稀释。氮气吹扫时,用吸量管加入 2 mL 浓氢氧化铵溶液(4.5)。

**警告:**开始滴定后不能加入氢氧化氨,因为可能生成爆炸性化合物。

为了使伏特计达到快速响应,稀释吸收液是非常必要的。

将电极浸入混合液。在整个滴定过程中用氮气吹扫液体表面。用电磁搅拌器搅拌溶液。电压稳定(初始电压)后即刻开始滴定。如果电压变化小于 5 mV/min,就完成滴定。对高含量的硫化物,建议将吸收液稀释并取其中一部分滴定,并加入适当比例的氢氧化铵溶液(4.5)。

用硝酸银标准溶液(4.4)进行滴定,最初每次加 0.5 mL。在滴定过程中,滴定管的尖端插入溶液 20 mm 处。在每加入 0.5 mL 硝酸银溶液之后,测量电压。在电压达到稳定后又重新滴定,达到稳定的电压可能需要 5 min~10 min。

如果每次加入硝酸银溶液,电压变化大于 10 mV,可减少硝酸银溶液的加入量,从 0.5 mL 到 0.1 mL,再从 0.1 mL 到 0.05 mL。继续滴定直到加入 0.1 mL 溶液电压变化小于 5 mV 且电压达到并超过+200 mV。记录电压和滴定管读数。

注:电压取决于电极组合。给出的电压为近似值。

#### 7.3.2 硫氧化碳的测定

将洗瓶(F)的吸收液转移到烧杯中,加入 50 mL 电解液(4.6)。按 7.3.1 所述进行滴定。初始电压可能为(-350 mV)。继续滴定至最终电压为+100 mV。因为电压读数稳定很慢,在每次加入硝酸银溶液(4.4)后,需要等几分钟,尤其在滴定终点。

**警告:**为了避免形成易爆炸性雷酸银造成的事故,在滴定结束后必须立即处理溶液。

注:电压取决于电极组合。给出的电压为近似值。

## 天然气 含硫化合物的测定 第 6 部分:用电位法测硫化氢、硫醇硫 和硫氧化碳含量

### 1 范围

本部分规定了电位法测定天然气中硫化氢,硫醇硫和硫氧化碳含量的试验方法,测定范围为大于或等于 1 mg/m<sup>3</sup>。

本部分适用于无尘,无雾,不含氧、氰化氢和二硫化碳,硫化氢和硫醇含量之比,以及硫醇和硫化氢含量之比不超过 50:1 的气体。

本部分不适用于二氧化碳大于 1.5%(体积分数)的气体。

### 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 12805 实验室玻璃仪器 滴定管(GB/T 12805—1991,ISO 385:1984,EQV)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—1991,ISO 1042:1983,EQV)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(GB/T 12808—1991,ISO 648:1977,EQV)

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

### 3 原理

用 35%(质量分数)的氢氧化钾水溶液吸收样品中硫化氢和硫醇,用 5%(质量分数)一乙醇胺溶液吸收样品中硫氧化碳。以硝酸银溶液电位滴定吸收液,由银/硫化银电极指示滴定终点。

### 4 试剂和材料

只能使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

#### 4.1 氢氧化钾溶液

溶解 35 g 氢氧化钾(KOH)于 65 g 的水中。

注:为了避免重金属离子的干扰,每 50 mL 的吸收液加入 0.5 g 多氨基乙酸的混合物以降低重金属离子的活性。

混合物由下列物质等量组成:

二亚乙基三氨基五乙酸五钠盐 (Na<sub>5</sub>DTPA)

N-羟乙基乙二胺三乙酸三钠盐 (Na<sub>3</sub>HEDTA)

N,N-双(2-羟乙基)-甘氨酸钠 (NaDHEG)

乙二胺四乙酸四钠盐 (Na<sub>4</sub>EDTA)

#### 4.2 一乙醇胺溶液

溶解 5 g 一乙醇胺(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>ON)于 95 g 的乙醇中。