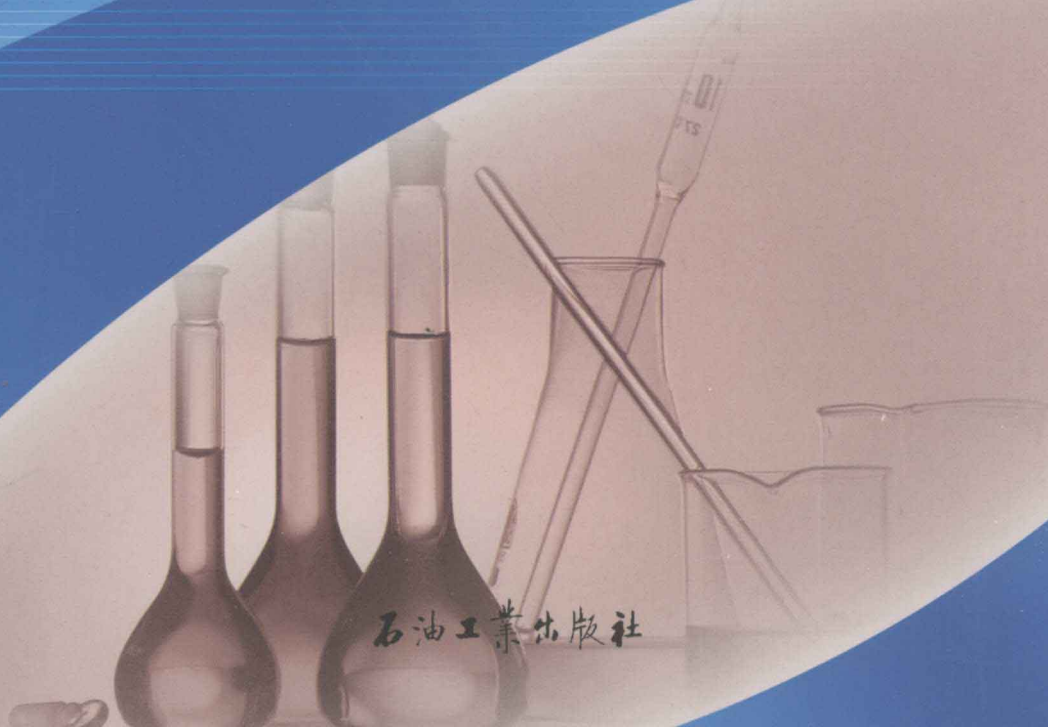




中国石油高技能人才培养丛书

天然气净化分析技师 培训教程

中国石油天然气集团公司人事部 © 编



石油工业出版社

内 容 提 要

本书全面介绍了天然气净化厂气体分析、溶液组分分析、工业硫黄分析、水质分析的方法,常见问题和解决措施,简要介绍了分光光度计、气相色谱仪的使用和维护保养,还介绍了分析作业的安全特点和要求以及化验室的建设与管理。

本书对于天然气净化分析工的工作具有切合实际的指导意义,可作为天然气净化分析高技能人才的培训教材,也可供与天然气分析相关的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气净化分析技师培训教程/中国石油天然气集团公司人事部编.
北京:石油工业出版社,2012.5

(中国石油高技能人才培养丛书)

ISBN 978-7-5021-8993-8

I. 天…

II. 中…

III. ①天然气净化-技术培训-教材 ②天然气分析-技术培训-教材

IV. TE64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 054091 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523585 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2012 年 5 月第 1 版 2012 年 5 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 9.5

字数: 238 千字

定价: 25.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《中国石油高技能人才培养丛书》

编 委 会

主 任：单昆基

副 主 任：任一村

执行主任：丁传峰

委 员：（按姓氏笔画排序）

王子云 左洪波 吕凤军 刘 勇 刘德如

杨 峰 杨静芬 李世效 李建军 李孟洲

李钟馨 李保民 李超英 李禄松 何 波

张建国 陈宝全 尚全民 周宝银 徐进学

高 强 高丽丽 职丽枫 崔贵维 韩贵金

傅敬强 霍 良

前 言

为加快高技能人才知识更新，提升高技能人才职业素养、专业知识和解决生产实际问题的能力，进一步发挥高端带动作用，在总结“十一五”技师、高级技师跨企业、跨区域开展脱产集中培训的基础上，中国石油天然气集团公司人事部依托承担集团公司技师培训项目的培训机构，组织专家力量，历时一年多时间，将教学讲义、专家讲座、现场经验及学员技术交流成果资料加以系统整理、归纳、提炼，开发出首批 15 个职业（工种）高技能人才培训系列教材，由石油工业出版社陆续出版。

本套教材在内容选择上，突出新知识、新技术、新材料、新工艺等“四新”技术介绍，重视工艺原理、操作规程、核心技术、关键技能、故障处理、典型案例、系统集成技术、相关专业联系等方面的知识和技能，以及综合技能与创新能力的知识介绍，力求体现“特、深、专、实”的特点，追求理论知识体系的通俗易懂和工作实践经验的总结提炼。

本套教材是集团公司加快适用于高技能人才现代培训技术和特色教材开发的有益尝试，适合于已取得技师、高级技师职业资格的人员自学提高、研修培训、传承技艺使用，也适合后备高技能人才超前储备知识使用，同时，也为现场技术人员和培训机构提供了一套实践参考用书。

《天然气净化分析技师培训教程》由西南油气田公司组织编写，傅敬强、王晓东任主编，参加编写的人员有岑岭、陈邦海、任标、李阳波、周廷良、孙开俊、魏厚礼、张晓云、周素兰、沈其华等；参加审定的人员有西南油气田公司万义秀、郑民、熊勇、彭维茂、张有军、钱友美，长庆油田公司任骏，塔里木油田公司陈军华。在编写过程中，部分内容得到塔里木油田公司丁友祥、长庆油田公司任骏等的大力协助，在此表示感谢。

由于编者水平有限，书中错误、疏漏之处在所难免，请广大读者提出宝贵意见。

编者

2011 年 10 月

目 录

第一章 天然气净化厂气体分析	1
第一节 天然气中硫化氢含量的测定	1
第二节 天然气中二氧化碳含量的测定	8
第三节 天然气中总硫含量的测定	10
第四节 天然气中水含量的测定	17
第五节 酸气中硫化氢、二氧化碳、烃和永久性气体含量的测定	21
第六节 硫黄回收过程气中硫化氢和二氧化硫含量的测定	23
第七节 装置检（维）修过程中的气质分析	25
第二章 天然气净化厂溶液组分分析	28
第一节 脱硫溶液中醇胺和水含量的测定	28
第二节 脱硫溶液中硫化氢含量的测定	30
第三节 脱硫溶液中二氧化碳含量的测定	32
第四节 脱水溶液中三甘醇和水分含量的测定	33
第五节 脱硫溶液中金属离子（ Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ）测定	35
第六节 脱硫溶液中盐离子（ Cl^- ）测定	36
第三章 工业硫黄分析	38
第一节 采样及常见问题的处理	38
第二节 样品制备及常见问题的处理	40
第三节 测定过程中常见问题及解决措施	41
第四章 天然气净化厂水质分析	48
第一节 工业锅炉水质测定	48
第二节 废水测定	56
第三节 循环水水质分析	62
第四节 甲醇回收装置水质测定	66
第五章 分析作业的安全特点及基本安全要求	69
第一节 分析作业安全特点	69
第二节 安全基本要求	70
第三节 化验室安全基本要求	71
第四节 化验分析过程的安全基本要求	71

第五节 危险化学品的使用	73
第六节 使用高压气瓶操作	74
第六章 分光光度计	75
第一节 分光光度法反应条件的选择	75
第二节 定量分析方法	80
第三节 分光光度计的几种重要性能指标的检验	82
第四节 分光光度计的保养和维护	82
第五节 分光光度计常见故障及排除方法	83
第七章 气相色谱仪	86
第一节 色谱柱的选择	86
第二节 填充色谱柱的制备	88
第三节 色谱条件的选择	90
第四节 气相色谱仪的使用及维护	92
第五节 标准校正气体	94
第六节 气体组分分析误差的来源及其对策	98
第七节 实验室气相色谱仪的选择	100
第八节 实验室气相色谱仪常见故障及排除方法	102
第八章 化验室建设与管理	110
第一节 天然气净化厂化验室的功能要求	110
第二节 化验室标准化	112
第三节 仪器分析方法与分析仪器概述	117
第四节 分析测试中的质量保证	125
第五节 化验室管理	130
第六节 化验室安全	134
第七节 化验室急救	139
参考文献	143

第一章 天然气净化厂气体分析

第一节 天然气中硫化氢含量的测定

一、测定天然气中硫化氢含量的目的、意义及控制指标

通过对原料天然气硫化氢含量的分析，可为脱硫单元操作优化和参数调整提供指导；通过对脱硫闪蒸气硫化氢含量的分析，确保闪蒸气的回收利用符合相关要求，并为脱硫单元闪蒸罐的操作优化和参数调整提供指导；产品气硫化氢含量是天然气气质标准中的重要指标，通过分析产品气中硫化氢含量，确保产品气质量达到标准要求，并为脱硫操作管理提供重要指导。

《天然气》(GB 17820—1999)规定，一类天然气中硫化氢小于或等于 6mg/m^3 ，二类天然气中硫化氢小于或等于 20mg/m^3 。天然气净化厂产品气硫化氢必须达到二类以上标准。

二、测定过程中常见问题及解决措施

天然气净化厂中硫化氢含量测定的方法有气相色谱法 (SY/T 6537—2002《天然气净化厂气体及溶液分析方法》)、碘量法 (GB/T 11060.1—2010《天然气含硫化化合物的测定 第1部分：用碘量法测定硫化氢含量》)、亚甲蓝法 (GB/T 11060.2—2008《天然气含硫化化合物的测定 第2部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量》)、钼蓝法 (SY/T 6537—2002)。

(一) 气相色谱法

本方法适用于气体净化装置原料气、酸气、回收过程气、尾气、检修过程气中硫化氢含量的测定。

让定量的样品气和等量的标准气在相同色谱操作条件下通过同一色谱柱，使硫化氢等组分得到分离，用热导检测器检测并记录色谱图。比较样品气和标准气相应色谱峰的峰高(峰高或峰面积)，计算样品气中硫化氢的含量。

1. 测定过程简述

1) 采样

用短节胶管将干燥管同取样阀出口连接，干燥管出口经一段长 2m 的胶管将排出气体引入碱洗瓶。缓缓打开取样阀，排出气体约 2min 后，取一支洁净干燥的注射器，用注射针刺入胶管取样。

2) 测定

(1) 定性分析。

在相同的色谱仪操作条件下，分别进样品气和标准气，记录色谱图，测定色谱峰的保留时间，根据保留值相同的原理，确定样品气色谱图中硫化氢色谱峰的位置。

(2) 定量分析。

① 标样定量。

当气体组成变化不大时，采用标样定量法。在相同的色谱操作条件下，分别进样品气和

标准气,记录色谱图,测量色谱峰值。比较样品气与标准气的色谱峰值即可得出待测组分相应的浓度。

②标准曲线法定量。

当待测组分浓度变化比较大时,可使用标准曲线法定量。

标准曲线的绘制:根据待测组分浓度变化范围,使用3~5个标样,在相同的色谱仪操作条件下,按相同的进样量测定色谱峰值。在直角坐标纸上,以峰值及相应浓度值绘制标准曲线(或用一元线性回归曲线)。该曲线需每月用标样核查一次。

按绘制标准曲线时选定的色谱仪操作条件和进样量测定未知样的色谱峰值,并从标准曲线上查出(或计算出)待测组分相应的浓度。

2. 影响分析结果的主要因素及解决措施

1) 采样

(1) 原因分析:

- ①取样导管过长或管径过大,样品在导管内停留时间过长,导管对硫化氢的吸附增大。
- ②取样导管未采用耐硫化氢腐蚀的材料,易腐蚀,易产生吸附。
- ③取样导管未充分置换。
- ④注射器不清洁,污染样品。
- ⑤取样用的注射器漏气。
- ⑥注射器未用样品气体置换或置换次数不够。

(2) 解决措施:

①为减少样品在取样导管中的停留时间,取样导管尽可能短,一般采用0.5~1m,管径尽可能小,一般采用 $\phi 3\text{mm} \sim \phi 6\text{mm}$ 。

②采用耐硫化氢腐蚀的取样导管,如聚乙烯、聚酰胺、聚四氟乙烯等,减小取样导管对硫化氢的吸附。

③采样前应用样品气充分置换取样管线内的气体。若吹扫取样管线内死气的过程中有凝液出现,应排尽凝液后再取样。

- ④注射器在使用前需洗净、烘干。
- ⑤注射器使用前进行气密性实验。
- ⑥用样品气体置换注射器2次以上才能取样。

2) 测定

(1) 原因分析:

- ①样品放置时间过长,样品被容器吸附。
- ②六通阀、定量管堵塞或管路漏气,峰值明显偏低。
- ③色谱分离效果不好,峰值定量结果不准确。
- ④进样速度过快或过慢,影响样品均匀,色谱峰形偏高或偏低。
- ⑤样品和标样的色谱分析条件不完全一致,如柱温、检测器温度、桥流、检测器灵敏度、载气流速等。

- ⑥标样的浓度与样品浓度相差较大,标样浓度过高或过低使样品测定结果偏高或偏低。
- ⑦温度和大气压对样品体积产生影响。

(2) 解决措施:

- ①取好的样品要在最短时间内进行分析(一般在10min内进行分析),减少硫化氢在容

器中的停留时间,从而减少容器对硫化氢的吸附。

②清洗六通阀、定量管,检查气路系统并排除漏气故障。

③更换色谱柱、降低柱温或降低载气流速,以达到分离效果。

④样品气和标准气以一致的速度进样。

⑤调整柱温、检测器温度、桥流、检测器灵敏度、载气流速等,使样品气和标准气在同一色谱条件下进行分析。

⑥标准气浓度尽量与样品气浓度一致,允许相差不超过 50%。

⑦标准气与样品气在同一时段、同一温度和大气压下进行分析。

(二) 碘量法

用过量的乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀。加入过量的碘溶液氧化生成的硫化锌,剩余的碘用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

1. 测定过程简述

1) 采样

(1) 硫化氢含量高于 0.5% 的气体。

用短节胶管依次将取样阀、定量管、转子流量计和碱洗瓶连接,打开定量管活塞,缓缓打开取样阀,使气体以 $1 \sim 2 \text{ L/min}$ 的流量通过定量管,待通过的气量达到 $15 \sim 20$ 倍定量管容积后,依次关闭取样阀和定量管活塞。

向吸收器中加入 50mL 乙酸锌溶液,振动吸收器,使一部分溶液进入玻璃孔板下部的空间。用洗耳球吹出定量管两端玻璃管中可能存在的硫化氢。用短节胶管将各部分紧密对接。打开定量管活塞,缓缓打开针形阀,以 $300 \sim 500 \text{ mL/min}$ 的流量通氮气 20min,停止通气。

(2) 硫化氢含量低于 0.5% 的气体。

向吸收器中加入 50mL 乙酸锌溶液,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,用样品气经排空管充分置换取样导管内的气体。记录流量计读数,作为取样的初始读数。调节螺旋夹使气体以 $300 \sim 500 \text{ mL/min}$ 的流量通过吸收器。吸收过程中分几次记录气体的温度。待通过规定量的气样后,关闭取样阀。

2) 分析

取下吸收器,用吸量管加入 10 (或 20) mL 碘溶液。硫化氢含量低于 0.5% 时应使用较低浓度的碘溶液。再加入 10mL 盐酸溶液,装上吸收器头,混合均匀。待反应 $2 \sim 3 \text{ min}$ 后,将溶液转移进 250mL 碘量瓶中,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,近终点时,加入 $1 \sim 2 \text{ mL}$ 淀粉溶液,继续滴定至溶液蓝色消失。按同样的步骤做空白试验。

2. 影响分析结果的主要因素及解决措施

1) 采样

(1) 原因分析:

①定量管未用耐硫化氢腐蚀的惰性材料,产生吸附。

②定量管未定容,造成取样体积不准确。

③定量管不清洁,污染样品。

④定量管漏气,影响样品的真实性。

⑤定量管未用样品气体置换或置换不够,致使所取得的样品不真实。

⑥在对硫化氢含量低于 0.5% 的气体进行吸收时,吸收速度不符合要求。速度过快,硫化氢吸收不完全,使分析结果偏低。速度过慢,吸收时间过长,不能及时报出分析结果、指

导工艺操作。

⑦硫化锌在日光照射下易分解。

⑧取样前吸收器玻璃孔板（以下简称玻板）下有空气，硫化氢不能充分吸收。

⑨吸收器玻孔（玻璃孔板上的孔，直径0.5~1mm）不符合要求。玻孔孔径过大，吸收不完全。孔径过小，吸收阻力过大，达不到吸收速度要求。

（2）解决措施：

①定量管最好使用全玻璃制作。

②定量管必须经过校验后才能使用，以确保取样体积的准确。

③定量管在使用前需洗净、烘干。

④定量管使用前进行气密性实验。

⑤用样品气置换气量达到15~20倍定量管容积后取样。

⑥吸收速度控制在300~500mL/min。

⑦吸收过程中必须避免日光直射。

⑧取样前应用洗耳球在吸收器入口轻轻鼓动，使一部分溶液进入玻板下部的空间，使硫化氢能得以充分吸收。

⑨一定要选用内附玻璃孔板，板上均匀分布有20个直径0.5~1mm的小孔。

2) 分析

（1）原因分析：

①乙酸锌溶液的酸度：乙酸锌是弱酸弱碱盐，在水中会发生水解反应，配制乙酸锌溶液时，一部分乙酸锌水解生成氢氧化锌沉淀和乙酸，氢氧化锌沉淀的生成并不影响硫化氢的吸收，沉淀附着于试剂瓶壁，应往溶液中滴加冰醋酸并强烈搅动，使氢氧化锌沉淀溶解，溶液变透明。加入冰醋酸的量应尽可能的少，过量的冰醋酸会妨碍溶液对硫化氢的吸收。

②乙酸锌溶液吸收样品气中的硫化氢时，由于生成胶体溶液，会出现严重的发泡现象，影响溶液对硫化氢的吸收。

③向吸收管加入碘液之前未排尽玻板下面的空气，溶液不能充满吸收器，致使碘液被吸收管内空气氧化。

④溶液混匀时混入空气，引起碘氧化。

⑤反应时间未严格控制，反应时间过长易使碘分解，时间过短反应不完全。

⑥溶液酸碱度控制不好。在碱性溶液中，碘和硫代硫酸钠会发生非1:2关系的反应： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{I}_2 + 10\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$ ；而在较强的碱性溶液中碘会发生歧化反应： $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ；在强酸性溶液中，硫代硫酸钠会分解： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ；碘离子在酸性溶液中易被空气中的氧气氧化： $4\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。溶液酸碱度控制不好会导致测定误差增大。

⑦在阳光直射下碘发生分解。

⑧滴定时摇动速度不合适。

⑨淀粉溶液加入时间不当，过早加入淀粉溶液，淀粉与碘形成的蓝色络合物与硫代硫酸钠的反应速度较小，往往会滴定过量。

⑩结果计算时未进行体积校正。

（2）解决措施：

①配制乙酸锌溶液时，每升溶液加入1~2滴冰醋酸可防止乙酸锌的水解。

②向 1L 乙酸锌溶液中加入 30mL 无水乙醇以破坏硫化锌胶体溶液的形成。

③往吸收管加入碘液之前,用洗耳球在吸收管入口轻轻地鼓动玻璃孔板下部的空气,使溶液完全充满吸收器。

④加入碘液和盐酸溶液后用洗耳球在吸收器入口轻轻地鼓动溶液,使之混合均匀时,一定要注意不能吹入空气,防止碘液挥发。

⑤反应时间应严格控制在 2~3min。

⑥溶液酸碱度应控制在中性或弱酸性条件下。

⑦滴定过程中要避免日光直射。

⑧在滴定开始时,被滴定体系中碘的浓度较大,一定要轻摇、慢摇,以防碘挥发;也一定要摇匀,否则局部过量的硫代硫酸钠会发生分解。滴至临近终点时,碘的颜色很浅,可以剧烈摇动,特别是加了淀粉溶液后,更要充分剧烈摇动,以保证反应完全。

⑨应在滴定近终点时加入淀粉溶液。

⑩取样时一定要记录温度、大气压,计算时要进行体积校正。

(三) 亚甲蓝法

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。

1. 测定过程简述

1) 采样

向吸收器中加入 30mL 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,缓缓打开阀,用样品气经排气管充分置换取样管线内的气体。调节螺旋夹,使气体以 0.5~1L/min 的流量通过吸收器。记录气体的温度。待通过规定量的气样后,关闭取样阀。

2) 分析

(1) 标准曲线绘制。

①硫化钠溶液的配制和标定。

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 0.5g 无色透明的晶体,加入 1g 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 500mL。

在一个 250mL 碘量瓶中,用吸量管加入 10.00mL 碘溶液,加入 10mL 盐酸溶液,再用吸量管加入 50.00mL 新配制好的硫化钠溶液,放置 2~3min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。近终点时,加入 2~3mL 淀粉溶液,继续滴定至溶液蓝色消失。另取 50mL 水,按同样的步骤做空白试验。

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 0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、6mL 硫化钠溶液。再向各管加入乙酸锌溶液至总体积 40mL,塞上管塞。

将比色管放入 20℃ 的恒温水浴(或 0℃ 的冰水浴)中。10min 后,用吸量管加入 5mL N,N-二甲基对苯二胺溶液,立即塞上管塞,并轻轻地来回倒置两次。加入 1mL 三氯化铁溶液,塞上管塞,来回倒置两次后,放回原水浴中。20min(若在 0℃ 显色,应放置 30min)后,将其从水浴中取出,用自来水冲淋比色管 2~3min,用乙酸锌溶液稀释至 50mL 并摇匀。

使用 20mm 比色皿,以 1 号管(空白)溶液作参比,在分光光度计波长 670nm 处测定

吸光度。

(2) 样品测定。

将样品吸收液按制作标准曲线的方法显色并测定吸光度。

2. 影响分析结果的主要因素及解决措施

1) 采样

(1) 原因分析:

①吸收速度不符合要求。速度过快,硫化氢吸收不完全,使分析结果偏低。速度过慢,吸收时间过长,不能及时报出分析结果,指导工艺操作。

②吸收器不符合要求。

③取样量不合适。取样量过多或过少,加显色液后溶液颜色过深或过浅,超出标准曲线范围。

(2) 解决措施:

①必须使气体以 $0.5 \sim 1\text{L/min}$ 的流量通过吸收器。

②吸收器沿鼓泡管球部的一周均匀分布有 4 个直径不大于 0.5mm 的小孔。

③取样前要预测样品中硫化氢含量,然后按规程要求吸取适当样品。

2) 分析

(1) 原因分析:

①显色反应的时间、温度未达到要求。显色时间过长,亚甲蓝发生分解;时间过短,反应不完全,显色温度过低,显色不完全。

②显色后比色管冲淋时间不够,冲淋时间短,比色管温度未达环境温度。

③样品测定时环境温度与绘制工作曲线时不一致,温度对溶液颜色的深浅、光吸收都有影响。

④比色皿未进行校正或比色时的方向错误,引起吸光度变化。

⑤测定时波长错误。

⑥比色皿内溶液量不合适。过少时,光线不能完全透过溶液,吸光度偏低;过多时,溶液溢出,污染比色槽。

⑦结果计算时未进行体积校正。

(2) 解决措施:

①显色温度和时间按要求控制,将吸收器放入 20°C 的恒温水浴(或 0°C 的冰水浴)中。10min 后,用吸量管加入 5mL N,N -二甲基对苯二胺溶液,轻轻摇动使混匀后,加入 1mL 三氯化铁溶液,塞上管塞,来回倒置两次后,放回原水浴中显色 20min (若在 0°C 显色,应放置 30min)。

②显色后比色管冲淋时间应控制在 $2 \sim 3\text{min}$ 。

③在样品测定时环境温度应与绘制工作曲线时保持一致。

④比色前要对比色皿进行校正,比色时,要看清比色皿的方向。

⑤在测定吸光度时要正确选择分光光度计的波长。

⑥比色皿内溶液的量一般控制在比色皿容积的三分之二处。

⑦取样时要记录温度、大气压,计算时要进行体积校正。

(四) 钼蓝法

用钼酸铵溶液吸收气体中的硫化氢,生成钼蓝,测定该蓝色溶液的吸光度,计算气体中

硫化氢的含量。

1. 测定过程简述

1) 取样和吸收

向吸收器中准确加入 50mL 钼酸铵显色液，用短节胶管将各部分紧密对接，打开螺旋夹，缓缓打开取样阀，让样品气适当排空，以置换取样管线内的气体。调节螺旋夹，使气体以 200 ~ 300mL/min 的流量通过吸收器。待吸收液呈现明显蓝色，预计吸光度进入 0.1 ~ 0.7 的范围时，关闭取样阀。

2) 测定

(1) 标准曲线绘制。

①硫化钠溶液的配制和标定同“亚甲蓝法”。

②标准色阶的配制：

取 7 支比色管，用吸量管向其中的 1 ~ 7 号管依次加 0mL、1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL 硫化钠工作液，并计算各管硫化氢的量。向各管加入 40mL 钼酸铵显色液，立即盖上管塞，将比色管来回倒置两次，放置 20min 后，加入钼酸铵显色液至刻度，摇匀。

使用 20mm 比色皿，以 1 号管（空白）溶液作参比，在分光光度计波长 600nm 处测定吸光度。

(2) 样品测定。

将吸收器移入室内，于室温下放置 20min，将吸收液注入 20mm 比色皿，以未吸收硫化氢的钼酸铵显色液作参比，在分光光度计波长 600nm 处，测定吸光度。

2. 影响分析结果的主要因素及解决措施

1) 采样

(1) 原因分析：

①钼酸铵显色液长期放置会影响其对硫化氢的吸收。

②钼酸铵显色液在日光直射下会影响硫化氢的吸收。

③吸收速度不符合要求。速度过快，硫化氢吸收不完全，使分析结果偏低；速度过慢，吸收时间过长，不能及时报出分析结果。

④吸收器玻砂（3 号玻璃砂芯板）不符合要求。玻砂过粗，吸收不完全；玻砂过细，吸收阻力过大，达不到吸收速度要求。

⑤取样量不合适。取样量过多或过少，溶液颜色过深或过浅，超出标准曲线范围。

(2) 解决措施：

①钼酸铵显色液在使用前配制。

②在吸收过程中避免日光直射。

③使气体以 200 ~ 300mL/min 的流量通过吸收器。

④使用底部为 3 号砂芯板的吸收器。

⑤取样前要预测样品中硫化氢含量，然后按规程要求吸取适当样品。

2) 分析

(1) 原因分析：

①显色反应的时间未达到要求。显色时间过长，钼蓝发生分解；时间过短，反应不完全。

②结果计算时未进行体积校正。

(2) 解决措施:

①在室温下显色时间应严格控制在 20min。

②取样时一定要记录温度、大气压, 计算结果时要进行体积校正。

第二节 天然气中二氧化碳含量的测定

一、测定天然气中二氧化碳含量的目的、意义及控制指标

在有水存在时, 二氧化碳对金属的腐蚀很严重, 同时二氧化碳的存在还会降低天然气热值。通常在天然气脱硫过程中将二氧化碳同时脱除。通过对天然气中二氧化碳的分析, 指导脱硫单元调整和优化操作, 确保产品气质量达到国家标准。

GB 17820—1999《天然气》规定, 一类天然气中二氧化碳小于或等于 2.0% (体积分数), 二类天然气中二氧化碳小于或等于 3.0% (体积分数)。天然气净化厂产品气二氧化碳必须达到二类以上标准。

二、测定过程中常见问题及解决措施

目前, 天然气净化厂中二氧化碳含量的测定常用方法有气相色谱法 (SY/T 6537—2002《天然气净化厂气体及溶液分析方法》) 和氢氧化钡法 (SY/T 7506—1996《天然气中二氧化碳含量的测定 氢氧化钡法》) 两种。

(一) 气相色谱法

本方法与天然气中硫化氢含量的测定 (气相色谱法) 相同, 本节不再重复介绍。

(二) 氢氧化钡法

用准确、过量的氢氧化钡溶液吸收气样中的二氧化碳, 生成碳酸钡沉淀, 剩余的氢氧化钡用苯二甲酸氢钾标准滴定溶液滴定。根据苯二甲酸氢钾标准滴定溶液的消耗量计算气样中二氧化碳的含量。

1. 测定过程简述

1) 采样

(1) 二氧化碳含量高于 1% 的气体。

用短节胶管依次将取样阀、定量管、转子流量计和碱洗瓶 (内装 20% 氢氧化钠溶液) 连接。打开定量管活塞, 缓缓打开取样阀, 使气体以 1~2L/min 的流量通过定量管, 待通过体积等于 10~20 倍定量管容量的气体后, 依次关闭取样阀和定量管活塞, 取下定量管。

(2) 二氧化碳含量低于 1% 的气体。

取样和吸收同时进行。

2) 分析

(1) 吸收。

①二氧化碳含量高于 1% 的气体。

在硫化氢吸收器中加入 30mL 硫酸铜溶液, 依次用短节胶管连接各部分, 接通氮气源, 缓缓打开针形阀, 以 0.5L/min 的流量通氮气 5min, 停止通气。向二氧化碳吸收器中加入 50mL 氢氧化钡溶液, 将取好气样的定量管连接到吸收装置, 打开出口和入口活塞, 用针形

阀调节氮气流量，使之在二氧化碳吸收器中形成 30 ~ 50mm 高的泡沫层。继续通气，待通入 10 倍于定量管加稀释管总容量的气量后，降低气体流量至吸收器底部每分钟仅通过 20 ~ 30 个气泡，待滴定。

②二氧化碳含量低于 1% 的气体。

在硫化氢吸收器中加入 30mL 硫酸铜溶液，依次用短节胶管将各部分连接，接通氮气源，缓缓打开针形阀，以 0.5L/min 的流量通氮气 5min，停止通气。记录流量计读数作为初始读数。向二氧化碳吸收器中加入 50mL 氢氧化钡溶液，打开取样阀，适当排空后，将针形阀入口同取样阀出口连接，打开针形阀，再缓缓打开取样阀，让样品气体通过吸收装置，通气速度以二氧化碳吸收器中形成 30 ~ 50mm 高的泡沫层为宜。待通过规定的气量后，停止通气。再次接通氮气源，通气 2 ~ 3min，降低流速，待滴定。

(2) 滴定。

取下二氧化碳吸收器的胶塞，加入 80mL 无二氧化碳的水及 3 ~ 4 滴酚酞指示剂，让吸收器成 80° 倾斜，用苯二甲酸氢钾标准滴定溶液缓缓滴定至试液红色消失，用注射器取 30mL 无二氧化碳的水经二氧化碳吸收器的气体入口胶管缓缓注入，继续滴定至溶液红色消失，记录滴定液耗量，按同样的步骤做空白试验。

2. 影响分析结果的主要因素及解决措施

1) 采样

(1) 原因分析：

①在对二氧化碳含量低于 1% 的气体进行吸收时，吸收速度不符合要求。速度过快，二氧化碳吸收不完全，使分析结果偏低；速度过慢，吸收时间过长，不能及时报出分析结果。

②吸收系统内空气未赶尽，空气中的二氧化碳被氢氧化钡溶液吸收。

③吸收器玻孔不符合要求。玻孔孔径过大，硫化氢吸收不完全，其穿透后被氢氧化钡溶液吸收，使测定结果偏高；孔径过小，吸收阻力过大，达不到吸收速度要求。

④吸收器玻砂不符合要求。玻砂过粗，吸收不完全；玻砂过细，吸收阻力过大，达不到吸收速度要求。

⑤取样量过多或过少。

(2) 解决措施：

①通气速度以在二氧化碳吸收器中形成 30 ~ 50mm 高的泡沫为宜。

②向吸收器内加入氢氧化钡溶液之前，应以 0.5L/min 通氮气 5min。

③吸收器玻孔一定要选用内附玻璃孔板，板上均匀分布 20 个直径 0.5 ~ 1mm 的小孔。

④使用底部为 3 号砂芯板的吸收器。

⑤每次要预计试样用量，然后按规程要求吸取适当样品。

2) 分析

(1) 原因分析：

①硫酸铜溶液用量不够，使硫化氢不能完全被硫酸铜溶液吸收，穿透后被氢氧化钡溶液吸收，使测定结果偏高。

②空气中的二氧化碳被氢氧化钡溶液吸收，使苯二甲酸氢钾滴定液耗量增加。

③滴定过程中，滴定液与吸收器壁上沉淀物接触，使苯二甲酸氢钾标准滴定溶液耗量增加。

④滴定过程中，氮气流速过快，反应不完全，指示剂提前变色。

⑤结果计算时未进行体积校正。

(2) 解决措施:

①吸收过程要预先估算好样品中硫化氢含量,用于吸收硫化氢的硫酸铜溶液必须过量,使样品中的硫化氢被完全吸收。

②滴定过程应在氮气吹扫下进行。

③在滴定过程中,应防止滴定液与吸收器壁上沉淀物接触。

④在滴定过程中,控制氮气流速,使气泡小于每分钟 30 个气泡。

⑤取样时一定要记录温度、大气压,计算结果时要进行体积校正。

第三节 天然气中总硫含量的测定

一、测定天然气中总硫含量的目的、意义及控制指标

通过对产品气总硫的测定,分析装置脱硫的效率,并为脱硫装置操作提供指导,确保产品气达到 GB 17820—1999《天然气》标准。

GB 17820—1999《天然气》规定,一类天然气中总硫(以硫计)小于或等于 $60\text{mg}/\text{m}^3$,二类天然气中总硫小于或等于 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 。天然气净化厂产品气总硫必须达到二类以上标准。

二、分析方法

目前,天然气中总硫含量测定的方法有:氧化微库仑法(GB/T 11061—1997《天然气中总硫的测定 氧化微库仑法》)、氢解—速率计比色法(GB/T 19207—2003《天然气中总硫的测定 氢解—速率计比色法》)、荧光法等。其中氧化微库仑法是天然气净化厂普遍采用的方法,因此本节只介绍氧化微库仑法。

含硫天然气在 $900 \pm 20^\circ\text{C}$ 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。

三、测定过程简述

(一) 采样

用样品气体充分吹扫取样管线。利用样品气体的压力冲洗注射器 4~5 次后取样。

(二) 分析

1. 仪器准备

按照说明书安装仪器,并接好氮气和氧气管线,将转化炉燃烧区温度控制在 $900 \pm 20^\circ\text{C}$,预热区和出口控制在 $800 \pm 20^\circ\text{C}$ (如果转化炉只有一段温度控制,则将其控制在 $900 \pm 20^\circ\text{C}$)。每天试验前应向滴定池加入新鲜电解液,使液面高出电极 5~10mm。连续测定 4h 后更换一次电解液,也可根据试验情况随时更换。

更换进样口上的硅橡胶垫,并将氮气和氧气流量分别调至 $160\text{mL}/\text{min}$ 和 $40\text{mL}/\text{min}$ 。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旋涡。

2. 测定硫的转化率

剧烈摇动气体标准样瓶 20~25min,用气体标准样洗注射器 4~5 次后取样。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5~7s内进完。进样量一般为0.25~5mL。

对于液体标准样,进样体积需用差减法计算。

样品进注完后,通过数据处理系统自动得出硫的转化率,重复测定至少3次,取平均值。

3. 样品测定

按测定气体标准样同样的方法测定样品,通过数据处理系统直接可得样品中总硫含量。

四、影响分析结果的主要因素及解决措施

(1) 原因分析:

①硫分析仪系统的转化率与分析结果的准确度存在直接的关系。当转化率太低时,分析结果偏低;当转化率太高时,分析结果偏高。

②进样速度不合适。进样速度的快慢、含硫样品燃烧完全与否,直接影响分析结果的准确度。进样速度太慢,虽燃烧完全,但易造成扁平峰;进样速度太快,燃烧不完全,分析结果偏低,且严重污染石英管出口和滴定池。

③电解液失效或效率不好,使样品电解不完全,测定结果偏低。

④电解液量不够,使样品电解不完全,测定结果偏低。

⑤氧气和氮气比例失当。氧气过高易产生爆燃和二次燃烧;氧气过低燃烧不完全,测定结果偏低。

⑥转化炉温度控制不当。温度过低,燃烧不完全,测定结果偏低。

⑦滴定池两臂有气泡,影响仪器测定。

(2) 解决措施:

①在每次分析天然气总硫之前,必须测定仪器的转化率,转化率应在75%~120%。

②控制好进样速度,每微升液体标样和气体标样在5~7s内进完。

③每天实验前更换新鲜电解液,连续测定4h后更换一次,也可根据试验情况随时更换。

④电解液应高出电极5~10mm。

⑤调整氧气和氮气比例,使石英管燃烧状况达到最佳,氧气和氮气通常按1:4比例调节。

⑥控制好燃烧温度,通常转化炉燃烧区温度控制在 $900 \pm 20^\circ\text{C}$,预热区和出口控制在 $800 \pm 20^\circ\text{C}$ (如果转化炉只有一段温度控制,则将其控制在 $900 \pm 20^\circ\text{C}$)。

⑦排除滴定池臂的气泡。

五、氧化微库仑仪常见故障判断及排除

氧化微库仑仪常见故障分为仪器和化学测试两个部分。

(一) 仪器故障

1. 裂解炉不升温或超温

(1) 原因分析:

①炉丝发红而显示器显示不升温或显示器显示温度很高但炉丝不红,一般是热电偶损坏或温度控制器损坏。

②显示器显示温度很低且炉丝不红,当确定裂解炉熔断丝未断且220V交流电已加到电