

ICS 75.160.30  
E 24  
备案号: 1126—1998

**SY**

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/ T 7508—1997

---

油气田液化石油气中总硫的测定  
氧化微库仑法

Liquefied petroleum gas of oil and gas field—determination  
of total sulfur—Oxidative microcoulombic method

1997-12-28 发布

1998-06-01 实施

---

中国石油天然气总公司 发布

## 目 次

前言 .....	IV
1 范围 .....	1
2 引用标准 .....	1
3 方法提要 .....	1
4 试剂和材料 .....	1
5 仪器和设备 .....	2
6 试验准备 .....	2
7 试验步骤 .....	3
8 计算 .....	5
9 测定结果的允许差 .....	6

## 前 言

本标准于 1987 年 12 月 16 日首次发布，经十多年来的应用，证明本标准基本能满足生产要求。根据中国石油天然气总公司（97）中油技监字第 42 号文下发的“1997 年石油天然气工业国家标准、行业标准制修订项目计划”的安排，对 SY 7508—87 进行了修订。

本次修订的主要变更如下：

1. 增加了用气体进样器测定液化石油气中总硫含量的内容。
2. 将 SY 7508—87 的附录 A 作为本标准的第 8 章。

本标准从实施之日起，同时代替 SY 7508—87。

本标准由中国石油天然气总公司石油规划设计总院提出并归口。

本标准起草单位：四川石油管理局天然气研究院。

本标准主要起草人 何 勇

## 油气田液化石油气中总硫的 测定氧化微库仑法

Liquefied petroleum gas of oil and gas field—determination of total sulfur—  
Oxidative microcoulombic method

### 1 范围

本标准规定了用氧化微库仑法测定油气田液化石油气中总硫含量的试验方法。

本标准适用于油气田液化石油气中总硫含量的测定，测定范围为  $1\sim 400\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

SH/T 0230—92 液化石油气组成测定法（色谱法）

SH 0233—92 液化石油气采样法

### 3 方法提要

试样在氮气流携带下进入加热到一定温度的裂解管中，与氧气混合燃烧后硫转化为二氧化硫，并随氮气进入滴定池中与三碘离子反应，消耗的三碘离子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就可计算出试样的硫含量。

### 4 试剂和材料

#### 4.1 试剂

- 去离子水或等同纯度的水；
- 冰乙酸：99%；
- 碘化钾；
- 噻吩或二甲基二硫化物；
- 石油醚（90~120℃）或正庚烷；
- 氯化钾；
- 氧气：纯度不低于99%；
- 氮气：纯度不低于99.99%。

#### 4.2 材料

- 容量瓶：50mL；
- 微量进样器：10 $\mu$ L；
- 液化石油气采样器：500~1000mL；
- 稀释管：玻璃制，容积为8mL。

## 5 仪器和设备

### 5.1 微库仑仪

由下列八部分构成:

- a) 裂解炉;
- b) 裂解管: 由石英制造;
- c) 滴定池: 池中插入一对指示电极和一对电解电极, 指示电极用以指示三碘离子浓度的变化, 电解电极用以保持三碘离子的浓度;
- d) 微库仑计: 当二氧化硫进入滴定池使三碘离子浓度降低时, 能自动(或手动)接通电解, 使三碘离子恢复到原来的浓度, 并能自动(或手动)记录电解时间和电流, 最后直接显示出(或计算出)硫含量;
- e) 可调速自动进样器;
- f) 温度控制器: 由三组可控硅温度控制电路组成, 分别控制裂解炉预热区、燃烧区和出口区的温度;
- g) 流量控制器; 控制进入裂解管的气流流量;
- h) 搅拌器: 能调速的电磁搅拌器。

### 5.2 液体进样器

采用液体进样阀或已知体积的压力注射器, 用于注射微量量的液化样品。

### 5.3 气体进样器

由定量进样六通阀和气化装置组成, 用于定量注射气化后的液化石油气。

## 6 试验准备

### 6.1 取样

按 SH 0233 取样。

### 6.2 电解液的配制

称取 0.5g 碘化钾, 溶于已盛有 500mL 水的棕色玻璃容器中, 加入 0.4mL 冰乙酸, 稀释至 1000mL。电解液的有效期为 90d。

### 6.3 饱和氯化钾溶液的配制

称取 20g 氯化钾于烧杯中, 加 50mL 水溶解后, 储存于滴瓶中。

### 6.4 硫标准样的配制

用噻吩或二甲基二硫化物作为硫的标准试剂。用不含硫的石油醚(90~120℃)或正庚烷作溶剂。

用酒精灯微热玻璃安瓿瓶的球部, 然后置于干燥器中冷却至室温, 用分析天平称量安瓿瓶, 再次微热安瓿瓶的球部后, 立即将安瓿瓶的毛细口插入试剂瓶内吸入噻吩或二甲基二硫化物, 并将安瓿瓶的毛细口熔封, 冷却后称量, 两次称量之差值为吸入的试剂量。将安瓿瓶轻轻地放入预先装有约三分之一溶剂的容量瓶中, 用玻璃棒研碎, 再用溶剂稀释至刻度, 摇匀备用。

按式(1)计算硫标准样的浓度:

$$\rho = \frac{32.06 \times N \times m \times p \times 10^3}{V \times M} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $\rho$ ——硫标准样中硫的含量, mg/L;

$N$ ——硫化物分子中硫的原子数;

32.06——硫的摩尔质量, g/mol;

- $m$ ——硫化化合物的质量, mg;  
 $p$ ——硫化化合物的纯度, %;  
 $V$ ——容量瓶的体积, mL;  
 $M$ ——硫化化合物的摩尔质量, g/mol.

硫标准样的硫含量应基本接近试样的硫含量。硫标准样应当日用当日配, 每次测定转化率时应配新的标准样。

## 6.5 仪器安装

按照仪器使用说明书安装仪器, 并连接电源电路和载气管线。

## 6.6 加电解液

从滴定池内放出前次做试样的旧电解液, 加入新鲜电解液, 并使液面高出电极 5~10mm, 如连续做样, 则每隔 4h 应更换一次电解液。

## 6.7 灵敏度测定

### 6.7.1 仪器控制条件

a) 流量:

氮气: 160mL/min;

氧气: 40mL/min.

b) 炉温:

预热区: 370~420℃;

燃烧区: 710~750℃;

出口区: 570~620℃.

### 6.7.2 测灵敏度

待仪器稳定后, 按照仪器使用说明书测灵敏度, 每隔 4h 测一次。灵敏度指标达到仪器说明书规定的要求时, 方可进行转化率的测定。

## 6.8 转化率的测定

### 6.8.1 按 6.7.1 控制流量、炉温。

6.8.2 用 10 $\mu$ L 注射器抽吸标准样洗注射器三次后, 抽取标准样 4~8 $\mu$ L, 倒置排出气泡后, 将针芯向后拉动使液体凹面落在 1 $\mu$ L 标记处, 读数得  $V_1$ , 将注射器平放在自动进样器夹子上夹紧后进样, 进样速度控制在 0.1~0.2 $\mu$ L/s, 当进到注射器内的样品约剩余 0.5 $\mu$ L 时停止进样。取下注射器, 再次将针芯往后拉, 使液体凹面落在 1 $\mu$ L 标记处, 读数得  $V_2$ ,  $V_1$  与  $V_2$  的差值  $V$  即为标准样的进样量。用微库仑计滴定, 读取其显示值。一个标准样应至少重复测定两次, 取平均值。

按式 (2) 计算硫的转化率:

$$F = \frac{m}{\rho \times V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $F$ ——硫的转化率, %;

$m$ ——微库仑计滴定硫的显示值, ng;

$\rho$ ——标准样中的硫含量, mg/L;

$V$ ——进样量,  $\mu$ L。

转化率每 7d 测定一次。转化率指标达到仪器说明书规定的要求时, 方可进行试样的测定。

## 7 试验步骤

### 7.1 使用液体进样器的试验步骤

#### 7.1.1 流程连接

## 7.1.1.1 用液体进样器替换自动进样器。

7.1.1.2 按图 1 所示连接液体进样器和液化石油气采样器。用 9 号注射针与液体进样器出口管连接后插入裂解管进样口。

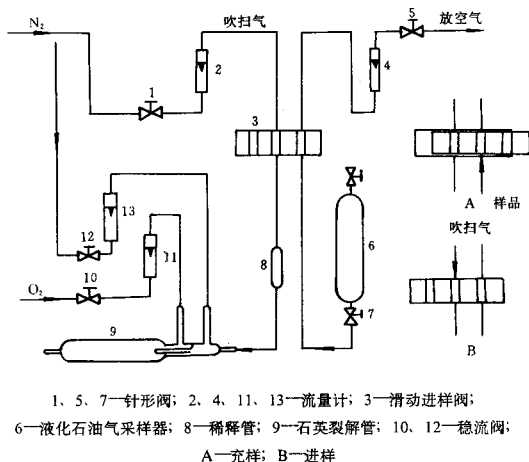


图 1 液体充样进样流程图

## 7.1.2 控制条件

## a) 流量:

吹扫气: 35mL/min;

补充载气: 105mL/min;

氧气: 60mL/min.

## b) 炉温:

预热区: 370~420℃;

燃烧区: 710~750℃;

出口区: 570~620℃.

## 7.1.3 充样

将阀 7 全打开, 阀 5 微开充分排空直至流量计 4 充入液体为止, 拉出滑动进样阀手柄 (见图 1 中 A, 样品充入阀芯, 吹扫阀芯 10~20s.

## 7.1.4 进样

推动滑动进样阀手柄 (见图 1 中 B). 阀芯对准吹扫气, 阀芯内的样品被吹入稀释管, 再进入裂解管氧化裂解。用微库仑计滴定, 读取其显示值。一个试样应至少重复测定两次, 取平均值。

注: 是否需连接稀释管, 取决于裂解管的积碳情况。

## 7.2 使用气体进样器的试验步骤

## 7.2.1 流程连接

## 7.2.1.1 用气体进样器替换自动进样器。

7.2.1.2 按图 2 所示连接气体进样器和液化石油气采样器。

7.2.2 控制条件

按 7.1.2 进行。

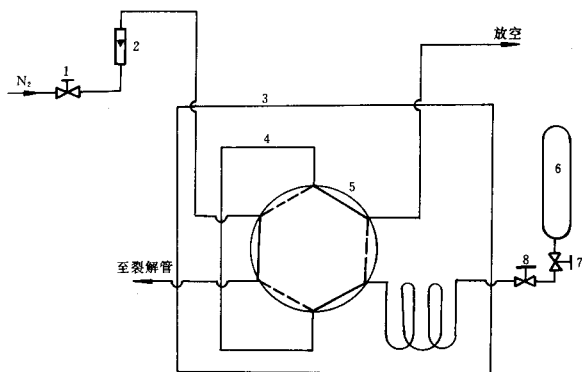
7.2.3 充样

调节恒温气化室的温度到 60~80℃，将定量进样六通阀转向取样位置。打开阀 7 后，再慢慢打开流量调节阀 8 充分排空，应注意避免有液体冲出。排出的冲洗管路的气体应引出室外。

7.2.4 进样

转动定量进样六通阀于进样位置，定量管内的样品被吹入裂解管。用微库仑计滴定，读取其显示值，并记录大气压力和气化室温度。

注：进样前整个进样系统应试漏，如有漏气现象，应排除后才能进样。



1、7、8—针形阀；2—流量计；3—汽化室；  
4—定量管；5—定量进样六通阀；6—液化石油气采样器

图 2 气体充样进样流程图

## 8 计算

8.1 液体进样器测定液体样品中总硫含量的计算

8.1.1 试样中以质量分数表示的总硫含量按式(3)计算：

$$w = \frac{m}{V \times d \times F} \dots\dots\dots(3)$$

式中：w——试样中的总硫含量， $10^{-6}$ ；  
m——微库仑计滴定硫的显示值，ng；  
V——进样量， $\mu\text{L}$ ；  
d——试样密度， $\text{g}/\text{cm}^3$ ；



$F$ ——硫的转化率, %。

8.1.2 挥发成气态时试样中的总硫含量按式(4)计算:

$$\rho = \frac{m \times M}{24,055 \times V \times d \times F} \quad \text{.....(4)}$$

式中:  $\rho$ ——试样中的总硫含量,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$m$ ——微库仑计滴定硫的显示值,  $\text{ng}$ ;

$M$ ——液化石油气的摩尔质量,  $\text{g}/\text{mol}$ ;

$V$ ——进样量,  $\mu\text{L}$ ;

$d$ ——试样密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$F$ ——硫的转化率, %;

24,055——在  $20^\circ\text{C}$  和  $101.325\text{kPa}$  状态下气态液化石油气的摩尔体积,  $\text{L}/\text{mol}$ 。

注: 液化石油气的摩尔质量  $M$  按 SH/T 0230 计算。

8.2 气体进样器测定气化气样中总硫含量的计算

8.2.1 气体的体积按式(5)换算:

$$V_n = \frac{V \times p}{101,325} \times \frac{293,15}{273,15 + t} \quad \text{.....(5)}$$

式中:  $V_n$ ——在  $20^\circ\text{C}$  和  $101.325\text{kPa}$  状态下试样的体积,  $\text{mL}$ ;

$V$ ——定量进样六通阀的取样体积,  $\text{mL}$ ;

$p$ ——取样时的大气压力,  $\text{kPa}$ ;

$t$ ——恒温气化室的温度,  $^\circ\text{C}$ 。

8.2.2 气化气样中的总硫含量按式(6)计算:

$$\rho = \frac{m}{V_n \times F} \quad \text{.....(6)}$$

式中:  $\rho$ ——气化气样中总硫的含量,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$m$ ——微库仑计滴定硫的显示值,  $\text{ng}$ ;

$F$ ——硫的转化率, %。

## 9 测定结果的允许差

同一操作者, 连续两次测定的结果之差不得超过表 1 规定的数值。

表 1 允许相对误差

总硫含量的测量范围		允许相对误差 (以较小值为基准) %
质量分数 $w$ $10^{-5}$	质量浓度 $\text{mg}/\text{m}^3$	
$\leq 10$	$\leq 20$	20
$> 10$	$> 20$	10