

纸带法测定天然气、煤气和液化石油气中的硫化氢

刘为¹ 陈梓² 李玉书³

(1. 输气管理处设计研究所 2. 北京炼焦化学厂 3. 洛阳石化设计研究院)

摘要 本文描述用 GD—101 硫化氢自动分析仪测定天然气、煤气和液化石油气中的硫化氢。纸带法操作简单、方法自动、可取代碘量法、层析法和比色法，具有推广价值。

1 前言

天然气、煤气和液化石油气中的硫化氢，燃烧时严重污染环境，工业使用时，会使工艺催化剂中毒、设备腐蚀。因此必须及时准确测定，严加控制。

测定天然气中的硫化氢，目前采用碘量法[1]、比色法[2]和纸带法[3]。全国天然气标委会曾组织该系统数家单位，对上述几个方法，用标样和实际样品进行过充分比对，认为纸带法，操作简单、方法自动、适宜在线分析、而且重复性好，而三个方法的测量误差均在方法允许范围内。

测量煤气、液化石油气中的硫化氢，目前采用层析法[4]或碘量法测量大于 10mg/m³ 的硫化氢，当含量更低时，必须采用更麻烦的比色法。

最近几年，纸带法测定气体中的硫化氢，已在国内逐步推广，并有标准方法[3]。自动化程度高的仪器也相继问世。相比其他方法，纸带法和有关仪器具有以下特点：1、不需液体试剂，能自动运行。2、测量范围广，0.2—4000mg/m³ 均可测定。3、既可在线也可取样分析。4、节约试剂，20 米纸带可测 2000 个样品。5、用汉字显示和作图，数据可储存和远传。6、采用自带电解标准硫化氢气体，操作方便，可长期保存。

本文描述采用 GD—101 硫化氢自动分析仪[5][在线型]测定了天然气和煤气中的硫化氢，因为石化工厂对防爆要求高，该仪器不防爆，所以采用取样型仪器测定了液化石油气中的硫化氢。均获得非常满意的结果，建议广泛推广使用。

2 使用仪器的基本原理、结构和性能特点

纸带法测定硫化氢的基本原理是基于硫化氢和纸带上浸有的铅离子反应产生 PbS 呈黑色斑点，通过光电系统把黑色变成电信号，再把这种电信号和气体中硫化氢浓度关联起来，通过标样校正后，即可计算硫化氢含量。GD-101 硫化氢自动分析仪[5]，采用滴定分析和比色分析相结合的原理确定硫化氢含量。假设白纸的反射光强度为 I_0 ，当硫化氢和铅离子反应达到反射光强度为 I 时为终点，所需时间为 T ，实验表明硫化氢浓度和反应时间呈反比，根据时间便可确定硫化氢含量，当硫化氢含量很低时，控制一定的反应时间，就可根据 I_0-I 和 C 呈正比来计算硫化氢含量，这样，就扩充了硫化氢的测量范围和测量精度。

仪器主要由气路系统、光电系统、走纸系统、标样系统、控制系统和键盘显示系统组成。其中采用红外光电检测系统、电解产生硫化氢标准气体和大液晶屏显示汉字和作图，并且具有微机远程控制和数据采集功能，是该仪器的特点。

作者简介: 刘为 男 1957 年 10 月出生，高级工程师，长期从事天然气分析方法的研究。

分析天然气和煤气中硫化氢时，采用在线分析较方便。分析液化石油气中的硫化氢时，采用取样分析，将装有样品的气袋连到仪器样品气入口，仪器内有一个微型泵，自动将样品抽入气路系统，便可自动显示分析结果。

3 试验方法

3.1 标样浓度的准确性：通过电解产生标准浓度的硫化氢气体全部吸收，用碘量法测量它的浓度。

3.2 最低检测下限的确定：使用尽可能低浓度的硫化氢标样，测量产生的信号变化，绘制信号-浓度曲线，并与信号的噪音比较，便可确定最低检测下限。

3.3 分别测定不同含量的标样和样品，确定方法的精度，并得到与其它标准方法结果的对比数据。

4 结果与讨论

4.1 用碘量法测量电解产生的硫化氢气体的结果列于表 1，数据表明在允许的偏差范围内。

表 1 碘量法测量标样结果

产生硫化氢标样浓度 mg/m^3	碘量法分析结果 mg/m^3	相对偏差 (%)
100	93.04	-6.6
200	190.73	-4.6

4.2 载气流速为 $100\text{ml}/\text{分}$ ，标样浓度为 $1\text{-}4\text{mg}/\text{m}^3$ 时，每次测量信号的变化，并绘制信号-浓度曲线，如图 1 所示。从图中可以看出，在低含量范围内，信号和浓度呈正比，最低检测下限为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 左右，

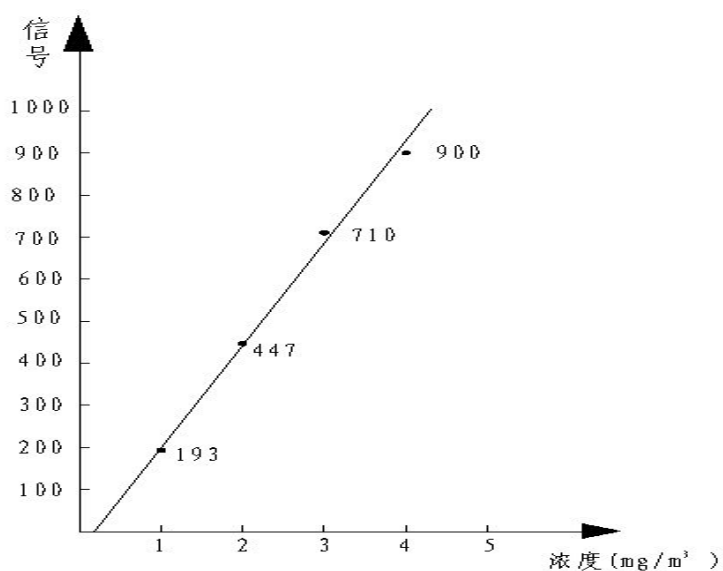


图 1 信号 — 浓度曲线

4.3 在线分析天然气中硫化氢浓度的平行结果列于表 2。与碘量法分析结果的比较列于表 3。数据表明，结果的重复性非常好，与碘量法分析结果基本一致。

表 2 分析天然气中硫化氢结果的重复性

时间	含量 mg/m ³	时间	含量 mg/m ³	时间	含量 mg/m ³
9:20	17.6	9:31	17.4	9:41	17.9
9:22	17.7	9:33	17.4	9:43	17.5
9:25	17.2	9:35	17.4	9:45	17.8
9:27	17.5	9:37	17.4	9:47	17.2
9:29	17.7	9:39	17.3	9:49	17.3

表 3 与碘量法分析结果比较

序号	样品名称	纸带法结果 mg/m ³	碘量法结果 mg/m ³	相对偏差%
1	华阳天然气 1	18.40	19.30	4.66
2	华阳天然气 2	22.14	23.88	7.29
3	越溪天然气 1	473.2	498.61	5.10
4	越溪天然气 2	478.2	515.54	7.24
5	越溪天然气 3	472.9	515.10	8.19

4.4 在线分析煤气中硫化氢浓度的结果与碘量法分析结果的比较列于表 4。数据表明，与碘量法分析结果基本一致。

表 4 与碘量法分析结果比较

时间	样品名称	纸带法结果 mg/m ³	碘量法结果 mg/m ³	相对偏差%
9:50	煤气	26.6	30.0	11.3
10:45	煤气	36.0	35.1	-2.56
11:35	煤气	27.2	29.1	6.53
13:45	煤气	12.5	13.3	6.01
14:45	煤气	7.08	6.5	- 8.9
16:40	煤气	2.8	3.4	17.6

4.5 取样分析液化石油气中硫化氢浓度的结果列于表 5。与层析法分析结果的比较列于表 6 数据表明，对大于 3mg/m³ 的样品相对偏差在 6%以内。与层析法结果的偏差在允许范围内。

表 5 取样分析结果的重复性

序号	分析结果 mg/m ³	平均值 mg/m ³	相对偏差%
1	0.4,0.7,0.7,0.7,0.7,0.4,0.4,0.4,0.7,0.7	0.58	26.71
2	3.4,3.4,3.2,2.9,3.4,3.4,3.2,3.6,3.4,3.4	3.3	5.8
3	8.8,9.1,8.8,8.8,9.1,8.6,8.8,8.6,8.6,8.9	8.8	2.11
4	18.7,18.0,19.3,18.8,18.4,20.0,18.5,17.8,18.2,19.0	18.7	3.49
5	46.2,46.0,45.1,45.7,46.7,47.2,46.0,45.1,47.4,45.3	46.1	1.78
6	95.7,96.7,96.7,99.9,98.8,95.1,100.6,95.2,99.9,98.6	97.7	2.13

表 6 与层析法分析结果比较

序号	纸带法结果 mg/m ³	层析法结果 mg/m ³	相对偏差%
1	8.8	10.6	9.2
2	18.7	20	4.1
3	46.1	53	6.9
4	97.7	106	4.1

5 结 论

- 5.1 用纸带法测定液化石油气中的硫化氢,只需把取样袋装在进气口上,就能自动显示结果,与层析法和比色法相比,操作简单,方法全自动。在线分析天然气中的硫化氢,与碘量法相比,同样具有上述优点。
- 5.2 纸带法灵敏度高,测量范围宽,可替代比色法、层析法和部分碘量法,只有大于4000mg/m³的样品,采用碘量法较有利。
- 5.3 纸带法节约试剂,分析成本低。
- 5.4 GD-101 硫化氢自动分析仪,操作简单、性能稳定、结果重复性好。

参考文献:

1. GB/T 11060.1-1998 天然气中硫化氢含量的测定[碘量法]
2. GB/T 11060.2-1998 天然气中硫化氢含量的测定 [亚甲蓝法]
3. GB/T 2018605.2-2001 天然气中硫化氢含量的测定第 2 部分: 醋酸铅反应速率单光路检测法。
4. SH/T 0231-92 液化石油气中硫化氢含量测定法[层析法]
5. 李玉书, 李晓东.分析仪器, 2009, (3): 12--15

Determination of hydrogen sulfide by the paper tape method in natural gas COAL gas and liquefied petroleum gas ., Li uWei¹, Chen Zi² Li YuShu³ (1. Gas Management Service Design institutet 3.Luoyang Petrochemical Design Research institute)

This article describes with GD-101 the hydrogen sulfide automatic analyzer determinations of hydrogen sulfide in the natural gas、 COAL gas and the liquified petroleum gas . The paper tape method is simple and automatic, may substitute for the iodimetric, the chromatographic analysis and the color method, has the promoted value. . 2. Beijing Coking Chemical Plan