



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4433—2016

原油上方气相硫化氢的测定 试管法

Determination of hydrogen sulfide in the vapor phase above crude oil—
Detector tube method

2016-03-09 发布

2016-10-01 实施



中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用 ASTM D5705-12《残渣燃料油上方气相硫化氢测量的标准试验方法》。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局，中国检验认证集团宁波有限公司。

本标准主要起草人：邬蓓蕾、胡正兵、王豪、汪志凯、薛新春、王群威。

原油上方气相硫化氢的测定 试管法

1 范围

本标准规定了原油上方空间气相硫化氢浓度的测试方法。

本标准适用于原油上方空间中体积分数范围在 5 mL/kL~4 000 mL/kL 之间的气相硫化氢浓度的测试。

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 4756 石油液体手工取样法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

上方平衡空间 equilibrium headspace

所有气相成分与液相成分处于平衡状态的液体上方气体空间。

4 方法概要

在一个 1 L 试验容器中倒入约 50% 容量的含有硫化氢的原油样品,用氮气置换试验容器中原油试样上方空间的气体,经加热、振荡处理使原油中液相硫化氢和上方气相硫化氢处于平衡状态,使用手工泵和带刻度的变色检测管来测量试验容器中原油上方平衡空间气相硫化氢浓度。

5 试剂和材料

5.1 容器

盛样容器和试验容器应由不与硫化氢反应的材料制成(如带有旋转盖的 1 L 圆形玻璃瓶),瓶体洁净干燥。试验容器的 50% 容量处应有标记。

5.2 可变色检测管

密封的玻璃管尖端尺寸应符合相应采样器的管套大小。管中的试剂层,一般为涂有活性化学药品的硅胶基底,与硫化氢有特定反应,并且当接触含有硫化氢的气体样本时会产生明显的变色反应。检测管上应直接标明校准刻度,或方便读出硫化氢浓度值的其他标记,刻度应显示出反应物变色长度与硫化氢浓度的对应关系。

5.3 氮气

纯度大于 99.9%。

6 仪器

6.1 振荡器

一种台式轨道振荡器,配有可以固定 1 L 圆形玻璃瓶的夹具,并能在 220 r/min 的转速下工作。

6.2 计时器

能够以秒为间隔从 1 s 计时到 30 min。

6.3 带有测温装置的瓶塞

一个带有测温装置并与圆形玻璃瓶(5.1)配套的软木塞,测温装置(配有 200 mm 长芯轴的表盘式温度计)能够准确测量 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的试样温度,其长度应足以进入试样液面以下至少 25 mm,且与试验容器底部距离不小于 25 mm。

6.4 烘箱或水浴

能够将试样加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.5 采样器

一种手动的活塞式或风箱式采样器,其一个行程可产生 $100\text{ cm}^3 \pm 5\text{ cm}^3$ 的气体,应与配套的检测管一起使用。

7 样品

按 GB/T 4756 标准取得代表性样品。至少取 2 瓶 1 L 容量的样品,尽量充满盛样容器的上方空间。迅速密封并立即送至试验地点,每个样品的测试应在取样后 1 h~4 h 内完成。剩余样品不应保存并用于下次试验,一个单独样品只能用作一次测试。

8 试验步骤

8.1 测试前准备

8.1.1 将充满样品的盛样容器(5.1)在室温下放置至少 1 h,然后倒出部分样品至空的 1 升试验容器(5.1)中,直至其容积的 $50\% \pm 5\%$ 处。剩余样品根据有关规定作废弃油品处理。

8.1.2 插入一根氮气(5.3)吹扫管线至原油样品液面上方 13 mm 范围内,以 2 L/min 的速率对试样上方空间的气体进行 30 s 置换。尽量减少试验容器打开时间以避免样品蒸汽的损耗。在氮气吹扫完成后立即用一个带有表盘式温度计的软木塞(6.3)将试验容器开口封闭,如图 1a)所示。

8.1.3 将装有样品的试验容器(5.1)放入烘箱或水浴(6.4)中,设定温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热至样品温度达到 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为止。样品应在烘箱或水浴(6.4)中放置至少 30 min,包括加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的时间。

8.1.4 在样品加热同时,将一个未开口的检测管(5.2)装入采样器(6.5)中,并检查采样器(6.5)的气密性。具体参照使用说明书中有关详细操作以及对于泄漏故障排除说明开展气密性检查,检查一般应持续 1 min。

8.1.5 从烘箱或水浴(6.4)中取出试验容器,并放入振荡器(6.1)的夹具中固定,以 220 r/min 的速率振荡 $3\text{ min} \pm 1\text{ s}$,使硫化氢液相和气相间处于平衡状态。

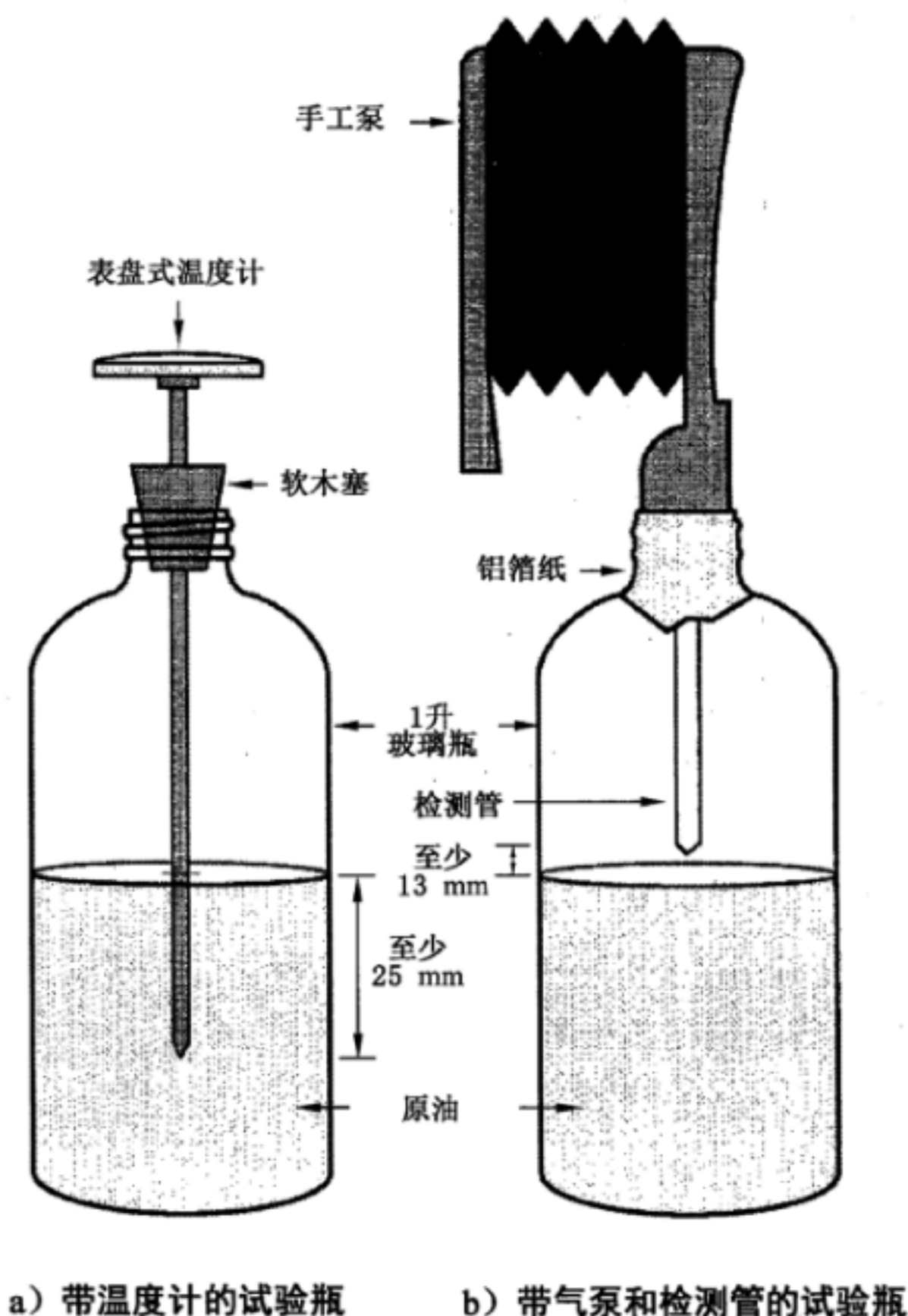


图 1 原油上方气相硫化氢测试示意图

8.2 样品测试

8.2.1 将试验容器(5.1)静置于水平试验台面上,取出带有温度计的瓶塞(6.3),并立即用铝箔纸将瓶口密封。

8.2.2 根据硫化氢浓度估计值,选择一个合适测量范围的检测管(5.2)。当变色长度超过检测管(5.2)刻度范围一半以上时,读数的准确性将相对提升。

8.2.3 打开检测管(5.2)尖端,并将其插入采样器(6.5)中,注意管上的流动方向指示标记。从试验容器上的铝箔中将检测管(5.2)插入,握住采样器(6.5)使检测管不要接触样品,且与液面保持至少 13 mm 距离,如图 1b)所示。挤压完成一次采样器(6.5)的完全压缩操作。

8.3 测试数据

8.3.1 松开采样器(6.5),释放压力后取出检测管,并立即从检测管上的刻度或随附的图表中读取硫化氢浓度值,数据应在变色部分的最大值点读取。如果有变色不均匀现象发生,则读取变色最大值点和最小值点数值,并取两个读数的算术平均值。

8.3.2 如果检测管刻度说明指定超过一个行程,则按额定行程数对采样器重复 8.2.3 和 8.3.1 中的操作,或者对一个行程操作读数按式(1)作如下修正:

$$C_{\text{cor}} = C_0 \times S_s \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_{cor} ——体积分数修正值,单位为毫升每千升(mL/kL);

c_o ——体积分数观测值,单位为毫升每千升(mL/kL);

s_s ——额定行程。

如果试验是在海拔 610 m 以上高度进行的,则有必要对读数按式(2)进行大气压力修正:

$$c_{\text{cor}} = c_o \times p_{\text{atm}} / p \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_{cor} ——体积分数修正值,单位为毫升每千升(mL/kL);

c_o ——体积分数观测值,单位为毫升每千升(mL/kL);

p_{atm} ——标准大气压力,101.325 kPa;

p ——大气压力,单位为千帕(kPa)。

8.3.3 如果体积分数值超出读数最大值或达不到检测管的最小刻度,则需更换一个不同量程的检测管并重新测试样品。不对已试验样品重复测试或重复使用同一个检测管。用不同量程检测管和新样品重新试验,直到读数在刻度范围之内或体积分数小于 5 mL/kL 为止。

8.3.4 在测得一个良好的数据结果后,对同一批原油的不同样品,用新的检测管重复上述步骤进行试验。

8.3.5 记录原始读数、行程数修正值、大气压力修正值以及测试温度。

9 结果计算与报告

计算各样品试验数据的算术平均值,作为原油上方气相硫化氢浓度值,结果保留整数。对每批试验原油出具气相硫化氢浓度平均值报告,以体积分数(mL/kL)作为单位,同时注明试验温度。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下,两个测试结果的绝对差值小于或等于重复性限(r)的概率为 95%,重复性限(r)按式(3)方程式计算:

$$r = 0.20X + 10 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

r ——重复性限值,单位为毫升每千升(mL/kL);

X ——两次试验结果的平均值,单位为毫升每千升(mL/kL)。

10.2 再现性

在再现性条件下,两个测试结果的绝对差值小于或等于再现性限(R)的概率为 95%,再现性限(R)按式(4)方程式计算:

$$R = 0.30X + 15 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

R ——再现性限值，单位为毫升每千升(mL/kL)；

X ——两次试验结果的平均值，单位为毫升每千升(mL/kL)。

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
原油上方气相硫化氢的测定 试管法
SN/T 4433—2016

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)68533533
网址 www.spc.net.cn

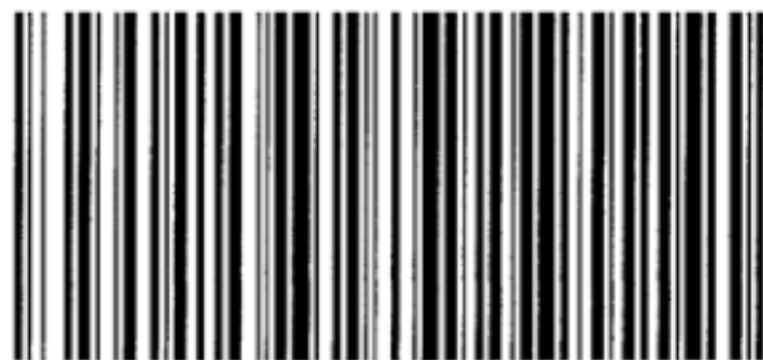
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字
2016年9月第一版 2016年9月第一次印刷
印数 1—1 100

*

书号: 155066 • 2-30532



SN/T 4433-2016