

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12046-3:2017

ISO 6326-3:1989

**KHÍ THIÊN NHIÊN - XÁC ĐỊNH CÁC HỢP CHẤT
LƯU HUỖNH - PHẦN 3: XÁC ĐỊNH HYDRO SULFUA,
LƯU HUỖNH MERCAPTAN VÀ CACBONYL SULFUA
BẰNG PHÉP ĐO ĐIỆN THẾ**

*Natural gas - Determination of sulfur compounds - Part 3: Determination of hydrogen sulfide,
mercaptan sulfur and carbonyl sulfide sulfur by potentiometry*

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12046-3:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 6326-3:1989.

TCVN 12046-3:2017 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC193 Sản phẩm khí biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ ISO 6326 *Natural gas – Determination of sulfur compounds* còn các phần sau:

- ISO 6326-1:2007, Part 1: *General introduction*;
- ISO 6326-5:1989, Part 5: *Lingener combustion method*.

Lời giới thiệu

Việc tiêu chuẩn hóa một vài phương pháp để xác định các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên là cần thiết vì tính đa dạng của các hợp chất này [hydro sulfua, cacbonyl sulfua, thiol (mercaptan), tetrahydrothiophen (THT), v.v...] và các mục đích của những phép xác định (yêu cầu độ chính xác, phép đo tại đầu khoan hoặc đường ống vận chuyển, v.v...).

Để cho người sử dụng lựa chọn phương pháp thích hợp nhất với nhu cầu và thực hiện các phép đo trong các điều kiện tốt nhất, ISO 6326 đã được xây dựng thành nhiều phần.

ISO 6326-1 đưa ra sự so sánh nhanh các phương pháp tiêu chuẩn hóa và do vậy cung cấp thông tin để lựa chọn phương pháp.

Tiêu chuẩn này và ISO 6326-5 mô tả chi tiết các phương pháp tiêu chuẩn hóa khác nhau.

Phép xác định lưu huỳnh tổng được quy định trong ISO 4260:1987 *Sản phẩm dầu mỏ và các hydrocacbon – Xác định hàm lượng lưu huỳnh – Phương pháp đốt Wickbold*.

Khí thiên nhiên - Xác định các hợp chất lưu huỳnh

Phần 3: Xác định hydro sulfua, lưu huỳnh mercaptan và cacbonyl sulfua bằng phép đo điện thế

Natural gas – Determination of sulfur compounds –

Part 3: Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbon sulfide by potentiometry

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp điện thế để xác định hydro sulfua, lưu huỳnh mercaptan và lưu huỳnh cacbonyl sulfua trong khí thiên nhiên trong dải nồng độ bằng hoặc cao hơn 1 mg/m^3 . Khí phải không có bụi, mù, oxy, hydro cyanua và cacbon disulfua. Tỷ lệ hydro sulfua/ lưu huỳnh mercaptan và tỷ lệ lưu huỳnh mercaptan /hydro sulfua không vượt quá 50:1.

Tiêu chuẩn này không khuyến nghị áp dụng đối với các khí có chứa cacbon dioxit lớn hơn khoảng 1,5 % (theo thể tích).

CHÚ THÍCH: Trong TCVN 12046 (ISO 6326), 1 m^3 khí được biểu thị tại điều kiện chuẩn ($0 \text{ }^\circ\text{C}$; $101,325 \text{ kPa}$).

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh– Buret.*

TCVN 7151 (ISO 648) *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức.*

TCVN 7153 (ISO 1042) *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức.*

ISO 6326-1, *Natural gas – Determination of sulfur compounds – Part 1: General introduction (Khí thiên nhiên – Xác định hợp chất lưu huỳnh – Phần 1: Giới thiệu chung).*

3 Nguyên tắc

Hydro sulfua và các mercaptan được hấp thụ trong dung dịch nước kali hydroxit 35 % (theo khối lượng) và cacbonyl sulfua trong dung dịch monoetanolamin etanolic 5 % (theo khối lượng). Các dung dịch được chuẩn độ điện thế sử dụng dung dịch bạc nitrat với hệ điện cực bạc/bạc sulfua để cho biết điểm cuối.

4 Thuốc thử và vật liệu

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử có cấp phân tích được công nhận và chỉ sử dụng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Kali hydroxit, dung dịch

Hòa tan 35 g kali hydroxit (KOH) trong 65 g nước.

CHÚ THÍCH: Để ngăn ngừa sự cản trở của các ion kim loại nặng, thêm 0,5 g hỗn hợp axit polyaminoaxetic vào 50 mL dung dịch hấp thụ để khử hoạt tính của các ion kim loại nặng.

Hỗn hợp bao gồm các phần bằng nhau của

Muối pentasodium của axit dietyltriamin pentaaxetic (Na_5DTPA);

Muối trisodium của axit N-hydroxyetylendiamin triaxetic (Na_3HEDTA);

Muối sodium của N,N-di(2-hydroxyetyl-glycin) (NaDHEG);

Muối tetrasodium của axit etylendiamin tetraaxetic (Na_4EDTA).

4.2 Monoetanolamin, dung dịch

Hòa tan 5 g monoetanolamin ($\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}$) trong 95 g etanol.

4.3 Nitơ, có độ tinh khiết lớn hơn 99,95 %, không có oxy, có áp suất.

4.4 Bạc nitrat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,01 \text{ mol/L}$.

Để chuẩn bị dung dịch bạc nitrat sử dụng nước cất đã đun sôi, được để nguội đến 20°C trong khi sục nitơ (4.3), để loại bỏ các vết của oxy.

Hòa tan khoảng 1,7 g bạc nitrat trong 200 mL nước trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL (5.6) và định mức đến vạch bằng nước. Chuẩn hóa dung dịch bằng axit clohydric [$c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/L}$].

4.5 Amoni hydroxit, dung dịch ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,90 \text{ g/mL}$).

4.6 Dung dịch điện phân

Trộn 1000 mL metanol và 25 mL dung dịch amoni hydroxit (4.5).

4.7 Bông cotton, để loại bỏ bụi.

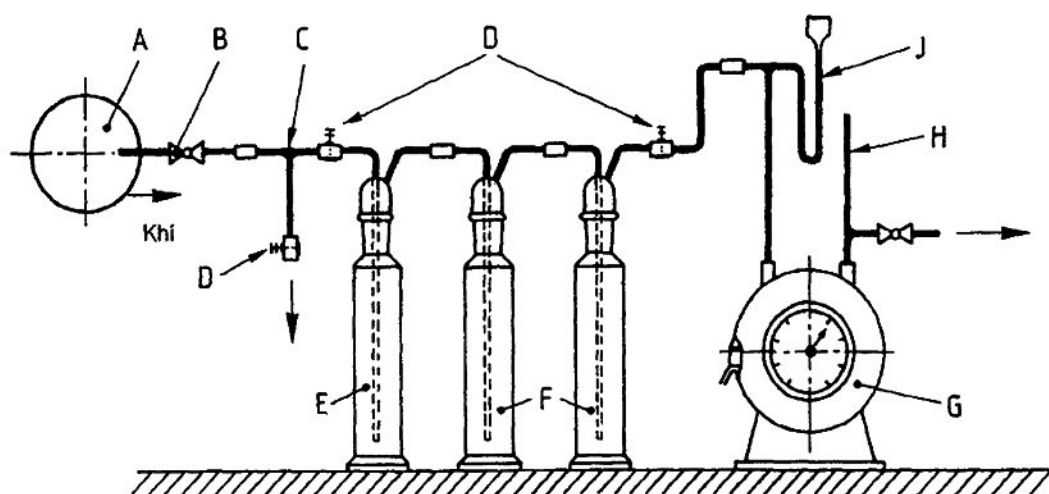
5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và

5.1 Thiết bị thử nghiệm, (xem Hình 1), bao gồm ba chai rửa (chất hấp thụ tốc độ cao có kết cấu thích hợp), đường kính lỗ lớn nhất từ 90 μm đến 150 μm ; chai rửa để loại bỏ bụi, nếu yêu cầu; đồng hồ đo khí, kiểu ướt, dung sai 0,1 L, có nhiệt kế và áp kế nước. Nhiệt kế phải có dải đo từ 0 $^{\circ}\text{C}$ đến ít nhất 30 $^{\circ}\text{C}$. Khoảng cách vạch chia phải không nhỏ hơn 0,5 $^{\circ}\text{C}$.

Các bộ nối giữa ba chai rửa phải là thủy tinh với thủy tinh được gắn kín bằng ống fluoroelastomer.

CHÚ THÍCH: Đối với các mức thấp của hợp chất lưu huỳnh, nên ghép sát đầu nối và van khóa bằng các nút polytetrafluoroetylen thay cho các kẹp vận.



CHÚ DẪN:

A	đường khí	F	chai rửa cho dung dịch monoetanolamin
B	van lấy mẫu	G	đồng hồ đo khí
C	ống chữ T	H	nhiệt kế
D	kẹp vận	F	áp kế nước
E	chai rửa dung dịch kali hydroxit		

Hình 1 – Thiết bị thử nghiệm

5.2 Pipet một vạch, dung tích 10 mL, phù hợp với TCVN 7151 (ISO 648).

5.3 Microburet, dung tích 10 mL, phù hợp với TCVN 7149 (ISO 385).

5.4 Cốc, dung tích 300 mL.

5.5 Ống đong, có dung tích 50 mL.

5.6 Bình định mức một vạch, dung tích 1000 mL, phù hợp với TCVN 7153 (ISO 1042).

5.7 Vôn kế trở kháng cao, dải 1000 mV, độ chính xác tốt hơn ± 5 mV. (Có thể sử dụng thiết bị chuẩn độ tự động, miễn là nó đáp ứng yêu cầu kỹ thuật trên).

5.8 Điện cực đo bạc/bạc sulfua

CHÚ THÍCH: Các điện cực màng tinh thể chọn lọc ion bạc/bạc sulfua có sẵn trên thị trường và cho phép chuẩn độ nhanh hơn và chính xác hơn, đặc biệt tại các nồng độ lưu huỳnh thấp. Nếu không có sẵn điện cực như vậy, có thể chuẩn bị điện cực bạc thông thường/bạc sulfua theo quy trình sau.

Chuẩn bị dung dịch natri sulfua và natri hydroxit bằng cách hòa tan 1,2 g natri sulfua nonahydrat ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) và 40 g natri hydroxit trong 1 L nước.

Làm sạch kim loại bạc của điện cực bằng giấy nhám mịn và ngâm trong 100 mL dung dịch natri sulfua/natri hydroxit, khuấy dung dịch và thêm 10 mL dung dịch bạc nitrat (4.4) trong khoảng 10 min đến 15 min. Lấy điện cực ra khỏi dung dịch, rửa điện cực bằng nước và lau nhẹ nhàng bằng vải sạch. Lớp phủ nên kéo dài một vài tuần.

Trước khi sử dụng, ngâm điện cực ít nhất 5 min trong 100 mL dung dịch điện phân (4.6) thêm 0,5 mL dung dịch bạc nitrat (4.4). Bảo quản điện cực trong dung dịch này.

5.9 Điện cực chuẩn bạc/bạc clorua.

5.10 Máy khuấy điện.

6 Lấy mẫu

Khuyến nghị lấy mẫu trên đường ống. Trong trường hợp phải lấy mẫu gián tiếp, sử dụng chai chứa lấy mẫu theo Điều 3 của ISO 6326-1:1989.

7 Cách tiến hành

7.1 Vận hành sơ bộ

Lắp các cột hấp thụ theo dãy, như trình bày trong Hình 1.

Cho 50 mL dung dịch kali hydroxit (4.1) vào chai rửa (E), và 50 mL dung dịch monoetanolamin (4.2) vào trong hai chai rửa (F). Để loại bỏ oxy hòa tan trong dung dịch hấp thụ, sục nitơ (4.3) vào thiết bị trong 5 min đến 10 min, với tốc độ 1 L/min đến 2 L/min.

Để chuyển các chai rửa, cần đóng kín chặt bằng kẹp vận (D), đến điểm lấy mẫu và lắp vào thiết bị thử nghiệm như trình bày trong Hình 1. Nếu yêu cầu, nối chai rửa bổ sung đã được nhồi bông cotton (4.7) giữa van khóa lấy mẫu (B) và ống chữ T (C) để chắn các hạt rắn bất kỳ.

7.2 Hấp thụ (xem Hình 1)

Thổi đường lấy mẫu và ống chữ T (C) bằng khí. Mờ kẹp vận (D) tại đường vào và đường ra của các chai rửa (E và F) và ghi lại số đọc ban đầu của đồng hồ đo khí (G).

Khí được đi qua các dung dịch hấp thụ với tốc độ dòng là $120 \text{ L/h} \pm 20 \text{ L/h}$. Đọc nhiệt độ và áp suất của khí và áp suất khí quyển trong suốt quá trình hấp thụ. Lượng khí phụ thuộc vào hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh; 100 L đến 200 L là đủ trong hầu hết các trường hợp.

Đóng van lấy mẫu (B) và đọc lượng khí đã đi qua các dung dịch trên đồng hồ đo khí (G). Bằng đầu cuối mở của ống chữ T, cho 10 L nitơ đi qua các chai rửa để chuyển cacbonyl sulfua đã hòa tan ra khỏi kali hydroxit để vào dung dịch monoetanolamin. Đóng các chai rửa (E và F) kín chặt và chuẩn độ dung dịch chứa các hợp chất lưu huỳnh hấp thụ ngay lập tức.

7.3 Chuẩn độ điện thế

7.3.1 Xác định hydro sulfua và lưu huỳnh mercaptan

Thổi nitơ (4.3) vào cốc dung tích 300 mL. Chuyển định lượng các chất có trong chai rửa (E) vào cốc và pha loãng với khoảng 200 mL nước cất đã sôi, nguội đến $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Trong khi sục nitơ (4.3), sử dụng pipet thêm 2 mL dung dịch amoni hydroxit đậm đặc (4.5).

CẢNH BÁO: Không được thêm amoniac sau khi chuẩn độ đã được bắt đầu vì có thể tạo thành hợp chất nổ.

Pha loãng dung dịch hấp thụ là cần thiết để đạt được đáp ứng nhanh của von kế (5.7).

Nhúng các điện cực (5.8 và 5.9) vào trong hỗn hợp này. Bắt đầu thổi nitơ trên bề mặt chất lỏng và tiếp tục việc này trong suốt quá trình chuẩn độ. Khuấy dung dịch bằng máy khuấy điện (5.10). Bắt đầu chuẩn độ ngay khi đạt được điện thế không đổi (điện thế ban đầu). Điều kiện này được hoàn thành nếu điện thế thay đổi nhỏ hơn 5 mV/min . Đối với mức độ cao của các hợp chất lưu huỳnh nên chuẩn độ phần nước của dung dịch hấp thụ đã pha loãng trong khi thêm lượng thích hợp dung dịch amoni hydroxit (4.5).

Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn bạc nitrat (4.4), bắt đầu từng bước 0,5 mL. Đầu của microburet phải được nhúng chìm khoảng 20 mm trong dung dịch trong suốt quá trình chuẩn độ. Đo điện thế sau mỗi lần thêm 0,5 mL dung dịch bạc nitrat. Lại tiếp tục chuẩn độ sau khi đạt được điện thế không đổi. Khoảng thời gian 5 min đến 10 min có thể trôi qua trước khi đạt được điện thế không đổi.

Sau mỗi lần thêm dung dịch bạc nitrat, nếu điện thế thay đổi nhiều hơn 10 mV, thì giảm thể tích dung dịch bạc nitrat được thêm vào từ 0,5 mL xuống 0,1 mL và từ 0,1 mL xuống 0,05 mL. Tiếp tục chuẩn độ cho đến khi điện thế nhỏ hơn 5 mV đối với 0,1 mL dung dịch và điện thế vượt quá + 200 mV. Sau đó ghi lại điện thế và số đọc microburet.

CHÚ THÍCH: Điện thế phụ thuộc vào tổ hợp điện cực. Các giá trị đã nêu nên được xem xét là giá trị xấp xỉ.

7.3.2 Xác định lưu huỳnh cacbonyl sulfua

Chuyển định lượng các dung dịch hấp thụ trong chai rửa (F) vào cốc (5.4) và thêm 50 mL dung dịch điện phân (4.6). Tiến hành chuẩn độ như mô tả trong 7.3.1. Điện thế bắt đầu có thể là -350 mV. Nên tiếp tục phép chuẩn độ đến điện thế cuối cùng là +100 mV. Vì điện thế trung gian đạt được rất chậm, yêu cầu vài phút, đặc biệt tại điểm cuối của chuẩn độ, sau mỗi lần thêm dung dịch bạc nitrat (4.4).

CẢNH BÁO: Để tránh tai nạn do sự tạo thành bạc funminat nổ lớn, dung dịch phải được thải bỏ ngay sau khi hoàn thành phép chuẩn độ.

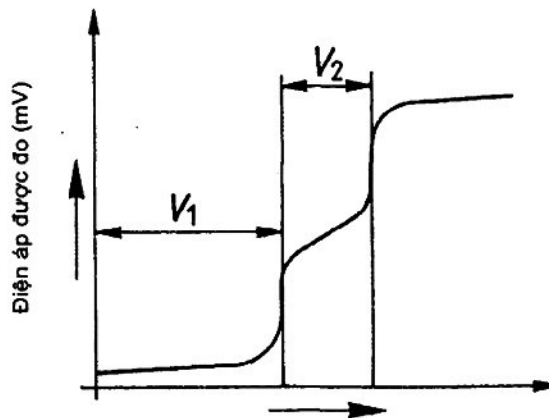
CHÚ THÍCH: Điện thế phụ thuộc vào tổ hợp điện cực. Các giá trị đã nêu nên được xem xét là giá trị xấp xỉ.

7.3.3 Trình bày đường chuẩn độ

Vẽ các thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn bạc nitrat đã sử dụng theo điện thế đo được, trên hệ tọa độ. Xác định các điểm cuối đối với hydro sulfua (xấp xỉ -320 mV) và đối với lưu huỳnh mercaptan (xấp xỉ +100 mV), trên đường chuẩn độ nhận được theo 7.3.1 và ghi lại thể tích tương ứng của dung dịch bạc nitrat đã sử dụng. Các điện thế có thể thay đổi với cấu tạo khác nhau của các thiết bị.

Hình 2 trình bày đường chuẩn độ điển hình.

Chuẩn độ theo 7.3.2 trình bày đường cong tương tự với chỉ một điểm cuối.



Thể tích dung dịch bạc nitrat được thêm vào (mL)

Hình 2 – Ví dụ về đường chuẩn độ (xem 7.3.3)

8 Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp tính toán

Nồng độ khối lượng của hydro sulfua $\rho(\text{H}_2\text{S})$ tính bằng miligam trên mét khối, được tính theo công thức

$$\rho(\text{H}_2\text{S}) = \frac{17cV_1}{V_n}$$

Nồng độ khối lượng của lưu huỳnh mercaptan $\rho(S-RSH)$ tính bằng miligam trên mét khối, được tính theo công thức

$$\rho(S-RSH) = \frac{32cV_2}{V_n}$$

Nồng độ khối lượng của lưu huỳnh cacbonyl sulfua $\rho(S-COS)$ tính bằng miligam trên mét khối, được tính theo công thức

$$\rho(S-COS) = \frac{16cV_3}{V_n}$$

trong đó

- c là nồng độ thực của dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn bạc nitrat (4.4) đã sử dụng [$c(\text{AgNO}_3) \approx 0,01 \text{ mol/L}$, tính bằng mol trên lít;
- V_1 là thể tích của dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn bạc nitrat (4.4) đã sử dụng trong chuẩn độ đến điểm uốn thứ nhất trên đường cong (tương ứng với nồng độ khối lượng của hydro sulfua) (xem Hình 2), tính bằng mililit;
- V_2 là thể tích của dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn bạc nitrat (4.4) đã sử dụng trong chuẩn độ giữa điểm uốn thứ nhất và thứ hai trên đường cong (tương ứng với nồng độ khối lượng của lưu huỳnh mercaptan) (xem Hình 2), tính bằng mililit;
- V_3 là thể tích của dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn bạc nitrat (4.4) được thêm vào để đạt điểm cuối (tương ứng với nồng độ khối lượng của lưu huỳnh cacbonyl sulfua lưu), theo 7.3.2, tính bằng mililit;

V_n là thể tích tổng của khí khô được phân tích trong điều kiện thường, tính bằng mét khối:

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

V là thể tích của mẫu khí được đo theo 7.2 ở nhiệt độ T (kenvin) và áp suất p (kilopascal):

$$p = p_{amb} + p_e - p_D$$

T_n là nhiệt độ nhiệt động tại điều kiện thường (273,15 K), tính bằng kenvin;

T là nhiệt độ nhiệt động của mẫu khí, tính bằng kenvin;

p_n là áp suất tại điều kiện thường (101,325 kPa), tính bằng kilopascal;

p_{amb} là áp suất khí quyển đo được trong quá trình lấy mẫu, tính bằng kilopascal;

p_e là áp suất dư đo được bằng áp kế nước trong quá trình lấy mẫu khí, tính bằng kilopascal;

p_D là áp suất riêng phần của hơi nước trong đồng hồ khí tại nhiệt độ T (kenvin), tính bằng kilopascal.

Kết quả được làm tròn chính xác đến 0,1 mg/m³.

8.2 Độ chụm

Độ chụm của phương pháp, nhận được bằng kiểm tra thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng, như sau

8.2.1 Độ lặp lại

Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm, nhận được bởi cùng thí nghiệm viên trên cùng thiết bị thử nghiệm trong các điều kiện vận hành không đổi trên cùng khí thử nghiệm, trong thời gian dài, trong việc vận hành thông thường và đúng của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt quá các giá trị đã cho trong Bảng 1.

8.2.2 Độ tái lập

Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn và độc lập, nhận được bởi các thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong các phòng thử nghiệm khác nhau trên các khí thử nghiệm như nhau, trong thời gian dài, trong việc vận hành thông thường và đúng của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt quá các giá trị đã cho trong Bảng 1.

Bảng 1 – Dữ liệu độ chụm

Dải nồng độ mg/m ³	Độ lặp lại %	Độ tái lập %
$\rho(\text{H}_2\text{S})$: 1 đến 10 $\rho(\text{S-RSH})$: 1 đến 20	15	20
$\rho(\text{S-COS})$: 1 đến 30	10	15

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Tất cả các thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu thử (ví dụ, loại và nhận dạng khí được thử nghiệm và ngày lấy mẫu);
- Phương pháp lấy mẫu được sử dụng;
- Các kết quả thử nghiệm và phương pháp tính đã sử dụng;
- Các chi tiết sai lệch bất kỳ so với quy trình được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc điều kiện bất kỳ có thể ảnh hưởng đến các kết quả thử nghiệm.