



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.10—2021

代替 GB/T 11060.10—2014

## 天然气 含硫化合物的测定 第 10 部分：用气相色谱法测定硫化化合物

Natural gas—Determination of sulfur compounds—  
Part 10: Determination of sulfur compounds  
using gas chromatography method

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

目 次

前言 ..... I

引言 ..... II

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 原理 ..... 2

5 仪器 ..... 2

6 取样和进样 ..... 2

7 校正 ..... 4

8 分析 ..... 4

9 精密度 ..... 5

10 测试报告 ..... 6

附录 A（资料性） 硫分析中常用的色谱柱示例 ..... 7

附录 B（资料性） 硫分析中使用的检测器类型 ..... 8

附录 C（资料性） 使用毛细柱和 FPD 的气相色谱法 ..... 11

附录 D（资料性） 使用柱切换和 FPD 的气相色谱法 ..... 16

附录 E（资料性） 使用 MSD 的气相色谱法 ..... 27

附录 F（资料性） 使用 AED 的气相色谱法 ..... 30

附录 G（资料性） 使用 ED 的气相色谱法 ..... 33

附录 H（资料性） 使用毛细柱和 SCD 的气相色谱法 ..... 38

附录 I（资料性） 使用毛细柱和 PFPD 的气相色谱法 ..... 44

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 11060《天然气 含硫化合物的测定》的第10部分，GB/T 11060 已经发布了以下部分：

- 第1部分：用碘量法测定硫化氢含量；
- 第2部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量；
- 第3部分：用乙酸铅反应速率双光路检测法测定硫化氢含量；
- 第4部分：用氧化微库仑法测定总硫含量；
- 第5部分：用氢解-速率计比色法测定总硫含量；
- 第6部分：用电位法测定硫化氢、硫醇硫和硫氧化碳含量；
- 第7部分：用林格奈燃烧法测定总硫含量<sup>1)</sup>；
- 第8部分：用紫外荧光光度法测定总硫含量；
- 第9部分：用碘量法测定硫醇型硫含量；
- 第10部分：用气相色谱法测定硫化化合物；
- 第11部分：用着色长度检测管法测定硫化氢含量；
- 第12部分：用激光吸收光谱法测定硫化氢含量。

本文件代替 GB/T 11060.10—2014《天然气 含硫化合物的测定 第10部分：用气相色谱法测定硫化化合物》，与 GB/T 11060.10—2014 相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- a) 增加了总硫测定范围(见第1章)；
- b) 删除了烷基硫醇、烷基二硫化物、烷基硫醚、环状硫化物、基准参比条件、色谱分辨率(度)、一级标准气体混合物等术语(见2014年版的第3章)；
- c) 增加了“原理”的描述(见第4章)；
- d) 删除了“硫分析的性能特性”一章(见2014年版的第9章)；
- e) 增加了“精密度”一章(见第9章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、中国测试技术研究院化学研究所、中国计量科学研究院、中国石油化工股份有限公司天然气分公司计量研究中心、大庆油田有限责任公司、中油国际管道有限公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司重庆天然气净化总厂、中国石油化工股份有限公司中原油田普光分公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司输气管理处、四川大学、成都市环境监测中心站、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司、中国石油天然气集团有限公司天然气质量控制和能量计量重点实验室、石油工业天然气质量监督检验中心。

本文件主要起草人：周理、李晓红、沈琳、常宏岗、王晓琴、王宏莉、李志昂、黄灵、邓凡锋、罗勤、谭为群、吴海、张庆南、裴全斌、杜成丽、王华青、马帆、丁思家、刘鸿、张立春、吕弋、苏颖颖、谭清、王军、何敏、倪伟。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 本文件于2014年首次发布，本次为第一次修订。

1) GB/T 11060 的第7部分已废止。

## 引 言

整合和制修订天然气含硫化合物测定的系列国家标准,更方便分析工作者选择合适自己的标准方法,并有利于加强各标准之间的协调和统一,使得各分析方法更具有协调性和配套性。根据科学技术的新发展,积极采用先进技术和操作方法充实系列标准,也使得系列标准更具有先进性。根据方法在使用中发现问题进行适当的修改可以促进标准的适应性、有效性和可操作性。

国家强制性标准 GB 17820《天然气》对硫化氢和总硫含量做出了规定。围绕天然气中硫化合物含量的检测,GB/T 11060《天然气 含硫化合物的测定》系列标准共发布了 12 部分:

- a) 针对硫化氢含量测定的标准有 5 项:
  - 第 1 部分:用碘量法测定硫化氢含量;
  - 第 2 部分:用亚甲蓝法测定硫化氢含量;
  - 第 3 部分:用乙酸铅反应速率双光路检测法测定硫化氢含量;
  - 第 11 部分:用着色长度检测管法测定硫化氢含量;
  - 第 12 部分:用激光吸收光谱法测定硫化氢含量。
- b) 针对总硫含量测定的标准有 4 项:
  - 第 4 部分:用氧化微库仑法测定总硫含量;
  - 第 5 部分:用氢解-速率计比色法测定总硫含量;
  - 第 7 部分:用林格奈燃烧法测定总硫含量;
  - 第 8 部分:用紫外荧光光度法测定总硫含量;

其中,第 7 部分“用林格奈燃烧法测定总硫含量”为采用国际标准 ISO 6326-5:1989《天然气 含硫化合物的测定 第 5 部分:用林格奈燃烧法测定总硫含量》制定,该方法测量精度低、操作繁琐,已于 2019 年撤销,随后我国也废止了 GB/T 11060.7—2011《天然气 含硫化合物的测定 第 5 部分:用林格奈燃烧法测定总硫含量》。

- c) 针对硫醇型硫含量测定的标准有 1 项:
  - 第 9 部分:用碘量法测定硫醇型硫含量。
- d) 可测定硫化氢、硫醇型硫和氧硫化碳含量的标准有 1 项:
  - 第 6 部分:用电位法测定硫化氢、硫醇硫和硫氧化碳含量。
- e) 可测定天然气中各种硫化合物含量的标准有 1 项:
  - 第 10 部分:用气相色谱法测定硫化合物。

本标准在可以同时测定天然气中各种硫化合物含量的同时,也规定了通过将不同硫化合物的硫含量进行加和,得到总硫含量。

# 天然气 含硫化合物的测定

## 第 10 部分：用气相色谱法测定硫化合物

### 1 范围

本文件规定了用气相色谱法测定天然气中硫化物的原理、仪器、取样和进样、校正、分析、精密度和测试报告。

本文件适用于硫化氢、羰基硫、C1~C4 的烷基硫醇、四氢噻吩(THT)、含硫化合物含量、总硫的测定,测定范围:0.1 mg/m<sup>3</sup>~600 mg/m<sup>3</sup>。

注:根据样品的情况可选用附录中的不同检测方法。用不同的检测方法,可测定的含硫化合物组分和浓度会有不同。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 5275.10 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 10 部分:渗透法

GB/T 10628 气体分析 校准混合气组成的测定和校验比较法

GB/T 13609 天然气取样导则

GB/T 20604—2006 天然气 词汇

HG/T 2975 气体分析 标准混合气 混合物制备证书

### 3 术语和定义

GB/T 20604—2006 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**羰基硫(硫氧化碳) carbonyl sulfide; COS**

天然气中存在的含硫化合物,它会增加总硫含量。

[来源:GB/T 20604—2006,2.5.3.3.4]

#### 3.2

**硫化氢 hydrogen sulfide; H<sub>2</sub>S**

带有类似臭鸡蛋气味的无色、有毒气体。

[来源:GB/T 20604—2006,2.5.3.3.8]

#### 3.3

**总硫 total sulfur**

天然气中硫的总含量。

[来源:GB/T 20604—2006,2.5.3.3.17,有修改]

### 3.4

#### 标准参比条件 standard reference conditions

对干的真实气体,其压力、温度和湿度(饱和态)的参比条件为:101.325 kPa 和 293.15 K。

[来源:GB/T 20604—2006,2.6.1.4]

## 4 原理

用气相色谱法将天然气样品中所有待测组分通过色谱柱进行物理分离,分离后进入检测器对硫化物含量进行测定,并通过与标准气体或参比气体比较而定量。标准气体和天然气样品在同一测试系统中采用相同的操作条件进行测定。总硫含量通过测定得到的所有硫化物含量(以硫计)加和后得到。

## 5 仪器

### 5.1 色谱仪

包括进样装置、柱箱、色谱柱、温度和压力调节系统以及检测器。

### 5.2 色谱柱

色谱柱应该用对含硫化合物惰性的材料制作,固定相应能分离待测的含硫化合物,并使相邻两峰的分离度不小于 1.5。

注 1: 附录 A 列出了分析含硫化合物常用的色谱柱。

注 2: COS 和 H<sub>2</sub>S 没有分离将导致测定的总硫含量产生误差。

### 5.3 可用于测定含硫化合物的检测器

可用于测定含硫化合物的检测器有:

- a) 硫专用检测器;
- b) 多用途检测器(对卤素和硫都有响应);
- c) 通用型检测器。

附录 B 列出了适用的检测器。

注 1: 使用硫专用检测器可以解决色谱柱的分离问题,它对烃类物质不产生响应。

注 2: 使用此类方法/检测器进行含硫化合物分析存在矩阵效应。

注 3: 烃的淬灭效应会影响硫的响应。

注 4: 许多检测器通过激发态的分子或原子来检测硫。当带有一个电子的原子或分子从常态轨道转移到另外的轨道(具有更高能量)时,被称作激发。当它释放能量时,又回到常态,电子返回常态轨道会发射一个光子。光子的能量与两个轨道之间的能量差有关。光子的波长对每个激发态是特定的。因此如果不同波长的光子被分开(通过过滤器、单色仪和衍射棱镜等),则特定光子的量就能够被测定。

## 6 取样和进样

### 6.1 通则

在分析样品和标准气体中低含量的含硫化合物时,应按照正确的取样程序操作,以确保真实含量的含硫化合物达到检测器。

应进行有代表性的取样,使所取样品能代表取样时的气体含量,按照 GB/T 13609 进行取样和样品

的传输。

进样时吹扫时间应不少于 2 min。吹扫时间的长短取决于含硫化合物的类型和浓度,以及与气体接触的材料和通过定量管的气体流量。

## 6.2 安全预防措施

GB/T 13609 中描述了处理装有带压可燃气体的钢瓶时需要注意的安全预防措施。如需在钢瓶上连接压力调节器,宜采用标准气体生产厂家推荐材料制造的压力调节器。

## 6.3 温度控制

标准气体或样品气在使用时,应确保气瓶温度高于气体凝析温度(证书上已注明),确保不因凝析影响分析量值。如果在输送或储存过程中发生了凝析,那么气瓶应水平放置,在常温下至少保存 7 d。可通过滚动钢瓶来缩短气体均匀化时间。

标准气体和样品气应该在适宜的相同温度下储存。

当使用标准气体或样品气时,应注意减少对低浓度含硫化合物的吸附,连接气瓶和旁通进样阀的管线应当加热(例如加热到 90 °C)。

## 6.4 材料

压力调节器、输送管线、样品定量管和色谱分离柱制造材料等部件的选择应遵守 GB/T 13609 的规定。

## 6.5 取样系统的清洁

将气瓶连接到气体系统前,应首先检查气瓶阀的出口连接。用干净的抹布除去污垢、灰尘或颗粒物,并用干燥的惰性气体吹扫痕量的水蒸气。

应确保所有输送管线无尘、无锈、无脂或无其他颗粒物。如果发现任何不洁物,应更换所有管材/配件。可使用粉尘过滤器过滤气体,但过滤器只能使用 GB/T 13609 推荐的材质。

## 6.6 标准气瓶的安装

如何安装标准气瓶以及怎样使用有证气体,这取决于气体样品的采样、分析、比较方法。应减少气体接触的面积,标准气体和进样口的连接距离宜尽量短。直接取样时标准气瓶的安装原则按 GB/T 13609 执行。

## 6.7 压力控制

在进样过程中常会用到减压阀。通常减压阀应直接或靠近标准气瓶和样品气瓶连接,且只能使用标准气体混合物生产厂家认可的材质制造的压力调节器。

应减少吸附效应,使用认可材料制造的微调针型阀直接与气瓶阀连接,并确认该阀的认证压力范围适合于整个系统,且在使用期限之内。

当标准气体混合物总压低于证书上推荐的压力时,不能再使用该气体。如果没有给出推荐值,当总压低于证书充装压力的 10% 时,应停止使用该混合气体。

标准气体和样品气的进样压力应保持一致。应通过针型阀来控制吹扫流量,而不是调节减压阀。

如果同时使用几种不同浓度的标准气体,对同一标准气体应始终使用相同的针型阀。不同浓度的气体应使用不同的针型阀。

## 6.8 吹扫减压阀和传输管线

当使用直接连接在气瓶阀上的压力调节阀时宜多次吹扫。推荐按以下方法操作:连接从减压阀到

样品出口的整个输送管线,并且吹扫所有联通到定量管的管路。

在分析不同浓度的标准气体时,宜避免记忆效应,分析前后应用干燥纯度不低于 99.99% 的  $N_2$  吹扫输送管线和阀。

## 6.9 流量控制

使用大的吹扫流量对取样系统是有利的。当使用 3.175 mm(1/8 英寸)的管线时,标准气体的流量至少应该在 80 mL/min~100 mL/min。当用比较法分析样品气时,标准气体的吹扫流量应该与样品气的吹扫流量相同。

当标准气体中含有氢气和氦气等较轻的组分时,宜避免较轻气体组分对较重组分(流出物中)的分离效应,标准气体的吹扫流量不应低于 10 mL/min。

应在样品和标准气进样以前停止吹扫,以避免压力的差异导致气体进样体积的差异。

## 6.10 扩散控制

应使用带有非渗透膜的压力调节器,以避免由扩散作用引起的空气进入进样系统以及气体混合物的泄漏。

使用聚合材料制作的管线会引起与来自环境空气中湿气的扩散有关的问题。

## 6.11 取样的自动化和序列化操作

重复进样时,为使标气和样品混合气中的每一种含硫化合物都能获得稳定的响应,推荐安装和使用可进行程序控制的自动气体进样阀。由于吸附效应,通常一些含硫化合物的峰面积在第一次进样后有增加的倾向,但几次重复进样后,峰面积会越来越稳定。需要重复进样的次数由得到的每个含硫化合物的峰面积决定。

样品分析前后,应通过分析相同的标准气样来了解整个分析过程中检测器响应的漂移。

## 7 校正

按照 GB/T 10628 的要求,用工作标准气体混合物定期对仪器进行校正,或按照 GB/T 5275.10 的要求,用渗透装置定期进行校正。根据检测器的特性(例如烃的淬灭),工作标准混合物应为适当组分和浓度以甲烷或天然气作为底气的含硫气体。根据 HG/T 2975 的规定,气体混合物的证书应该跟气瓶放在一起。

注 1: 气体混合物中低浓度的含硫化合物由于吸附或反应很容易损失。制备这些混合物要求特别小心,宜注意气瓶和用于输送的管线的表面是否清洁,所用组分的纯度是否满足要求,特别是对混合气体,以及制备样品的操作程序。使用通过动态法制备的相似组分的气体混合物作为参比物,定期分析已知浓度的混合物,即能验证混合物的稳定性。

注 2: 另一个与扩散有关问题是由于减压阀和气瓶连接引起的。当打开气瓶阀时,在减压阀关闭的情况下,减压阀中的空气仍将扩散进气瓶。氧气将甲硫醇氧化成二硫化物。

## 8 分析

按照 GB/T 10628 规定的方法进行天然气中的不同含硫化合物的定量分析,测定其质量浓度并估算不确定度。通过将不同硫化合物的硫含量进行加和,得到总硫含量。

在分析含硫气体时,应充分考虑吸附和化学反应问题。在进行比较分析前后,重复分析相同的工作参比气体混合物(其组分量水平通过与某种二级标准气体混合物直接比较而确定的气体混合物),以确

定整个分析过程中由于硫吸附而产生的变化。

使用毛细柱和 FPD 的气相色谱分析方法参见附录 C。

使用柱切换和 FPD 的气相色谱分析方法参见附录 D。

使用 MSD 的气相色谱分析方法参见附录 E。

使用 AED 的气相色谱分析方法参见附录 F。

使用 ED 的气相色谱分析方法参见附录 G。

使用毛细柱和 SCD 的气相色谱分析方法参见附录 H。

使用毛细柱和 PFPD 的气相色谱分析方法参见附录 I。

9 精密度

硫化合物在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 给出的重复性限,超过重复性限的情况不超过 5%。在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 给出的再现性限,超过再现性限的情况不超过 5%。

表 1 硫化合物精密度

单位为毫克每立方米

| 硫质量浓度 $\rho$         | 硫化合物名称                                                                                  | 重复性限 | 再现性限 |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| $1 \leq \rho \leq 6$ | 氧硫化碳                                                                                    | 0.23 | 0.64 |
|                      | 硫化氢                                                                                     | 0.13 | 0.82 |
|                      | 二硫化碳                                                                                    | 0.35 | 0.78 |
|                      | 甲硫醇                                                                                     | 0.13 | 0.79 |
|                      | 乙硫醇                                                                                     | 0.13 | 0.76 |
|                      | 叔丁硫醇                                                                                    | 0.19 | 1.44 |
|                      | 甲硫醚                                                                                     | 0.28 | 0.78 |
|                      | 乙硫醚                                                                                     | 0.25 | 1.15 |
|                      | 甲基乙基硫醚                                                                                  | 0.39 | 1.12 |
|                      | 四氢噻吩                                                                                    | 0.32 | 0.97 |
| $6 < \rho \leq 20$   | 氧硫化碳                                                                                    | 0.30 | 3.62 |
|                      | 硫化氢                                                                                     | 0.53 | 4.04 |
|                      | 二硫化碳                                                                                    | 1.13 | 1.63 |
|                      | 甲硫醇                                                                                     | 0.63 | 2.71 |
|                      | 乙硫醇                                                                                     | 0.44 | 3.03 |
|                      | 叔丁硫醇                                                                                    | 1.18 | 1.52 |
|                      | 甲硫醚                                                                                     | 0.94 | 1.55 |
|                      |  乙硫醚 | 0.98 | 1.62 |
|                      | 甲基乙基硫醚                                                                                  | 1.35 | 1.74 |
|                      | 四氢噻吩                                                                                    | 1.01 | 2.46 |

表 1 硫化物精密度 (续)

单位为毫克每立方米

| 硫质量浓度 $\rho$        | 硫化物名称 | 重复性限 | 再现性限 |
|---------------------|-------|------|------|
| $20 < \rho \leq 60$ | 氧硫化碳  | 2.28 | 6.30 |
|                     | 硫化氢   | 1.47 | 6.44 |
|                     | 甲硫醇   | 2.35 | 7.05 |
|                     | 乙硫醇   | 1.53 | 5.64 |

## 10 测试报告

测试报告至少应包括下面的信息。

- a) 参考标准和使用的分析方法。
- b) 样品信息包括：
  - 1) 取样时间/日期；
  - 2) 取样点/样品来源(位置)；
  - 3) 气瓶信息。
- c) 所用校正系统的参考信息。
- d) 样品的质量浓度,包括认证工作参比混合物的合适的有效位数和误差大小,以及计算的不确定度的结果。
- e) 备注,包括：
  - 1) 规定程序的任何偏差；
  - 2) 与样品有关的问题。
- f) 分析日期,实验室名称和分析人员的签名。



## 附录 A

(资料性)

## 硫分析中常用的色谱柱示例

硫分析中常用的色谱柱见表 A.1。

表 A.1 硫分析中常用的色谱柱示例(标明固定相和尺寸)

| 固定相                                       | 尺寸                         | 类型  | 固定相膜厚/<br>载体颗粒尺寸 | 化合物                                                   |
|-------------------------------------------|----------------------------|-----|------------------|-------------------------------------------------------|
| 100%二甲基<br>聚硅烷酮                           | 50 m×0.32 mm               | 毛细柱 | 5 μm             | 硫化氢, 硫醇, 羰基硫, 二乙基<br>硫化物, 二丙基硫化物                      |
| 100%二甲基聚硅<br>烷酮                           | 30 m×0.32 mm               | 毛细柱 | 4 μm             | 硫化氢, 二硫化碳, 二氧化硫                                       |
| 多孔开口柱                                     | 30 m×0.32 mm               | 毛细柱 | 4 μm             | 硫化氢, 羰基硫, 硫醇                                          |
| 苯乙烯-二乙烯基苯<br>聚合物                          | 30 m×0.32 mm               | 毛细柱 | 10 μm            | 硫化氢, 羰基硫, 二甲基硫化<br>物, 甲基硫化物, 硫醇, 四氢<br>呋喃             |
| 5%苯基-95%二甲基<br>聚硅烷酮                       | 25 m×0.53 mm               | 毛细柱 | 5 μm             | 硫化氢, 硫醇, 二硫化碳, 羰基<br>硫, 二甲基二硫化物, 二甲基硫<br>化物, 二氧化硫, 噻吩 |
| 50%苯基-50%二甲<br>基聚硅烷酮                      | 1.5 m×3.175 mm<br>(1/8 英寸) | 填充柱 | 150 μm~180 μm    | 硫化氢, 羰基硫, 硫醇                                          |
| 100%二甲基聚硅<br>烷酮                           | 1.5 m×3.175 mm<br>(1/8 英寸) | 填充柱 | 150 μm~180 μm    | 硫化氢, 羰基硫                                              |
| 40%邻苯二甲酸酯                                 | 30 cm                      | —   | 150 μm~180 μm    | 四氢噻吩, 硫醇                                              |
| 注: 以上列表并没有包括所有色谱柱, 随着技术的不断进步有可能有其他可用的色谱柱。 |                            |     |                  |                                                       |

## 附 录 B

(资料性)

### 硫分析中使用的检测器类型

#### B.1 概述

各种检测器的特性概述见表 B.1。

#### B.2 电化学检测器(ED)

气相色谱流出物慢慢被吹到电解液表面,含硫化合物在电解液表面反应。该反应引起一个电子流(氧化还原反应)。两个电极插入电解液中以测量引起的电流。该检测器是多用途检测器,针对不同的化合物可选择不同的电解液。

#### B.3 电子捕获检测器(ECD)

电子捕获检测器是通过一个放射源来产生电子流的。该电子流通过电极来测量。当气相色谱流出物通过检测室时,一些电子与流出物发生反应,从而改变了测试电流(直流电压模式)。检测器的专用性取决于化合物对电子吸引力的差别,响应大小主要取决于化合物的性质。

#### B.4 火焰光度检测器(FPD)

气相色谱流出物在类似 FID 的火焰中燃烧,其中氢气/空气具有特殊比例。当被测物质燃烧时,包含烃类物质的硫和磷将产生荧光(好比激发态的分子)。这些分子返回基态时,将发射特殊的光子,光子通过光学过滤器分离并被检测。存在许多种类的检测器(单火焰、双火焰、线性响应、脉冲式检测)。这种检测器是专用型检测器的,烃类物质对该检测器有干扰(淬灭现象),检测器的响应是非线性的但可以被校正。该检测器新的发展解决了这些问题。参见附录 C 和附录 D。

#### B.5 质量选择性检测器(MSD)

用电子轰击气相色谱流出物,使化学键断裂,分子变成离子。离子加速后进入磁场。离子运动的轨道半径是质量的函数。有多种理论描述了分子的离子化。由不同的分子产生的离子比例是不同的。该检测器为质量型专用检测器。参见附录 E。

#### B.6 原子发射检测器(AED)

气相色谱流出物进入检测室,在检测室中将不同能量形态的物质(主要由微波感应)连续引入等离子体,激发态的原子返回基态时发射的光子可以通过波长的不同而分离并检测。这种检测器对不同的原子有特殊的响应。参见附录 F。

#### B.7 硫化学发光检测器(SCD)

气相色谱流出物与反应化合物混合,并形成激发态,当返回基态时发射光子。硫化学发光检测器通常在减压下使用臭氧。该检测器是专用型检测器。参见附录 H。

#### B.8 脉冲火焰光度检测器(PFPD)

与 FPD 检测器类似,这种检测器使用火焰,对硫和磷的检测更灵敏且选择性更高。两路不同的易燃气流通过内径较小的管线进入燃烧室的底部(FPD 只有一路气流)。引入第二路气流的作用是,当分

析气流和初始燃烧气流进入该燃烧室时,让燃烧室的外部空间充满气体。第二路气流也有助于在燃烧过程中使分析物发射的亮度最优化。在 PFPD 顶部是一个点火线圈,该线圈持续处于发红状态。然后存在 GC 柱中的待测组分进入燃烧室,形成可燃的混合物,由点火线圈点燃,火焰连续不断返回燃烧室下部。前面的火焰熄灭,即待测组分耗尽了在燃烧室中燃烧最快的可燃物质,火焰熄灭的时间小于 10 ms。在短暂的火焰脉冲之后,燃烧较慢的分析物被激发,并发射出具有分析物中元素特性的光子。在该过程中,光电倍增管记录来自燃烧室分析物的光子到达的过程。大约 300 ms 后,当来自入口管和 GC 柱新的可燃物质充满燃烧室并且该化合物再一次形成可燃混合物时,又开始火焰脉冲。如此反复,每秒钟大约记录 3 次火焰脉冲。参见附录 I。

### B.9 电解电导检测器(ELCD 和 HELCD)

在一个反应管中,气相色谱流出物与反应气体混合,反应产物再与去离子溶剂混合,然后测试其电导率。该检测器是多用途的检测器(检测化合物中含有的卤素、硫、氮),所能检测的组分取决于所选择的吸收液。

### B.10 光化电离检测器(PID)

气相色谱流出物由 UV 灯产生的光子激发并使其离子化,带电荷的离子产物在两电极之间测试。该检测器对不同的化合物是多用途的,所能检测的组分主要取决于选择的激发灯和化合物的离子电压。该检测器只用来检测  $\text{H}_2\text{S}$ 。

### B.11 热离子化检测器(TID)

与光化电离检测器类似,区别在于该检测器由高温产生离子。

### B.12 热导检测器(TCD)

气相色谱流出物通过安装有热丝的热导池,热丝在热导池中被加热。参比气体通过热导池中的另一根热丝。两根热丝形成惠斯通电桥。如果流出物中含有的物质和参比气具有不同的热导率,那么该电桥将产生电流。响应信号能被检测。该检测器是通用型检测器。

### B.13 硫化氢乙酸铅检测器

气相色谱流出物在高温氢化器中发生反应,假定含硫化合物转化成了硫化氢。流出物通过已处理过的乙酸铅试纸,硫化氢与乙酸铅反应。用光学测试检测纸带的黑斑,即可检测出含硫化合物的量。该检测器是专用型检测器。

表 B.1 检测器及其特性

| 检测器              | 特性                 | 检测限              | 线性           | 干扰情况 | 主要用途 | 备注   |
|------------------|--------------------|------------------|--------------|------|------|------|
| AED <sup>a</sup> | +++++ <sup>b</sup> | ++++             | +++++        | 未知   | 特殊元素 | 多用途  |
| ED <sup>a</sup>  | ++++               | +++              | ++++         | 未知   | 特殊电极 | —    |
| ECD              | 可变的 <sup>c</sup>   | 可变的 <sup>c</sup> | ++++         | 可能存在 | 卤素   | 放射性的 |
| FPD <sup>a</sup> | ++++至<br>+++++     | ++至<br>++++      | ++至<br>++++  | 烃类   | 硫、磷  | 广泛使用 |
| HELCD 或<br>ELCD  | ++++               | +++              | +++至<br>++++ | 可能存在 | 卤素   | —    |

表 B.1 检测器及其特性 (续)

| 检测器                                                                              | 特性    | 检测限                                                                                  | 线性          | 干扰情况 | 主要用途      | 备注   |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------|-----------|------|
| MSD <sup>a</sup>                                                                 | 非专用的  | +++                                                                                  | ++至<br>++++ | 未知   | 所有有机物     | 多用途  |
| PID                                                                              | +     | ++++                                                                                 | ++++        | 可能存在 | 芳香化合物,无机物 | —    |
| TID                                                                              | —     | —                                                                                    | —           | 可能存在 | —         | —    |
| SCD <sup>a</sup>                                                                 | +++++ | +++++                                                                                | ++++        | 未知   | 含硫化合物     | 低检测限 |
| TCD                                                                              | 非专用的  |  ++ | +++         | 有    | —         | 非选择性 |
| H <sub>2</sub> S 醋酸铅                                                             | +++++ | —                                                                                    | —           | —    | —         | —    |
| 注 1: +非专用。<br>注 2: +++++专用,但可检测其他非含硫化合物,灵敏度较低。<br>注 3: +++++非常专用,只检测含硫化合物。       |       |                                                                                      |             |      |           |      |
| <sup>a</sup> 用在精确测量中的检测器。<br><sup>b</sup> 最好。<br><sup>c</sup> 取决于应用(仅硫化氢或所有化合物)。 |       |                                                                                      |             |      |           |      |

## 附录 C

(资料性)

## 使用毛细柱和 FPD 的气相色谱法

## C.1 应用示例

本附录描述了用气相色谱法对天然气中含硫化合物进行定性和定量分析的条件,含硫化合物的浓度在  $0.5 \text{ mg/m}^3 \sim 600 \text{ mg/m}^3$  之间(标准参比条件)。

以下应用示例是关于天然气质量控制的检测,包括分析以下组分:

- 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )(标准参比条件下,检测限为  $1 \text{ mg/m}^3$ );
- 羰基硫( $\text{COS}$ );
- 甲硫醇、乙硫醇、叔丁基硫醇( $\text{MeSH}$ ,  $\text{EtSH}$ ,  $\text{TBM}$ );
- 二乙基硫化物( $\text{DES}$ );
- 四氢噻吩( $\text{THT}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ )。

## C.2 仪器

## C.2.1 气相色谱仪

气相色谱仪中应采用熔融毛细硅烷化色谱柱(苯乙烯-二乙基苯聚合物)。

## C.2.2 样品的进样设备

进样装置中的气体进样阀,能够进行分流/不分流进样,2 mL 的定量管,分流流量为  $15 \text{ mL/min}$ 。为避免发生吸附和解吸现象,上述部件均使用抗硫材质。

## C.2.3 熔融硅烷化色谱柱

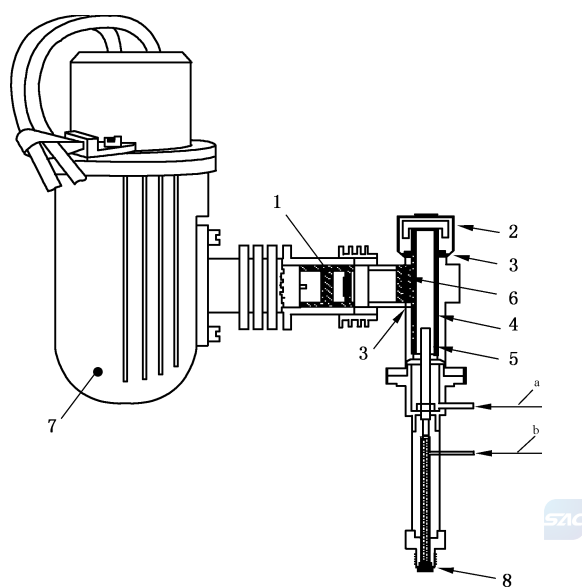
色谱柱柱长 30 m,内径 0.32 mm,固定相为苯乙烯-二乙基苯聚合物,膜厚  $10 \mu\text{m}$ 。

## C.2.4 火焰光度检测器(FPD)

火焰光度检测器见图 C.1。

柱流出物于  $\text{H}_2$  混合,并在空气中燃烧。从火焰发射的光子通过棱镜和过滤器,达到光电倍增管,产生一个电信号。

FPD 用来检测含硫、磷和锡的化合物,产生化学发光反应,发射具有  $\text{S}_2$ ,  $\text{HPO}$  和  $\text{Sn}$  特征波长的光。硫的发射波长在 394 nm,光的强度近似与浓度的平方根成正比。



标引序号说明：

1——光学过滤器组件；

2——螺帽；

3——O 型环；

4——玻璃衬管；

<sup>a</sup> 空气入口。

<sup>b</sup> 氢气入口。

5——火焰喷嘴；

6——窗口过滤器组件；

7——光电倍增管；

8——柱接口。

图 C.1 火焰光度检测器(FPD)

### C.3 程序

#### C.3.1 气体流量

应采用下面的值：

a) 氢气压力:207 kPa；

b) 柱流量:15 mL/min；

c) 检测器气体流量：

1) 氢气 100 mL/min；

2) 空气 95 mL/min。

#### C.3.2 温度

使用以下温度：

——炉温:70 °C恒温 4 min；

——加热速度:5 °C/min；

——终温:200 °C恒温 5 min；

——进样口:150 °C；

——检测器:375 °C。

#### C.3.3 流出时间

各化合物的流出时间如下：

——硫化氢:2.44 min;  
 ——羰基硫:3.30 min;  
 ——甲硫醇:8.76 min;  
 ——乙硫醇:15.58 min;  
 ——异丁硫醇:24.39 min;  
 ——二乙基硫化物:27.91 min;  
 ——四氢噻吩:30.88 min;  
 分析时间:35 min。

#### C.4 计算

FPD 的响应值与硫浓度之间成以下关系,见式(C.1):

$$A = k\rho^n \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

$A$  ——组分峰的响应值;

$k$  ——常数;

$\rho$  ——质量浓度;

$n$  ——指数。

其中  $k$  由式(C.2)获得:

$$k = \frac{A_2}{\rho_2^n} \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式(C.1)变形为式(C.3):

$$\lg A = \lg k + n \lg \rho \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

指数  $n$  用至少含有两级浓度的两个标准气体测定:第一个质量浓度为满刻度的 20%,第二个为 80%。 $n$  由式(C.4)定义:

$$n = \frac{\lg(A_1/A_2)}{\lg(\rho_1/\rho_2)} \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

$A_1$  ——满刻度的 20%组分峰的响应值;

$A_2$  ——满刻度的 80%组分峰的响应值。

根据公式(C.1),用  $n$  和  $k$  值计算样品的质量浓度。

检测器响应值和浓度的关系呈非线性关系(但浓度与面积的平方根成正比),因此,进行样品分析时,标准混合物中每个组分的质量浓度宜与样品相应组分的浓度尽量接近。

#### C.5 谱图

图 C.2 和图 C.3 为采用上述方法对不同气体样品进行测定后获得的色谱图。



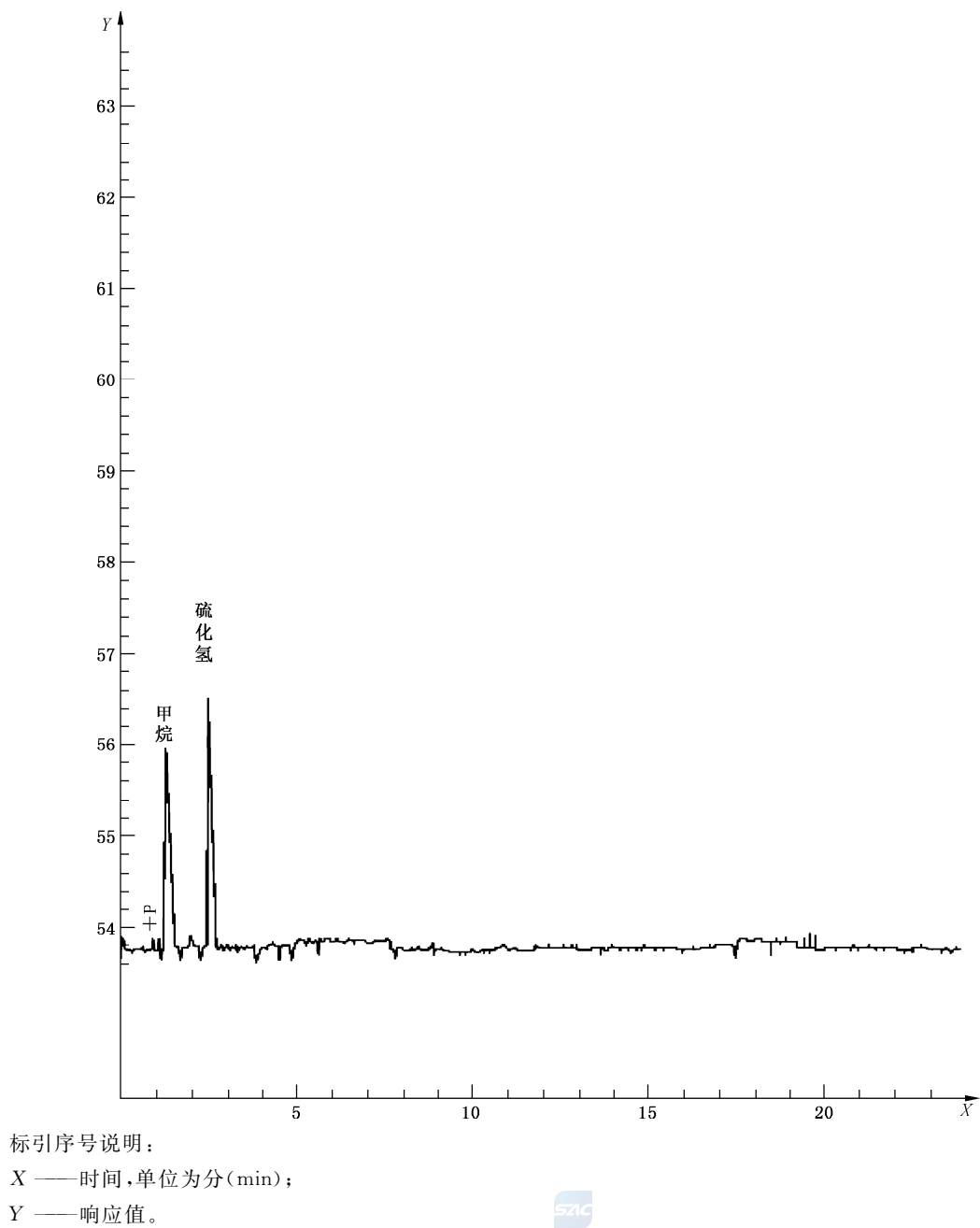


图 C.2 混合物 1 的色谱图(甲烷中的 H<sub>2</sub>S)

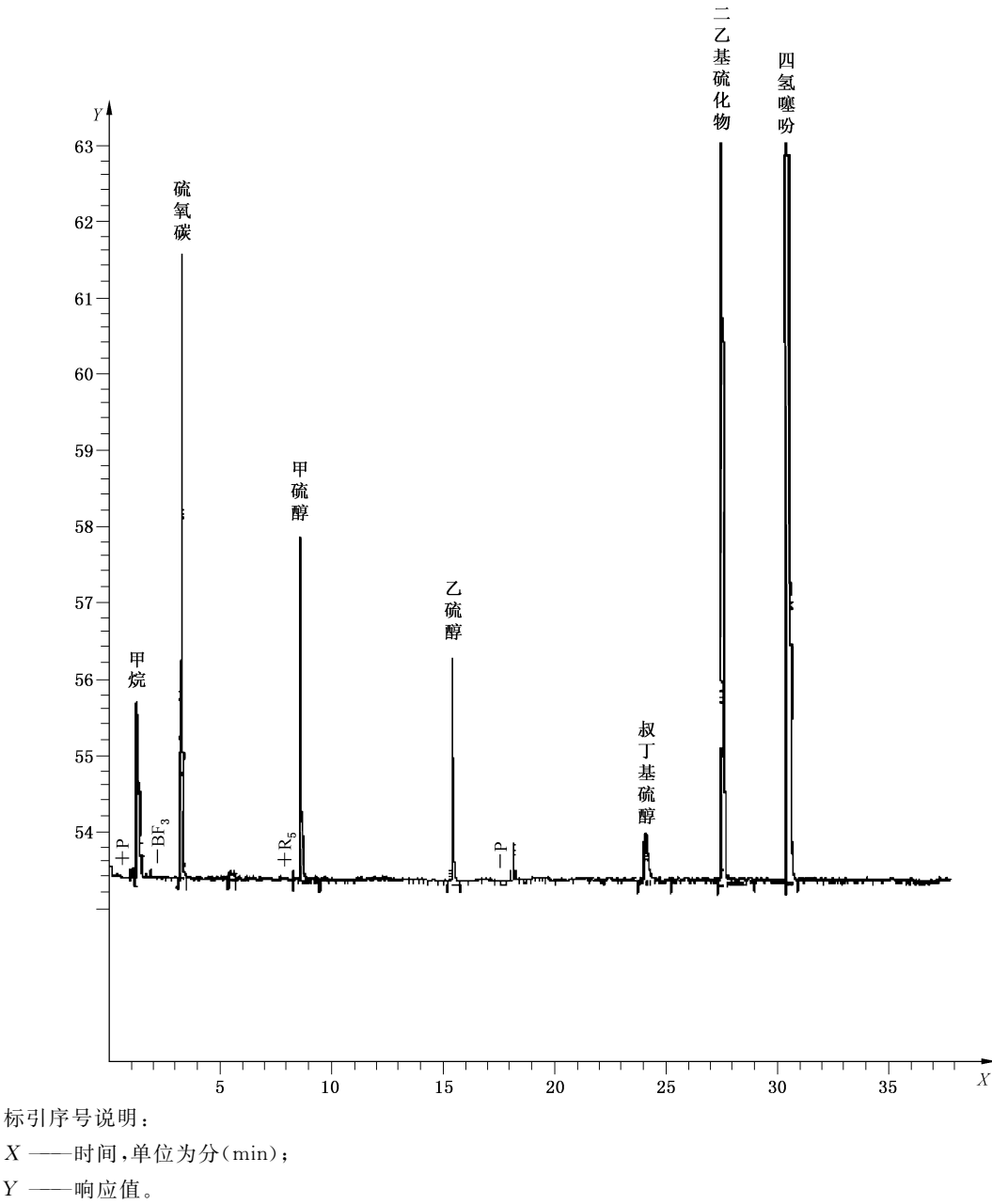


图 C.3 混合物 2 的色谱图  
(甲烷中的羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、叔丁硫醇、二乙基硫化物、四氢噻吩)

## 附 录 D

(资料性)

## 使用柱切换和 FPD 的气相色谱法

## D.1 应用示例

该方法用于分析以下化合物：

- 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )；
- 羰基硫( $\text{COS}$ )；
- 甲硫醇、乙硫醇、叔丁硫醇( $\text{MeSH}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ )；
- 二乙基硫化物( $\text{DES}$ )；
- 四氢噻吩( $\text{THT}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ )。

## D.2 仪器

## D.2.1 气相色谱仪

使用装有标准填充柱的气相色谱仪，配有程序升温控制器和火焰光度检测器(FPD)。在 150 °C 单火焰模式下使用检测器。色谱仪使用双通道流量控制载气(氮气)和单通道流量控制检测器所用气体(氢气和空气)。

## D.2.2 色谱柱

三根不锈钢填充柱安装在色谱仪柱箱中，一根 50% 苯基甲基聚硅氧烷分析柱(柱 1)，一根短的硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物预柱和一根较长的硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物分析柱(柱 2)。见图 D.1、图 D.2 和下面的条件。

柱 1、柱 2 和预柱的技术要求如下：

## a) 分析柱(柱 1)

- 长度:180 cm；
- 外径:3 mm；
- 填充物:20% m/m 的 50% 苯基甲基聚硅氧烷浸涂在白色硅藻土载体上，微粒尺寸 120  $\mu\text{m}$ ~150  $\mu\text{m}$ 。

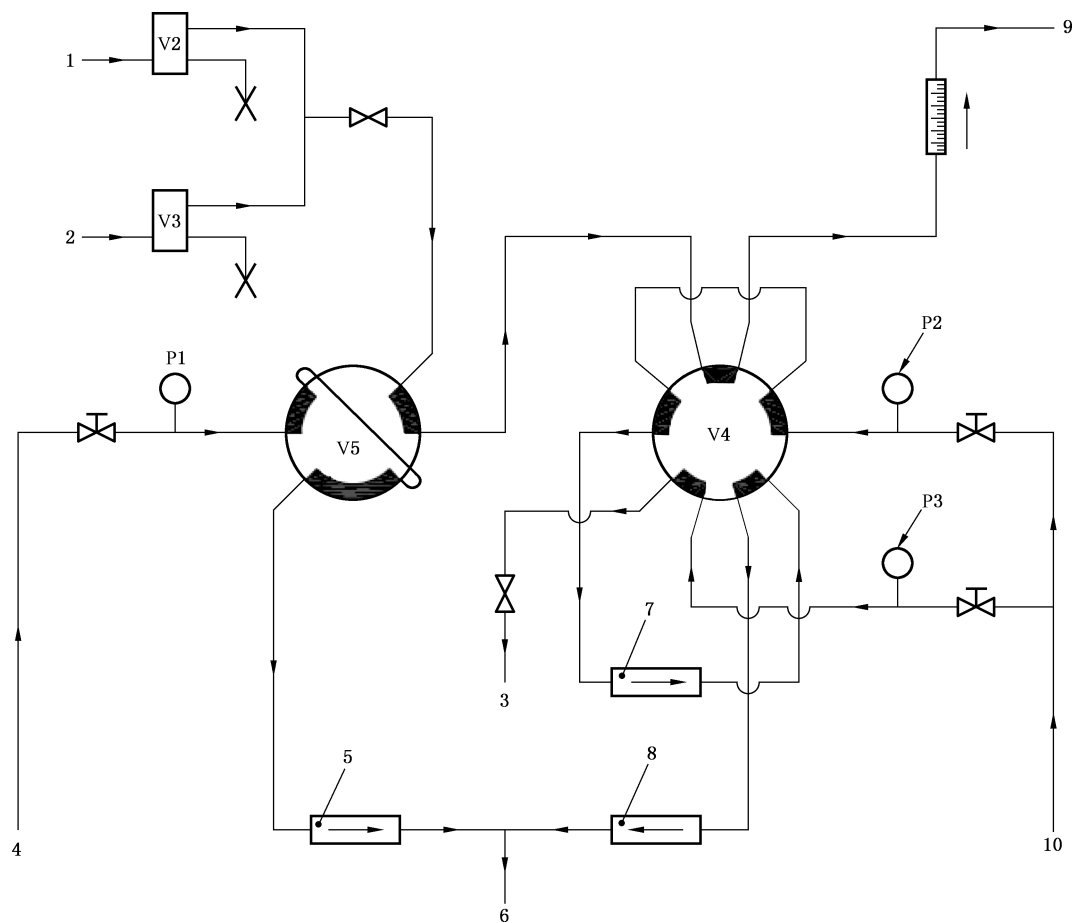
## b) 预柱

- 长度:30 cm；
- 外径:0.32 mm；
- 填充物:用丙酮洗过的硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物，微粒尺寸 150  $\mu\text{m}$ ~180  $\mu\text{m}$ 。

## c) 分析柱(柱 2)

- 长度:180 cm；
- 外径:3 mm；
- 填充物:用丙酮洗过的硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物，微粒尺寸 150  $\mu\text{m}$ ~180  $\mu\text{m}$ 。

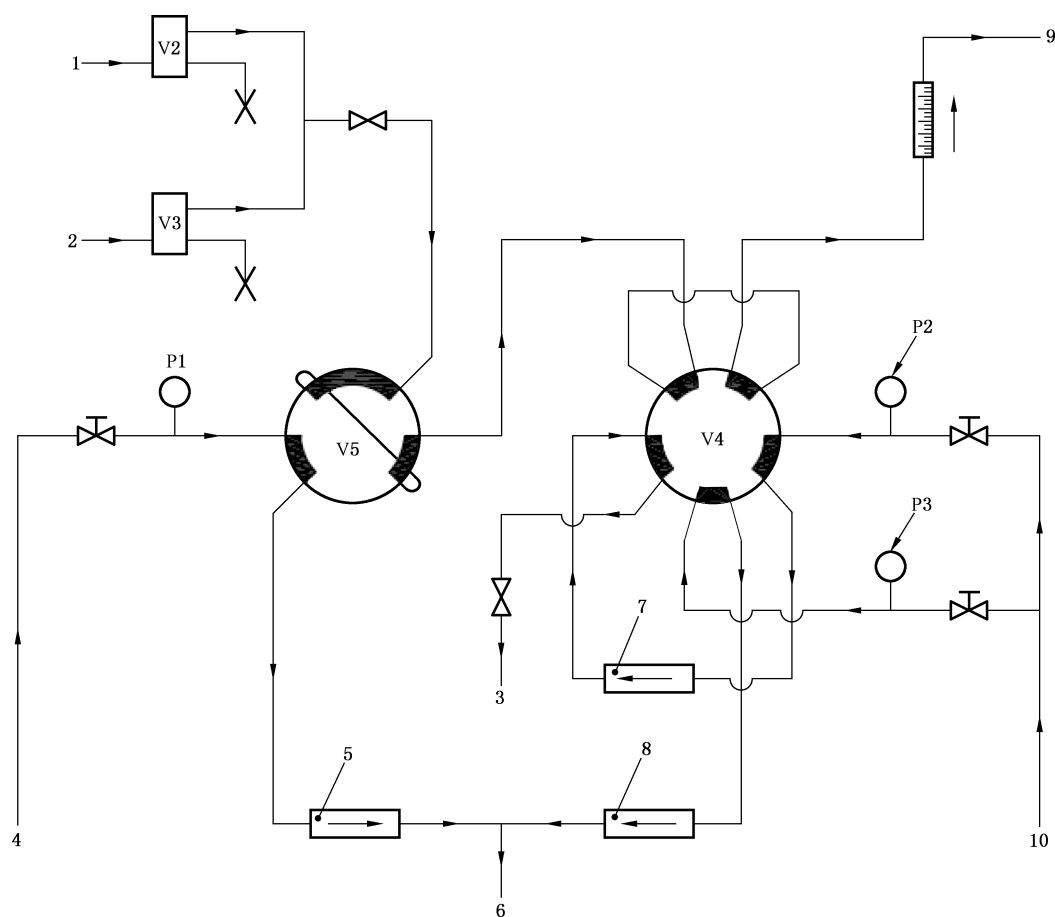




标引序号说明：

- |                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| 1——样品；           | 6 —— FPD ；                   |
| 2——标准气体；         | 7 —— 硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物预柱； |
| 3——反吹出口；         | 8 —— 硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物柱；  |
| 4——载气 1；         | 9 —— 样品/标准气体出口；              |
| 5——50%苯基甲基聚硅氧烷柱； | 10——载气 2。                    |
- 注：V2，V3，V4，V5 见 D.2.3。

图 D.1 分析含硫化合物色谱仪简图——进样模式



标引序号说明：

1——样品；

2——标准气体；

3——反吹出口；

4——载气 1；

5——50%苯基甲基聚硅氧烷柱；

6 —— FPD ；

7 —— 硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物预柱；

8 —— 硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物柱；

9 —— 样品/标准气体出口；

10——载气 2。

注：V2, V3, V4, V5 见 D.2.3。

图 D.2 分析含硫化合物色谱仪简图——反吹模式

### D.2.3 阀

阀系统如下：

——V2(可选件)：开关样品气体；

——V3(可选件)：开关标准气体；

——V4：10-通，样品气自动切换阀；

——V5：6-通，样品气自动切换阀。

### D.2.4 配置

两根硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物柱连接到 10-通取样阀上。配置该阀可以在进样位置，样品气进入上述色谱柱，气体中一些组分在预柱中被反吹而进入分析柱的组分继续流出到检测器。在正常的恒温条件下，硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物柱(带预柱反吹)可以分离硫化氢和羰基硫。

50%苯基甲基聚硅氧烷柱连接到6-通自动取样阀。配置该阀,让样品进入该色谱柱。在正常的恒温条件下,50%苯基甲基聚硅氧烷柱可以分离乙硫醇、叔丁硫醇、甲基硫化物和二乙基硫化物。

色谱仪柱箱中应安装两个阀,两个阀都安有外径6 mm的PTFE样品定量管,定量管的大小应与分析要求一致,通常使用的定量管为2 mL~5 mL。两个定量管串联,以便能够同时吹扫它们。

50%苯基甲基聚硅氧烷柱和硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物分析柱的出口用T型接头连接在一起,以便使柱流出物能够进入FPD检测器。

硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物柱流量在340 kPa的传输压力下应控制在170 mL/min。

50%苯基甲基聚硅氧烷柱流量在340 kPa的传输压力下应控制在100 mL/min。

### D.3 程序

#### D.3.1 分析方法

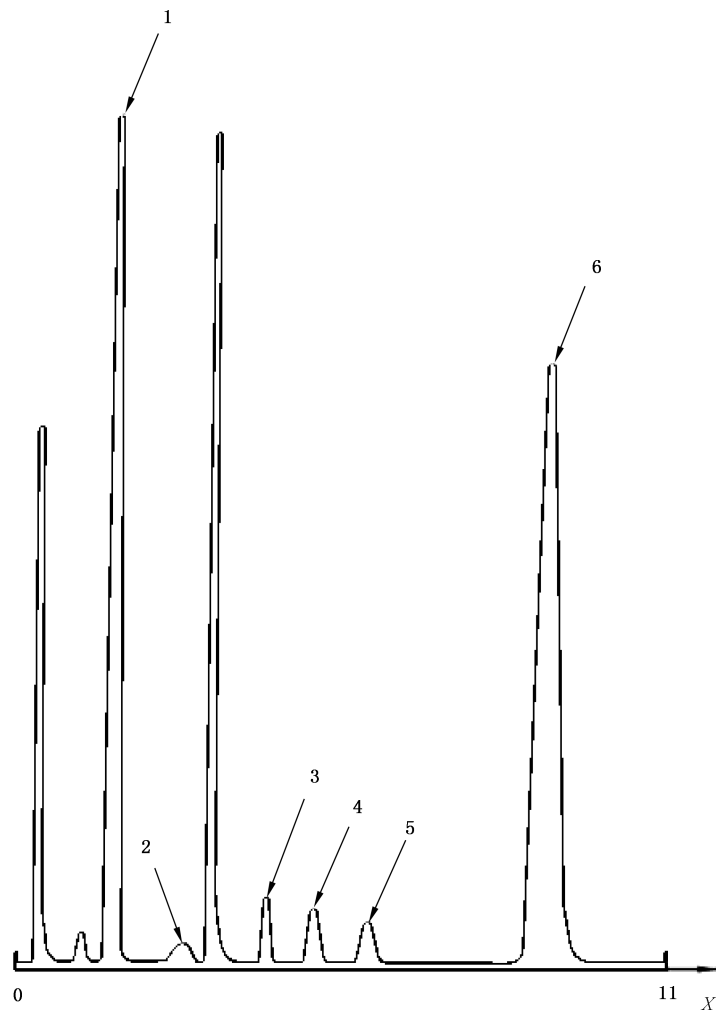
可以使用四个恒温分析和三个程序升温分析方法。

#### D.3.2 方法1

在50℃的恒温条件下分析 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ 、 $\text{MeSH}$ 和 $\text{DES}$ 。图D.3为使用方法1获得的色谱图。进了两次样品,步骤如下:

- 进第一次样品使用10-通阀(V4)。用硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物长柱分离 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{COS}$ 。从短的硅烷化乙基苯乙烯-对-二乙烯苯多孔聚合物预柱中反吹出重组分。
- $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{COS}$ 流出后,再过3 min,使用6-通阀(V5)进行第二次进样品。通过50%苯基甲基聚硅氧烷柱分离 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ 、 $\text{MeSH}$ 和 $\text{DES}$ 。分析时间大约11 min。





标引序号说明：

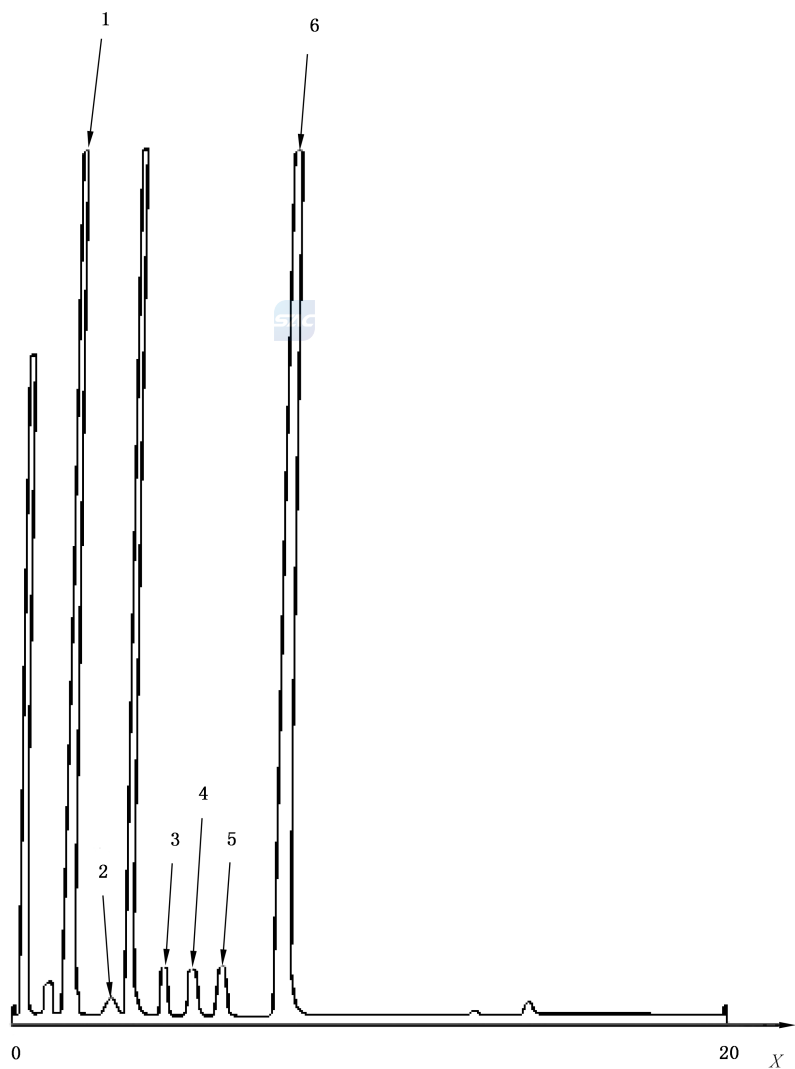
1——硫化氢 ( $4.3 \text{ mg/m}^3$ )；  
 2——羰基硫 (没有检测)；  
 3——乙硫醇 ( $0.24 \text{ mg/m}^3$ )；  
 4——叔丁基硫醇 ( $0.48 \text{ mg/m}^3$ )；

5 —— 甲硫醇 ( $0.43 \text{ mg/m}^3$ )；  
 6 —— 乙基硫化物 ( $2.9 \text{ mg/m}^3$ )；  
 X —— 时间, 单位为分 (min)。

图 D.3 使用方法 1 获得的色谱图

### D.3.3 方法 2

在 D.3.2 的基础上使用程序升温, 扩大了检测范围, 可以测定许多其他组分, 如四氢噻吩和有机二硫化物。在  $50^\circ\text{C}$  的恒温条件下分析  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{COS}$  时, 与方法 2 的要求相同。在  $50^\circ\text{C}$  时进第二次样品到 50% 苯基甲基聚硅氧烷柱中, 当 EtSH 和 TBM 恒温流出后, 炉温以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度程序升温到  $150^\circ\text{C}$ 。图 D.4 为使用方法 2 获得的色谱图, 分析时间大约 30 min (20 min 分析加上 10 min 冷却)。



标引序号说明：

1 —— 硫化氢 (4.3 mg/m<sup>3</sup>)；

2 —— 羰基硫(没有检测)；

3 —— 乙硫醇 (0.24 mg/m<sup>3</sup>)；

4 —— 叔丁基硫醇 (0.48 mg/m<sup>3</sup>)；

5 —— 甲硫醇 (0.43 mg/m<sup>3</sup>)；

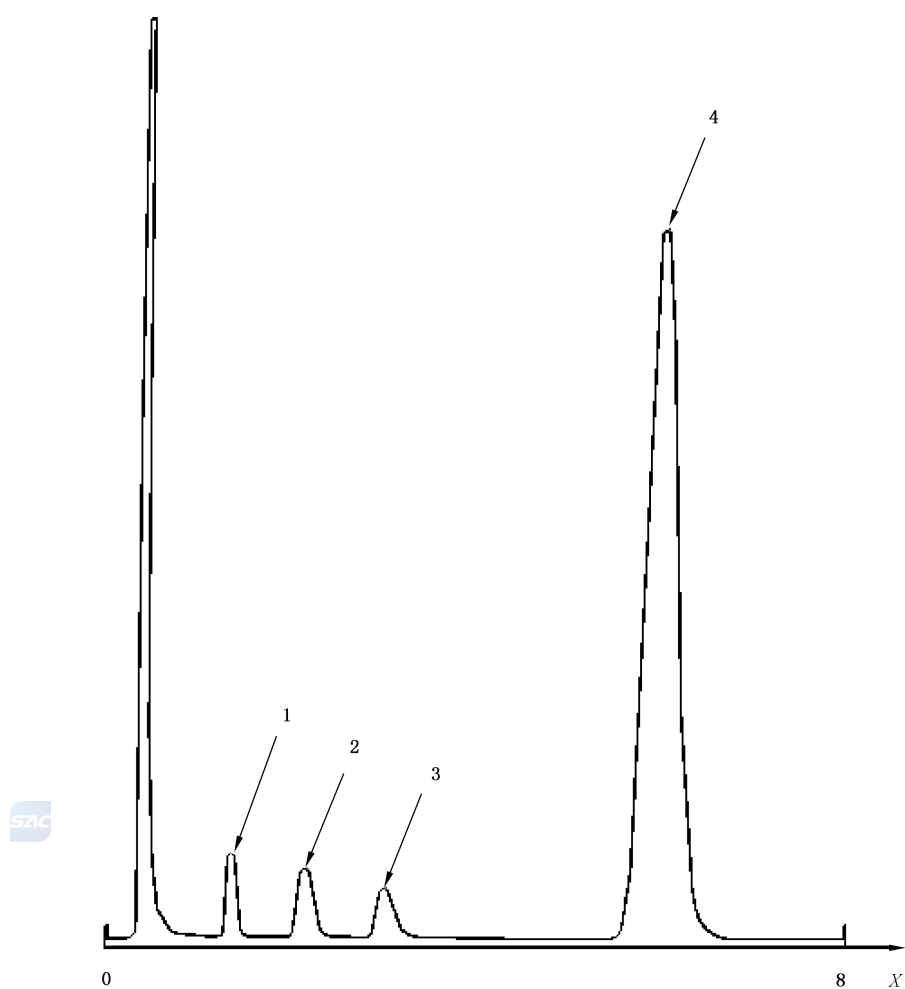
6 —— 二乙基硫化物(2.9 mg/m<sup>3</sup>)；

X —— 时间,单位为分(min)。

图 D.4 使用方法 2 获得的色谱图

D.3.4 方法 3

该方法是一个典型的分析臭味化合物的方法,在原有自动臭味分析仪上进行了改进。该方法在 50 ℃ 恒温下,使用 50% 苯基甲基聚硅氧烷色谱柱可以检测 EtSH、TBM、MeSH 和 DES。图 D.5 是使用 方法 3 获得的色谱图。使用 6-通阀(V5)进一次样品。分析时间大约 8 min。



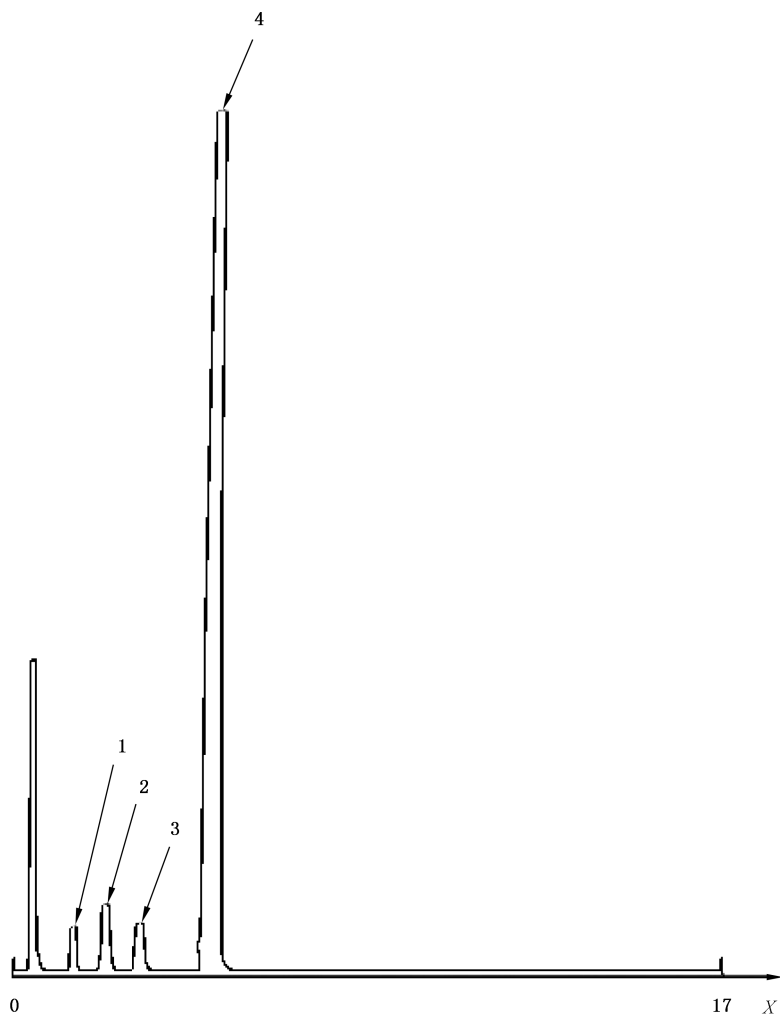
标引序号说明：

- 1 —— 乙硫醇 ( $0.24 \text{ mg/m}^3$ )；
- 2 —— 叔丁基硫醇 ( $0.48 \text{ mg/m}^3$ )；
- 3 —— 甲硫醇 ( $0.43 \text{ mg/m}^3$ )；
- 4 —— 二乙基硫化物 ( $2.9 \text{ mg/m}^3$ )；
- X —— 时间, 单位为分(min)。

图 D.5 使用方法 3 获得的色谱图

#### D.3.5 方法 4

在 D.3.4 基础上使用了程序升温。先进行恒温分析, 当 EtSH 和 TBM 流出后, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速度对 50% 苯基甲基聚硅氧烷色谱柱温进行程序升温到  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。图 D.6 是使用方法 4 获得的色谱图。分析时间大约 25 min。当存在重组分时, 方法 4 也能够测定重组分。



标引序号说明：

1 —— 乙硫醇 (0.46 mg/m<sup>3</sup>；)

2 —— 叔丁基硫醇 (1.02 mg/m<sup>3</sup>)；

3 —— 甲硫醇 (0.87 mg/m<sup>3</sup>)；

4 —— 二乙基硫化物 (7.0 mg/m<sup>3</sup>)；

X —— 时间，单位为分(min)。

图 D.6 使用方法 4 获得的色谱图

D.3.6 方法 5



在 50 ℃ 的恒温条件下，使用两根硅烷化乙基苯乙烯-对一二乙烯苯多孔聚合物柱测定 H<sub>2</sub>S 和 COS。图 D.7 是使用方法 5 获得的色谱图。通过 10-通阀(V4)将样品进到预柱，开始预柱与分析柱是串连在一起的。当 H<sub>2</sub>S 和 COS 通过预柱到达分析柱后，将 V4 转向取样状态并反吹留在预柱中的所有重组分，然后 H<sub>2</sub>S 和 COS 分离，并从分析柱中流出。分析时间大约 3 min。

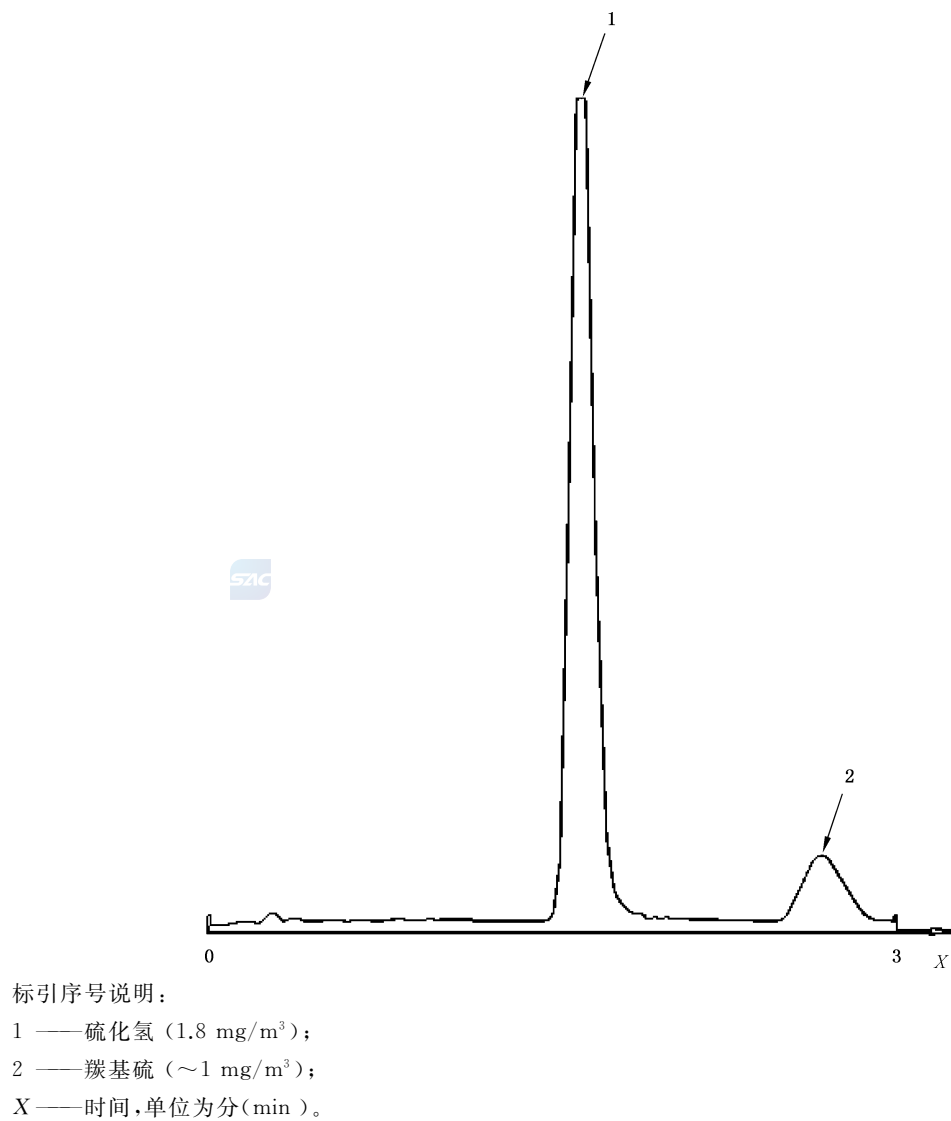
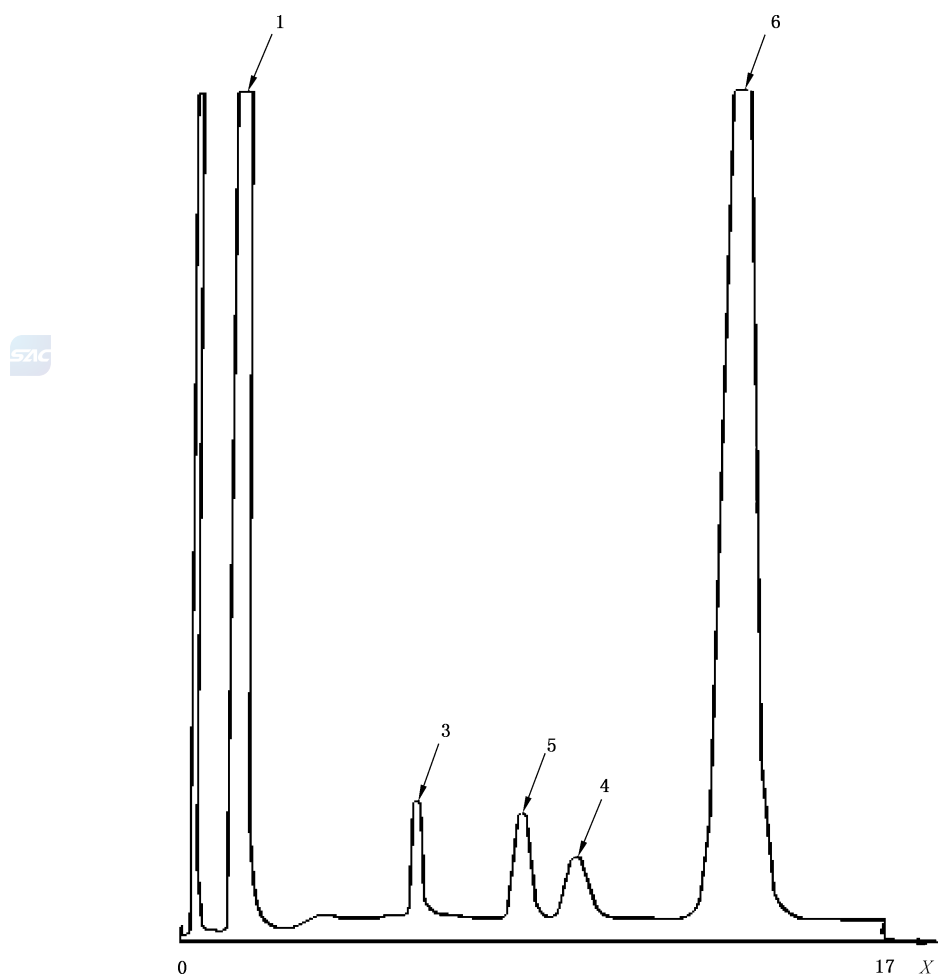


图 D.7 使用方法 5 获得的色谱图

D.3.7 方法 6

通过一次进样，使用程序升温在硅烷化乙基苯乙烯-对一二乙烯苯多孔聚合物单柱中分离  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ 、 $\text{MeSH}$  和  $\text{DES}$  来进行检测。图 D.8 是使用方法 6 获得的色谱图。通过 10-通阀 (V4) 将样品进到与分析柱串联在一起的预柱中 (实际为一根硅烷化乙基苯乙烯-对一二乙烯苯多孔聚合物柱)。在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温下， $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{COS}$  流出色谱柱，然后以  $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度将上述色谱柱快速升温到  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。甲硫醇和其他硫化物在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温流出。分析时间大约 25 min (15 min 分析 + 10 min 柱温冷却)。



标引序号说明：

1 —— 硫化氢 (12 mg/m<sup>3</sup>)；

2 —— 羰基硫 (没有检测出)；

3 —— 乙硫醇 (0.8 mg/m<sup>3</sup>)；

4 —— 叔丁基硫醇 (1.1 mg/m<sup>3</sup>)；

5 —— 甲硫醇 (1.0 mg/m<sup>3</sup>)；

6 —— 二乙基硫化物 (5.9 mg/m<sup>3</sup>)；

X —— 时间,单位为分(min)。

图 D.8 使用方法 6 获得的色谱图

D.3.8 方法 7

在 D.3.6 基础上的快速分析,用作对 H<sub>2</sub>S 的快速分析。图 D.9 是采用方法 7 获得的色谱图。通过将载气压力从 336 kPa 增加到 470 kPa 或将柱温从 50 ℃ 升高到 70 ℃ 来缩短分析时间。在此条件下, H<sub>2</sub>S 的分析时间大约 1.2 min。

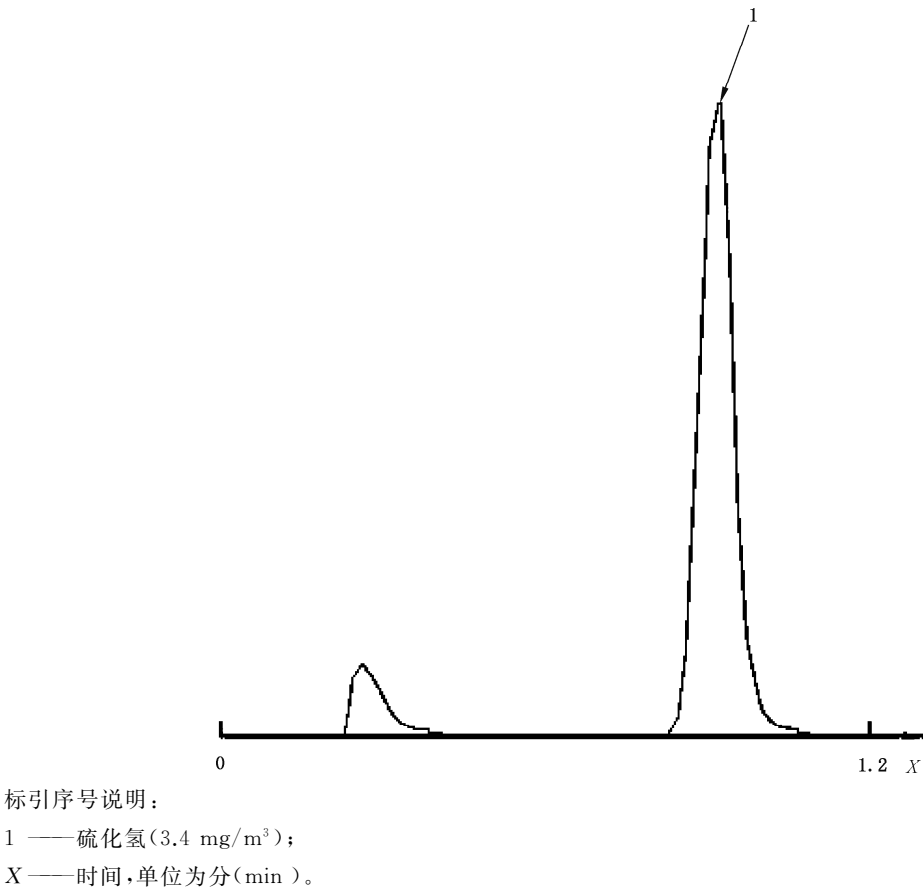


图 D.9 使用方法 8 获得的色谱图

D.4 计算

计算方法见 C.4。

## 附录 E

### (资料性)

### 使用 MSD 的气相色谱法

#### E.1 应用示例

该方法用于分析以下化合物：

- 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )；
- 羰基硫( $\text{COS}$ )；
- 甲硫醇,乙硫醇,叔丁硫醇( $\text{MeSH}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ )；
- 二乙基硫化物( $\text{DES}$ )；
- 四氢噻吩( $\text{THT}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ )。

在正常的操作条件下,使用该方法能够检测在标准状态下质量浓度为  $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 100 \text{ mg/m}^3$  的每个化合物的含量(硫的质量浓度以硫计)。通常,相当于四氢噻吩的检测范围为  $15 \text{ mg/m}^3 \sim 60 \text{ mg/m}^3$ 。

设置检测器的条件可以使检测器对天然气中的主要组分不灵敏。

#### E.2 仪器

##### E.2.1 气相色谱仪的技术要求

气相色谱仪包括熔融石英毛细管色谱柱(交联甲基硅酮树脂)和质量选择检测器。

##### E.2.2 进样设备

###### E.2.2.1 气体进样阀

样品定量管为  $0.3 \text{ mL}$ ,应严格限制金属材料的材质,以避免吸附和解吸现象发生。

###### E.2.2.2 自动进样

通过程序来控制气体进样阀。进样器的非金属部件由聚酰胺(环管)或 PTFE(电磁阀座)构成。

##### E.2.3 色谱柱

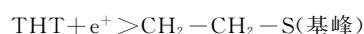
色谱柱应采用熔融石英色谱柱,柱长  $50 \text{ cm}$ ,内径  $0.2 \text{ mm}$ ,壁涂交联甲基硅酮树脂,膜厚  $0.5 \mu\text{m}$ 。

##### E.2.4 检测器

应采用质量选择性检测器(MSD),该检测器包含一个电子撞击离子源、双曲线四极质量过滤器、电子倍增检测器、四块电子板、电源、一个油扩散泵和一个机械前泵。

处理数据的软件包括用来校正 MS、获取和处理数据的程序。校正程序能够调节离子源的电压,校正质量的分配和控制质量分析仪的扫描。另外,获取数据的系统能够检测总离子电流(选择性离子检测模式)。

示例:四氢噻吩被离子源发射的电子撞击而分裂成碎片:



### E.3 程序

#### E.3.1 仪器的准备

##### E.3.1.1 载气

氮气:纯度 $\geq 99.995\%$ ,压力约为  $2 \times 10^5$  Pa(2 bar),在 293 K(20 °C)下流量为 12 mL/min。

##### E.3.1.2 自动进样

调节待分析气体和标准气体混合物流量到 150 mL/min,以吹扫进样环管。

#### E.3.2 分析

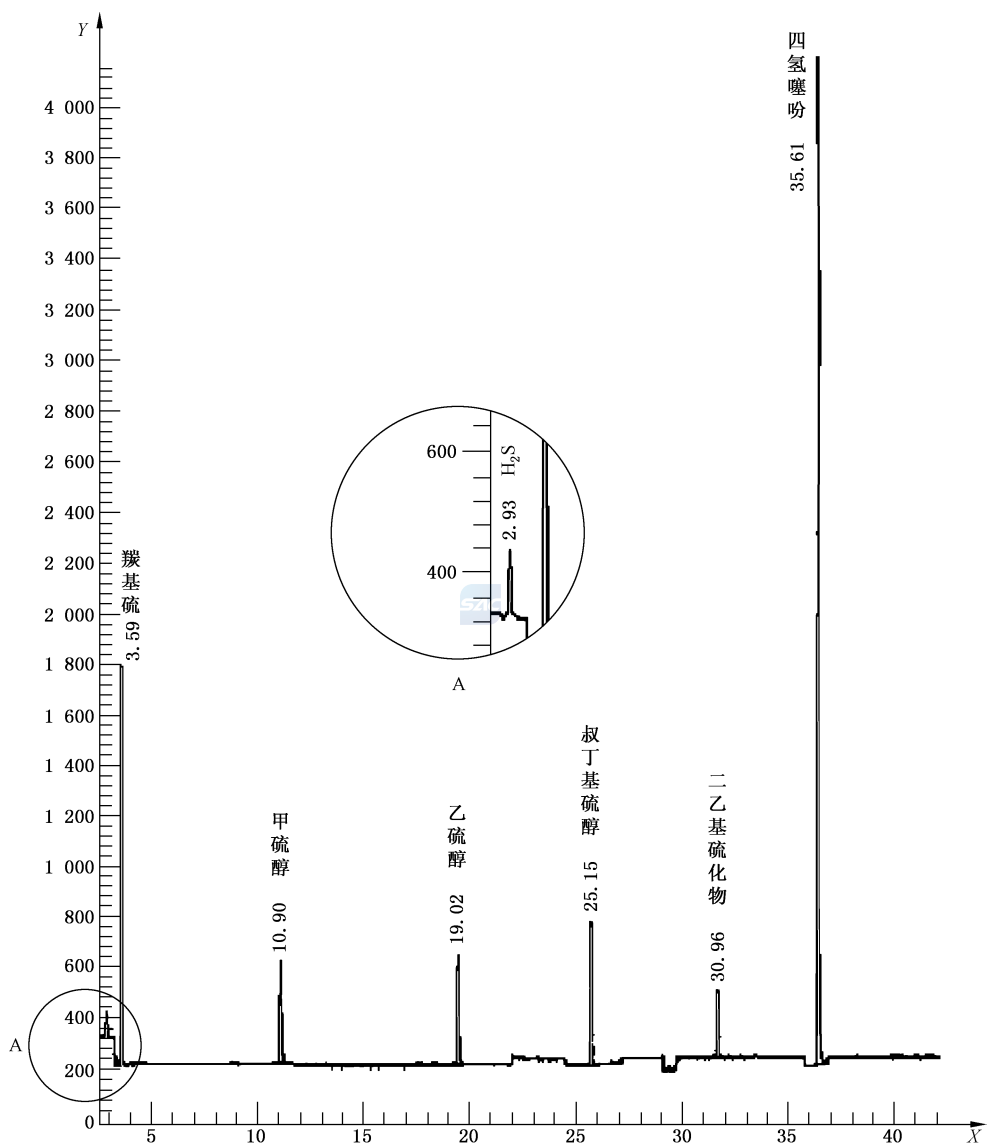
用进样设备进 0.3 mL 样品。

##### E.3.3 流出时间

载气流速为 12 mL/min 时,不同组分在 20 °C 下的流出时间和顺序如下:

- 硫化氢:2.93 min;
- 羰基硫:3.59 min;
- 甲硫醇:10.90 min;
- 乙硫醇:19.02 min;
- 叔丁硫醇:25.15 min;
- 二乙基硫化物:30.96 min;
- 四氢噻吩:35.67 min。

可以通过升高温度至 120 °C 来加快四氢噻吩的流出,缩短总的分析时间,此时硫化氢和羰基硫不能分离。见图 E.1。



标引序号说明：  
X——时间,单位为分(min)；  
Y——响应值。

图 E.1 混合物 2 的色谱图  
(甲烷中的羰基硫、甲硫醇、叔丁基硫醇、二乙基硫化物、四氢噻吩)

附录 F  
(资料性)  
使用 AED 的气相色谱法

### F.1 应用示例

该方法用于分析以下化合物：

- 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )；
- 羰基硫( $\text{COS}$ )；
- 甲硫醇,乙硫醇,叔丁硫醇( $\text{MeSH}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ )；
- 二乙基硫化物( $\text{DES}$ )；
- 四氢噻吩( $\text{THT}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ )。

### F.2 仪器

**F.2.1** 气相色谱仪使用毛细管色谱柱,配有温度和压力程序控制设备和一个原子发射检测器(AED),以及用于脉冲式分流/不分流模式操作的气体进样阀。

**F.2.2** 两根熔融石英毛细柱,连接在一起总长为 100 m。两根色谱柱的技术要求如下：

- a) 柱 1
  - 长度:50 m；
  - 内径:0.32 mm；
  - 填充物:CP-Sil 5,膜厚 10  $\mu\text{m}$ 。
- b) 柱 2
  - 长度:50 m；
  - 内径:0.32 mm；
  - 填料:CP-Sil,膜厚 10  $\mu\text{m}$ 。

### F.3 程序

#### F.3.1 仪器的准备

##### F.3.1.1 炉温

使用下面的设定值：

- 初始温度:40  $^{\circ}\text{C}$ ；
- 初始时间:15 min；
- 程序升温速度:15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；
- 终温:230  $^{\circ}\text{C}$ ；
- 终时:12 min。



##### F.3.1.2 压力

使用下面的设定值：

- 初始压力:150 kPa；
- 初始时间:12.5 min；
- 程序升压速度:68 kPa/min；

——终压:285.7 kPa。

### F.3.2 进样

进样条件如下:

- 脉冲分流进样器加热:130 ℃;
- 压力:150 kPa;
- 脉冲进样:170 kPa,保持 0.6 min;
- 分流比:3 : 1;
- 气体节约器:2 min 氮气总流量 15 mL/min。

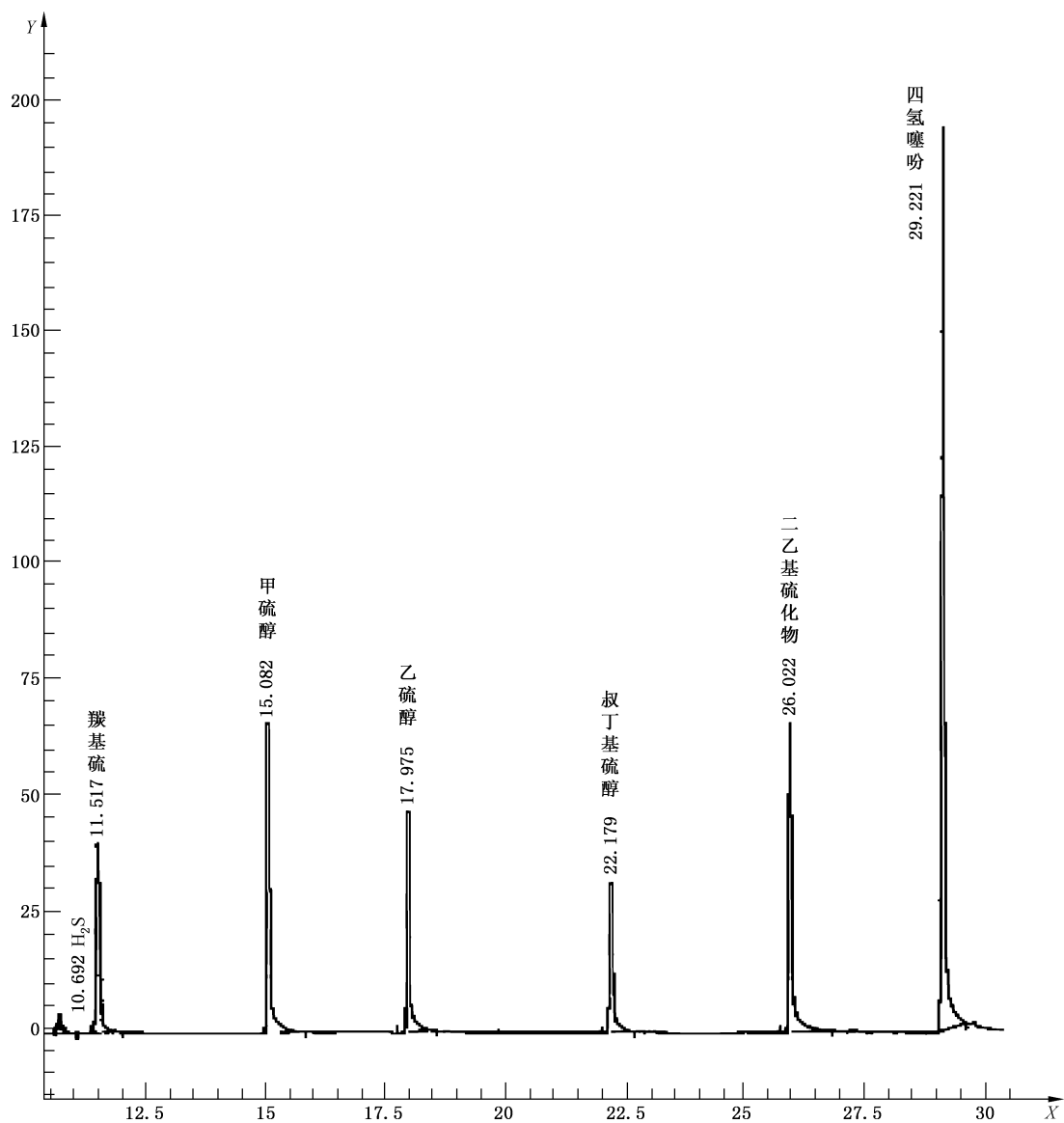
### F.3.3 原子发射检测器(AED)

在大约 181 nm 处,用清扫气体 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 检查 AED 发射的 3 条射线,最小检测量为 1.0 pg/s,对碳的选择性大约为 30 000。

### F.3.4 流出时间

混合物 2 的色谱图见图 F.1,各化合物的流出时间如下:

- 硫化氢(H<sub>2</sub>S):10.8 min;
- 羰基硫(COS):11.6 min;
- 甲硫醇(MeSH):15.2 min;
- 乙硫醇(EtSH):18.1 min;
- 叔丁硫醇(TBM):22.3 min;
- 二乙基硫化物(DES):26.2 min;
- 四氢噻吩(THT):29.4 min;
- 总的分析时间:40 min。



标引序号说明：  
X ——时间,单位为分(min)；  
Y ——响应值。  
注：硫化氢痕量，羰基硫 5 mg/m<sup>3</sup>，甲硫醇 5 mg/m<sup>3</sup>，乙硫醇 5 mg/m<sup>3</sup>，叔丁基硫醇 6 mg/m<sup>3</sup>，二乙基硫化物 10 mg/m<sup>3</sup>，四氢噻吩 25 mg/m<sup>3</sup>。

图 F.1 混合物 2 的色谱图

## 附录 G

### (资料性)

### 使用 ED 的气相色谱法

#### G.1 应用示例

该方法用于以下化合物的分析：

- 硫化氢；
- 甲硫醇、乙硫醇、正丙硫醇、叔丁基硫醇(MeSH、EtSH、*n*-PrSH、TBM)；
- 四氢噻吩。

本方法不适用于测定羰基硫。

在正常的操作条件下,该方法能用来检测质量浓度为  $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 100 \text{ mg/m}^3$  含硫化合物。相当于四氢噻吩的检测范围为  $15 \text{ mg/m}^3 \sim 40 \text{ mg/m}^3$ 。

电化学检测器对天然气中的主要组分不灵敏。

注：如果前面物质对后面物质的浓度比小于 10,那么所述的色谱条件能用来测定硫化氢和甲硫醇。同样适用于测定连续流出的两个硫醇。当改进色谱柱的性能时,能够增加该浓度比。

#### G.2 仪器

##### G.2.1 仪器基本要求



基于相同检测原理的两台不同的仪器,通过柱的切换,完成分析的时间为 50 min(第一台)或 10 min(第二台)。

两台仪器在室温下运行,仪器由 3 部分组成:进样设备、色谱柱和检测器。

##### G.2.2 进样设备

对用于进样设备的金属材料应作限制,以避免吸附和解吸现象发生。

进样有以下 2 种方式：

- a) 手动进样:使用气体注射器,穿过色谱柱顶部的聚四氟乙烯橡胶隔垫快速进样；
- b) 自动进样:由程序控制气体进样阀。进样器的非金属部件由聚酰胺(环管)或 PTFE(电磁阀座)构成。

##### G.2.3 色谱柱

G.2.3.1 如图 G.1 所示安装一根玻璃柱(仪器 1),色谱柱参数如下：

- 柱长:40 cm；
- 内径:4 mm；
- 填料(载体):Chromosorb W,颗粒尺寸  $150 \mu\text{m} \sim 180 \mu\text{m}$ (80 目 $\sim$ 100 目)；
- 填料(固定相):在离柱入口端柱长的 2/3 填充硅树脂 DC 200,每 100 g 载体 40 g 固定液；离柱出口端柱长的 1/3 填充二壬基邻苯二甲酸酯,每 100 g 载体 40 g 固定液。

G.2.3.2 如图 G.2 所示安装三根玻璃柱(仪器 2)。

- a) 玻璃柱的尺寸要求如下：
  - 色谱柱 1,柱长 25 cm,内径 4 mm；
  - 色谱柱 2,柱长 140 cm,内径 4 mm；

——色谱柱 3, 柱长, 18 cm 内径 4.7 mm。

b) 玻璃柱内的填料要求如下:

——载体为白色硅藻土, 颗粒尺寸  $150\ \mu\text{m}\sim 180\ \mu\text{m}$  (80 目 $\sim$ 100 目)。

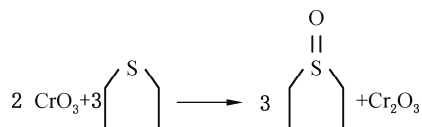
——固定相为硅树脂 100% 聚二甲基聚硅氧烷 1, 每 100 g 载体 20 g 固定液。

## G.2.4 检测器

共有三个电化学检测器(ED)。其中仪器 1 有一个检测器, 仪器 2 有两个检测器(见图 G.2)。每个检测器都由玻璃或甲基聚甲基丙烯酸酯容器构成。以栅格的形式平行排列的电极, 即两块铂金片(直径 35 mm, 每平方米有 3 600 根金属丝)在硼硅酸玻璃管中间隔 30 mm 焊接, 并且通过铂金丝单独连接到放大器或记录器上。

电解液, 即在蒸馏水中的氧化铬溶液( $0.66\ \text{mol/L}$ ), 装在一个容器中, 带有电极的试管插入该容器中, 以便通过毛细作用将溶液保持在顶部栅格处的试管内, 容器本身的高度接近两个栅格之间的中部。通过一根内径为 2 mm 的玻璃管排放从色谱柱中出来的气体, 该玻璃管比顶部栅格中心高 5 mm。含硫化合物一流出色谱柱, 即在电极表面发生氧化还原反应(见示例), 两电极之间产生电位差, 从而产生电流, 该电流通过一个低电阻的测试电路来测量。

示例: 按照以下反应式, 四氢噻吩(THT)被氧化成四亚甲基硫氧化物。



检测器对温度的突然改变敏感, 因此应当把检测器放置在一个恒温的环境中, 或者最好放置在一个温控的环境中。

检测器的响应值与浓度的关系并非严格的呈线性关系。因此应当使用每个组分的浓度接近待分析天然气样品中相应组分浓度的标准气体混合物。这显然就限制了当含硫化合物质量浓度变化较大时使用自动方法对气体的分析。

## G.3 程序

### G.3.1 仪器 1 的准备

#### G.3.1.1 载气

氮气: 压力约为  $2\times 10^5\ \text{Pa}$  (2 bar), 在 293 K (20 °C) 时流量为 100 mL/min。

#### G.3.1.2 自动进样

调节待分析气体和标准气体混合物的流量到 150 mL/min 吹扫进样环管。

### G.3.2 仪器 2 的准备

#### G.3.2.1 载气

包括下面两路载气:

- A 路——测定 THT 时的载气: 氮气, 压力约为  $1\times 10^5\ \text{Pa}$  (1 bar), 在 293 K (20 °C) 时流量为 150 mL/min;
- B 路——测定硫醇时的载气: 氮气, 压力约为  $1.6\times 10^5\ \text{Pa}$  (1.6 bar), 在 293 K (20 °C) 时流量为 80 mL/min。

### G.3.2.2 自动进样

调节待分析气体和标准气体混合物的流量到 150 mL/min 吹扫进样环管。

### G.3.3 分析

不考虑使用的进样设备,进 20 mL 样品。这是样品的最大进样量,当含硫化合物的质量浓度高时,可以减少进样量。

### G.3.4 流出时间

#### G.3.4.1 仪器 1

如果是自动操作,包括进样和流出时间,总的分析时间大约 1 h。

在 20 °C,载气流量为 100 mL/min 条件下,各组分出峰顺序和流出时间如下:

- 1) 硫化氢(手动进样): 30 s;
- 2) 甲硫醇: 60 s;
- 3) 乙硫醇: 80 s;
- 4) 异丙硫醇: 160 s;
- 5) 异丁硫醇: 240 s;
- 6) 正丙硫醇: 290 s;
- 7) 叔丁基硫醇: 560 s;
- 8) 四氢噻吩: 2 100 s。

分析时间: 45 min。

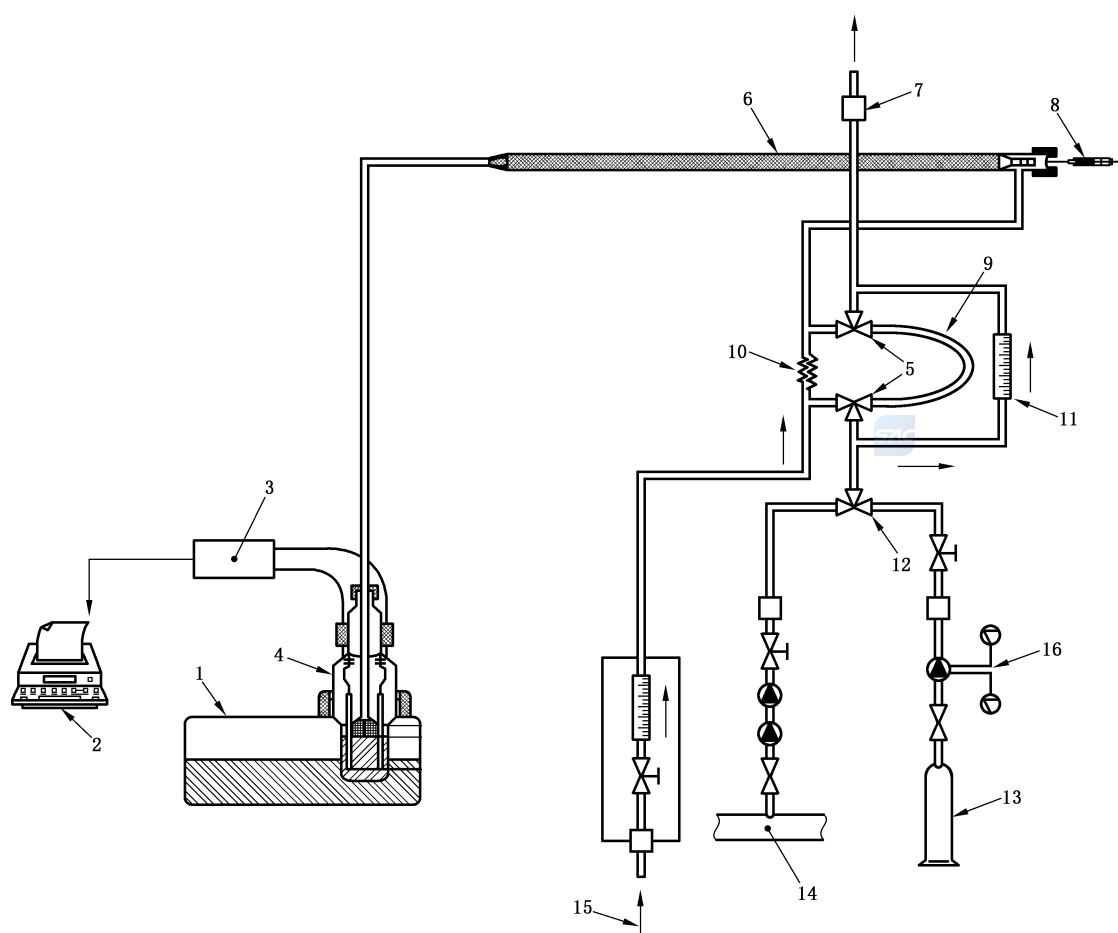
可以通过增加载气的流速来加快四氢噻吩的流出,缩短总的分析时间。在二丁硫醇流出后,通过使用自动装置,载气流速从 100 mL/min 增加到 500 mL/min。仍只进一次样品,总分析时间只需 15 min。

#### G.3.4.2 仪器 2

如果是自动操作,包括进样和出峰时间,总的分析时间大约 10 min。

在 20 °C,上述条件下,各组分出峰顺序和时间如下:

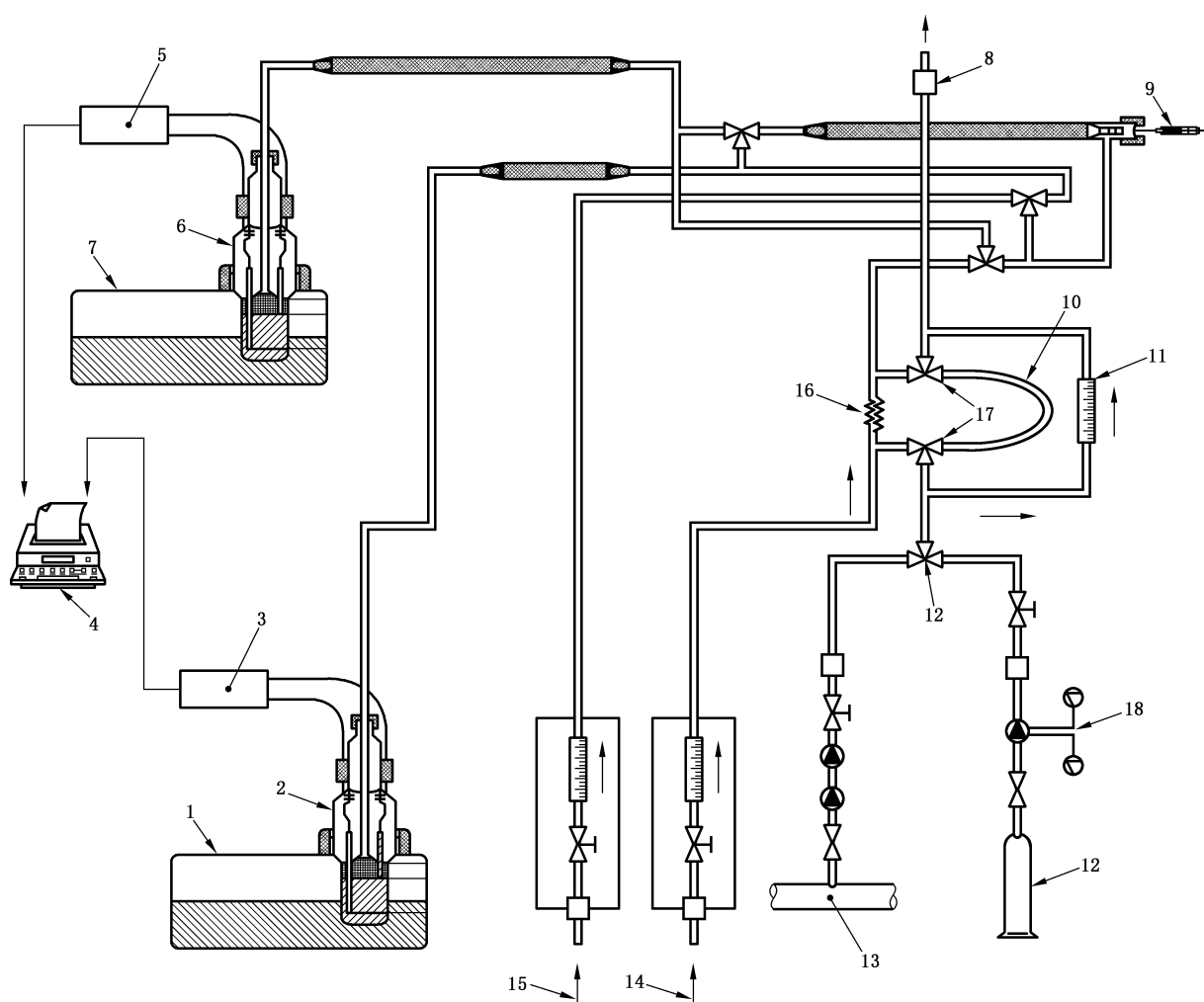
- a) A 路:四氢噻吩: 320 s。
- b) B 路:
  - 1) 硫化氢(只手动进样): 30 s;
  - 2) 甲硫醇: 80 s;
  - 3) 乙硫醇: 125 s;
  - 4) 异丙硫醇: 140 s;
  - 5) 异丁硫醇: 220 s;
  - 6) 正丙硫醇: 260 s;
  - 7) 叔丁基硫醇: 430 s。



标引序号说明：

- 1 —— 容器；
- 2 —— 积分仪；
- 3 —— 信号到积分仪；
- 4 —— 检测器；
- 5 —— 电磁阀；
- 6 —— 色谱柱 RSH + THT；
- 7 —— 出口；
- 8 —— 手动进样；
- 9 —— 定量管；
- 10 —— 限制器；
- 11 —— 转子流量计；
- 12 —— 选择型电磁阀；
- 13 —— 标准气体；
- 14 —— 待分析样品；
- 15 —— 载气；
- 16 —— 针型阀。

图 G.1 仪器 1



标引序号说明：

- 1 —— 容器；
- 2 —— THT 检测器；
- 3 —— 信号到积分仪；
- 4 —— 积分仪；
- 5 —— 信号到积分仪；
- 6 —— RSH 检测器；
- 7 —— 容器；
- 8 —— 出口；
- 9 —— 手动进样；
- 10 —— 定量管；
- 11 —— 转子流量计；
- 12 —— 标准气体；
- 13 —— 待分析样品；
- 14 —— RSH 载气；
- 15 —— THT 载气；
- 16 —— 限制器；
- 17 —— 电磁阀；
- 18 —— 针型阀。

图 G.2 仪器 2

**附录 H**  
(资料性)  
**使用毛细柱和 SCD 的气相色谱法**

**H.1 应用示例**

本方法使用气相色谱法对天然气和相似气体中含硫化合物进行测定,测定范围为  $0.5 \text{ mg/m}^3 \sim 600 \text{ mg/m}^3$ 。

本方法用于天然气质量控制,可分析组分包括:

- 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ );
- 羰基硫( $\text{COS}$ );
- 甲硫醇,乙硫醇,正丙硫醇和叔丁硫醇( $\text{MeSH}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $n\text{-PrSH}$ 、 $\text{TBM}$ );
- 二乙基硫化物( $\text{DES}$ );
- 四氢噻吩( $\text{THT}$ )。

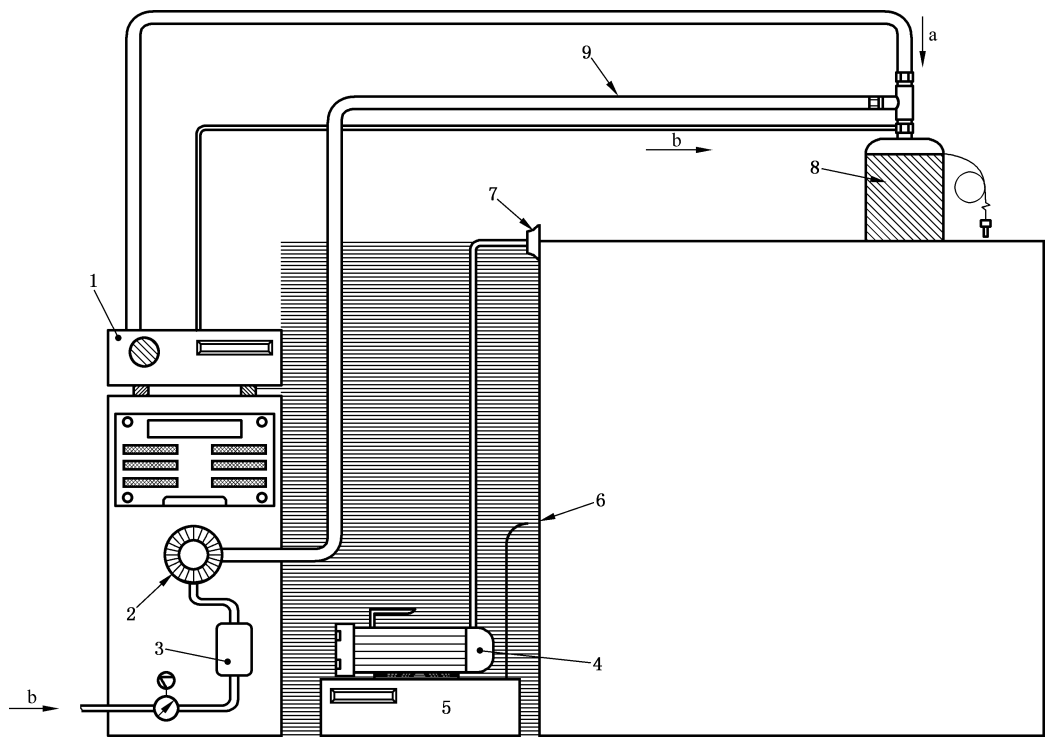
**H.2 仪器**

**H.2.1 气相色谱仪**

**H.2.1.1 熔融石英毛细柱:**柱长 25 m,内径 0.53 mm,填料为苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物,膜厚  $10 \mu\text{m}$ 。

**H.2.1.2 硫化学发光检测器(SCD)**

SCD 见图 H.1。



标引序号说明：

- 1——控制面板；
- 2——反应室；
- 3——臭氧发生器；
- 4——小型真空泵；
- 5——真空控制器；
- 6——样品；
- 7——样品入口/出口；
- 8——燃烧器；
- 9——传输管线。
- a——氢气；
- b——空气。

图 H.1 仪器结构

H.3 程序

H.3.1 气体流量

使用下面的值：

- a) 氢气:85 kPa。
- b) 控制器处的气体流量：
  - 1) 氢气:100 mL/min；
  - 2) 人造空气:40 mL/min；
  - 3) 氧气:8 mL/min。

H.3.2 温度

使用下面的温度设定值：

- 炉温:50 °C保持 5 min;
- 加热速度:10 °C/min;
- 终温:200 °C保持 5 min;
- 进样口:115 °C;
- 无火焰界面:800 °C(在 20 kPa 到 33 kPa 下)。

### H.3.3 检测器

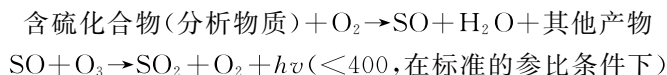
SCD 提供了一个有效分离和检测易挥发的含硫化合物的方法,对含硫化合物产生一个线性等摩尔响应信号。

- 灵敏度: $<0.5 \text{ pg S/s}$ ;
- 选择性: $>10^7 \text{ pg S/g C}$ ;
- 线性: $>10^5$ 。



在常用的 GC 取样体积的情况下,检测器不受含硫化合物的响应或来自共流化合物的干扰引起的淬灭的影响。SCD 的检测机理是对硫只产生一个响应因子,而其他检测器需对每种待分析的物质测定其单独的响应因子。

SCD 是一种使用气相(和超临界流体)色谱法对硫选择性响应的检测器。SCD 的操作是基于从分析物质的燃烧产生的 SO 与 O<sub>3</sub> 反应引起的化学发光(高效反应):



在低压下,真空泵将燃烧产物吸入反应室,在反应室中加入过量的臭氧。随后的反应产生的光子用对蓝光灵敏的光电倍增管检测,信号被放大以便在数据系统中显示或输出。

检测器有一个封闭的只用于 H<sub>2</sub> 的燃烧器,设计该装置以增加中间产物 SO 的量。燃烧器安装在气相色谱仪的检测器端口。界面控制器提供了温度控制和气体流量调节,以便燃烧器运行。

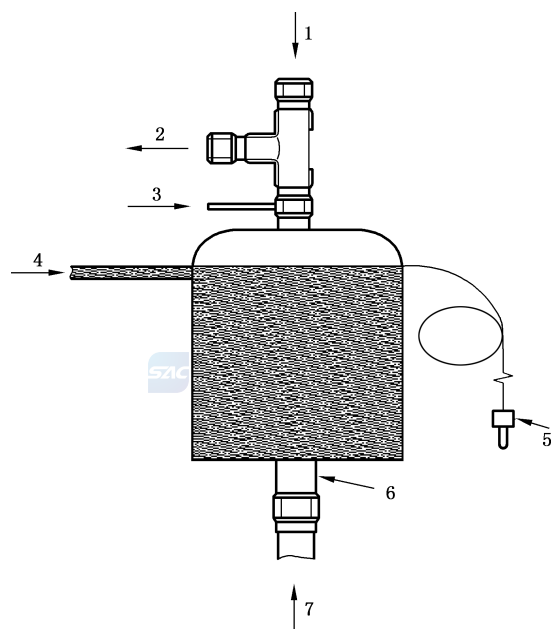
### H.3.4 控制面板

用界面控制器对燃烧器的运行进行全面控制,监控和调节的参数包括燃烧器温度、氢气和空气流量以及燃烧器压力。

### H.3.5 燃烧器

燃烧器见图 H.2。

燃烧器包括炉子元件、热电偶、燃烧管等组件。在燃烧器组件的陶瓷反应室中,含硫化合物转化成 SO。色谱柱与燃烧器的底部连接,并将用于毛细管柱的 Hewlett-Packard 接头连接在不锈钢燃烧器上。

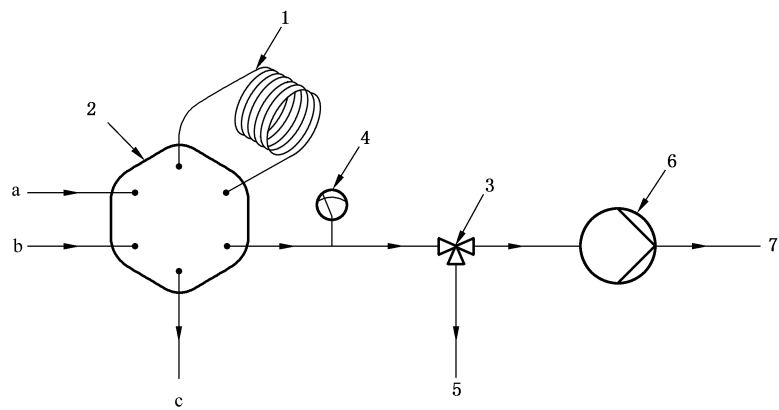


- 标引序号说明：
- 1——H<sub>2</sub> 入口；
  - 2——反应器出口；
  - 3——空气入口；
  - 4——石墨加热器；
  - 5——热电偶；
  - 6——镍铬铁合金管；
  - 7——色谱柱入口。

图 H.2 燃烧器

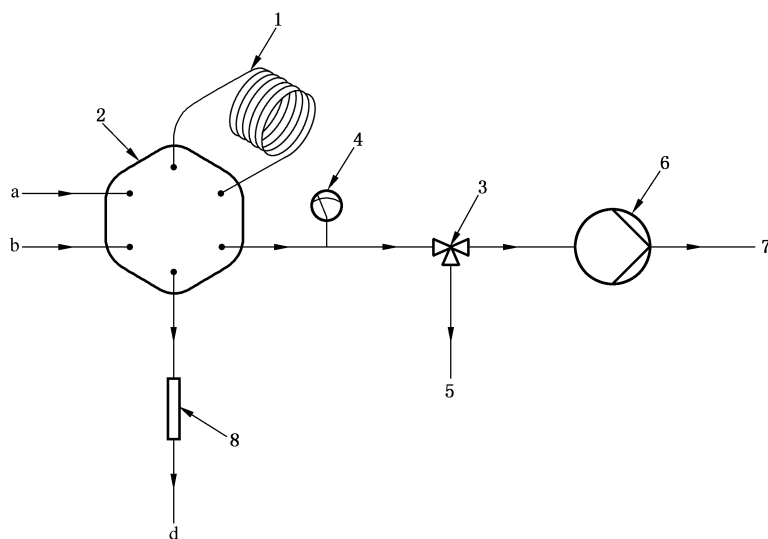
H.3.6 进样装置

见图 H.3。



a) 色谱柱直接进样

图 H.3 进样装置



b) 分流/不分流进样

标引序号说明：

- 1——样品定量管；
- 2——6 通阀；
- 3——3 通阀；
- 4——压力控制器；
- 5——出口 1；
- 6——真空泵；
- 7——出口 2；
- 8——分流/不分流进样器。
- a——载气入口；
- b——样品入口；
- c——色谱柱接口；
- d——到色谱柱。

图 H.3 进样装置（续）

### H.3.7 真空泵

使用油封真空泵，在反应室中产生 0.3 kPa~1.33 kPa 的操作压力。真空泵对 SCD 起的作用主要有：

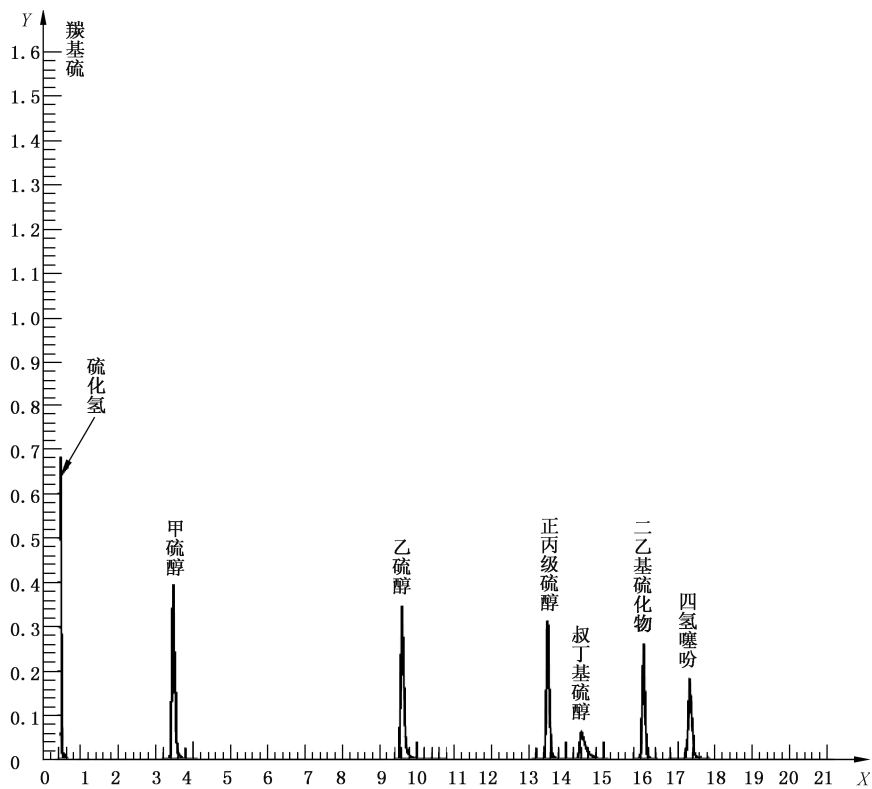
- 连接燃烧器和反应室以便输送燃烧气体；
- 将臭氧从臭氧发生器输送到反应室；
- 在化学发光反应室中，减少非放射性物质  $\text{SO}_2$  由碰撞引起的淬灭。

### H.4 流出时间

混合物 2 的色谱图见图 H.4，各化合物的流出时间如下：

- 硫化氢：0.5 min；
- 羰基硫：0.9 min；
- 甲硫醇：3.5 min；
- 乙硫醇：9.5 min；
- 正丙硫醇：13.4 min；

——叔丁基硫醇:14.5 min;  
——乙基硫化物:16.1 min;  
——四氢噻吩:17.3 min。



标引序号说明:  
X ——时间,单位为分(min );  
Y ——响应值( $\times 10^6$ )。

图 H.4 混合物 2 的色谱图  
(甲烷中的羰基硫,甲硫醇,乙硫醇,叔丁硫醇,二乙基硫化物,四氢噻吩)

## 附 录 I

(资料性)

## 使用毛细柱和 PFPD 的气相色谱法

## I.1 应用示例

本方法用于以下化合物的检测：

- 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )；
- 羰基硫( $\text{COS}$ )；
- 甲硫醇、乙硫醇、叔丁硫醇( $\text{MeSH}$ 、 $\text{EtSH}$ 、 $\text{TBM}$ )；
- 二乙基硫化物( $\text{DES}$ )；
- 四氢噻吩( $\text{THT}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ )。

该方法也适用于测定其他硫醇和含硫化合物,但需要相应的操作程序。

注:使用下面的条件测定天然气中的  $\text{COS}$  时,由于丙烷的淬灭效应将会有一些干扰。

## I.2 仪器

## I.2.1 色谱仪基本要求

色谱仪应配有专用检测器。

## I.2.2 色谱仪的组成

## I.2.2.1 进样系统

进样系统包括 10-通电子阀和  $250\ \mu\text{L}$  的定量管。

## I.2.2.2 色谱柱

色谱柱为熔融石英毛细柱,柱长:50 m,内径:0.53 mm,填料:CP-SiL 5CB,膜厚  $5\ \mu\text{m}$ 。

## I.2.2.3 检测器

检测器为 PFPD(脉冲火焰光度检测器),该检测器采用了一种特殊的拥有专利的方法,设计的结构包括:点火源不足以维持连续火焰的可燃气流。

在运行过程中,点燃的火焰通过检测器传播,使样品燃烧,待可燃混合物被消耗完后火焰自动熄灭,并发射出脉冲式的光子。在脉冲火焰终止后,通过特殊元素的延迟时间发射来唯一表征硫、氮和其他杂原子。 $\text{C-H}$  发射非常快: $\text{OH}^* + \text{C}_2 \rightarrow \text{CH}^* + \text{CO}$ 。相应含硫化合物后到达,并持续较长时间: $\text{H} + \text{H} + \text{S}_2 \rightarrow \text{S}_2^* + \text{H}_2$  和/或  $\text{S} + \text{S} \rightarrow \text{S}_2^*$ 。

使用特殊的电子元件和合适的带通滤波器,在被检测元素的发射过程中观测其响应信号,并提供最佳的选择性。

该检测器对含硫化合物的响应不由于烃类物质而发生淬灭。

## I.3 程序

## I.3.1 仪器的准备

## I.3.1.1 载气

氮气:纯度 $\geq 99.995\%$ ,压力约为  $4 \times 10^5\ \text{Pa}$ (4 bar),在 293 K(20 °C)下流量为  $10\ \text{mL/min}$ 。

**I.3.1.2 进样口**

应用以下条件：

- 温度：室温；
- 第一次进样前吹扫时间：30 min。

**I.3.1.3 检测器**

应用以下条件：

- 温度：150 ℃；
- 氢气流量：10 mL/min；
- 空气 1 流量：34 mL/min；
- 空气 2 流量：10 mL/min。

**I.3.1.4 色谱柱**

a) 混合物 1

分离  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{COS}$ ：

- 温度：35 ℃恒温。

b) 混合物 2

所有其他的化合物：

- 初始温度：40 ℃恒温 3 min；
- 加热速度：15 ℃/min；
- 终温：150 ℃。

**I.3.2 分析**

混合物 2 的色谱图见图 I.1，各化合物出峰的顺序和时间如下。

a) 混合物 1

- 硫化氢：1.9 min；
- 羰基硫：2.0 min。

b) 混合物 2

- 甲硫醇：2.8 min；
- 乙硫醇：4.3 min；
- 叔丁基硫醇：6.3 min；
- 二乙基硫化物：8.4 min；
- 四氢噻吩：10.2 min。

**I.3.3 校正**

使用外标法进行校正。

**I.4 计算**

计算方法见 C.4。

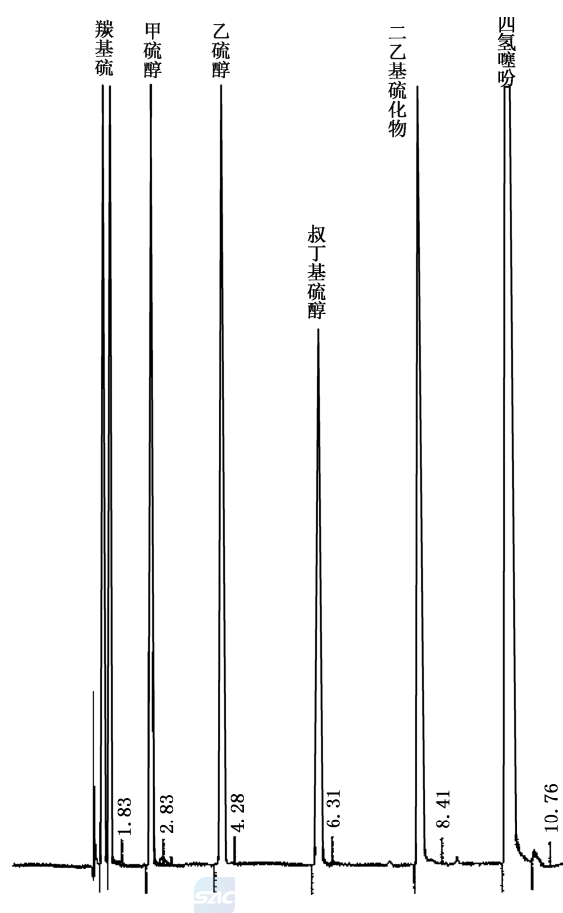


图 I.1 混合物 2 的色谱图  
(甲烷中的羰基硫, 甲硫醇, 乙硫醇, 叔丁基硫醇, 二乙基硫化物, 四氢噻吩)