



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 11060.8—2020/ISO 20729:2017  
代替 GB/T 11060.8—2012

## 天然气 含硫化合物的测定 第 8 部分：用紫外荧光光度法测定总硫含量

Natural gas—Determination of sulfur compounds—Part 8: Determination of  
total sulfur content by ultraviolet fluorescence method

(ISO 20729:2017, Natural gas—Determination of sulfur compounds—  
Determination of total sulfur content by ultraviolet fluorescence method, IDT)

2020-09-29 发布

2021-04-01 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
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 试验条件 .....	1
5 原理 .....	2
6 仪器 .....	2
7 试剂 .....	2
8 采样 .....	3
9 样品分析 .....	3
10 分析 .....	4
11 精密度 .....	4
附录 A (资料性附录) 精密度试验的数据分析示例 .....	6
参考文献 .....	10

## 前 言

GB/T 11060《天然气 含硫化合物的测定》分为以下部分：

- 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：用电位法测硫化氢、硫醇硫和硫氧化碳含量；
- 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。

本部分为 GB/T 11060 的第 8 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 11060.8—2012《天然气 含硫化合物的测定 第 8 部分：用紫外荧光光度法测定总硫含量》。本部分与 GB/T 11060.8—2012 相比，主要技术变化如下：

- 修改了总硫测定范围(见第 1 章,2012 年版的第 1 章)；
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,2012 年版的第 2 章)；
- 增加了吸收、吸附和吸附作用的定义(见第 3 章)；
- 增加了对试验条件的要求(见第 4 章)；
- 修改了含氧条件的表述(见第 5 章,2012 年版的第 3 章)；
- 增加了仪器主要组成部分示意图、进样系统及要求，删除了流量控制、进样系统和微量进样器的说明(见第 6 章,2012 年版的第 4 章)；
- 修改了氩气、氮气和氧气的要求，删除了对液体标准物质的要求，增加了对气体标准物质的要求(见第 7 章,2012 年版的第 5 章)；
- 删除了对危险性的说明(见 2012 年版的第 6 章)；
- 增加了取样时的注意事项(见第 8 章,2012 年版的第 7 章)；
- 删除了仪器的准备、校准步骤、操作步骤、计算和质量控制的内容(见 2012 年版的第 8 章、第 9 章、第 10 章、第 11 章、第 12 章)；
- 增加了试验之前仪器的准备和利用气体标准物质建立校正曲线的说明(见第 9 章)；
- 增加了样品气检测的说明以及样品气总硫含量计算的过程(见第 10 章)；
- 修改了精密度数据(见第 11 章,2012 年版的第 13 章)；
- 增加了精密度试验的数据分析示例(见附录 A)。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 20729:2017《天然气 含硫化合物的测定 用紫外荧光光度法测定总硫含量》。与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 13609—2017 天然气取样导则(ISO 10715:1997,MOD)
- GB/T 35860—2018 气体分析 校准用混合气体证书内容(ISO 6141:2015,IDT)

本部分做了下列编辑性修改：

——在标准名称中增加本部分的序号,以便与现有的标准系列一致。

本部分由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本部分起草单位: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、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、大庆油田有限责任公司、中国石油化工股份有限公司天然气分公司计量研究中心、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司重庆气矿、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司蜀南气矿、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司川中油气矿、中国石油化工股份有限公司中原油田普光分公司、石油工业天然气质量监督检验中心。

本部分主要起草人:周理、沈琳、丁思家、李晓红、罗勤、宋守国、裴全斌、李珍义、詹进先、黄纯虎、刘超、姜琛、于艳秋。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 11060.8—2012。



## 天然气 含硫化合物的测定

### 第8部分:用紫外荧光光度法测定总硫含量

**警示**——本部分不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本标准前,使用者有责任制定相应的安全和保护措施,并明确其限定的适用范围。

#### 1 范围

GB/T 11060 的本部分规定了用紫外荧光法测定天然气中总硫的试验方法。

本部分适用于天然气中总硫含量在  $1 \text{ mg/m}^3 \sim 200 \text{ mg/m}^3$  (以硫计)的测定,总硫含量超过  $200 \text{ mg/m}^3$  可通过稀释后进行测定。

#### 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。

ISO 6141 气体分析 校准用混合气体证书内容(Gas analysis—Contents of certificates for calibration gas mixtures)

ISO 10715 天然气 取样导则(Natural gas— Sampling guidelines)

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

##### 3.1

**吸收 absorption**

当一个气体混合物与一种液体接触时,从气体混合物中提取一个或几个组分。

##### 3.2

**吸附 adsorption**

通过物理或化学力,将气体分子、被溶解物质或液体保留在与之接触的固体或液体表面上。

##### 3.3

**吸附作用 sorption**

一种物质吸收或吸附另一种物质的过程。

#### 4 试验条件

试验条件和校准条件相同。

测量结果的参考条件与标准气体证书的参考条件相同。

注:标准气体证书上的参考条件通常是  $101.325 \text{ kPa}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  或  $101.325 \text{ kPa}$ ,  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  或  $101.325 \text{ kPa}$ ,  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 5 原理

具有代表性的样品气通过进样系统进入到一个高温燃烧炉中,在含氧充分的条件下,样品中的硫被氧化成  $\text{SO}_2$ 。将样品燃烧过程中产生的水除去,然后将样品燃烧产生的气体暴露于紫外线中,其中的  $\text{SO}_2$  吸收紫外线中的能量后被转化为激发态的  $\text{SO}_2$ 。当  $\text{SO}_2$  分子从激发态回到基态时释放出荧光,所释放的荧光被紫外荧光检测器所检测,根据获得的信号强度可检测出样品中的硫含量。

## 6 仪器

6.1 仪器主要组成部分如图 1 所示。

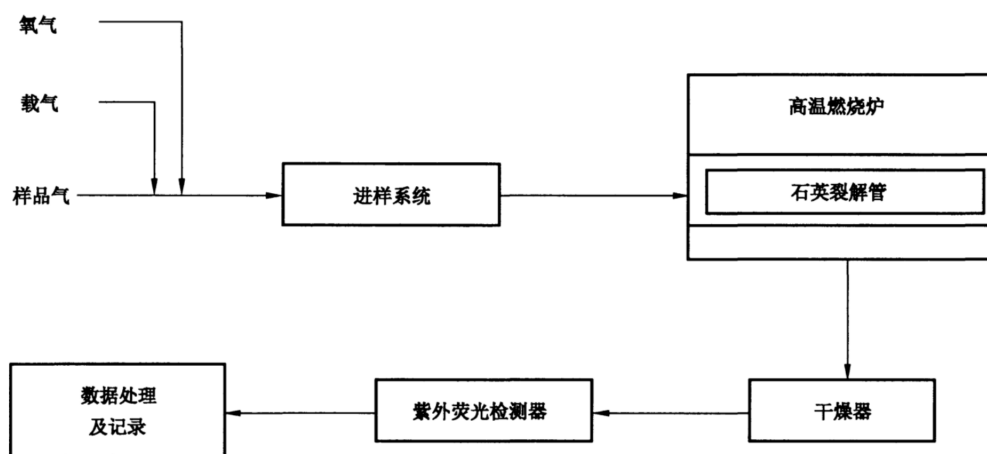


图 1 紫外荧光仪原理图

6.2 进样系统:该系统能够提供一个稳定的载气或样品气体流量,并且能够控制进样口的通断。根据仪器操作规程确定进样体积、流量和压力。

6.3 高温燃烧炉:温度可保持在  $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$ ,并足以将所有的样品热解并将硫氧化成  $\text{SO}_2$ 。

6.4 石英裂解管:样品随氧气和载气直接注入燃烧炉内的高温氧化区,并确保样品能够完全燃烧。石英裂解管可以有侧管,以便注入氧气和载气。

6.5 干燥器:用于除去样品燃烧过程中形成的水。该装置可以利用膜干燥管,或利用通过选择性渗透作用除去水分的渗透干燥装置。

6.6 紫外荧光检测器:一种定量检测器,可测量在紫外光作用下  $\text{SO}_2$  所释放的荧光。

6.7 数据处理与记录装置:可以是记录仪或与之相当的电子数据记录装置、积分仪或者计算机。

## 7 试剂

7.1 载气:氩气或氦气的体积分数不少于 99.99%。

注:不选择氮气以避免在放电或高温下形成氮氧化合物。

7.2 氧气:体积分数不少于 99.99%。

注:不选择空气以避免在放电或高温下形成氮氧化合物。

7.3 气体标准物质:使用参照 ISO 6142 或 ISO 6144 或 ISO 6145 认证的工作标准气体混合物进行定期校准。工作标准气体混合物应含有合适的浓度并覆盖分析范围,且应该是氮中硫化氢气体标准物质、

甲烷中硫化氢气体标准物质、氮中氧硫化碳气体标准物质或甲烷中氧硫化碳气体标准物质。  
按照 ISO 6141 出具的气体标准物质证书通常也适用于钢瓶。

8 采样

按照 ISO 10715 进行采样。  
用于取样设备和输送管线的所有材料均应为硫化合物惰性物质。直接取样应能够对天然气进行预处理,以保证进入分析单元的气体不含液态水、粉尘和液态烃。  
注:由于硫化合物极易吸附在不同材料的表面上,因此有必要在分析之前用样品气对钢瓶阀到取样口之间的管路进行 0.5 min~2 min 的吹扫。

9 样品分析

9.1 仪器的准备

接通载气和氧气,开机,按照仪器说明书设定燃烧炉温度至规定值(1 000±50)℃,并检查其他参数正确后,等待基线稳定。

9.2 建立校准曲线

根据待分析样品的预计硫浓度,选用适当浓度的甲烷或氮气中硫化合物的气体标准物质(见 7.3)进行校准。  
依据最小二乘法建立一条能够涵盖样品气硫浓度的校准曲线。每条校准曲线应至少选择三个浓度点,每个浓度点的标准物质应至少测试三次。要求直线的线性相关系数  $r$  不低于 0.998。建立校准曲线时典型的浓度点见表 1。如若需要,可使用比标明范围更小的范围。

表 1 建立校准曲线时典型的浓度点

曲线 I $c_s$ mg/m <sup>3</sup>	曲线 II $c_s$ mg/m <sup>3</sup>
1.0	60
5.0	100
10.0	130
30.0	170
60.0	200

注:硫的质量浓度值可通过气体标准物质中 H<sub>2</sub>S 或 COS 的硫含量计算得到。  
使用线性回归拟合的校准曲线见式(1):  
$$y = a \cdot x + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  
 $y$  ——气体标准物质的检测器响应值;  
 $a$  ——校准曲线的斜率;  
 $x$  ——气体标准物质的总硫含量(以硫计),单位为毫克每立方米(mg/m<sup>3</sup>);  
 $b$  ——校准曲线的截距。

## 10 分析

### 10.1 检测

对于在线分析,由于管输气的组成是随着时间而变化的,因此只需要进行一次分析;对于离线分析,每个样品应至少进行三次检测,连续两次测试结果的差值不得超过重复性限(见表 2)。

### 10.2 计算

在与气体标准物质相同的检测条件下对样品气进行分析。检测器的响应值为  $y_0$ ,对应的总硫含量可通过式(2)计算得到:

$$x_0 = \frac{y_0 - b}{a} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$x_0$  ——总硫含量(以硫计),单位为毫克每立方米( $\text{mg}/\text{m}^3$ );

$a, b$  ——通过式(1)获得;

$y_0$  ——检测器响应值。

## 11 精密度

### 11.1 一般原则

以下数据是通过实验室间实验研究得到的,并参照 ISO 4259 计算重复性和再现性。

精密度试验的数据分析示例参见附录 A。

### 11.2 重复性

离线分析中,对于同一个样品,在重复性条件下连续两次测试结果差值的绝对值不应超过表 2 中给出的重复性限。

表 2 不同浓度段的重复性限

总硫质量浓度 $\text{mg}/\text{m}^3$	重复性限 $\text{mg}/\text{m}^3$
$1 \leq x_0 \leq 6$	0.8
$6 < x_0 \leq 20$	2.0
$20 < x_0 \leq 100$	4.1
$100 < x_0 \leq 200$	7.4

### 11.3 再现性

离线分析中,对于同一个样品,在再现性条件下连续两次测试结果差值的绝对值不应超过表 3 中给出的再现性限。

表 3 不同浓度段的再现性限

总硫质量浓度 mg/m <sup>3</sup>	再现性限 mg/m <sup>3</sup>
$1 \leq x_0 \leq 6$	1.1
$6 < x_0 \leq 20$	2.6
$20 < x_0 \leq 100$	5.4
$100 < x_0 \leq 200$	11.6

## 附 录 A

(资料性附录)

## 精密度试验的数据分析示例

## A.1 背景

## a) 测量方法

各实验室均采用紫外荧光法测定总硫含量,结果单位均为  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,以硫计。

## b) 描述

来自不同公司的 8 个实验室参加了比对实验。所有的测试对象都是同一批标准气体,包括不同浓度的氮中硫化氢气体标准物质和氮中氧硫化碳气体标准物质。

## A.2 原始数据

每个样品至少连续测试 11 次。参照 ISO 4259,从这些结果中随机选择两个连续值。这些结果列在表 A.1 和表 A.2 中。

表 A.1 硫化氢硫含量原始数据

单位为毫克每立方米

实验室	样品编号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	0.94	6.34	19.02	20.72	39.98	58.69	78.49	100.18	155.69	193.16	194.27
	1.73	5.28	15.33	18.34	42.78	56.99	82.12	103.85	153.13	197.56	198.80
B	2.08	6.50	15.50	22.01	37.54	57.27	81.08	102.33	153.55	187.46	192.79
	1.95	6.29	16.29	20.10	40.82	58.02	79.19	99.64	155.12	191.04	191.30
C	1.59	6.00	15.08	19.61	40.83	60.07	80.27	100.37	151.32	188.54	192.17
	1.76	5.74	15.75	20.21	41.52	59.15	80.97	101.36	152.32	191.12	187.45
D	1.43	5.80	14.50	18.70	38.80	57.10	81.80	102.00	160.00	200.00	198.00
	1.35	5.69	13.80	18.90	36.00	57.80	80.30	98.40	158.00	195.00	193.00
E	1.67	5.89	14.93	20.15	40.70	57.97	88.67	102.10	158.70	190.30	189.97
	1.39	5.79	15.13	19.97	40.41	57.18	83.34	103.46	152.73	188.78	186.86
F	2.37	6.62	15.00	19.71	40.77	61.25	83.12	103.75	154.03	194.79	194.62
	2.55	6.36	15.12	19.21	41.49	61.63	84.31	105.50	150.70	197.31	195.66
G	1.54	5.84	14.80	20.00	39.80	56.00	81.50	100.20	150.50	187.10	190.70
	1.44	5.62	15.10	19.80	37.00	54.90	83.40	103.50	152.20	189.80	188.70
H	1.48	4.32	11.60	18.40	39.80	61.10	80.10	98.20	148.40	184.20	191.80
	1.95	5.65	13.70	20.80	42.20	57.20	83.90	102.40	153.40	192.40	195.70

表 A.2 氧硫化碳硫含量原始数据 单位为毫克每立方米

实验室	样品编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	1.06	5.24	14.68	19.16	38.20	60.92	79.50	100.44	157.01	208.12
	1.68	6.21	12.93	18.42	36.59	62.81	83.47	104.99	150.91	200.24
B	1.26	5.61	14.72	20.44	40.39	65.16	80.87	104.71	153.23	203.53
	1.39	5.91	15.29	20.84	41.05	64.08	80.17	101.00	153.66	204.76
C	1.72	6.08	15.38	20.41	40.60	64.59	78.42	98.73	144.96	198.07
	1.56	5.92	15.14	20.61	40.78	64.95	79.46	98.37	146.94	196.63
D	1.43	5.62	14.50	19.40	39.10	63.70	80.50	99.50	144.00	200.00
	1.46	5.72	14.80	19.80	38.60	63.00	81.40	101.00	150.00	201.00
E	1.68	5.96	15.34	20.82	40.63	66.13	87.92	111.16	156.60	216.93
	1.39	5.81	15.69	20.58	44.57	66.99	85.38	105.72	163.43	210.63
F	2.21	5.95	14.65	20.09	40.57	64.08	83.04	100.95	154.18	206.97
	2.02	5.75	14.81	19.73	38.30	64.79	81.97	101.61	154.76	209.86
G	1.51	6.03	15.40	20.40	41.00	65.00	79.80	101.00	150.00	197.60
	1.58	5.85	15.00	20.60	40.60	65.80	82.90	99.90	152.00	201.60
H	1.98	6.10	14.90	20.40	40.30	64.10	80.90	101.20	152.90	209.50
	1.91	6.28	15.50	21.00	39.80	66.30	82.50	106.10	155.00	213.20

A.3 数据处理

a) 表 A.1 和表 A.2 的数据通过以下公式检查界外值：  
用科克伦规则检验同一样品的重复性结果。

$$C = \frac{e_{\max}^2}{\sum_{i=1}^L e_i^2}$$

.....( A.1 )

用霍金斯规则检验同一样品的再现性结果。

$$B^* = \frac{|m_j - a_{ij}/n_{ij}|}{\sqrt{SS}}$$

.....( A.2 )

式中：

- $L$  ——实验室个数；
- $i$  ——实验室号码；
- $j$  ——样品号码；
- $a$  ——重复两个结果的和；
- $e$  ——重复两个结果的差；
- $m$  ——同一个样品的平均值；
- $SS$ ——每个单元值偏差的平方和( $a_{ij}/n_{ij}$ )。

b) 根据以下公式计算表 A.1 和表 A.2 的标准偏差：

样品  $j$  的重复性标准偏差  $d_j$  :

$$d_j = \sqrt{\sum_{i=1}^L e_i^2 / (2L)} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

样品  $j$  的再现性标准偏差  $D_j$  :

$$D_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L \left(\frac{a_i}{2}\right)^2 - \left[\sum_{i=1}^L \left(\frac{a_i}{2}\right)\right]^2 / L}{L-1}} + \frac{d_j^2}{2} \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

界外值检验和标准偏差计算结果见表 A.3 和表 A.4。

表 A.3 硫化氢精密度实验处理结果表

样品 编号	单个样品的平均值 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	重复性 检验值 $C$	再现性 检验值 $B^*$	单个样品的重复性 标准偏差 $d_j$ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	单个样品的再现性 标准偏差 $D_j$ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
1	1.70	0.611 8	0.765 0	0.251 1	0.414 4
2	5.86	0.564 3	0.717 6	0.442 6	0.556 1
3	15.04	0.688 7	0.691 9	1.109 8	1.523 6
4	19.79	0.357 9	0.154 1	0.993 5	0.952 2
5	40.03	0.261 4	0.660 0	1.603 3	1.884 0
6	58.27	0.692 8	0.671 6	1.171 4	1.968 8
7	82.03	0.421 4	0.746 1	2.052 6	2.480 7
8	101.70	0.259 0	0.748 2	2.063 0	2.075 6
9	153.74	0.402 1	0.731 8	2.353 7	3.187 3
10	191.78	0.457 4	0.565 6	3.031 1	4.380 2
11	192.61	0.250 2	0.484 0	2.498 9	3.536 3

表 A.4 氧硫化碳精密度实验处理结果表

样品 编号	单个样品的平均值 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	重复性 检验值 $C$	再现性 检验值 $B^*$	单个样品的重复性 标准偏差 $d_j$ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	单个样品的再现性 标准偏差 $D_j$ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
1	1.61	0.690 8	0.675 1	0.188 2	0.308 6
2	5.88	0.785 5	0.705 5	0.271 8	0.255 0
3	14.92	0.728 6	0.792 2	0.512 3	0.645 2
4	20.17	0.370 0	0.758 3	0.306 6	0.720 6
5	40.07	0.636 9	0.652 5	1.234 2	1.777 6
6	64.52	0.401 3	0.713 4	0.868 2	1.536 7
7	81.76	0.415 9	0.047 2	1.538 9	2.483 3
8	102.27	0.321 2	0.055 7	2.399 8	3.440 5
9	152.47	0.351 5	0.125 0	2.880 2	4.926 6
10	204.91	0.429 7	0.047 5	3.003 0	6.209 9



当在 8 家实验室中进行测试,其重复性检验临界值是 0.794 5,再现性检验临界值是 0.859 6。上述两个表中对应的  $C$  值和  $B^*$  值均小于其临界值,故认为所得测定结果均有效。

#### A.4 精密度结果

采用分段归纳法计算总标准差,计算方法的精密度。总标准偏差( $D_T$  或  $d_t$ )根据式(A.5)和式(A.6)计算:

$$d_t = \sqrt{\sum_{j=1}^S d_j^2 / S} \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

$$D_T = \sqrt{\sum_{j=1}^S D_j^2 / S} \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

$S$ ——样品个数(即  $n$ )。

在相应的浓度范围内计算重复性限( $r=2.8d_t$ )和再现性限( $R=2.8D_T$ ),结果如表 2 和表 3 所示。

### 参 考 文 献

- [1] ISO 4259 Petroleum products—Determination and application of precision data in relation to methods of test
  - [2] ISO 5725-6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 6; Use in practice of accuracy values
  - [3] ISO 6142 Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Gravimetric method
  - [4] ISO 6144 Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Static volumetric method
  - [5] ISO 6145 Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods
  - [6] ISO 13443 Natural gas—Standard reference conditions
  - [7] ISO 16960 Natural gas—Determination of sulfur compounds—Determination of total sulfur by oxidative microcoulometry method
  - [8] ASTM D6667 Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence
  - [9] ISO 20729 Natural gas—Determination of sulfur compounds—Determination of total sulfur content by ultraviolet fluorescence method
-

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
天然气 含硫化合物的测定  
第 8 部分:用紫外荧光光度法测定总硫含量  
GB/T 11060.8—2020/ISO 20729:2017

\*

中国标准出版社出版发行  
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)  
网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)  
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238  
读者服务部:(010)68523946  
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 26 千字  
2020 年 9 月第一版 2020 年 9 月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-65679 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



GB/T 11060.8-2020

打印日期: 2020年10月23日

