



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4115—2015

天然气中硫化物的分析方法 气相色谱-硫化学发光检测器法

Determination of sulfur compounds in natural gas—Gas chromatography
and sulfur chemiluminescence detector

2015-02-09 发布

2015-09-01 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。

本标准参照 ASTM D5504-08《天然气和气态燃料中硫化化合物的标准试验方法 气相色谱和硫发光检测器法》的技术内容起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国海南出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王佰华、王军华、张怡、黄宏星、赵亚娟。

天然气中硫化物的分析方法

气相色谱-硫化学发光检测器法

1 范围

本标准规定了天然气中硫化物的气相色谱-硫化学发光检测器法。

本标准适用于天然气中硫化物的测定,硫化物的检测范围:0.01 mg/m³~1 000 mg/m³。

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 13609 天然气取样导则

3 方法提要

在一定的色谱条件下,样品用带有硫化学发光检测器的气相色谱仪进行测定。通过保留时间来定性判定硫化物;通过外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯。

4.1 载气

高纯的氮气或氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,除去水分、烃类、氧气。

4.2 氢气

高纯氢,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.3 空气

零级空气。

4.4 氧气

高纯氧气,纯度 $\geq 99.75\%$ 。

4.5 压缩气体标样

购买有证压缩气体标样。

4.6 混合标样制备

4.6.1 以下硫化物被推荐用在同一混合标样中:硫化氢(H₂S)、羰基硫(COS)、甲硫醇(CH₃SH)。

4.6.2 以下硫化合物可以存在于同一个压缩标准气中：乙基硫醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$)、正丙基硫醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$)、异丙基硫醇($\text{CH}_3\text{CHSHCH}_3$)、二甲基硫醚(CH_3SCH_3)。

4.6.3 由于自身的不稳定和可能会降解，以下硫化合物不被推荐在混合标样中：二硫化碳(CS_2)、二甲基二硫醚(CH_3SSCH_3)。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪，配有硫化学发光检测器。

5.2 油封真空泵：能够使反应池中的压力降低到 0.3 kPa~1.3 kPa。

6 取样

取样及样品转移应按 GB/T 13609 要求操作。

7 测定

7.1 气相色谱-硫化学发光检测器参考条件

7.1.1 色谱柱：DB-1，柱长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 1 μm 或同等性能的色谱柱。

7.1.2 柱温度程序：初始温度 30 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1.5 min，然后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持时间视出峰时间定。

7.1.3 进样口温度：150 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.4 加热燃烧室：温度 800 $^{\circ}\text{C}$ ，氢气流量 100 mL/min，空气流量 40 mL/min。

7.1.5 进样方式：不分流进样。

7.1.6 进样量：0.5 mL。

7.2 气相色谱-硫化学发光检测器定性分析

如果试样中检出的色谱峰的保留时间与标准色谱图中相一致，则可判断样品中存在对应的硫化物。

7.3 标准曲线的制作

7.3.1 多点校正：将不同浓度的标样分别注入气相色谱-硫化学发光检测器中，测定相应的峰面积，以标样的浓度为横坐标，以峰面积响应值为纵坐标，选择与待检样品浓度相近的三点标样结果绘制标准曲线，用标准工作曲线外标法对样品进行定量。标样和样品中待测物质的响应值均应在仪器检测的线性范围内，如果样品中待测物质的响应值超出仪器检测的线性范围，可适当稀释后测定。

7.3.2 单点校正：单点校正连续测定 3 次且最大偏差在 5% 以内。但单点校正超过允许偏差时，应重新绘制三点校准曲线，并确保待测浓度在校准点最高浓度范围内。

7.4 试样的测定

将试样注入气相色谱-硫化学发光检测器中，得到相应的峰面积比，根据标准曲线得到待测液中各种硫化物的浓度，平行测定次数不少于两次。

8 结果计算和表述

按公式(1)计算样品中各种硫化物含量(C)：

$$C = \frac{A}{A_s} \times C_s$$

.....(1)

- 式中：
- C ——待测硫化物含量，单位为立方米每毫克(mg/m³)；
 - A ——待测样品峰面积；
 - A_s ——标准品峰面积；
 - C_s ——标准品的浓度，单位为立方米每毫克(mg/m³)。

计算结果以两次平行试验结果算术平均值表示，保留 3 位有效数字。由单个硫化物含量加和来计算总硫含量。

9 重复性和再现性

9.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同的仪器设备，按相同测试方法，在短时间内对同一被测样品相互独立进行测定，获得的测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%，以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

9.2 再现性

不同的实验室，由不同操作者使用相似的仪器设备，按相同测试方法，在一段时间内对同一被测样品相互独立进行测定，获得的测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%，以大于这两个测定值的算术平均值的 15%的情况不超过 5%为前提。
