



中华人民共和国国家标准

GB/T 28727—2012

气体分析 硫化物的测定 火焰光度气相色谱法

Gas analysis—Determination of sulfides—Gas chromatograph with flame
photometric detector

2012-06-27 发布

2013-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会气体分析分会(SAC/TC 206/SC 1)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院、上海华爱色谱分析技术有限公司、西安鼎研科技有限责任公司。

本标准主要起草人:秦仲林、姜瑛、方华、李建浩、庄鸿涛、何道善、陈雅丽、石兆奇。

气体分析 硫化物的测定

火焰光度气相色谱法

1 范围

本标准规定了采用带火焰光度检测器(FPD)的气相色谱仪测定气体中总硫、总有机硫和形态硫的方法。

本标准适用于氢、氧、氮、二氧化碳、甲醇合成气、氨合成气、干性天然气、焦炉煤气等气体中的总硫、总有机硫及形态硫的测定。总硫测定范围(以硫计)为 $0.07 \text{ mg/m}^3 \sim 2 \text{ mg/m}^3$,形态硫的测定范围(以硫化氢中硫计)为 $0.07 \text{ mg/m}^3 \sim 7 \text{ mg/m}^3$ 。

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 3723 工业用化学产品采样安全通则

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 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 7445 纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮

JJG 700 气相色谱仪检定规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

干性天然气 dry natural gas

C_3 以上烃类的含量不高于 0.5% 的天然气。

3.2

总硫 total sulfur

有机硫和无机硫的总和。

3.3

总有机硫 total organic sulfur

除了 H_2S 、 COS 以外的有机硫的总和。

3.4

形态硫 speciation of sulfur

单个的无机硫和有机硫,无机硫主要形态为 H_2S ,有机硫主要形态为 COS 、 CS_2 、 R-SH 、 R-S-R 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 等。

3.5

焦炉煤气 coke oven gas

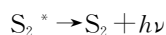
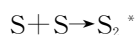
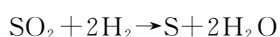
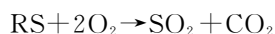
经过脱萘、脱焦油、脱硫后的焦炉弛放气。

4 原理

采用带有火焰光度检测器的气相色谱仪测定气体中微量的总硫、总有机硫和形态硫的含量。

硫化物在富氢火焰中生成激发态的 S_2^* ，当其返回基态时发射出 350 nm~450 nm 的特征光谱，在 394 nm 处有最大峰值，借助于相应的滤光片，通过测量其发射光强度以测定硫化物含量。

硫化物在富氢火焰中可能的反应如下：



式中：

RS —— 硫化物；

S —— 硫原子；

S_2^* —— 激发态的硫分子；

$h\nu$ —— 光子。

硫含量与响应值的关系用式(1)表示：

$$x = k \sum \sqrt{h_i} \Delta t \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

x —— 硫含量，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

h_i —— 组分 i 在 Δt 起始时刻的响应值，单位为毫米(mm)；

Δt —— 时间增量，通常小于或等于 10 ms，单位为毫秒(ms)；

k —— 系数。

5 材料、设备

5.1 载气：高纯氮，符合 GB/T 8979 的规定。

5.2 燃气：纯氢，符合 GB/T 7445 的规定。

5.3 助燃气：工业氧。

5.4 载气、燃气和助燃气中硫化物、氨的含量应小于 $0.01 mg/m^3$ 。

5.5 标准样品：符合 GB/T 5275.10 的规定。

5.6 采样器：不应与试验样品发生反应和吸附。

6 仪器

6.1 仪器要求

应配有火焰光度检测器和线性化数据处理[满足式(1)]；检测限： $0.07 mg/m^3$ （以硫化氢中硫计）；测定总硫和总有机硫时应带有反吹装置。色谱流程参见附录 A。

6.2 色谱柱

柱 1:长约 1.5 m、内径 3 mm 的聚四氟乙烯柱,内装粒径为 250 μm ~178 μm 的 GDX-301 高分子多孔微球;或其他等效色谱柱。用于总硫及硫化氢、羰基硫、总有机硫的测定。

柱 2:长约 1.5 m、内径 3 mm 的聚四氟乙烯柱,内装粒径为 250 μm ~178 μm 白色 101 担体涂渍 20%(质量分数)磷酸三甲苯酯(TCP);或其他等效色谱柱。用于除硫化氢、羰基硫以外的形态硫的测定。

7 采样

7.1 采样安全应符合 GB/T 3723 的规定。

7.2 气态样品的采样应符合 GB/T 6681 的规定。

7.3 压缩气体应使用针形阀经采样管采样。

7.4 管道气体经采样器或采样管采样。

8 测定步骤

8.1 准备

按仪器使用说明书开启仪器,设定仪器操作参数。

8.2 标定

待仪器工作正常后,将标准样品与仪器连接,用标准样品充分吹扫取样系统直至取得代表样后进样。注入样品气要大于 20 倍定量体积。重复进样至少 3 次,直至测定值相对偏差小于 10%时取其平均值。

8.3 确认仪器检测限

按 JJG 700 的规定执行。

8.4 测定

在与标定完全相同的条件下进行,具体操作按 8.2 的规定。

9 结果处理

9.1 硫化物含量按式(2)计算:

$$x_i = \frac{x_s}{\sum \sqrt{h_s} \Delta t} \sum \sqrt{h_i} \Delta t \dots\dots\dots (2)$$

式中:

x_i ——样品气中组分 i 的含量,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

x_s ——气体标准样品中组分 i 的含量,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

h_i ——样品气中组分 i 的响应值,单位为毫米(mm);

h_s ——气体标准样品中组分 i 的响应值,单位为毫米(mm);

Δt ——时间增量,单位为毫秒(ms)。

9.2 当测定结果相对偏差不超过 $\pm 10\%$ 时,取其算术平均值作为分析结果。

10 报告

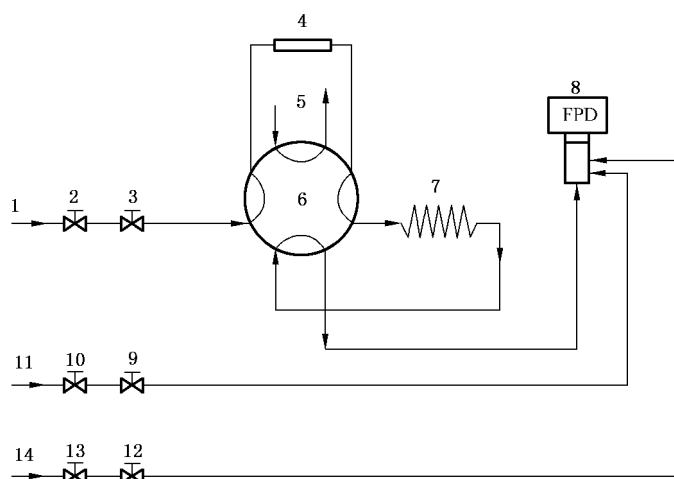
报告应至少包括下列内容:

- 有关测试样品的信息,包括样品的名称、编号、采样点、采样日期和时间等;
- 有关标准样品的信息;
- 测定结果:各测试组分的含量,单位为 mg/m^3 ;
- 测定日期;
- 分析人员姓名和审核者姓名;
- 测定条件及测定时观察到的异常及说明;
- 执行的标准编号等。

附 录 A
(资料性附录)
典型应用实例

A.1 色谱流程

色谱流程参见图 A.1(进样位置)。



说明:

- 1——载气(高纯氮);
- 2——载气稳压阀;
- 3——载气稳流阀;
- 4——定体积量管;
- 5——样品口;
- 6——四通阀;
- 7——色谱柱;
- 8——火焰光度检测器;
- 9——燃气稳流阀;
- 10——燃气稳压阀;
- 11——燃气(纯氢);
- 12——助燃气稳流阀;
- 13——助燃气稳压阀;
- 14——助燃气(工业氧)。

图 A.1 色谱流程示意图

A.2 总硫的测定

A.2.1 操作参数

参考操作参数如下:

——定体积量管:5 mL;

- 色谱柱:柱 1(GDX-301),长约 1.5 m;
- 色谱柱温度:约 60 ℃;
- 载气:高纯氮,流量约 55 mL/min;
- 燃气:纯氢,流量约 60 mL/min;
- 助燃气:工业氧,流量为 11 mL/min~13 mL/min。

A.2.2 合成气、二氧化碳等气体中总硫的测定操作

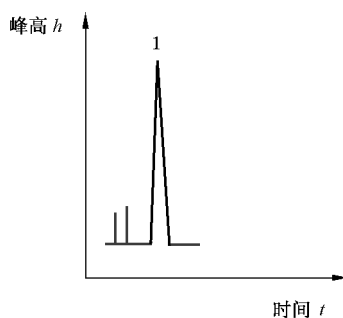
切换八通阀进样,在约 40 s~50 s 后,将八通阀切换到取样位置,所有硫化物将以一个峰从色谱柱反方向流出并进入检测器进行测定。

A.2.3 天然气、焦炉气中总硫的测定操作

切换八通阀进样,在约 70 s~80 s 后,将八通阀切换到取样位置,所有的硫化物将以一个峰从色谱柱反方向流出并进入检测器进行测定。

A.2.4 色谱图

总硫色谱图参见图 A.2。



说明:

1——总硫。

图 A.2 总硫色谱图

A.3 硫化氢、羰基硫及总有机硫的测定

A.3.1 操作参数

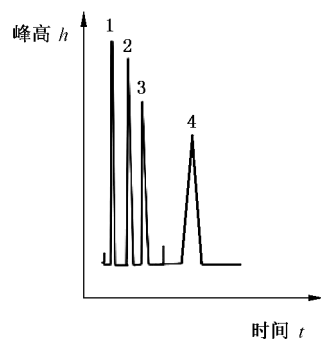
操作参数与 A.2.1 相同。

A.3.2 操作

切换八通阀进样,正吹约 4 min,待硫化氢、羰基硫出峰后,将八通阀切换到取样位置,所有有机硫将以一个峰从色谱柱反方向流出并进入检测器进行测定。

A.3.3 色谱图

典型色谱图参见图 A.3。



说明:

- 1——其他非硫组分;
- 2——硫化氢;
- 3——羰基硫;
- 4——总有机硫。

图 A.3 硫化氢、羰基硫及总有机硫色谱图

A.4 有机硫的测定

A.4.1 操作参数

参考操作参数如下:

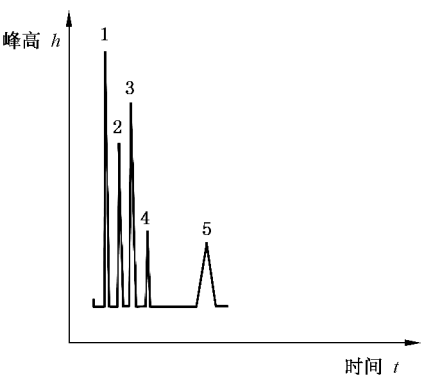
- 定体积量管:5 mL;
- 色谱柱:柱 2(20%TCP),柱长 1.5 m;
- 柱温:约 60 ℃;
- 载气:高纯氮,流量约 45 mL/min;
- 燃气:纯氢,流量约 60 mL;
- 助燃气:工业氧,流量为 11 mL/min~13 mL/min。

A.4.2 操作

切换八通阀进样,待所有色谱峰出峰完毕后切换八通阀至取样位置。

A.4.3 色谱图

典型色谱图参见图 A.4。



说明：

- 1——硫化氢,羰基硫和其他非硫组分；
- 2——甲硫醇；
- 3——二硫化碳；
- 4——乙硫醚；
- 5——噻吩。

图 A.4 有机硫色谱图

A.4.4 相对保留时间

常见硫化物相对保留时间参见表 A.1。

表 A.1 相对保留时间

硫化物名称	相对保留时间
甲硫醇	0.714
甲硫醚	0.936
乙硫醇	1.00
二硫化碳	1.00
乙硫醚	3.75
噻吩	4.69
二甲二硫	9.52
甲乙二硫	19.05