

团体标准《气体分析 氢气中硫化合物含量的测定 低温富集-硫化学发光气相色谱法》（征求意见稿）

编制说明

《气体分析 氢气中硫化合物含量的测定 低温富集-硫化学发光气相色谱法》

标准起草小组

2023年3月

## 目录

一、工作概况	1
(一) 任务来源	1
(二) 主要工作过程	1
1. 成立标准编制组, 确定实验方案	1
2. 研究建立标准方法, 进行标准方法论证试验	2
3. 方法验证工作	2
4. 编写标准征求意见草案和编制说明	2
(三) 主要参加单位和工作组成员	2
二、标准编制的主要原则和依据	3
(一) 国外依据	4
(二) 国内依据	5
三、标准的主要内容	7
(一) 标准制定的必要性	7
(二) 指标项目	8
(三) 指标参数的确定	8
1. 测量对象	9
2. 测量范围	9
3. 检出限	9
(四) 术语	10
(五) 主要试验验证情况	10
1. 测量原理	10
2. 试剂与材料	11
3. 仪器与设备	12
4. 采样	13
5. 分析步骤	14
6. 典型分析条件	19
7. 典型谱图	19
四、标准中涉及的专利	20
五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况	20
六、采用国际标准或国外先进标准的, 说明采标程度, 以及国内外同类标准水平的对比情况	21
七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准, 特别是强制性标准的协调性	21
八、重大分歧意见的处理经过和依据	22
九、标准性质的建议说明	22
十、贯彻标准的要求和措施建议 (包括组织措施、技术措施、过度方法、实施日期等)	22
十一、废止现行相关标准的建议	22
十二、其它应予说明的事项	22

# 《气体分析 氢气中硫化物含量的测定 低温富集-硫化学发光气相色谱法》石化联合会团体标准编制说明

## 一、工作概况

### （一）任务来源

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发2020年第三批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发（2021）27号）要求，《气体分析 氢气中硫化物含量的测定 低温富集-硫化学发光气相色谱法》标准制定项目列入2020年第三批团体标准制定计划。本标准由中国测试技术研究院化学研究所提出，由中国石油和化学工业联合会牵头。编制工作期限为2021年~2023年。

### （二）主要工作过程

#### 1、成立标准编制组，确定实验方案

2021年3月收到中石化联质发（2021）27号文件《关于印发2020年第三批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》后，由中国测试技术研究院化学研究所组织成立了标准编制工作小组。工作小组积极着手标准制定的前期准备工作，查阅收集国内外相关文献、标准等相关资料，进行调研，编写工作方案，开展针对氢气中痕量硫化物的低温富集-硫化学发光气相色谱法的方法开发和优化研究工作。

## 2、研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

2019年6月-2020年9月，标准牵头单位中国测试技术研究院化学研究所完成氢气中硫化物含量的测定方法，即低温富集-硫化学发光气相色谱法的开发和稳定性试验，确定方法满足氢燃料中痕量硫化物的分析。

2021年9月以网络会议形式召开团体标准制定启动会，该会议由中国测试技术研究院对团体标准制定计划进行介绍，由参会的12家起草单位对标准草案稿、验证实验方案、标准验证试验任务安排等进行讨论。

## 3、方法验证工作

2021年10月开始进行标准验证相关测试试验。

组织了3家实验室，分别为中国测试技术研究院化学研究所、中石化(上海)石油化工研究院有限公司、中石化安全工程研究院有限公司开展标准的试验验证。

## 4、编写标准征求意见稿和编制说明

2022年12月根据试验结果，编制小组编制完成标准征求意见稿、标准编制说明等材料。

### (三) 主要参加单位和工作组成员

本标准主要参加单位：中国测试技术研究院化学研究所、中石化(上海)石油化工研究院有限公司、中石化安全工程研究院有限公司、岛津企业管理(中国)有限公司、中石化(大连)石油化工研究院有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、国家管网集团西气东输分公司、四川晟睿恒科学仪器有限公司、四

川中测标物科技有限公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、四川省产品质量监督检验检测院、中国石化集团重庆川维化工有限公司、四川大学、成都理工大学。

各起草单位的具体分工见表1。

表1 起草单位分工

序号	单位名称	主要工作
1	中国测试技术研究院化学研究所	负责完成工作组草案稿和编制说明，组织各起草单位开展验证试验及标准编写工作
2	中石化(上海)石油化工研究院有限公司、中石化安全工程研究院有限公司	承担验证试验工作
3	中石化(大连)石油化工研究院有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、国家管网集团西气东输分公司	协助牵头单位编写标准草案稿，整理征求意见稿
4	四川晟睿恒科学仪器有限公司、四川中测标物科技有限公司	提供分析仪器，并参与部分实验
5	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、四川省产品质量监督检验检测院、中国石化集团重庆川维化工有限公司、四川大学、成都理工大学	协助牵头单位完成各阶段草案稿的修改

本标准的主要起草人及其承担的工作见表2。

表2 标准起草人及其承担的工作情况列表

序号	联系人	单位	分工
1	邓凡锋	中国测试技术研究院化学研究所	总体负责项目方案的制定、组织协调、数据分析与草案的统稿
2	张婷	中国测试技术研究院化学研究所	负责草案的统稿
3	吴岩	国家管网集团西气东输分公司	负责配合完成起草任务
4	邓文清	中国测试技术研究院化学研究所	负责试验数据分析
5	王维康	中国测试技术研究院化学研究所	负责配合完成起草任务
6	林俊杰	中国测试技术研究院化学研究所	负责配合完成起草任务
7	李继文	中石化(上海)石油化工研究院有限公司	负责配合完成起草任务
8	魏新明	中石化安全工程研究院有限公司	负责配合完成起草任务
9	高翔	中石化安全工程研究院有限公司	负责配合完成起草任务
10	姚伟民	岛津企业管理(中国)有限公司	负责研究方案的制定与组织协调
11	顾晖	岛津企业管理(中国)有限公司	负责研究方案的制定与组织协调

12	韩博	中石化（大连）石油化工研究院有限公司	负责配合完成起草任务
13	王少军	中石化（大连）石油化工研究院有限公司	负责配合完成起草任务
14	王春燕	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	负责配合完成起草任务
15	宋超凡	国家管网集团西气东输分公司	负责配合完成起草任务
16	杨嘉伟	四川晟睿恒科学仪器有限公司	负责配合完成起草任务
17	袁华明	四川晟睿恒科学仪器有限公司	负责配合完成起草任务
18	袁娇阳	四川中测标物科技有限公司	负责配合完成起草任务
19	刘季业	四川中测标物科技有限公司	负责配合完成起草任务
20	李晓红	中国石油天然气股份有限公司西南油气田	负责配合完成起草任务
21	林青瑾	分公司天然气研究院	负责配合完成起草任务
22	毛佳伟	四川省产品质量监督检验检测院	负责配合完成起草任务
23	王明勇	中国石化集团重庆川维化工有限公司	负责配合完成起草任务
24	王健礼	四川大学	负责配合完成起草任务
25	贾佳	成都理工大学	负责配合完成起草任务
26	潘义	中国测试技术研究院化学研究所	负责研究思路的把关与组织协调与实施推进

## 二、标准编制的主要原则和依据

本标准严格按照 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》和中国石油和化学工业联合会团体标准的编制要求进行编制。

鉴于不用种类的硫化物如  $H_2S$ 、 $COS$ 、 $SO_2$ 、 $RSH$ 、 $RSR$  等都会对 PEMFC 阴极催化剂产生不可逆的毒化作用。我国现行 PEMFC 汽车用燃料氢气的产品标准为 GB/T 37244-2018 与国际上的 ISO 14687:2019 和 SAE J2719:2015 对硫化物的总硫含量限值为痕量水平，要求不超过 4 nmol/mol。

本标准制定本着“先进性、科学性和适用性”原则，制定过程做到统一、协调、优化、规范，同时确保方法的准确性、适用性、可行性，既符合国内外发展的需要，也满足国内目前的实际情况，应有利于燃料电池用氢气中硫化物含量分析的市场推广。

### （一）国外依据

英国国家物理实验室 (NPL) 的研究人员采用多级稀释的方法制备了  $0.004 \mu\text{mol/mol}$  的氢中  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、 $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  五组分气体标准物质, 采用丙烷和硫化物组分在 GC-FID 的响应值对比, 验证了气体标准物质量值的准确性。采用大体积定量环进样 (1 mL), 通过优化气相色谱 (硫化学发光检测器) 的分析条件实现对痕量硫化化合物的直接分析, 但该方法对  $\text{H}_2\text{S}$  组分的响应值明显低于其它硫化物的称量法制备值。

GB/T 37244 中对总硫的分析推荐采用 ASTM D7652《Standard Test Method for Determination of Trace Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, MethylMercaptan, Carbon Disulfide and Total Sulfur in Hydrogen Fuel by Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection》, 该方法采用液氮制冷-硫化学发光气相色谱法对含硫化化合物进行检测, 用于  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$  的分析, 检出限为  $0.02 \text{ nmol/mol}$ 。但其液氮制冷设备为自制的前处理装置, 无商品化产品; 同时, 该方法已 2020 年 6 月份被废止。

## (二) 国内依据

国内气体中含硫化化合物的测定标准比较多, 其中 GB/T 33318-2016 《气体分析硫化物的测定硫化学发光气相色谱法》, GB/T 11060.10 《天然气 含硫化化合物的测定 第 10 部分: 用气相色谱法测定硫化化合物》, SN/T 4115 《天然气中硫化物分析方法气相色谱-硫化学发光检测器法》, SH/T 0919 《气体燃料和天然气中含硫化化合物的测定气相色谱和化学发光检测法》和 GB/T 28727 《气体分

析硫化物的测定 火焰光度气相色谱法》等方法均为气相色谱直接检测法，检出限均无法满足 GB/T 37244 《质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气》中对含硫化合物含量 $<0.004 \mu\text{mol/mol}$  的要求；HJ 1078-2019 《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩气相色谱-质谱法》采用液氮低温浓缩-三段式捕集-GCMS 联用的方式，对固定污染源废气中的硫醇类、硫醚类和噻吩 8 种含硫有机化合物进行测定，方法检出限为 $(0.01\sim 0.02) \text{mg/m}^3$ ；但是该方法未对  $\text{H}_2\text{S}$  以及  $\text{SO}_2$  等无机硫化物以及总硫的分析做出规定。同时该方法采用气袋采样，会导致气体样品的硫化物组分在转移过程产生损失，用于高压、易燃、易泄露的氢气取样会存在安全隐患。且该标准并未经过氢气样品的适应性验证无法将标准照搬使用。

标准项目牵头单位中国测试技术研究院在气体中硫化合物检测及溯源技术方面开展了长期、大量的研究工作，并在硫化物气体标准物质、在线富集、在线稀释等方面取得了一系列成果，牵头制定了 GB/T 33318-2016 《气体分析硫化物的测定硫化学发光气相色谱法》和系列气体分析相关国家/行业标准，具有深厚的研究基础。中国测试技术研究院的研究团队围绕氢燃料中 ppb 级痕量硫化物气体组分的检测需求，联合国产分析仪器厂家成都晟睿恒科技有限公司研发了半导体低温富集装置，建立了低温富集-GC-SCD 检测方法，不用液氮就可实现在线/离线检测氢气中的形态硫和总硫。该方法确定采用氢气中  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、



CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>、CS<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等9组分硫化物进行方法开发试验，方法检出限可达到0.01 nmol/mol，(0.1~40) nmol/mol范围内的线性相关系数R<sup>2</sup>可达到0.995，0.1 nmol/mol重复性在5%以内，该方法亦可适用于在线分析（Pan Y, et al. CCL,2021,32:3440-3445.）。

### 三、标准的主要内容

#### （一）标准制定的必要性

氢能因为其具有绿色无污染、零碳排放等优势，近年来在国际上备受瞩目。在我国，氢能作为国家战略新兴产业被写入2019年政府工作报告和2020年《国民经济和社会发展规划》，也是实现2060年“碳中和”目标的重要一环。氢燃料电池汽车的研发与应用是我国氢能利用的重点应用产业，而氢气质量是确保燃料电池正常运行的关键因素之一。作为燃料电池能量来源的氢气在我国来源广泛，这就决定了其组成的复杂性。氢气的质量对于燃料电池的耐用性及安全性具有重要意义，其质量的优劣将直接影响燃料电池乃至氢能源汽车行业的正常发展。在氢燃料电池领域，微量的硫化物就会造成燃料电池的催化剂中毒，从而影响电池的使用寿命。因此，需要对氢燃料电池使用的氢气中硫化物杂质进行准确定量。硫化物气体由于其特殊的物理化学性质，具有腐蚀性、吸附性等特点，这就给痕量硫化物气体的准确定量分析带来了巨大挑战。我国在燃料电池用氢气痕量硫化物检测领域暂时还没有相应的国家标准，产品标准GB/T 37244对硫化物的分析推荐采用ASTM D7652，

该标准采用带液氮低温富集浓缩的气相色谱-硫化学发光检测器方法对氢气中的硫化物进行检测，该方法还存在很多缺点，如样品前处理采用的是自制的液氮低温浓缩装置，尚无商品化产品，且需要对后续的气相色谱仪进行改造，存在操作繁琐，进样重复困难等缺点，不适合目前的大规模氢气质量检测需求。关键是该标准在2020年6月已经废止，目前针对燃料电池汽车用氢气中硫化物的分析处于无标准可用的现状。

国内目前没有统一、可行的分析方法，使得氢能产业链的上、中、下游对于痕量硫化物的分析检测缺乏依据，遇到很多问题。为了完善氢中硫化物的分析方法的标准化体系，实现气体中痕量硫化物的准确定性定量分析，拟起草预浓缩和硫化学发光气相色谱法相结合的分析方法，填补国家标准在氢中痕量硫化物分析中的空白。

## （二）指标项目

本文件规定了用低温富集前处理装置和配备硫化学发光检测器的气相色谱仪测定氢气中硫化物及总硫的方法，适用于氢气中硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )、羰基硫( $\text{COS}$ )、甲硫醇( $\text{CH}_3\text{SH}$ )、乙硫醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ )、甲硫醚( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )、二硫化碳( $\text{CS}_2$ )、甲基乙基硫醚( $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ )、噻吩( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ )和乙硫醚( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$ )等组分及总硫的测定。硫化物含量的测定范围： $0.1 \text{ nmol/mol} \sim 10 \text{ nmol/mol}$ ，气体样品需经低温富集后分析测定。

## （三）指标参数的确定

### 1. 测量对象

我国的燃料电池汽车用氢气来源广泛，主要来自工业副产氢、化工原料制氢、石化资源制氢和电解水制氢等。氢气来源的广泛多样性决定了其硫化物组成的复杂性。标准小组在充分调研氢气中硫化物的组成后，兼顾不同氢源的无机和有机硫化物组成，选取无机、硫醇、硫醚、噻吩类硫化物作为标准的验证组分，具体包括 $H_2S$ 、 $COS$ 、 $CH_3SH$ 、 $C_2H_5SH$ 、 $CH_3SCH_3$ 、 $CS_2$ 、 $CH_3SC_2H_5$ 、 $C_4H_4S$ 、 $C_2H_5SC_2H_5$ 九种硫化物。

### 2. 测量范围

根据国家产品标准GB/T 37244《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中对总硫的限值为4 nmol/mol，与国际标准ISO 14687:2019限值保持一致。根据国家标准ISO 21087 的评价方法，分析方法的定量限应低于规定限量值，测量范围的上限值应至少为杂质规定量值的两倍。结合前期的试验结果确定在100 mL进样体积时，方法测量范围的下限为0.1nmol/mol，而当硫化物的含量超过10 nmol/mol时，可直接进样GC-SCD进行分析，无需经过低温富集前处理。综合考虑，确定本标准的化物测量范围为0.1 nmol/mol~10 nmol/mol。

### 3. 检出限

检出限 ( $x_{LOD}$ ) 和定量限 ( $x_{LOQ}$ ) 的计算方法通常是将标准偏差  $S_0'$  乘以一个合适的因子。检出限 ( $x_{LOD}$ ) 应按公式 (1) 计算：

$$x_{LOD} = 3 \times S_0' \dots\dots\dots (1)$$

定量限 ( $x_{LOQ}$ ) 按公式 (2) 计算：

$$x_{LOQ} = k_Q \times s_0' \dots\dots\dots (2)$$

当规定限值 $\leq 10 \times 10^{-9}$ （摩尔分数）时，意味着定量限与检出限相等，此时 $k_Q=3$ 。

其中单次测量结果的标准偏差 $S_0'$ 宜通过标准偏差 $S_0$ 除以 $n$ 的平方根进行计算，其中 $n$ 是重复测量的次数

$$s_0 = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x}) / (m - 1)} \quad (3)$$

$$s_0' = s_0 / \sqrt{n} \quad (4)$$

#### （四）术语

本标准借鉴GB/T 4946、GB/T 14850、GB/T 38677、GB/T 33318、GB/T 37244界定的术语和定义，并对低温富集（cryogenic enrichment，在低于 $0^\circ\text{C}$ 条件下，将样品中的痕量目标组分的浓度提高到满足仪器定量分析的确定浓度的过程）和总硫（total sulfur，氢气中以硫化氢（ $\text{H}_2\text{S}$ ）、羰基硫（COS）、硫醇（RSH）、硫醚（RSR'）等各种形态存在的含硫化合物）给出相应的术语定义。

#### （五）主要试验验证情况

##### 1. 测量原理

测量原理如图1（Pan Y, et al. CCL,2021,32:3440-3445.）所示，氢中高浓度的硫化物气体标准物质（ $\mu\text{mol/mol}$ 含量）与纯化后的超纯氢气，经过稀释装置稀释至要求的浓度（0.1-10 nmol/mol）；通过低温富集冷阱，在低温与填料的共同作用下，将定量体积气体中的硫化物

组分聚焦富集在冷阱中，富集完成后快速将冷阱加热，使富集的硫化物脱附进入色谱柱，当进行总硫分析时，目标组分经非保留色谱柱后进入GC-SCD分析，当进行形态硫定性定量分析时，目标组分经硫化物分析色谱柱后进入GC-SCD分析；在分析的同时，将低温富集系统中的冷阱进行烘焙吹扫清洗，待下次进样分析。当进行实际样品的分析时，将样品直接连接至6-三通阀处进样分析即可。

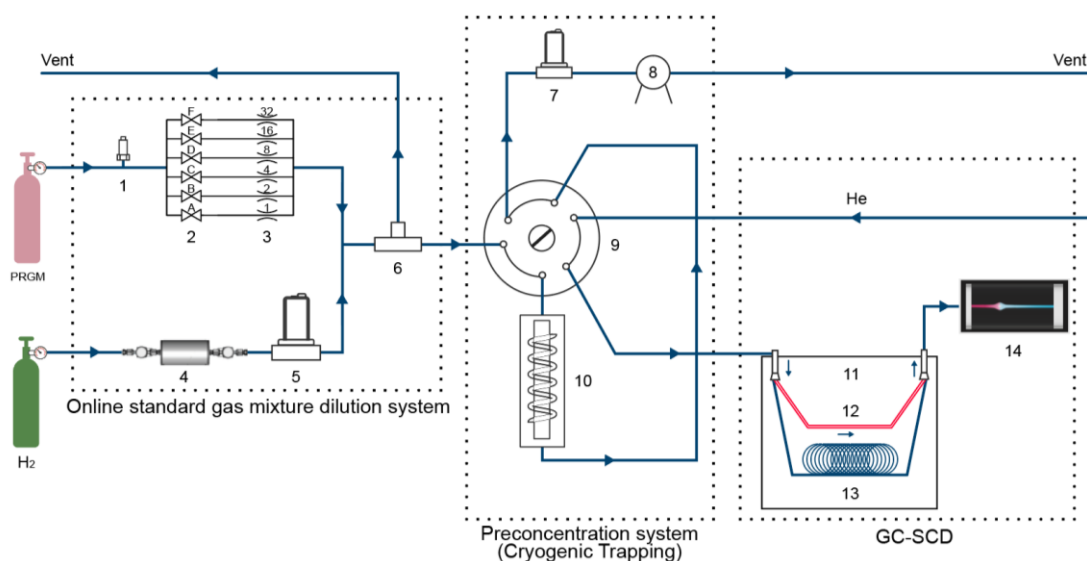


图1 低温富集-硫化学发光气相色谱法测定氢气中形态硫化物和总硫流程图

1:压力表 2: 切换阀, 3: 音速喷嘴, 4: H<sub>2</sub> 纯化器, 5: MFC1, 6: 三通阀, 7: MFC2, 8: 真空泵, 9: 选择进样阀, 10: 冷阱, 11: GC, 12: 非保留色谱柱, 13: 硫化物分析用色谱柱 14: SCD.

## 2、试剂与材料

### (1) 气体标准物质

组分中含有硫化氢(H<sub>2</sub>S)、羰基硫(COS)、甲硫醇(CH<sub>3</sub>SH)、甲硫醚(CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)、二硫化碳(CS<sub>2</sub>)、噻吩(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)等氢气中可能存在的各种形态存的硫化物的以氢气为平衡气的气体标准物质。推荐采用GB/T 5274.1制备的硫化物气体标准物质，也可使用基于GB/T 5275.8、GB/T 5275.10、GB/T 5275.11或其他适用的动态

法制备的硫化物气体标准物质。其他适用的动态法制备的硫化物气体的浓度应该依据GB/T 10628进行校验，校验应采用GB/T 5274.1制备的硫化物气体标准物质作为原级参考气体。

## 2、稀释用氢气

经纯化后的氢气，其中总硫含量不大于 $50 \times 10^{-12}$  mol/mol。

## 3、仪器与设备

### (1) 低温富集系统

低温富集系统应具有自动定量进样功能，可连续调温，温度达到设定值后可保持恒定。样品管装到低温富集系统后，样品管两端及整个系统不漏气。与气相色谱仪连接的传输线温度应能保持在100℃以上。气体稀释装置可集成在低温富集系统上使用。

### (2) 气相色谱仪

配有硫化学发光检测器的气相色谱仪。

### (3) 气体稀释装置

用于将气体标准物质和稀释用氢气稀释成目标浓度的单独设备或具有相同功能的部件。稀释比不低于1:1000，流路应经硫钝化处理。稀释装置应经校准后使用，稀释比相对扩展不确定度应不大于2% (k=2)。

### (4) 毛细管色谱柱

色谱柱I：长约60m、内径约320 μm，内壁涂覆约4.2 μm非极性甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细柱，或其他等效色谱柱，用于硫化物的定性定量分析。

色谱柱II：长约10m、内径约320 μ m，内壁未涂覆的熔融脱活石英毛细柱，或其他等效色谱柱，用于总硫的定量分析。

#### (5) 气路系统

使用的气体阀门、管线、连接件、密封件等和待测样品接触部分都应避免与硫化物和样品气发生物理和化学反应。例如管线可采用不锈钢材质，并经硫钝化处理后使用。

### 4. 采样

鉴于氢气介质分子小易泄露扩散、爆炸限范围大（空气中体积浓度4.0%至75.6%）等特殊的物化性质和氢燃料中杂质组分组成及限值要求，因此本标准要求中涉及的取样部分主要基于以下两方面考虑：一是保证所取氢燃料样品的代表性，即在取样过程及样品存储环节中用到的采样阀、管线、容器等取样设备须经惰性化处理，避免活性杂质组分吸附导致的组分含量的失真；二是取样设备的气密性、耐压性、防腐蚀等安全要求，满足氢燃料的取样需求。具体指标如下：

#### (1) 采样设备

采样设备，包括采样阀、管线、容器等与待测物接触部分材质都应不与待测物发生物理和化学反应，应严格保证采样设备的气密性。

#### (2) 气体样品采样

气体样品的采样原则及一般规定应符合GB/T 6681规定。

#### (3) 安全要求

采样中的安全要求应符合GB/T 3723中的规定。

## 5. 分析步骤

### 5.1 样品分析

将待分析的氢燃料样品按照一定流量和进样量进入半导体低温富集装置进行浓缩富集, 后在载气的作用下将富集样品吹入GC-SCD分析。气体标准物质按照相同实验条件进行分析, 样品中硫化物的组成根据标准物质的标准曲线校准法或精确匹配法确定。

### 5.2 低温富集装置

鉴于氢燃料中硫化物的组成复杂, 包含无机硫和有机硫, 且含量在nmol/mol的量值范围, 常规的的半导体低温富集装置无法满足富集要求, 特别是针对 $H_2S$ 、 $CH_3SH$ 、 $CH_3CH_2SH$ 无法有效的在 $-30^{\circ}C$ 有效的富集浓缩。本标准选择的富集装置采用高效填料可在 $-30^{\circ}C$ 的条件下实现多形态硫化物的影响吸附和解吸。

典型低温富集系统分析条件: 内流路温度 $80^{\circ}C$ ; 传输管线温度 $80^{\circ}C$ ; 进样流量 $40\text{ mL/min}$ , 进样量 $100\text{ mL}$ ; 聚焦温度 $-30^{\circ}C$ , 脱附温度 $120^{\circ}C$ , 烘焙温度 $120^{\circ}C$ , 烘焙流速 $80\text{ mL/min}$ , 烘焙时间 $2\text{ min}$ 。

### 5.3 在线气体稀释装置

目标气体: 适用于硫化物组分气体的稀释;

零气: 氢气;

稀释倍数:  $1\sim 1000$ , 连续可调;

稀释比误差: 不超过 $\pm 1.0\%$ ;

流量重复性: 不大于 $0.2\%$ ;



工作温度：(10~40) °C；

工作湿度：无凝露；

工作电源：AC (220 ± 22) V 50Hz。

基于气体临界流技术和质量流量控制技术，流量准确度高、稳定性好、受环境影响小；全部气路采用硅烷化惰性处理，吸附性小，残留量低；可设置自定义稀释序列，满足分析自动稀释进样；同时支持手机或平板对仪器进行操作。

### 5.3 气体标准物质的选择

含有硫化氢 (H<sub>2</sub>S)、羰基硫 (COS)、甲硫醇 (CH<sub>3</sub>SH)、乙硫醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH)、甲硫醚 (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)、二硫化碳 (CS<sub>2</sub>)、甲基乙基硫醚 (CH<sub>3</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、噻吩 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) 和乙硫醚 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 等组分，以氢气为基体的气体标准物质/标准样品。

### 5.4 气相色谱和检测器参数的设置

GC-SCD：色谱柱DB-Sulfur (60 m×320 μm×4.2 μm，用于硫化化合物的定性定量分析) 或内壁未涂覆的融融石英毛细柱 (10 m×320 μm，用于总硫含量的分析)，流量2 mL/min；分流比4: 1；进样口150 °C；SCD接口温度200 °C，燃烧器温度850 °C，氢气80 mL/min，氮气40 mL/min，氧气10 mL/min，臭氧25 mL/min；分析硫化化合物柱箱条件40 °C保持5 min，10 °C/min上升至180 °C保持2 min；分析总硫柱箱条件40 °C保持3 min。

### 5.5 校准曲线绘制

将已知浓度的氢中硫化氢气体标准物质经稀释装置稀释至0.1

nmol/mol、0.2 nmol/mol、0.5 nmol/mol、1.0 nmol/mol、4.0 nmol/mol、10 nmol/mol六个浓度点，每个浓度进样5次，以五次响应峰面积与硫化物浓度绘制校准曲线。

表3 三家标准参与单位的校准曲线数据

组分	中国测试技术研究院化学研究所		中石化(上海) 石油化工研究院		中石化安全工程研究院	
	线性方程	R <sup>2</sup>	线性方程	R <sup>2</sup>	线性方程	R <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> S	y = 4424.5x - 232.44	0.9996	y = 4489.0x - 121.38	0.9997	y = 4527.4x - 203.12	0.9998
COS	y = 5045.5x + 298.01	0.9999	y = 5042.9x + 356.07	0.9996	y = 5012.1x + 169.83	0.9999
CH <sub>3</sub> SH	y = 4648x + 52.42	0.9999	y = 4654.1x + 111.06	0.9996	y = 4677.7x + 29.544	0.9999
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	y = 4664.8x + 11.508	0.9997	y = 4689.5x + 34.154	0.9996	y = 4706.5x - 13.619	0.9999
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	y = 4995.6x + 207.26	0.9999	y = 5004.5x + 264.11	0.9995	y = 4976.5x + 109.1	0.9997
CS <sub>2</sub>	y = 10086x + 395.34	0.9999	y = 10100x + 751.88	0.9996	y = 10018x + 345.21	0.9999
CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	y = 4704.8x + 182.5	0.9997	y = 4722.5x + 215.55	0.9995	y = 4694.5x + 102.1	0.9995
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	y = 4896.2x + 243.84	0.9999	y = 4915.5x + 312.32	0.9995	y = 4883.6x + 146.21	0.9999
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	y = 4626.5x + 184.03	0.9999	y = 4657.3x + 228.66	0.9996	y = 4629.9x + 102.74	0.9994

## 5.6 检出限、定量限和线性范围

检出限 ( $x_{LOD}$ ) 应按公式 (1) 计算:

$$x_{LOD} = 3 \times s'_0 \dots\dots\dots (5)$$

定量限 ( $x_{LOQ}$ ) 按公式 (2) 计算，按照ISO 21087的要求，当规定限值 $\leq 10 \times 10^{-9}$  (摩尔分数) 时，意味着定量限与检出限相等，本方法的方法检出限和定量限数据见表4。

$$x_{LOQ} = k_Q \times s'_0 \dots\dots\dots (6)$$

线性范围：选择线性范围的下限为0.1nmol/mol；选择硫化物在GC-SCD上直接进样满足分析需求的最低浓度点作为线性范围的上限，即为10 nmol/mol。

表4 三家标准参与单位的校准曲线数据

组分	检出限/nmol/mol	定量限/nmol/mol
H <sub>2</sub> S	0.0048	0.0048
COS	0.0065	0.0065

CH <sub>3</sub> SH	0.0085	0.0085
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	0.0057	0.0057
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	0.0063	0.0063
CS <sub>2</sub>	0.0041	0.0041
CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.0070	0.0070
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	0.0054	0.0054
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.0073	0.0073

## 5.7 方法正确度的验证

采用知浓度 $C_2$ 的氢中硫化物气体标准物质作为样品，按照相对偏差评估方法的正确度，按公式（2）进行计算，其中 $C_1$ 的计算可以按照校准曲线法进行计算。依据GB/T 27404-2008附录F，参考F.5内准确度的判断方法，浓度在0.001~0.010  $\mu\text{mol/mol}$ 范围，正确度须满足-30%~+10%的要求。

$$R = (C_1 - C_2) \div C_2 \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

式中： $C_1$ ——氢中硫化物气体标准物质的测定浓度；

$C_2$ ——氢中硫化物气体标准物质的标示浓度（制备值）；

$R$ ——正确度；

## 5.8 方法的实验室间验证

根据标准起草的要求，需对方法正确度指标进行实验室间验证。标准起草小组共组织了3家验证实验室，选择1 nmol/mol、4 nmol/mol、10 nmol/mol三个浓度点，使用本标准规定的方法进行正确度验证试验，具体数据结果见附件中表 1-3/2-3/3-3。

## 5.9 方法精密度的验证

### 5.9.1 方法重复性

方法重复性可通过同一样品，然后在较短的时间间隔内由同一个分析人员进行分析测定，并计算平均值、标准偏差和相对标准

偏差，得到的标准偏差S除以平均值后的百分率即得到重复性标准差Sr。

重复性标差Sr也就是测量结果的变异系数(CV值)，依据GB/T 27417-2017附录B，计算得到的CV值小于表5内的列表值，就可说明方法的重复性好。

表5 各浓度范围的重复性限

被测组分含量	实验室内变异系数/%
0.1 nmol/mol	43
1 nmol/mol	30
10 nmol/mol	21
100 nmol/mol	15
1 μmol/mol	11
10 μmol/mol	7.5
100 μmol/mol	5.3
1000 μmol/mol	3.8
1%	2.7
10%	2.0
100%	1.3

在标准的验证试验中，方法重复性依据方法正确度的验证中校准曲线法进行计算，得出的实验室内变异系数。结果表明，各气体组分浓度的CV值均在允许范围内，表明本方法具有良好的重复性，试验结果满足GB/T 27417-2017的要求。

### 5.9.1 方法再现性

依据 GB/T 6379.2 中的公式 (1)，方法的再现性方差的估计值计算如下：

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \dots \dots \dots (3)$$

式中：

$s_R^2$ ——再现性方差的估计值；

$s_L^2$ ——实验室间方差的估计值（各实验室对应组分平均值的

RSD) ;

$s_r^2$ ——所有实验室方差估计值的算术平均值(各实验室对应组分RSD的算术平均值)。

在本验证试验中,方法的再现性方差 $S_R$ 依据方法正确度的验证中校准曲线法的数据进行计算,实验室间方差的估计值及所有实验室方差估计值的算术平均值。

依据GB/T 20001.4,方法的重复性限(r)按照2.8倍的重复性计算,方法的再现性限(R)按照2.8倍的再现性计算,结果见表附件表6。

表6 方法重复性和方法再现性试验数据汇总表

组分名称	含量范围 (nmol/mol)	重复性限 (nmol/mol)	再现性限 (nmol/mol)
H <sub>2</sub> S	0.100~10.0	6.2%	7.6%
COS		5.6%	8.0%
CH <sub>3</sub> SH		5.6%	4.8%
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH		4.8%	6.3%
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>		7.0%	7.5%
CS <sub>2</sub>		5.3%	6.4%
CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		3.6%	6.4%
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S		3.6%	6.9%
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		4.5%	6.5%

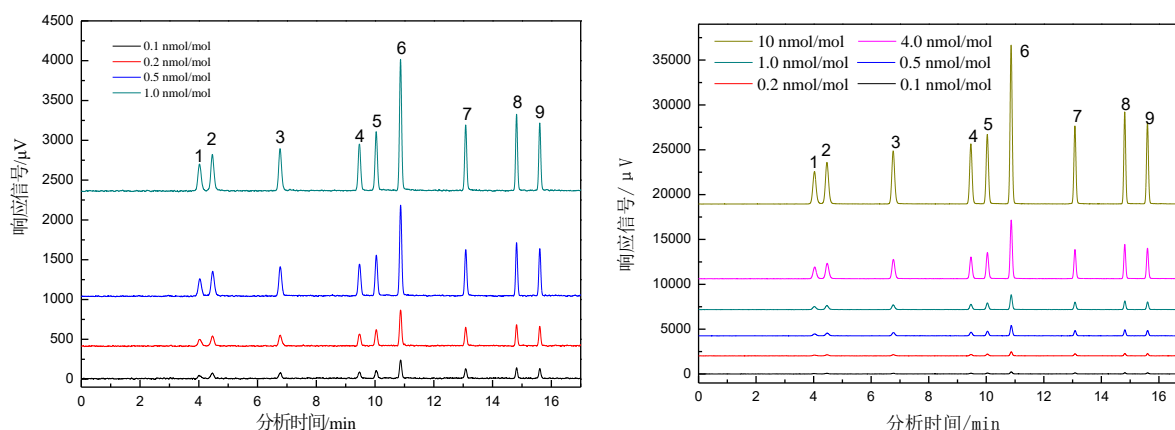
## 6 典型分析条件

低温富集系统:内流路温度80℃;传输管线温度80℃;进样流量15 mL/min,进样量100 mL;模块接头温度40℃;聚焦温度-30℃,脱附温度120℃,烘焙温度120℃,烘焙流速80 mL/min,烘焙时间2 min;

GC-SCD:形态硫分析用色谱柱DB-Sulfur (60 m×320 μm×4.2

μm), 总硫分析用熔融石英色谱柱(10m×320 μm); 流量2 mL/min; 分流比4: 1; 进样口150 °C; 柱箱条件40 °C保持5 min, 10 °C/min 上升至140 °C保持2 min; SCD接口温度200 °C, 燃烧器温度850 °C, 氢气80 mL/min, 氮气40 mL/min, 氧气10 mL/min, 臭氧25 mL/min。

## 7 典型谱图



图C.1 典型9组硫化物(0.1-10) nmol/mol浓度范围的分析谱图

(1-H<sub>2</sub>S; 2-COS; 3-CH<sub>3</sub>SH; 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH; 5-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>; 6-CS<sub>2</sub>; 7-CH<sub>3</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 8-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S; 9-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

## 四、标准中涉及的专利

本标准不涉及任何专利

## 五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

氢能具备来源丰富、能量密度高、储运方式多样的能源属性和能源互联媒介核心的能源禀赋，对构建清洁低碳安全高效的现代能源体系、实现碳达峰碳中和目标，具有重要的战略意义。2022年3月发布的《氢能产业发展中长期规划(2021-2035年)》中明确了氢的能源属性，是未来国家能源体系的组成部分，要充分发挥氢能清洁低碳特点，推动交通行业绿色低碳转型。氢气质量的检测分析贯穿着“产运储销用”各个环节，质子交换膜燃料电池用氢气作为产

业“前端生产的产品”和“后端应用的原料”，建立准确可靠、具有溯源性的质量检测分析方法标准体系至关重要。硫化物作为我国现行产品标准GB/T 37244中限值最严格的指标，对其准确的分析至关重要。

本标准是国内唯一采用基于低温半导体富集与GC-SCD联用分析氢气中硫化物的方法标准。该标准方法的制定和实施过程中，会涉及到气体标准物质、动态稀释装置、低温富集装置、硫化学发光气相色谱仪等核心材料和仪器，会有有效的促进我国计量、分析、仪器加工制造等领域的发展进步，将起到直接的经济带动作用。本标准对于氢能“产运储用”产业链中的核心氢燃料中的硫化物含量检测和监控提供有效的手段，对推动绿色氢能产业的高质量发展，从而为实现“碳达峰、碳中和”具有重要的环境效益。

## 六、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况

本标准未采用国际标准或国外先进标准。本标准是国内唯一的采用低温半导体富集与硫化学发光气相色谱联用法分析氢气中硫化物的团体标准，方法可满足离线和在线的使用。实施后，将在国内处于先进水平。

## 七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准无矛盾或冲突。本标准积极响应现行相关法律规章，对于促进氢能产业快速发展

非常必要。

#### 八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见。

#### 九、标准性质的建议说明

本标准属性定义为团体标准。

#### 十、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、 过度方法、实施日期等）

无

#### 十一、废止现行相关标准的建议

无

#### 十二、其它应予说明的事项

无

(如需提交实验报告，应一并附上)



## 附件 1 中国测试技术研究院化学研究所实验数据

表 1-1 方法正确度实验数据

序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	0.505	0.502	0.504	0.504	0.503	-0.3%	0.2%
2	COS	0.515	0.503	0.502	0.488	0.498	-3.4%	1.7%
3	CH3SH	0.500	0.499	0.500	0.494	0.498	-0.4%	0.6%
4	CH3CH2SH	0.505	0.515	0.500	0.505	0.507	0.4%	1.5%
5	CH3SCH3	0.505	0.499	0.496	0.489	0.495	-2.0%	1.1%
6	CS2	0.505	0.507	0.512	0.507	0.509	0.7%	0.6%
7	CH3SC2H5	0.505	0.505	0.492	0.499	0.499	-1.2%	1.3%
8	C4H4S	0.500	0.493	0.491	0.481	0.489	-2.3%	1.3%
9	C2H5SC2H5	0.505	0.496	0.496	0.501	0.498	-1.4%	0.5%
序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	4.04	3.907	4.058	4.066	4.010	-0.7%	2.2%
2	COS	4.12	4.096	4.142	4.122	4.120	0.0%	0.6%
3	CH3SH	4.00	3.879	3.996	3.959	3.945	-1.4%	1.5%
4	CH3CH2SH	4.04	3.945	4.028	4.043	4.005	-0.9%	1.3%
5	CH3SCH3	4.04	4.007	4.047	4.047	4.034	-0.2%	0.6%
6	CS2	4.04	3.923	4.043	4.068	4.012	-0.7%	1.9%
7	CH3SC2H5	4.04	3.985	4.055	4.046	4.029	-0.3%	0.9%
8	C4H4S	4.00	3.956	4.006	4.040	4.000	0.0%	1.0%
9	C2H5SC2H5	4.04	3.998	4.094	4.087	4.060	0.5%	1.3%
序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	10.1	10.395	10.472	10.545	10.471	3.7%	0.7%
2	COS	10.3	10.508	10.515	10.612	10.545	2.4%	0.6%
3	CH3SH	10.0	10.115	10.187	10.294	10.199	2.0%	0.9%
4	CH3CH2SH	10.1	10.269	10.362	10.429	10.353	2.5%	0.8%
5	CH3SCH3	10.1	10.323	10.358	10.412	10.364	2.6%	0.4%
6	CS2	10.1	10.304	10.397	10.458	10.386	2.8%	0.7%
7	CH3SC2H5	10.1	10.319	10.381	10.435	10.378	2.8%	0.6%
8	C4H4S	10.0	10.207	10.291	10.341	10.280	2.8%	0.7%
9	C2H5SC2H5	10.1	10.310	10.415	10.452	10.392	2.9%	0.7%

附件 2 中石化(上海) 石油化工研究院有限公司实验数据

表 2-1 方法正确度实验数据

序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	0.505	0.505	0.502	0.499	0.502	-0.6%	0.7%
2	COS	0.515	0.5009	0.4842	0.4838	0.490	-4.9%	2.0%
3	CH3SH	0.500	0.500	0.492	0.501	0.498	-0.4%	0.9%
4	CH3CH2SH	0.505	0.504	0.515	0.519	0.512	1.4%	1.5%
5	CH3SCH3	0.505	0.494	0.471	0.488	0.484	-4.1%	2.5%
6	CS2	0.505	0.479	0.468	0.470	0.472	-6.4%	1.2%
7	CH3SC2H5	0.505	0.487	0.489	0.489	0.488	-3.3%	0.3%
8	C4H4S	0.500	0.484	0.475	0.472	0.477	-4.6%	1.3%
9	C2H5SC2H5	0.505	0.495	0.494	0.485	0.492	-2.6%	1.1%
序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	4.04	3.891	3.978	3.945	3.938	-2.5%	1.1%
2	COS	4.12	4.056	4.157	4.041	4.085	-0.9%	1.5%
3	CH3SH	4.00	3.924	3.949	3.910	3.927	-1.8%	0.5%
4	CH3CH2SH	4.04	3.966	3.960	3.965	3.963	-1.9%	0.1%
5	CH3SCH3	4.04	3.978	4.058	3.975	4.004	-0.9%	1.2%
6	CS2	4.04	3.956	4.045	3.958	3.986	-1.3%	1.3%
7	CH3SC2H5	4.04	3.975	4.053	3.966	3.998	-1.0%	1.2%
8	C4H4S	4.00	3.899	3.988	3.936	3.941	-1.5%	1.1%
9	C2H5SC2H5	4.04	3.955	4.079	3.983	4.006	-0.8%	1.6%
序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	10.1	10.170	10.257	10.316	10.248	1.5%	0.7%
2	COS	10.3	10.244	10.364	10.354	10.321	0.2%	0.6%
3	CH3SH	10.0	10.036	10.095	10.140	10.091	0.9%	0.5%
4	CH3CH2SH	10.1	10.062	10.197	10.275	10.178	0.8%	1.1%
5	CH3SCH3	10.1	10.054	10.228	10.280	10.187	0.9%	1.2%
6	CS2	10.1	10.034	10.202	10.190	10.142	0.4%	0.9%
7	CH3SC2H5	10.1	10.091	10.259	10.293	10.214	1.1%	1.1%
8	C4H4S	10.0	9.998	10.056	10.079	10.045	0.4%	0.4%
9	C2H5SC2H5	10.1	10.140	10.244	10.238	10.207	1.1%	0.6%

# 附件 3 中石化安全工程研究院有限公司实验数据

## 表 3-1 方法正确度实验数据

序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	0.505	0.527	0.516	0.520	0.521	3.1%	1.1%
2	COS	0.515	0.535	0.516	0.531	0.527	2.4%	1.9%
3	CH3SH	0.500	0.509	0.506	0.525	0.513	2.7%	2.0%
4	CH3CH2SH	0.505	0.532	0.514	0.526	0.524	3.7%	1.7%
5	CH3SCH3	0.505	0.523	0.518	0.513	0.518	2.5%	1.0%
6	CS2	0.505	0.521	0.513	0.518	0.517	2.4%	0.8%
7	CH3SC2H5	0.505	0.522	0.521	0.516	0.520	2.9%	0.6%
8	C4H4S	0.500	0.511	0.518	0.507	0.512	2.4%	1.0%
9	C2H5SC2H5	0.505	0.515	0.521	0.524	0.520	3.0%	0.9%
序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	4.04	3.931	3.999	3.983	3.971	-1.7%	0.9%
2	COS	4.12	4.138	4.132	4.116	4.129	0.2%	0.3%
3	CH3SH	4.00	3.932	3.938	3.980	3.950	-1.2%	0.7%
4	CH3CH2SH	4.04	3.980	4.038	3.993	4.004	-0.9%	0.8%
5	CH3SCH3	4.04	4.011	4.043	4.032	4.029	-0.3%	0.4%
6	CS2	4.04	4.012	4.021	4.058	4.030	-0.2%	0.6%
7	CH3SC2H5	4.04	4.007	4.001	4.003	4.004	-0.9%	0.1%
8	C4H4S	4.00	3.946	3.990	3.989	3.975	-0.6%	0.6%
9	C2H5SC2H5	4.04	4.013	4.012	4.048	4.024	-0.4%	0.5%
序号	组分	标准值 /nmol/mol	测量结果/nmo/mol			平均值 /nmol/mol	正确度	RSD
1	H2S	10.1	10.179	10.182	10.264	10.208	1.1%	0.5%
2	COS	10.3	10.366	10.396	10.419	10.394	0.9%	0.3%
3	CH3SH	10.0	10.036	10.038	10.088	10.054	0.5%	0.3%
4	CH3CH2SH	10.1	10.116	10.210	10.232	10.186	0.9%	0.6%
5	CH3SCH3	10.1	10.106	10.155	10.212	10.158	0.6%	0.5%
6	CS2	10.1	10.115	10.146	10.200	10.154	0.5%	0.4%
7	CH3SC2H5	10.1	10.118	10.181	10.209	10.169	0.7%	0.5%
8	C4H4S	10.0	9.968	10.023	10.041	10.010	0.1%	0.4%
9	C2H5SC2H5	10.1	10.094	10.123	10.222	10.146	0.5%	0.7%

# 附件 4 方法精密度实验数据

## 表 4 方法精密度实验数据

序号	组分	测量范围 /nmol/mol	浓度 /nmol/mol	$S_r^2$	$S_L^2$	$S_R^2$	$s_r$	$s_R$	重复性 限	再现性 限
1	H <sub>2</sub> S	0.10-10.0	0.50	0.67%	0.12 %	0.90%	0.034	0.095	3.1%	2.5%
2	COS			1.87%	0.97 %	2.84%	0.099	0.169	5.6%	8.0%
3	CH <sub>3</sub> SH			1.17%	0.02 %	1.40%	0.014	0.118	5.6%	3.9%
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S H			1.57%	0.60 %	1.80%	0.078	0.134	4.8%	5.0%
5	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>			1.53%	1.28 %	2.68%	0.113	0.164	7.0%	7.5%
6	CS <sub>2</sub>			0.87%	4.24 %	1.33%	0.206	0.115	3.4%	3.7%
7	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			0.73%	1.26 %	1.42%	0.112	0.119	3.6%	4.0%
8	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S			1.20%	1.43 %	2.48%	0.120	0.157	3.6%	6.9%
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H 5			0.83%	0.74 %	1.63%	0.086	0.128	3.1%	4.6%
序号	组分	测量范围 /nmol/mol	浓度 /nmol/mol	$S_r^2$	$S_L^2$	$S_R^2$	$s_r$	$s_R$	重复性 限	再现性 限
1	H <sub>2</sub> S	0.10-10.0	4.0	1.40%	1.04 %	1.83%	0.102	0.135	6.2%	5.1%
2	COS			0.80%	0.50 %	0.80%	0.070	0.089	4.2%	2.2%
3	CH <sub>3</sub> SH			0.90%	0.26 %	1.70%	0.051	0.130	4.2%	4.8%
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S H			0.73%	0.60 %	1.23%	0.078	0.111	3.6%	3.4%
5	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>			0.73%	0.44 %	0.82%	0.066	0.091	3.4%	2.3%
6	CS <sub>2</sub>			1.27%	0.37 %	1.67%	0.061	0.129	5.3%	4.7%
7	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			0.73%	0.44 %	0.89%	0.067	0.094	3.4%	2.5%
8	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S			0.90%	0.85 %	0.90%	0.092	0.095	3.1%	2.5%
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H 5			1.13%	0.77 %	1.42%	0.088	0.119	4.5%	4.0%

序号	组分	测量范围 /nmol/mol	浓度 /nmol/mol	$S_r^2$	$S_L^2$	$S_R^2$	$s_r$	$s_R$	重复性 限	再现性 限
1	H <sub>2</sub> S	0.10-10.0	10.0	0.63%	1.37 %	2.73%	0.117	0.165	2.0%	7.6%
2	COS			0.50%	1.10 %	1.86%	0.105	0.136	1.7%	5.2%
3	CH <sub>3</sub> SH			0.57%	0.75 %	1.71%	0.086	0.131	2.5%	4.8%
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S H			0.83%	0.96 %	2.26%	0.098	0.150	3.1%	6.3%
5	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>			0.70%	1.09 %	2.20%	0.104	0.148	3.4%	6.2%
6	CS <sub>2</sub>			0.67%	1.35 %	2.29%	0.116	0.151	2.5%	6.4%
7	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			0.73%	1.07 %	2.30%	0.104	0.152	3.1%	6.4%
8	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S			0.50%	1.45 %	2.10%	0.121	0.145	2.0%	5.9%
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H 5			0.67%	1.25 %	2.32%	0.112	0.152	2.0%	6.5%