

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

Gas analysis—Determination of sulfide in hydrogen—Cryogenic enrichment and gas chromatography with sulfur chemiluminescence

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

目 次

目 次	1
前 言	3
1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
3.1 低温富集	5
3.2 硫化合物	5
3.3 总硫	5
4 原理	5
5 试验条件	5
6 试剂或材料	5
6.1 气体标准物质/标准样品	5
6.2 稀释气	6
6.3 仪器用载气	6
6.4 仪器用燃气	6
6.5 仪器用助燃气	6
6.6 臭氧发生器用氧气	6
7 仪器设备	6
7.1 低温富集系统	6
7.2 气相色谱仪	6
7.3 气体稀释装置	6
7.4 色谱柱	6
7.5 气路系统	6
8 试验步骤	7
8.1 校准仪器	7
8.2 采样	7
8.2.1 采样设备	7
8.2.2 气体样品采样	7
8.2.3 安全要求	7
8.3 硫化合物和总硫测定	7
10 精密度	8
10.1 重复性	8
10.2 再现性	8
11 检出限和定量限	9
12 质量保证和控制	9
13 试验报告	9
附 录 A (资料性) 流程图	10

附录 B (资料性) 典型硫化物 4.0 nmol/mol 含量的分析谱图 11

附录 C (资料性) 典型硫化物的线性和检出限、定量限数据 12

征求意见稿

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。

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：邓凡锋、张婷、吴岩、邓文清、王维康、林俊杰、李继文、魏新明、高翔、姚伟民、顾晖、韩博、王少军、王春燕、宋超凡、杨嘉伟、袁华明、袁娇阳、刘季业、李晓红、林青瑾、毛佳伟、王明勇、王健礼、贾佳、潘义。

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

警告：本文件的使用可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备,但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本文件之前应建立适当的安全和防护措施。

1 范围

本文件描述了采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和总硫含量的分析方法。

本文件适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢燃料、工业氢、高纯氢和超纯氢等各种氢气产品中硫化物和总硫含量的测定。气体组分的线性、检出限及定量限见附件 C。

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 3723	工业用化学产品采样安全通则
GB/T 4946	气相色谱法 术语
GB/T 5274.1	气体分析 校准用混合气体的制备 第 1 部分：称量法制备一级混合气体
GB/T 5274.8	气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 8 部分：扩散法
GB/T 5274.10	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 5274.11	气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 11 部分：电化学发生法
GB/T 6379.2	测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
GB/T 6681	气体化工产品采样通则
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 14850	气体分析词汇
GB/T 33318	气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法
GB/T 37244	质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气
GB/T 38677	气体分析 测量过程及结果 校准技术要求
HG/T 5896	高纯空气

3 术语和定义

GB/T 4946、GB/T 14850、GB/T 38677、GB/T 33318、GB/T 37244界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

低温富集 cryogenic enrichment

在低温条件下，通过冷阱将样品中的目标组分进行富集的过程。

3.2

硫化合物 sulfur compounds

氢气样品中的硫化氢（ H_2S ）、羰基硫（ COS ）、甲硫醇（ CH_3SH ）、乙硫醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ）、甲硫醚（ CH_3SCH_3 ）、二硫化碳（ 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（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$ ）等常见硫化合物组分。

3.3

总硫 total sulfur compounds

氢气样品中存在的各种形态硫化合物组分，以 H_2S 计。

4 原理

低温富集系统配备装填有可吸附目标组分填料的捕集冷阱。将一定体积的氢气样品以一定的流量通过低温富集装置，样品气体中的硫化合物组分在低温捕集冷阱中富集，再通过快速加热冷阱将硫化合物解析后，通过载气带入配备有硫化学发光检测器的气相色谱仪器进行分析。待测样品中的硫化合物组分含量与气相色谱仪的峰面积成正比，通过标准物质/标准样品确定样品中待测组分的含量。分析流程图见附录A。

5 试验条件

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

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

6 试剂或材料

6.1 气体标准物质/标准样品

含有硫化氢 (H_2S)、羰基硫 (COS)、甲硫醇 (CH_3SH)、乙硫醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)、甲硫醚 (CH_3SCH_3)、二硫化碳 (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, 以氢气为底气的气体标准物质/标准样品。

推荐采用 GB/T 5274.1 制备的硫化物气体标准物质/标准样品, 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/标准样品。其他适用的动态法制备的硫化物气体的含量应该依据 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/标准样品作为参考混合气体。

6.2 稀释气: 氢气, 纯度不小于99.9999%, 采用本方法未检出硫化物。

注: 稀释气建议采用水电解工艺制备的氢气。

6.3 仪器用载气: 氦气, 纯度不小于99.999%。

6.4 仪器用燃气: 氢气, 纯度不小于99.999%。

6.5 仪器用助燃气: 高纯空气, 应符合HG/T 5896的要求。

6.6 臭氧发生器用氧气: 纯度不小于99.999%。

注: 针对6.3~6.6描述的气体, 建议加装脱硫捕集阱、分子筛脱水、脱烃、脱氧过滤器等纯化设备。

7 仪器设备

7.1 低温富集系统

低温富集系统应采用半导体在 (-35 ~ 150) °C 范围内控制温度, 应具有样品自动进样和体积定量功能, 应配备装填有可吸附硫化物目标组分填料的捕集冷阱。低温富集系统内部样品通过的管路、与气相色谱仪连接的传输管路均使用硫惰性化材质。

7.2 气相色谱仪

配有硫化学发光检测器的气相色谱仪。

7.3 气体稀释装置

用于将气体标准物质/标准样品 (5.1) 和稀释气 (5.2) 稀释成目标浓度的单独设备或具有相同功能的部件。稀释倍数不宜低于 1000 倍, 样品通过的内部管路应使用硫惰性化材质。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% ($k=2$)。

7.4 色谱柱

色谱柱 I: 长约 60 m、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, 用于分析硫化物的含量。

色谱柱 II: 长约 10 m、内径约 320 μm , 内壁未涂覆的熔融脱活石英毛细柱, 或其他等效色谱柱, 用于分析总硫的含量。

7.5 气路系统

使用的阀门、气路管线、连接件、密封件等与待测样品接触部分都应采用不锈钢材质, 并经硫惰

性化处理。

8 试验步骤

8.1 校准仪器

对于常规分析，应事先用气体标准物质/标准样品制作校准曲线。预期的分析物浓度应包含在校准曲线范围内，每次分析之前或每月应用气体标准物质/标准样品（总硫含量的测定使用硫化氢气体标准物质/标准样品）对校准曲线的有效性进行至少一次确认，核查方法见 GB/T 33318 附录 C。

仪器基线稳定后，将气体标准物质/标准样品与仪器连接，充分吹扫进样系统。将已知含量的气体标准物质/标准样品通过稀释装置稀释至 0.100 nmol/mol，0.200 nmol/mol，0.500 nmol/mol，1.00 nmol/mol，4.00 nmol/mol，10.0 nmol/mol，按含量由小到大的顺序依次测量，每个校准点重复测量至少 3 次，取色谱峰面积的平均值为硫化合物气体标准物质/标准样品的响应值。采用最小二乘法制作色谱响应值与标准含量值的线性方程，相关系数应不低于 0.99，否则应检查原因，调整后重新测量制作校准曲线。

8.2 采样

8.2.1 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。

8.2.2 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。

8.2.3 安全要求

采样中的安全要求应符合 GB/T 3723 中的规定。

8.3 硫化合物和总硫测定

样品测定时，仪器设定的操作参数应与制作校准曲线时操作参数一致。样品重复进样测量至少 3 次，取色谱峰面积的平均值为样品中硫化合物或总硫的响应值。

同时采集的一式多份样品建议在短时间内进行分析。

若样品中硫化合物或总硫的含量高于测量范围，可利用稀释装置稀释后测定。

9 试验数据处理

硫化合物组分 i 的含量按式 (1) 计算：

$$\rho_i = \frac{\bar{A}_i - a}{b} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

a ——校准曲线截距；

b ——校准曲线斜率；

ρ_i ——样品中硫化物组分 i 的含量，mol/mol；

\bar{A}_i ——样品中硫化物组分 i 的响应(色谱峰面积)值的平均值。

10 精密度

按GB/T 6379.2 的规定执行。

10.1 重复性

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%。

表 1 硫化物的重复性限

组分名称	含量范围 (nmol/mol)	重复性限 (nmol/mol)
H ₂ S	0.100~10.0	6.2%
COS		5.6%
CH ₃ SH		5.6%
CH ₃ CH ₂ SH		4.8%
CH ₃ SCH ₃		7.0%
CS ₂		5.3%
CH ₃ SC ₂ H ₅		3.6%
C ₄ H ₄ S		3.6%
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅		4.5%

10.2 再现性

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2给出的再现性限，超过再现性限的情况不超过5%。

表 2 各硫化物的再现性限

组分名称	含量范围 (nmol/mol)	再现性限 (nmol/mol)
H ₂ S	0.100-10.0	7.6%
COS		8.0%
CH ₃ SH		4.8%
CH ₃ CH ₂ SH		6.3%
CH ₃ SCH ₃		7.5%
CS ₂		6.4%
CH ₃ SC ₂ H ₅		6.4%
C ₄ H ₄ S		6.9%
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅		6.5%

11 检出限和定量限

硫化物组分的检出限按式（2）计算，定量限按式（3）计算：

$$x_{LOD} = 3 \times s_0' \dots\dots\dots(2)$$

$$x_{LOQ} = k_Q \times s_0' \dots\dots\dots(3)$$

式中：

x_{LOD} ——方法检出限；

x_{LOQ} ——方法定量限；

s_0' ——单次测量结果的标准偏差；

k_Q ——常数，当规定限值 $\leq 10 \times 10^{-9}$ （摩尔分数）时，取3。

12 质量保证和控制

所有计量设备，包括气相色谱仪、稀释装置、低温富集装置都应经过校准并确认其满足使用要求。

13 试验报告

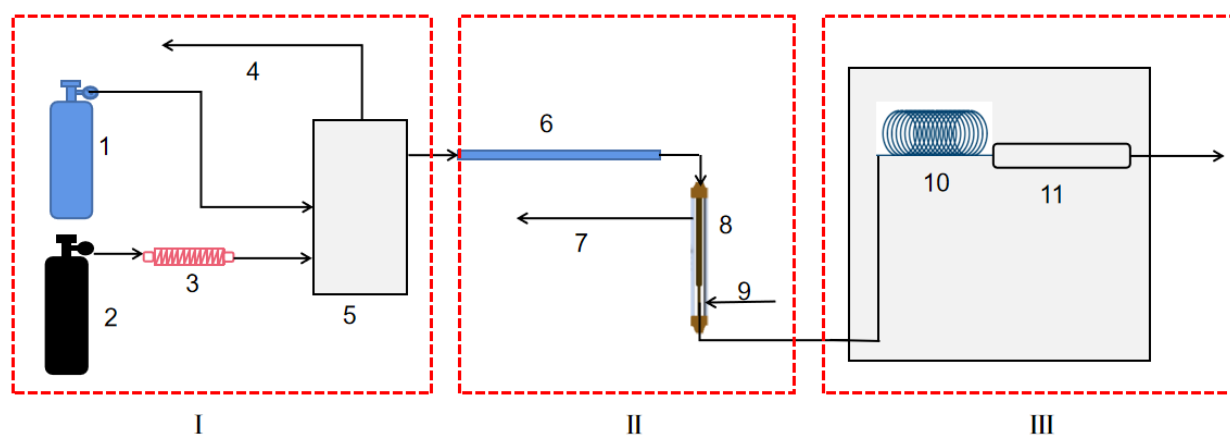
试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 有关样品气体和气体标准物质/标准样品的全部信息，例如样品的名称、编号、状态、采样点、采样日期和时间；
- 注明采用的标准名称及代号、分析方法等；
- 试验条件：分析的操作参数，例如进样口温度，进样时间，色谱柱温度等；
- 试验结果：各测定组分在样品气中的含量，测量或计算结果的环境温度和大气压力值（状态条件）；
- 试验日期；
- 实验室名称；
- 试验人员姓名、审核者姓名和批准者姓名；
- 测定条件及测定时观察到的异常及说明。

附录 A
(资料性)
流程图

A.1 色谱气路流程图

色谱气路流程图见图 A.1。



标引序号说明:

1——气体标准物质;

2——稀释气;

3——氢气纯化器;

4——稀释放空气;

5——稀释装置;

6——气体传输线;

7——吹扫放空气;

8——冷阱;

9——吹扫气;

10——色谱柱;

11——硫化学发光检测器;

I ——气体稀释单元;

II ——低温富集装置;

III ——硫化学发光气相色谱仪.

图 A.1 气体标准物质-稀释-低温富集-GC-SCD 示意图

附录 B
(资料性)

典型硫化物 4.0 nmol/mol 含量的分析谱图

B.1 典型谱图

色谱气路流程图见图 B.1。

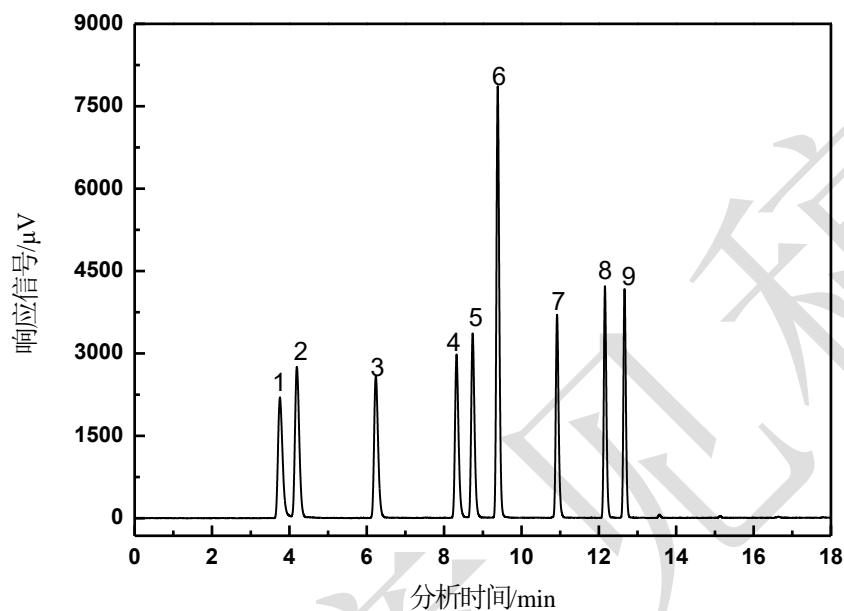


图 B.1 典型 9 组分硫化物 4.0 nmol/mol 含量的分析谱图

(1-H₂S; 2-COS; 3-CH₃SH; 4-C₂H₅SH; 5-CH₃SCH₃; 6-CS₂; 7-CH₃SC₂H₅; 8-C₄H₄S; 9-C₂H₅SC₂H₅)

附录 C
(资料性)

典型硫化化合物的线性和检出限、定量限数据

C 1 线性和检出限、定量限数据

表 C.1 9 组分硫化物 (0.10-10) nmol/mol 范围线性和检出限、定量限数据

组分	线性方程 $y=kx+b$	R^2	检出限/nmol/mol	定量限/nmol/mol
H ₂ S	$y = 4424.5x - 232.44$	0.9996	0.0048	0.0048
COS	$y = 5045.5x + 298.01$	0.9999	0.0065	0.0065
CH ₃ SH	$y = 4648x + 52.42$	0.9999	0.0085	0.0085
C ₂ H ₅ SH	$y = 4664.8x + 11.508$	0.9997	0.0057	0.0057
CH ₃ SCH ₃	$y = 4995.6x + 207.26$	0.9999	0.0063	0.0063
CS ₂	$y = 10086x + 395.34$	0.9999	0.0041	0.0041
CH ₃ SC ₂ H ₅	$y = 4704.8x + 182.5$	0.9997	0.0070	0.0070
C ₄ H ₄ S	$y = 4896.2x + 243.84$	0.9999	0.0054	0.0054
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	$y = 4626.5x + 184.03$	0.9999	0.0073	0.0073