

中华人民共和国国家标准

GB/T 33443—2016

煤基合成气中硫化氢、羰基硫、 甲硫醇和甲硫醚的测定 气相色谱法

Determination of hydrogen sulfide carbonyl sulfide methanethiol and
dimethyl sulfide in coal-based syngas—Gas chromatograph

2016-12-30 发布

2017-07-01 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。

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这些专利的责任。

本标准由全国煤化工标准化技术委员会(SAC/TC 469)提出并归口。

本标准起草单位:神华宁夏煤业集团有限责任公司、国家煤及煤化工产品质量监督检验中心、山西晋城无烟煤矿业集团有限责任公司天溪煤制油分公司。

本标准主要起草人:智建宁、刘玉奇、侯丽、赵建斌、刘雷、罗金涛、李晋凯、周光。

煤基合成气中硫化氢、羰基硫、 甲硫醇和甲硫醚的测定 气相色谱法

1 范围

本标准确定了采用带火焰光度检测器(FPD)的气相色谱仪测定煤基合成气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚的方法提要、试剂和材料、仪器、采样、测定步骤、结果计算、精密度、试验报告。

本标准适用于煤基合成气中硫化氢浓度不低于 0.08 mg/m^3 、羰基硫浓度不低于 0.12 mg/m^3 、甲硫醇浓度不低于 0.08 mg/m^3 、甲硫醚浓度不低于 0.07 mg/m^3 的测定。

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。

GB/T 3634.2 氢气 第2部分:纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 13277(所有部分) 压缩空气

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

煤基合成气 Coal-based syngas

以煤粉或水煤浆为原料,经气化、脱硫净化处理后的混合气,主要组分为氢气、一氧化碳、二氧化碳等。

3.2

稀释气 Dilute gas

用于稀释高浓度样品的气体,通常与载气为同一气体。

4 方法提要

煤基合成气通过硫钝化处理的进样系统,经色谱柱分离、火焰光度检测器检测,以保留时间定性分析,外标法定量分析。

5 试剂和材料

5.1 载气、燃气、稀释气:高纯氢气,纯度不低于 GB/T 3436.2 规定的要求。

- 5.2 助燃气:压缩空气,符合 GB/T 13277 的规定。
- 5.3 尾吹气:高纯氮气,纯度不低于 GB/T 8979 规定的要求。
- 5.4 分析所需的标准气可采用国家二级标准物质或按 GB/T 5274 制备。标准气的组分应处于均匀的气态。
- 5.5 采样器:符合 GB/T 6681 的规定,应选用硫钝化或对硫无吸附性的采样器。

6 仪器

6.1 气相色谱仪

具有程序升温功能,配有毛细管色谱柱、火焰光度检测器和数据处理色谱工作站。进样系统硫钝化处理,包括分流/不分流进样口、气路管线、在线稀释系统。色谱流程参见附录 A。

6.2 色谱柱

聚合硅胶为基质的 Plot 石英毛细管柱:长 60 m、内径为 0.32 mm,如 Gaspro 柱,或其他等效色谱柱。

7 采样

采样安全应符合 GB/T 3723 的规定,气态样品的采样应符合 GB/T 6681 的规定。

8 测定步骤

8.1 色谱柱处理

由于色谱系统对硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚的吸附性,试验前确认色谱柱硫吸附饱和。色谱柱吸附饱和处理方式:通入待测定的硫化物标准样品至响应值不再增加,待机 8 h~10 h,测定相同浓度的标准样品,响应值不再变化,即可认为已吸附饱和。

8.2 典型色谱工作条件

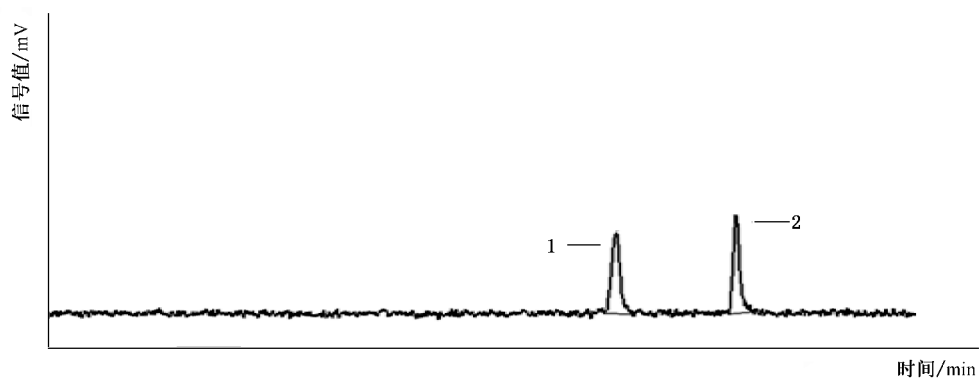
煤基合成气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚测定的典型色谱工作条件见表 1,典型色谱图如图 1 和图 2 所示。

表 1 煤基合成气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚测定的典型色谱工作条件

色谱仪	仪器参数	测定硫化氢、羰基硫	测定甲硫醇、甲硫醚
进样系统	载气(H ₂)流速/(mL/min)	5	
	进样模式	分流	
	气化室温度/℃	120	
	分流比	1 : 1	
	进样量/ mL	1	
色谱柱	类型	聚合硅胶为基质的 Plot 石英毛细管柱	
	柱长度/m	60	
	内径/mm	0.32	

表 1 (续)

色谱仪	仪器参数	测定硫化氢、羰基硫	测定甲硫醇、甲硫醚
柱箱	最高温度/℃	260	
	程序升温方式	初温 40 ℃,保持 4 min, 以 100 ℃/min 升到 120 ℃, 保持 0 min	初温 40 ℃,保持 0 min, 以 40 ℃/min 升到 220 ℃, 保持 0 min
检测器	检测器类型	FPD	
	检测器温度/℃	250	
	燃气(H ₂)流速/(mL/min)	50	
	助燃气(Air)的流速/(mL/min)	60	
	尾吹气(N ₂)的流速/(mL/min)	60	
注：色谱条件允许根据实际情况适当变动。			

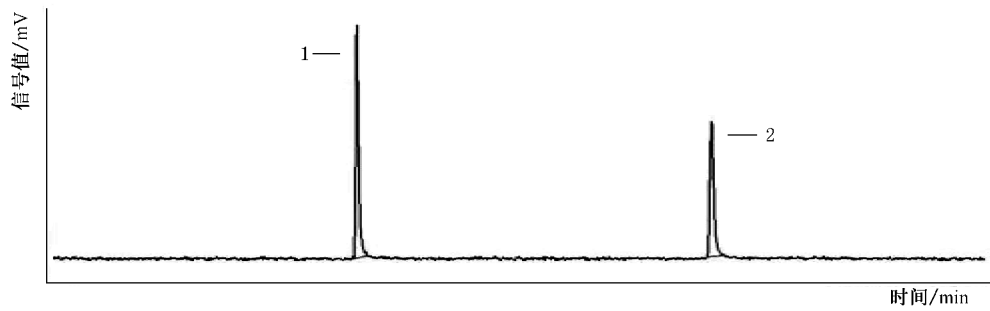


说明:

1——羰基硫;

2——硫化氢。

图 1 硫化氢、羰基硫标准物质的典型色谱图



说明：
1——甲硫醇；
2——甲硫醚。

图 2 甲硫醇、甲硫醚标准物质的典型色谱图

8.3 校正系数的计算

待仪器稳定,标准样品在线稀释到如表 2 所示的参考浓度,导入色谱仪,响应值的相对标准偏差不大于 10%,取其平均值为 h_s ,校正系数按式(1)计算:

$$k = \frac{X_s}{\sqrt{h_s \Delta t}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 k ——校正系数；
 X_s ——硫标准物质的含量,单位为毫克每立方米(mg/m^3)；
 h_s ——硫标准物质 s 在 Δt 起始时刻的响应值；
 Δt ——时间增量,通常小于或等于 10 ms,单位为毫秒(ms)。

表 2 硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚校正系数计算参考浓度值

标准物质	单位	浓度				
硫化氢	mL/m^3	0.05	0.08	0.10	0.15	0.20
	mg/m^3	0.076 1	0.121 7	0.152 1	0.228 2	0.304 3
羰基硫	mL/m^3	0.05	0.08	0.10	0.15	0.20
	mg/m^3	0.134 1	0.214 5	0.268 2	0.402 3	0.536 3
甲硫醇	mL/m^3	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
	mg/m^3	0.107 4	0.214 8	0.322 2	0.429 6	0.644 3
甲硫醚	mL/m^3	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
	mg/m^3	0.138 7	0.277 4	0.416 1	0.554 8	0.832 2

8.4 样品测定

在与 8.2 完全相同的色谱条件下,低浓度样品直接进样分析,高浓度样品在线稀释后进样分析。以保留时间定性,外标法定量。

9 结果计算

样品中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚的含量 X_i 按式(2)计算:

$$X_i = k \sqrt{h_i} \Delta t \quad \dots\dots\dots (2)$$

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);

h_i ——组分 i 在 Δt 起始时刻的响应值;

Δt ——时间增量,通常小于或等于 10 ms,单位为毫秒(ms);

k ——校正系数。

结果按 GB/T 8170 数值修约规则进行修约到两位有效数字报出。

10 精密度

不同浓度的重复性限 r 和再现性限 R 如表 3 所示。

表 3 不同浓度的重复性限和再现性限

单位为毫克每立方米

组分名称	测定浓度值	重复性限 r	再现性限 R
硫化氢	0.09~0.23	0.006 5	0.009 2
羰基硫	0.12~0.27	0.012 3	0.019 3
甲硫醇	0.08~0.32	0.011 2	0.015 2
甲硫醚	0.12~0.42	0.011 6	0.018 3

11 试验报告

报告应包括但不限于下列内容:

- 样品信息;
- 检测依据;
- 试验结果;
- 与标准的任何偏离;
- 试验中出现的异常现象;
- 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
色谱流程

A.1 色谱流程示意图

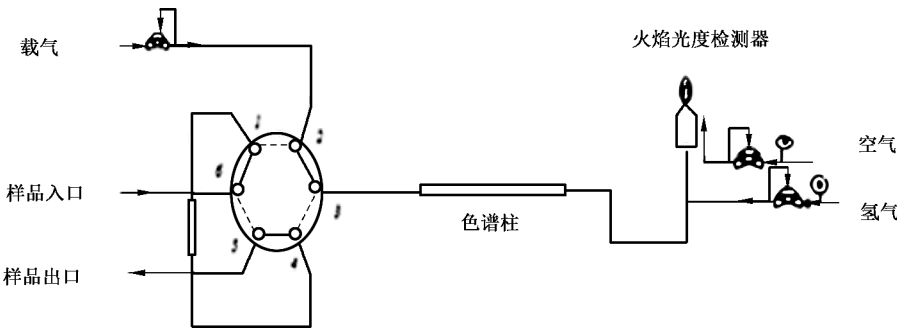


图 A.1 气相色谱流程示意图

A.2 在线稀释系统示意图

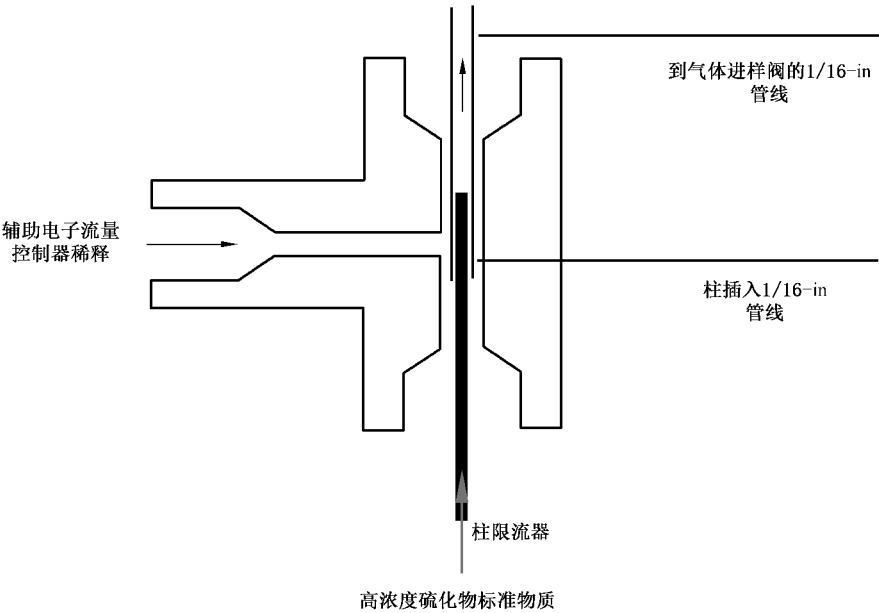


图 A.2 在线稀释系统示意图