

《脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量 测定 气相色谱法》

编制说明

(征求意见稿)

编制单位： 石油化工研究院

编制日期： 2025 年 8 月

《脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量测定 气相色谱法》 编制说明

一、任务来源

（一）任务来源

本标准由中国化工学会提出并归口，由中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院牵头制定。

（二）标准制定的目的和意义

传统的脱硫脱碳捕集液中酸性气体负载量需要用手动滴定法分析，需要借助多种实验器具及试剂，耗时长、操作复杂，需要消耗大量的人力物力。因此，建立快速、准确的酸性气体含量检测方法，可为现场操作提供准确信息，辅助开工工艺条件调整，确保开工过程稳定性。本标准开发一种采用气相色谱技术简单快速定量分析硫化氢、二氧化碳含量的分析方法，排除脱硫脱碳捕集液中主要成分对于痕量杂质定性和定量的干扰，克服脱硫脱碳捕集液粘度大带来的定量结果可靠性差的难题，代替传统的滴定法、色谱法，并填补硫化氢、二氧化碳无法同时测定的技术空白。

二、起草工作简要过程

按照中国化工学会标准制修订程序的要求，《脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量测定 气相色谱法》团体标准的编制完成了以下工作：

（一）资料的收集

在标准编制过程中，起草工作组收集了以下资料：

- 相关行业标准、企业标准；
- 相关期刊文献等研究进展。

（二）标准的起草

1. 2024年9月至2024年10月，项目组完成标准的前期预研工作，并于2024年11月完成项目立项；
2. 2024年12月，召开标准启动会，成立起草工作组，正式启动《脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量测定 气相色谱法》的团体标准编制工作，根据启动会企业代表意见，修改完成《脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量测定 气相色谱法》工作组初稿。
3. 2025年1月至2025年8月，工作组成员根据启动会讨论内容和要求，开展验证试验，按照标准指标要求，开展了产品指标数据验证试验，并在此基础上统一各方意见，形成标准征求意见稿。

（三）主要参加单位和工作组成员

标准起草单位为中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、独山子石化公司、中国石油大学（北京）、中国矿业大学、川庆钻探公司、长庆油田分公司，具体情况如表1所示。

表 1 主要参加单位和工作组成员表

成员姓名	所在单位	专业方向	邮箱
史得军	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	shidejun010@petrochina.com.cn
时文	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	shiwen010@petrochina.com.cn
陈菲	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	chenfei010@petrochina.com.cn
刘克峰	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	liukefeng010@petrochina.com.cn
杨晓彦	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	yangxiaoyan010@petrochina.com.cn
李应文	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	liyingwen010@petrochina.com.cn
高善彬	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	Gaoshanbin010@petrochina.com.cn
薄雅文	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	boyawen010@petrochina.com.cn
郭成玉	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	石油炼制	guochengyu010@petrochina.com.cn
李玮明	独山子石化公司	石油炼制	yjy_lwn@petrochina.com.cn
张鹏	独山子石化公司	石油炼制	lyc_zp@petrochina.com.cn
彭勃	中国石油大学（北京）	能源化学	cbopeng@cup.edu.cn
冯锐	中国矿业大学	能源化学	fengrui@cumt.edu.cn
赵伟	川庆钻探公司	勘探开发	zhaowei_dyy@cnpc.com.cn
黄文	川庆钻探公司	勘探开发	huangwenl_sc@cnpc.com.cn
王伟	长庆油田分公司	勘探开发	ww_6cq@petrochina.com.cn

三、编写原则和确定标准主要内容的依据

（一）标准的编写原则

本标准按照 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草。

（二）确定标准主要内容的依据

本标准采用气相色谱结合热导检测器建立了脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量的检测方法，优化了色谱分离条件，考察了方法的检测限、线性范围、准确性，并通过在 9 家实验室分析 11 个样品建立了方法的精密度，解决了传统分析方法耗时长、可靠性差的问题。

四、技术经济分析论证和预期的经济效益

二氧化碳（CO₂）等温室气体排放带来的气候变化问题越来越受到国际社会的广泛关注。我国已成为 CO₂ 排放量最多的国家之一，减排形势日益严峻。根据《中国二氧化碳捕集和利用（CCUS）年度报告》（2021），

到2030年我国石油和化工行业减排需求将达到0.5亿吨/年,到2060年,国内全行业减排需求将达到10-18.2亿吨/年。巨量的减排需求催生了CCUS全产业链规模化发展。在国内来说,中国石油是CCUS技术策源地。1965年,中国石油在大庆油田开始探索CO₂驱油研究。21世纪初期,在国家863、973项目支持下,中国石油强化了二氧化碳驱油和埋存的关键技术应用。2021年,中国石油组织上中下游油气生产、工程设计、工程建设、炼油化工、科研机构等单位开展二氧化碳规模化捕集、驱油与埋存全产业链技术与示范专项,旨在降低CO₂捕集运输成本,通过埋存CO₂将原油采收率提高12-20%。2022年,中国石油在松辽盆地规划了300万t级别的低浓度二氧化碳捕集和驱油规模应用工程。目前中国石油就CCUS项目开展了大量的前期研究,其中部分已经通过工业试验,验证了技术的可行性、可靠性,处于技术应用的前夜。二氧化碳捕集液中二氧化碳含量是CCUS过程中工艺控制的关键参数。目前尚无专门的测定方法,限制了CCUS技术的推广和经济效益提升。此外,部分存在脱硫、脱水装置的炼厂,在工艺日常生产过程中也需要监测脱硫、脱水溶液中二氧化碳、硫化氢的含量。它不仅涉及工艺参数的调整、胺液再生效果评价,也涉及胺液采购过程中产品质量的控制。但是目前的测定方法主要有两种(SY/T 6537-2016),其中化学法存在步骤复杂、耗时长、误差大的问题,色谱法存在色谱分离度不高、使用爆炸性气体氢气的问题,因此也急需新方法替代。本标准提供一种快速可靠的色谱分析方法,填补了国内脱硫脱碳捕集液二氧化碳、硫化氢测定的色谱法标准空白,为CCUS技术开发提供分析标准支持,提高中石油技术的推广性。本标准也可在目前炼厂相关脱硫、脱水工艺装置的脱硫溶液、脱水溶液日常质量监控提供快速、安全的分析手段。

五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比

国内标准GB/T 35212.1-2017《天然气处理厂气体及溶液分析与脱硫、脱碳及硫磺回收分析评价方法 第1部分:气体及溶液分析》、SY/T 6537-2016《天然气净化厂气体及溶液分析方法》规定了滴定法测定二氧化碳含量的方法,具体包括采用强酸解吸胺液中二氧化碳,用过量氢氧化钡吸收解吸的二氧化碳,然后滴定剩余氢氧化钡计算二氧化碳负载量。Q/SH3510 109-2006,《贫、富液中胺含量和硫化氢含量的测定(气相色谱法)》规定了采用气相色谱测定胺液中硫化氢含量的方法,不过该方法采用填充柱色谱,存在定量检测限高、准确性差、定量过程复杂等问题。

国外标准主要情况对比:ASTM UOP 826-2010《胺溶液中二氧化碳》本方法用于使用商业上可获得的总无机碳分析仪测定胺溶液中的二氧化碳,定量下限为20 mg/L。ASTM UOP827-81《胺溶液中的表观硫化氢》通过在酸性介质中使用标准碘溶液氧化胺溶液中的硫化氢。BS 4651-7:1988,《胺溶液中二氧化碳含量测定方法》使用酸碱滴定测定胺液中二氧化碳含量。

综上所述,国内外暂时没有相关的方法标准能够快速准确的分析脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢。因此本标准的方法具有可靠、简单、重复性好的优点,可以应用于炼厂脱硫设备、二氧化碳捕集装置等工艺过程,具有较好的实用性。

六、与现行法律、法规、政策及相关标准的协调性

本文件适用于脱硫脱碳捕集液中质量含量为0.35 g/L~100.00 g/L二氧化碳、质量含量为0.30 g/L~50.00 g/L硫化氢的测定。本文件也适用于天然气、液化气等净化过程脱硫溶液、脱水溶液中硫化氢、二氧化碳含量的测定。

经检索，国内还未有相关国家、行业、地方、团体标准，国外也未见公开的标准。

七、贯彻实施标准的措施和建议

本标准同时测定脱硫脱碳捕集液二氧化碳、硫化氢含量，弥补了传统分析方法分析脱硫脱碳捕集液组成耗时长、误差大等技术问题，填补了脱硫脱碳捕集液二氧化碳、硫化氢质量监管的技术空白，为 CCUS 技术推广、炼厂天然气与液化气净化工艺长周期运行提供了分析标准支持。

建议待本标准批准发布后，尽快宣贯并执行。

八、其他应予以说明的事项

无。

附录 试验数据

1 试剂与材料

1.1 试剂

表 1 实验所用试剂基本情况

试剂名称	英文缩写	纯度	生产厂家
N-甲基二乙醇胺	MDEA	99%	阿拉丁公司
乙醇	Et	99%	国药试剂北京公司

1.2 色谱柱

HP-1, 15m×0.25 mm×0.25 μm, HP-Plot Q, 30m×0.32 mm×40 μm, 安捷伦公司生产。

1.3 材料

氦气, 高纯, 99.999%。

1.4 试验仪器

本标准建立时使用的气相色谱仪为带电子压力控制（EPC）的分流/不分流进样口，气体进样阀，辅助 EPC，配热导检测器（TCD）的安捷伦 Agilent 7890B。

1.5 样品配制

1.5.1 气体标样配制

配制二氧化碳、硫化氢、乙醇含量分别为 5000 μg/g、以氮气为平衡气的气体标准样品。

1.5.2 内标溶液配制

以乙醇为溶质、水为溶剂，采用 25 mL 锥形瓶配制乙醇浓度为 5 wt%的水溶液作为内标溶液。

2 脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢分析方法建立

2.1 色谱柱选择

本标准所分析的主要为胺类等碱性化合物水溶液中二氧化碳、硫化氢等酸性气体化合物含量，尤其是硫化氢具有较强的活性、容易残留在色谱柱中，因此本项目选择非极性固定相色谱柱 HP-1 作为第一维色谱柱，用于分离二氧化碳、硫化氢等小分子气体组分与胺类等碱性化合物，选择 PLOT Q 柱作为第二维色谱柱分析硫化氢等气体化合物[傅若农.色谱分析概论[M].化学工业出版社,北京[第二版]:127-128.]。

2.2 色谱条件优化

在典型色谱条件下，PLOT Q 柱能够将二氧化碳、硫化氢、内标物与水很好地分离，但是色谱条件会影响二氧化碳、硫化氢、内标物的检测限、胺液在 PLOT Q 柱上残留等情况，因此要对色谱条件进行优化。本项目考察了色谱条件对二氧化碳、硫化氢和内标化合物响应的影响。

2.2.1 进样口

本项目选用典型分析条件：载气条件为氦气，一维、二维色谱柱柱流量均为 4 mL/min；柱箱温度为初温 40 °C，以 2°C/min 升温到 240 °C，保持 5min。分别了进样口温度、分流比、脉冲压力对二氧化碳、硫化氢和内标化合物响应的影响。

本项目首先考察了进样口温度对被分析对象色谱峰面积的影响，结果见表 1。由表 1 可见，随着进样口温度增加，二氧化碳、硫化氢色谱峰面积呈增加趋势，内标物乙醇峰面积呈现先增加后降低的趋势。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，应当选择进样口温度为 350 °C。不过 350 °C 条件下各化合物色谱峰面积与 300 °C 色谱峰面积相差不大，但是更高进样口温度下样品在衬管内的膨胀体积更大，需要更高的脉冲压力，因此选择进样口温度为 300 °C。

表 1 不同进样口温度下化合物的色谱峰面积

进样口温度/°C	250	300	350
S 二氧化碳	110.6	214.1	266.0
S 硫化氢	154.8	331.3	377.6
S 乙醇	249.9	385	253.9

本项目考察了进样口脉冲压力对被分析对象色谱峰面积的影响，结果见表 2。由表 2 可见，随着进样口脉冲压力的增加，二氧化碳的色谱峰面积随着脉冲压力增加呈先降低后增加的现象，硫化氢的色谱峰面积随着脉冲压力增加呈先增加后降低然后增加的现象，乙醇色谱峰面积随着脉冲压力增加呈先降低后增加的现象。因此，为了获得较低的硫化氢检测限，最终选择脉冲压力为 38 psi。

表 2 不同进样口分流比下化合物的色谱峰面积

脉冲压力/psi	35	38	42	45	50
S 二氧化碳	166.7	165.4	137.2	138.6	156.5
S 硫化氢	150.3	166.8	186.1	152.2	187.0
S 乙醇	379.2	385.6	281.9	382.6	386.9

本项目考察了进样口分流比对被分析对象色谱峰面积的影响，结果见表 3。由表 3 可见，随着进样口分流比增加，二氧化碳、硫化氢、乙醇色谱峰面积呈单调递减趋势。但是当分流比过低时，测定结果的重复性会变差，因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限和较高的方法准确性，最终选择进样口分流比为 5:1。

表 3 不同进样口分流比下化合物的色谱峰面积

分流比	3:1	5:1	10:1	15:1
S 二氧化碳	320.2	254.0	94.0	67.1
S 硫化氢	1550.0	1102.0	376.8	242.0
S 乙醇	1557.4	1167.7	431.5	276.5

2.2.2 色谱柱流量

本项目考察了一维柱流量与二维柱流量之差对被分析对象色谱峰面积的影响，结果见表 4。由表 4 可见，随着一维柱流

量与二维柱流量之差减少，二氧化碳、硫化氢色谱峰面积呈增加趋势，乙醇色谱峰面积呈先降低后增加的趋势；当流量差为负数是色谱无法运行。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，最终选择一维柱流量与二维柱流量之差为零。

表 4 不同一维柱流量与二维柱流量之差下化合物的色谱峰面积

流量差/（mL/min）	3	2	1	0	-1
S 二氧化碳	342.0	286.2	374.5	397.2	-
S 硫化氢	466.4	669.5	705.0	702.5	-
S 乙醇	718.9	534.3	660.1	736.5	-

本项目考察了一维、二维柱流量对被分析对象色谱峰面积的影响，结果见表 5。由表 5 可见，随着一维、二维柱流量增加，二氧化碳、硫化氢色谱峰面积呈先增加后减少趋势，乙醇色谱峰面积呈降低趋势。其中一维、二维柱流量 3 mL/min、5 mL/min 时二氧化碳的峰面积虽然高于一维、二维柱流量 4 mL/min 时峰面积，但是其峰强均低于一维、二维柱流量 4 mL/min 时峰强度。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，最终选择一维色谱柱流量与二维柱流量均为 4 mL/min。此外，避免胺类等大分子化合物进入 PLOT Q 柱、影响色谱柱性能，因此选择反吹模式，一维色谱柱流量设置为 4 mL/min 保持 1 min，然后以 99 mL/min² 降低到 4 mL/min，保持 10 min。

表 5 不同一维、二维柱流量下化合物的色谱峰面积

流量/（mL/min）	2	3	4	5	7
S 二氧化碳	218.8	354.2	300.1	315.4	213.6
S 硫化氢	1070.8	1060.4	1169.1	1357.2	607.8
S 乙醇	1654.9	1102.9	1223.0	1323.2	591.5

2.2.3 程序升温条件

本项目考察了程序升温条件对于被分析对象色谱峰面积的影响。首先考察了初始温度对分析结果的影响，结果见表 6。

由表 6 可见，随着色谱初温的升高，二氧化碳、乙醇色谱峰面积呈降低趋势，硫化氢色谱峰面积呈先增加后降低的趋势。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，并且保证二氧化碳、硫化氢与可能存在的其他小分子气体分离度，最终选择初温为 40 °C。

表 6 不同初温下化合物的色谱峰面积

初温/°C	40	60	80	100
S 二氧化碳	179.6	168.2	169.5	87.0
S 硫化氢	189.9	223.1	236.5	83.2
S 乙醇	435.8	426.2	268.8	307.8

本项目考察了初温的保持时间对分析结果的影响，结果见表 7。由表 7 可见，随着初温保持时间增加，二氧化碳、硫化氢、乙醇色谱峰面积呈降低趋势。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，最终选择初温保持时间为 0 min。

表 7 不同初温保持时间下化合物的色谱峰面积

保持时间/min	0	3	5
S 二氧化碳	320.2	238.8	222.0
S 硫化氢	1550.0	888.5	948.5
S 乙醇	1557.4	862.9	951.9

本项目考察了程序升温速度对分析结果的影响，结果见表 8。由表 8 可见，随着程序升温速度增加，二氧化碳、硫化氢、乙醇色谱峰面积呈先增加后降低趋势。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，保证二氧化碳、硫化氢与可能存在的其他小分子气体分离度，提高分析效率，最终选择程序升温速度为 20 °C/min。

表 8 不同程序升温速度下化合物的色谱峰面积

程序升温速度/ (°C /min)	10	15	20	25	30
S 二氧化碳	192.8	211.6	205.5	190.3	208.6
S 硫化氢	305.5	350.6	301.9	245.6	304.0
S 乙醇	383.8	254.1	529.1	475.8	440.8

在保证内标化合物流出色谱柱、反吹时胺类等大分子化合物流出色谱柱，同时减少色谱柱流失，选择终温为 200 °C。

2.2.4 检测器条件

本项目考察了热导检测器条件对于被分析对象色谱峰面积的影响。首先考察了检测器温度对分析结果的影响，结果见表

9。由表 9 可见，随着热导检测器温度的增加，二氧化碳、硫化氢、乙醇色谱峰面积呈降低趋势。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，并且保证分子不在热导检测器内凝结，最终选择检测器温度为 200 °C。

表 9 不同检测器温度下化合物的色谱峰面积

温度/°C	200	250	300	350
S 二氧化碳	226.8	248.8	201.1	186.9
S 硫化氢	204.5	182.7	170.2	163.9
S 乙醇	208.1	195.2	175.0	167.6

本项目考察了检测器参比气流量对分析结果的影响，结果见表 10。由表 10 可见，随着参比气流量增加，二氧化碳、硫化氢、乙醇色谱峰面积呈先增加后降低趋势。因此，为了获得较低的硫化氢检测限，最终选择参比气流量为 16 mL/min。

表 10 不同参比气流量下化合物的色谱峰面积

参比气流量/ (mL/min)	14	16	18	20
S 二氧化碳	169.8	180.9	203.0	164.5
S 硫化氢	235.2	260.0	198.7	215.1

S 乙醇	115.9	111.9	180.1	103.2
------	-------	-------	-------	-------

本项目考察了检测器尾气流量对分析结果的影响，结果见表 11。由表 11 可见，随着尾气流量增加，二氧化碳、硫化氢、乙醇色谱峰面积呈降低趋势。因此，为了获得较低的二氧化碳、硫化氢检测限，最终选择尾气流量为 2 mL/min。

表 11 不同尾气流量下化合物的色谱峰面积

尾气流量/ (mL/min)	2	4	6
S 二氧化碳	186.9	168.8	125.5
S 硫化氢	176.1	151.9	117.5
S 乙醇	167.3	127.1	102.1

基于上述实验，本标准优选的分析条件为：进样口 300 °C，脉冲分流模式，进样脉冲压力 42 psi，时间 0.5 min，分流比 5:1；进样量 1 µL，驻留时间（进样后）0.1 min，推杆速度慢速，粘度延迟 3 s；载气条件为氦气，一维流量为 4 mL/min 保持 1 min，然后以 99 mL/min² 降低到 4 mL/min，保持 10 min，；二维流量为 4 mL/min；柱箱温度为初温 40 °C，以 20 °C/min 升温到 200 °C，保持 3 min。热导检测器温度为 200 °C，参比气流量为 16 mL/min，尾气为 2 mL/min。

使用上述方法分析单组分胺标准溶液，得出各待测组分的保留时间见表 12。分析混合胺标准溶液，色谱图见图 1。

表 12 本标准方法分析硫化氢的典型保留时间

组分	保留时间/min
二氧化碳	1.90
硫化氢	2.76
水	3.42
乙醇	6.09

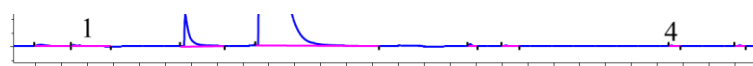


图 1 本标准方法分析二氧化碳、硫化氢的典型谱图

1—二氧化碳；2—硫化氢；3—水；4—乙醇

2.3 色谱方法准确性验证

2.3.1 样品配制

配制硫化氢浓度为 50 g/L 的 MDEA 溶液，然后逐级稀释到 25 g/L、10 g/L、5 g/L、0.5 g/L。

配制二氧化碳浓度为 100 g/L 的 MDEA 溶液，然后逐级稀释到 60.00 g/L、30.00 g/L、10.00 g/L、5.00 g/L、0.50 g/L。

2.3.2 方法准确性考察

采用本标准色谱法和传统 SY/T 6537-2016 分别分析 2.3.1 配制的样品，结果见表 13。由表 13 可见，在测定二氧化碳、硫化氢含量时，色谱法分析结果要高于滴定法分析结果。这可能是因为二氧化碳、硫化氢作为弱酸性气体，其被胺液吸附后形成了部分游离的二氧化碳、硫化氢和以硫化氢根、碳酸氢根为形式的吸收态二氧化碳、硫化氢。滴定分析过程中由于酸碱平衡的缘故或是滴定时间较快，造成吸收态的二氧化碳、硫化氢解析不完全造成滴定结果偏低，而色谱法条件下吸收态二氧化碳、硫化氢很容易解析，并形成两个二氧化碳、硫化氢的色谱峰，结果见图 2。

表 13 不同方法测定气体组成结果

	理论值/（g/L）	滴定法结果/（g/L）	色谱法结果/（g/L）
硫化氢	50.00	49.7	60.53
	25.00	25.9	30.72
	10.14	10.5	12.47
	5.06	4.6	5.90
	0.51	0.2	0.48
二氧化碳	99.84	97.1	107.34
	60.21	55.8	64.85

30.06	17.7	33.22
10.20	9.0	11.05
5.04	3.1	4.43
0.58	0.2	0.68

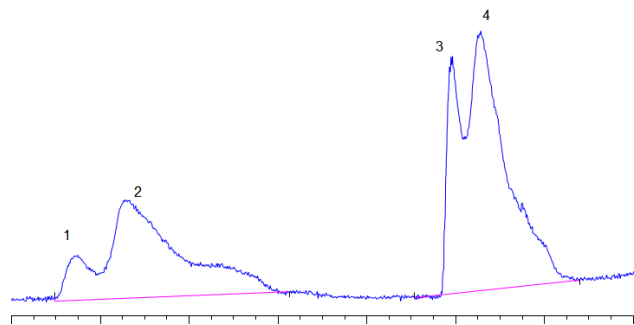
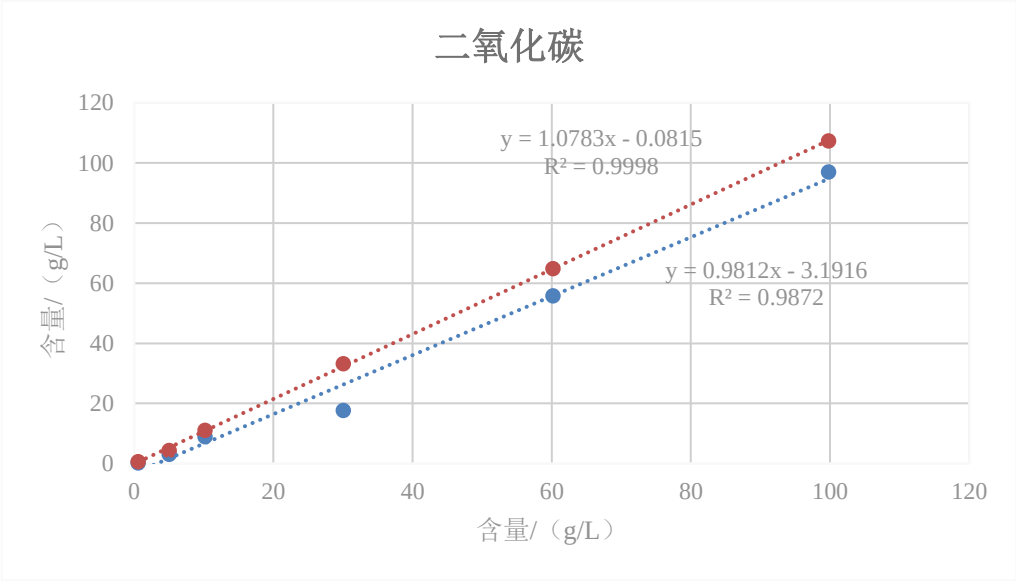


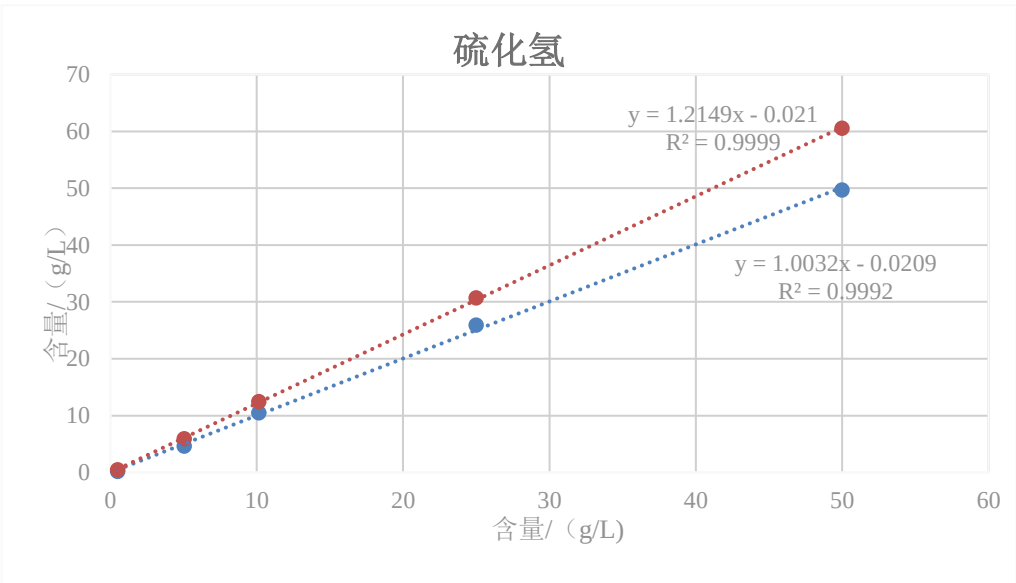
图 2 部分胺液中二氧化碳、硫化氢色谱图

1—二氧化碳；2—二氧化碳；3—硫化氢；4—硫化氢

本项目以上述二氧化碳、硫化氢的理论值对滴定值和色谱值作图，用以考察方法的准确性，结果见图 3。由图 3（a）可见，二氧化碳逐级稀释过程中，滴定值与理论值线性相对较差，线性相关系数 R^2 为 0.9872，远低于色谱法的线性相关系数 0.9998，说明滴定法测定结果准确性较差。硫化氢存在同样情况，说明本标准方法准确性较高。



(a)



(b)

图3 二氧化碳、硫化氢分析准确性考察

2.3.2 方法线性范围和检测限考察

采用相对响应因子标准气体进行分析，测定二氧化碳、硫化氢相对乙醇的相对响应因子，结果见表 14。由表 14 可见，

在同一型号的不同热导检测器上，二氧化碳、硫化氢的相对响应因子变化不大。

表 14 二氧化碳、硫化氢相对乙醇的相对响应因子

化合物	检测器 1	检测器 2
二氧化碳	0.92	1.03
硫化氢	0.68	0.71

质量浓度分别为 5000 $\mu\text{g/g}$ ，平衡气为氮气。以二氧化碳、硫化氢色谱峰面积与内标峰面积之比为横坐标，以二氧化碳、硫化氢质量与内标质量之比为纵坐标，以最小二乘法拟合工作曲线，结果见表 15。由表 15 可见，在 0.35 g/L~100 g/L 浓度范围内，二氧化碳与内标化合物的浓度之比与其峰面积比的线性相关系数 R^2 为 0.9998；在 0.30 g/L~50 g/L 浓度范围内，硫化氢与内标化合物的浓度之比与其峰面积比的线性相关系数 R^2 为 0.9999。这说明本项目所建立的分析方法在待检测浓度范围内，线性关系较好，满足分析要求。

以 2.3.1 配制的样品进行测试，分别以 3 倍信噪比确定方法检出限（LOD）、10 倍信噪比确定方法定量限（LOQ），结果见表 15。由表 15 可见，本方法测定二氧化碳的最低检测限为 0.10 g/L，定量限为 0.35 g/L；本方法测定硫化氢的最低检测限为 0.09 g/L，定量限为 0.30 g/L。

表 14 二氧化碳、硫化氢的线性方程及检测限

化合物	线性方程	相关系数	最低检测限/（g/L）	最低定量限/（g/L）
二氧化碳	$y = 1.4022 x - 0.0646$	0.9998	0.10	0.35
硫化氢	$y = 2.0513 x - 0.0419$	0.9999	0.09	0.30

4.4 脱硫脱碳捕集液组成测定精密度试验

4.4.1 精密度试验依据

项目组依据 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量重复性与再现性的基本方法》，对方法的精密度进行确定。项目组邀请9个实验室（编号为A-I），各个实验室的名称、代号及所用仪器的生产厂家及型号见表16。

表16 实验室名单

实验室编号	实验室名称	仪器型号
A	中石油石化院	8860
B	中石油石化院	7890B
C	中石油石化院	7890B
D	中石油石化院	7890B
E	中国石油大学（北京）	7890B
F	中国矿业大学	7890B
G	独山子石化公司	7890B
H	川庆钻探公司	7890B
I	长庆油田分公司	7890B

4.4.2 精密度实验结果

各实验室对11组不同浓度样品重复测定两次，得到的具体结果见表17-表18。

表17 二氧化碳原始数据 单位：g/L

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1号	0.62	0.75	0.58	0.77	0.84	0.78	1.25	0.70	0.74
	0.58	1.33	0.29	0.61	0.75	0.71	1.18	0.56	0.65
2号	0.48	0.59	0.36	0.66	0.70	0.55	0.83	0.65	0.71
	0.53	0.67	0.47	0.56	0.68	0.57	0.60	0.56	0.61
3号	2.15	1.44	1.84	1.89	2.05	1.65	1.53	1.63	1.70
	2.00	1.35	2.17	1.89	2.13	1.77	1.84	1.68	1.83
4号	5.90	5.20	5.89	5.80	6.08	5.72	5.20	4.92	5.57

	6.35	5.80	5.84	5.82	6.03	5.78	5.25	4.80	5.80
5 号	26.02	27.03	24.82	25.67	26.67	25.37	31.64	26.10	27.97
	26.00	26.67	24.94	26.03	26.51	25.20	30.57	27.01	27.55
6 号	48.91	42.89	41.99	46.86	49.32	46.91	49.56	46.13	48.45
	48.21	42.93	41.66	46.11	49.21	46.64	49.81	46.80	49.26
7 号	19.56	17.46	19.41	19.45	20.87	19.16	21.40	18.98	19.07
	19.01	17.90	19.00	19.73	20.45	18.96	21.03	18.75	19.99
8 号	48.88	43.41	48.37	48.08	49.46	46.57	50.19	48.86	48.66
	49.38	44.26	48.46	48.32	49.57	46.61	50.44	48.67	48.60
9 号	68.44	66.37	66.07	67.08	67.69	65.72	72.14	70.59	67.22
	69.41	62.12	66.01	67.42	66.55	65.50	73.95	65.80	67.40
10 号	77.29	78.98	74.48	76.46	78.28	76.31	78.88	74.33	77.65
	75.07	79.49	74.37	76.37	75.39	76.42	77.86	76.15	76.91
11 号	103.75	100.82	94.12	95.49	99.22	95.05	96.43	99.60	96.93
	100.98	105.02	94.91	95.06	99.17	95.18	93.26	99.39	95.51

表 18 硫化氢原始数据

单位: g/L

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1 号	0.36	0.36	0.35	0.55	0.65	0.61	0.64	0.51	0.21
	0.38	0.35	0.31	0.34	0.40	0.36	0.52	0.40	0.17
2 号	1.23	0.97	0.81	1.03	1.07	1.00	1.42	1.19	0.77
	1.27	0.80	1.01	1.01	1.09	1.04	1.44	1.21	0.76
3 号	14.29	11.79	14.86	12.94	13.63	13.42	11.78	11.90	12.16
	14.38	11.43	15.01	12.99	13.71	13.22	11.82	11.83	12.31
4 号	4.61	4.24	4.20	4.26	4.44	4.23	4.25	3.96	3.81
	4.96	4.33	4.19	4.26	4.27	4.14	4.08	3.89	3.69
5 号	24.23	24.49	22.77	23.06	24.06	22.97	25.95	23.56	22.71
	24.25	24.49	22.79	23.02	24.05	22.98	25.24	23.45	23.63
6 号	16.31	15.04	13.70	15.60	15.95	15.14	16.26	14.36	14.58
	16.48	14.64	13.63	15.40	15.83	15.16	16.12	14.15	14.46

7 号	10.25	8.96	9.97	9.33	9.52	9.13	11.10	9.35	9.37
	9.97	9.00	10.09	9.42	9.64	9.23	10.77	9.49	9.46
8 号	15.50	14.30	13.31	14.37	14.88	14.19	15.70	14.23	13.95
	14.53	15.08	13.33	14.47	14.96	14.25	16.01	14.19	14.27
9 号	41.73	36.93	38.58	40.50	41.52	39.12	39.27	39.19	39.23
	42.10	37.34	38.86	40.72	41.75	39.45	38.61	39.27	39.28
10 号	46.54	42.08	39.23	46.19	47.21	44.68	48.05	44.67	44.03
	45.87	42.27	39.24	46.49	47.48	44.85	47.29	43.89	44.38
11 号	50.71	51.97	43.35	52.22	52.85	50.69	50.54	48.71	49.51
	49.18	51.43	43.20	52.18	52.71	51.82	51.03	48.62	49.89

3.3 数据处理过程

依照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量重复性与再现性的基本方法》进行精密度试验数据处理。

3.3.1 二氧化碳精密度确定

3.3.1.1 重复性结果界外值检验

按照科克伦（Cochran）检验公式（3）计算每个试样的 C 值，并将从科克伦检验规则中给出的值进行比较。若 C 值小于给出的相应值，则认为不存在界外值。

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (3)$$

根据 GB/T 6379.2 的规定，当 n 为 2，p 为 9 时，科克伦的 5%的临界值为 0.638，1%的临界值为 0.754。各个样品的二氧化碳的科克伦检验具体数据见表 19。2 号实验室检测的 1 号样品的二氧化碳科克伦检验大于 5%的临界值，小于 1%的临界值，为歧离值，经项目组研究予以保留，其他实验室结果符合科克伦检验。

表 19 二氧化碳科克伦检验结果

样品	C
1	0.682
2	0.515
3	0.395
4	0.561
5	0.455
6	0.272
7	0.424
8	0.626
9	0.491
10	0.452
11	0.461

3.3.1.2 再现性结果界外值检验

采用格拉布斯检验公式（4）对最大值是否是离群值进行检验，公式（5）对最小值是否是离群值进行检验， G_p 为检测最大值是否是离群值， G_1 为检测最小值是否是离群值，结果见表 19。

$$G_p = (X_p - \bar{X}) / S \dots\dots\dots(4)$$

$$G_1 = (\bar{X} - X_1) / S \dots\dots\dots(5)$$

根据 GB/T 6379.2 的规定，当 n 为 2，p 为 9 时，格拉布斯的 5% 的临界值为 2.215，1% 的临界值为 2.387。各个样品的二氧化碳的格拉布斯检验具体数据见表 20。7 号实验室检测的 5 号样品的二氧化碳的 G_p 检验大于 5% 的临界值，小于 1% 的临界值，为歧离值，经项目组研究予以保留。2 号实验室检测的 8 号样品的二氧化碳的 G_1 检验大于 5% 的临界值，小于 1% 的临界值，为歧离值，经项目组研究予以保留，其他实验室结果符合格拉布斯检验。

表 20 二氧化碳格拉布斯检验结果

样品	G_p	G_I
1	1.929	1.382
2	1.234	1.955
3	1.236	1.808
4	1.172	1.967
5	2.360	1.033
6	1.053	1.775
7	1.730	1.740
8	1.130	2.259
9	2.212	1.315
10	1.718	1.549
11	1.557	0.985

根据二氧化碳的原始数据，按照 GB/T 6379.2 确定标准重复性方差及再现性方差， m 为各试样平均值的质量百分数， S_r

代表各个试样的重复性方差， S_R 代表各个试样的再现性方差，结果见表 21。

表 21 二氧化碳 m 、 S_r 、 S_R 值

样品号	实验室数	m	S_r	S_R
2	9	0.60	0.076	0.108
1	9	0.76	0.166	0.263
3	9	1.81	0.124	0.244
4	9	5.65	0.189	0.425
7	9	19.45	0.333	1.047
5	9	26.78	0.374	1.854
6	9	46.76	0.366	2.791
8	9	48.16	0.253	1.920

9	9	67.53	1.611	2.743
10	9	76.71	1.013	1.637
11	9	97.77	1.458	3.464

3.3.1.3 精密度与 m 的关系

根据表 20，列出二氧化碳的含量随标准差的变化情况，结果见图 4。由图 4 可见，二氧化碳含量重复性标准偏差、再现性标准偏差均随含量变化而发生变化，因此为非稳定性方差。

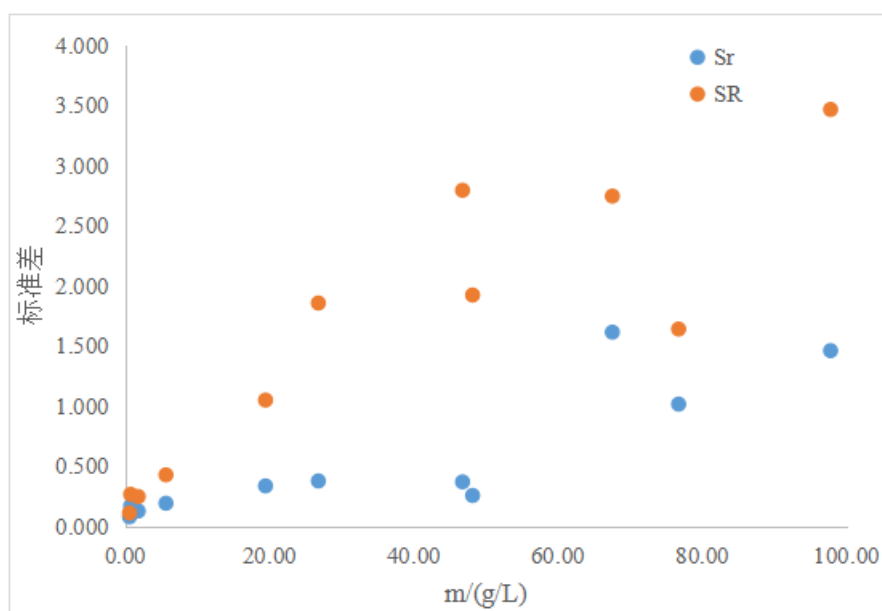


图 4 二氧化碳重复性与再现性标准差与含量的关系曲线

3.3.1.4 精密度的最终值

二氧化碳的重复性标准差、再现性标准差随含量变化而发生变化，因此为非稳定性方差。因此，对每个样品的含量和方差取对数，可以得到标准偏差随含量的指数变化关系曲线，在 95%置信区间内，置信因子 $k=2.83$ ，最终计算得到重复性 (r)、再现性 (R) 的表达式，结果为：

$$r = 2.83 \times (0.014m + 0.0419) = 0.03962 \times m + 0.1186$$

$$R = 2.83 \times 0.1058 \times m^{0.4532} = 0.2994 \times m^{0.4532}$$

3.3.2 硫化氢精密度确定

3.3.2.1 重复性结果界外值检验

按照科克伦（Cochran）检验公式（3）计算每个试样的 C 值，并将从科克伦检验规则中给出的值进行比较。若 C 值小于给出的相应值，则认为不存在界外值。所有试样的 C 值均小于临界值，所以重复性检验结果不存在界外值，具体数据见表 22。

由表 22 可见，所有实验室结果符合科克伦检验。

表 22 硫化氢科克伦检验结果

样品	C
1	0.314
2	0.542
3	0.544
4	0.567
5	0.620
6	0.490
7	0.413
8	0.532
9	0.420
10	0.306
11	0.539

3.3.2.2 再现性结果界外值检验

采用格拉布斯检验公式（4）对最大值是否是离群值进行检验，公式（5）对最小值是否是离群值进行检验，G_p 为检测最大值是否是离群值，G₁ 为检测最小值是否是离群值。根据 GB/T 6379.2 的规定，当 n 为 2，p 为 9 时，格拉布斯的 5%的临界值为 2.215，1%的临界值为 2.387。各个样品的硫化氢的格拉布斯检验具体数据见表 23。3 号实验室检测的 11 号样品的硫化

氢的 G_1 检验大于 5% 的临界值，小于 1% 的临界值，为歧离值，经研究予以保留。其他实验室结果符合格拉布斯检验。

表 23 硫化氢格拉布斯检验结果

样品	G_p	G_1
1	1.406	1.917
2	1.794	1.450
3	1.652	1.144
4	2.003	1.613
5	2.000	1.070
6	1.344	1.617
7	2.116	1.153
8	1.871	1.705
9	1.513	1.660
10	1.112	2.036
11	0.965	2.376

根据硫化氢的原始数据，按照 GB/T 6379.2 确定标准重复性方差及再现性方差， m 为各试样平均值的质量百分数， S_r 代

表各个试样的重复性方差， S_R 代表各个试样的再现性方差，计算结果见表 24。

表 24 硫化氢 m 、 S_r 、 S_R 值

样品号	实验室数	m	S_r	S_R
1	9	0.42	0.105	0.139
2	9	1.06	0.064	0.210
4	9	4.21	0.110	0.297
7	9	9.67	0.121	0.604
3	9	12.97	0.115	1.192

8	9	14.53	0.314	0.743
6	9	15.16	0.135	0.927
5	9	23.76	0.275	0.937
9	9	39.64	0.240	1.516
10	9	44.69	0.332	2.690
11	9	50.03	0.491	2.866

3.3.2.3 精密度与 m 的关系

根据表 24，列出硫化氢的含量随标准差的变化情况，结果见图 5。由图 5 可见，硫化氢含量的重复性标准偏差、再现性标准偏差随含量变化而发生变化，因此为非稳定性方差。

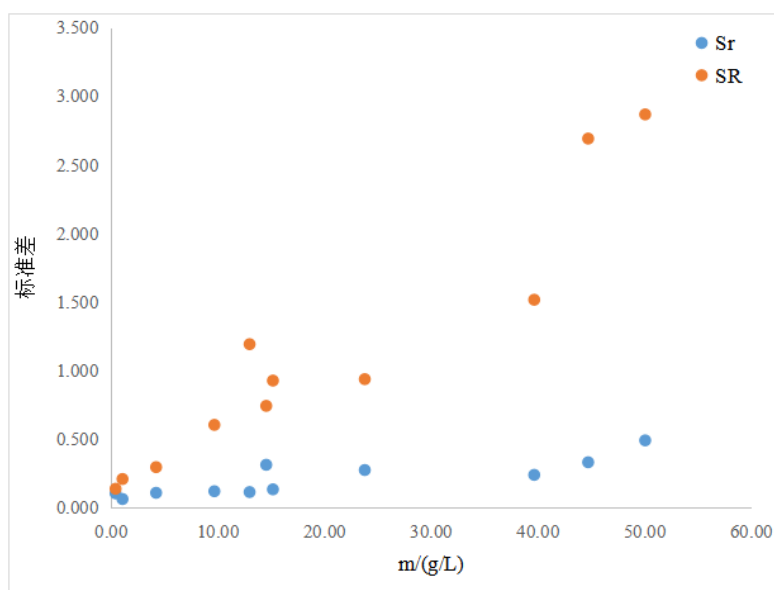


图 5 硫化氢重复性与再现性标准差与含量的关系曲线

3.3.1.4 精密度的最终值

硫化氢的重复性标准差、再现性标准差随含量变化而发生变化，因此为非稳定性方差。因此，对每个样品的含量和方差取对数，可以得到标准偏差随含量的指数变化关系曲线，在 95%置信区间内，置信因子 $k=2.83$ ，最终计算得到重复性 (r)、再现性 (R) 的表达式，结果为：

$$r=2.83\times (0.0065\times m+0.0824)=0.0184\times m+0.2332$$

$$R=2.83\times (0.05\times m+0.1199)=0.1415\times m+0.3393$$

3.4 精密度数据处理结果

脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢精密度实验结果见表 25。

表 25 脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢精密度实验结果

组分名称	重复性限（ <i>r</i> ）	再现性限（ <i>R</i> ）
二氧化碳	$0.03962\times m+0.1186$	$0.2994\times m^{0.4532}$
硫化氢	$0.0184\times m+0.2332$	$0.1415\times m+0.3393$

在实验室 A 重复测定溶液 A、B 各 2 次，结果见表 26。由表 26 可见，2 测定结果差值均符合方法重复性要求。

表 26 同一溶液重复性测试结果

单位 g/L

		第 1 次测定结果	第 2 次测定结果	2 次结果差值	重复性值
溶液 A	二氧化碳	2.09	2.18	-0.09	0.20
	硫化氢	12.87	12.92	-0.05	0.47
溶液 B	二氧化碳	69.35	69.50	-0.15	2.87
	硫化氢	37.30	37.88	-0.58	0.92

在实验室 1#、实验室 2#分别测定溶液 A、B，结果见表 27。由表 27 可见，2 测定结果均小于再现性值，符合方法再现性要求。

表 27 不同实验室测定再现性数据

单位 g/L

		第 1 次测定结果	第 2 次测定结果	2 次结果差值	重复性值
实验室 1#	二氧化碳	2.14	2.00	0.14	0.42
	硫化氢	12.90	12.65	0.25	2.15
实验室 2#	二氧化碳	69.43	70.17	-0.74	2.05
	硫化氢	37.59	38.06	-0.47	5.69