

ICS 75.060

CCS E 24

C I E S C

团 体 标 准

T/CIESC XXXX—XXXX

脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含
量测定 气相色谱法

Determination of carbon dioxide and hydrogen sulfide in
desulfurization and decarbonization solution by gas chromatography

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国化工学会 发 布

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这些专利的责任。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：中国石油天然气集团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。

本文件主要起草人：史得军、时文、陈菲、刘克峰、杨晓彦、李应文、高善彬、薄雅文、郭成玉、李玮明、张鹏、彭勃、冯锐、赵伟、黄文、王伟。

脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量测定 气相色谱法

警示：本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了采用气相色谱法测定脱硫脱碳捕集液中二氧化碳和硫化氢的含量。

本文件适用于脱硫脱碳捕集液中二氧化碳含量为0.35 g/L~100.00 g/L、硫化氢含量为0.30 g/L~50.00 g/L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、脱水溶液中二氧化碳、硫化氢含量的测定。

本文件也可适用于脱硫脱碳捕集液中高质量含量的二氧化碳、硫化氢含量测定，但未考察方法精密度。

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 4756 石油液体手工取样法

GB/T 4946-2008 气相色谱法 术语

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 4946界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

响应因子 response factor

进入检测器中组分的量与检测器产生的相应峰值的比值。组分*i*的量和峰值分别用质量和峰面积表示，响应因子的表达式为：

$$f_i = m_i / A_i$$

[来源：GB/T 4946-2008，5.15]

3.2

相对响应因子 relative response factor

组分*i*与内标化合物响应因子的比值称为该物质的相对响应因子。峰值用峰面积的相对质量响应因子的表达式为：

$$f_{s,i} = (m_i / A_i) / (m_{st} / A_{st})$$

[来源：GB/T 4946-2008，5.15.1]

3.3

脱硫脱碳捕集液 desulfurization and decarbonization solution

石油生产和加工过程中，用于捕集和吸收酸性气体（如二氧化碳CO₂、二氧化硫SO₂、硫化氢H₂S等）的液体溶剂。

4 原理

样品加入一定量的乙醇作为内标化合物。将适量含内标化合物的样品注入配置热导检测器（TCD）的气相色谱仪，各组分在色谱柱上被有效分离，记录二氧化碳、硫化氢和内标化合物的峰面积。采用内标法计算脱硫脱碳捕集液中二氧化碳、硫化氢含量。

5 试剂与材料

5.1 载气：氦气，纯度不低于 99.999%(体积分数)，经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

5.2 气体标样：二氧化碳、硫化氢、乙醇。各组分含量为 5000 µg/g，底气为氦气。可采用市售的有证标样。

警示：氦气为高压压缩气体。硫化氢具有强烈刺激性气味的有毒气体。

5.3 乙醇：纯度不低于 99.5%。

警示：乙醇为易燃液体。

5.4 水：符合 GB/T 6682 规定的 III 级以上规格实验室用水。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪

6.1.1 仪器准备

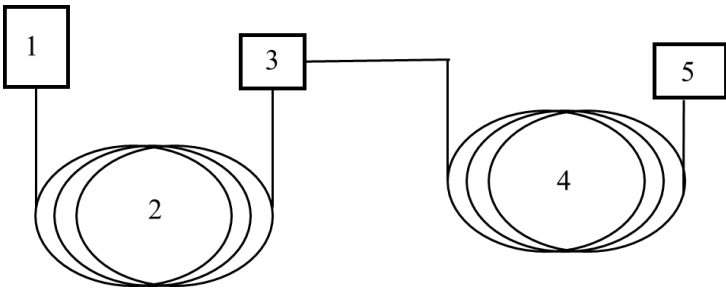
气相色谱系统应配备进样口、色谱柱、色谱柱温箱、热导检测器和数据采集系统。推荐的色谱柱及典型操作条件见表 1。色谱柱典型连接示意图见图 1，典型脱硫脱碳捕集液样品色谱图见图 2、典型化合物的名称及保留时间见表 2。可使用其他任何能产生同等色谱分离效果的气相色谱仪和操作条件。

表1 推荐的色谱柱及典型操作条件

项目		参数
一维色谱柱	固定相	100%二甲基聚硅氧烷
	柱长/m	15
	柱内径/ mm	0.25
	液膜厚度/ µm	0.25
	柱流量	4 mL/min 保持 1 min，然后以 99 mL/min ² 降低到-4 mL/min，保持 10 min

表1 推荐的色谱柱及典型操作条件（续）

项目		参数
二维色谱柱	固定相	键合聚苯乙烯-二乙烯基苯
	柱长/m	30
	柱内径/mm	0.32
	液膜厚度/μm	20
	柱流量/（mL/min）	4
载气		氦气
柱温条件		初温 40℃，以 20℃/min 升温至 200℃，保持 3 min
汽化室温度		300℃
进样方式		脉冲进样，脉冲压力 38 psi，脉冲时间 0.5 min
分流比		5:1
进样量/μL		1.0
进样口衬管		惰性分流衬管，衬管体积 990 μL
热导检测器	检测器温度/℃	200
	参比流量/（mL/min）	16
	尾吹气流量/（mL/min）	2



标引序号说明：

1——进样口；

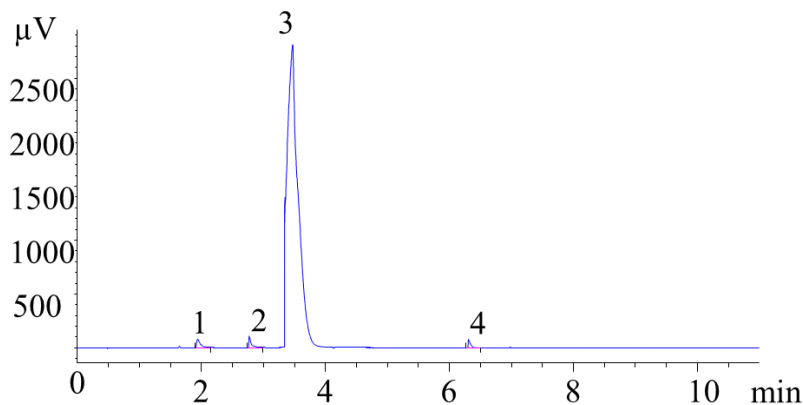
2——一维色谱柱；

3——辅助压力控制模块；

4——二维色谱柱；

5——热导检测器。

图1 色谱柱典型连接示意图



标引序号说明：

- 1——二氧化碳；
- 2——硫化氢；
- 3——水；
- 4——乙醇。

图2 典型脱硫脱碳捕集液样品色谱图

表2 典型化合物的名称及保留时间

峰序号	化合物	保留时间/min
1	二氧化碳	1.90
2	硫化氢	2.76
3	水	3.42
4	乙醇	6.09

6.1.2 进样口

宜采用分流/不分流进样口，也可采用程序升温进样口。

6.1.3 色谱柱温箱

可在 35 °C~220 °C 的温度范围内实现线性程序升温。升温速率应能够重现。

6.1.4 载气流量控制

色谱仪应配备载气压力或流量控制器、辅助电子流量控制器，使得在整个分析周期中色谱柱内载气流速恒定，并可以补偿二维色谱柱流量。

6.1.5 微量注射针

5 μL 或 10 μL。推荐使用自动进样方式。

6.1.6 气体进样阀

配备气体进样阀，定量环体积 1 mL。

6.1.7 检测器

使用热导检测器，检测器最低检测限 800 pg/mL（对正己烷，以碳计），线性动态范围 10⁴~10⁵。

6.1.8 数据采集系统

可显示色谱图、测量峰面积。测量的最大面积应在所使用的采集系统的线性范围内。

- 6.2 磨口具塞锥形瓶：玻璃材质，25 mL。
- 6.3 色谱瓶：2 mL。
- 6.4 移液枪：0.1mL 和 1 mL。
- 6.5 分析天平：感量 0.0001 g。

7 取样

除有特殊规定，取样应按 GB/T 4756 进行。样品应存储于密闭容器中。储存温度要求不大于 5 °C。

8 试样配制

8.1 内标溶液配制

采用锥形瓶配制乙醇质量分数约为 50.0 g/L 的水溶液作为内标溶液。

8.2 待测样配制

用移液枪取 1.0 g 样品到色谱瓶，然后用移液枪取 0.1 g 内标溶液（8.1）加入到上述色谱瓶。将色谱瓶内溶液混合均匀，作为待测试样。

9 气相色谱分析

9.1 空白分析

按照 6.1 规定的气相色谱条件进行空白分析，以验证气相色谱仪内物质的残留情况。空白分析结果中不应检出待测化合物及内标化合物。若检测出待测化合物及内标化合物，应进行系统老化，直至色谱系统中无干扰杂质。推荐的色谱系统老化条件见表 3。

表3 推荐的色谱系统老化条件

项目		参数
一维色谱柱流量/ (mL/min)		4.0
二维色谱柱流量/ (mL/min)		4.0
柱温条件		初温 40 °C，以 20 °C/min 升温至 200 °C，保持 60 min
汽化室温度/ °C		350
分流比		5:1
进样量/μL		0
热导检测器	检测器温度/°C	250
	参比流量/（mL/min）	16
	尾吹气流量/（mL/min）	2

9.2 相对响应因子标准气体分析

- 9.2.1 按照表 4 规定的气相色谱条件分析相对响应因子标准气体（5.2）。
- 9.2.2 相对响应因子标准气体重复测定 2 次。二氧化碳、硫化氢连续 2 次相对校正因子分析的结果（10.1.1）之差不应大于其算术平均值的 10%，否则应当重复分析待测试样，直到连续 2 次相对校正因子分析的结果之差不大于其算术平均值的 10%。

表4 推荐的相对响应因子标准气体分析条件

项目		参数
一维色谱柱	固定相	100%二甲基聚硅氧烷
	柱长/m	15
	柱内径/mm	0.25
	液膜厚度/ μm	0.25
	柱流量	4 mL/min 保持 1 min, 然后以 99 mL/min ² 降低到 4 mL/min, 保持 10 min
二维色谱柱	固定相	键合聚苯乙烯-二乙烯基苯
二维色谱柱	固定相	键合聚苯乙烯-二乙烯基苯
	柱长/m	30
	柱内径/mm	0.32
	液膜厚度/ μm	20
	柱流量/(mL/min)	4
载气		氦气
柱温条件		初温 40 °C, 以 20 °C/min 升温至 200 °C, 保持 3 min
汽化室温度/°C		300
进样方式		脉冲进样, 脉冲压力 38 psi, 脉冲时间 0.5 min
分流比		5:1
进样量/ μL		1
进样口衬管		惰性分流衬管, 衬管体积 990 μL
热导检测器	检测器温度/°C	200
	参比流量/(mL/min)	16
	尾吹气流量/(mL/min)	2

9.3 样品分析

9.3.1 按照 6.1 规定的气相色谱条件分析 8.2 配制的含有内标化合物的待测试样。

9.3.2 待测试样重复测定 2 次。连续 2 次二氧化碳、硫化氢含量分析的结果 (10.2.1) 之差不应大于其算术平均值的 10%。否则应当重复分析待测试样, 直到连续 2 次二氧化碳、硫化氢含量分析结果之差小于其算术平均值的 10%。

10 结果计算

10.1 相对响应因子计算

10.1.1 根据 9.2 色谱分析结果, 待测化合物 i 对内标化合物乙醇的相对响应因子 RRF_i , 按式 (1) 计算:

$$RRF_i = \frac{c_i}{c_s} \times \frac{A_s}{A_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
c_i——相对响应因子标准气体中待测化合物*i*的质量分数，单位为克每升（g/L）；
A_s——相对响应因子标准气体色谱图中内标化合物乙醇的色谱峰面积；
c_s——相对响应因子标准气体中内标化合物乙醇的质量分数，单位为克每升（g/L）；
A_i——相对响应因子标准气体色谱图中待测化合物*i*的色谱峰面积。

10.1.2 取连续 2 次测定结果的算术平均值作为待测化合物的相对响应因子。

10.2 待测化合物质量浓度计算

10.2.1 根据 9.3 色谱分析结果，待测试样中待测化合物 *j* 的质量分数 *c_j*，单位为克每升（g/L），按式（2）计算：

$$c_j = RRF_j \times \frac{A_j}{A_s} \times \frac{m_s \times c_s}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
RRF_j——待测试样中待测化合物*j*对乙醇的相对响应因子；
A_j——待测试样中待测化合物*j*的色谱峰面积；
A_s——待测试样中乙醇的色谱峰面积；
m_s——加入待测试样中内标溶液质量，单位为克（g）；
c_s——内标溶液中乙醇的质量分数，单位为克每升（g/L）；
m——加入待测试样中样品的质量，单位为克（g）。

10.2.2 取连续 2 次测定结果的算术平均值作为最终试验结果。

11 结果表述

对于任一试样，各组分的含量以两次平行测定结果的算术平均值表示其分析结果，并按 GB/T 8170 的规定进行数值修约，二氧化碳、硫化氢质量分数应精确至 0.01 g/L。

12 精密度

12.1 概述

本文件的精密度数据来自 9 个实验室对 11 个不同组成样品的测试结果。按照 GB/T 6379.2 的要求计算精密度，经统计分析确定本方法的精密度。按下述规定判断试样结果的可靠性（95%置信水平）。

12.2 重复性

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的方法，对同一试样进行测定所得的两个试验结果之差不应超过表 5 中重复性限值（*r*）。

12.3 再现性

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不应超过表 5 中再现性限值（*R*）。

表5 脱硫脱碳捕集液二氧化碳、硫化氢分析重复性和再现性结果

单位：质量分数/%

组分名称	重复性限 (<i>r</i>)	再现性限 (<i>R</i>)
二氧化碳	$0.03962 \times X + 0.1186$	$0.2994 \times X^{0.4532}$
硫化氢	$0.0184 \times X + 0.2332$	$0.1415 \times X + 0.3393$
注： <i>X</i> 为各组分质量分数的平均值		

13 报告

报告应包括下列内容：

- a) 有关样品的全部资料，例如样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等。
- b) 本标准编号。
- c) 分析结果。
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明。
- e) 分析人员的姓名及分析日期等。

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。
中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层
邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194
网址：www.ciesc.cn