

ICS
CCS H

团 体 标 准

T/SSEA XXXX—2022

钢铁行业副产煤气 硫化物的测定 气相色谱-硫化学发光法

By-product gas in iron and steel industry-Determination of sulfide-Gas chromatography with sulfur chemiluminescence

2022-XX-XX 发布

2022-XX-XX 实施

中国特钢企业协会 发布



版权保护文件

版权所有归属于该标准的发布机构。除非有其它规定，否则未经许可，此发行物及其章节不得以其它形式或任何手段进行复制、再版或使用，包括电子版，影印件，或发布在互联网及内部网络等。使用许可可于发布机构获取。

目 次

前 言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器设备.....	2
7 采样.....	2
8 试验步骤.....	3
9 试验数据处理.....	4
10 精密度.....	5
11 注意事项.....	5
12 试验报告.....	6
附录 A 规范性 目标化合物的检出限	7
附录 B 资料性 筛查及辅助定性方法	8
参考资料.....	9

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。

本文件由中国特钢企业协会团体标准化工作委员会提出并归口。

本文件起草单位：上海金艺检测技术有限公司、上海市环境监测中心、上海利元环保检测技术有限公司、宝山钢铁股份有限公司、上海市嘉定区环境监测站、冶金工业规划研究院、中硫科技有限公司。

本文件主要起草人：.....

钢铁行业副产煤气 硫化物的测定 气相色谱-硫化学发光法

警示——使用本文件可能涉及带来危险的材料、操作过程和设备。本文件并未指出所有可能的安全问题。本文件的使用者有责任建立适当的安全和健康措施并在使用之前明确应用上的限制或法规上的限制。

1 范围

本文件规定了采用气相色谱-硫化学发光法测定钢铁行业副产煤气中硫化物含量的原理、试剂和材料、仪器设备、采样、试验步骤、试验数据处理、精密度、注意事项、试验报告。

本文件适用于转炉煤气、高炉煤气、焦炉煤气、混合煤气等钢铁企业副产煤气中13种硫化物和总硫的测定，其它挥发性硫化物经过验证后也可使用本方法。

硫化物的测定范围： $0.1\text{mg}/\text{m}^3\sim 1000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

各个组分的检出限详见附录A。

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的安全通则

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 11060.10 天然气 含硫化合物的测定 第10部分：用气相色谱法测定硫化物

GB/T 12208 人工煤气组分与杂质含量测定方法

GB/T 14850 气体分析 词汇

GB/T 33318-2016 气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法

HJ 1078 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

3 术语和定义

GB/T 11060.10、GB/T 14850 界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

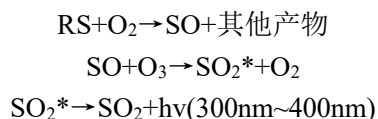
总硫 **total sulfur**

气体中存在的各种形式硫的总含量。

[来源：GB/T 33318-2016, 3.2]

4 原理

样品中硫化物通过气相色谱柱分离后进入硫化学发光检测器，这些化合物在富含氢气环境中高温燃烧生成一氧化硫和其他产物，真空泵将燃烧产物抽吸到一个低压反应池，在此处加入过量的臭氧，一氧化硫与臭氧反应生成激发态的 SO_2^* ，激发态 SO_2^* 回到基态时发出特征的蓝色光谱，光波通过滤光片后被光电倍增管接收检测，从而实现对硫的检测。发出的光能量与样品硫含量成正比，用光电倍增管检测反应发射光强度，与标准样品发射光强度比较而计算出样品中硫化物含量。其反应式如下：



式中：

RS —— 硫化物；

SO_2^* —— 激发态二氧化硫；

$h\nu$ —— 光能量。

5 试剂和材料

5.1 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.2 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3 助燃气：净化空气，气体中硫化物含量应小于 $1 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 。

5.4 标准气体：稳定、高纯和高精度的渗透管或带压钢瓶混合标准气，至少包含如下组分：硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、异丙硫醇、丙硫醇、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、丁硫醇、二甲基二硫醚。标准气体浓度值的不确定度 $U \leq 5\%$ ($k=2$)。

6 仪器设备

6.1 采样设备

6.1.1 采样设备包括取样导管、样品容器等与样品接触的材质都不应与待测物发生物理和化学反应。

6.1.2 宜使用化学惰性优良，具有低吸附性、低气体渗透率、低本底等特性的样品容器。宜选用 1L 及以上规格、聚乙二醇（PA）或聚氟乙烯（PVF）材质的气袋；亦可使用 1L 及以上规格、内壁硅烷化不锈钢罐或等效采样罐（宜带有压力表），进行样品保存。

6.2 气相色谱仪

配有硫化学发光检测器（SCD）的气相色谱仪，进样口、定量环（宜选用 1 mL 或其他规格）、气体阀门、管路等部件宜进行硅烷化或硫钝化。

6.3 色谱柱

色谱柱：长约 40 m、内径约 0.32 mm，内壁涂覆约 $4 \mu\text{m}$ 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。

7 采样

7.1 采样位置

7.1.1 炉组采样

一般选择在煤气柜下游管道，如图 1 所示。停工时，可选择合适位置专门打孔，待复工后采样。若在管道正常运行无法开孔时，可选择煤气柜下游管道水封放水管出水口采样。采样点应周围开阔，人员立于上风向位置。

7.1.2 单炉采样

一般选择在煤气净化装置后到进入煤气柜前的管道位置，如图 1 所示。高炉煤气一般选择在高炉煤气余压透平发电装置与煤气柜之间。

注：如存在焦炉工况变化快，转炉工序间歇运行等复杂工况，宜在变化时段内连续采样或等时间间隔采集至少 3 个样品，以平均值计。

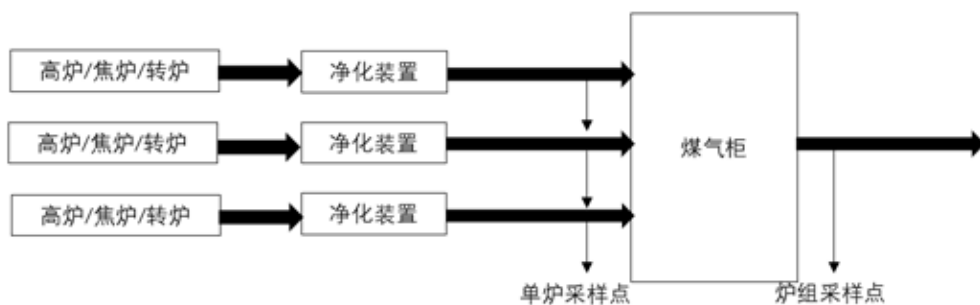


图 1 采样点设置图

7.2 采样方法

采样前，先把管道中残留水、灰尘排放干净，然后关闭采样口阀门。用聚四氟乙烯、不锈钢或其他惰性材质接口衔接采样口，接入除尘装置，再接入气袋或不锈钢罐（6.1）。接好后，检查各个接口，确保紧固不泄露后，开始采样。气袋采样前应至少用样品气清洗 1-2 次，宜采集气袋总体积 80%，采样流速应控制在 0.1-1.0L/min。不锈钢罐以采满为宜。采样结束后，关闭采样口阀门，进行泄露排查，确保无泄漏后方可带样品离开。如图 2 所示。

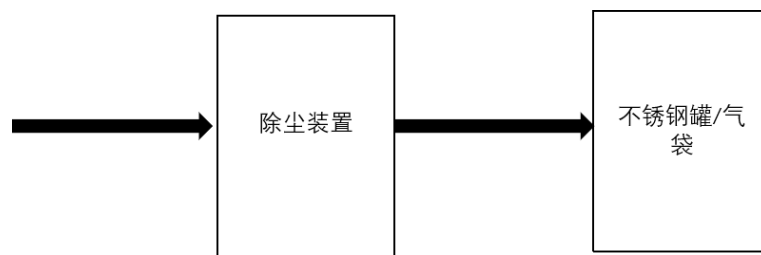


图 2 采样示意图

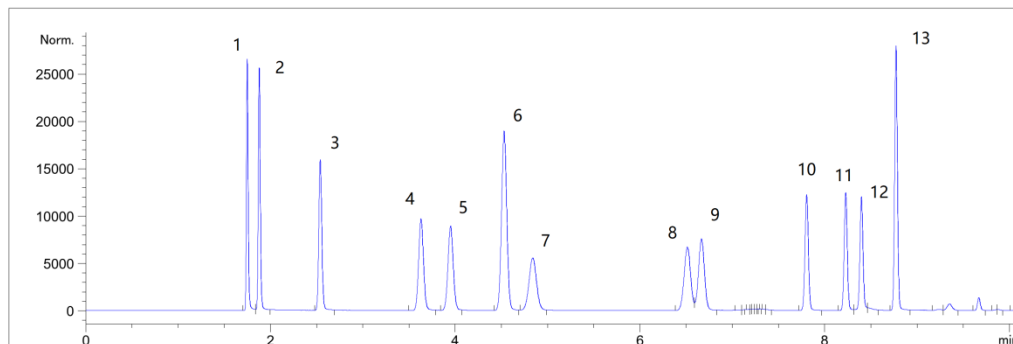
7.3 安全要求

采样中的安全要求应符合 GB/T 3723 中的规定。

8 试验步骤

8.1 气相色谱分析参考条件

柱温：初始温度60℃，保持6min，以50℃/min升至200℃保持0.5min；进样口温度150℃；载气：1.5 mL/min；分流比20：1，进样体积1mL；SCD离子体燃烧器温度800℃，氢气40 mL/min，空气60 mL/min。化合物出峰时间如图3所示。仪器方法设定后，首次定性需采用硫化物单物质标准气体确认每个化合物的保留时间，根据化合物保留时间定性。后续定性根据校准曲线中每个化合物的保留时间确认。



1-硫化氢、2-羰基硫、3-甲硫醇、4-乙硫醇、5-甲硫醚、6-二硫化碳、7-异丙硫醇、8-丙硫醇、9-甲乙硫醚、10-噻吩、11-乙硫醚、12-丁硫醇、13-二甲基二硫醚

图3 多组分硫化物气体样品的典型色谱图

8.2 仪器稳定性检查

分析前，应连续对标准气体进样3次，3次测定的相对偏差应在5%范围。

8.3 校准曲线的绘制

可依次定量转移1 mL 2 μmol/mol、20 μmol/mol、50 μmol/mol或其他3个不同浓度的标准气体到气相色谱仪中进行分析，取色谱峰面积（或峰高）的平均值为标准样品的响应值。每个浓度点的标准物质应至少测试3次，3次测定的色谱峰面积（或峰高）相对偏差应在5%范围。采用最小二乘法建立过零点的三点校准曲线。线性方程的相关系数应不小于0.99，否则应检查原因，调整后重新绘制校准曲线。

8.4 测定

8.4.1 样品测定的条件应与制作校准曲线时条件一致。样品气应至少进行2次平行测定，平行测定测得的色谱峰面积（或峰高）偏差应小于5%。

8.4.2 若样品气中硫化物的含量高于测量范围，可采用动态配气法或其他等效方法对样品进行稀释。

9 试验数据处理

9.1 硫化物

硫化物组分*i*的质量浓度按式（1）计算：

$$\rho_i = \frac{A_i}{b} \times \frac{M}{22.4} \times K \dots\dots\dots (1)$$

ρ_i ——样品中硫化物组分*i*的质量浓度，mg/m³；

A_i ——样品中硫化物组分*i*的响应（色谱峰面积）的平均值；

b ——校准曲线斜率；

M ——硫化物组分*i*的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态下（273.15K，101.325kPa）下气体的摩尔体积，L/mol；

K ——样品稀释倍数。

9.2 总硫

标准状态下，总硫的含量可通过将不同硫化化合物的硫含量进行加和得到，结果以硫计，如式（2）。

$$Y_c = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_i}{M} \times X_i \right) \times 32 \dots \dots \dots (2)$$

- Y_c——样品中总硫的质量浓度，mg/m³；
- ρ_i——样品中硫化物组分i的质量浓度，mg/m³；
- M——硫化物组分i的摩尔质量，g/mol；
- X_i——硫化物组分i结构式中含硫原子的个数，无量纲；
- 32——硫的摩尔质量，g/mol。

9.3 结果表示

当结果小于100 mg/m³时，数据保留至小数点后一位；当测定结果大于等于100 mg/m³时，数据最多保留三位有效数字。

10 精密度

按GB/T 6379.2的规定执行。

11 注意事项

- 11.1 进入仪器前，载气、燃烧气和助燃气宜采用净化管净化。
- 11.2 采样人员应持有燃气作业证。
- 11.3 样品存储时应避免阳光直射和高温。气袋样品应在5天内完成测定，不锈钢罐样品应在14天内完成测定。
- 11.4 当使用SCD定性困难或需要对钢铁行业副产煤气组分进行筛查时，可参照GB/T 11060.10或HJ 1078中的质谱法进行检测，方法参数和部分硫化物的总离子流图见附录B。
- 11.5 混合标准气体性质不稳定，部分化合物容易发生分解、聚合等反应，在有效期内，通过定期或不定期分析标准气体，检查组分响应和背景干扰情况，确保标准气体有效可用。

12 试验报告

试验报告应当包括下列内容：

- 有关样品和标准样品的全部信息，例如样品的名称、编号、状态、采样点、采样日期和时间等；
- 注明采用本文件、代号等；
- 分析条件：分析的操作参数，环境温度、气压等；
- 分析结果：各测定组分在样品气中的含量，测量或计算结果的压力和温度值（状态条件）；
- 分析日期；
- 测定中发现的异常现象；
- 对结果可能已产生影响的本文件中未作规定的各种操作或任选的操作。

附录 A

(规范性)

目标化合物的检出限

当取样量为 1.0 mL 时，目标化合物的检出限如表 A.1 所示，质量浓度按标准状态计算。

表 A.1 目标化合物检出限

化合物	CAS No.	摩尔质量 (g/mol)	检出限 (mg/m ³)
硫化氢	7783-06-4	34	0.1
羰基硫	463-58-1	60	0.2
甲硫醇	74-93-1	48	0.2
乙硫醇	75-08-1	62	0.3
甲硫醚	75-18-3	62	0.6
二硫化碳	75-15-0	76	0.3
异丙硫醇	75-33-2	76	2.0
丙硫醇	107-03-9	76	1.0
甲乙硫醚	624-89-5	76	1.9
噻吩	110-02-1	84	0.6
乙硫醚	352-93-2	90	0.7
丁硫醇	109-79-5	90	0.6
二甲基二硫醚	624-92-0	94	1.2

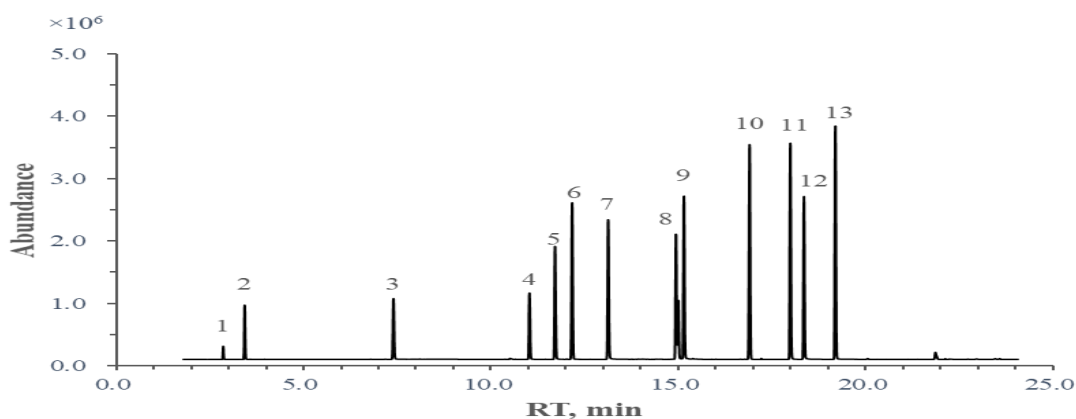
附录 B
(资料性)
筛查及辅助定性方法

B.1 参考分析条件

可采用直接进样或按照 HJ 1078 的分析步骤和分析条件, 进行适当优化, 质谱扫描范围设为: 2~4 min:扫描 30 amu~32 amu, 4 min 之后扫描 35 amu~300 amu。目标化合物的主要定性离子见表 B.1, 部分目标化合物的总离子流图见图 B.1。

表 B.1 目标化合物的主要定性离子

化合物	CAS No.	保留时间(min)	主要定性离子
硫化氢	7783-06-4	2.9	34、33、32
羰基硫	463-58-1	3.5	60、44
甲硫醇	74-93-1	7.5	47、48、45
乙硫醇	75-08-1	11.1	62、47
甲硫醚	75-18-3	11.8	62、47、45
二硫化碳	75-15-0	12.3	76、44
异丙硫醇	75-33-2	13.2	76、61、43
丙硫醇	107-03-9	15.0	76、47、43
甲乙硫醚	624-89-5	15.2	61、76、48
噻吩	110-02-1	17.0	84、58、45
乙硫醚	352-93-2	18.1	75、90、61
丁硫醇	109-79-5	18.5	56、41、90
二甲基二硫醚	624-92-0	19.3	94、79、45



1-硫化氢、2-羰基硫、3-甲硫醇、4-乙硫醇、5-甲硫醚、6-二硫化碳、7-异丙硫醇、8-丙硫醇、9-甲乙硫醚、10-噻吩、11-乙硫醚、12-丁硫醇、13-二甲基二硫醚

图 B.1 目标化合物的总离子流示意图

参 考 文 献

[1] ASTM D5504-20 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence.
