

文章编号:1006-3080(2009)01-0096-05

## 用气相色谱法同步分析高酸性石油天然气中的硫化物

章建华<sup>1,2</sup>, 沈本贤<sup>1</sup>, 孙辉<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;  
2. 中国石油化工股份有限公司, 北京 100029)

**摘要:**采用配有毛细管柱和 FPD 检测器的气相色谱对石油天然气中所含的 6 种硫化物进行了定性定量分析, 得到了各硫化物质量浓度与色谱响应峰高的关系式, 比较了不同气体取样袋材质对分析结果的影响。结果表明, 实验所用色谱柱能够实现对各硫化物的有效分离, FPD 检测器对天然气中该 6 种硫化物响应峰高的自然对数与硫化物浓度的自然对数呈现良好的线性关系, 相关系数在 0.980 以上。普通橡胶材质采样袋对有机硫化物的吸附作用明显, 不宜采用。

**关键词:**石油天然气; 硫化物; 气相色谱; FPD 检测器

**中图分类号:**TE642; O659.12

**文献标志码:**A

## Simultaneous Determination of Sulfur Compounds in High Sour Petroleum and Natural Gas by Gas Chromatography

ZHANG Jian-hua<sup>1,2</sup>, SHEN Ben-xian<sup>1</sup>, SUN Hui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Six sulfur compounds in high sour petroleum and natural gas were determined qualitatively and quantitatively using gas chromatography equipped with capillary column and FPD (Flame Photometric Detector). The relationship between concentrations of sulfur compounds and response peak heights was obtained, and the effect of sample collection bag made of different materials on analytical results was investigated. The sulfur compounds mentioned above can be separated effectively with the capillary column. The natural logarithm of concentrations and response peak heights show good linear correlation with a correlation coefficient above 0.980. The sample collection bag made of common rubber material is not suitable for the quantitative analysis because of its evident adsorption of organic sulfur compounds.

**Key words:** petroleum and natural gas; sulfur compounds; gas chromatography; FPD detector

石油天然气中的硫化物主要是硫化氢( $H_2S$ )、羰基硫( $COS$ )和硫醇( $RSR$ )等有机硫化物。国内外已先后颁布了针对天然气中  $H_2S$  的不同测试标准<sup>[1-6]</sup>。由于在选择合适的色谱柱和检测器后, 气相色谱法能够实现对各硫化物的高效分离和精确定

量, 因此是分析各有机硫组分的理想方法, 广泛用于气液混合物中有机硫化物的分析<sup>[7-13]</sup>。

川东北天然气的开发利用对于缓解我国天然气供求矛盾, 实施我国能源发展规划具有重要意义。川东北气田属高酸性气田, 硫尤其是有机硫含量高。

收稿日期: 2008-04-02

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目(106044)

作者简介: 章建华(1964-), 男, 上海人, 教授级高级工程师, 博士生, 研究方向: 石油与天然气加工工艺开发。

通讯联系人: 沈本贤, E-mail: sbx@ecust.edu.cn

初步的分析结果显示,其所含的有机硫化物主要为 COS、甲硫醇(MeSH)、乙硫醇(EtSH)、正丙硫醇(*n*-PrSH)和异丙硫醇(*i*-PrSH),H<sub>2</sub>S含量在10%(体积百分数)以上。这些硫化物不仅会腐蚀管输系统、导致下游化工催化剂中毒,而且严重危害民用天然气使用者的健康,必须严格控制其含量。因此,建立针对川东北天然气中高含量各形态硫化物的精确分析方法是天然气净化工程的重要工作。

本文针对川东北气田硫含量尤其是有机硫含量高的特点,以GC-FPD分析天然气中硫化物,建立了6种硫化物的色谱分析工作曲线,以期为高酸性气田的脱硫提供分析技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC-920气相色谱仪,FPD检测器,上海海欣色谱仪器有限公司;毛细管色谱柱,SE-30,30 m×0.32 mm×1.0 μm,兰州化学物理研究所;Tedlar(聚氟乙烯薄膜)气体采样袋,1 L,大连德霖气体包装有限公司。

所用硫醇化合物均为分析纯,Fluka; H<sub>2</sub>S,7 300 mg/m<sup>3</sup>; COS,4.9%(体积分数),上海伟创标准气体有限公司;正戊烷和正己烷,分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司;N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>,纯度大于99.99%,上海五钢气体有限责任公司。

### 1.2 标样的配制

为了避免配制较低浓度标样时由于硫化物样品量取不精确而带来的较大系统误差,本文采用逐级稀释法,先配制高浓度的硫化物样品,再逐次稀释至适当的浓度,以备配制标样时使用。

**1.2.1 气体标样的配制** 分别取10、50、100 mL注射器各一只,经20%(质量分数,下同)磷酸溶液浸泡以及去离子水洗涤后,以去离子水标定其体积。先向Tedlar气体取样袋中分别充入占取样袋体积约1/3的高纯N<sub>2</sub>,再用注射器依次注入不同体积的已知浓度的气体硫化物样品,最后充入高纯N<sub>2</sub>至一定体积,得到各气体硫化物的系列标样。气体标样中硫化物浓度可由式1换算为具有相同色谱峰高响应值的气体样品的浓度

$$C = \frac{v_1 x_1 M}{22.4 v} \quad (1)$$

**1.2.2 液体标样的配制** 采用称量法,依次向50 mL容量瓶(依次经20%磷酸溶液和去离子水洗涤)中精确加入含不同质量硫化物的正构烷烃稀释溶

液,再加入正构烷烃至一定质量,得到各液体硫化物的系列标样。液体标样中硫醇的浓度可换算为具有相同色谱峰高响应值的气体样品的浓度,换算公式为:

$$C = \frac{\rho v_2 x_2}{v} \times 1000 \quad (2)$$

### 1.3 分析条件

色谱分析条件为:载气N<sub>2</sub>,压力0.08 MPa;H<sub>2</sub>、空气压力0.2 MPa;检测器温度250℃;汽化室温度250℃;温度程序:50℃下保持3 min,然后以3℃/min升至150℃,保持1 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 采样袋材质对有机硫分析结果的影响

由于有机硫化物极易在橡胶上吸附,影响分析结果的准确性。本文比较了使用普通橡胶和Tedlar两种材质气体采样袋对有机硫分析结果的影响。分别向普通橡胶采样袋和Tedlar气体采样袋中注入含硫化物气体,密封后,间隔一定时间取样分析其中的硫化物浓度,结果如表1所示。

表1 采样袋材质对有机硫分析结果的影响

Table 1 Effect of sample collection bag made of different materials on analytical results

Bag materials	Preservation time/h	C/(mg·m <sup>-3</sup> )				
		COS	MeSH	EtSH	<i>i</i> -PrSH	<i>n</i> -PrSH
Tedlar	1	692.0	202.9	41.5	18.9	18.4
	3	675.0	200.4	43.2	19.9	17.7
	5	687.0	196.1	44.2	18.1	19.3
	21	655.0	195.2	39.6	19.2	19.4
	26	663.0	200.2	41.8	20.8	18.9
	Rubber	280.4	20.6	4.3	<1.0	<1.0
	26	176.8	10.3	2.1	<1.0	<1.0

由表1分析结果可以看出,随着样品保存时间的延长,普通橡胶采样袋中各硫化物浓度下降明显,表明各有机硫化物在橡胶上的吸附较多,严重影响了分析结果的准确性,因此在分析时应避免选用橡胶材质的采样袋。由于Tedlar中的碳氟共价键远比其他聚合物中的化学键要强,因此具有极高的化学惰性,不与气体样品反应,且其表面斥力大,可显著降低对样品的吸附,适宜作为分析石油天然气中硫化物时的采样材料。需要注意的是,即使使用化学惰性好、吸附和渗透少的Tedlar材质采样袋,由于这些硫化物、尤其是有机硫化物易与溶剂吸收净

化过程中混入的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  等发生反应<sup>[14]</sup>,使分析结果发生较大偏差,因此所采集的气体样品仍应尽快分析。

## 2.2 液体标样配制时溶剂的选择

以正构烷烃(分析纯)作为溶剂来配制乙硫醇、正丙硫醇和异丙硫醇的液体标样,考虑到正构烷烃的碳数越高其流出色谱柱的时间越长,分析时间也相应延长,本文拟选择与上述3种硫醇化合物沸点接近的正戊烷和正己烷作为溶剂。

碳氢化合物会在检测器火焰中燃烧而干扰火焰特性并产生  $\text{CO}_2$ ,进而导致火焰发出的光辐射猝灭,影响 FPD 检测器对硫化物的检测。本文分别以正戊烷和正己烷为溶剂,研究了烃淬灭对检测结果的影响。结果表明:在配制乙硫醇和异丙硫醇时选用正己烷为溶剂,而在配制正丙硫醇时选用正戊烷为溶剂能够使硫化物和溶剂的流出时间充分错开,从而消除了烃淬灭对硫化物检测的影响。乙硫醇、异丙硫醇和正丙硫醇液体标样的色谱图分别如图1所示,图中 FPD 信号响应值的陡然下降即为烃淬灭所致。

## 2.3 硫化物的定性

通过考察保留时间对各硫化物进行定性。实验在1.3所述的分析条件下,得到各硫化物的保留时间如表2所示。由表2可见,所选色谱柱能够将该6种硫化物很好地分离,满足分析要求。

## 2.4 硫化物标准曲线的绘制

将2.2中所配各硫化物标样依次经色谱分析(进样体积100  $\mu\text{L}$ ),在双对数坐标上绘制色谱峰高  $H$  和标样质量浓度  $C$  的关系曲线,拟合曲线可得各硫化物浓度与色谱峰高响应值的关系式,结果列于表3。由表3可见,FPD检测器对天然气中该6种硫化物响应峰高的自然对数与硫化物浓度的自然对数呈现良好的线性关系,相关系数在0.980以上。

表2 各硫化物的色谱保留时间和沸点

Table 2 Retention times and boiling points of sulfur compounds

Sulfur compounds	Retention time/min	Boiling points <sup>1)</sup> / °C
$\text{H}_2\text{S}$	4.29	-61.8
$\text{COS}$	6.12	-50.2
$\text{MeSH}$	15.21	5.9
$\text{EtSH}$	21.79	36.1
$i\text{-PrSH}$	31.65	57~60
$n\text{-PrSH}$	36.45	67~68

1)  $p = 101.3 \text{ kPa}$

表3 硫化物浓度和色谱峰高拟合关系式

Table 3 Fitting relations between concentrations of sulfur compounds and response values

Sulfur compounds	Fitting expression	R
$\text{H}_2\text{S}$	$C = \exp(0.529 \ln H + 0.675)$	0.984
$\text{COS}$	$C = \exp(0.634 \ln H - 3.907)$	0.997
$\text{MeSH}$	$C = \exp(0.825 \ln H - 5.676)$	0.996
$\text{EtSH}$	$C = \exp(0.555 \ln H - 5.114)$	0.991
$i\text{-PrSH}$	$C = \exp(1.151 \ln H - 11.370)$	0.984
$n\text{-PrSH}$	$C = \exp(0.610 \ln H - 3.056)$	0.999

## 2.5 对各硫化物最低检测限

通常将噪声信号的2倍视为该检测器的理论最低检测限,当进样体积为100  $\mu\text{L}$ 时,根据标样浓度、标样和噪声响应峰高计算各硫化物的最低检测限,结果如表4所示。

由于国标对一级天然气<sup>[15]</sup>中  $\text{H}_2\text{S}$  和总硫的控制指标分别不大于6 mg/m<sup>3</sup> 和不大于100 mg/m<sup>3</sup>,由表4可见,该方法能够满足天然气净化过程中对各种硫化物的分析要求。

## 2.6 重复性实验

分别对两个不同硫化物含量的样品多次重复分

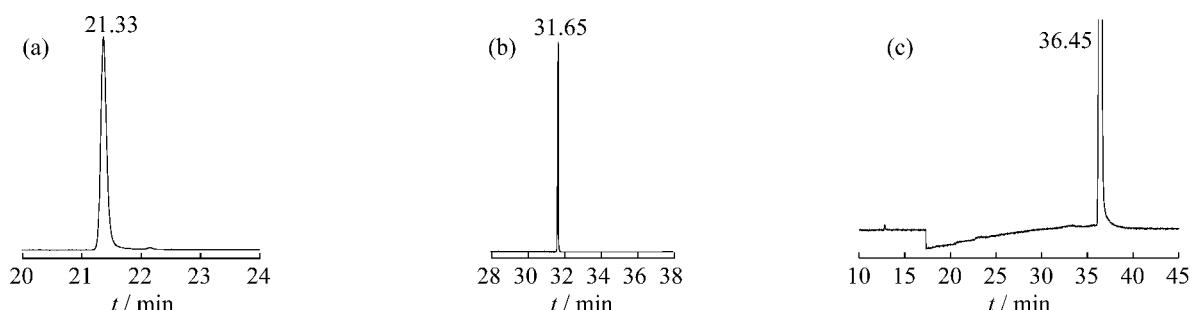


图1 3种硫化物标样的色谱图

Fig. 1 GC spectrums of three sulfur compounds

a—Ethyl mercaptan (*n*-Hexane as solvent), b—*i*-Propylmercapatan (*n*-Hexane as solvent), c—*n*-Propylmercapatan (*n*-Pentane as solvent)

表4 硫化物的最低检出限

Table 4 Detection limits of sulfur compounds

Sulfur compounds	Detection limit/(mg·m⁻³)
H <sub>2</sub> S	0.90
COS	0.37
MeSH	0.15
EtSH	0.10
<i>i</i> -PrSH	0.20
<i>n</i> -PrSH	0.77

析,各样品峰高响应值重复性结果如表5所示。可

见采用该方法分析天然气中硫化物时,相对标准偏差均小于7.5%。

## 2.7 含硫天然气样品分析实验

图2所示为经溶剂吸收脱硫处理后的天然气样品的气相色谱图,色谱图中各响应峰对应的硫化物依次为H<sub>2</sub>S、COS、MeSH、EtSH、*i*-PrSH和*n*-PrSH,色谱分析结果表明,在该分析条件下通过实验所采用的色谱柱能够将天然气中所含6种硫化物进行有效分离,通过表3给出的拟合关系式计算得到各硫化物浓度如表6所示。

表5 硫化物重复性实验结果

Table 5 Repeatability tests of sulfur compounds

Sulfur compounds	$H_1^{(1)}/\mu V$			RSD/(%)	$H_2^{(2)}/\mu V$			RSD/(%)
	1	2	3		1	2	3	
H <sub>2</sub> S	1 286	1 323	1 112	7.4	41 251	40 606	43 227	2.7
COS	3 993	3 845	3 836	1.8	202 920	213 747	199 272	3.0
MeSH	17 632	18 179	17 543	1.6	208 446	192 655	198 795	3.2
EtSH	10 562	10 150	10 841	2.7	27 140	27 514	26 272	1.9
<i>i</i> -PrSH	426	442	422	2.0	2 619	2 510	2 668	2.5
<i>n</i> -PrSH	452	478	439	3.6	2 563	2 637	2 893	5.2

1) Response values for low sulfur compound concentrations; 2) Response values for high sulfur compound concentrations

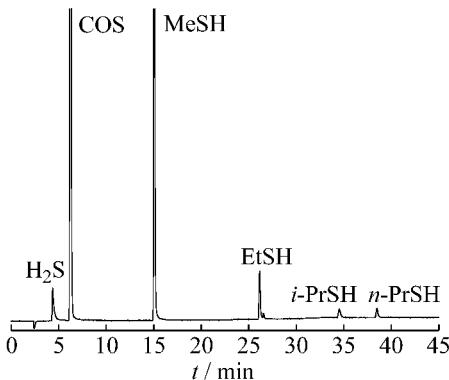


图2 天然气中硫化物的气相色谱图

Fig. 2 GC spectrum of sulfur compounds in natural gas

表6 硫化物浓度分析结果

Table 6 Analysis results of sulfur compounds

Sulfur compounds	C/(mg·m⁻³)
H <sub>2</sub> S	145.0
COS	431.2
MeSH	137.2
EtSH	13.9
<i>i</i> -PrSH	11.6
<i>n</i> -PrSH	9.4

## 3 结论

(1) 建立了石油天然气中COS、甲硫醇、乙硫醇、正丙硫醇和异丙硫醇5种有机硫化物以及H<sub>2</sub>S的GC-FPD分析方法,绘制了相应的色谱分析工作曲线。FPD检测器对该6种硫化物响应峰高的自然对数与硫化物浓度的自然对数呈现良好的线性关系,线性相关系数在0.980以上。

(2) 该方法能够实现对石油天然气中所含5种有机硫化物及H<sub>2</sub>S的同步分析,对有机硫化物的分离及定量效果较好,分析方法简单快速,检测限和重复性能满足天然气净化过程样品中各有机硫化物定性定量分析要求和国标天然气指标控制的检测需要。

(3) 与聚氟乙烯薄膜采样袋相比,普通橡胶采样袋对混合气体中有机硫化物的吸附作用明显,不适宜作为分析石油天然气中硫化物的采样容器。

## 符号说明:

C——气体样品中的硫化物质量浓度,mg/m<sup>3</sup>

$H$ ——峰高,  $\mu\text{V}$   
 $M$ ——硫化物的摩尔质量,  $\text{g/mol}$   
 $\text{RSD}$ ——相对标准偏差, %  
 $v$ ——气体样品的进样体积,  $\mu\text{L}$   
 $v_1$ ——气体硫化物标样的进样体积,  $\mu\text{L}$   
 $v_2$ ——硫醇标样的进样体积,  $\mu\text{L}$   
 $x_1$ ——气体标样的摩尔分数,  $10^{-6}$   
 $x_2$ ——硫醇标样的质量分数,  $10^{-6}$   
 $\rho$ ——溶剂的密度,  $\text{g/mL}$

### 参考文献:

- [1] ASTM D4810-2006 Standard test method for hydrogen sulfide in natural gas using length-of-stain detector tubes[S]. PA: West Conshohocken, 2006.
- [2] ASTM D4084-2007 Standard test method for analysis of hydrogen sulfide in gaseous fuels (Lead acetate reaction rate method)[S]. PA: West Conshohocken, 2007.
- [3] 中国标准出版社总编室. GB/T 11060.1-1998 天然气中硫化氢含量的测定:碘量法[S]. 北京:中国标准出版社, 1999;595-603.
- [4] 中国标准出版社总编室. GB/T 11060.2-1998 天然气中硫化氢含量的测定:亚甲蓝法[S]. 北京:中国标准出版社, 1999; 604-610.
- [5] 中国标准出版社总编室. GB/T 18605.1-2001 天然气中硫化氢含量的测定:第1部分. 醋酸铅反应速率双光路检测法[S]. 北京:中国标准出版社, 2003;630-635.
- [6] 中国标准出版社总编室. GB/T 18605.2-2001 天然气中硫化氢含量的测定:第2部分. 醋酸铅反应速率单光路检测法[S].
- [7] Yin C L, Xia D H. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China: Part 3. Identification of individual sulfides and thiophenes[J]. Fuel, 2004, **83**: 433-441.
- [8] Lopez R, Lapena A C, Cacho J, et al. Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection critical study and optimization of a new procedure[J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1143**: 8-15.
- [9] Inomata Y, Matsunaga K, Murai Y, et al. Simultaneous measurement of volatile sulfur compounds using ascorbic acid for oxidant removal and gas chromatography-flame photometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 1999, **864**: 111-119.
- [10] 姚华群. 气相色谱法测定天然气中的硫化物[J]. 分析测试技术与仪器, 2001, **7**(3): 170-173.
- [11] 程清, 曹常军, 姚晓红. 气相色谱脉冲火焰光度检测器测定丙烯中微量羰基硫[J]. 分析仪器, 2006, **2**: 38-42.
- [12] 张宝铭. 用气相色谱法分析炼厂气中各种形态硫化物[J]. 齐鲁石油化工, 1991, **2**: 137-140.
- [13] 刘业孝, 卞彩琴, 秦南奕. 特高硫化氢天然气和伴生气中有机硫分析方法研究[J]. 石油与天然气化工, 1993, **32**(2): 71-75.
- [14] Wardencki W. Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1998, **793**: 1-19.
- [15] 中国标准出版社总编室. GB 17820-1999 天然气[S]. 北京:中国标准出版社, 2003;39-41.