

# 天然气中总硫含量在线检测方法优化

徐正\*

(上海市民防防护救援中心, 上海 200001)

**摘要: 目的** 针对天然气中总硫含量在线检测精度低的问题, 开展基于气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 技术的在线检测方法研究。**方法** 通过设计一套高效的在线取样方式, 实现对天然气样品的连续、稳定采集, 保证了检测样品的代表性。同时, 结合 GC-MS 的高分辨率与强定性能力, 设置天然气中总硫含量的检测分析条件, 并开发相应的结果计算算法, 以确保检测结果的准确性和可靠性。**结果** 通过对比实验证明, 该方法对样品的检测结果与实际总硫含量高度一致, 偏差极小, 具体数值偏差保持在  $\pm 0.2 \text{ mg/m}^3$  以内, 这一偏差范围显著小于对比方法。**结论** 该方法不仅能准确快速地测定天然气中的总硫含量, 而且其检测精度相较于现有方法有了显著提升, 能够有效满足天然气质量监控与环境保护的严苛要求, 为天然气工业中总硫含量的在线监测提供了有力的技术支撑。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用; 总硫含量; 检测; 在线; 天然气

## Optimization of online detection method for total sulfur content in natural gas

XU Zheng\*

(Shanghai Civil Defense Protection and Rescue Center, Shanghai 200001, China)

**ABSTRACT: Objective** In response to the low accuracy of online detection of total sulfur content in natural gas, a research on online detection method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology is carried out. **Methods** By designing an efficient online sampling method, continuous and stable collection of natural gas samples is achieved, ensuring the representativeness of the tested samples. At the same time, combining the high-resolution and strong qualitative capabilities of GC-MS, detection and analysis conditions for total sulfur content in natural gas are set, and corresponding result calculation algorithms are developed to ensure the accuracy and reliability of the detection results. **Results** The comparative experiments show that the detection results of the samples tested by the proposed method are highly consistent with the actual total sulfur content, and the deviation is very small. The specific numerical deviation is within  $\pm 0.2 \text{ mg/m}^3$ , which is significantly smaller than that of the comparison method. **Conclusion** This method can not only accurately and quickly determine the total sulfur content in natural gas, but also significantly improve the detection accuracy compared with the existing methods, which can effectively meet the strict requirements of natural gas quality monitoring and environmental protection, and provide strong technical support for the online monitoring of total sulfur content in natural gas industry.

**KEY WORDS:** gas chromatography-mass spectrometry; total sulfur content; testing; online; natural gas

## 0 引言

天然气是一种清洁高效的能源, 其在能源构成中的作用日益突出。随着环境保护标准的提高, 以及天然气用量的逐步增大, 对天然气质量的要求越来越高。总硫含量作为天然气质量的关键指标之一, 其准确、及时的检测对于保障天然气生产和使用的安全、环保具有重要意义。

在天然气总硫含量的检测方法中, 传统的离线检测方法虽

然准确可靠, 但存在检测频率低、周期长、无法及时给出检测结果等不足。例如, 王晓琴<sup>[1]</sup>等人探讨了采用 GC-FPD (气相色谱-火焰光度检测器) 法在线检测天然气中总硫含量的方法。尽管 GC-FPD 法在天然气硫检测领域表现出了一定的应用潜力, 但其仍存在灵敏度不足、响应速度慢等问题, 难以满足现代天然气工业对快速、准确检测的需求。

另一方面, 张子良<sup>[2]</sup>等人研究了基于紫外荧光分析的汽柴油硫含量检测方法。紫外荧光法 (UVF) 虽然以其高灵敏度和

\* 通信作者: 徐正, 助理工程师, 研究方向为化学分析。E-mail: msxzuheng@qq.com

\* Corresponding author: XU Zheng, Assistant Engineer, Shanghai Civil Defense Protection and Rescue Center, Shanghai 200001, China. E-mail: msxzuheng@qq.com

选择性在汽柴油硫含量检测中得到了广泛应用,但其主要针对的是液态燃料,对于天然气这种气态燃料的适用性有待进一步验证。此外,紫外荧光法在检测过程中可能受到天然气中其他组分的干扰,影响检测结果的准确性。

鉴于现有方法的不足,本文提出了基于 GC-MS (气相色谱-质谱联用) 的天然气中总硫含量在线检测方法,旨在提高天然气总硫含量检测的准确性和效率。通过优化 GC-MS 技术,实现在线取样与分析,可及时准确监测天然气中的硫含量,对于保障天然气质量、预防环境污染及确保能源安全利用具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 基于 GC-MS 的在线取样

依据 GB/T 13609—2017《天然气取样导则》<sup>[3]</sup> 所规定的标准化流程,实施天然气在线取样操作。具体而言,样品气体需自管道内插入点,即管道直径三分之一位置处的专门取样探头中抽取<sup>[4]</sup>。此后,该气体流经一系列精密设计的组件,包括连接管线、精密控制阀门、预处理系统(此系统旨在有效去除粉尘颗粒、液相杂质及其他可能影响分析准确性的物质),以及二级减压装置,共同构成了复杂的取样回路。此回路确保样品气体在稳定且适宜的压力条件下(即 0.2 MPa)进入高精度在线分析仪器,为后续基于气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)的总硫含量在线检测提供可靠样本。

整个取样系统的构建材料需严格筛选,必须是对硫化学惰性的物质,以防止取样过程中发生化学反应,影响样品气体的原始组分,进而干扰总硫含量的精确测定<sup>[5]</sup>。这一要求对于确保检测结果的准确性和重复性至关重要。

取样探头插入位置的计算公式为管道直径的  $\frac{1}{3}$ , 即若管道直径为  $D$ , 则取样探头应插入至距管道内壁  $\frac{D}{3}$  处。此外,减压装置的设计需保证气体压力稳定维持在  $P=0.2$  MPa, 这是基于 GC-MS 仪器最佳工作条件的设定<sup>[6]</sup>。图 1 展示了整个在线取样流程的示意图。

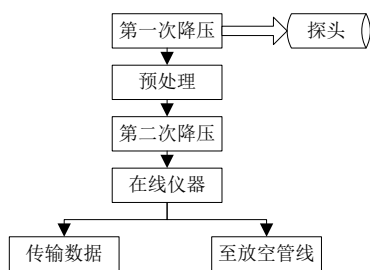


图 1 在线取样流程图

Fig.1 Flow chart of online sampling

图 1 直观呈现了从取样探头至在线分析仪间的所有关键组件及其连接方式,为基于 GC-MS 技术的天然气总硫含量在线检测提供了详尽的技术支撑。

### 1.2 设置天然气中总硫含量检测分析条件与结果计算

在天然气中总硫含量检测的分析条件设置与结果计算过程中,采用高灵敏度的 GC-MS 技术。检测过程中,三根高效填充色谱柱通过精密的十通阀与六通阀串联,以实现总硫及各类硫化物的精确分析。为避免在高浓度硫化物下检测器响应饱和(即所谓的“平头峰”现象),GC-MS 的检测参数被灵活配置<sup>[7]</sup>。光电倍增管(在 GC-MS 中,这一功能通常由质谱

检测器的电子倍增器承担)的电压设置为可调整模式:对于低含量硫化物( $<5$   $\text{mg}/\text{m}^3$ ),电压调至高于 700 V 以增强信号;对于高含量硫化物( $\geq 15$   $\text{mg}/\text{m}^3$ ),电压则降低至 600 V 以下以避免过载<sup>[8]</sup>;对于中等含量范围(5~15  $\text{mg}/\text{m}^3$ ),电压则在 600~700 V 之间动态调整。这些详细的参数设置如表 1 所示。

表 1 气相色谱-质谱联用仪分析条件设置表

Table 1 Gas chromatograph-mass spectrometry analysis condition setting table

序号	项目	参数设置
(1)	进样口温度	55°C
(2)	柱温	65°C
(3)	检测器温度	150°C
(4)	氮气流量	30 mL/min
(5)	氢气流量	60 mL/min
(6)	定量管体积	0.25 mL

GC-MS 法的响应值与硫化物含量之间通常呈现非线性关系。这种非线性关系可以通过数学公式来描述,如式(1)所示:

$$A = KC^N \quad (1)$$

其中,  $A$  表示组分峰面积;  $K$  表示常数;  $C$  表示组分质量浓度;  $N$  表示指数。进一步将上述公式转换为:

$$\lg A = \lg K + N \lg C \quad (2)$$

该公式更方便在数据处理软件中直接应用。在数据分析阶段,利用 GC-MS 数据处理软件,利用数字转换器,将测定结果的峰值面积和相应的含硫量用对数表达出来。利用该方法,将硫化物组分峰面积与硫化物组分含量进行了直线相关分析。另外,用两个已知浓度的标样来绘制修正曲线<sup>[9]</sup>。在同一试验条件下,对处理后的天然气进行了测定,通过修正后的曲线,得到了单质硫的含量。最后,根据总硫含量的计算公式,将各单一硫化物的含量加和,得出天然气样品中的总硫含量。

$$C_{\Sigma S_j} = \sum_j C_{S_j} \quad (3)$$

其中,  $C_{\Sigma S_j}$  表示总天然气中总硫的质量浓度;  $C_{S_j}$  表示天然气中单个硫化物的硫质量浓度;  $j$  表示第  $j$  类硫化物。这一步骤是确保检测结果的准确性和可靠性的关键<sup>[10]</sup>。

综上所述,通过精心设置 GC-MS 的分析条件,结合非线性响应的数学变换和线性化处理,能够实现对天然气中总硫含量的精确检测与分析。

### 1.3 对比实验

#### 1.3.1 实验对象

选定了一个天然气净化厂的产品气作为本次实验的研究对象,旨在通过不同检测方法对其总硫含量进行精确测定。具体而言,我们采用了三种检测方法:基于 GC-MS 的检测方法(实验组)、基于 GC-FPD 法的检测方法(对照 A 组)以及基于紫外荧光分析的检测方法(对照 B 组)。为了全面评估这三种方法的准确性和适用性,准备了 15 个实际样品,并依次编号为 1#~15#。

在实验设计上,采取分组检测的策略。其中,1#~5# 样品由实验组检测方法进行处理;6#~10# 样品则由对照 A 组检测方法进行检测;而 11#~15# 样品则交由对照 B 组检测方法进行分析。这样的设计不仅保证了每种方法都能有足够的样本量进行验证,还便于后续对检测结果的对比和分析。此外,为了更深入地了解该天然气样品的组成情况,提供图 2 所示的天然气样本中多组分气体标准物质组成情况图。

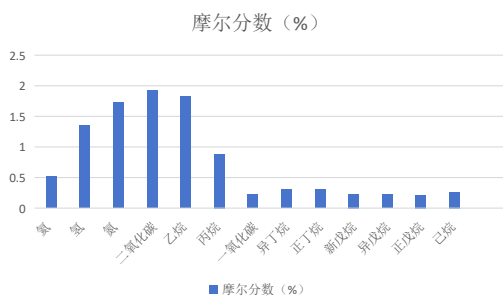


图2 天然气样本中多组分气体标准物质组成情况

Fig.2 Composition of multi-component gas reference materials in natural gas samples

该图详细展示了该天然气样本中多组分气体的标准物质组成情况。这一信息对于理解不同检测方法在复杂气体组成中的表现具有重要意义,也将为后续的检测结果分析提供有力的参考依据。除图2中包含气体外,还包含90.002%的不凝气(甲烷)。

### 1.3.2 实验设备

在实验过程中所需用到的设备包括:气相色谱-质谱联用

表2 三种检测方法检测结果对比表

Table 2 Comparison table of the detection results of the three detection methods

编号	检测结果(mg/m <sup>3</sup> )	实际含量(mg/m <sup>3</sup> )	编号	检测结果(mg/m <sup>3</sup> )	实际含量(mg/m <sup>3</sup> )	编号	检测结果(mg/m <sup>3</sup> )	实际含量(mg/m <sup>3</sup> )
1#	126.5	126.4	6#	126.8	124.3	11#	126.8	124.5
2#	126.2	126.5	7#	126.4	123.5	12#	126.5	122.6
3#	126.4	126.4	8#	126.5	123.6	13#	126.9	122.5
4#	126.3	126.5	9#	126.3	124.5	14#	126.5	123.5
5#	126.5	126.4	10#	126.5	123.6	15#	126.4	122.5

从表2中的实验数据可以看出,编号1#~5#样本检测结果与实际总硫含量更接近,偏差 $\leq \pm 0.2 \text{ mg/m}^3$ ,而编号6#~15#样本检测结果根据表2中的实验数据分析,可以观察到编号1#~5#的样本在采用实验组检测方法时,所得的总硫含量检测结果与实际总硫含量之间的偏差极小,保持在 $\pm 0.2 \text{ mg/m}^3$ 的范围内。相比之下,编号6#~15#的样本检测结果则显示出较大的偏差,明显超出了这一范围。这一对比清晰地表明,实验组所采用的检测方法在测定总硫含量时,其检测结果与实际值更为吻合,从而验证了该检测方法具备更高的检测精度。果与实际总硫含量相差较大,明显超过上述偏差范围。由此可以看出,实验组监测方法检测得到的总硫含量更接近实际,证明该检测方法的检测精度更高。

## 3 讨论与结论

本文在现有天然气总硫含量检测方法的基础上,提出了基于GC-MS的天然气中总硫含量在线检测方法。GC-MS技术以其高分离能力、高选择性和高灵敏度,在天然气总硫含量检测中展现出显著的优势。在检测结果中,实验组检测方法展现出了高精度,在编号1#~5#样本中,总硫含量检测结果与实际值偏差极小,保持在 $\pm 0.2 \text{ mg/m}^3$ 内,这归因于GC-MS联用技术的高灵敏度和选择性,有效减少了干扰物质的影响。说明GC-MS法不仅能够实现天然气中各种硫化物的准确分离和定量检测,还能够有效避免其他组分的干扰,提高检测结果的准确性。然而,GC-MS法在实际应用中仍存在设备成本高、操作复杂等限制因素。因此,未来工作将进一步优化GC-MS法的检测条件,提高检测效率,降低检测成本,以推动其在天然气总硫含量在线检测领域的广泛应用。

仪(GC-MS)、气相色谱仪(GC)配备荧光磷检测器(FPD)、紫外荧光测硫仪等。

此次实验中所选用的GC-MS设备为赛默飞世尔(Thermo Fisher Scientific)公司生产的Trace 1310 ISQ LT型号,该设备集成了高性能的气相色谱分离能力和高灵敏度的质谱检测能力,适用于复杂样品中微量组分的定性和定量分析。

GC-FPD煤气中硫化氢含量的测定专用气相色谱仪选用浩瀚色谱(山东)应用技术开发有限公司生产的GC-9890A型号,配备FPD-9800荧光磷检测器,该设备特别适用于煤气等复杂气体样品中硫化氢等含硫化合物的高灵敏度、高选择性检测。

采用了国创仪器公司的GCTS-9000全自动紫外-荧光测硫装置,该装置利用紫外-荧光法测硫,准确度高,抗干扰能力强,适用于天然气等样品中总硫含量的快速准确测定。

## 2 结果与分析

对比三种检测方法得到的总硫含量检测结果,并将其与实际进行对比,检测结果更接近实际,则说明对应检测方法的检测精度更高,更具备实际应用可行性。将三种检测方法检测结果记录如表2所示。

## 参考文献

- [1] 王晓琴,曾文平,吴永东,等.采用GC-FPD法在线检测天然气中总硫含量的方法探讨[J].石油与天然气化工,2022,51(06):117-124.
- [2] 张子良,马红,王文.基于紫外荧光分析的汽柴油硫含量检测方法研究[J].质量与安全检验检测,2021,31(03):6-7.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.天然气取样导则:GB/T 13609—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [4] 孙伟峰.燃料油中硫含量的在线检测技术[J].仪器仪表用户,2023,30(02):31-34.
- [5] 张森,崔震,郑鹏,等.石油产品硫含量检测方法及其仪器校准研究进展[J].化学分析计量,2022,31(06):96-100.
- [6] 付玥.天然气总硫含量在线检测标准方法及其相关技术探析[J].中国石油和化工标准与质量,2022,42(11):7-9.
- [7] 代凤,杨毅,雷达.汽油中加入苯胺对硫含量检测结果的干扰及消除方法[J].石油库与加油站,2023,32(03):22-25,4.
- [8] 杨华敏,王萍,陶成,等.天然气中硫化氢含量及硫同位素联测方法[J].石油实验地质,2024,46(01):166-172.
- [9] 姜琛.紫外荧光法总硫分析仪测定天然气中总硫含量[J].计量与测试技术,2022,49(04):41-44,47.
- [10] 明承栋,陈颂,龙祖烈,等.气相色谱多级外标法测定天然气中痕量硫化物含量[J].分析仪器,2024,(04):20-23.

## 作者简介



徐正,助理工程师,研究方向为化学分析。