

引文: 陈梓浔, 周理, 吴姝虹, 等. 天然气硫化物检测的气相色谱技术研究进展、挑战与展望[J]. 天然气工业, 2025, 45(5): 150-161.
CHEN Zixun, ZHOU Li, WU Shuhong, et al. Research progress, challenges and prospects of gas chromatography technology for sulfur compound detection in natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2025, 45(5): 150-161.

天然气硫化物检测的气相色谱技术研究进展、挑战与展望

陈梓浔^{1,2,3} 周理^{1,2,3} 吴姝虹^{1,2,3} 黄灵^{1,2,3} 张锴^{1,2,3}

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(天然气质量控制和能量计量)
3. 中国石油天然气集团公司天然气质量控制和能量计量重点实验室

摘要: 含硫天然气中的硫化物具有毒性和环境污染风险, 严重影响天然气的安全生产、净化、运输和交易, 通过气相色谱法对含硫天然气进行检测, 可以实现对天然气中硫化物含量的精准监控, 但目前缺乏对天然气硫化物检测的气相色谱技术的系统性分析总结。为此, 在简述气相色谱技术分离原理的基础上, 系统总结了气相色谱技术在天然气硫化物检测方面的应用进展和具体案例, 最后提出了气相色谱技术在含硫天然气检测中面临的挑战和发展趋势。研究结果表明: ①天然气硫化物气相色谱进样技术中的自动进样和前处理, 以及进样前杂质的处理和压力、流量、温度的稳定控制, 有利于保障分析数据稳定性, 有待继续研究; ②目前已有多种型号的气相色谱柱可用于硫化物的分离分析, 新材料的兴起和分析方法的优化将进一步改善硫化物的分离检测; ③热导检测器(TCD)、火焰光度检测器(FPD)和硫化化学发光检测器(SCD)是目前最成熟的用于天然气硫化物的气相色谱检测技术, 多种检测器的联用和新型检测器的引入拓宽了气相色谱在天然气检测中的使用; ④标准化建设推动了气相色谱技术的发展, 针对天然气硫化物气相色谱的国内外标准在持续更新完善中。结论认为, 气相色谱技术仍处于持续发展和突破阶段, 未来应注重提升重复性、准确性, 推动自动化、智能化和集成便捷性, 持续完善气相色谱技术体系, 为天然气质量控制和安全利用提供有力保障。

关键词: 气相色谱; 天然气硫化物; 检测; 新材料; 研究进展; 展望

中图分类号: TE642 文献标识码: A DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2025.05.013

Research progress, challenges and prospects of gas chromatography technology for sulfur compound detection in natural gas

CHEN Zixun^{1,2}, ZHOU Li^{1,2,3}, WU Shuhong^{1,2,3}, HUANG Ling^{1,2,3}, ZHANG Pu^{1,2,3}

(1. Natural Gas Research Institute, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan 610051, China; 2. Key Laboratory of Natural Gas Quality Control and Energy Measurement, State Administration for Market Regulation, Chengdu, Sichuan 610213, China; 3. CNPC Key Laboratory of Natural Gas Quality Control and Energy Measurement, Chengdu, Sichuan 610213, China)

Natural Gas Industry, Vol.45, No.5, p.150-161, 5/25/2025. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: Sulfur compounds in sulfur-containing natural gas are toxic and pose environmental pollution risks, so they have a great impact on the safe production, purification, transportation and trading of natural gas. The application of gas chromatography to sulfur-containing natural gas detection can accurately monitor sulfur compound content of natural gas. So far, however, the gas chromatography technologies for detecting sulfur compounds in natural gas have not been systematically analyzed and summarized. After introducing the separation principles of gas chromatography technology briefly, this paper systematically summarizes the application progress and specific cases of gas chromatography technologies in sulfur compound detection in natural gas, and points out the challenges and development trends of gas chromatography technology in the detection of sulfur-containing natural gas. The following results are obtained. First, the automatic injection and pretreatment of gas chromatography injection technology for sulfur compounds in natural gas and the impurity treatment and stable pressure, flow rate and temperature control before injection are beneficial for ensuring the stability of analytical data and need further research. Second, there are currently multiple models of gas chromatography columns available for the separation and analysis of sulfur compounds, and the emergence of new materials and the optimization of analysis methods will further improve the separation and detection of sulfur compounds. Third, thermal conductivity detector (TCD), flame photometric detector (FPD) and sulfur chemiluminescence detector (SCD) are currently the most mature gas chromatography technologies used for the detection of sulfur compounds in natural gas. The combination of multiple detectors and the introduction of new detectors have expanded the application of gas chromatography in natural gas detection. Fourth, standardization construction promotes the development of gas chromatography technologies, and domestic and foreign standards for gas chromatography of sulfur compounds in natural gas are continuously updated and improved. In conclusion, gas chromatography technologies are still in the stage of continuous development and breakthrough. In the future, attention should be paid to improving repeatability and accuracy, promoting automation, intelligence and integration convenience, and continuously improving the gas chromatography technology system, so as to provide strong guarantees for the quality control and safe utilization of natural gas.

Keywords: Gas chromatography; Sulfur compounds in natural gas; Detection; New material; Research progress; Prospect

基金项目: 中国石油西南油气田公司博士后工作站科学研究与技术开发项目“天然气硫化物分析用色谱固定相分离机理及设计制备研究”(编号: 2024D108-01-01)。

作者简介: 陈梓浔, 女, 1997年生, 博士; 主要从事天然气分析测试及其标准化方面的研究工作。地址: (610213) 四川省成都市天府新区天研路218号。ORCID: 0009-0004-3284-2728。E-mail: chen梓浔@petrochina.com.cn

0 引言

天然气是目前世界上应用最为广泛的清洁能源，含硫天然气作为一类特殊的天然气资源，因丰富的储量和高标准的安全要求而备受关注^[1-2]。含硫天然气中的硫化物可分为无机硫和有机硫，包括有硫化氢(H_2S)、羰基硫(COS)、二硫化碳(CS_2)、甲硫醇(CH_3SH)、乙硫醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$)、甲硫醚(CH_3SCH_3)、四氢噻吩(THT)等19种形态^[3-5]。其中，硫化氢具有毒性和腐蚀性，硫化物不仅可能导致催化剂中毒，其燃烧产物二氧化硫还会对环境造成污染^[6-7]。精准检测天然气中硫化物的形态、种类和含量，对指导天然气的净化和生产、质量控制和精确计量以及保障天然气的安全使用、运输及贸易交接至关重要，因此，前人在硫化物监测方面开展了大量研究与实践工作^[8]。

目前，天然气中硫化物的检测已有多种方法，如氢解—速率法^[9]、氧化微库仑法^[10]和紫外荧光法^[11]。然而，这3种方法仅能测定硫化物的总含量，无法实现硫化物的形态分析。相比之下，气相色谱法(GC)作为一种高效分离检测手段，不仅能够实现对多种形态硫的精准检测，还可通过加和各形态硫含量得到总硫含量，是目前世界上应用最为广泛的天然气检测技术，国际认可度高^[12]。

近年来，气相色谱技术与新型检测器的结合拓展了检测技术方向。同时，随着在线便携式检测、微量检测及数据即时传输等需求的不断提升，气相色谱技术的发展对天然气硫化物的分析检测具有越来越重要的意义。目前，在天然气中硫化物的分析检测研究方向，国内外尚未见对气相色谱技术体系进行系统性的研究和报道。为此，笔者系统总结了用于天然气硫化物检测的气相色谱进样技术、分离技术及检测技术的研究与应用现状，分析了硫化物检测的色谱前沿技术，提出了当前面临的挑战与未来发展方向，为天然气检测技术的发展及保障天然气质量与安全提供参考。

1 气相色谱技术原理

气相色谱法是基于物理分离的分析方法，将气体作为流动相，利用待检物质在沸点、极性、分子尺寸及吸附特性上的差异，分离和分析混合组分^[13-15]。气相色谱仪主要由6个部分组成：气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、温度控制系统和数据记录

处理系统，核心流程包括进样、分离和检测。进样过程是利用进样口实现样品组分的瞬间汽化和分流；分离过程是依靠色谱柱进行，分离后样品组分进入检测器，完成检测过程。在最终检测时，响应信号通过软件系统分析生成谱图和数据结果，根据不同保留时间和信号强度，对组分进行定性和定量分析。以分离含多种硫化物的混合气中的硫化氢为例(图1)，混合气随载气通过进样口分流后进入色谱柱，由于硫化氢分子尺寸小、沸点低，与固定相的作用力最小，从色谱柱中最先流出；其他硫化物与固定相作用力更强，停留时间更长；因此，硫化氢与其他硫化物彼此分离，按先后顺序离开色谱柱进入检测器被检测。

气相色谱技术是分离和检测结合的技术，在复杂多组分混合物质的定性与定量分析中具有重要应用价值。基于上述原理，下文将重点探讨气相色谱技术在含硫天然气检测中的研究进展，包括进样技术、分离技术和检测技术的最新发展情况。

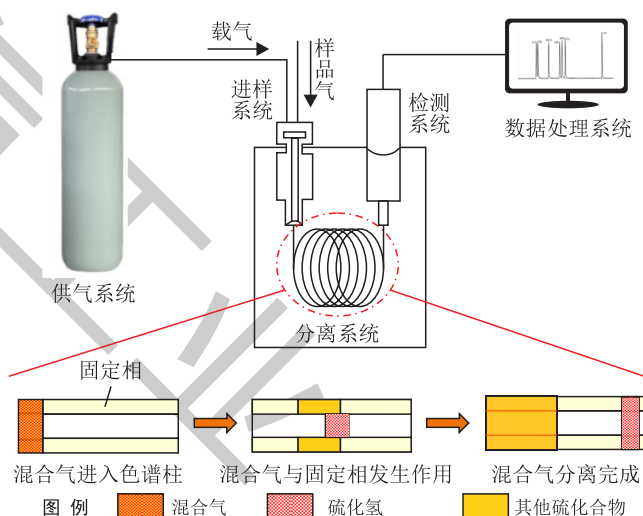


图1 以硫化氢分离为例的色谱分离过程简图

2 气相色谱技术在含硫天然气检测中的研究进展

2.1 天然气硫化物气相色谱进样技术

在气相色谱使用过程中，需要对分流比、进样阀的控制进行合理设置，进样参数与分析方法的设置也是相互链接的，因此，针对进样技术的研究需要结合气相色谱进行整体考量。周泽义等^[16]研制的多路气体自动进样器可与气相色谱联机，实现16瓶气同时进样，显著提高分析效率。此外，大量研究^[17-18]

通过优化气体储存室、阀室和通路的设计,改善了进样系统。使用气体自动进样器和阀切换系统可以减少人为误差,实现待测气体的快速、自动、稳定进样,配套产品在实际应用中已取得良好效果。尽管如此,目前大多数天然气检测实验室仍采用将取样装置直接连接气相色谱的传统方式。

除了进样器的设计改进,样品前处理技术也是气相色谱进样技术优化的重要方向:邓凡峰等^[19]利用半导体制冷与填料耦合作用实现多种硫化化合物的低温富集,优化硫化化合物的响应;丁萌萌等^[20]则利用电子制冷的聚集冷阱预吹扫去除氧气、二氧化碳及惰性气体,提高气相色谱检测含硫化化合物的抗干扰能力。调研文献结果显示,将预浓缩富集方法与色谱条件的优化相结合,可以有效提升硫化化合物检测的灵敏度,实现痕量硫化化合物的准确检测。

自动进样、前处理均为可用于天然气检测的进样技术,而通过进样前杂质的净化过滤、电子功率控制系统(EPC)性能的提升有助于压力、流量等参数的稳定,更精确的进样口温度设置、阀门的选择及连接管线的处理也有利于保障分析数据的准确性,这些技术都有待进一步研究提高。

2.2 天然气硫化化合物气相色谱分离技术

在优化进样技术的同时,分离技术作为气相色谱的核心环节,对硫化化合物的精准检测同样至关重要。其中,气相色谱柱作为分离系统的关键,已有多种型号可用于硫化化合物的分离分析,包括安捷伦、岛津、Restek等进口气相色谱柱和部分国产色谱柱。

目前分析硫化化合物的气相色谱柱多以毛细管柱为主,色谱的实际分离效果取决于固定相的性质。由于含硫天然气中硫化化合物种类多且极性较弱,硫分析柱通常选用非极性或弱极性固定相。此外,小分子硫化化合物挥发性强,需选用厚液膜色谱柱以实现有效分离。

随着科技发展,越来越多新材料被应用于固定相的开发。但由于现有商品柱已基本能满足使用要求,针对含硫天然气检测的色谱柱固定相研究相对有限。Yakovleva等^[15,21]基于聚(1-三甲基硅烷-1-丙炔)(PTMSP)材料设计了混合固定相和改性固定相,并将其用于分离天然气及加工产物中碳氢化合物(甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、乙烯和丙烯)和含硫气体(硫化氢、二氧化硫、羰基硫),与许多商品柱相比体现出更高的分离选择性和更快的分析速率。Chen等^[22]研究了Cu-BTC、MIL-53(Al)和UiO-66(Zr)等材料对天然气中叔丁基硫醇(TBM)的吸附性能;Hamon等^[23]

和Petit等^[24]则探讨了多种金属有机骨架(MOFs)材料对硫化氢的吸附特性,发现MIL-53(Al, Cr)和MIL-47(V)表现出可逆的硫化氢吸附能力,表明这些MOFs材料有望用作硫分析色谱柱的固定相。许红等^[25]采用巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)模拟方法,研究了33种代表性MOFs材料对硫化氢/甲烷混合气体的选择性分离情况,结果表明,官能团极性越强、材料孔径越小,越有利于硫化氢的选择性分离。这些研究为新材料在色谱分离中的应用提供了理论支持,同时也为硫化化合物检测中色谱柱的优化指明了方向。

在天然气硫化化合物的气相色谱分离技术中,除色谱柱的优化,分析方法的改进也至关重要。王小雨等^[26]研究进样量、分流比等色谱条件对测定结果的影响,通过噻吩和二硫化碳含量与峰面积响应规律确定了微量硫化化合物的定量方法。Zendehdel等^[27]提出了使用含有醋酸汞的浸渍玻璃纤维对甲基乙基硫化物(MES)、二甲基硫化物(DMS)和叔丁基硫醇(TBM)等加臭剂进行空气取样,结合气相色谱-质谱法(GC-MS)提出了精准的分析方法。王宏莉等^[28]利用微流控制器,切除高浓度硫化氢,避免了对检测器的污染及对其他硫化化合物测定的干扰。全二维气相色谱法(GC×GC)是一种能够实现对多种复杂气体同时分析和精确测定的色谱分离新技术,主要原理是使用调制器将第一根柱子中未完全分离的组分切割至第二根极性不同的色谱柱进行二次分离。目前,GC×GC技术在实验室中逐渐被接受,GC×GC和多种检测器的结合应用可以更好地鉴定样品中的硫化物^[29-32]。Li等^[33]通过GC×GC结合质谱(MS)、火焰离子化检测器(FID)对数百种硫化物进行了分子组成和结构的全面表征及定量,将硫化物的识别从分子式水平推进到单个分子水平,为开发脱硫催化剂和工艺提供了理论指导。

分离技术是气相色谱的核心,色谱柱和分析方法的优化均有利于进一步改善硫化化合物的分离检测。在环境科学和生物医药领域,一些新材料已经被用作固定相以提升色谱分离性能,这一经验同样适用于天然气硫化化合物检测。随着新材料和新技术的持续发展,科研人员有望在天然气检测行业对色谱固定相和分析方法继续进行更新,提高分离效率,拓宽检测范围。

2.3 天然气硫化化合物气相色谱检测技术

随着分离技术的不断优化,检测技术也在快速发展,在天然气硫化化合物含量的测定中,目前普遍应

用的检测器有硫化学发光检测器（SCD）、火焰光度检测器（FPD）、脉冲火焰光度检测器（PFPD）以及热导检测器（TCD）。此外，一些新型检测技术如离子迁移检测器（IMS）、微热导检测器（ μ TCD）等也逐渐被投入实际应用^[34]。这些检测器原理不同、性能不同，适用场景也有区别。由于天然气中含硫物质种类多，含量范围跨度大，应根据具体需求选用合适的检测器，以确保对硫化物进行精准检测。表 1 总结了可用于硫化物检测的不同检测器的特性和应用场景。

表 1 常见的检测器类型、特征及应用情况统计表

检测器	类型	特征	应用
TCD	通用型，热学检测器	非破坏型，通用性好，结构简单，性能稳定，灵敏度适宜，对多种物质产生响应，应用最广	可检测硫化物、烃类、无机物等多种物质
FID	通用型，离子化检测器	破坏型，结构简单，稳定性好，对有机化合物具有很高的灵敏度，响应迅速，线性范围宽	可进行烃类、四氢噻吩、硫醇等有机化合物分析，不能检测硫化氢
FPD	选择性，光学检测器	对含磷、含硫化物有高选择性、高灵敏度	污染物中含磷、硫化物微量或痕量分析
PFPD	选择性，光学检测器	对含磷、含硫化物有高选择性、高灵敏度	石油化工产品中的硫、有机磷农药、香料和香精分析、饮料级二氧化碳中的硫检测
ECD	选择性，离子化检测器	只对具有电负性的物质有信号，灵敏度受待测物质的电负性影响	可分析测定卤化物、含磷（硫）化合物等电负性物质
AED	通用型 / 选择性，光学检测器	集通用性和选择性于一体，选择性强、灵敏度高	除 He 以外的所有元素的检测分析
SCD	选择性，光学检测器	硫选择性检测器，灵敏度高，对硫检测线性响应和等摩尔响应	主要用在化工能源行业中痕量形态硫或总硫的测定
MSD	通用型，离子化检测器	鉴别能力很强，灵敏度极高，分析过程简便快速	广泛应用于农药残留检测、环境监测领域中复杂组分分析，适用于分析复杂未知物
IMS	选择性，离子化检测器	灵敏度高，检测速度快，选择性高，操作简单	适合于非烃类化合物的快速检测与实时监测
μ TCD	通用型，热学检测器	结构简单，性能稳定，灵敏度适宜，线性范围宽	适合多种物质的微量分析，能用于便携式设备

资料来源：据本文参考文献 [34-35]，有修改。

2.3.1 热导检测技术

热导检测技术是使用 TCD 作为检测器的技术。TCD 是一种非破坏型的通用检测器，工作原理是基于不同气体组分具有不同的热导率，样品气体与载气混合进入热导池，其中组分浓度的变化导致热传导量的变化，热丝电阻随之改变，产生电压差，形成电信号，最终通过谱图反映组分的浓度变化。TCD 构造简单、稳定性好，理论上可用于任何组分的检测。

然而，由于 TCD 对天然气中的烃类、无机物和其他物质均有响应，在将它用于硫化物的检测时需对谱图中的信号峰进行仔细甄别，或通过选用合适的色谱柱实现对天然气硫化物的精准检测分析（图 2）。Yakovleva 等^[15]选用 PTMSP 聚合物和聚（苯基-1-丙炔）作为 PLOT 毛细管柱的固定相，分离出含硫天然气中的硫化氢、二氧化硫、羰基硫和二硫化碳，并结合 TCD 等多种检测器实现体积浓度为 $(5 \sim 10) \times 10^{-6}$ 范围内硫化物的检测，对浓度为 $(1 \sim 3) \times 10^{-6}$ 的硫化氢的检测重复性达到 2% ~ 8%。尽管在天然

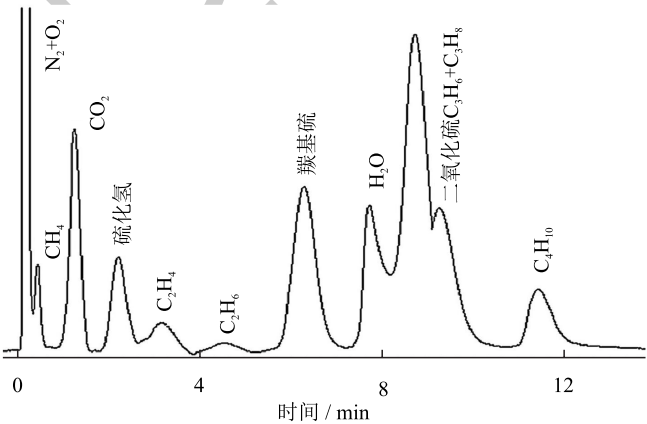


图 2 GC-TCD 检测混合气体色谱图
(资料来源：据本文参考文献 [15])

气硫化物的实际检测中通常选用灵敏度更高、选择性更强的检测器，但 TCD 不破坏待测成分，在样品收集方面具有独特优势，与其他仪器联用有助于拓宽检测范围和应用。

随着微机电系统（Micro Electro Mechanical System，

简称 MEMS) 技术的发展, 气相色谱技术逐步向微型化发展, μ TCD 即是热导检测技术的微型化成果, 是一类最常见的微型检测器, 具有质量轻、体积小、死体积小及灵敏度高的特点。GC- μ TCD 可用于硫化化合物气体标准物质的检测, 对硫化氢、羰基硫、甲硫醇和乙硫醇组分的检出限可达 1×10^{-6} , 检测方法的重复性满足相对标准偏差 $RSD \leq 10\%$ ^[34]。邓凡峰等^[36-37]采用芯片化集成的 GC- μ TCD, 选用适当的分析模块组合, 在 85 s 内完成了对模拟天然气中常规组分、12 种硫化化合物以及重烃和苯系物的快速检测(图 3)。 μ TCD 作为通用型检测器, 与 TCD 一样检出限较高, 对痕量硫化化合物的响应偏低, 且易受烃类物质干扰(图 3-c), 仅适用于不含丁烷及以上组分的天然气。但作为微型气相色谱的检测器, μ TCD 在缩小仪器体积、降低仪器功耗方面具有显著优势, 有助于实现仪器的微型化和便携化, 消除因时间、空间改变导致的实验误差。目前, GC- μ TCD 已实现便携检测应用, 轻便、在线、快速分析也是未来天然

气硫化化合物在线检测的重要发展方向。

2.3.2 火焰光度检测技术

火焰光度检测技术是一种对在富氢火焰中燃烧所产生的碎片分子返回基态时发出的特征光进行检测的技术, 利用该技术形成的 FPD 可用于含磷、硫化化合物的微量或痕量分析。在 FPD 中, 含硫化化合物燃烧时发出蓝紫色的特征光(波长范围为 350 ~ 430 nm, 最大强度为 394 nm)^[26]。FPD 对硫的响应值很高, 灵敏度可达几十到几百 C/g, 对硫的检出限为 10 ~ 11 g/s。

GC-FPD 是被列入国家标准《天然气 含硫化化合物的测定 第 10 部分: 用气相色谱法测定硫化化合物》(GB/T 11060.10—2021)^[35]中的方法, 该技术具备在线检测功能, 可用于天然气净化厂过程控制和产品质量监督。文献调研结果表明, GC-FPD 在仪器检测能力确认实验中成功检测了 9 种硫化化合物, 检出限达 1 mg/m^3 , 检测方法的重复性 $RSD \leq 10\%$ (图 4-a)^[34]。Margo 等^[38]开发了一种使用 GC-FPD 检测甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、甲硫醚、二甲基二硫醚和二乙基二硫醚的简单方法, 方法具有高重复性, 相对标准偏差均低于 3.5%, 可为天然气脱硫技术提供技术支撑。韩冰莹等^[39]通过优化光电倍增管极化电压、氢气和空气流量比(氢空比)等条件优化了 FPD 的响应性, 实现了对硫化化合物的高效准确实时在线检测。Ni 等^[40]对 FPD 进行改造, 通过调整氢气和空气的流速、光学组件、石英棒等, 增强硫特征光的发射强度, 将 FPD 对硫化化合物的检出限降至 0.3 ~ 0.5 (pg · S)/s。FPD 成本较低, 是目前最常用的天然气硫化化合物气相色谱检测技术之一, 但在实际使用中仍存在问题: 烃类化合物在检测器火焰中燃烧产生 CO_2 会干扰检测, 大量烃类化合物的存在可能导致火焰发出的光辐射淬灭, 影响硫化化合物检测; 此外, 火焰中的气体流速和分子结构也会影响 FPD 对硫的响应, 导致响应值偏离浓度的平方关系。

为解决烃类淬灭的问题, 脉冲火焰光度检测器(PFPD)应运而生。PFPD 将空气和氢气流速限制在 FPD 的 1/10, 混合气体在经过点火室和燃烧室时促使火焰不断燃烧后熄灭, 形成脉冲式的火焰, 硫化化合物发光时烃类化合物发光已经结束, 有效避免了烃类干扰。

与传统的 FPD 相比, PFPD 具有更高灵敏度和选择性(可高达 10^7)、没有烃类淬灭的优点。早在 21 世纪初, 肖细炼等^[41]便利用 GC-PFPD 建立了天然气中硫化化合物的形态鉴定及含量分析方法, 确认 PFPD 选择性强, 只输出硫信号(图 4-b)。赵蕾艳等^[42]

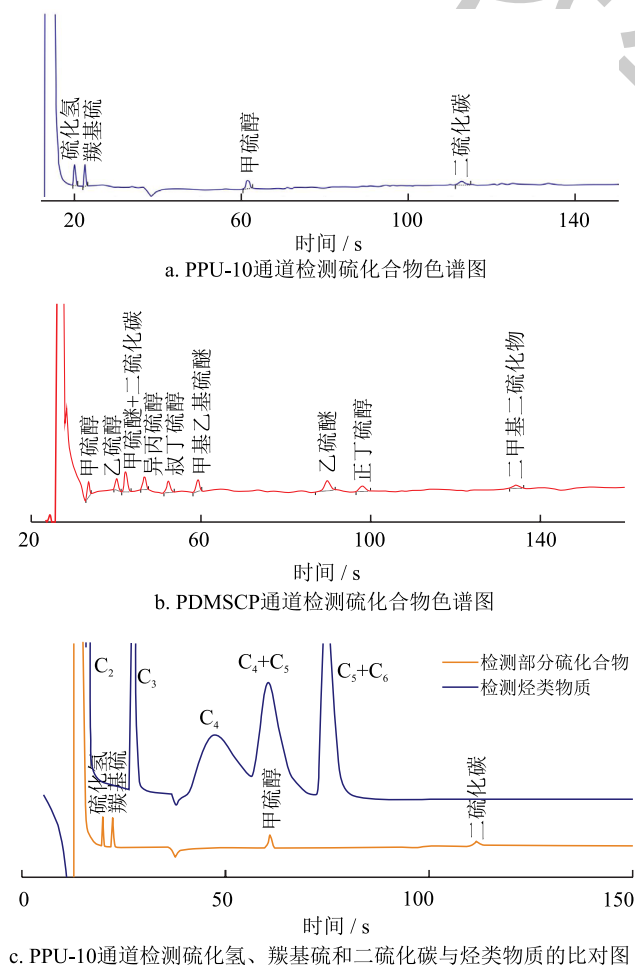


图 3 GC- μ TCD 检测色谱图

(资料来源: 据本文参考文献 [37])

借助 GC-PFPD 对焦化柴油中含硫化物的定量分析,对加氢脱硫反应动力学进行深入研究。近年来,郝静^[43]采用吹扫捕集/GC-PFPD 法进行甲硫醚 (DMS)、二甲二硫 (DMDS) 的测定,为痕量 (ng/L 级) 硫醚类化合物的分析检测提供了快捷简便的方法。Sandra 等^[44]通过优化 GC-PFPD 的进样器温度和载气流速,使硫在 10 ~ 200 mg/L 范围内线性响应较好,并保证了测试的快速、可靠和安全性。尽管 PFPD 性能优异,非常适用于天然气中硫化物的检测,并在石化行业中基本可取代 FPD 和原子发射检测器 (AED),但由于价格昂贵及 SCD 的兴起, PFPD 的实际应用范围仍较小,发展较为缓慢。

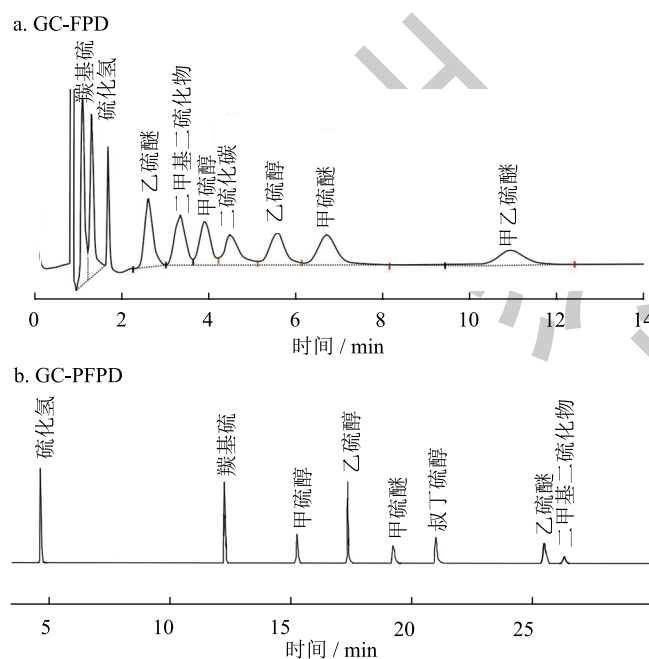


图4 GC-FPD 和 GC-PFPD 检测硫化物色谱图

(资料来源: 据本文参考文献 [34, 41])

2.3.3 硫化学发光检测技术

硫化学发光检测技术是一种专用于含硫化物的选择性检测技术,由该技术发展形成的 SCD 是目前公认检测硫元素最灵敏、选择性最佳、检测范围最宽的检测器。硫化学发光检测技术的工作原理是使含硫化物在高温下燃烧生成气态硫氧化物 (SO), SO 与臭氧 (O₃) 反应形成激发态二氧化硫 (SO₂^{*}), 激发态 SO₂^{*} 衰变为基态,发出蓝色特征光谱 (波长范围为 280 ~ 420 nm), 通过对该特征光谱的接收和检测,实现对硫的定性定量检测^[45]。

将 SCD 和 GC 科学结合,可快速、简单并准确地测定天然气中的硫化物含量。这种检测方法重复性高、检出限低 (0.01 mg/m³),且 SCD 的响应值与

硫原子浓度呈线性关系,即对所有含硫化物均呈等摩尔响应。因此,理论上仅需 1 种含硫化物的标准气体混合物即可实现硫的定量检测。史得军等^[46]曾建立 GC-SCD 测定液化石油气中含硫化物组成的分析方法,通过对色谱进样方式和色谱程序升温条件的优化,实现了对硫化氢、羰基硫等 30 种含硫化物的有效分离。Wu 等^[47]通过 GC-SCD 对原油中的有机硫化物进行表征,有效避免轻质石油馏分挥发性成分的损失。Prasantongkolmol 等^[48]利用 GC-SCD 技术研究了油指纹图谱的形成方法,并进行了化学计量分析,验证了 GC-SCD 技术在漏油识别中的应用潜力。Xu 等^[49]开发了一种新型无填充阱预浓缩入口系统,与 GC-SCD 集成后用于测量氢气中的超痕量硫化物,通过捕获 400 mL 氢样品,可以实现含硫物质的最佳检出限为 0.002 ~ 0.004 nmol/mol,该方法也有望应用于天然气或掺氢天然气的含硫化物检测 (图 5)。

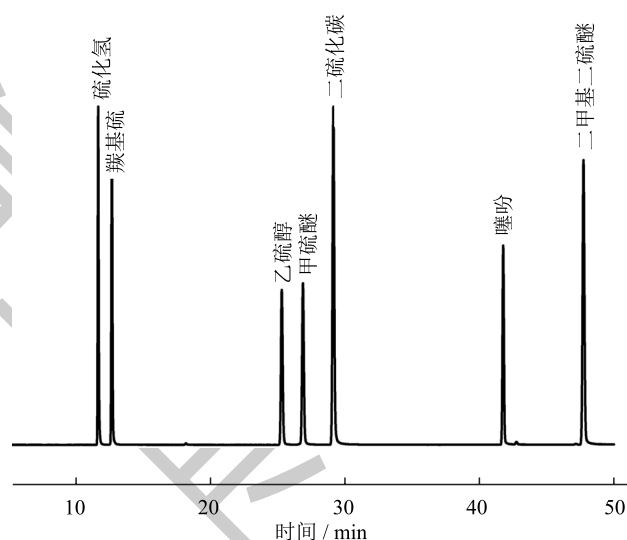


图5 GC-SCD 检测多种硫化物色谱图

(资料来源: 据本文参考文献 [49])

与其他检测器相比,SCD 选择性强,灵敏度高、线性响应范围宽,没有基质淬灭效应,是一种理想的硫化物分析检测器。目前,SCD 已经覆盖了几乎各行业中硫化物的分析领域,与其他检测器配合使用还可以实现对天然气中多种物质的同时测定。但 SCD 也存在一些局限性,如检测温度高、载气纯度要求严格、陶瓷管易受损的问题,限制了 SCD 在线检测的应用。

2.3.4 其他检测器及色谱检测技术

除以上提到常见的色谱检测技术外,火焰离子化检测技术无法检测硫化氢,且对复杂含硫化物

的检测准确性较差；电子捕获检测技术线性范围窄、重现性较差且维护成本高；原子发射检测技术对硫原子的选择性低，存在操作难、检测时间长、价格昂贵的问题。因此，在天然气行业已不再将火焰离子化检测器（FID）、电子捕获检测器（ECD）、原子发射检测器（AED）用作硫化合物的检测器。

质谱检测技术作为一种理想且全面的检测手段，与气相色谱联用后能检测一定丰度的硫化氢和有机硫，如甲硫醇、乙硫醇、异丙硫醇 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$]、正丙基硫醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$)、二硫化碳、二甲基二硫醚 (CH_3SCH_3)、甲基乙基二硫醚 ($\text{CH}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$)^[50] 等，展现出广阔的应用前景。近年来，发展出的新技术——离子迁移谱技术（IMS）结合气相色谱，可在避免烃类物质干扰的同时，表现出高灵敏性和低检出限的优势。研究表明，GC-IMS 可对天然气中 12 种形态硫进行检测，单个硫化合物的检出限为 $0.01 \sim 0.12 \text{ mg/m}^3$ ，在 $0 \sim 30 \text{ mg/m}^3$ 范围内该方法的定量重复性小于等于 3%^[51]。与其他传统分析技术相比，GC-IMS 无需二次分离，可形成三维谱图，检出限达 10^{-9} 级别，重现性好且操作简单，已逐渐在石油与天然气行业中得到应用，在在线检测和智能化应用领域也有较大发展空间。

此外，研究人员还探索了其他检测技术在天然气硫化物检测中的应用。如李俊成等^[52] 结合气相色谱技术和光离子化检测器（PID），实现了对硫化氢、甲硫醚及二甲基二硫醚的检测，其中甲硫醚的检出限可达到 100×10^{-9} 。Fung 等^[53] 利用色谱柱 DB-624 与微分迁移率光谱检测器设计了一个便携检测平台，可在 22 min 内完成对四氢噻吩加臭天然气管线中硫醇、硫醚及四氢噻吩的检测。具有良好的信噪比和电离效率的新型增强型等离子体检测器（EPD）也被引入石油化工行业，使得天然气中的硫化合物的检出限达到 10^{-6} ^[54]。

以上所提到的均为单一检测技术的检测应用，为拓宽气相色谱在含硫天然气检测中的使用，研究者开始尝试多种检测技术的联用。Said-Ahmad 等^[55] 在 GC 的进样口配置阀门，实现从 TCD 到多收集器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICPMS）的精准中心切割，避免 MC-ICPMS 的饱和问题。该方法在 $25 \times 10^{-12} \text{ mol}$ 或 1.4×10^{-6} 的浓度下，对有机硫化物的灵敏度和准确度优于 0.03%；在浓度大于等于 0.7×10^{-6} 时，灵敏度和准确度优于 0.05%。Pan 等^[56] 将 FID 和 SCD 组合形成气相色谱系统，含硫化合物和碳氢化合物在 FID 燃烧后再进入 SCD，避免了 CO

对 SCD 的干扰，实现天然气中总硫含量的无干扰测定。

除检测技术性能的提升外，气相色谱技术在设备的节能环保和智能化方面也取得了显著进展，例如，增加远程连接操作功能以支持在线监测和定期故障排查。通过将数字化、智能化引入天然气检测领域，推动检测流程的自动化和多种检测技术的整合，从而提升分析效率和检测准确性。

2.4 天然气硫化物气相色谱技术标准化建设

标准化建设是推动天然气硫化物气相色谱技术发展的重要保障。早在 1981 年，国际标准化组织（ISO）便规范了使用电化学检测器测定天然气中硫化物的方法。2004 年，ISO 发布了 ISO 19739^[57]，对气相色谱法测天然气中的硫化物的技术进行了修订，取代了 ISO 6326-2:1981 和 ISO 6326-4:1994。随着对标准的逐步重视，我国自 1989 年起同步制定了 GB/T 11060 系列检测天然气硫化物的标准，其中《天然气含硫化物的测定 第 10 部分：用气相色谱法测定硫化物》（GB/T 11060.10）于 2014 年首次发布，成为我国使用气相色谱法测定硫化物的主要方法标准。随着天然气质量标准不断提升，《天然气》（GB 17820—2018）^[58] 中的硫指标逐步提高，推动了国内天然气硫化物检测相关技术和标准的更新，2021 年，GB/T 11060.10—2021^[35] 进行了第一次修订，补充了总硫测定范围（ $0.1 \sim 600 \text{ mg/m}^3$ ），增加了对精密度的要求。ISO 相关硫化物分析专家计划对 ISO 19739 进行修订，拟在标准中明确提出将气相色谱法检测得到的硫化物分析结果加和作为总硫含量。

GB 17820—2018 中提到了对天然气总硫或硫化氢含量测定瞬时值（一类气总硫小于等于 20 mg/m^3 ，硫化氢含量小于等于 6 mg/m^3 ）和连续监控的要求，但目前与天然气硫化物在线检测相关的标准主要来自美国材料与试验协会（ASTM），分别是《气相色谱法在线测定气态燃料中的硫含量》（ASTM D7165-22）、《用总硫分析仪在线测定气态燃料中的硫含量》（ASTM D7166-23）和《气相色谱和电化学检测法在线测定天然气和气体燃料中硫化物》（ASTM D7493-22）。国内在线检测领域的标准建设尚不完善，现有技术难以满足防爆要求且成本较高，因此，制定在线检测相关的国家标准将成为标准发展的新方向，这不仅能为现场质量监控提供依据，还能推动在线检测技术的创新与进步。

随着气相色谱分离技术与检测技术的不断优化

以及政策和市场的变化,国际标准和国家标准将持续更新。然而,标准研制常常滞后于技术研发,且周期较长。因此,标准制定需从长远规划,紧跟技术发展,及时纳入新技术,确保技术与标准同步^[59-60]。同时,国内专家应积极参与国际标准制修订,推动国内外标准协同发展^[61]。标准的进步也推动着技术的进步,含硫天然气的开发使用与检测技术的提升也将受益于法规和标准的完善。

3 天然气硫化物检测面临的挑战和发展方向展望

随着 GB 17820—2018 对总硫和硫化氢指标要求分别从 200 mg/m³、20 mg/m³ 降低至 20 mg/m³、6 mg/m³,天然气的质量监测和控制技术不断突破,对硫化物检测的基础理论和方法等提出了更高的要求,由此也带来了一系列新挑战。

在进样技术方面,自动进样器的使用未得到大力推广,导致气袋和气瓶取样方式的检测结果存在偏差,不同操作人员、不同时间进样分析结果也存在偏差;进样系统存在硫化物吸附或发生反应、温控不精、定量不准、阀门切换延迟等问题,影响检测结果的准确性、稳定性^[62]。

在分离技术方面,目前存在高浓度硫化氢干扰和微量硫化物分离两大难题。尤其对于高含硫天然气,尽管可通过反吹排出高浓度硫化氢,但硫化氢与羰基硫分离度较小,影响羰基硫检测结果的准确性^[28]。此外,部分色谱柱对硫化物的分离存在峰拖尾和分析时间较长等问题。在其他领域,针对气相色谱分离机理已开展了广泛研究,固定相和分析方法的选择已形成较为成熟的理论,但在天然气这一传统行业,对易挥发、难分离的小分子硫化物的研究仍显不足。如何有效评价和选择硫化物分离条件目前仍面临两大关键问题:①硫化物在色谱柱中的分离过程和机理缺乏深入研究;②对不同类型色谱柱中硫化物的吸附—解吸规律认识不足,解决这些问题还需开展大量实验研究工作。

在检测技术方面,现有最常用的3种检测技术(热导检测技术、火焰光度检测技术、硫化学发光检测技术)基本满足天然气硫化物的检测需求,但对分析效率、检测准确性、检出限的要求在不断提升。在线检测技术对检测器也提出了检测效率、及时性和防爆的新需求,现有的在线检测仪器由于购置和运行维护成本等因素未能得到普及,如何低成本实

现安全、实时、自动化检测是行业发展的痛点和难点。

为应对当前天然气硫化物检测所面临的新需求、新问题和新的挑战,天然气硫化物气相色谱检测技术的发展或将有以下趋势:

1) 进样系统方面。进样系统材料的改进、国产化配件的升级替代结合数字化和智能化技术提升气路、阀门的精准控制水平,优化针对多种取样方式和不同型号色谱仪器进样系统的适配性,进行产业化推广应用。

2) 色谱柱提升方面。加强硫化物在不同类型固定相中的解吸附规律研究,揭示硫化物在色谱柱中的分离机理,推动新材料在天然气检测领域的应用,研发新型固定相和色谱柱制备工艺,提升色谱分离性能。

3) 检测技术与信息化融合方面。着力于提高检测系统灵敏度、响应速度和结果重复性,提升检测的准确性和检测效率;联用不同检测技术,拓展气相色谱的分析能力和应用场景,如基于微机电系统和纳米技术,开发集成化、微型化、便携式、在线式气相色谱技术等;更新升级色谱分析软件、加强数字化与信息化实验室建设,实现自动化数据采集、处理和分析。

4) 标准体系建设方面。我国已开始天然气检测标准化体系建设,研发机构、设备厂商和应用单位积极参与标准的编制、宣贯及执行,全面提升检测技术水平和应用广泛性。随着检测精度提升和应用领域的拓展,天然气硫化物检测标准将持续更新,如针对硫化物在线检测技术及配套的行业、国家、国际标准的制定。标准体系建设需紧跟技术发展方向,强化国内外标准协同发展,推动检测创新技术的应用推广,为含硫天然气的开发和使用提供可靠的标准支撑。

4 结论

1) 气相色谱技术是含硫天然气检测中的重要组成部分,作为一项被广泛使用的检测技术,现在已经发展出的自动进样系统和样品前处理方法可用于天然气硫化物的检测进样;在实际应用中也已有多种型号的气相色谱柱用于天然气硫化物的有效分离;TCD、FPD 和 SCD 是目前最常用的天然气硫化物的气相色谱检测技术。

2) 气相色谱技术的突破和发展对保障天然气分析检测及质量安全至关重要,但聚焦于含硫天然气检

测的气相色谱的基础研究较少, 主要挑战集中在提高检测结果的准确性、稳定性和优化色谱分离性能上。

3) 气相色谱技术的突破需从进样、分离、检测 3 个方面多角度推进, 加强在线性、自动化、智能化、集成化发展, 推动标准化建设是下一步的重点方向。只有持续完善适用于天然气检测的气相色谱技术体系, 才能为天然气质量控制和安全利用提供坚实的技术保障。

参 考 文 献

- [1] 熊钢, 胡勇, 傅敬强, 等. 高含硫天然气净化技术新进展与发展方向[J]. 天然气工业, 2023, 43(9): 34-48.
XIONG Gang, HU Yong, FU Jingqiang, et al. New progress and development direction of high-sulfur natural gas purification technology[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(9): 34-48.
- [2] WAN Y, WANG L, YANG Y, et al. Research on optimization of sulfur solubility testing method for high-sulfur natural gas[J]. Processes, 2024, 12(6): 1210.
- [3] GRAS R, LUONG J, CARTER V, et al. Practical method for the measurement of Alkyl mercaptans in natural gas by multi-dimensional gas chromatography, capillary flow technology, and flame ionization detection[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216: 2776-2782.
- [4] 赵帅, 文绍牧, 廖柯熹, 等. 无损检测技术在高含硫天然气管道中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2025, 39(9): 24030169.
ZHAO Shuai, WEN Shaomu, LIAO Kexi, et al. Research development on the implementation of non-destructive testing technologies in high sulfur natural gas pipelines[J]. Materials Reports, 2025, 39(9): 24030169.
- [5] 杨超越, 常宏岗, 薛靖文, 等. 天然气中硫醇的深度脱硫溶剂研发与工业应用[J]. 天然气工业, 2023, 43(3): 123-132.
YANG Chaoyue, CHANG Honggang, XUE Jingwen, et al. Research & development and evaluation of a deep mercaptan removal solvent in natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(3): 123-132.
- [6] LIU G, HAO M Q, FAN S S, et al. A study on elemental sulfur equilibrium content in mixtures of methane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide under conditions of natural gas pipeline transmission[J]. Energies, 2023, 16(5): 2466.
- [7] 张智, 付建红, 白杨, 等. 高含硫气井钻完井技术新进展与发展展望[J]. 天然气工业, 2023, 43(9): 25-33.
ZHANG Zhi, FU Jianhong, BAI Yang, et al. New progresses and development prospects of drilling and completion technologies of high-sulfur gas wells[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(9): 25-33.
- [8] 常宏岗, 周代兵, 黄敏, 等. 中国天然气管网特点与计量要求[J]. 天然气工业, 2025, 45(3): 36-45.
CHANG Honggang, ZHOU Daibing, HUANG Min, et al. Characteristics and metering requirements of natural gas pipeline network in China[J]. Natural Gas Industry, 2025, 45(3): 36-45.
- [9] 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. 天然气含硫化化合物的测定 第 5 部分 用氢-解速率比色法测定总硫含量: GB/T 11060.5—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China & Standardization Administration of the People's Republic of China. Natural gas—Determination of sulfur compound—Part 5: Determination of total sulfur content by hydrogenolysis and rateometric colorimetry method: GB/T 11060.5-2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [10] 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. 天然气含硫化化合物的测定 第 4 部分: 用氧化微库仑法测定总硫含量: GB/T 11060.4—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China & Standardization Administration of the People's Republic of China. Natural gas—Determination of sulfur compound—Part 4: Determination of total sulfur content by oxidative microcoulometry method: GB/T 11060.4-2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [11] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 天然气含硫化化合物的测定 第 8 部分用紫外荧光光度法测定总硫含量: GB/T 11060.8—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
State Administration for Market Regulation & Standardization Administration of the PRC. Natural gas—Determination of sulfur compound—Part 8: Determination of total sulfur content by ultraviolet fluorescence method: GB/T 11060.8-2020[S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.
- [12] 李晓红, 沈琳, 罗勤, 等. 天然气总硫含量在线检测标准方法及其相关技术[J]. 天然气工业, 2017, 37(9): 97-102.
LI Xiaohong, SHEN Lin, LUO Qin, et al. Standard methods and related techniques for on-line detection of the total sulfur contents in natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(9): 97-102.
- [13] 金言, 李文博, 祝雨晨, 等. 用于气相色谱分离的金属有机框架固定相的研究进展[J]. 分析化学, 2025, 53(1): 1-13.
JIN Yan, LI Wenbo, ZHU Yuchen, et al. Advances of metal-organic framework stationary phases for gas chromatographic separations[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(1): 1-13.
- [14] BREHMER T, DUONG B, BOEKER P, et al. Simulation of gas chromatographic separations and estimation of distribution-centric retention parameters using linear solvation energy relationships[J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1717:

- 464665.
- [15] YAKOVLEVA E Y, PATRUSHEV Y V. Porous-layer columns with a poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) stationary phase for determining of catalytic reactions components, natural gas and its processed products[J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1693: 463883.
- [16] 周泽义, 周鑫, 王德发. 多路气体自动进样器的研制 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(5): 530-532.
ZHOU Zeyi, ZHOU Xin, WANG Defa. Development of new auto injection installation for analysis of gas mixtures in cylinder[J]. *Journal of Instrument Analysis*, 2010, 29(5): 530-532.
- [17] 乔雨, 谭智耀, 景行. 一种气体钢瓶自动进样器, CN 212082992 U[P]. 2020-12-04.
QIAO Yu, TAN Zhiyao, JING Xing. An automatic gas cylinder sampler, CN 212082992 U[P]. 2020-12-04.
- [18] 尹希杰, 杨海丽, 陈培宇. 一氧化碳气体自动进样装置及其同位素测试方法研究 [J]. *质谱学报*, 2025, DOI: 10.7538/zpxb.2024.0150.
YIN Xijie, YANG Haili, CHEN Peiyu. An automatic injection device and the method for carbon and oxygen isotope analyses of carbon monoxide[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2025, DOI: 10.7538/zpxb.2024.0150.
- [19] 邓凡锋, 邓文清, 徐冰艳, 等. 车用 PEMFC 氢燃料中痕量硫化物的分析方法研究 [J]. *太阳能学报*, 2024, 45(12): 562-569.
DENG Fanfeng, DENG Wenqing, XU Bingyan, et al. Analysis method studies of trace sulfides in hydrogen fuel for PEMFC vehicles[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2024, 45(12): 562-569.
- [20] 丁萌萌, 张琳, 沈秀娥, 等. 电子制冷预浓缩仪—气相色谱—质谱法测空气中含硫化物 [J]. *中国环境监测*, 2022, 38(3): 146-156.
DING Mengmeng, ZHANG Lin, SHEN Xiue, et al. Determination of sulfur compounds in the air by gas chromatography mass spectrometry with electronically controlled cryo-focusing unit[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(3): 146-156.
- [21] YAKOVLEVA E Y, PATRUSHEV Y V, IVANOV D P, et al. Gas chromatography columns based on functionalized polymer for the analysis of catalytic reaction products[J]. *Chromatographia*, 2018, 81: 1305-1315.
- [22] CHEN G, TAN S, KOROS W J, et al. Metal organic frameworks for selective adsorption of t-butyl mercaptan from natural gas[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5): 3312-3321.
- [23] HAMON L, SERRE C, DEVIC T, et al. Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8775-8777.
- [24] PETIT C, MENDOZA B, BANDOSZ T J. Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 11(17): 3678-3684.
- [25] 许红, 童敏曼, 吴栋, 等. 金属—有机骨架材料用于去除天然气中 H₂S 的计算研究 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(1): 41-50.
XU Hong, TONG Minman, WU Dong, et al. Computational study of metal-organic frameworks for removing H₂S from natural gas[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(1): 41-50.
- [26] 王小雨, 李继文, 王川, 等. 气相色谱——选择性检测法分析工业用苯中微量含硫化物 [J]. *石油化工*, 2025, DOI: 10.3969/j.issn.1000-8144.2025.04.010.
WANG Xiaoyu, LI Jiwen, WANG Chuan, et al. Analysis of trace sulfur compounds in industrial benzene by gas chromatography—selective detection method[J]. *Petrochemical Technology*, 2025, DOI: 10.3969/j.issn.1000-8144.2025.04.010.
- [27] ZENDEHDEL R, GOHARI F A, TEHRANI B J, et al. Practical method for air sampling and analysis of some natural gas odorant[J]. *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, 2021, 27(2): 143-151.
- [28] 王宏莉, 迟永杰, 万莹, 等. 气相色谱法测定高含硫天然气中多种硫化物 [J]. *石油与天然气化工*, 2014, 43(3): 322-325.
WANG Hongli, CHI Yongjie, WAN Ying, et al. Determination of sulfur compounds in high sour natural gas by gas chromatography[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2014, 43(3): 322-325.
- [29] LORENTZ C, LAURENTI D, ZOTIN J L, et al. Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review[J]. *Catalysis Today*, 2017, 292: 26-37.
- [30] AUERSVALD M, KEJLA L, ESCHENBACHER A, et al. Detailed characterization of sulfur compounds in fast pyrolysis bio-oils using GC × GC-SCD and GC-MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 159: 105288.
- [31] AGUIA D V A, ROQUE J V, LIMA L A S, et al. Chemometric analysis combined with GC × GC-FID and ESI HR-MS to evaluate ultralow-sulfur diesel stability[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(9): 10415-10425.
- [32] SCARLETT A G, NELSON R K., GAGNON M M, et al. akashio grounding incident in Mauritius 2020: The world's first major spillage of very low sulfur fuel oil[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 171: 112917.
- [33] Li Y F; SU Y F; CHEN Z Y, et al. Comprehensive characterization of sulfur compounds in the diesel fraction using methylation/demethylation derived separation and GC × GC-MS/FID analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2025, DOI: 10.1007/s00216-025-05860-w
- [34] 周理, 王伟杰, 邢鹏飞, 等. 天然气总硫在线分析标准化研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2020, 49(4): 83-89.
ZHOU Li, WANG Weijie, XING Pengfei, et al. Research on standardization of on-line analysis of total sulfur in natural gas[J].

- Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49(4): 83-89.
- [35] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 天然气含硫化化合物的测定 第 10 部分: 用气相色谱法测定硫化化合物: GB/T 11060.10—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- State Administration for Market Regulation & Standardization Administration of the PRC. Natural gas—Determination of sulfur compound—Part 10: Determination of sulfur compounds using gas chromatography method: GB/T 11060.10-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [36] 邓凡锋, 王维康, 周鑫, 等. 微型色谱在天然气常规组分和硫化物快速分析中的应用 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2021, 46(3): 128-132.
- DENG Fanfeng, WANG Weikang, ZHOU Xin, et al. Application of micro gas chromatography in rapid analysis of conventional components and sulfides in natural gas[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(3): 128-132.
- [37] 王晓琴, 曾文平, 蔡黎, 等. 微型热导检测器气相色谱法在天然气总硫含量测定中的应用 [J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(3): 106-113.
- WANG Xiaoqin, ZENG Wenping, CAI Li, et al. Application of gas chromatography with micro thermal conductivity detector in determination of total sulfur content in natural gas[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2021, 50(3): 106-113.
- [38] ELZINGA M, ZAMUDIO J, VAN BOVEN KAARSMARKER S, et al. A simple method for routine measurement of organosulfur compounds in complex liquid and gaseous matrices[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1677: 463276.
- [39] 韩冰莹, 赵彬, 刘芋菁, 等. 气相色谱—火焰光度检测器法测定高炉煤气和焦炉煤气中硫化物的含量 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2024, 60(4): 365-370.
- HAN Bingying, ZHAO Bin, LIU Yujing, et al. Determination of sulfide in blast furnace gas and coke oven gas by gas chromatography with flame photometric detector[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(4): 365-370.
- [40] NI L X, LI S H, DING K, et al. Enhancement of chemiluminescence intensity of S₂* in non-premixed hydrogen microjet flame in the photometric detector for sulfur detection[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(4): 1969-1975.
- [41] 肖细炼, 李季, 蒋启贵, 等. 气相色谱—脉冲火焰光度法分析天然气中的硫化物 [J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(5): 437-439.
- XIAO Xilian, LI Ji, JIANG Qigui, et al. Determination of sulfur compounds in natural gas by gas chromatography with pulsed-flame photometric detector[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2009, 38(5): 437-439.
- [42] 赵蕾艳, 殷长龙, 柳云骐, 等. 焦化柴油中二苯并噻吩类含硫化化合物的加氢脱硫反应动力学 [J]. 石油学报 (石油加工), 2012, 28(2): 268-274.
- ZHAO Leiyan, YIN Changlong, LIU Yunqi, et al. Kinetics of DBTs Hydrodesulfurization in a coke diesel[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(2): 268-274.
- [43] 郝静, 乔铁军, 刘波, 等. 吹扫捕集/GC—PFPD 法测定水中含硫致嗅物质 [J]. 中国给水排水, 2012, 28(22): 128-131.
- HAO Jing, QIAO Tiejun, LIU Bo, et al. Purge and trap /GC—PFPD for determination of odorous sulfur compounds in water[J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(22): 128-131.
- [44] TORRES-HERRERA S, GONZÁLEZ-CORTÉS J, ALMENGLO F, et al. Development and validation of a sampling and analysis method to determine biogenic sulfur in a desulfurization bioreactor by gas chromatography coupled with a pulsed flame photometric detector (GC—PFPD)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127667.
- [45] 李春虎, 马莉丽, 成前辉, 等. 紫外荧光法与配备 SCD 的气相色谱法测定煤层气中硫化物含量的对比研究 [C]// 第 32 届全国天然气学术年会, 重庆, 2020.
- LI Chunhu, MA Lili, CHENG Qianhui, et al. Comparative study on the determination of sulphide content in coalbed methane by ultraviolet fluorescence method and gas chromatography equipped with SCD[Z]. The 32nd National Natural Gas Symposium, Chongqing, 2020.
- [46] 史得军, 陈菲, 吴小飞, 等. 液化石油气中含硫化化合物的分析方法研究 [J]. 石油化工, 2018, 47(8): 867-871.
- SHI Dejun, CHEN Fei, WU Xiaofei, et al. Analytical methods of sulfur compounds in liquefied petroleum gas[J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(8): 867-871.
- [47] Wu J X, MA C, ZHANG W L, et al. Molecular characterization of non-polar sulfur compounds in the full boiling range crude oil fractions[J]. Fuel, 2023, 338: 127323.
- [48] PRASANTONGKOLMOL T, THONGKORN H, SUNIPASA A, et al. Analysis of sulfur compounds for crude oil fingerprinting using gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector[J]. Marine Pollution Bulletin, 2023, 186: 114344.
- [49] XU C, ZHANG Y W, WANG Y M, et al. Accurate quantification of ultra-trace sulfur compounds in hydrogen by integrating fill-less trap pre-concentration with gas chromatograph and sulfur chemiluminescence detector[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(55): 23264-23277.
- [50] 徐梦瑶, 赵德银, 任广欣, 等. 塔河油田顺北区块天然气组分特征及成因分析 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2021, 46(2): 59-64.
- XU Mengyao, ZHAO Deyin, REN Guangxin, et al. Characteristics and genesis analysis of natural gas components in Shunbei area of Tahe Oilfield[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(2): 59-64.
- [51] 王晓琴, 周理, 沈琳, 等. 气相色谱—离子迁移谱法检测天然

- 气中形态硫的方法探讨[J]. 石油与天然气化工, 2022, 51(1): 110-117.
- WANG Xiaoqin, ZHOU Li, SHEN Lin, et al. Discussion on determination of sulfur compounds in natural gas by gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2022, 51(1): 110-117.
- [52] 李俊成, 张思祥, 周围, 等. 基于微气相色谱技术的含硫恶臭气体检测[J]. 现代化工, 2016, 36(12): 183-187.
- LI Juncheng, ZHANG Sixiang, ZHOU Wei, et al. Detection of sulfur containing odorous gas based on micro-gas chromatography technology[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(12): 183-187.
- [53] FUNG S, CONTRERAS R P, FUNG A G, et al. Portable chemical detection platform for on-site monitoring of odorant levels in natural gas[J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1705: 464151.
- [54] LUO Z, HAN F, TANG B, et al. Application of new enhanced plasma detector in detection of sulfur hexafluoride decomposition products[C]//International Conference on Electronic Information Engineering and Computer Science (EIECS 2022), DOI:2023.10.1117/12.2668587.
- [55] SAID-AHMAD W, WONG K, MCNALL M, et al. Compound-specific sulfur isotope analysis of petroleum gases[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(5): 3199-3207.
- [56] PAN Y, LI Z A, ZHOU X, et al. A system consisted of flame ionization detector and sulfur chemiluminescence detector for interference free determination of total sulfur in natural gas[J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(8): 1670-1674.
- [57] ISO. Natural gas—Determination of sulfur compounds using gas chromatography method: ISO 19739: 2004[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2004.
- [58] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然气: GB 17820—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- State Administration for Market Regulation & Standardization Administration of the PRC. Natural gas: GB 17820-2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [59] 许育鹏, 赵杰, 赵玥, 等. 油品分子波谱快速和在线分析标准方法现状与展望[J/OL]. 石油学报(石油加工), 2025, <https://link.cnki.net/urlid/11.2129.TE.20250220.1145.002>
- XU Yupeng, ZHAO Jie, ZHAO Yue, et al. Status and prospect of standard methods for rapid and online analysis of petroleum and its products by molecular spectroscopy[J/OL]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2025, <https://link.cnki.net/urlid/11.2129.TE.20250220.1145.002>
- [60] 陈新军, 刘曾勤, 申宝剑, 等. 深层煤层气勘探开发标准体系建设思考[J/OL]. 煤田地质与勘探, 2025, 53(5), doi: 10.12363/issn.1001-1986.25.02.0083.
- CHEN Xinjun, LIU Zengqin, SHEN Baojian, et al. Consideration on the construction of deep coalbed methane exploration and development standard system and discussion on implementation strategy[J/OL]. Coal Geology & Exploration, 2025, 53(5), doi: 10.12363/issn.1001-1986.25.02.0083.
- [61] 常宏岗, 周理, 罗勤, 等. 中国天然气国际化发展思考[J]. 天然气工业, 2022, 42(10): 1-9.
- CHANG Honggang, ZHOU Li, LUO Qin, et al. Progress and development of international standardization of natural gas in China[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(10): 1-9.
- [62] ARRHENIUS K, FRANCINI L, BUKER O. Sampling methods for renewable gases and related gases: challenges and current limitations[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022, 414: 6285-6294.
- (修改回稿日期 2025-03-25 编辑 张晓雪)



本文互动