天然气在线硫化氢气体检测仪

校准规范

**编制说明**

**2023年10月**

**一、任务来源**

天然气在线硫化氢气体检测仪校准规范制定任务由全国物理化学计量技术委员会下达。本任务由中国计量科学研究院和中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、江苏省计量科学研究院、广州计量检测技术研究院、北京市燃气集团有限责任公司、国家石油天然气管网集团有限公司西气东输分公司等共同承担制定工作。

**二、目的意义**

硫化氢对天然气管道具有腐蚀作用，会影响天然气的运输安全。硫化氢含量是GB/T 17820《天然气》中一项重要的产品指标。标准将天然气分为两类，规定一、二类天然气中硫化氢含量分别不大于6 mg/m3和20 mg/m3。

随着全球天然气贸易的快速发展，我国进口天然气不断增加，随着长输管线的建设、完善，使用管输天然气的用户也越来越多，天然气的贸易交接站点也不断增加。为保证在天然气贸易交接时的产品质量，以及下游用户的安全，根据GB/T 18603-2001《天然气计量系统技术要求》，天然气设计瞬时流量在50000立方米/小时以上的计量交接站应配备在线硫化氢气体检测仪，用于分析监控硫化氢含量。

天然气中硫化氢的检测，国内外都有许多不同原理、不同方法的相关标准。由于天然气产品标准对于硫化氢气体含量规定较低，天然气管道大部分使用国外公司生产的在线硫化氢气体检测仪，不同厂家、不同型号的仪器其分析原理及方法也不同，主要包括紫外荧光法、激光法、色谱法等。检定方法使用硫化氢气体标准物质作为检定器具，仪器的不确定度以及硫化氢气体标准物质的不确定度作为检定依据，以保证检定方法适用于不同的仪器。硫化氢气体标准物质已经广泛用于天然气工业领域，其作为检定器具具有可溯源性。

通过在“全国物理化学计量技术委员会”指导下制定的《天然气在线硫化氢气体检测仪》，将为建立天然气领域在线硫化氢气体检测仪的检定提供不可或缺的法规技术文件，对逐步建立与完善国家化学计量体系，更好地发挥计量学对国民经济发展的基础性支撑具有重要意义；对我国进口天然气的贸易交接以及国内天然气的贸易具有重要意义。

**三、技术依据**

本规范制定以国内实际情况为出发点，体现科学性、合理性、先进性、实用性。努力使规范校准项目、技术要求及校准方法与国际建议和国家（行业）标准、技术规范相符合。

本规范制定主要依据及参考了以下文件：

JJF 1001—2011通用计量术语及定义

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1071—2010 国家计量校准规范编写规则

GB 12358-2006作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求

GB 17820—2018天然气

GB/T 18603—2014天然气计量系统技术要求

**四、气体标准物质及天然气在线硫化氢气体检测仪情况**

1．校准用气体标准物质

现有的国家标准物质中，硫化氢气体标准物质的含量范围覆盖了1µmol/mol～20%，但是基本都是以氮气为平衡气。以甲烷为平衡气的硫化氢气体标准物质包括：GBW(E) 084012等2种，测量范围为（5-100）µmol/mol，扩展不确定度为2%。基本可以满足校准的需求。

2．仪器情况

天然气中硫化氢以及其他形态的硫化物有多种测量方法，在GB/T 11060系列标准中均有介绍。然而，在天然气管网中，在线硫化氢气体检测仪的工作原理主要分为乙酸铅反应速率法和吸收光谱法等两种原理，部分计量站也采用气相色谱测定天然气中的硫化氢以及其他硫化物。

乙酸铅反应速率法原理的硫化氢气体检测仪，目前主要由ENVENT和GALVANIC两家厂商提供的仪器占主流，其工作原理为：气体样品以恒定流量加湿后流经乙酸铅纸带，样品中硫化氢与乙酸铅反应生成硫化铅，纸带上产生棕黑色色斑。反应速率和色斑颜色变化速率与样品中硫化氢含量成正比，即通过光电检测色斑产生的信号测定硫化氢含量。目前此类仪器的测量范围多数集中在（0～100）µmol/mol，天然气干线管网中的主流测量范围均不超过20µmol/mol。

而吸收光谱法仪器中，以AMETEK以及部分国内公司产品为主，其工作原理为：气体样品以恒定流量通过检测室，其中硫化氢组分对特定波长的光产生吸收，吸光度与被测样品中硫化氢浓度成正比，即通过测量吸光度获得硫化氢含量。此类仪器的测量范围大多数为（0～50）µmol/mol。

部分计量站采用了色谱仪在线分析硫化氢含量。天然气样品通过色谱柱分离后，在硫检测器例如火焰光度检测器(FPD)等上响应，通过标准气体校准获得硫化氢含量。此类仪器的测量范围大多不超过20µmol/mol。

**五、制定内容说明**

1．范围

根据GB 17820《天然气》，进入我国管网的天然气种硫化氢含量均不超过20mg/m3(相当于14.1µmol/mol)；总硫含量不超过100mg/m3(相当于75µmol/mol)。考虑到大多数门站通常对硫化氢和总硫采用同一套仪器测量，即部分门站的硫化氢气体检测仪量程可以达到75µmol/mol。因此，结合现有在线硫化氢仪器的量程以及试验验证所覆盖的范围，确定：本规范适用于测量范围不超过100µmol/mol或150mg/m3的天然气在线硫化氢气体检测仪（以下简称仪器）校准。仪器的检测原理通常包括乙酸铅反应速率法和吸收光谱法，其他检测原理的仪器可参照本规范进行校准。

2. 计量特性

2.1示值误差

通过大量样机相关实验，大部分的样机的示值误差都能满足：±2.0 µmol/mol或±5%之一(质量体积浓度时，满足±2.8mg/m3或±5%之一)。即将示值误差定为相对误差不超过：±2.0 µmol/mol或±5%(质量体积浓度时，满足±2.8mg/m3或±5%)。

2.2 重复性

实验数据显示，大部分仪器的重复性（以相对标准偏差表示）不超过2%。

2.3 量程漂移

试验分别考察了6h以及24h以内的仪器漂移。结果表明，漂移最大值为-0.83mg/m3(仪器量程<30mg/m3)，和1.38ppm(仪器量程>30mg/m3，即>40ppm时)，因此量程漂移满足示值最大允许误差要求。

2.5 分析周期

根据目前试验结果，测定仪的分析周期分别为4min、1min，结合JJG 1055-2009关于天然气在线色谱仪的分析周期不超过6min，从一致性的角度考虑，规定分析周期不超过6min。

3 校准用计量器具及配套设备

3.1 气体标准物质

试验结果表明，当采用氮中硫化氢气体标准物质校准仪器后，对甲烷中硫化氢测试时，不同仪器的测量偏差从8%～18%不等。即天然气在线硫化氢气体检测仪对气体标准物质的基体比较敏感，因此本规范规定使用甲烷中硫化氢气体标准物质。国内现有的甲烷中硫化氢气体标准物质GBW(E)084012，标准值范围(5~100)ppm，扩展不确定度2%，可以满足规范的实施要求。

4 复校时间

基于11台硫化氢气体检测仪的稳定性数据，结果表明仪器的稳定性良好。但综合考虑在天然气能量计量的严格要求，将天然气在线硫化氢气体检测仪的复校时间定为不超过12个月。

**五、总结**

在本规范的制定过程中，起草小组以国内外技术资料及相关标准、大量实验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，制定完成了本校准规范。

起草小组

2023年10月19日