

高纯度氢气中含硫化合物的分析

使用 Agilent 8890 气相色谱仪和 Agilent 8355 硫化学发光检测器

作者

Youjuan Zhang 和 Jie Zhang
安捷伦科技公司
中国上海

摘要

使用配备 Agilent 8355 硫化学发光检测器 (SCD) 的 Agilent 8890 气相色谱 (GC) 系统分析高纯度氢气中的含硫化合物。使用六通气体进样阀将样品引入整个系统。使用 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱获得了出色的峰形和分离度。线性、重现性和检出限 (LOD) 均十分出色，所有分析物的相关系数 (R^2) ≥ 0.9983 ，LOD 约为 10 ppb。峰面积的典型相对标准偏差 (RSD) 为 0.87%–12.54%。

前言

氢气因热值高、产物无污染等优点，成为了绿色能源的首选来源之一。氢气来源广泛，包括天然气、煤、生物质或电解水等。然而，由于化石燃料制氢成本相对较低，技术更为成熟，因此一直是最常用的方法。

原料或反应过程可能将杂质引入氢气产物中。常见杂质包括 CO、CO₂、NH₃、硫、甲醛等^[1]。氢气的质量控制，特别是不同级别氢气的杂质分析，已成为氢气制造商和用户的迫切需求。

目前已有大量文献报道了氢气中永久性气体杂质的分析：

- 使用配备微型热导检测器和两个分析通道的 Agilent 990 微型气相色谱系统可在 2-10000 ppm 范围内实现一些永久性气体 (He、Ne、N₂、Ar、O₂、CO、CO₂) 的快速 (150 秒内)、灵敏分析^[2]
- 使用配备脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 的 Agilent 8890 气相色谱仪可通过单次进样定性和定量检测低 ppb 级的永久性气体杂质和二氧化碳^[3]

此外，监测氢气中的含硫化合物对于保护昂贵的催化剂以及保证产品质量至关重要。然而，氢气中含硫化合物的测定是一项挑战，因为这些化合物具有较强的活性、吸附性和金属催化性。要获得准确、可靠的结果，需要整个系统具有出色的惰性和灵敏度。本应用简报展示了 8890 GC 和 8355 SCD 系统在分析氢气中含硫化合物中的应用。

实验部分

采用配备 8355 SCD 的 8890 GC 进行分析。通过与惰性挥发性物质分析接口 (VI) 直接相连的六通气体进样阀引入样品。为

实现更高的灵敏度，使用 2 mL 定量环将更多的样品引入系统。硫化氢作为第一个流出的峰，建议采用分流进样方法改善其峰形。在实现高灵敏度的另一项改进中，需要首选小分流比。因此，本研究使用 10:1 的分流比来平衡峰形和灵敏度。仪器条件列于表 1。

使用气路控制模块 (PCM) 和全新设计的气体混合模块 (可通过 SP-1 8890-0717 订购，用于新仪器) 制备 ppb 级校准标准品。该模块被称为迷你气体混合器，是一种集成式单级动态流稀释器，可安装在 8890 GC 的任何可用电子气路控制 (EPC) 插槽中。与之前的版本相比，它更紧凑小

表 1. 仪器条件

参数	值
Agilent 8890 GC	
进样	六通气体进样阀；阀箱温度：150 °C
样品定量环	2 mL
进样口	挥发性物质分析接口；分流模式，分流比 10:1；温度：150 °C
色谱柱	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60 m × 0.32 mm, 4.2 μm (部件号 G3903-63001)
载气	氦气，3 mL/min，恒流
柱温箱升温程序	40 °C (1 min)，以 15 °C/min 升至 230 °C
Agilent 8355 SCD	
燃烧头温度	800 °C
基线温度	280 °C
H ₂ 流速上限	38 mL/min
H ₂ 流速下限	8 mL/min
氧化剂流速 (空气)	50 mL/min
O ₃ 发生器流速	44.15 mL/min
燃烧头压力	383 Torr
反应池压力	4.9 Torr
数据采集速率	5 Hz

巧，更易于安装。恒定的校准混标气流与混合器内的基质气流混合，得到所需的浓度。图 1 显示了样品稀释、进样和分析设置。在本研究中，使用高纯度氢气作为稀释气体。通过校准混标流速 (F_1) 和基质流速 (F_2) 确定稀释比。稀释公式为：

$$C_2 = C_1 \times \left(\frac{F_1}{F_1 + F_2} \right)$$

公式 1.

其中 C_2 为稀释浓度， C_1 为初始校准浓度， F_1 为校准混标流速， F_2 为基质稀释气体流速。

含硫气体标样购自 Air Liquide。为了尽量减少活性含硫组分的吸附，使用惰性压力表和惰性管线连接标准气瓶与系统。表 2 列出了含硫气体标准品的组成和浓度。表 3 显示了 8 种混合物/稀释气体组合在不同校准浓度下各组分的体积浓度 (v/v) (以约 1 ppm 的含硫校准混标为起点)。

使用 Agilent OpenLab 色谱数据系统 (CDS) 控制气相色谱系统，并进行数据采集和定量分析。在 5 Hz/0.04 min 的数据采集速率下得到了可接受的基线。

结果与讨论

利用含硫化合物实现系统平衡

分析低浓度含硫化合物的最大挑战在于如何尽量减少活性含硫化合物的吸附，并使样品流路快速达到硫“饱和”。建议对整个样品流路进行钝化处理，包括气瓶压力表、连接管、迷你气体混合器、阀样品定量环、VI 进样口、分析柱和检测器，尽量减少活性位点。结果发现，除需要钝化处理外，还需要通过灌注流程使钝化流路中的含硫分析物达到预饱和。灌注时间主要取决于样品流速和用于灌注流路的样品浓度。

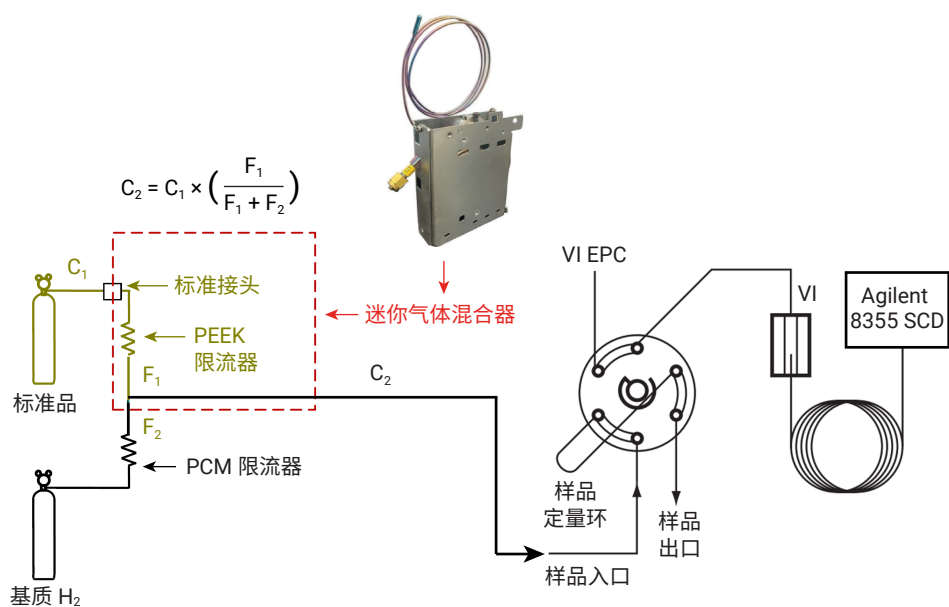


图 1. 用于含硫化合物分析的动态混合系统布局 and Agilent 8890 气相色谱仪配置。公式 1 定义了稀释公式

表 2. 混合气体标样 (平衡气体: H_2)

编号	化合物名称	分子式	浓度 ($\mu\text{mol/mol}$, ppm)
1	硫化氢	H_2S	0.992
2	羰基硫	COS	1.01
3	甲硫醇	CH_3SH	0.999
4	乙硫醇	C_2H_5SH	0.990
5	二甲硫醚	CH_3SCH_3	1.01
6	二硫化碳	CS_2	1.01
7	噻吩	C_4H_4S	1.01

表 3. 稀释表 (校准混标的起始浓度为每种组分约 1 ppm)

校准混标流速 (mL/min)	PCM (H_2) 流速 (mL/min)	浓度 (ppbv)
1	99	10
1	65.67	15
1	49	20
1	39	25
1	19	50
1	9	100
1	5.67	150
1	4	200

在灌注过程中，当系统最初暴露于含硫化合物时，观察到一些化合物的峰面积增大 (图 2)。这种增量响应现象在高活性化

合物中尤为明显，例如硫化氢、甲硫醇和乙硫醇。在本研究中，用于灌注的校准混标浓度约为 500 ppb，以 2 mL/min

的流速通过流路。在样品进入气相色谱系统之前，用混标吹扫样品流路约 2 小时。在第一次运行中没有出现硫化氢，并且甲硫醇和乙硫醇的初始响应极低。对于这些化合物，我们设置了一个长序列来灌注系统。完成灌注后，重复进样 ppb 级校准标样可获得稳定的响应（图 3）。此外，使用灌注程序后，H₂S 和 COS 在最低和最高校准浓度下的相对响应相似。这

种相似性表明了灌注系统的有效性。假设灌注样品浓度和样品流速越高，含硫化合物在样品流路中达到饱和的速度就越快。

如果灌注的系统闲置了数天，通常应弃去待机后的前 2-3 次进样。后续进样可用于定量分析。

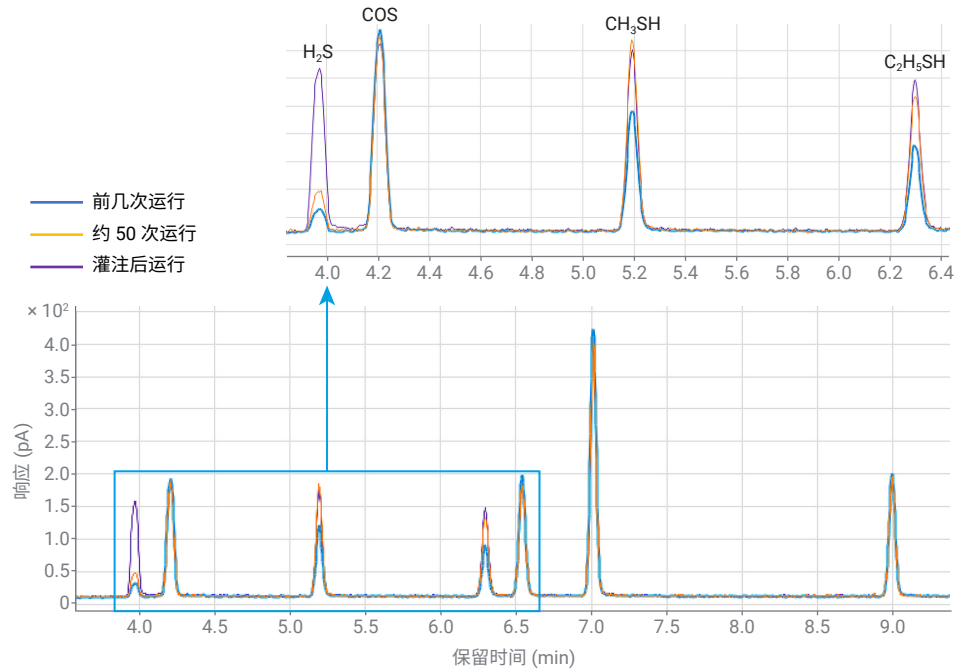


图 2. 系统最初暴露于含硫化合物时的表现。各化合物的浓度为 200 ppb

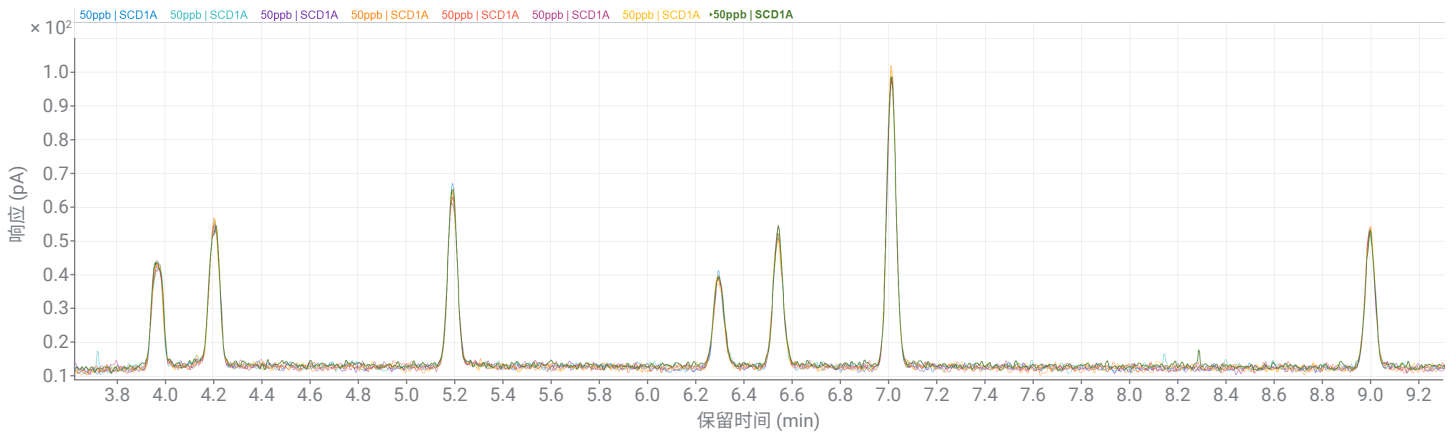


图 3. 灌注后 50 ppb 下 8 次重复进样的叠加色谱图

色谱图

8355 SCD 是一种高选择性检测器，用于分析痕量含硫化合物，不受烃类化合物的干扰。它可以为此方法范围内的所有含硫化合物提供等摩尔线性响应。将涂覆 4.2 μm 非极性固定相的 J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱连接至 8355 SCD，用于分析挥发性、极性和反应性含硫化合物。如图 4 所示，整个系统可以为目标含硫化合物提供良好的分离度、出色的峰形和灵敏的响应。这种性能得益于惰性流路、低流失以及更高的分析柱惰性。在 100 ppb 浓度下，各分析物中硫摩尔响应因子的相对标准偏差 (%RSD) 为 12.1%，证明了 8355 SCD 对硫的等摩尔响应。

重现性和线性

重现性结果见表 4。采集了三种校准浓度（低浓度、中等浓度和高浓度）下的所有数据，每种浓度重复测定 8 次。如表 4 所示，15 ppb 校准品的平均峰面积 RSD 为 7.4%，最大值为 12.54%。15 ppb 非常接近方法定量限，因此该浓度下平均峰面积 RSD 为 7.4% 表明了出色的性能。随着浓度增大，峰面积精度显著改善。50 ppb 和 200 ppb 下的峰面积 RSDs 分别为 1.77%–3.85% 和 0.87%–2.21%。

在 15–200 ppb 范围内的 7 种浓度水平下评估了 7 种化合物的线性。这些含硫组分的相关系数 (R^2) 大于 0.998。图 5 显示了目标化合物的校准曲线，表 5 显示了每种化合物的详细结果。

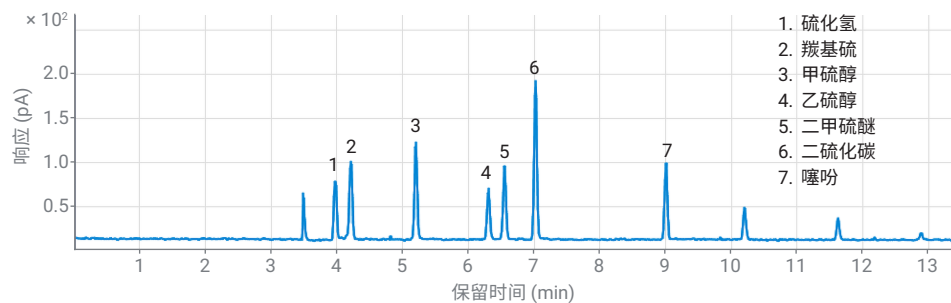


图 4. 浓度为 100 ppb 的硫标准的色谱图

表 4. 含硫化合物的重现性结果

编号	化合物	峰面积 RSD% (n = 8)		
		低浓度 (15 ppb)	中等浓度 (50 ppb)	高浓度 (200 ppb)
1	硫化氢	7.3	2.13	1.69
2	羰基硫	4.54	3.16	2.21
3	甲硫醇	5.72	3.85	1.67
4	乙硫醇	7.56	2.67	1.5
5	二甲硫醚	12.54	3.37	1.36
6	二硫化碳	4.76	1.77	0.87
7	噻吩	8.78	3.03	1.08

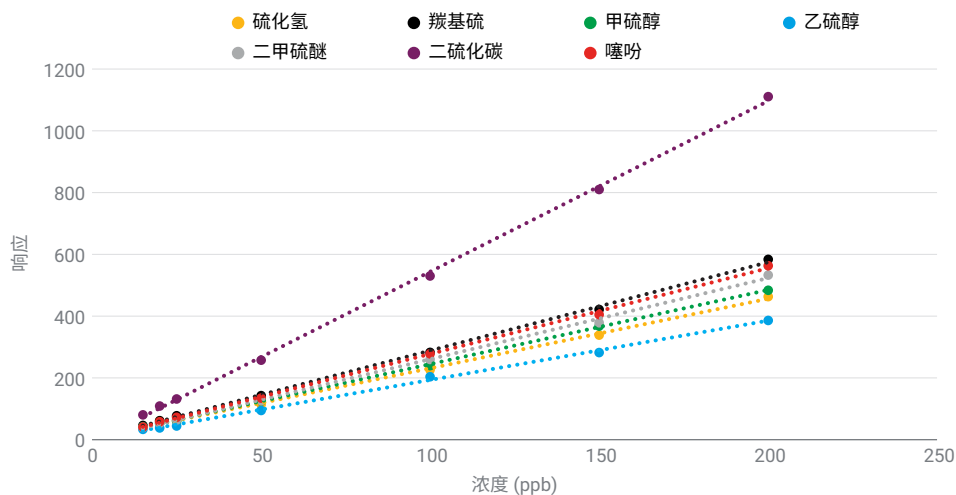


图 5. 所分析含硫化合物的校准曲线

表 5. 含硫化合物的线性结果

编号	化合物	保留时间 (min)	CF 公式	R^2
1	硫化氢	3.976	$y = 2.2524x + 6.0381$	0.9987
2	羰基硫	4.206	$y = 2.8622x + 2.0716$	0.9991
3	甲硫醇	5.193	$y = 2.4045x + 3.9397$	0.9998
4	乙硫醇	6.295	$y = 1.9226x + 1.0020$	0.9983
5	二甲硫醚	6.543	$y = 2.6252x - 2.1923$	0.9986
6	二硫化碳	7.013	$y = 5.5277x - 9.1795$	0.9993
7	噻吩	8.997	$y = 2.7757x - 0.2334$	0.9991

检出限评估

对混合气体标样进行稀释，确定 7 种含硫化合物在 8355 SCD 中的实际 LOD。图 6 中的色谱图显示了对 10 ppb (图 6A) 和 15 ppb (图 6B) 混标的响应。所有分析物均可与基线噪音分离，并具有尖锐的峰形。使用信噪比 (S/N) (ASTM) 进行 LOD 评估，所有分析物在 10 ppb 和 15 ppb 下的信噪比分别如图 6A 和 6B 所示。信噪比远大于 3，意味着这些化合物的 LODs 低于 10 ppb。在图 6B 中，信噪比略大于 10，由此可以得出结论，各分析物的定量限约为 15 ppb。

结论

Agilent 8890 气相色谱系统与 Agilent 8355 硫化学发光检测器联用，为含硫化合物的分析提供了出色的线性和重现性。本研究还评估了实际 LOD，表明整个系统具有出色的灵敏度。整个系统的特征包括惰性流路、通过挥发性物质分析接口连接的进样阀、迷你气体混合器、Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱和联用的 SCD，可确保对高纯度氢气中的痕量含硫化合物进行准确定性和定量分析。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE46212077

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2023
2023 年 4 月 26 日, 中国出版
5994-5864ZHCN

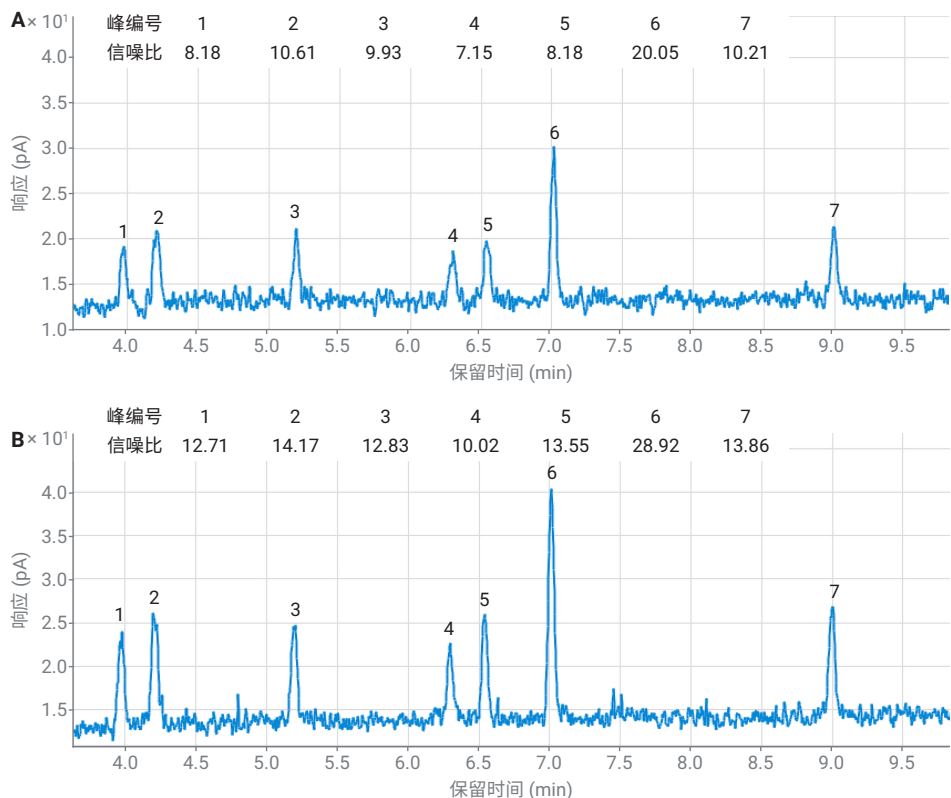


图 6. 低浓度硫标准的色谱图和信噪比：(A) 10 ppb；(B) 15 ppb。峰归属信息见图 4

参考文献

- Xu, C.; Xu, G. Analysis Technology of Trace Impurities in Hydrogen for Hydrogen Fuel Cell Vehicles. *Chemical Industry and Engineering Progress* **2021**, 40(2), 688–702. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0690
- Bu, T. Hydrogen Impurity Analysis Using the Agilent 990 Micro GC (使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析氢气杂质)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-2138EN，**2020**
- Li, W. 使用 Agilent 8890 GC-PDHID 系统分析燃料电池氢和高纯氢中的痕量二氧化碳和永久性气体杂质，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-4045ZHCN，**2021**