アプリケーションノート

化学およびエネルギー

Agilent
Trusted Answers

高純度水素中の硫黄化合物の分析

Agilent 8890 ガスクロマトグラフおよび Agilent 8355 化学発光硫黄検出器を使用

著者

Youjuan Zhang and Jie Zhang
Agilent Technologies
Shanghai, China

概要

高純度水素中の硫黄化合物の分析を、Agilent 8890 ガスクロマトグラフィー（GC）システムに Agilent 8355 化学発光硫黄検出器（SCD）を組み合わせて実施しました。6 ポートガスサンプリングバルブを使用して、システム全体にサンプルを導入しました。Agilent J&W DB-Sulfur SCD カラムの使用により、優れたピーク形状と分離能が得られました。良好な直線性、再現性、検出下限（LOD）が得られ、相関係数（R^2）は 0.9983 以上、LOD はすべての成分に対して約 10 ppb でした。ピーク面積の標準的なパーセント相対標準偏差（RSD）は 0.87 ～ 12.54 % でした。

はじめに

水素は、高い発熱量とクリーンさにより、グリーンエネルギーの好ましい供給源の 1 つとなっています。天然ガス、石炭、バイオマス、水の電気分解など、水素はさまざまな資源から生成できます。しかし、比較的低コストで、より成熟した技術であることから、化石燃料から水素を製造することが依然として最も一般的な方法となっています。

原材料や反応プロセスによって、水素製品に不純物が混入する可能性があります。一般的な不純物には、CO、CO_2、NH_3、硫黄、ホルムアルデヒドなどがあります[1]。水素の製造業者とユーザーの両方にとって、水素の品質管理、特に異なるグレードの不純物分析は、緊急性の高いニーズとなっています。

水素中の永久ガス不純物の分析は多く報告されています。

- マイクロ熱伝導度検出器と 2 つの分析チャネルで構成された Agilent 990 マイクロ GC システムは、複数の永久ガス（He、Ne、N_2、Ar、O_2、CO、CO_2）に対し、2 ～ 10,000 ppm の範囲で、高速（150 秒以内）かつ高感度の分析を実現します[2]。
- パルスド放電ヘリウムイオン化検出器（PDHID）を備えた Agilent 8890 GC は、1 回注入により、永久ガス不純物と二酸化炭素を低 ppb レベルで定性的および定量的に検出できます[3]。

さらに、水素中の硫黄化合物のモニタリングも、高価な触媒を保護し、製品品質を確保するうえできわめて重要です。しかし、水素に含まれる硫黄化合物の測定は、その高い反応性、吸着特性、金属触媒特性により容易ではありません。信頼性に優れた、高精度な結果を得るには、システム全体における高い不活性度と感度の両方が必要です。このアプリケーションノートでは、8890 GC と 8355 SCD システムを使用した水素中の硫黄化合物の分析について説明します。

実験方法

分析は、8890 GC に 8355 SCD を組み合わせて実施しました。サンプルは、不活性ボラタイルインタフェース（VI）に直接接続された 6 ポートガスサンプリングバルブにより導入しました。より高い感度を獲得するために、2 mL ループを使用して、より多くのサンプルをシステムに導入しました。最初のピークとして溶出される、硫化水素のピーク形状を向上させるために、スプリット注入手法が推奨されます。また、高感度を実現するためには、小さなスプリット比が好ましいです。今回は、10:1 のスプリット比を使用して、ピーク形状と感度とのバランスを図ります。機器の設定条件を表 1 に示します。

ニューマティクスコントロールモジュール（PCM）と新たに設計されたガスブレンドモジュール（SP-1 8890-0717 として新しい機器で購入可能）を使用して、ppb キャリブレーション標準を調製しました。ミニガスブレンダと呼ばれるこのモジュールは、8890 GC のエレクトロニックニューマティクスコントロール（EPC）スロットに取り付ける、一体型、シングルステージのダイナミックフロー希釈装置です。以前のバージョンと比較し、はるかにコンパクトで簡単に設置できます。望ましい濃度を得るために、キャリブレーションガス混合物の連続的なストリームと、ブレンダ内のマトリックスガスのストリームを混合します。図 1 に、サンプル希釈、導入、分析設定を示します。こ

表 1. 分析条件

パラメータ	値
Agilent 8890 GC	
サンプル導入	6 ポートガスサンプリングバルブ、バルブボックス温度：150 °C
サンプルループ	2 mL
注入口	ボラタイルインタフェース、スプリットモード、スプリット比 10:1、温度：150 °C
カラム	Agilent J&W DB-Sulfur SCD、60 m × 0.32 mm、4.2 µm （部品番号 G3903-63001）
キャリアガス	ヘリウム、3 mL/min の定流量
オーブンプログラム	40 °C（1 分間）、15 °C /min で 230 °Cまで昇温
Agilent 8355 SCD	
バーナー温度	800 °C
ベース温度	280 °C
上部 H_2 流量	38 mL/min
下部 H_2 流量	8 mL/min
酸素流量（空気）	50 mL/min
O_3 ジェネレータ流量	44.15 mL/min
バーナー圧力	383 Torr
リアクションセル圧力	4.9 Torr
データレート	5 Hz

の実験では、希釈ガスとして高純度の水素を使用します。希釈比はキャリブレーション混合物フロー (F_1) とマトリックスフロー (F_2) によって決定されます。希釈の式は次のとおりです。

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

式 1.

C_2 は希釈後濃度、C_1 は最初のキャリブレーション濃度、F_1 はキャリブレーション混合ガス流量、F_2 は希釈マトリックスガス流量です。

硫黄ガス標準は Air Liquide から購入しました。活性硫黄成分の吸収を最小限に抑制するために、不活性レギュレータと不活性チューブを使用してシステムに標準ガスボンベを接続しました。表 2 に、硫黄ガス標準の組成と濃度の一覧を示します。表 3 に、8 つの混合ガス/希釈コンビネーション（約 1 ppm の硫黄キャリブレーション混合ガスから開始）に対し、異なるキャリブレーションレベルにおける各成分の体積濃度（v/v）を示します。

Agilent OpenLab クロマトグラフィーデータシステム（CDS）を使用して、GC システムを制御し、データ取り込みと定量分析を実行しました。5 Hz/0.04 分のデータ取り込みレートにより、許容可能なベースラインが得られました。

結果と考察

硫黄化合物によるシステム平衡化の実現

低濃度（ppb）での硫黄の分析に伴う最大の課題は、活性硫黄化合物の吸収を最小限に抑制し、迅速にサンプル流路で硫黄の「飽和」状態を確立することです。活性点を最小化するために、ガスボンベ レギュレータ、接続チューブ、ミニガスブレンダ、バルブサンプルループ、VI 注入口、分析カラム、検出器など、サンプル流路全体を不動態化することが推奨されます。不動態化に加え、不動態化流路で硫黄成分を前飽和させるには、プライミングのプロセスが必要でした。プライミング時間は主に流路のプライミングに使用したサンプル流量とサンプル濃度に基づきます。

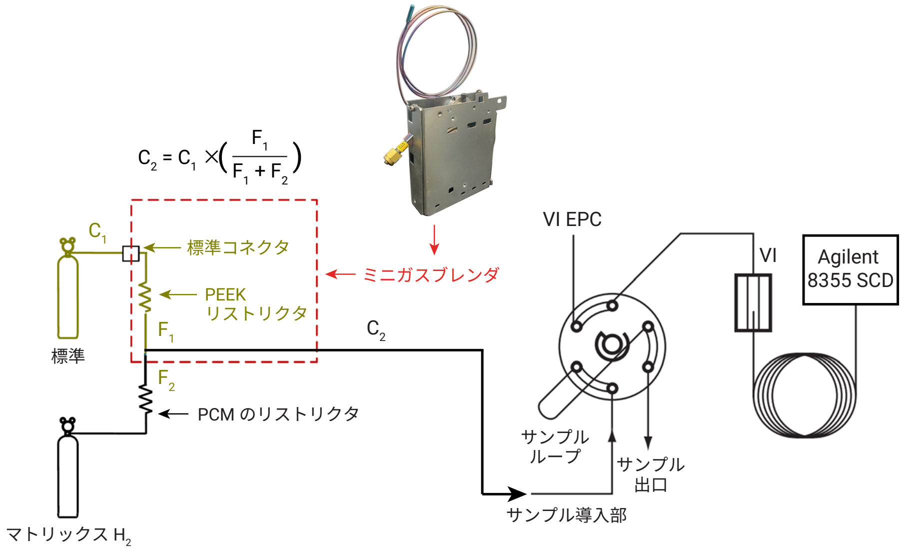

図 1.硫黄化合物分析のためのダイナミックブレンドシステムと Agilent 8890 GC の構成のレイアウト。希釈の式は式 1 で定義されます。

表 2. 標準混合ガス（バランスガス：H_2）

No.	化合物名	式	濃度（µmol/mol、ppm）
1	硫化水素	H_2S	0.992
2	硫化カルボニル	COS	1.01
3	メチルメルカプタン	CH_3SH	0.999
4	エチルメルカプタン	C_2H_5SH	0.990
5	ジメチルスルフィド	CH_3SCH_3	1.01
6	二硫化炭素	CS_2	1.01
7	チオフェン	C_4H_4S	1.01

表 3. 希釈表（1 成分あたり約 1 ppm のキャリブレーション混合ガスから開始）

キャリブレーション混合ガス流量（mL/min）	PCM（H_2）流量（mL/min）	濃度（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

プライミングプロセスの間、システムが最初に硫黄化合物に接触したときに、一部の化合物でピーク面積の増大が観察されました（図 2）。このように徐々に増加する反応現象は、硫化水素、メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなど、反応性の高い化合物で顕著です。この研究では、プライミングのための標準キャリブレーション混合ガスの濃度は約 500 ppb で、2 mL/min の流速で流路内に流しました。GC へのサンプリング前に約 2 時間わたり標準混合ガスでサンプル流路をパージしました。最初の分析では硫化水素はまったく検出されず、メチルメルカプタンとエチルメルカプタンは非常に低いレスポンスを示しました。これらの化合物に対して、システムのプライミングのために長いシーケンスを設定しました。プライミングが完了すると、ppb キャリブレーションサンプルを繰り返し注入した場合に安定的なレスポンスを得ることができました（図 3）。

さらに、プライミング手順後、最低および最高キャリブレーションレベルにおける H_2S と COS の相対レスポンスは類似していました。このような類似性は、システムのプライミングが有効であったことを示しています。プライミングサンプル濃度とサンプル流量が高いほど、より素早くサンプル流路が硫黄化合物によって飽和されると推定されました。

プライミングされたシステムが数日間にわたりアイドル状態だった場合、通常、スタンバイ後の最初の 2 ～ 3 回の注入は廃棄する必要があります。その後の注入は定量分析に使用できます。

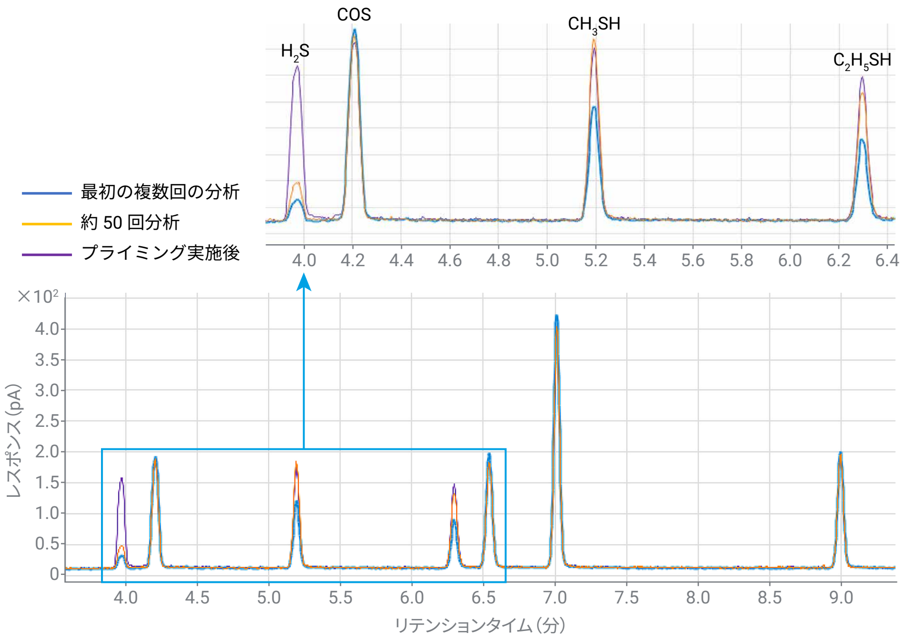

図 2. システムに硫黄化合物を最初に導入したときのシステム動作。各化合物の濃度は 200 ppb です。

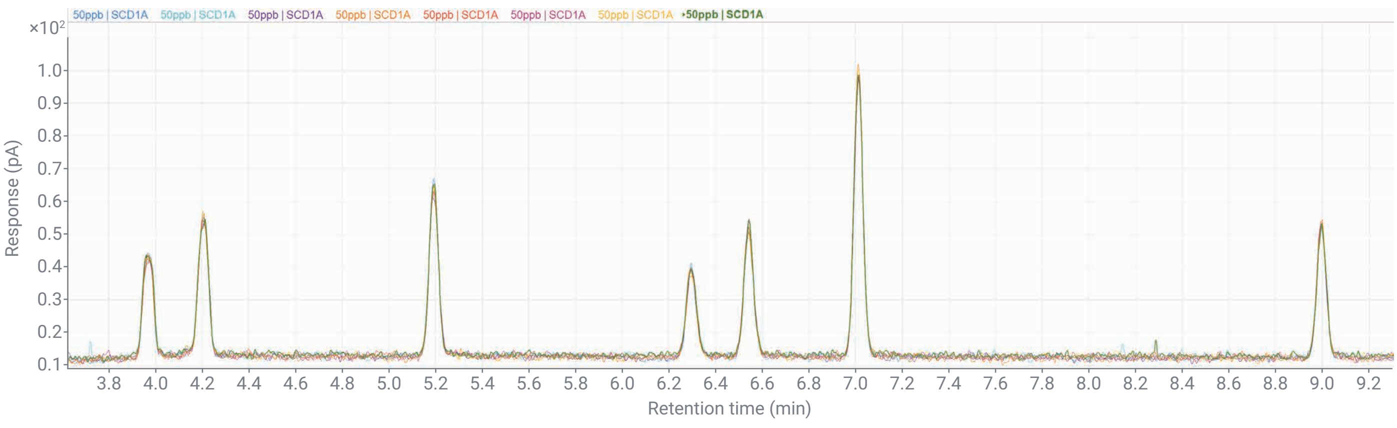

図 3. プライミング後の 50 ppb の 8 回繰り返し注入のクロマトグラムの重ね表示

クロマトグラム

8355 SCD は、炭化水素からの干渉なく微量硫黄含有化合物を分析できる、選択性に優れた検出器です。このメソッドの分析対象中のすべての硫黄に対して、直線的な等モルレスポンスを実現できます。揮発性、極性、反応性の高い硫黄化合物の分析のために、4.2 µm の非極性固定相で被覆された J&W DB-Sulfur SCD カラムを 8355 SCD に接続しました。図 4 に示すように、システム全体で、ターゲット硫黄化合物に対し優れた分離能、優れたピーク形状、感度の高い結果が得られます。このような性能は、不活性流路、低ブリード、分析カラムの優れた不活性度によるものです。100 ppb における各成分に含まれる硫黄のモルレスポンス係数のパーセント相対標準偏差（% RSD）は 12.1 % でした。これは、硫黄に対する 8355 SCD の等モルレスポンスを実証しています。

再現性と直線性

再現性を評価し、結果を表 4 に示しています。3 つのキャリブレーションレベル（低、中、高）で、各レベルで繰り返し分析を 8 回実施し、すべてのデータを取得しました。表 4 に示すように、15 ppb キャリブラントの平均面積 RSD は 7.4 % で、最大で 12.54 % でした。15 ppb の濃度はメソッドの定量下限に非常に近く、このレベルでの 7.4 % の平均面積 RSD は非常に優れた性能を示しています。濃度を高くすると、面積精度が大幅に向上しました。面積 RSD は、50 ppb で 1.77 ～ 3.85 %、200 ppb で 0.87 ～ 2.21 % でした。

直線性は 7 種の化合物に対し、15 ～ 200 ppb の 7 つの濃度レベルで評価しました。硫黄成分の相関係数（R^2）は 0.998 以上でした。図 5 にターゲット化合物のキャリブレーションプロットを、表 5 に各化合物の詳細な結果を示します。

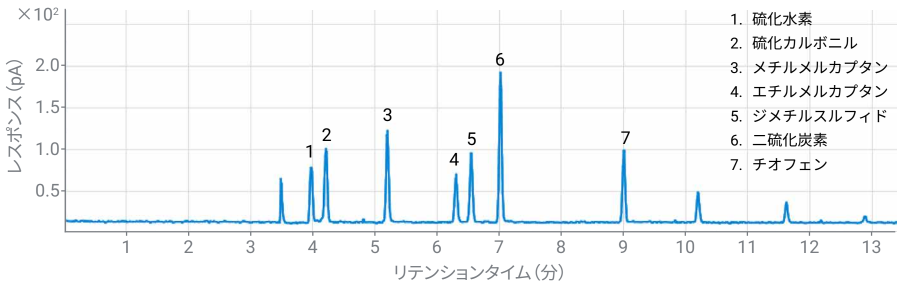

図 4. 100 ppb の濃度における硫黄標準のクロマトグラム

表 4. 硫黄化合物の再現性の結果

No.	化合物	面積 RSD % (n = 8)		
		低（15 ppb）	中（50 ppb）	高（200 ppb）
1	硫化水素	7.3	2.13	1.69
2	硫化カルボニル	4.54	3.16	2.21
3	メチルメルカプタン	5.72	3.85	1.67
4	エチルメルカプタン	7.56	2.67	1.5
5	ジメチルスルフィド	12.54	3.37	1.36
6	二硫化炭素	4.76	1.77	0.87
7	チオフェン	8.78	3.03	1.08

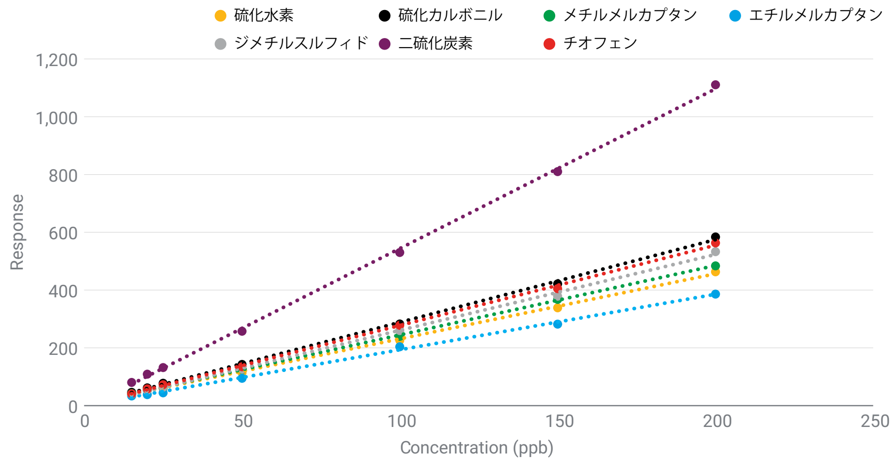

図 5. 分析した硫黄化合物のキャリブレーションプロット

表 5. 硫黄化合物の直線性の結果

No.	化合物	リテンションタイム (分)	CF 式	R^2
1	硫化水素	3.976	y = 2.2524x + 6.0381	0.9987
2	硫化カルボニル	4.206	y = 2.8622x + 2.0716	0.9991
3	メチルメルカプタン	5.193	y = 2.4045x + 3.9397	0.9998
4	エチルメルカプタン	6.295	y = 1.9226x + 1.0020	0.9983
5	ジメチルスルフィド	6.543	y = 2.6252x − 2.1923	0.9986
6	二硫化炭素	7.013	y = 5.5277x − 9.1795	0.9993
7	チオフェン	8.997	y = 2.7757x − 0.2334	0.9991

検出下限（LOD）の評価

標準混合ガスを希釈し、7 種の硫黄化合物に対し 8355 SCD で実用的な LOD を測定しました。図 6 のクロマトグラムに、10 ppb（図 6A）および 15 ppb（図 6B）における、標準混合ガスに対するレスポンスを示します。すべての成分を、シャープなピーク形状でベースラインノイズから分離することが可能です。S/N 比（ASTM）を LOD の評価に使用しました。10 ppb と 15 ppb におけるすべての成分の S/N 値を、それぞれ図 6A と図 6B に示します。S/N 値は 3 を大きく上回っています。これは、これらの化合物の LOD が 10 ppb 未満であるということです。図 6B で、S/N 値は 10 よりも若干高くなっています。このことから、各成分の定量下限が約 15 ppb であると結論付けることができます。

結論

Agilent 8355 化学発光硫黄検出器と組み合わせた Agilent 8890 ガスクロマトグラフィーシステムは、硫黄化合物の分析で、優れた直線性と再現性を提供します。この研究では、実用的な LOD も評価し、システム全体の優れた感度が示されました。不活性流路、ボラタイルインタフェースを介して接続されたサンプルバルブ、ミニガスブレンダ、Agilent J&W DB-Sulfur SCD カラム、接続された SCD で構成されたシステム全体の機能は、高純度水素に含まれる微量な硫黄化合物の高精度の定性および定量分析を実現します。

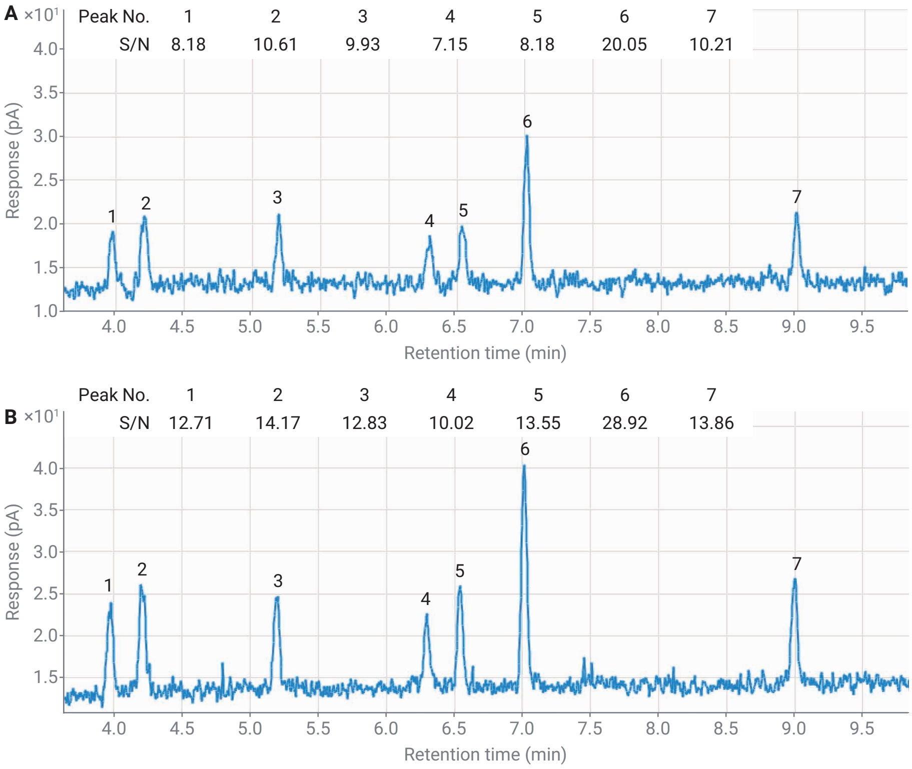

図 6. 低濃度における硫黄標準のクロマトグラムとシグナル/ノイズ比：（A）10 ppb、（B）15 ppb。ピーク同定については図 4 を参照してください。

参考文献

1. 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.
2. Bu, T. Hydrogen Impurity Analysis Using the Agilent 990 Micro GC.*Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2138EN, **2020**.
3. Li, W. Analysis of Trace Carbon Dioxide and Permanent Gas Impurities in Fuel Cell Hydrogen and High-Purity Hydrogen Using the Agilent 8890 GC-PDHID System (in Chinese).*Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4045ZHCN, **2021**.

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カストマコンタクトセンタ
0120-477-111
email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE46212077

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, April 26, 2023
5994-5864JAJP

Trusted Answers