

岛津 Nexis GC-2030 SCD 测定氢气中微量形态硫

GC-164

摘要： 本文使用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 SCD 建立了测定氢气中的微量硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等形态硫的分析方法。使用自动气体进样阀，样品经 DB-Sulfur 毛细柱分离后进入 SCD 检测；结果显示：上述硫化物检测下限为 10ppb(V/V) 级；在 1.0~20.0 mg/m³ 的浓度范围内，10 种硫化物标准曲线线性相关系数均优于 0.9998；峰面积 RSD 均优于 1% (n=4)，本方法重复性和灵敏度良好，分析时间短，可用于氢气种微量硫化物组分的测定。

关键词： 气相色谱仪 SCD 氢气 形态硫 硫化物

氢气作为工业原料，年消费量超过 2500 万吨。《中国氢能及燃料电池产业白皮书》中指出，氢能将成为中国能源体系的重要组成部分。预计到 2050 年氢能在中国能源体系中的占比约为 10%，氢气需求量接近 6000 万吨，年经济产值超过 10 万亿元。全国加氢站达到 10000 座以上，交通运输、工业等领域将实现氢能普及应用，燃料电池车产量达到 520 万辆 / 年，固定式发电装置 2 万台套 / 年，燃料电池系统产能 550 万台套 / 年。

氢能产业将迎来新发展和新机遇，国内现有天然气制氢、煤制氢、可再生能源制氢、电解水制氢、工业副产物制氢等多种方式。不同的生产工艺和纯化方式所产生的杂质各不相同，而其中的硫化物杂质由于其毒性、腐蚀性等特点尤为需要重点监测。

本文使用岛津 Nexis GC-2030 SCD 建立了测定氢气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等形态硫的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：Nexis GC-2030 SCD

1.2 分析条件

进样：惰化气体六通阀 惰化定量环 1mL

载气：He

载气控制方式：恒流量 2.0 mL/min

硫惰化 SPL 温度：200°C

进样方式：分流进样 分流比：10:1

色谱柱 DB-Sulfur 60m×0.32mm×4.2μm

柱温程序：50°C (1min)_10°C /min_120°C (0min)
_30°C /min_180°C (4min)

SCD 接口温度：200°C

SCD 燃烧器温度：850°C

1.3 取样及进样系统

1.3.1 取样系统：

涂敷等特殊处理内壁的 4L 高压取样钢瓶及瓶头阀，惰化稳流阀，惰化 1/16 英寸不锈钢管。

1.3.2 进样系统：

硫惰化自动六通进样阀；硫惰化 1mL 定量环，惰化 1/16 英寸不锈钢管，硫惰化 SPL。

1.4 自动进样阀事件

表 1 自动进样阀事件表

时间 (分钟)	设备	事件	设定值
0.01	其它	事件	260
1.00	其它	事件	-260

1.5 标准气体信息

标准气体四川中测标物科技有限公司生产。氢气为平衡气硫化氢, 羰基硫, 甲硫醇, 乙硫醇一瓶; 其余六种硫化物另外一瓶。详见表 2。

表 2 混和标准样品 浓度以硫计 (mg/m^3)

浓度	1#	2#	3#	4#	5#
硫化氢	0.996	3.01	5.03	15.1	20.0
羰基硫	1.00	3.02	4.99	15.1	20.0
甲硫醇	1.03	3.02	5.15	15.6	20.7
乙硫醇	0.99	2.99	4.94	14.9	19.8
甲硫醚	0.999	2.99	5.00	10.0	20.0
二硫化碳	1.01	3.01	5.03	10.1	20.1
叔丁硫醇	0.998	2.99	5.00	10.0	20.0
甲基乙基硫醚	1.01	2.99	4.98	10.0	20.1
乙硫醚	1.00	3.01	5.02	10.1	20.1
四氢噻吩	0.996	2.99	4.99	10.0	20.0

■ 结果与讨论

2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好取样系统后完全置换三次; 连接上进样系统后置换 5 分钟; 按上述分析条件分析。14 分钟内完成氢气中 10 种硫化物的分析, 各种硫化物分离度均优于 3.0。典型色谱图见图 1 和图 2。

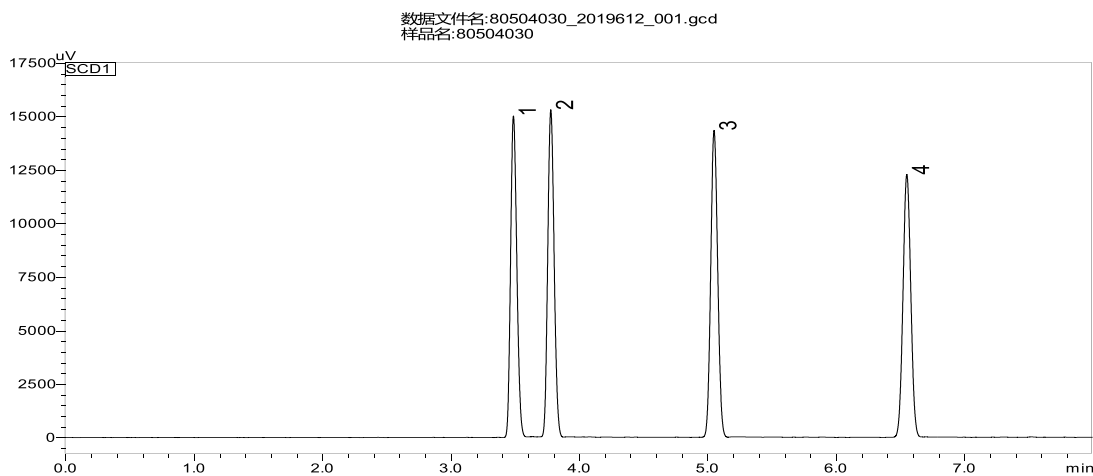


图 1 氢气中硫化物色谱图 -1

数据文件名:81704076_2019611_004.gcd
样品名:81704076

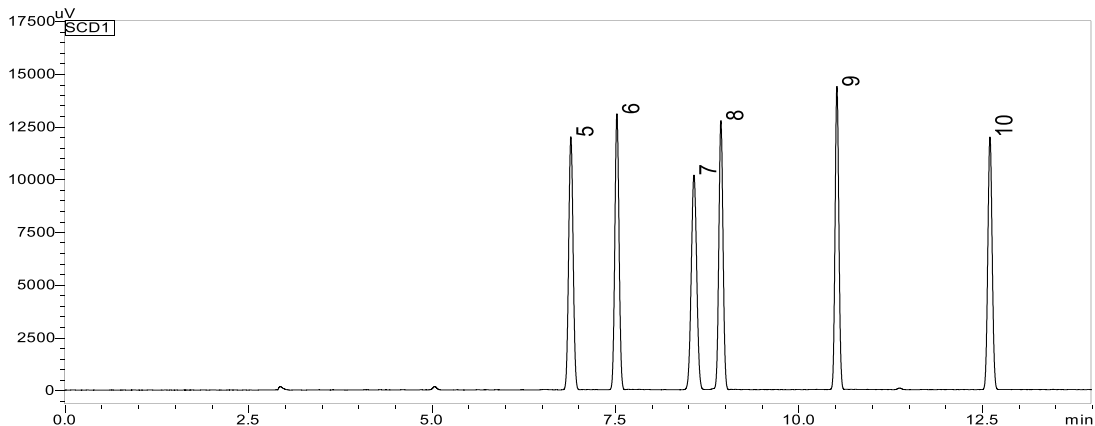
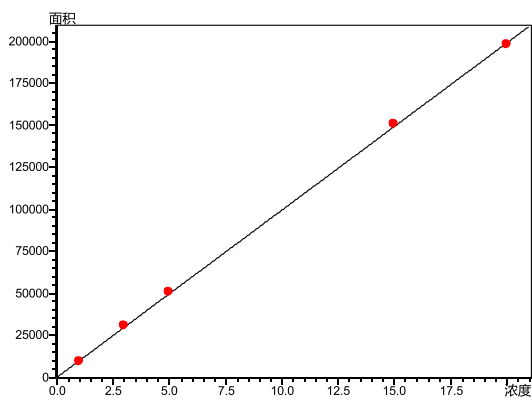


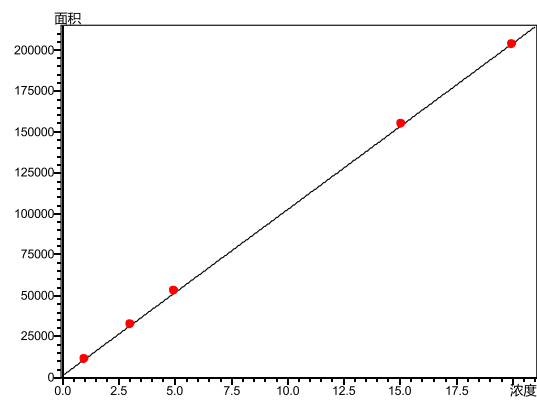
图2 氢气中硫化物色谱图 -2

2.2 标准曲线及线性相关系数

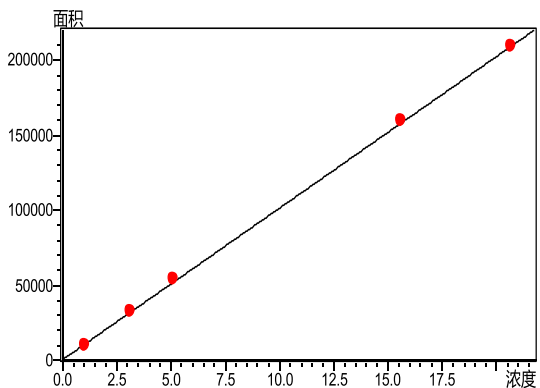
表2中的10瓶混合标准气体按浓度从底到高的次序依次进样分析各4次，以浓度为横坐标，平均峰面积为纵坐标绘制标准曲线，10种有机物的标准曲线如图3所示，线性方程及相关系数见表3。



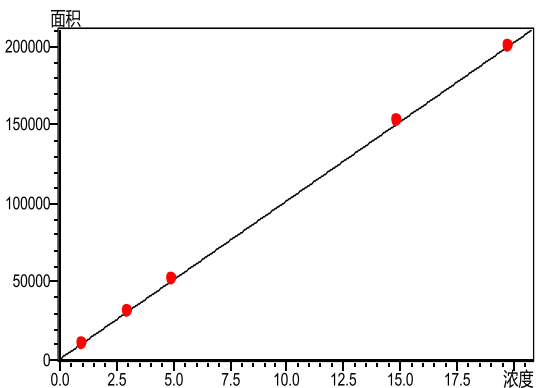
1 硫化氢



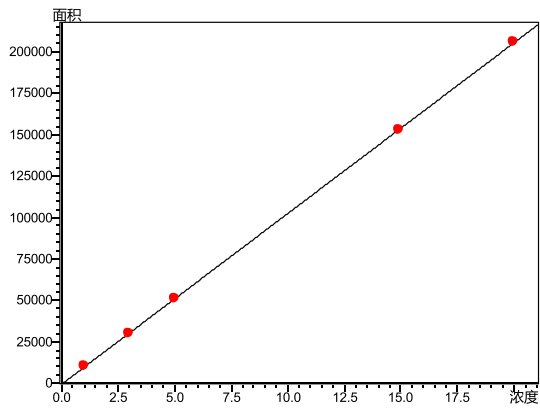
2 羰基硫



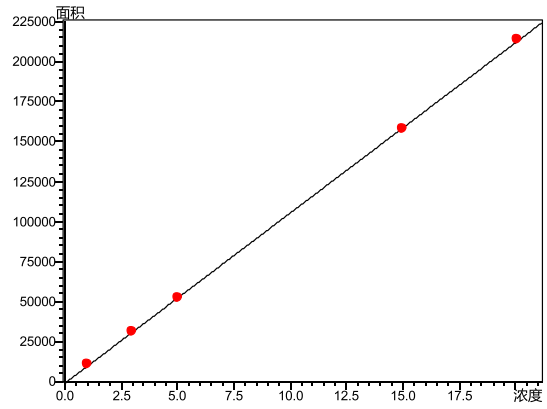
3 甲硫醇



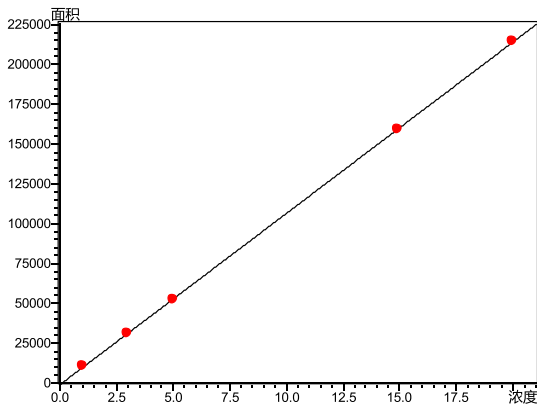
4 乙硫醇



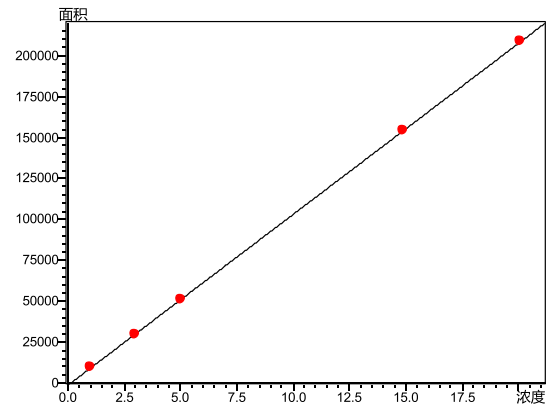
5 甲硫醚



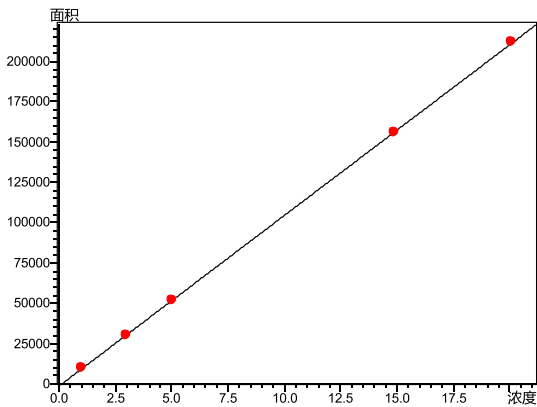
6 二硫化碳



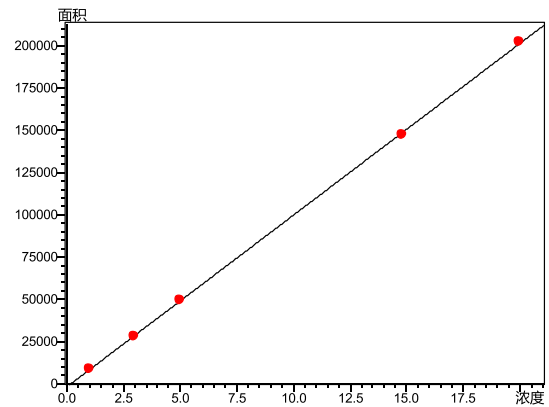
7 叔丁硫醇



8 甲基乙基硫醚



9 乙硫醚



10 四氢噻吩

图 3 10 种硫化物标准曲线

表 3 10 种硫化物线性方程及相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (R ²)
硫化氢	Y = 9931.41X + 89.8927	0.99992
羰基硫	Y = 10138.6X + 1219.08	0.99994
甲硫醇	Y = 10102.2X + 515.132	0.99984
乙硫醇	Y = 10086.4X + 911.782	0.99989
甲硫醚	Y = 10306.3X - 615.726	0.99997
二硫化碳	Y = 10659.1X - 1118.35	0.99993
叔丁硫醇	Y = 10753.3X - 987.799	0.99996
甲基乙基硫醚	Y = 10442.0X - 1368.21	0.99996
乙硫醚	Y = 10588.5X - 1355.98	0.99995
四氢噻吩	Y = 10166.0X - 1784.13	0.99991

2.3 重复性及检测下限

每瓶硫化物混合标气重复进样 4 次，测试峰面积重复性，其中以 1.0 mg/m³ 浓度点标气的重复性最差但也优于 1.0%，其余浓度点标准样品的重复性都大大优于 1.0%。以 1.0 mg/m³ 浓度点分析结果为例统计重复性与检测下限见表 4。

表 4 1.0mg/m³ 浓度点检测结果

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时 (min)	RSD%	LOD(mg/m ³)
1	硫化氢	hydrogen sulfide	7783-06-4	3.488	0.540	0.012
2	羰基硫	carbonyl sulfide	463-581-1	3.779	0.662	0.011
3	甲硫醇	methyl mercaptan	74-93-1	5.065	0.334	0.016
4	乙硫醇	ethyl mercaptan	75-08-1	6.568	0.336	0.017
5	甲硫醚	dimethyl sulfide	75-18-3	6.898	0.454	0.014
6	二硫化碳	carbon disulfide	75-15-0	7.526	0.442	0.013
7	叔丁硫醇	t-butyl mercaptan	75-66-1	8.576	0.948	0.017
8	甲基乙基硫醚	methylthioethane	624-89-5	8.943	0.871	0.013
9	乙硫醚	diethyl sulfide	352-93-2	10.524	0.954	0.012
10	四氢噻吩	tetrahydrothiophene	110-01-0	12.609	0.473	0.014

■ 结论

本方法采用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 SCD 分析氢气中微量硫化物，具有分析时间短、灵敏度高、重复性好等特点；与样品预浓缩装置联机后可以很好满足《GB/T 37244-2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气》中硫化物的分析。从标准曲线可以看出 SCD 检测器信号对浓度的响应系数各种硫化物都约为 1.0×10^4 ，这为使用一种易得的标准品分析样品的形态硫提供了很大的方便。

岛津应用云

