

GC/MSDを使用した揮発性硫黄化合物の定量: 天然ガス燃料電池システムとその他のガスストリームでのアプリケーション

アプリケーション

燃料電池、石油化学

著者

Roger L. Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

要約

質量選択型検出器は、微量レベルの揮発性硫黄化合物の分析に理想的なツールです。この検出器は、化学構造の情報が得られるという点がほかの硫黄選択型検出器と異なります。選択イオンモニタリングモードで使用すると、優れた感度と選択性が得られます。8個の揮発性硫黄化合物を使用して、さまざまな炭化水素マトリックスで低ppbレベルの分析ができます。このシステムは、燃料電池開発者が原料油の特性を解析し、重要な触媒プロセスの効果を低下させる可能性のある不純物を分析する場合に非常に適しています。プロピレン中の硫化カルボニルも測定できます。

はじめに

硫黄化合物検出器は、多くの業界に渡る幅広いアプリケーションで広く使用されています。微量レベルの硫黄化合物検出器の需要は、品質管理や規制の強化に対応して今後ますます増えていくことでしょう。微量レベルの硫黄化合物測定の重要性と必要性については、以前のAgilentアプリケーションノート[1, 2, 3, 4]で詳細に説明しています。

燃料電池業界などの代替エネルギーアプリケーションで新たなニーズが発生しています。燃料プロセッサは多くの燃料電池システムで重要な役割を果たしますが、原料油の組成と不純物に敏感です。考えられる燃料として、水素、天然ガス、プロパン、メタノール、ガソリン、その他の炭化水素ストリームがあります。最近の開発は改質炭化水素燃料に集中しており、そのために組成と不純物をモニタする必要性が生じています。燃料に含まれる汚染物質は、燃料電池システムの性能に悪影響を与える可能性があります。これは、特に固体高分子(PEMFC)および溶融炭酸塩(MCFC)型の燃料電池に当てはまりますが、磷酸(PAFC)および固体酸化物(SOFC)型技術も硫黄化合物の汚染による影響を受けます。たとえば、外部または内部触媒改質装置に供給する天然ガスは脱硫する必要があります。これは、低ppmレベルの硫黄化合物が、改質装置の触媒と燃料電池スタックの触媒効果を低下させることがあるからです。脱硫炉からの硫黄化合物の漏出の可能性を詳細にモニタする必要があります。

分析ラボや工場で微量レベルの揮発性硫黄化合物の定量や特定が必要になった場合、通常は、質量選択型検出器(MSD)は使用する機器として考慮されません。従来は、炎光光度検出器(FPD)、パルスド炎光光度検出器(PFPD)、化学発光硫黄検出器(SCD)などの選択性検出器がこれらのアプリケーションで主に使用されてきました[1]。6890N/5973N GC/MSDシステムは、これらの検出器に代わる非常に優れた検出器であり、化合物の同定機能も追加されています。



Agilent Technologies

このアプリケーションノートでは、最適な感度と選択性を得るためにシステムの設定方法について詳細に説明します。ここで説明する特別なハードウェア構成は、幅広いアプリケーションに使用できます。

現在では、MSDは、QA/QC環境を含む多くのルーチンアプリケーションで幅広く使用されています。5973Nは使用が簡単で、サイズが小さく、長期安定性を備えています。チューニングはソフトウェア制御で自動的に行われるため、一部の硫黄化合物選択型検出器よりも操作が大幅に簡略化されています。

多くの硫黄化合物選択型検出器に共通の問題は、特にクロマトグラフの共溶出によって発生する炭化水素による干渉です[4]。エチレンやプロピレン中の不純物分析など、干渉する炭化水素によってサンプルのほとんどが構成されている場合は、測定は非常に困難です。ほとんどの場合、硫黄化合物の正確な定量は不可能です。ただし、MSDと選択イオンモニタリング(SIM)を使用すると、多くのアプリケーションの共溶出の問題をほぼ解決することができます。

実験

これまでのHPIBインターフェースを使用したモデルではなく、製品番号の後のNで表されるネットワーク接続バージョンの6890および5973をこの実験で使用しました。LANの利点として、信頼性が高く、距離の制限がなく、構成が簡単であることがよく知られています。

硫黄化合物キャリブレーション用混合物は、それぞれ5ppmの硫化水素、硫化カルボニル、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、硫化ジメチル、硫化カルボニル、t-ブチルメルカプタン、テトラヒドロチオフェンで構成されています。ヘリウムで希釈したこの混合物は、DCG Partnership (Pearland, TX)から購入しました。

6ポートのガスサンプリングバルブを、6890Nのボラタイルインターフェース (VI)にSulfinertの1/16インチチューブを使用して直接接続しました。図1のサンプル導入の図を参照してください。サンプルループ、チューブ、および注入口は、SulfinertまたはSilcosteelで処理し、不活性にしてあります。表1に機器の条件を示します。

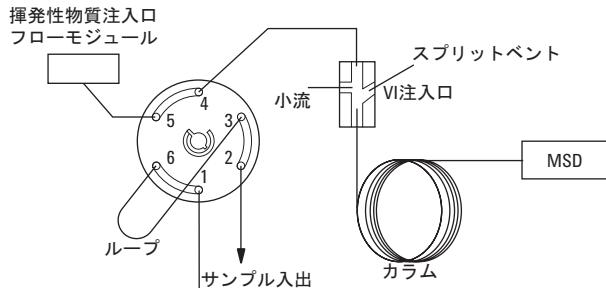


図1. サンプル導入の概略図

表1. 機器の条件

注入ポート	ボラタイルインターフェース
温度	150°C
スプリット比	1:1~50:1
キャリアガス	ヘリウム
定流モード	1.9mL/分
注入ソース	6ポートサンプリングバルブ
原料	Hastelloy C
温度	150°C
ループ	Sulfinert、0.5cc
カラム	60m × 0.320mm × 5.0μm DB-1
内部温度	40°C
初期時間	5分間
温度勾配	25°C/分
最終温度	270°C
最終時間	2分間
5973 MSD	
質量範囲	33~100および12~100
スキャン	13.1/秒および15.9/秒
サンプル	2
しきい値	150
EM電圧	BFB.uチューニング電圧
溶媒遅延	3分間
ソース温度	230°C
四重極温度	150°C
ransfer Line	280°C

ヘリウム内の硫黄化合物標準のガス混合物や、天然ガス、プロピレン、精製ガスなどのその他のマトリックスは、ダイナミックブレンディングを使用し、使用時にその場で調製しました。希釀(マトリックス)ガスは、6890N GCのAux EPCモジュールを使用してキャリブレーション標準と混合します。このシステムと採用されているハードウェアについては、[2]で詳細に説明しています。

MSDでのカラムの配置は、硫黄に関する感度が損なわれないように慎重に行う必要があります。ソースのすぐ内側にカラムを配置するには、トランスファーラインのMSD側の端からカラムが2~3mm見えていなければなりません。取り付けの詳細については、参考文献5を参照してください。

結果と考察

システムのキャリブレーション

最初に、さまざまな濃度の硫黄混合物を分析して、システムの線形性をキャリブレーションし、チェックしました。ダイナミックブレンディングシステムを使用し、ヘリウムと天然ガスを希釀剤として使用し、それぞれ7レベルおよび5レベルのキャリブレーションを準備しました。使用した濃度を表2に示します。キャリブレーションはppbの範囲を中心に行いました。これは、硫黄化合物分析の分析に関するほとんどの問題がこの範囲で見つかるからです。SIMモードを使用しました。このモードについては、この項の後の部分で説明します。

表2. システムの線形性を確認するためのキャリブレーションレベル。硫黄化合物濃度の単位はppbv

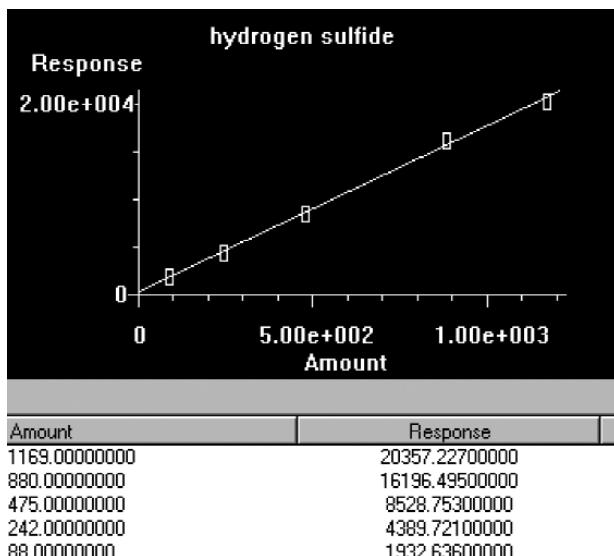
キャリブレーションレベル	1	2	3	4	5	6	7
ヘリウム中の濃度	21	35	46	57	95	1600	3600
天然ガス中の濃度	88	242	475	880	1170	--	--

8種のすべての硫黄化合物について、両方のマトリックスでキャリブレーションは線形です。これは、回帰係数 r^2 の値が含まれる表3からわかります。これは、システムのレスポンスが線形であることを示しているだけでなく、ブレンディングシステムから計算した濃度が正確であることも示しています。一部の硫黄選択型検出器とは異なり、MSDは等モルレスポンスは示しません。各化合物は、それぞれ独自のレスポンス特性を持っているため、各成分のレスポンス係数を測定する必要があります。

表3. キャリブレーション回帰係数 r^2 の値

化合物	ヘリウム	天然ガス
H ₂ S	0.998	0.998
COS	0.998	0.999
CH ₃ SH	0.997	0.999
EtSH	0.996	0.998
DMS	0.998	0.998
CS ₂	0.998	0.998
t-ButylSH	0.996	0.993
THT	0.996	0.992

天然ガス中のH₂Sのキャリブレーションについて、MSD ChemStationにより生成されたキャリブレーションプロットの1つを図2に示します。



$$\text{Response} = 1.74\text{e}+001 * \text{Amt} + 3.45\text{e}+002$$

Coef of Det (r^2) = 0.998 Curve Fit: Linear

図2 天然ガスを希釈剤として使用したH₂Sの5レベルのキャリブレーションプロット。キャリブレーション範囲は88~1170ppb

スキャンの結果

ヘリウム中の濃度が1.3ppmの8つの成分からなる硫黄混合物の全イオンクロマトグラム(TIC)を、0.5:1のスプリット比を使用して図3に示します。図から明らかなように、H₂Sは、この特定の動作条件セットでの検出下限(MDL)近くになります。スキャンモードでの操作は、初期のメソッド開発、未知化合物の同定、およびリテンションタイムの測定には有効ですが、全体の感度と選択性を高めるには、スキャンから抽出したイオンやSIMを使用する必要があります。

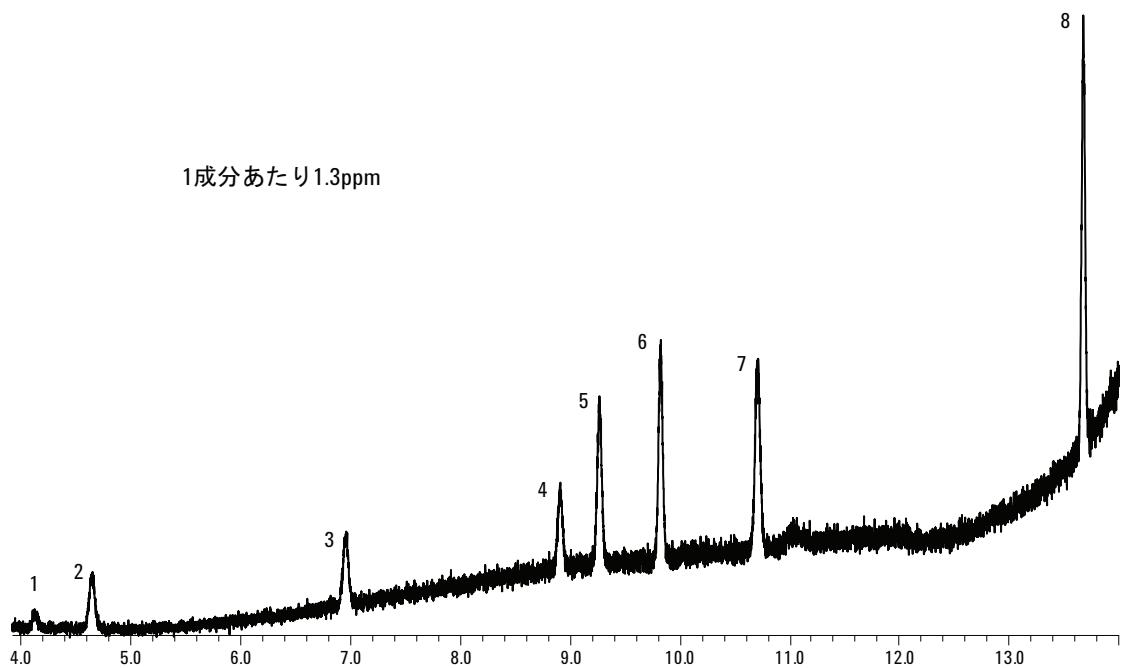


図3. 1成分あたり 1.3 ppm の 8 成分 硫黄混合物の全イオンクロマトグラム。33~100amu のスキャン。
ピークラベル: 1.硫化水素、2.硫化カルボニル、3.メチルメルカプタン、4.エチルメルカプタン、5.硫化ジメチル、
6.二硫化炭素、7.硫化t-ブチル、8.テトラヒドロチオフェン

抽出されたイオンの結果

図4に、イオン60および62の抽出イオンクロマトグラムを示します。8種の硫化化合物のうち3成分がこれらのターゲットイオンとともに見つかっています。イオン60はCOSとテトラヒドロチオフェンに含まれ、イオン62はエチルメルカプタンと硫化ジメチルで見つかりました。サンプル濃度は、ヘリウム内

で1成分あたり 86 ppb でした。その他の硫化化合物の抽出イオンクロマトグラムは、この濃度レベルで同様の S/N 比を示します。抽出されたイオンを使用することにより、感度を大幅に高めることができます。これで十分な感度が得られない場合は、次の段階として SIM を使用します。

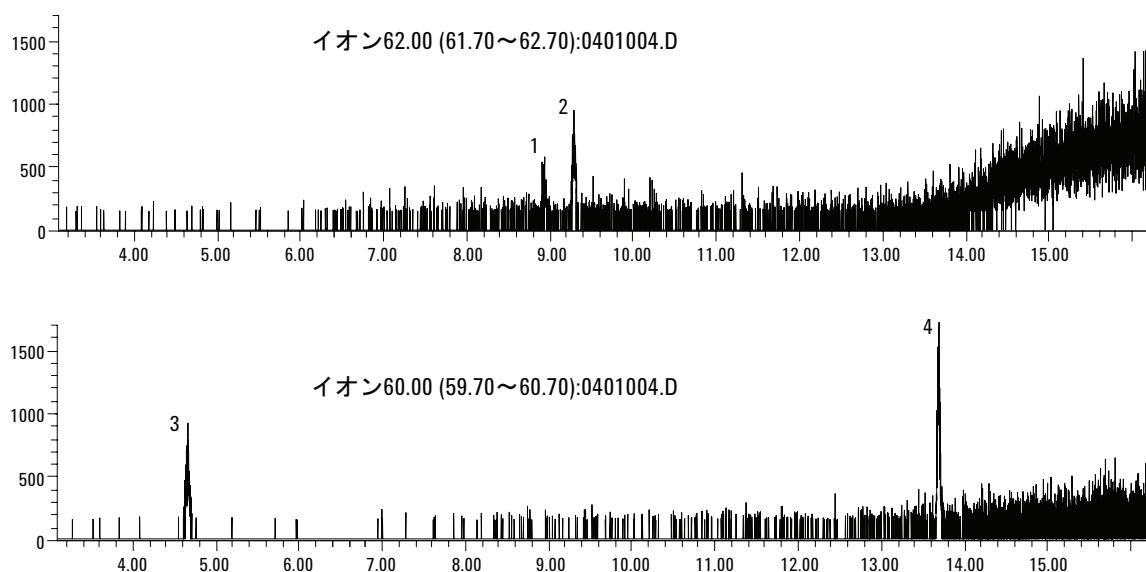


図4. イオン60および62の抽出イオンクロマトグラム。濃度は1成分あたり 86 ppb。スプリット比 1:1。
ピークラベル: 1.EtSH、2.DMS、3.COS、4.THT

SIMのアプリケーション

SIMは、非常に優れた感度と選択性を提供します。硫黄化合物の定量は、通常は炭化水素マトリックスで行われるため、理想的には、炭化水素に寄与しないイオンを選択するように注意する必要があります。適切に選択すれば、含硫化合物と炭化水素の共溶出が発生した場合でも、優れた選択性が得られます。これは、硫黄に関する選択性がある一部の一般的なガスクロマトグラフ検出器と比較した場合のMSDの重要な相違点であり、利点です。共溶出が発生すると、FPDとPFPDのいずれでもクエンチングの問題が生じ、微量レベルの硫黄の正確な定量は不可能になります[2]。SCDでさえも、共溶出する優勢な炭化水素がある場合には、低ppmの硫黄化合物測定に問題が発生します。固有の硫黄イオンが見つからない場合には、干渉する炭化水素から分離できるように、メソッドとクロマトグラフのカラム/条件の改善を試みる必要があります[2]。また、MSDをSIMモードで操作している場合は、質量選択性を多少失っても、最大の感度が得られるように低い分解能を選択するのが通常は最適です。

それぞれの硫黄化合物に使用するSIMイオンを表4に示します。これらのイオンは、炭化水素からの干渉を最小限に抑えるように選択しました。この表に示したイオンに達するには、ヘリウム中の硫黄混合物のスキャンを捕捉して、ターゲットイオンを同定します。スペクトルライブラリを参照することもできます。次に、天然ガスや精製ガスなどの炭化水素混合物を、SIMテーブルを使用して個別に実行し、硫黄化合物用に選択したイオンに一致するイオンを検索します。炭化水素の干渉が現れた場合は、このテーブルをさらに改善できます。時間プログラミンググループを設定するためには、硫黄化合物のリテンションタイムも必要です。使用可能なイオンはこれだけではありません。一部の化合物では、ほかのイオンや追加のイオンをSIMテーブルに入れることができます。この比較的単純な硫黄化合物の例には必要ありませんが、第2および第3の定性用イオンを使用すると、特定の化合物のスペクトルライブラリとイオン比率を比較することによって、より確信を持って化合物を同定できます。

表4. 炭化水素ストリームでの選択型硫黄化合物検出のために最適化されたSIMテーブル。各イオンのドウェルタイムは100ms

グループ	開始時間 (分)	ターゲットおよび 定性用イオン	化合物
1	3.00	33,34	H ₂ S
2	4.20	60	COS
3	6.00	45,47	MeSH
4	8.00	47	EtSH
5	9.10	45,47,62	DMS
6	9.70	44,76	CS ₂
7	10.20	57,90	t-ButylSH
8	11.80	45,60,88	THT

燃料電池の天然ガスの原料油: 組成と不純物

天然ガススキャンと硫黄混合物SIMランのTICを、説明のために図5に重ねて示します。60 m × 0.32 mm × 5.0 μmのDB-1カラムで、すべての炭化水素とCO₂が分離されていることに注意してください。天然ガスの化合物は、溶出の順序でO₂/N₂、CH₄、CO₂、エタン、プロパン、i-ブタン、n-ブタン、i-ペンタン、およびn-ペンタンです。この重ね合わせにより、8種の硫黄化合物のうちの7成分が天然ガスの成分と共に溶出していないことがわかり、COSとプロパンだけがオーバラップする可能性を示しています。これは、このシステムを燃料電池供給ストリームに使用し、炭化水素の組成とガスの不純物の両方を分析できることも示しています。

図6に示したヘリウム内の硫黄混合物のクロマトグラムは、表3のSIMパラメータを使用して生成したものです。ベースラインに見られるオフセットは、MSDを1つのグループから別のグループに切り替えた結果であり、クロマトグラフの問題と解釈すべきものではありません。優れたS/N比が46 ppbレベルのすべての成分について見られます。この硫黄混合物を、さらに1成分あたり16 ppbまで希釈しました。もっとも困難な分析対象物であるH₂SおよびCOS、およびテトラヒドロチオフェンの結果のクロマトグラムを図7に示します。

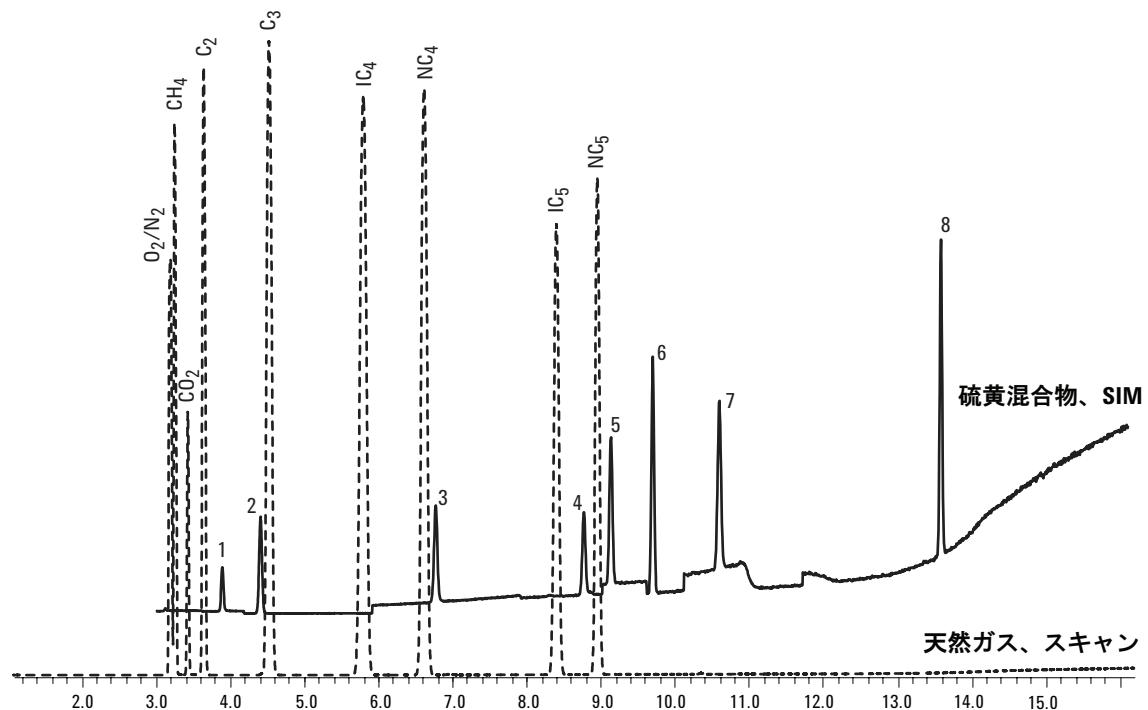


図5. 2つのランの重ね合わせ: 天然ガススキャン(12~100amu)およびSIMモードでの4.5ppmの硫黄混合物。スプリット比20:1。
硫黄ピークラベルは図3と同じ

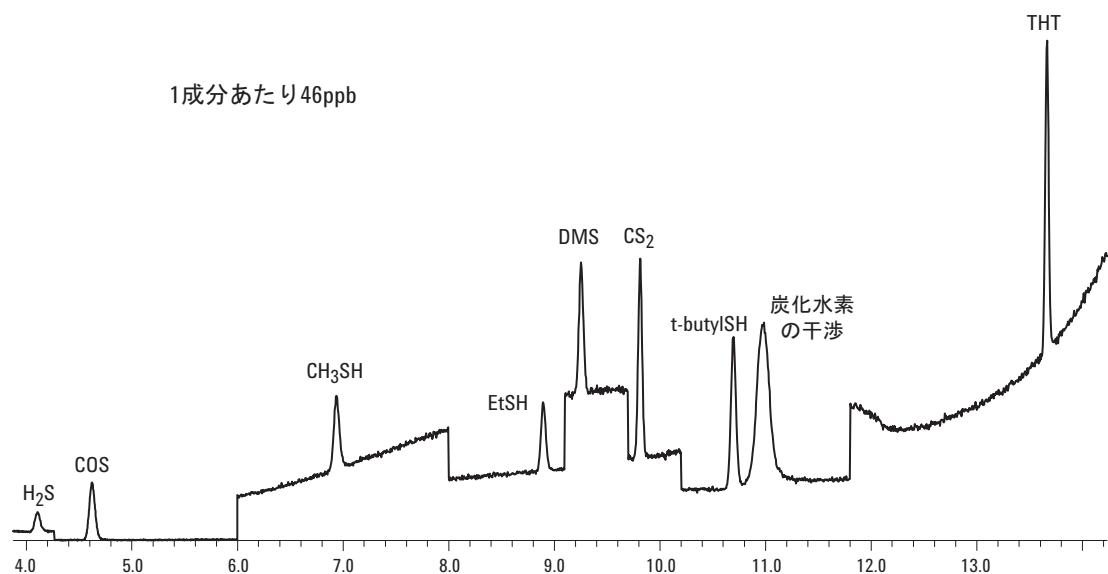


図6. SIMモードで測定した1成分あたり46ppbの8個の成分で構成されるヘリウム内の硫黄混合物。スプリット比0.5:1

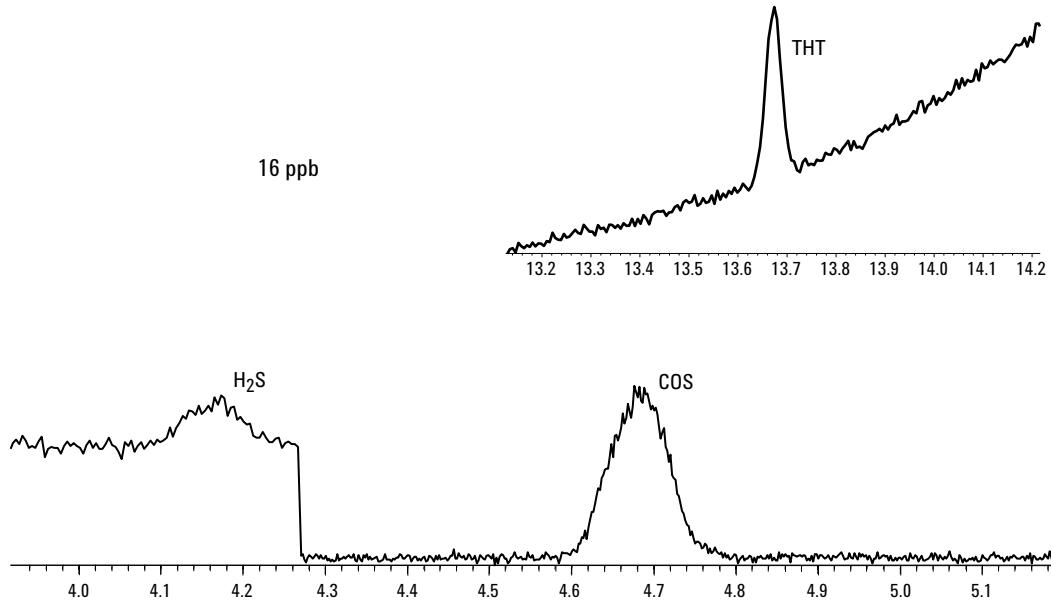


図7. それぞれ16ppbのH₂S、COS、およびテトラヒドロチオフェン(挿入)。SIMを使用

ppbレベルの硫黄化合物分析では、硫黄化合物SIM捕捉パラメータを使用して、純粋なマトリックスを個別に実行することが推奨されます。レスポンスがまったく見られないのが理想的です。炭化水素マトリックスのイオンが見られる場合は、このイオンに注意して、硫黄化合物と間違えないようにしなければなりません。この点を、天然ガスストリームにつ

いて図8で説明します。スキャンモードの硫黄化合物とSIMモードの純粋な天然ガスのクロマトグラムを、説明の目的で重ね合わせました。いずれも同じスケールで作成しています。この操作は、硫黄化合物だけではなく、SIMを使用した任意の不純物分析の場合にも推奨されます。

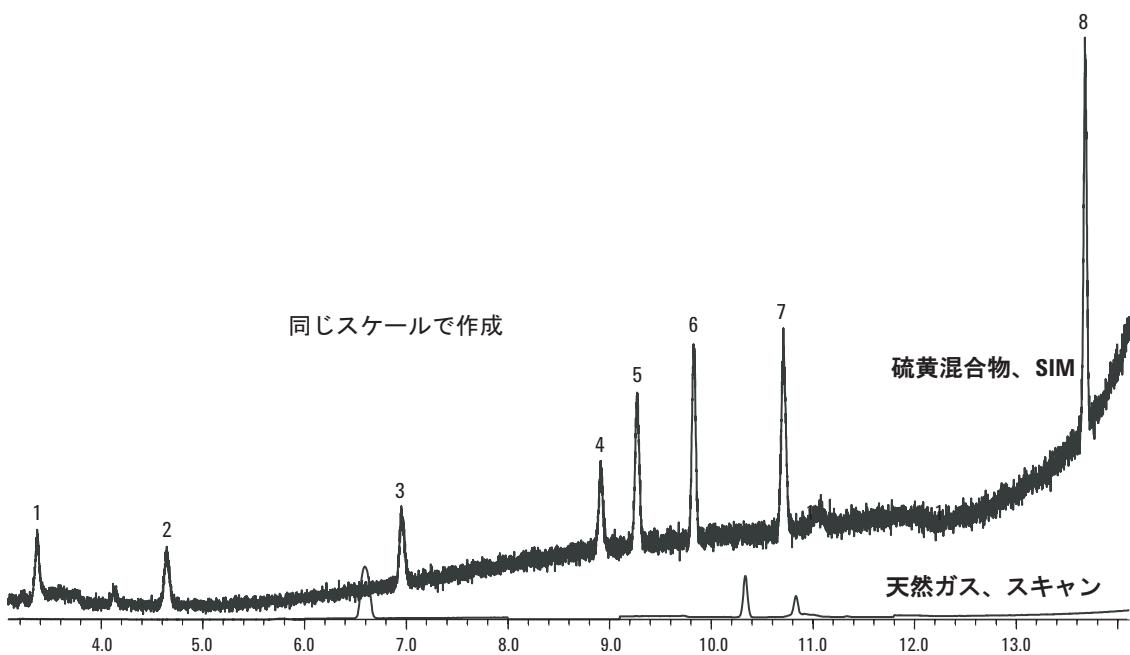


図8. 硫黄混合物のスキャン(33~100amu)と天然ガス(硫黄SIMテーブルを使用)の重ね合わせ。天然ガスクロマトグラフがブランクであるのが理想的。両方に同じスケールを使用

プロピレンおよびプロパン中のCOSの分析

プロピレンおよびプロパンに含まれるppbレベルのCOSの測定では、よく使用されるメチルシリコンカラムにおけるCOS/プロピレンの共溶出が原因で、分析する上で難しい問題が発生することがあります。この共溶出を図9に示します。この図では、2つの独立した個別のランを重ね合わせてあります。FPDとPFPDのいずれの場合でも、クエンチングが原因でこの分析に失敗します。SCDの選択性も、低ppbレベルでのCOS分析では不十分な場合があります。

COSの分析にはSIM(イオン60)を使用しました。ソースの過充填を避けるために、スプリット比を50:1に上げました。プロピレンの共溶出がCOSのレスポンスに与える影響を調べるために、2つのランを同じ濃度(105ppbのCOS)で実行しました。最初のランと次のランの希釈剤は、それぞれヘリウムとプロピレンです。両方のランのクロマトグラムを図10に示します。ヘリウムのクロマトグラムは、ほかの共溶出化合物による影響を受けない真のCOSの面積を示しています。次に、面積比(プロピレン中のCOS/ヘリウム中のCOS)を使用して、この面積をプロピレン中のCOSの面積と比較し、共溶出がMSDの

レスポンスに与えた影響を見ます。この0.77の比は、プロピレン中のCOSのレスポンスが23%だけ抑制されていることを示しています。おそらくこれは、イオン化効率の減少によるものと思われます。さらに、プロピレン中のCOSの5レベルのキャリブレーションを構成した以降の実験では、20~1200ppbの範囲で線形の動きが見られました。したがって、慎重に構成したSIMメソッドを使用すると、MSDは、共溶出する99+%プロピレン中のppbレベルのCOSを定量できます。そのため、目的の構成成分について固有のイオンを同定できれば、濃度差が 10^5 を超える場合でも、一般に共溶出する分析対象物質によって定量が妨げられることはありません。

これらの結果と結論は、原料油として高濃度プロパン(50~99%など)を使用している燃料電池開発者に関係するものです。性能、クロマトグラフの動き、および不純物の検出可能な最小レベルはきわめて類似しています。使用した条件では、プロパンとプロピレンのリテンションタイムの差は0.1分間未満になります(図5のプロパンのリテンションタイムを参照してください)。COS以外の硫黄不純物は簡単に測定できます。

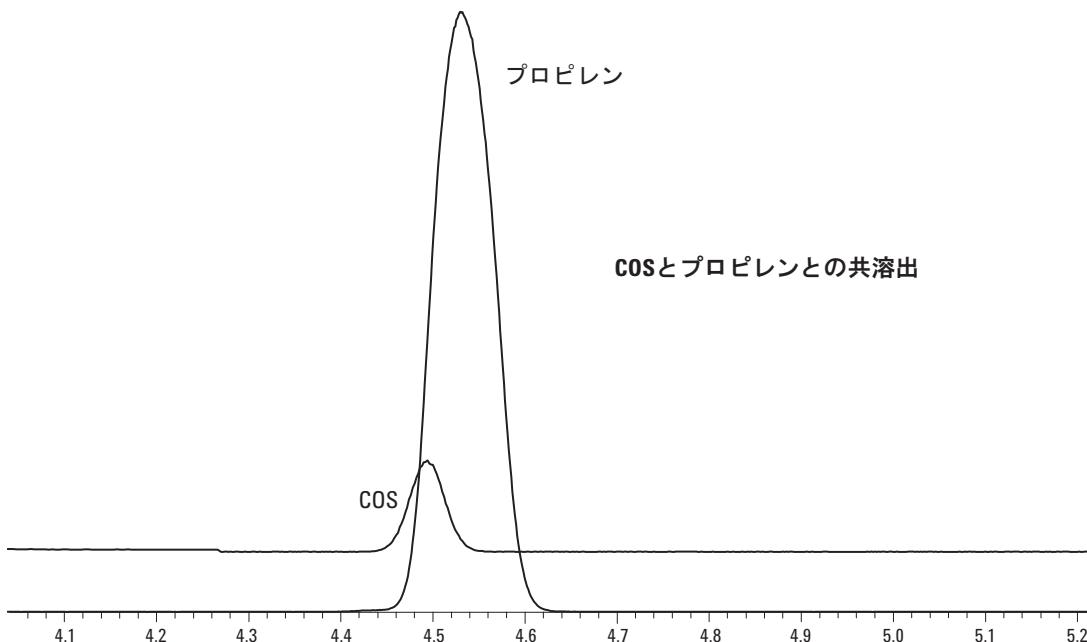


図9. COSとプロピレンの共溶出を示す2つの個別のクロマトグラム(個別のラン)の重ね合わせ。スプリット比50:1

それぞれ105ppbのH₂SおよびCOS
面積比: プロピレン中のCOS/ヘリウム中のCOS=0.77

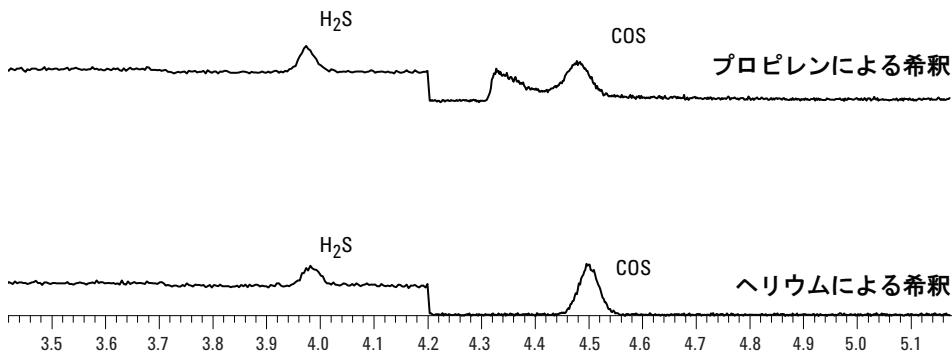


図10. ヘリウムおよびプロピレン中のCOSのレスポンスの比較(SIMモード)。スプリット比50:1

結論

このアプリケーションノートで概説したハードウェアおよび関連メソッドは、分析対象物質が気体の場合に、高感度の選択性のある検出器としてMSDを使用できることを示しています。さらに、MSDには、化学構造情報を提供するという利点もあります。低ppbレベルでの硫黄化合物の検出は、目的化合物の固有のイオンで構成される、SIMテーブルのタイムプログラムを使用すると簡単に実行できます。その結果、炭化水素の干渉が最小限に抑えられるため、共溶出するプロピレン中のCOSなど微量レベルの分析対象物質を定量できます。

6890N/5973Nシステムは、燃料電池開発者にとっても強力なツールになります。一般的な燃料の詳細な化学組成や不純物の分析も可能です。ここに示した例は、天然ガス原料を特性解析し、臭気物や、H₂Sのような天然の不純物などの硫黄化合物を完全に特定する方法を説明しています。このシステムは、脱流炉と改質装置の出力の性能をモニタするためにも使用できます。

参考文献

1. R. FirorおよびB. Quimby、『A Comparison of Sulfur Selective Detectors for Low Level Analysis in Gaseous Streams』、Agilent出版番号5988-2426EN、2001 (Agilent.comからダウンロード可能)

2. R. FirorおよびB. Quimby、『Automated Dynamic Blending System for the Agilent 6890 Gas Chromatograph: Low Level Sulfur Detection』、Agilent出版番号5988-2465EN、2001 (Agilent.comからダウンロード可能)
3. R. FirorおよびB. Quimby、『Analysis of Trace Sulfur Compounds in Beverage Grade Carbon Dioxide』、Agilent出版番号5988-2464EN、2001 (Agilent.comからダウンロード可能)
4. R. Firor、『Volatile Sulfur in Natural Gas, Refinery Gas, and Liquified Petroleum Gas』、Agilent出版番号5988-2791EN、2001 (Agilent.comからダウンロード可能)
5. M. Szelewski、B. Wilson、およびP. Perkins、『Improvements in the Agilent 6890/5973 System for Use with USEPA Method 8270』、Agilent出版番号5988-3072EN、2001 (Agilent.comからダウンロード可能)

詳細な情報

製品とサービスの詳細については、当社のWebサイトwww.agilent.com/chemにアクセスしてください。

Agilentは、本書に含まれる誤りや、本書の提供、性能、または使用に関する偶発的または結果的な損傷については責任を負いません。

この出版物の情報、記述、および仕様は予告なく変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2001

Printed in the USA
2001年11月14日
5988-4453JAP



Agilent Technologies