

# Analysis of sulfur compounds with gas chromatography



ガスクロマトグラフィーを用いた硫黄系化合物の分析

<sup>1</sup>Yuko Kitamaki, <sup>1</sup>Takuya Shimosaka,

<sup>2</sup>Jun Sonobe, <sup>2</sup>Megumi Isaji, <sup>3</sup>Ken Wong, <sup>4</sup>Martine Carre

<sup>1</sup>Advanced Industrial Science & Technology, National Metrology Institute, Japan

<sup>2</sup>Air Liquide Laboratories, Japan

<sup>3</sup>Air Liquide, Delaware Research & Technology Center, USA

<sup>4</sup>Air Liquide Research & Development, Paris Saclay

北牧 祐子、下坂 琢哉、(国立研究開発法人、産業技術総合研究所)

園部 淳、伊佐治 恵 (エア・リキード・ラボラトリーズ)

ケン・ウオン(エア・リキード・アメリカ・デラウエアリサーチ&テクノロジーセンター)

マーティン・カル(エア・リキード・リサーチ&デベロップメント)

# H<sub>2</sub>S emission 硫化水素の大気への放出

- H<sub>2</sub>S comes mainly from human daily activities such as: 硫化水素は日常生活から主に排出される
- By-product of industrial processes such as paper manufacturing, sewage treatment 工業プロセスの副生成物で、例えば製紙工場や下水道処理
- By-product in purification of natural gas and refinement of crude oils 天然ガスの精製や原油精製の副生成物
- Impact 環境に対する影響
  - Environment
    - Acidification of waters 水の酸性化
  - Human Health 人体に対する健康
    - Respiratory 呼吸障害



## H<sub>2</sub>S measurement 硫化水素の測定

- A use of reliable calibration standard is a key to quantify concentration more precisely 信頼できる校正用標準ガスを用いることはより高い精度で定量するために重要である
- Improving measurements through consistent analysis system with reliable standard gas 信頼できる標準ガスを用いて安定した分析システムで測定を向上する
- Calibration standards to meet regulatory needs 規定に準拠した校正標準ガス
- Environment 環境用
  - Calibration mixtures for monitoring ambient air and stationary emission sources 空気や存在する物質をモニタリングするための校正ガス
- Transportation / Mobile Emission Sources 流動性のある排気物質
  - Calibration mixtures for exhaust measurement 排出ガスを測定するための校正ガス





# 1<sup>st</sup> Objective: H<sub>2</sub>S analytical method development

- To develop GC method that can analyze trace levels of organosulfur compounds in the presence of high level (~20%) H<sub>2</sub>S 高濃度H<sub>2</sub>S中の微量有機硫黄化合物を分析することができるガスクロマトグラフィー手法の開発
- The resolution between H<sub>2</sub>S and COS (two closely eluting compounds) should be sufficient to enable one to infer that COS is quantifiable down to 0.1ppm or better. H<sub>2</sub>SとCOSを区別するため（保持時間が非常に近い）COSが0.1ppm以下で定量できるように十分でなければいけない
- The GC method should be capable of detecting sulfur compound up to at least C<sub>4</sub>, including thiophene. GC手法は少なくともC4までの硫黄化合物を検出すること（チオフェンを含む）



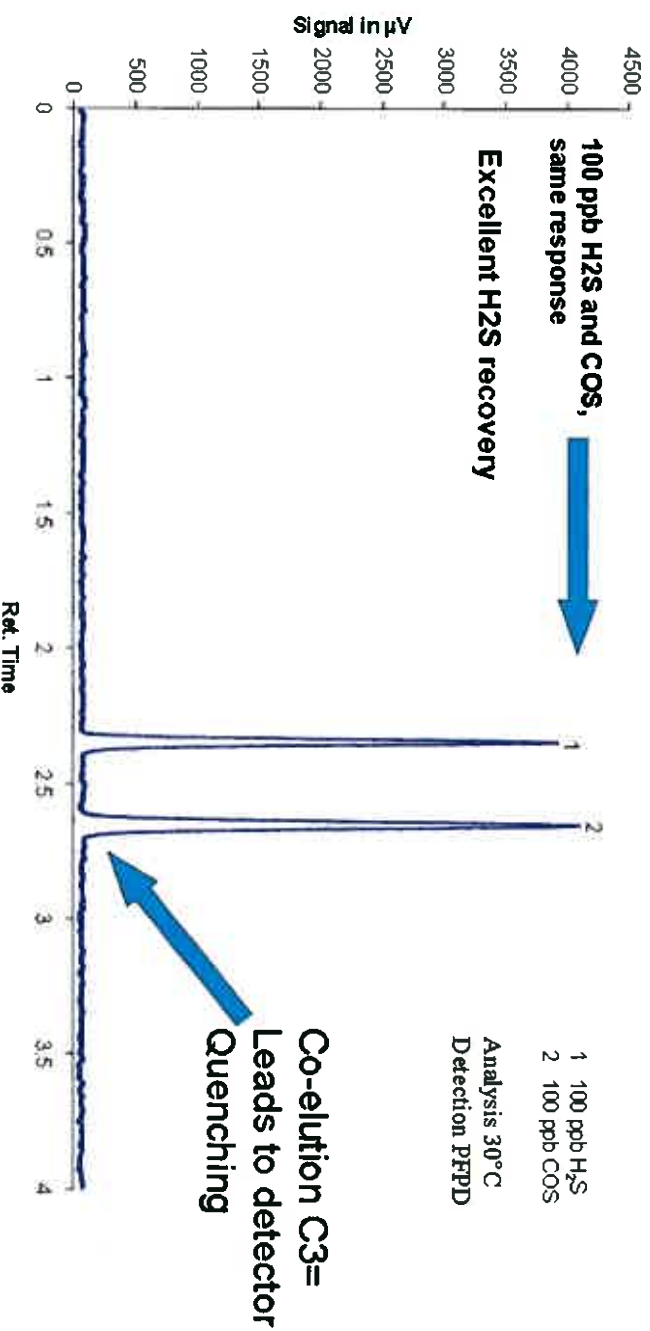
## GC Columns For Organosulfur Analysis

Three commonly used GC stationary phases for sulfur analysis 通常使用される硫黄分析のためのGC固定相

- Polydimethylsiloxane columns (PDMS)
  - ✓ Separate compounds with wide range of boiling points. 広い沸点範囲の化合物分離
  - ✓ Adequate  $\text{H}_2\text{S}$  and COS separation at ambient temperature. 室温で $\text{H}_2\text{S}$ とCOSの分離
- Porous polymer PLOT columns
  - ✓ Separate compounds with narrower boiling point range than PDMS columns. PDMSカラムよりも狭い沸点範囲の化合物の分離
  - ✓ Much better  $\text{H}_2\text{S}$  and COS separation at room temperature. 室温による $\text{H}_2\text{S}$ とCOSの分離にはよいかラム
- GasPro Columns
  - ✓ Separate compounds with limited range of boiling points 限定された沸点範囲で化合物を分離
  - ✓ Even more restricted boiling point range より制限された沸点範囲

# Analyzing Organosulfur Compounds By PDMS

PDMS, 30m x 0.32mm x 5µm



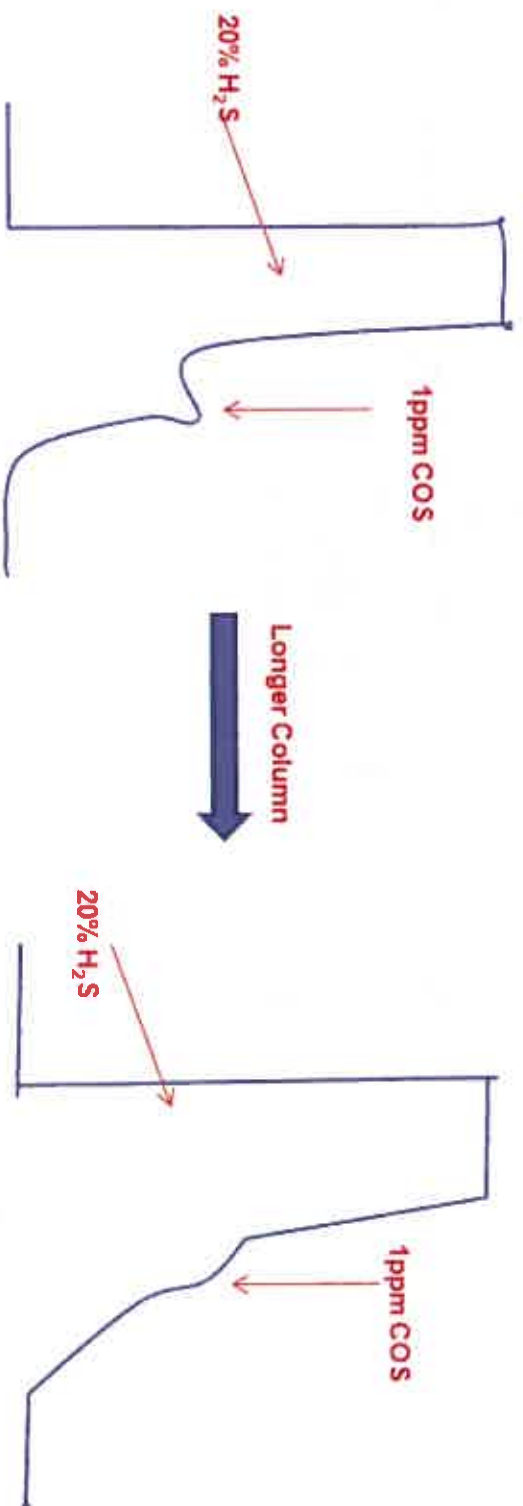
- At ambient temperature, the separation of  $\text{H}_2\text{S}$  and COS is approximately 45 seconds. 室温では $\text{H}_2\text{S}$ とCOSの保持時間の差はおよそ45秒です
- When the  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{COS}]$  is  $10^6$ , this small separation will not be able to separate the two components.  $\text{H}_2\text{S}/\text{COS}$ の比が $10^6$ のとき、二つの物質を分離することはできない





# How about using a longer column?

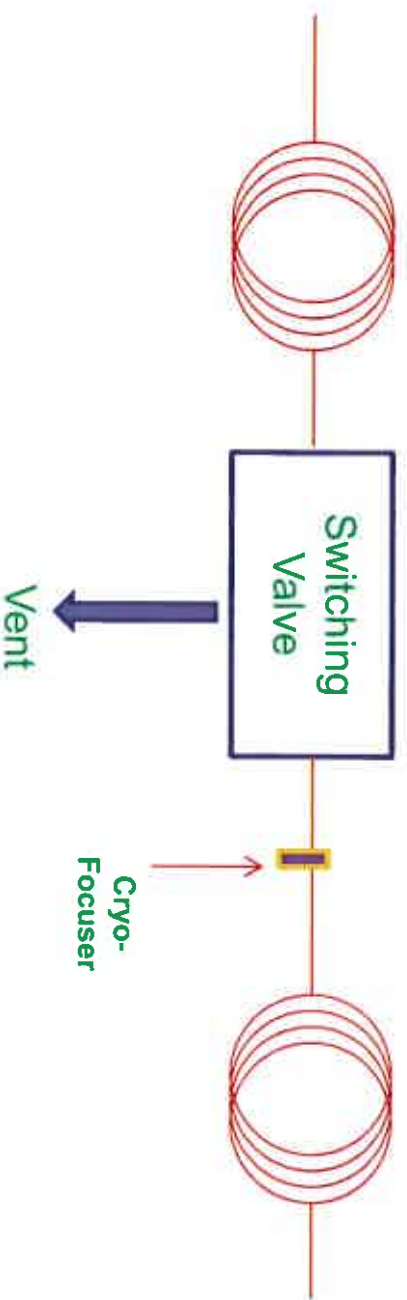
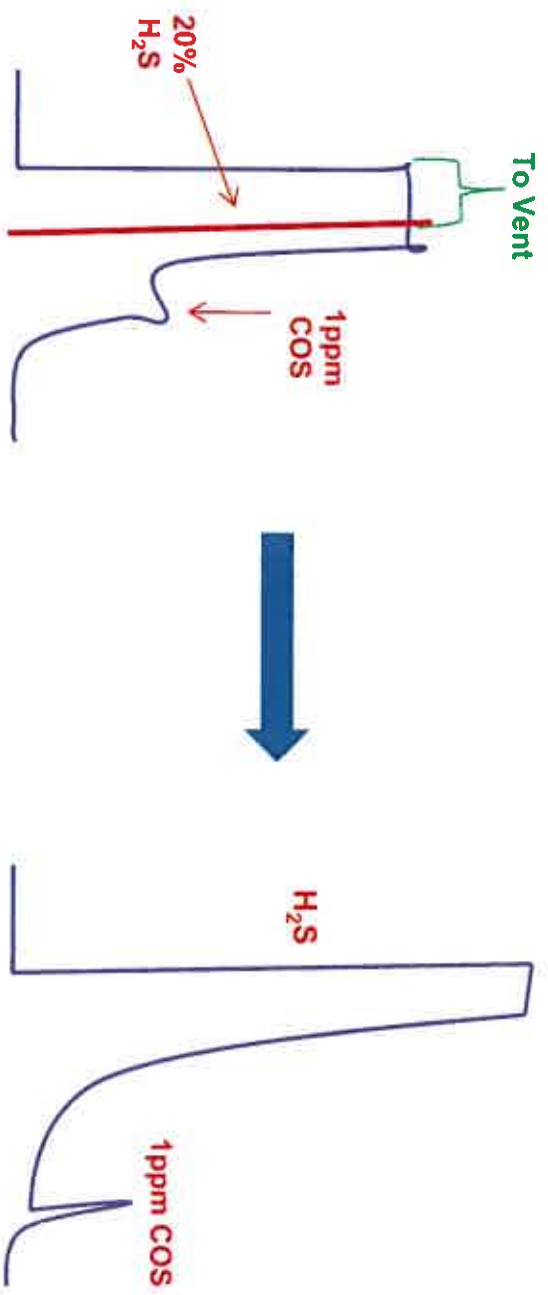
長いカラムを使用したときのH<sub>2</sub>SとCOSの分離



- The resolution of a column is not directly proportional to  $L$ , the length of the column. カラムの分解能はカラム長さに直接比例しない
- The resolution of a column is directly proportional to  $\sqrt{L}$  カラムの分解能は長さの平方根に直接比例する
- Up to certain point, increasing  $L$  is of diminishing return. カラムを長くすることは生産性を落とすことになる

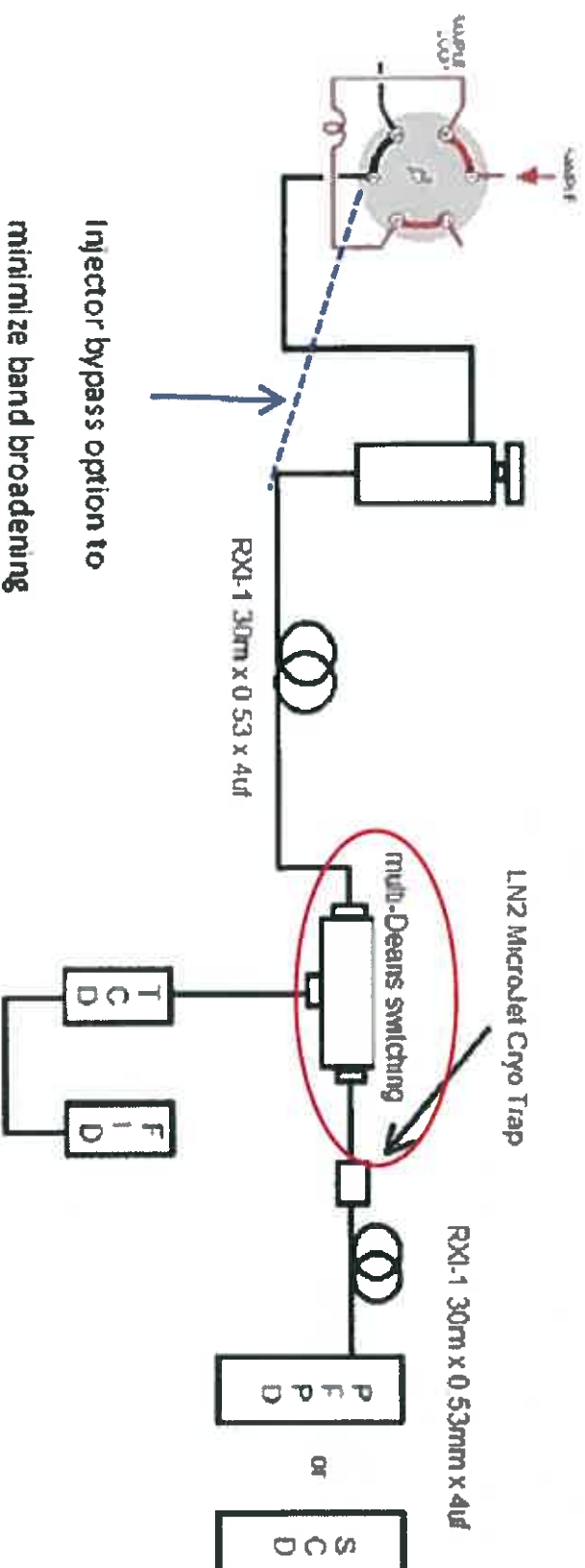


# 2-Dimensional Technique 二次元GC法





# Proposed GC Configuration



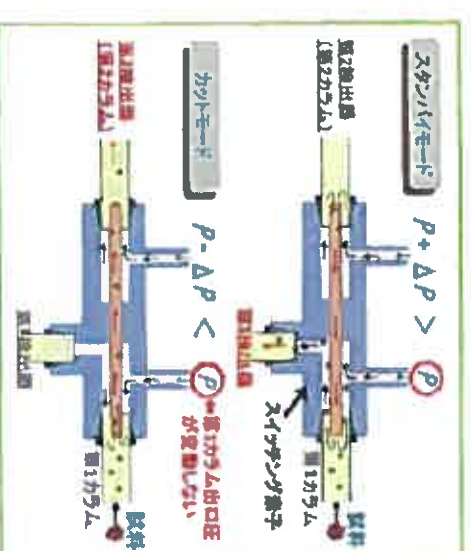
SCD was selected as the detector because of its lower detection limit and higher selectivity 検出下限で高い選択性をもつ化学発光検出器を選択した



# Heart-cutting to analyze COS in H<sub>2</sub>S ハートカットを利用したH<sub>2</sub>S中のCOS分析

- Heat-cutting is well known method for complex sample
- Disadvantage of heart-cutting with conventional mechanical switch valve
  - Based upon the retention time of COS in H<sub>2</sub>S, timing for heart-cutting is known, otherwise precise cutting is impossible
  - Multi-Deans switch is the way to maintain the pressure for 1st column which keeps retention time of ellutants

S. Shibamoto, Chemistry & Chemical industry, 69-2, 123, 2016  
柴本繁明、マイクロ流路システムでのGC分析への応用例、化学と工業、2月号、2016

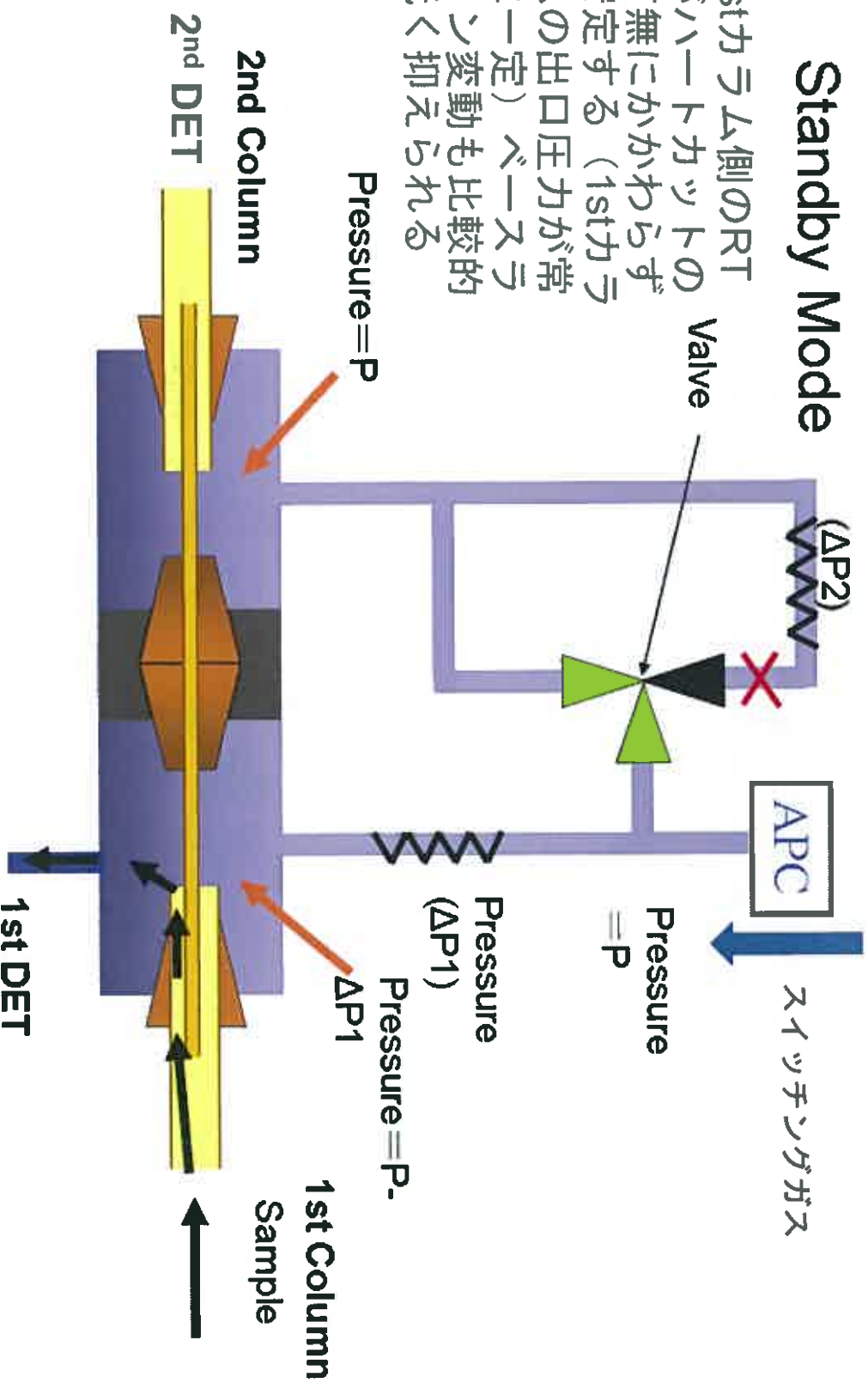


マルチデーンズスイッチの動作

# Deans Switch ガス圧バランスで流路を制御

## Standby Mode

- 1stカララム側のRTがハートカットの有無にかかわらず安定する (1stカララムの出口圧力が常に一定) ベースライン変動も比較的強く抑えられる



- 通常使用されるメカニカルスイッチバルブと比べて、可動部からのガスリークを抑えることができる



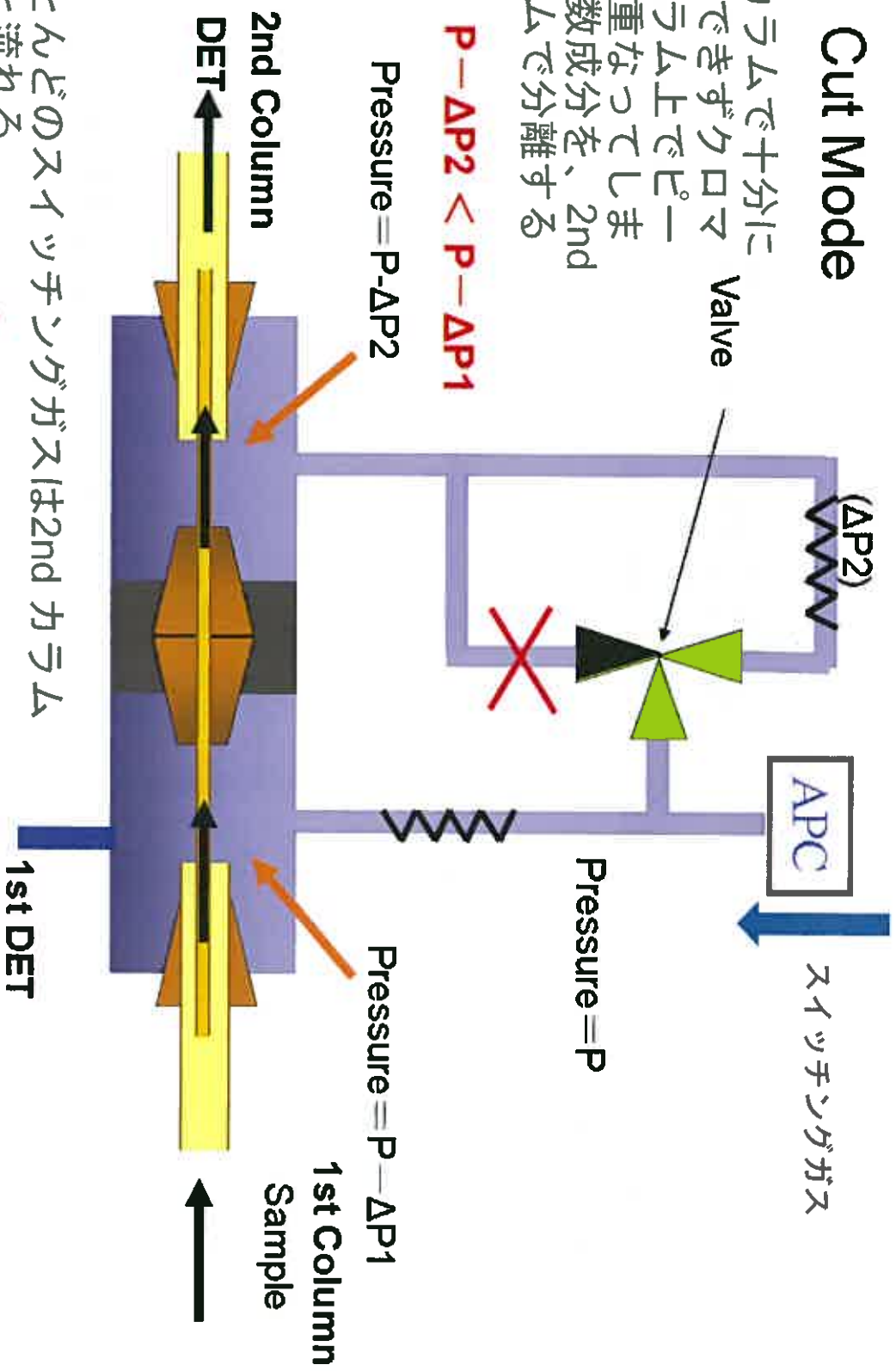
# Deans Switch ガス圧を変えてカラムへ流路を変更

## Cut Mode

- 1stカラムで十分に分離できずクロマトグラムの上でピークが重なってしまいう複数成分を、2ndカラムで分離する

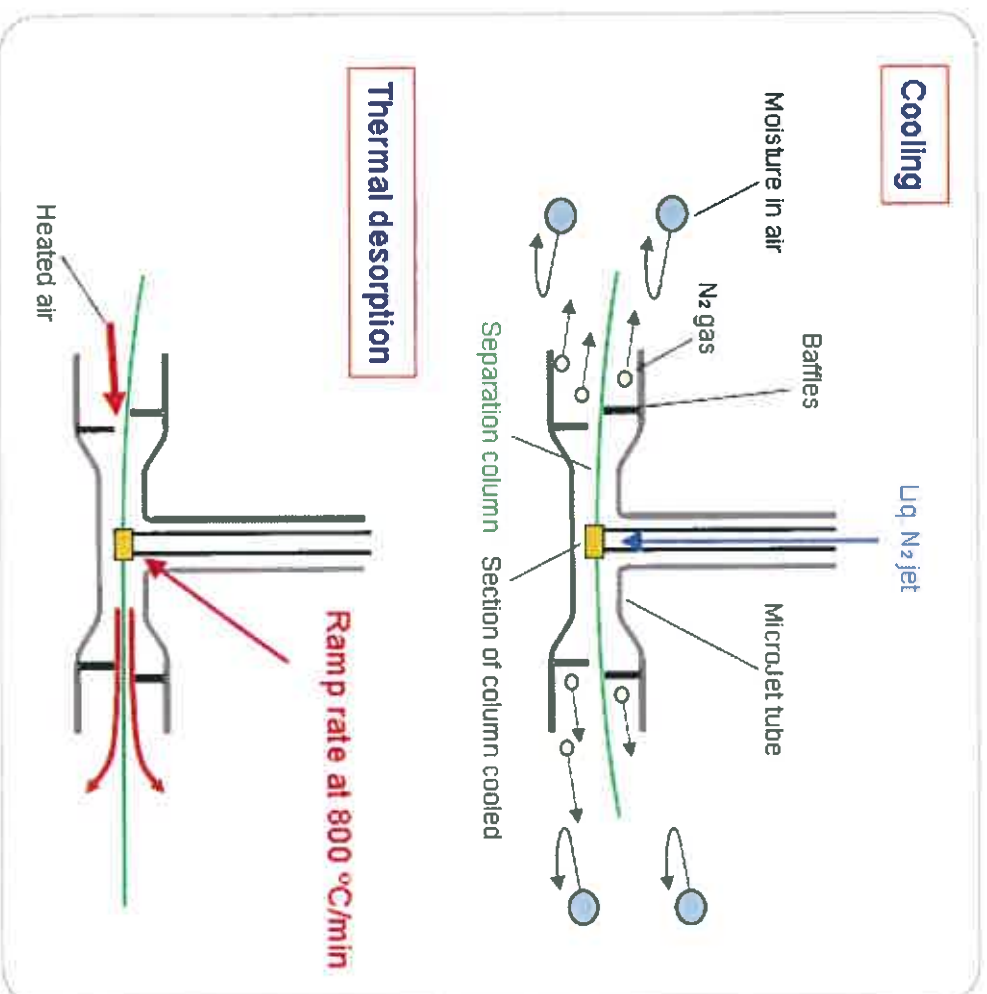
$$P - \Delta P_2 < P - \Delta P_1$$

$$\text{Pressure} = P - \Delta P_2$$



- ほとんどのスイッチングガスは2ndカラムへと流れる

# Frontier Cryogenic Trap 低温トラップと加熱脱着



Cooling

Liq N<sub>2</sub> jet

Baffles

Microjet tube

Moisture in air

N<sub>2</sub> gas

Separation column  
Section of column cooled

Thermal desorption

Ramp rate at 800 °C/min

Heated air

- 冷却によるトラップ
- 液体窒素を用いてカラムの一部を直接冷却する
- 気化した窒素は両端から排出される構造
- 空気中の水は冷却部に入らない構造である

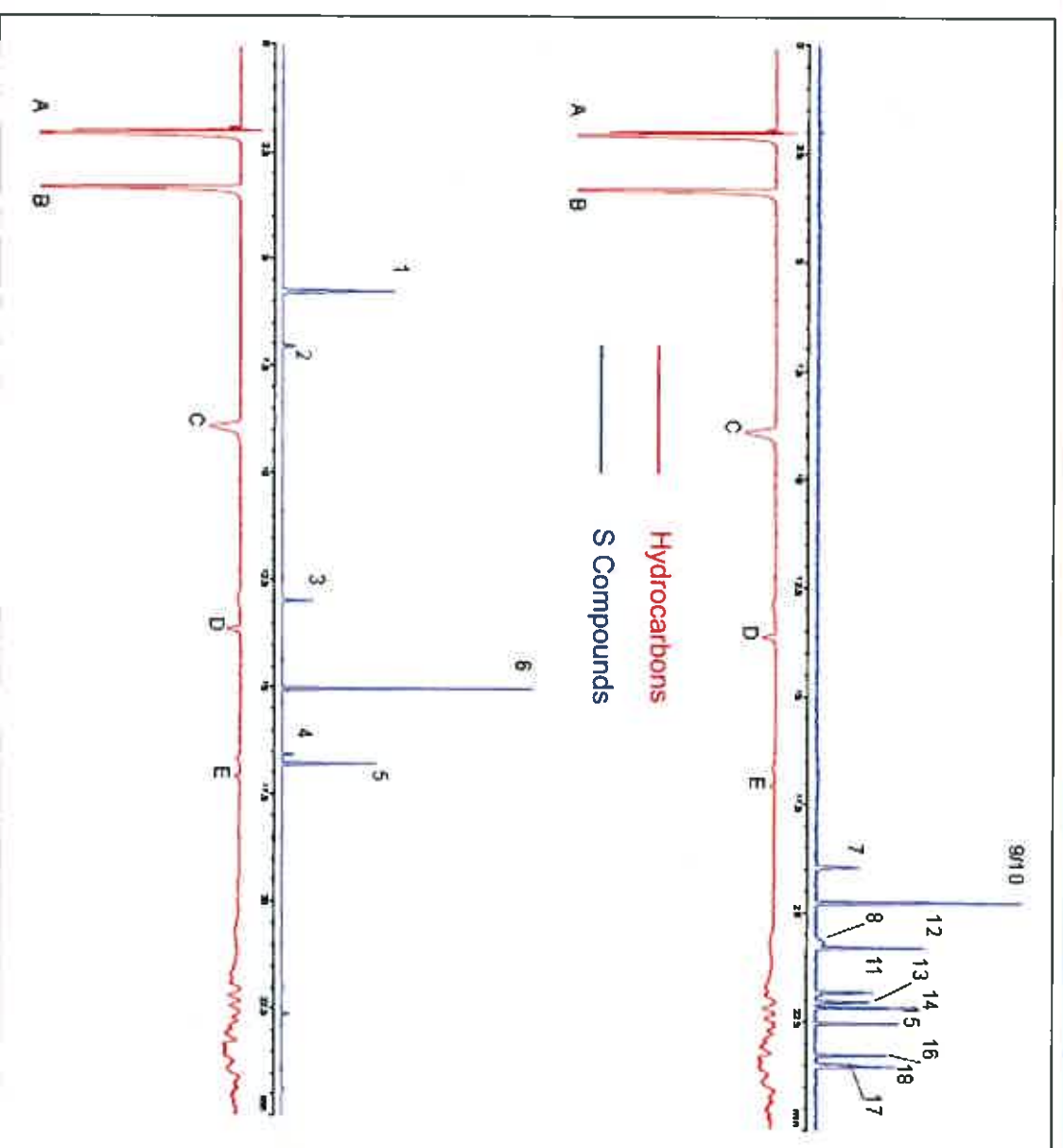
## 試料の脱着

- 加熱した空気を片側から導入して冷却された部分を急速加熱する

# Sulfur Compounds on RT-UBond Column

- A. methane
- B. ethane
- C. propane
- D. butane
- E. pentane

- 1. hydrogen sulfide
- 2. carbonyl sulfide
- 3. methyl mercaptan
- 4. ethyl mercaptan
- 5. dimethyl sulfide
- 6. carbon disulfide
- 7. 2-propanethiol
- 8. 2-methyl-2-propanethiol
- 9. 1-propanethiol
- 10. ethyl methyl sulfide
- 11. 1-methyl-1-propanethiol
- 12. thiophene
- 13. 2-methyl-1-propanethiol
- 14. diethyl sulfide
- 15. 1-butanethiol
- 16. 2-methylthiophene
- 17. 3-methylthiophene
- 18. tetrahydrothiophene

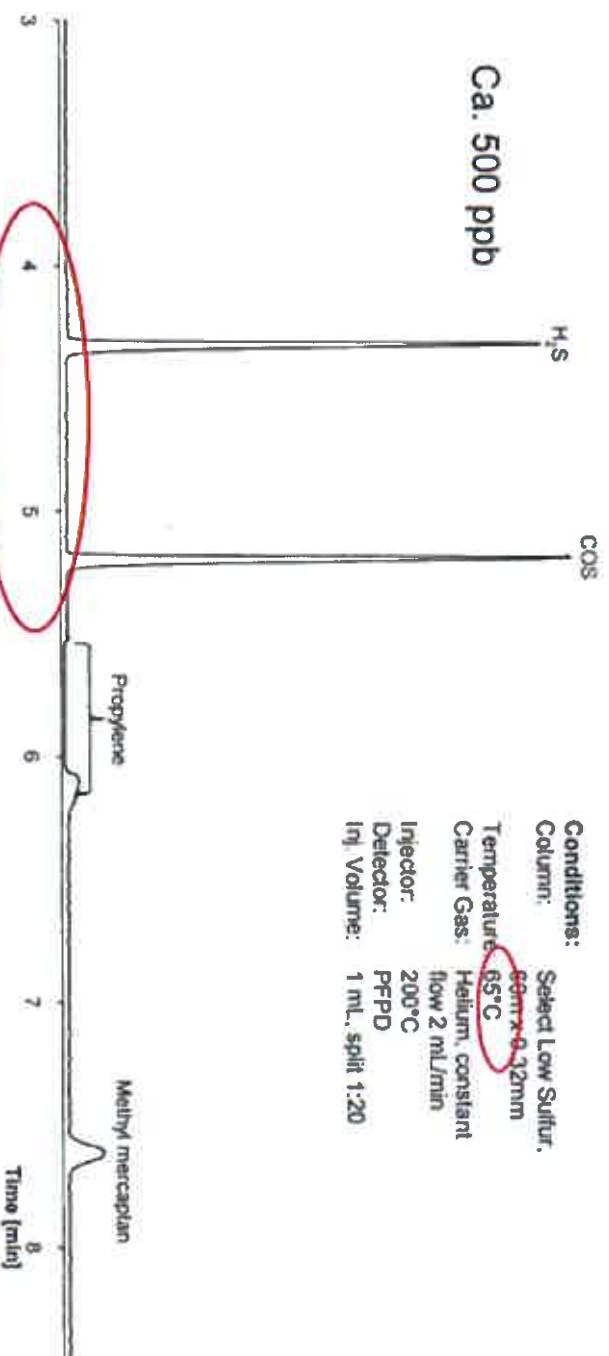




# Two Ways to do re-focusing on the 2<sup>nd</sup> Column (2)

PLOTコラムを低温で使用し、Focuserとして活用

H<sub>2</sub>S, COS and Methyl mercaptan In Propylene matrix

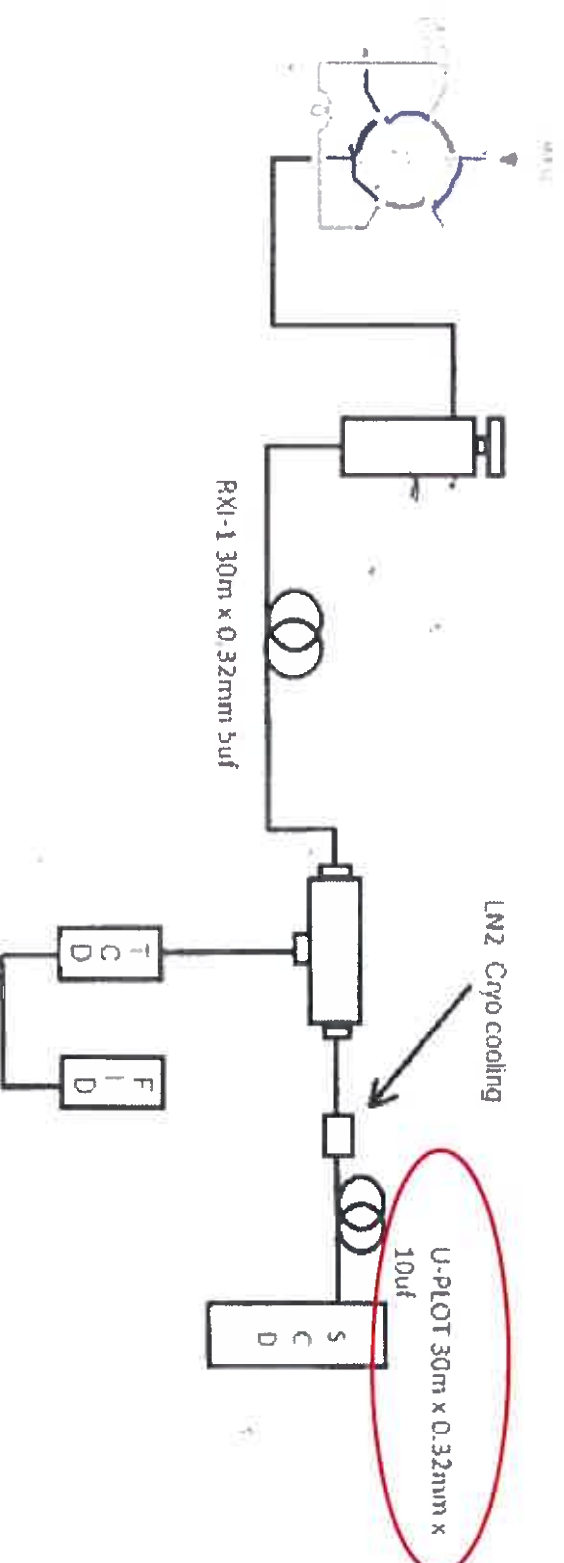


- The PLOT column has a higher retention for H<sub>2</sub>S and COS.
- When it is used in the 2<sup>nd</sup> dimension with lower column temperature, it will act as a focuser.

Adapted from Agilent Technologies' Workshop Presentation by J. Kuipers



# Final GC Configuration GCシステム



Cryo-focusing is not used in the final method development.

第二カラムを低い温度で使用することでクライオフォーカスと同じような挙動を示すことが分かったため、クライオモジュレーションは使用しないこととした



# GC - Hardware



- Shimadzu 2010 GC with Deans Switch, FID and TCD.
- Agilent 8355 Sulfur Chemiluminescence Detector (Dual Plasma).
- Frontier Cryogenic Focuser
- Valco 6-port Gas Sampling Valve (Sulfinert 1mL- Loop)



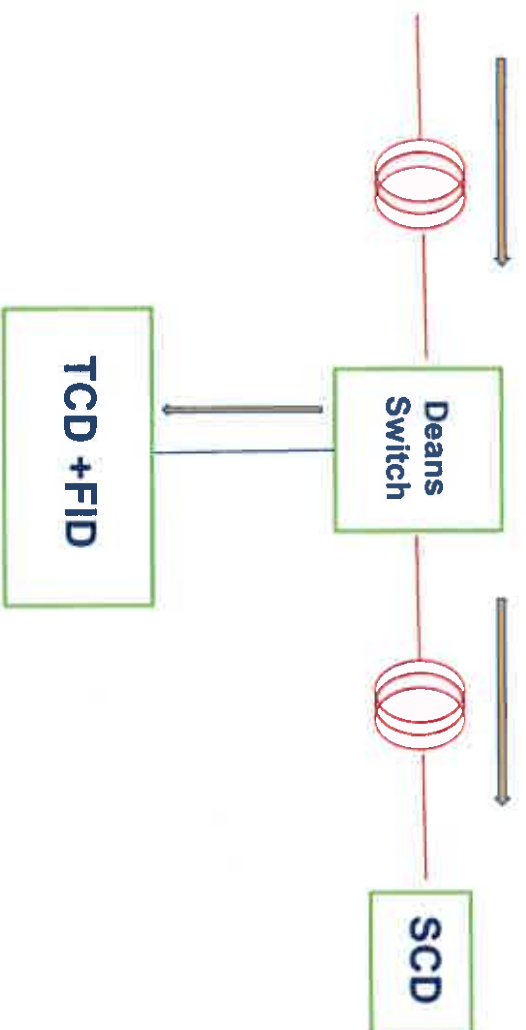
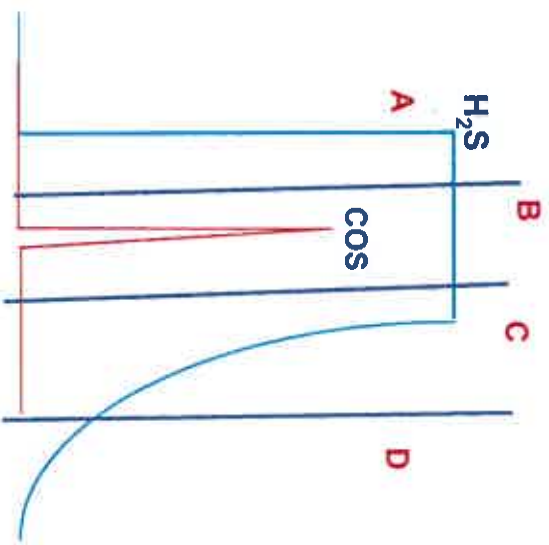


# GC Program

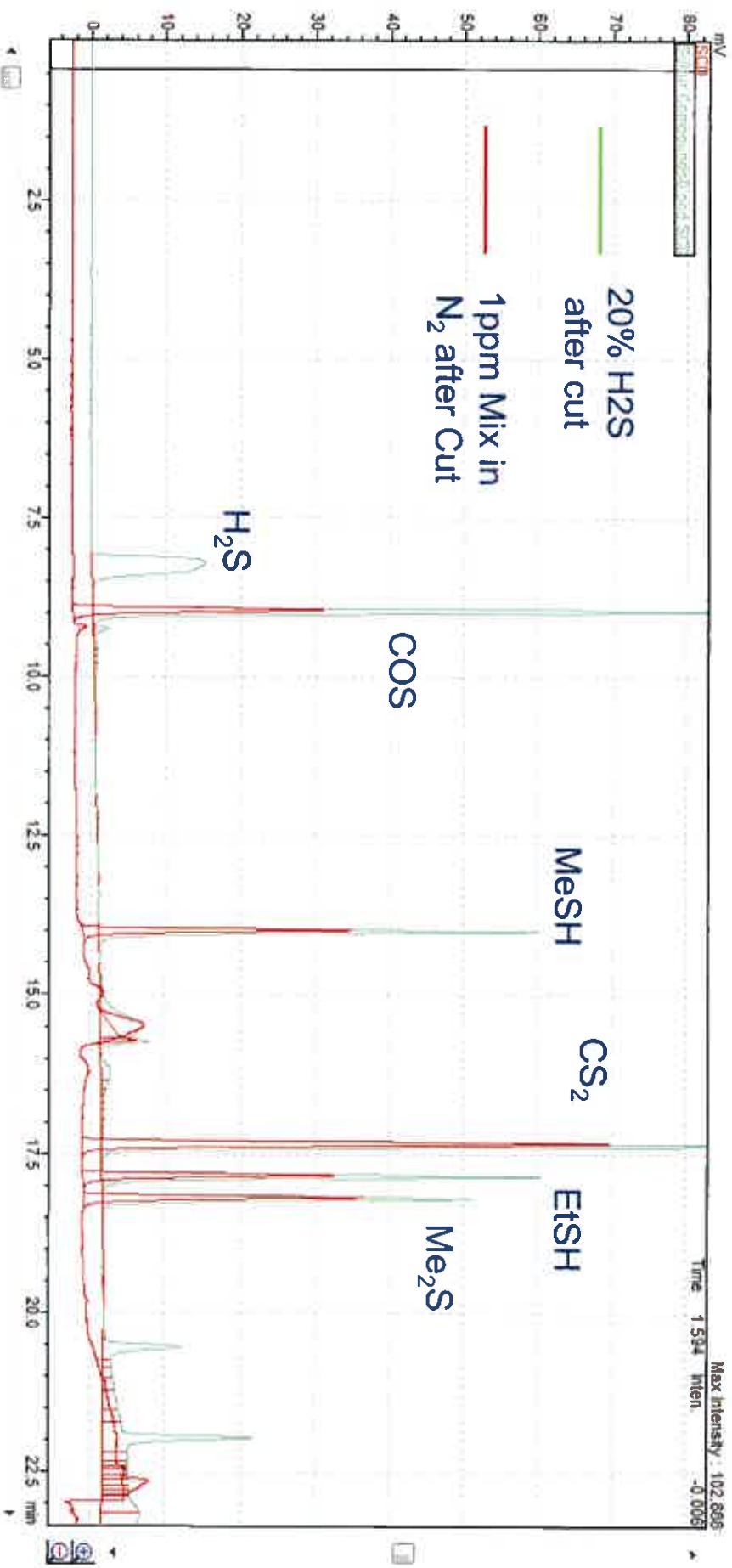
- Columns:
  - ✓ 1<sup>st</sup> Dimension: 30 meters 0.32mm RTX-1 with film thickness 5 microns
  - ✓ 2<sup>nd</sup> Dimension : 30 meters 0.32 RT-UBond with film thickness 10 microns
- Sampling Valve Temperature: 100°C
- Injector Temperature: 150°C, Split Ratio: 5,
- Gas Sampling Valve Temperature: 100°C
- Carrier: He, Flow Rate: 2.73mL/min
- GC Oven Program: 30°C hold for 6m, ramp at 10°C/m to 170°C, hold for 29m



# Cut Program H<sub>2</sub>Sをカットするタイムプログラム



# Separation of COS from 20% H<sub>2</sub>S 標準ガスと同じ保持時間



The CS<sub>2</sub> peak height is approximately twice of that of the others



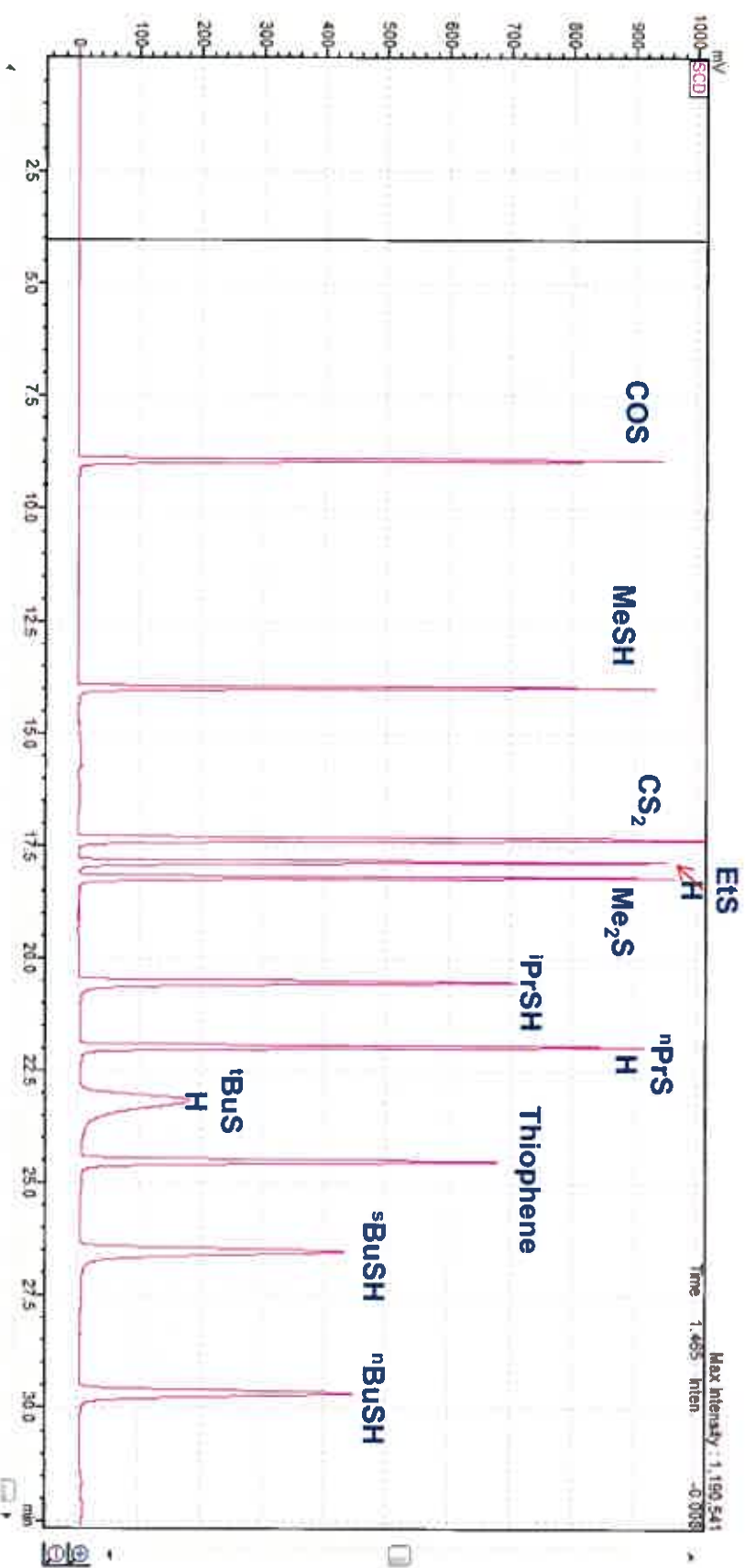
# 5-Component Mixture (1ppm) Injection Repeatability

	Injection 1	Injection 2	Injection 3	Mean	%RSD
COS	162609	160468	160347	161141	0.7
MeSH	158638	151143	154108	154630	2.4
CS <sub>2</sub>	337670	338113	338113	335023	0.5
EtSH	147460	148571	146789	147607	0.6
Me <sub>2</sub> S	161313	159082	159937	160111	0.7





# 11-Component Mixture (20ppm) SP = 5



- CS<sub>2</sub> signal is > 1V
- CS<sub>2</sub> signal is only 1.5 times that of the other components CS<sub>2</sub>のシグナルは他の成分と比較して1.5倍である

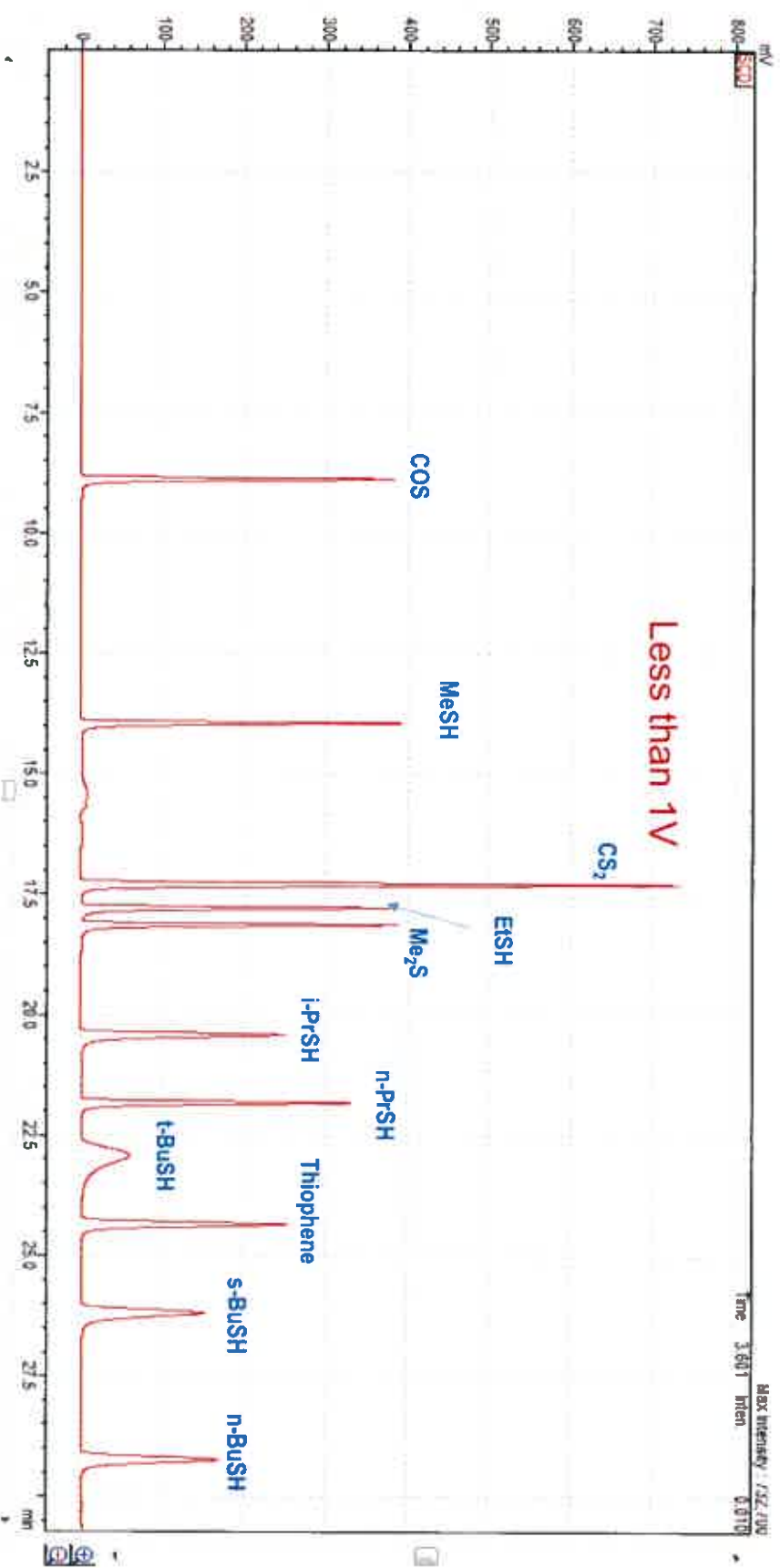


# 11-Component Mixture (20ppm) Repeatability (SP=5)

	Injection 1	Injection 2	Injection 3	Mean	%RSD
COS	4160255	4171818	4176752	4169608	0.2
MeSH	3812580	3847939	3870028	3843516	0.8
CS <sub>2</sub>	6386295	6343197	6352268	6360587	0.4
EtSH	4146715	4153297	4144108	4148040	0.1
Me <sub>2</sub> S	4122630	4175762	4157308	4151900	0.6
i-PrSH	4433500	4401518	4402391	4412470	0.4
n-PrSH	4536365	4508138	4504972	4516492	0.4
t-BuSH	3989669	4016170	3970073	3991971	0.6
Thiophene	4604101	4550418	4580132	4578217	0.6
s-BuSH	4477849	4448040	4471274	4465721	0.4
n-BuSH	4194990	4133386	4173382	4167253	0.8



# Chromatogram of 11-Component Mixture (SP =10)



CS<sub>2</sub> signal is approximately twice that of the other components.  
CS<sub>2</sub>のシグナルは他の成分と比べておよそ2倍である





# Injection Repeatability of 11-Component Mixture (SP=10)

Compound	Injection 1	Injection 2	Injection 3	Mean	RSD (%)
COS	1736286	1746884	1736572	1739914	0.4
MeSH	1695913	1687858	1689160	1687644	0.1
CS <sub>2</sub>	3546708	3569154	3554184	3556682	0.3
EtSH	1719654	1724227	1722248	1722043	0.1
Me <sub>2</sub> S	1739288	1768915	1736630	1748278	1.0
i-PrSH	1748213	1754162	1738786	1747054	0.4
n-PrSH	1738230	1755671	1732619	1742203	0.7
t-BuSH	1568936	1556628	1555749	1560438	0.5
Thiophene	1781909	1783797	1777419	1781042	0.2
s-BuSH	1746550	1758388	1735523	1746820	0.7
n-BuSH	1603879	1617320	1611757	1610985	0.4



# Conclusion

1. Two dimensional GC using Deans Switch interface, with PDMS in the first dimension and PL-OT-U column in the second dimension, is effective in removing 20% hydrogen sulfide interference on COS. デイーンズスイッチを兼ね備えた二次元GCを用いることでCOS分析における20% H<sub>2</sub>Sの妨害を除くことが効果的であった
2. The method is capable of baseline resolution for common organo-sulfur compounds. この方法は通常の有機硫黄化合物の分解能を保持するのに適応できる
3. Common organo-sulfur compounds have highly symmetrical peak shapes by this method. 通常の有機イオウ化合物はこの方法で高い対称性のあるピーク形状になる
4. The method is capable to detecting sulfur compounds well below 1ppm. この方法は1ppm以下の硫黄化合物の検出に適する
5. The method repeatability is typically ~ 2%. 再現性はおよそ2%になる
6. The method is capable to detecting sulfur compounds up to C<sub>4</sub> with reasonable retention times. C<sub>4</sub>までの硫黄化合物を短い保持時間で検出できる
7. The method may not be able to detection organic poly-sulfide compounds. ポリサルファイド化合物の検出は不可能である

## Objectives: Reliability of H<sub>2</sub>S calibration standard

- 2<sup>nd</sup> Objective is to produce H<sub>2</sub>S standard gas and then verify stability of H<sub>2</sub>S standard gas even at low pressure in the cylinder

H<sub>2</sub>S標準ガスを製造したのち、シリンダー中の圧力が下がってもH<sub>2</sub>Sのガス濃度は安定しているかを確認する

通常は3MPaのシリンダー圧力でH<sub>2</sub>S濃度の上昇が起こる（1MPaでは確実に濃度が上昇する）

- H<sub>2</sub>S concentration during cylinder depletion シリンダーの圧力を降下させながら、それぞれの圧力でH<sub>2</sub>S濃度を測定し、標準ガスの信頼性を確かめる



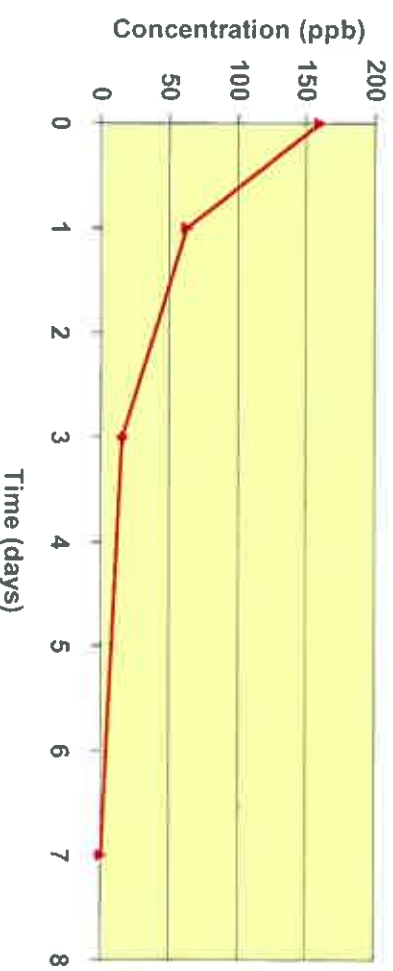
## Concentration stability over time

150 ppb H<sub>2</sub>S

Passivated with 5,000 ppm and heated at 80°C for 3 days. Subsequently vacuumed for 4 hours and filled to 150 ppb H<sub>2</sub>S

低濃度H<sub>2</sub>S標準ガスの製造方法

5,000ppmH<sub>2</sub>Sのガスを80°Cで3日間シリンダーに封入し、真空で4時間取り除き、最後に150ppbH<sub>2</sub>Sを充填して濃度の安定性を確認した



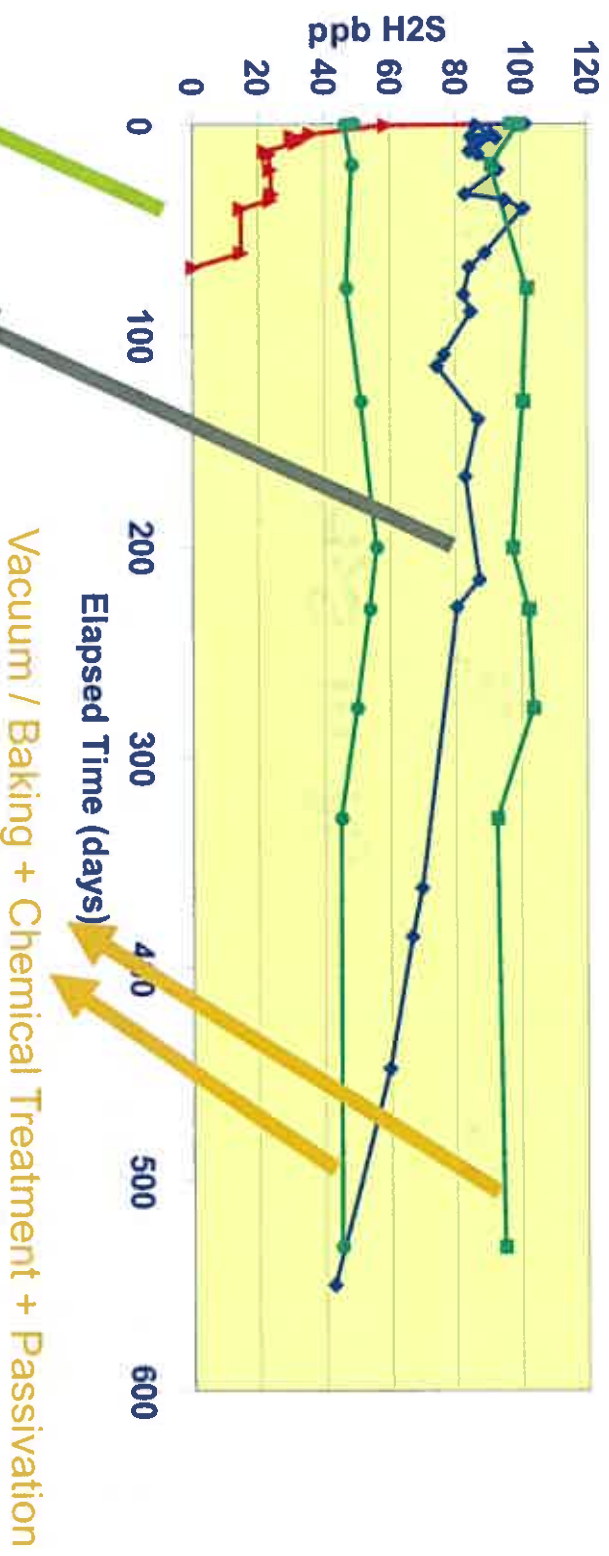
To eliminate from the effect of shelf-life on cylinder depletion study, a use of reliable H<sub>2</sub>S standard gases play an important role シリンダー圧力降下試験で保存安定性の影響を排除するため、信頼できる標準ガスを使用することは重要な役割を果たします



# Standard gas with long shelf-life

- Long shelf-life in H<sub>2</sub>S standard gases is necessary for cylinder depletion study  
長期間安定したH<sub>2</sub>S標準ガスを使用することはシリンダー圧力降下試験を行う上で必要である

100 & 50 ppb H<sub>2</sub>S / balance N<sub>2</sub>



Vacuum / Baking + Chemical Treatment

Vacuum / Baking + Chemical Treatment + Passivation

Vacuum / Baking + passivation with 5000 ppm H<sub>2</sub>S for 3 days at 80°C



## H<sub>2</sub>S standard gases evaluated by NMIJ

- H<sub>2</sub>S standard gases are produced, which they have long shelf-life over elapsed time (for a year) 一年間濃度が安定であることを確認したH<sub>2</sub>S標準ガスを用いてシリンダー圧力降下試験を行った
- 8MPa as initial pressure in the cylinder 8MPa初期圧力のシリンダー

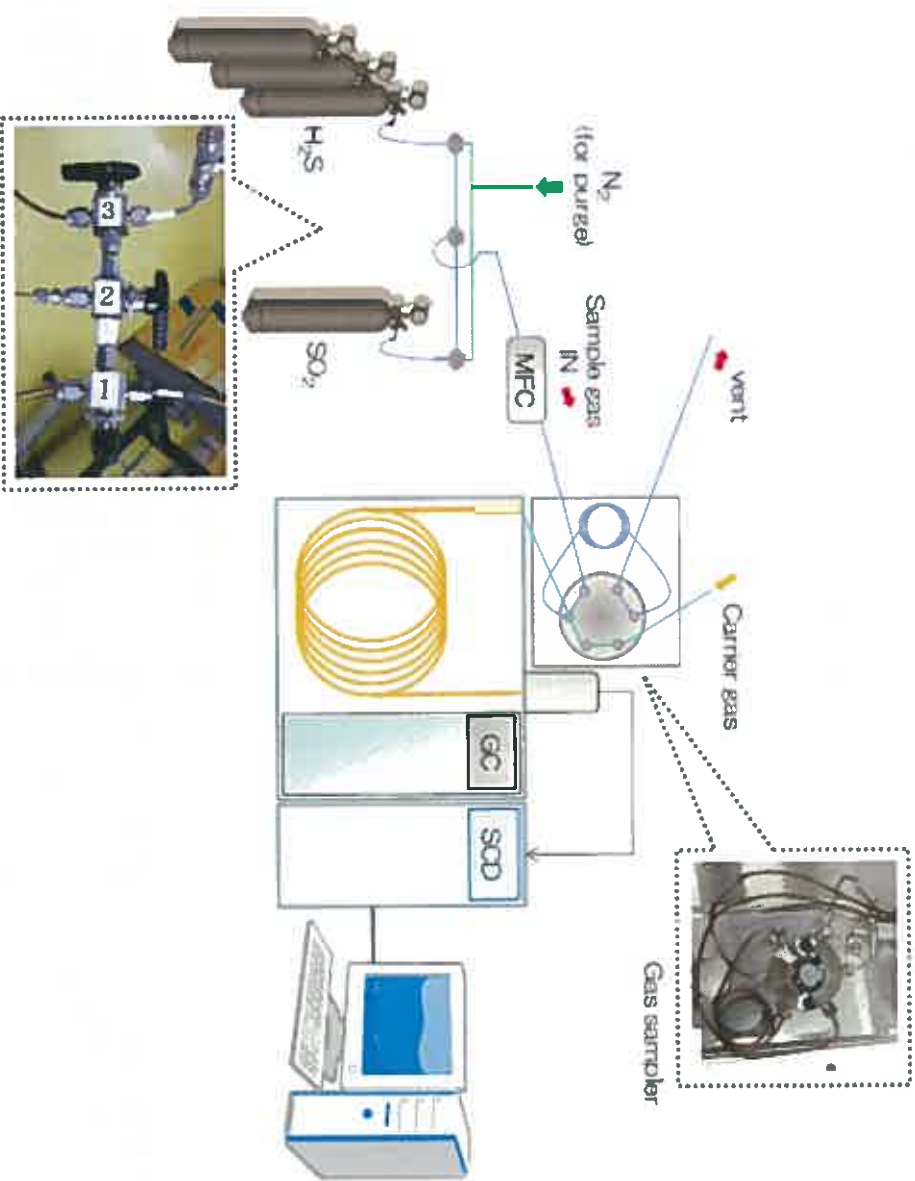
H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>



# Analytical platform for measurement

- Sample supply lines are chemically deactivated to avoid adsorbing 吸着を防ぐため化学的に不活性化されたサンプリング供給ライン

- 10ppm SO<sub>2</sub> traceable standard gas labeled with JCSS is used for H<sub>2</sub>S quantification NMIJが供給するJCSS標準ガス(SO<sub>2</sub>)を用いたH<sub>2</sub>Sの定量分析



# SCD/GC used for H<sub>2</sub>S quantification

- Gas sampling (splitless) 化学发光硫黄検出器
- Sample loop: 250µL
- Sample loop temperature: 100 degree C
- Inliner treatment: Skyliner (Restek)
- Injection temperature: 200 degree C
- Separation 分離条件
- Oven temperature: 40 degree C
- Column: HP-1 (J&W, Length: 60m, ID: 0.32mm, Liquid phase: 5µm,
- Linear velocity: 30 (cm/sec)

## ■ Utilities

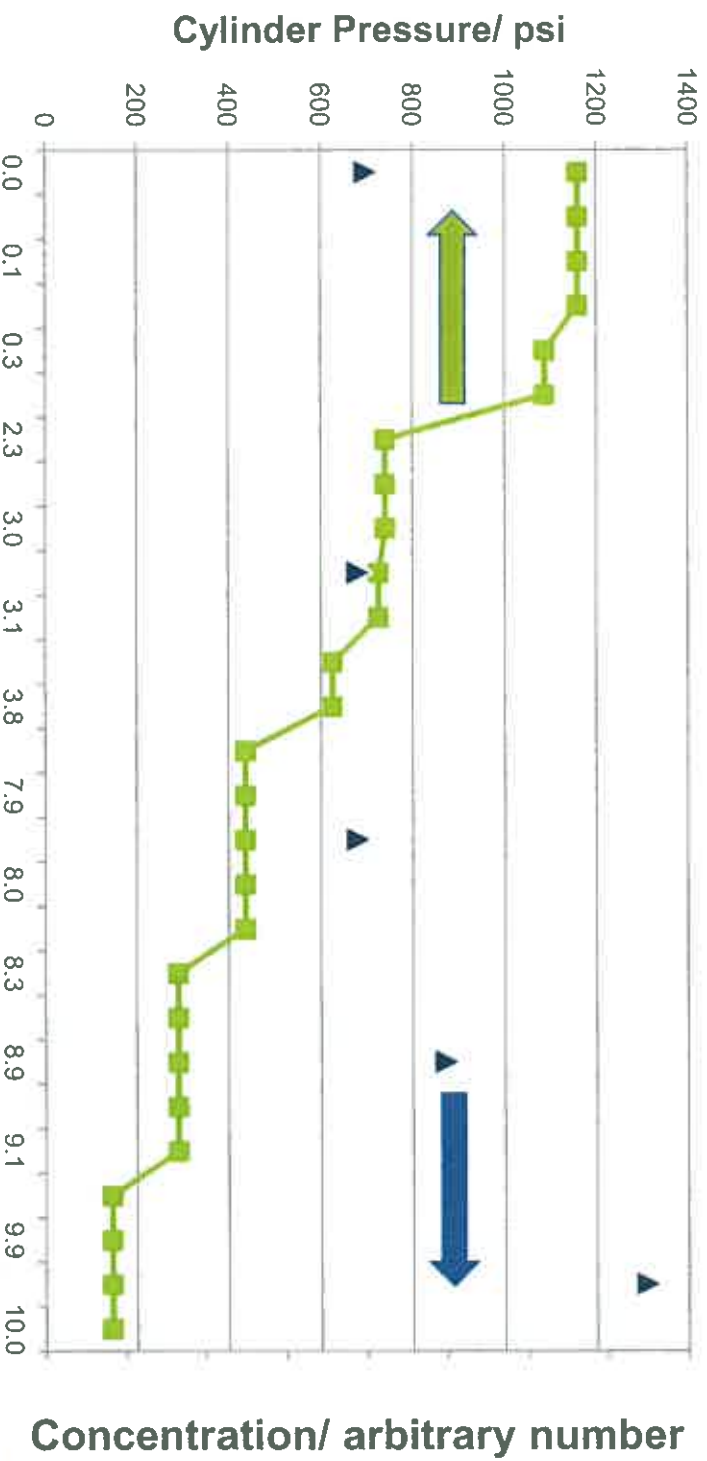
- H<sub>2</sub>: 55 (ml/min), Air: 63 (ml/min)



# Concentration tends to be increased at low pressure

■ Concentration of standard gas tends to be increased when cylinder pressure became at 3MPa 圧力降下に伴い、シリンダーの圧力が3MPa付近から濃度が上昇する傾向がある

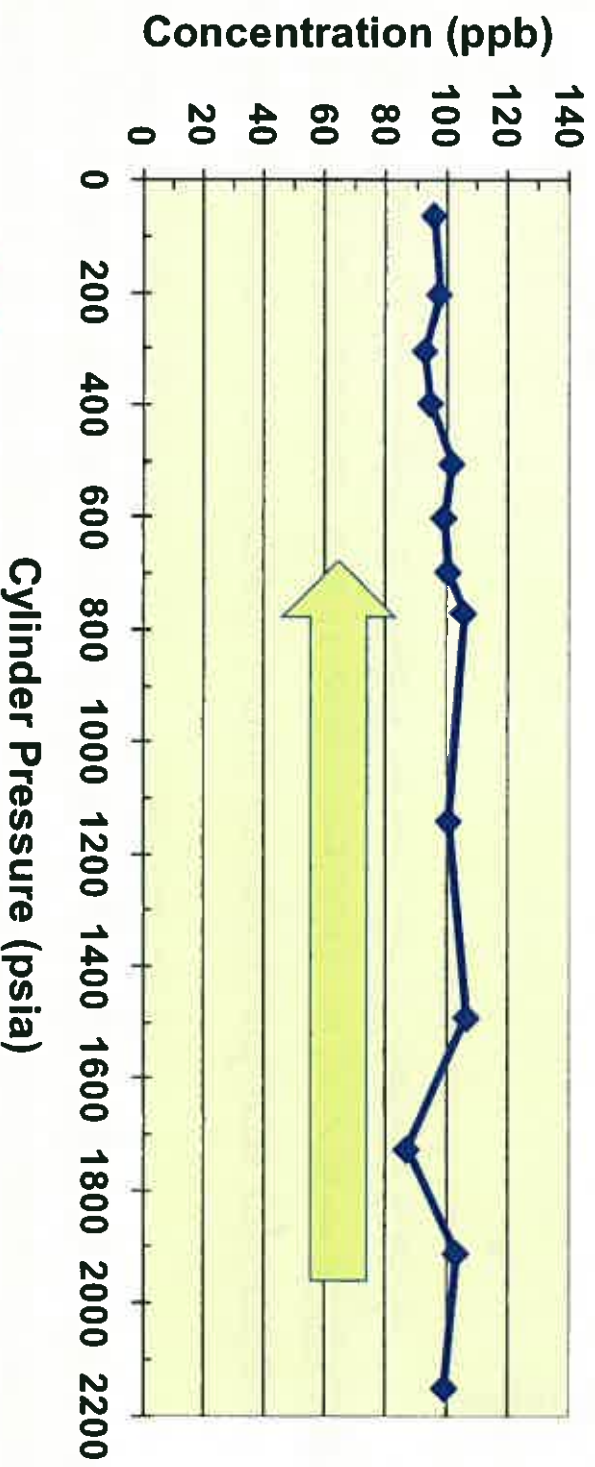
■ Molecule species desorbed from inner surface cylinder appear at low pressure as main reason シリンダー内壁に吸着している分子が低い圧力になると脱離することが主な原因である





## Consistency of Concentration vs. Pressure

- Minimum molecules adsorbed on cylinder wall is necessary  
可能な限りシリンダー内壁に吸着する分子を最小限にする
- This is an ideal curve that concentration is not influenced by  
cylinder pressure even at low pressure  
シリンダー圧力が低下しても濃度は一定であることが理想である

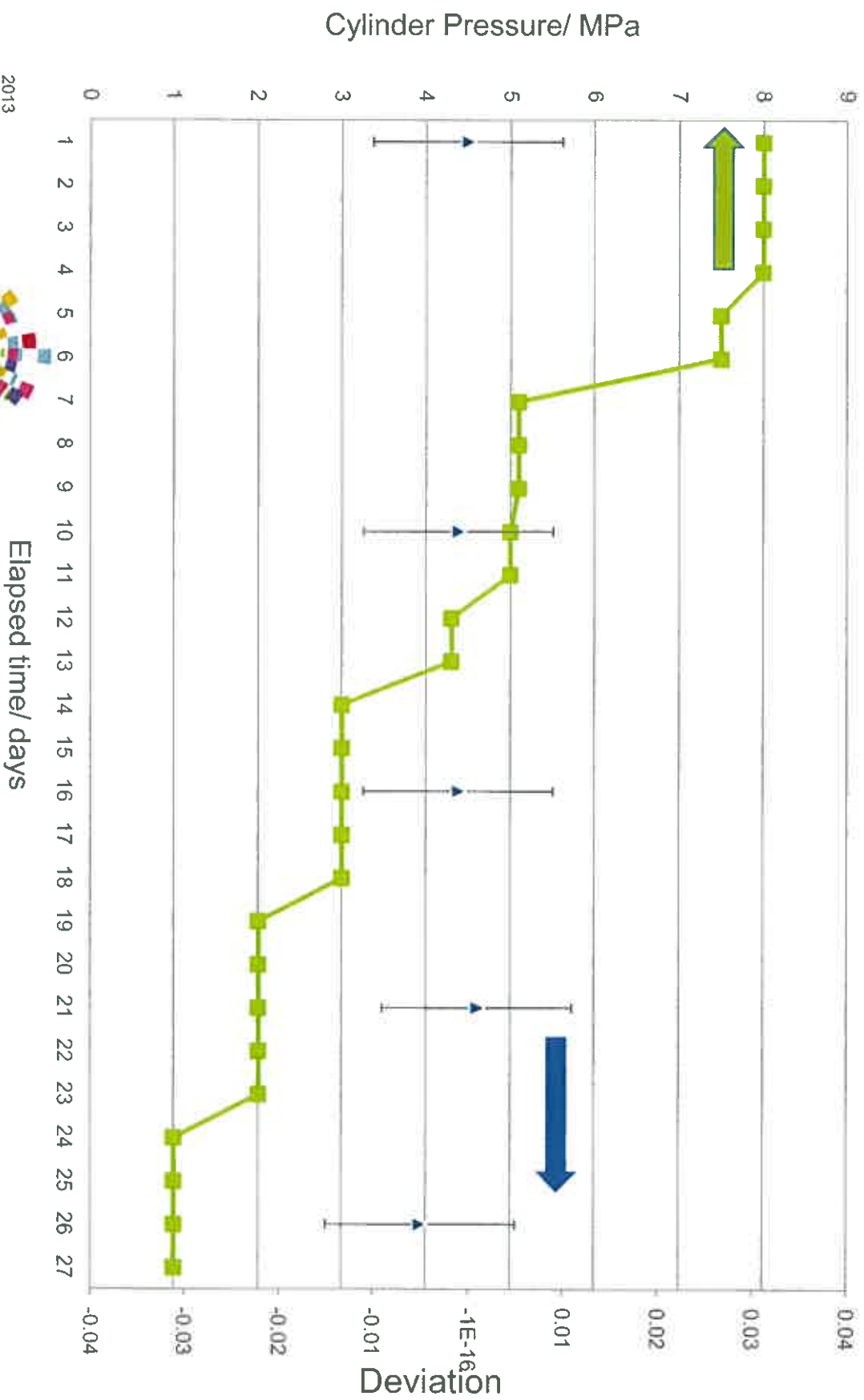


# Evaluation methodology

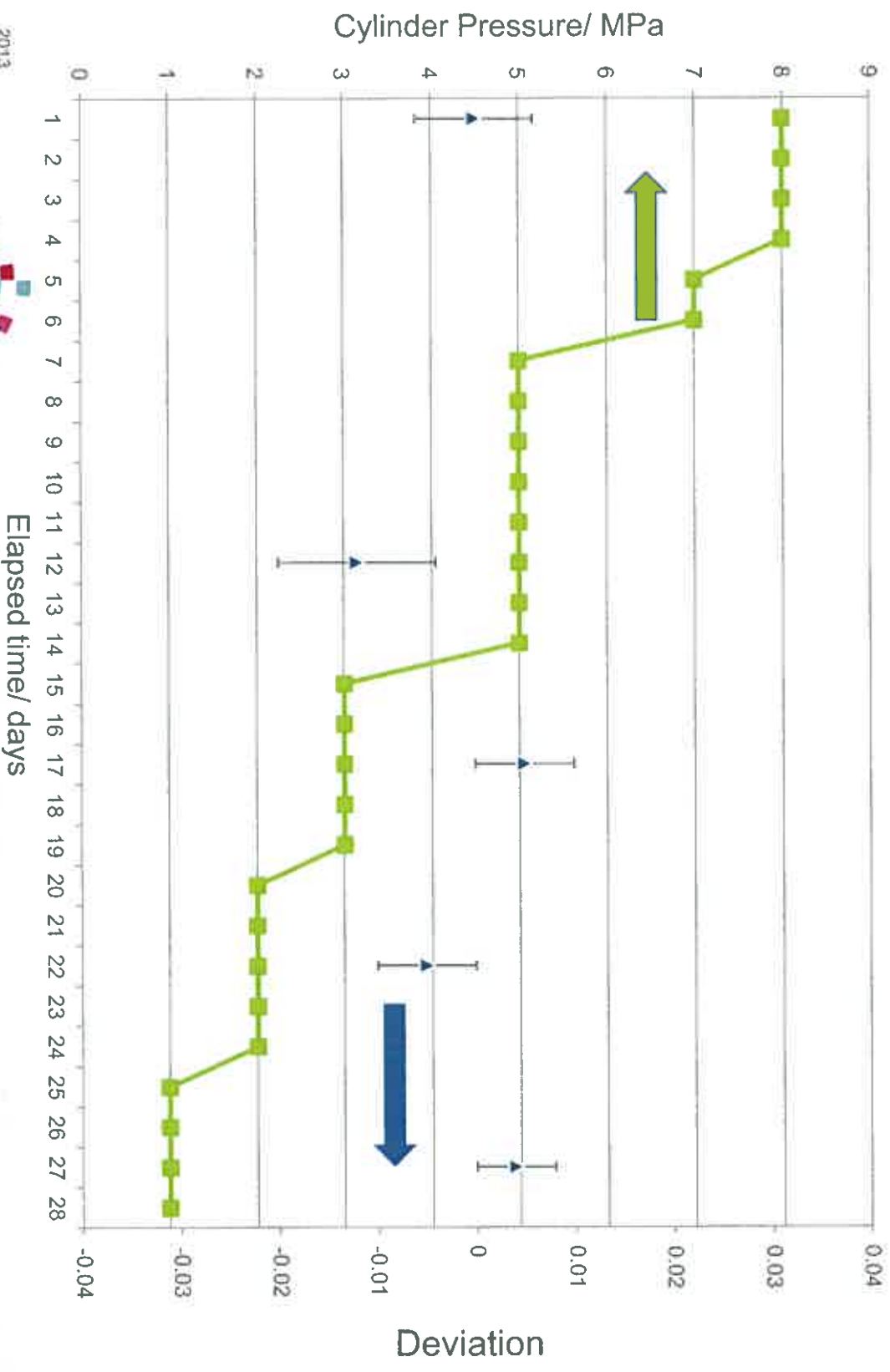
- Cylinder pressure decreased at reasonable rate down to 1MPa from 8MPa シリンダー圧力を8MPaから1MPaまで徐々に降下する
- H<sub>2</sub>S concentration at different concentration is determined as a function of cylinder pressure それぞれの圧力でH<sub>2</sub>S濃度を測定する
- 0.23MPa/hour (0.17psi/hour, **380mL/min**) as pressure descending rate シリンダー圧力の降下速度は0.23MPa/時間とする
- Cylinder was kept for certain period after cylinder pressure was decreased 圧力を降下させたあとに一定時間静置する
- Gas temperature tends to be lower than ambient because of adiabatic expansion during descending pressure 圧力を降下させたときに起こる断熱膨張で温度が下がる傾向がある
- ANOVA for liner regression to verify the stability of concentration 分散分析で濃度安定性を確認する



# Cylinder depletion of 10ppm H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>

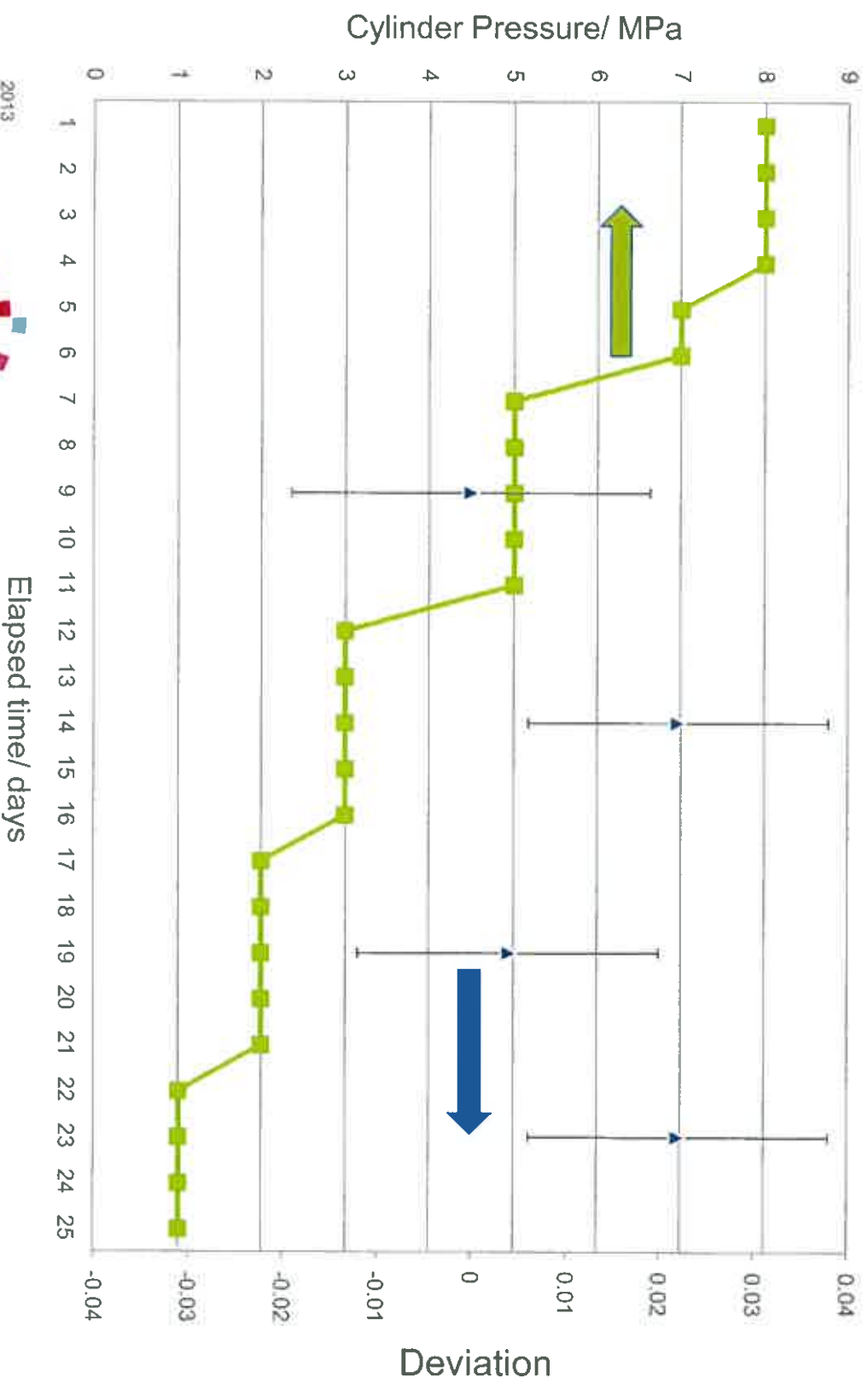


# Cylinder depletion of 5ppm H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>





# Cylinder depletion of 1ppm H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>



# Stability judged by F-test (F0: 10.13)

## 10ppm H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>

	Degree of freedom	Square in total	Square in average	F value
Regression	1	3.77x10 <sup>-6</sup>	3.77x10 <sup>-6</sup>	0.65
Residuals	3	1.74x10 <sup>-5</sup>	5.81x10 <sup>-6</sup>	
Total	4	2.12x10 <sup>-5</sup>		

## 5ppm H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>

	Degree of freedom	Square in total	Square in average	F value
Regression	1	8.33x10 <sup>-6</sup>	8.33x10 <sup>-6</sup>	0.71
Residuals	3	3.52x10 <sup>-5</sup>	1.17x10 <sup>-6</sup>	
Total	4	4.36x10 <sup>-5</sup>		

## 1ppm H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>

	Degree of freedom	Square in total	Square in average	F value
Regression	1	1.78x10 <sup>-4</sup>	1.78x10 <sup>-4</sup>	1.51
Residuals	3	2.35x10 <sup>-4</sup>	1.18x10 <sup>-4</sup>	
Total	4	4.13x10 <sup>-4</sup>		



## Conclusion

- Based upon F-tests, F0 value is larger than that of F regardless of initial H<sub>2</sub>S concentration F検定から、F0値はH<sub>2</sub>S濃度に関わらずF値よりも高い。よってシリンダー圧力変動によるH<sub>2</sub>S濃度への影響はない
- Inner surface treatment may play an important role to minimize H<sub>2</sub>S molecular adsorption on interior surface of cylinder シリンダー内壁に対する化学表面処理は、H<sub>2</sub>S分子の吸着を最小限にするための重要な役割を果たす
- These cylinders allow to use by 1MPa これらのシリンダーは1MPaの圧力まで使用することが可能である



Thank you very much for your attention  
ご清聴ありがとうございました



Please contact me if you have any questions  
[jun.sonobe@airliquide.com](mailto:jun.sonobe@airliquide.com)





