

基于预富集-CRDS 原理的痕量 H_2S 浓度测量*

熊枫¹⁾²⁾ 张猛³⁾ 彭志敏²⁾ 丁艳军²⁾ 吕俊复⁴⁾ 杜艳君^{1)†}

1) (华北电力大学控制与计算机工程学院, 北京 102206)

2) (清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

3) (北京航天计量测试技术研究所, 北京 100076)

4) (清华大学能源与动力工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(2025 年 12 月 5 日收到; 2026 年 1 月 23 日收到修改稿)

随着半导体、新能源、生命科学领域的发展, 气体中极低浓度的硫化氢 (H_2S) 检测得到了越来越多的关注. 针对痕量 H_2S 的检测难点, 本文将固体吸附剂预富集技术与腔衰荡吸收光谱技术 (CRDS) 相结合, 建立了一套针对痕量 H_2S 杂质精确测量的预富集-CRDS 系统. 系统介绍了固体吸附剂选择、系统结构设计与实验方案, 并基于可探测浓度工况 ($0.5 \mu\text{mol/mol } H_2S$) 展示了预富集实验中 H_2S 浓度演化过程, 建立 H_2S 脱附峰值与初始浓度的定量关系. 在此基础上, 对预富集-CRDS 检测系统的关键性能参数重复性与检测限进行定量评价. 最后, 利用本文搭建测量系统对常见的 6 种燃料气体 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} 与 CO 中 nmol/mol 量级的 H_2S 进行定量检测, 并结合工艺流程, 对 H_2S 的可能来源与浓度分布进行详细分析. 结果表明, 本文构建的预富集-CRDS 系统对于 H_2S 气体具有出众的检测能力, 为实际应用中极低浓度 H_2S 的气体提供了新的检测途径.

关键词: 腔衰荡吸收光谱, 预富集技术, H_2S 浓度, 燃料气体

DOI: 10.7498/aps.75.20251676

CSTR: 32037.14.aps.75.20251676

1 引言

H_2S 作为一种典型的含硫污染物, 对人体健康与工业生产都具有严重的危害. H_2S 具有强烈的毒性, 低浓度的 H_2S 就会对眼睛、呼吸道等黏膜组织产生强烈刺激, 因接触高浓度 H_2S 而死亡的案例也不在少数^[1,2]. 此外, H_2S 会造成金属材料腐蚀, 给工业生产带来巨大经济损失, 严重影响生产安全. 在工业生产的诸多领域, 如热力发电行业, 随着低氮燃烧技术、深度调峰的持续推进, 不完全燃烧导致还原性气体产物的大幅增加, 如 CO , H_2S 等. H_2S 在高温下会与 Fe 反应生成疏松的 FeS , 造

成炉膛严重的高温腐蚀^[3,4]. 在石油化工领域, H_2S 溶于水会发生电离, 导致溶液呈酸性, 加速金属的电化学腐蚀. 电离产生的 H^+ 会进一步产生氢气, 造成金属严重的氢脆与氢致开裂问题^[5,6]. 为了降低 H_2S 对生产工作与生活环境的负面影响, 各行业针对 H_2S 的排放标准开始日益严格. 在此背景下, 实现 H_2S 浓度的精确在线测量成了有效控制其排放的首要步骤.

目前, 有多种技术手段可以实现 H_2S 浓度的定量检测, 如化学法、气相色谱法、电化学法等. 化学法^[7,8] 利用 H_2S 与试剂化学反应生成的沉淀或颜色变化为依据来判断 H_2S 浓度. 气相色谱法常搭配火焰光度法来实现 H_2S 的分离与检测,

* 国家自然科学基金 (批准号: 52276005) 和北京市自然科学基金 (批准号: 3232036) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: YanjunDu@ncepu.edu.cn

具有较高的测量精度. 电化学法^[9,10]利用溶液电导、电流等电学量与物质浓度的关系, 实现 H₂S 浓度的测量. 但是上述方法均无法实现 nmol/mol 量级 H₂S 的有效测量. 化学法操作复杂; 气相色谱法所用的色谱柱会导致 H₂S 分子大量损失, 且火焰光度检测结果极易受到其他物质 (如烃类的干扰); 电化学法测量精度相对较低, 且检测结果受其他硫化物杂质干扰严重, 因此上述方法难以在低浓度 H₂S 检测领域得到有效应用. 激光吸收光谱技术利用穿过气体前后的光强变化来获取浓度信息, 具有系统简单、响应快速、灵敏度高、非接触式等突出优点, 已经逐渐成为了气体检测的重要手段之一. 目前已有不少工作报道了利用激光吸收光谱技术对 H₂S 气体的测量结果^[11-14]. 为了提升吸收光谱技术的检测能力, 在直接吸收的基础上还发展出了多次反射技术^[13,14]与增强型吸收光谱技术, 如积分腔技术^[15]与腔衰荡光谱技术^[16-18]等.

随着工业和能源技术面向高效率与低排放方向发展, 对气体中极低浓度 H₂S 的监测需求更加突出. 例如固体氧化物燃料电池 (SOFC)^[19-22]与质子交换膜燃料电池 (PEMFC)^[23,24]作为新型的能源转换技术, 两者对 H₂S 含量十分敏感, nmol/mol 含量的 H₂S 即可显著降低电池性能与使用寿命. 国家标准规定, 燃料电池车用氢气中总硫 (以 H₂S 计) 不得大于 0.004 μmol/mol^[25]. 现有光谱与电化学技术的直接利用, 难以满足测量要求. 因此, 在保证测量准确性与重复性的前提下, 提升样品 H₂S 含量, 成为痕量 H₂S 检测的关键解决思路.

固体吸附剂预富集技术为痕量 H₂S 检测提供了一条有效途径. 该技术在室温/低温对 H₂S 进行吸附浓缩, 通过加热脱附得到更高浓度的 H₂S 气体, 这种浓度提升技术很好地满足痕量 H₂S 的检测要求, 不少工作报道了基于该技术对含硫样品的检测效果^[26-29]. Black 等^[26]对比了 7 种固体吸附剂对 H₂S 与 SO₂ 的穿透体积, 发现 5A 与 13X 分子筛具有较大的吸附容量, 其中 13X 分子筛对 H₂S 有更大的吸附体积. Stendler 和 Kijowski^[27]将 5A 分子筛和 Tenax GC 结合用于多种挥发性硫化物的预富集, 并研究分析了湿度对预富集技术的影响. Devai 和 DeLaune^[28]比较了 14 种固体吸附剂对痕量 H₂S 的回收率并认为干燥条件下, 硅胶具有最高的回收率. 此外, 研究指出水的存在会使微量 H₂S 检测变得复杂, 显著影响硅胶的预富集效

果. 由于本文实验气体中含有少量杂质水, 因此硅胶的预富集效果并不理想. 上述工作从材料选择与定性分析方面证明了预富集技术在痕量 H₂S 检测中的可行性; 然而, 上述工作缺乏对于吸附-脱附过程的系统性、定量化的研究, H₂S 脱附浓度与初始浓度的定量关系尚不清楚, 同时, 尚未形成严谨的实验方法, 导致实验重复性难以保证.

本文针对 H₂S 预富集检测研究中存在的不足, 将固体吸附剂预富集技术与腔衰荡吸收光谱 (CRDS) 技术联合使用, 选择 13X 分子筛作为固体吸附剂材料, 利用 CRDS 技术对 H₂S 吸附-脱附过程进行定量分析. 在可探测浓度工况下, 揭示了预富集过程中 H₂S 的浓度变化; 在此基础上形成了严谨的实验方案, 明确了 H₂S 脱附峰值浓度与初始浓度的定量关系; 并从实验重复性、系统检出限与长期测量稳定性 3 个方面, 对所建立预富集-CRDS 检测系统的性能进行评价. 最后, 利用该系统对常见的 6 种高纯燃料气体 (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₄H₁₀ 与 CO) 中 H₂S 含量进行定量检测, 并得到了良好检测结果, 这有力证明了预富集-CRDS 系统对于痕量 H₂S 具有出众的检测能力.

2 测量方法

2.1 基本原理

腔衰荡吸收光谱技术 (CRDS) 是灵敏度最高的检测技术之一, 广泛应用于极弱吸收、精密光谱等领域的研究. 不同于多次反射池利用几何光学手段提升光程, CRDS 技术由两片反射率极高的镜片 ($R > 99.99\%$) 组成谐振腔, 激光在腔内往复反射, 特定波长的光相干叠加形成稳定的纵模信号. 基于这种方式, 可以实现数公里以上的等效光程, 大幅提升测量灵敏度. 当关闭激光输入, 谐振腔出射信号随时间指数衰减, 信号的时间常数 τ 可以表示为^[30]

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + \delta d)}, \quad (1)$$

其中, c 为光速; L 为有效光程; d 为谐振腔长度, 对于气体介质有 $L = d$; R 为镜片的实际反射率; δd 代表腔内总损耗, 包括气体吸收 (kd) 与其他损耗 ($\delta'd$). 可以等效为镜片反射率的降低, 定义等效反射率 $R_{\text{eff}} = R - \delta'd$, 时间常数 τ 的表达式转化为: $\tau = L/c(1 - R_{\text{eff}} + kd)$. 其中, k 为气体吸收系

数, 可以通过衰荡时间计算得到. 最后结合 Beer-Lambert 定律, 可以通过吸收系数 k 计算得到待测气体浓度:

$$k(\nu) = \frac{1}{d} \left[\frac{1}{c\tau(\nu)} - \frac{1}{c\tau_0(\nu)} \right] = PS(T)\varphi(\nu)X, \quad (2)$$

其中, τ_0 为不含任何吸收介质时, 谐振腔的空腔衰荡时间, 在窄波长范围内, 如本文所用光谱范围约 1.1 cm^{-1} , $\tau_0(\nu)$ 可认为是常数 τ_0 ; $\varphi(\nu)$ 为线型函数, 由谱线位置 ν_0 与真实展宽 $\Delta\nu_{\text{line}}$ 决定, 包括碰撞展宽、多普勒效应等; P 是绝对压力; S 为单位压力线强度; X 则为待测气体的体积浓度. 若测量工况 (P, T) 和谱线参数 (S) 已知, 则可通过衰荡时间 τ 确定待测气体浓度 X .

2.2 H₂S 光谱

本工作利用 $6336.0\text{--}6337.1 \text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收谱线对 H₂S 进行测量, 该波段具有 H₂S 谱线强度高、谱线分立、杂质干扰小等突出优势^[31]. 实验通过扫描激光波长获取吸收光谱, 单幅测量光谱包含 71 个光谱点. 图 1 展示了 50 幅实验光谱的平均结果、光谱拟合效果、谱线分布与线强度. 本文 CRDS 系统具有极高灵敏度, 在图 1 工况下, 即使未平均, 单幅原始吸收光谱的信噪比也高于 30, 满足浓度测量需要. 每个波长处, 通过衰荡信号计算得到该处吸收系数 k , 即 1 个光谱点; 系统衰荡信号的产生频率为 40 Hz, 完成单幅光谱 (71 个光谱点) 采集约需要 1.775 s, 则浓度检测速度为 1.775 秒/点.

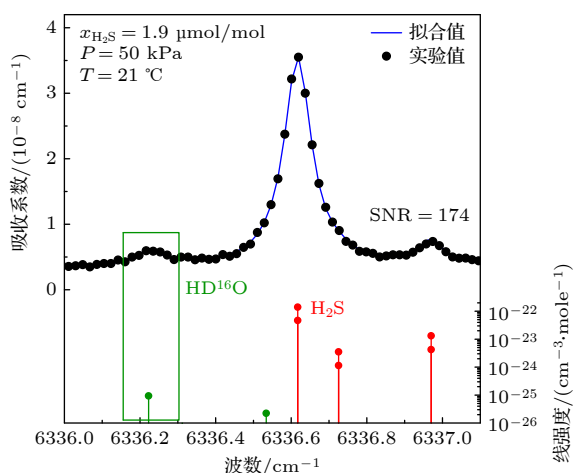


图 1 H₂S 光谱测量结果与线强度

Fig. 1. Detected spectrum of H₂S and line strengths.

在目标波长范围内共有 6 条 H₂S 吸收谱线, 线强度在 $10^{-24}\text{--}10^{-22} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{mole}^{-1}$ 范围, 6 条谱线两两重合, 分布在 3 个波长处. 范围内还存在 2 条水同位素 HDO 的谱线, 线强度大于 $10^{-26} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{mole}^{-1}$. 基于 Hitran 数据库^[32] 获得线强度, 碰撞展宽等谱线参数信息, 通过实验光谱可计算得到 H₂S 与 H₂O 的浓度. 在气体参数为 50 kPa, 21 °C, $1.9 \mu\text{mol/mol}$ H₂S 的实验工况下, 测量光谱的信噪比约为 174, 可以准确进行气体浓度的计算. 图 1 中包含两个 H₂S 吸收峰值, 此外, 由于 N₂ 与 H₂S 标气中存在杂质, 空气泄漏等原因, 实验气体中存在少量水蒸气, 因此光谱中还出现了 HDO 的微弱吸收.

3 实验系统与实验方案

3.1 固体吸附剂选择

固体吸附剂是具有高比表面积或多孔结构的固体材料, 能够通过物理或化学作用对特定组分进行捕集, 主要包括碳材料、分子筛、硅胶、活性氧化铝、金属-有机框架与复合型材料等不同类型. 其中, 分子筛因其技术成熟、性能稳定、价格低廉等突出优势, 被广泛应用于气体深度干燥、碳捕捉、催化等领域. 有研究指出 13X 分子筛具有出众的 H₂S 吸附体积^[26], 因此本文选择其作为富集 H₂S 的固体吸附剂.

13X 分子筛是一种具有均匀微孔结构的碱金属硅铝酸盐材料, 微孔直径约 10 Å, 因而对动力学直径约为 3.6 Å 的 H₂S 分子表现出优异的捕集能力. 13X 分子筛由带有负电的硅铝骨架和碱金属阳离子组成 (如 Na⁺), 从而形成极强的局部极性表面. 因此, 其对于极性分子具有极强的吸附性, 如 H₂S, H₂O 等; 而非极性分子的吸附能力则要弱很多, 如烷烃等. 这种吸附的选择性刚好符合 H₂S 预富集检测的需要. 此外, 13X 分子筛具有出色的热稳定性, 可以重复加热再生, 保持预富集过程良好的重复性. 本文使用粒径分布 1.6—2.5 mm 的 13X 分子筛 (森森环保科技有限公司), 综合考虑燃料气中 H₂S 的极低浓度工况与分子筛吸附总量, 选择 200 mg 作为后续实验的分子筛填充量.

3.2 预富集-CRDS 实验系统

图 2 展示了本文搭建的预富集-CRDS 实验系统, 由脱附检测与室温吸附两部分组成. 系统实物

图如图 3 所示, 关键设备已在图中标出, 黄色实线指示气流方向. 图 2(a) 所示脱附检测部分中, CRDS 基本结构与文献 [33,34] 中基本相同, 通过切换电磁阀控制气体流经实验段或旁路, 随后气流进入谐振腔, 通过 CRDS 技术对 H_2S 浓度进行定量检测. 实验段连接装有固体吸附剂的石英管, 并利用定制加热器提供高温脱附环境. 加热器可自动调整加热功率, 在 2 min 内达到指定温度. 由于加热器显示温度与石英管内部温度存在差异, 这里通过热电偶对石英管内部真实温度进行标定, 后文所提到的脱附温度均指标定后的真实温度.

图 2(b) 为室温吸附部分, 用于对燃料气中痕量 H_2S 进行富集. 实验对 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} 与 CO 中的 H_2S 含量进行检测. 燃料气从气

源持续输出, 通过质量流量计控制流量为 1 L/min, 随后通入 13X 分子筛, 其中的 H_2S 被分子筛捕集, 吸附过程持续 20 min. 为防止可能的爆炸或泄漏风险, 尾气最终通入燃烧器进行燃烧. 通入系统的压缩空气被分成两路气流, 一路与燃料气混合以确保充分稳定燃烧, 其流量为 1 L/min 燃料的最佳当量比; 另一路作为伴流, 从燃烧器外侧喷出, 可以维持火焰形状稳定并防止火焰扩散损伤燃烧器外侧.

3.3 实验方案

13X 分子筛的吸附能力较强, 存放过程中会吸附空气组分, 如 H_2O 等分子, 导致预富集效果不佳且实验重复性难以保证. 因此在实验前需要对

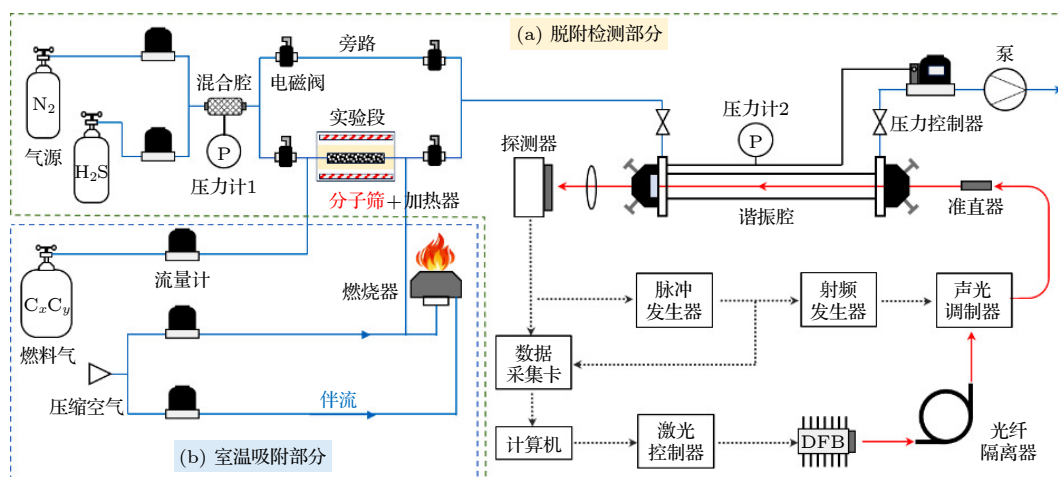


图 2 预富集-CRDS 实验系统示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the preconcentration-CRDS system.

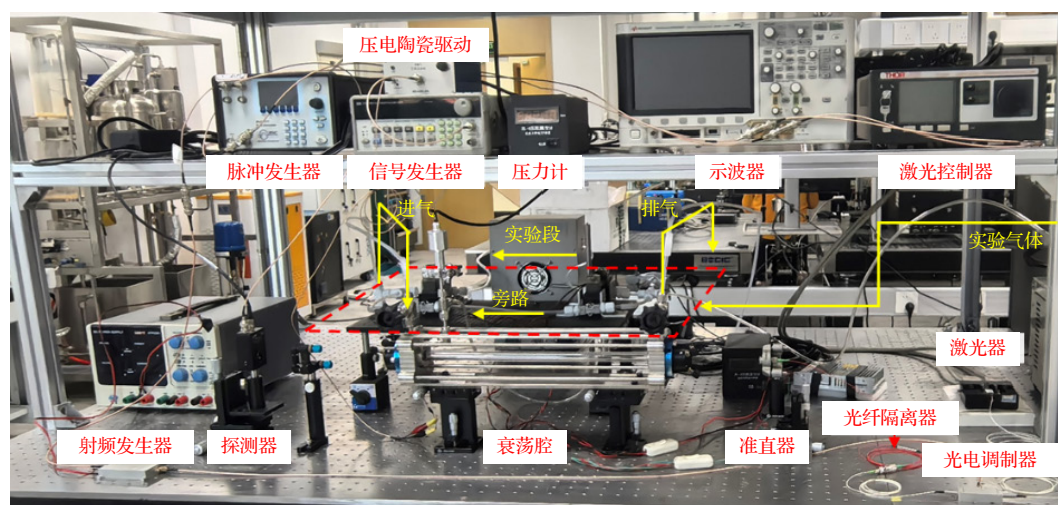


图 3 实验系统实物图

Fig. 3. Photo of the experimental system.

分子筛进行严格的再生处理, 具体处理过程如下: 1) 高温再生. 将 13X 分子筛装入石英管后放入加热器, 250 °C 高温再生 30 min, 确保所吸附空气组分基本脱附完全. 整个再生期间, 持续通入 1 L/min N_2 将脱附分子有效带离实验系统. 2) 真空干燥保存. 再生后 13X 分子筛放入真空干燥箱, 在 140 °C 真空干燥保存, 避免再次吸附空气组分. 3) 加热器冷却. 高温再生后, 利用风扇对加热器进行强制对流散热约 30 min, 使其冷却至室温. 4) 分子筛冷却. 刚从真空干燥箱内取出的分子筛温度较高, 将其接入预富集实验台后, 使其自然冷却至室温. 本文通过预实验初步证明: 在本文实验条件下, 分子筛可以循环使用 50 次以上而不发生明显性能改变. 可以预计, 通过对预富集模块结构与吸脱附工况进行优化, 预富集-CRDS 检测系统的长期性能会得到大幅提升.

在实验开始前, 同样需要对脱附检测平台进行准备. 1) N_2 吹扫. 利用 1 L/min N_2 吹扫实验系统约 20 min, 切换旁路与实验段管路各 10 min, 除去系统内部可能残留的杂质分子. 2) H_2S 预吸附. 为防止 H_2S 在管路内部吸附所带来的测量误差, 打开旁路, 在实验开始前使用含有实验浓度的 H_2S 气体吹扫系统 20 min, 使管路内部表面吸附达到平衡.

完成上述分子筛再生与系统管路准备, 系统已经可以进行 H_2S 预富集检测实验. 上述方案可以确保分子筛处于较好的吸附状态, 同时大幅降低了实验系统引入未知干扰的可能性, 极大地保障了实验的重复性与结果的可靠性.

4 实验结果与分析

4.1 吸附-脱附过程研究

为研究吸附-脱附具体过程(预富集过程), 选择 CRDS 可以有效检测的 $0.5 \mu\text{mol/mol}$ H_2S 进行实验, 待测气体通过纯 N_2 与 H_2S 标准气体混合得到, 流量为 1 L/min. 图 4 展示了吸附-脱附过程中 H_2S 浓度变化, 具体可以分以下阶段: 1) 旁路准备. 待测气体经旁路进入 CRDS 检测部分, H_2S 浓度稳定不变. 2) 动态吸附. 切换管路, 气体流经装有分子筛的实验段管路. 由于 N_2 气体交换与分子筛吸附, H_2S 浓度快速下降; 随着吸附分子不断增加, 可供吸附的位点数目减少, H_2S 吸附能力逐

渐减弱, 测量 H_2S 浓度缓慢升高; 吸附过程持续 20 min. 3) 旁路静置. 切换管路, 待测气体从旁路经过, H_2S 浓度恢复至初始值. 以上为 H_2S 室温吸附的主要过程, 随后进入高温脱附阶段: 4) N_2 置换. 保持旁路开启, 通入 N_2 为高温脱附做准备; 5) 高温脱附. 切换至实验段管路, 并启动加热器升温至 200 °C. 分子筛上吸附的 H_2S 在高温下大量脱附并进入 N_2 气流, 使得脱附气体中 H_2S 浓度迅速增大并显著大于初始浓度. 随着脱附过程进行, 分子筛上残留的 H_2S 分子减少, 出口气体中 H_2S 浓度逐渐减小至 0. 关于上述吸附时长、脱附温度、脱附流量等实验参数对预富集效果的影响已经在前期工作^[34]中进行分析研究. 实验条件会直接影响脱附峰值浓度, 因此需要严格保证实验条件的一致性.

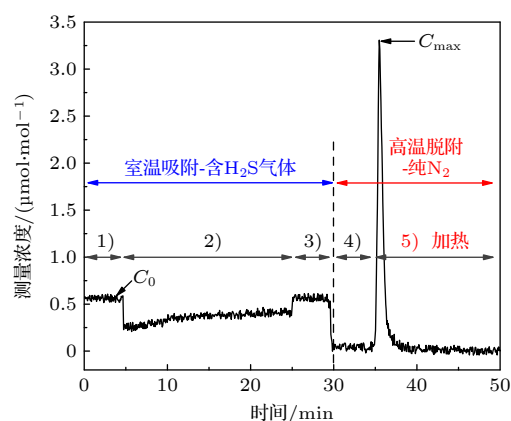


图 4 预富集过程中 H_2S 浓度变化

Fig. 4. Detected concentration of H_2S in a pre-concentration process.

分子筛在吸附阶段对 H_2S 分子进行富集; 在加热脱附过程中, 由于大量 H_2S 分子的快速脱附, 脱附气体的 H_2S 浓度显著地提升, 大于原始样品中的 H_2S 浓度. 图 5 展示了标定得到峰值浓度 C_{max} 与初始浓度 C_0 定量关系, 每组实验重复 3 次, 黑色点为 3 次结果的平均值, 红色误差棒为标准差, 蓝色虚线为线性拟合结果. 随着 C_0 增大, 分子筛吸附的 H_2S 分子数也随之增加, 因此在单位时间脱附的 H_2S 分子数目越多, C_{max} 随 C_0 单调递增. 线性拟合的比例系数 $k = 6.309$ 代表预富集技术可将 H_2S 浓度提升 6.309 倍, 有效降低了痕量 H_2S 气体的检测难度. 从图 5 还可看出, 标准差随 C_0 增大. 这是因为 C_{max} 越大, 非理想因素导致的浓度波动就越大, 因此标准差越大.

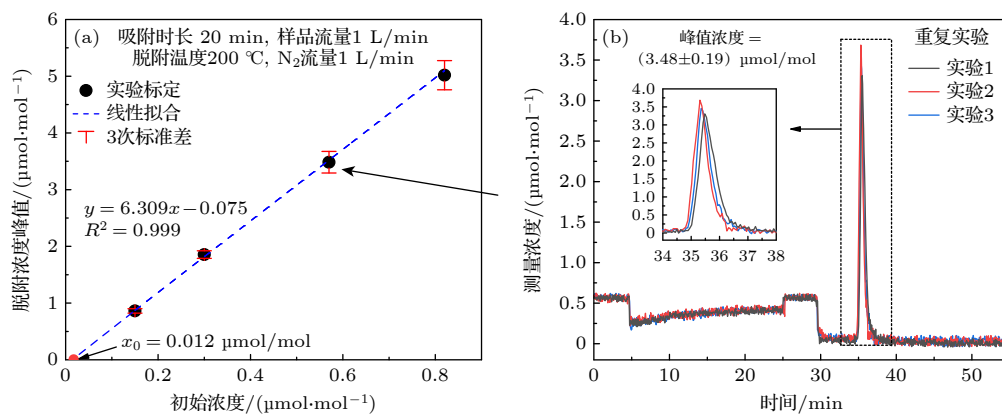


图 5 (a) 峰值浓度标定实验结果; (b) 3 次连续实验的重复性结果

Fig. 5. (a) Calibration results between maximum concentration and initial concentration; (b) the results obtained from 3 repeated experiments.

由于后续实验所用燃料气中 H_2S 浓度会低于标定浓度最小值, 故对线性模型与低浓度外推的可行性进行分析. 预富集技术的基本思想是通过脱附产生的高浓度气体来推测 H_2S 初始浓度, 其中 C_{max} 与 C_0 有如下关系^[34]: $C_{\text{max}} = A \left(\frac{BC_0}{1+BC_0} \right)$. 当 H_2S 初始浓度较小, 即 $C_0 \rightarrow 0$ 时, $1+BC_0 \rightarrow 1$, 上述表达式近似为 $C_{\text{max}} = ABC_0$, 本文实验浓度均小于 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$, 如标定结果所示, C_{max} 与 C_0 对应关系可以用线性模型很好描述. 理想情况下, 当 $C_0 = 0$ 时, C_{max} 也应该为 0, 标定曲线应该通过原点. 本文通过截距对可能存在的非理想因素进行综合表示. 当 $C_0 < 12 \text{ nmol}/\text{mol}$ 时, 由于分子筛吸附量过低, 升温脱附的 H_2S 分子数过小, 并由于浓度过低或被后续管路吸附等原因, 无法被 CRDS 有效探测. 当 $C_0 > 12 \text{ nmol}/\text{mol}$ 时, 脱附 H_2S 分子可以被 CRDS 有效探测, C_{max} 随 C_0 线性增大.

4.2 系统性能分析

4.2.1 重复性

重复性是评价实验结果可靠性的关键指标. 本文实验结果出现波动的主要原因如下: 1) 分子筛吸附状态差异. 即使经过严格处理, 也无法保证再生后的分子筛吸附状态绝对的一致性. 并且在分子筛处理与连入实验管路的过程中, 不可避免接触空气并发生吸附, 这些都会导致分子筛的吸附状态出现随机波动; 2) 实验气体杂质的影响. 由于 N_2 与 H_2S 标准气不纯或未知泄漏, 实验气体中存在一定量的 H_2O 等杂质组分, 且杂质浓度会在一定范围内波动, 造成随机波动的竞争吸附. 3) 实验操作随

机误差. 人为操作无法保证吸附时间、升温开始时刻与升温速率等参数的绝对一致, 因此实验操作的随机性也会引入随机误差. 图 5(b) 展示了 3 次连续实验中 H_2S 浓度变化的测量结果, 用于验证预富集实验的重复性. 该组实验 H_2S 初始浓度约 $0.6 \mu\text{mol}/\text{mol}$, 三次实验脱附峰值浓度的平均值为 $3.48 \mu\text{mol}/\text{mol}$, 标准差为 $0.19 \mu\text{mol}/\text{mol}$, 相对误差为 5.5%, 证明了预富集实验良好的重复性. 严格分子筛再生过程与实验方案很好地削弱了随机波动所带来的影响, 保证了良好的实验重复性与结果可靠性.

4.2.2 系统检出限

检出限是评价痕量气体检测系统的核心性能参数, 直接反映了系统的气体探测能力. 标准^[35]规定采用两倍的零点噪声作为仪器检出限. 根据概率论原理, 满足正态分布的数据落在 2 倍标准差范围内的置信概率为 95%. 因此, 检出限表明系统在保证 95% 置信度的前提下, 可以有效分辨的 H_2S 最小浓度. 由于实际应用对检测速度要求, 后续实验使用未平均的原始浓度数据对燃料气中的痕量 H_2S 进行检测. 因此, 结合标准中的检出限定义与本文检测方式, 给出单次测量检出限的定义. 图 6 展示了纯 N_2 工况下 H_2S 浓度的测量结果, 计算浓度数据的标准差作为零点噪声, 约为 $18.4 \text{ nmol}/\text{mol}$; 将 2 倍零点噪声作为单次测量检测限, 约为 $36.8 \text{ nmol}/\text{mol}$, 表明系统单次测量可以有效分辨的 H_2S 浓度为 $36.8 \text{ nmol}/\text{mol}$. 检出限的分析结果不仅是 CRDS 系统出众检测能力的有力证明, 同样是后续应用检测结果可靠性的重要依据.

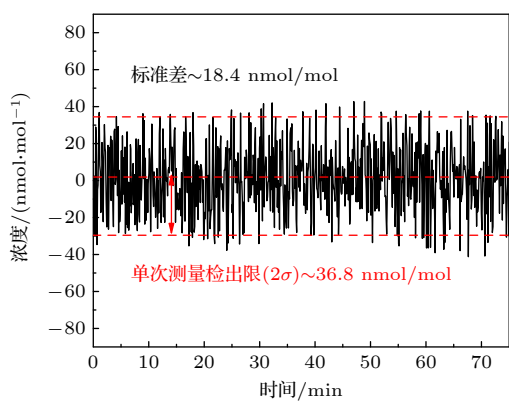
图6 纯N₂工况原始浓度数据与单次测量检出限

Fig. 6. Raw concentration signal in pure N₂ and the limitation of single measurement.

4.2.3 长期测量稳定性

进一步通过 Allan 方差分析长期测量的稳定性. 图 7(b) 结果显示, Allan 方差随着积分点数增加逐步下降, 表明系统浓度测量的效果受随机噪声的影响, 可以通过增加平均点数来提升浓度测量效果. 当积分点数达到 1000 时, Allan 方差达到最小值约 0.4 nmol/mol, 表明本文系统通过平均可以达到的检测下限约为 0.4 nmol/mol, 充分显示了 CRDS 对于极低浓度气体出众的检测能力. 需要注意的是, Allan 方差最小值表示了系统可以通过多次平均所达到的探测极限状态, 因此下限低于 2σ 定义的检出限. 而进一步增加积分点数, Allan 方差开始升高, 这是由于长期测量的系统误差所致

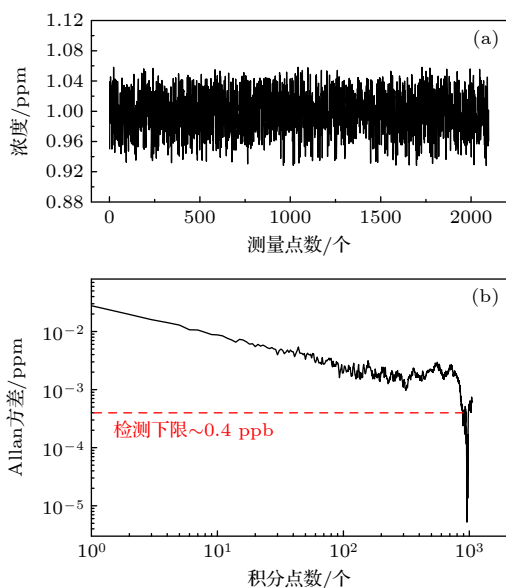


图7 (a) 原始浓度数据与 (b) Allan 方差分析

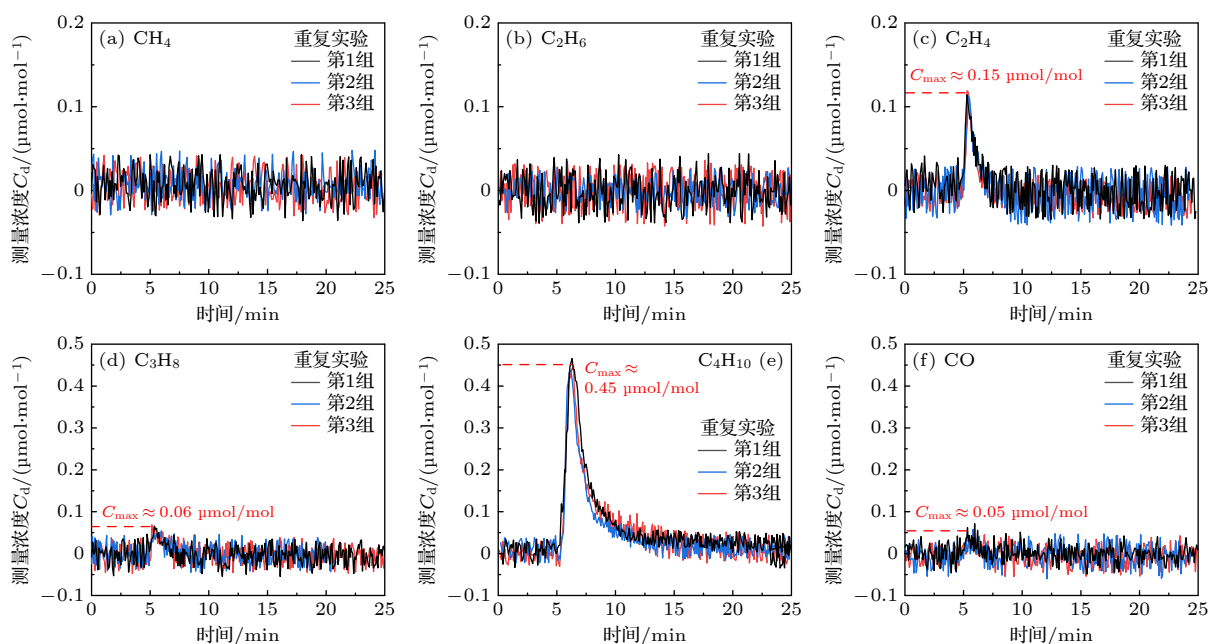
Fig. 7. (a) Raw concentration data and (b) the Allan variance analysis of the system.

致的, 如衰荡时间的漂移, 激光波长与输出功率的波动, 实验系统如腔长、气体温度与压力变化等因素. 当系统达到检测极限状态后, 进一步增加积分点数将不再提升系统的检测效果.

4.3 应用检测分析

基于本文预富集-CRDS 系统对 6 种常用燃料气体中痕量 H₂S 杂质的浓度进行定量检测. 6 种高纯气体分别为 CH₄ (保定永兴电子科技有限公司), C₂H₆ (液化空气天津有限公司), C₂H₄ (永兴电子), C₃H₈ (液空), C₄H₁₀ (定州市长城日用化学厂) 与 CO (龙源京城气体科技有限公司). 图 8 展示了燃料气体中 H₂S 杂质的预富集检测结果, 为确保实验结果的可靠性, 每组实验均重复 3 次. 实验结果显示: CH₄ 与 C₂H₆ 中几乎不含 H₂S 杂质, 高温无 H₂S 脱附, 脱附曲线在零点附近随机波动; C₂H₄, C₃H₈ 与 CO 中含有少量 H₂S 杂质, 高温脱附 H₂S 浓度峰值分别为 150 nmol/mol, 60 nmol/mol 与 50 nmol/mol, 通过标定曲线可以推断出, 气体中 H₂S 杂质的含量分别为 36 nmol/mol, 22 nmol/mol 与 20 nmol/mol; C₄H₁₀ 含有的 H₂S 浓度最高, 脱附曲线峰值浓度约 450 nmol/mol, 计算得到原始气体中 H₂S 含量约为 83 nmol/mol. 所用燃料气体均经过脱硫脱硝过程, 但彻底去除所有硫化物不仅在技术上十分困难, 而且实现成本较高, 因此燃料气中可能含有极低浓度的 H₂S 杂质.

本文所研究燃料气体可分为 3 类, 烷烃气体、烯烃气体与一氧化碳, 不同气体中 H₂S 来源、浓度分布情况与气体的生产工艺密切相关, 这里也结合工艺流程对不同气体的 H₂S 含量分别进行讨论, CH₄ 与 C₂H₆ 通过天然气提纯的方式获得. CH₄ 作为天然气中的主要成分, 其含量一般 >85%, C₂H₆ 含量次之在 3%—8% 范围 [36]. 天然气中硫化物含量远低于其他化石燃料, 如煤、石油, 因此实验结果中 CH₄ 与 C₂H₆ 中 H₂S 含量最低. C₃H₈ 与 C₄H₁₀ 则是来自于石油催化裂解所产生的液化石油气 (LPG), 其中丙烷 16%—20%, 丙烯 6%—11%, 丁烷 42%—46%, 丁烯 5%—6% [37]. 石油裂解后还需要通过加氢处理将不饱和烯烃转化为烷烃分子 [38], 提升产品品质. 但加氢处理使得 LPG 中 H₂S 含量大幅提高, 因此本文在两种燃料气中均检测出 H₂S, 并且 C₄H₁₀ 中 H₂S 杂质含量最高. C₂H₄ 是通过石油蒸汽裂解的方式产生 [39], 目前蒸汽裂解制乙烯约占国内总产能的 80% 以上 [40], 其中的 H₂S 杂质

图 8 燃料气体中 H_2S 杂质的预富集检测结果Fig. 8. Detection limitation results of H_2S by the preconcentration in fuel gases.

同样来自于石油原料. CO 标准气体来自于甲酸与浓硫酸反应, 其中 H_2S 可能来自于甲酸生产过程的硫化物残留. 甲酸与浓硫酸反应, 少部分硫化物由于不充分反应等原因可能转化为 H_2S .

5 结论

本文将固体吸附剂预富集技术与 CRDS 技术联合使用, 建立了痕量 H_2S 气体检测系统, 并对 6 种燃料气中 H_2S 杂质含量进行测量. 本文对固体吸附剂选择与实验系统进行了详细介绍, 建立了严谨的实验方案, 包括分子筛再生与系统准备两部分. 本文首先在较高 H_2S 浓度工况下 ($0.5 \mu\text{mol/mol}$), 对预富集过程的具体阶段与 H_2S 浓度变化进行详细介绍; 并标定得到了峰值浓度与初始浓度的定量关系, 结果显示预富集技术可以提升 H_2S 浓度 6 倍以上. 接下来, 对系统重复性、检出限与长期测量稳定性进行了综合评估, 3 次重复性实验中 H_2S 峰值浓度的相对误差为 5.5%. 由 2 倍零点噪声定义的单次测量检出限为 36.8 nmol/mol ; Allan 方差给出的系统长期稳定性结果为 0.4 nmol/mol . 最后, 基于本文该系统对 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} 与 CO 中痕量 H_2S 浓度进行定量检测. 结果显示: C_4H_{10} 中的 H_2S 含量最高约 83 nmol/mol ; C_2H_4 次之, 约含 36 nmol/mol ; C_3H_8 与 CO 含有极微量的 H_2S , 分别为 22 nmol/mol 与 20 nmol/mol ;

CH_4 与 C_2H_6 中高温脱附没有 H_2S 脱附, 几乎不含 H_2S 杂质. 进一步, 结合工艺流程对燃料气中 H_2S 来源与浓度分布进行详细分析. 本文建立的预富集-CRDS 系统对于 H_2S 气体具有出众的检测能力, 在燃料气体的检测应用结果也充分证明了该方法的可行性. 本文研究为实际应用中极低浓度 H_2S 气体的检测提供了新思路.

参考文献

- [1] Policastro M A, Otten E J 2007 *J. Med. Toxicol.* **3** 73
- [2] Mooyaart E A Q, Gelderman E L G, Nijsten M W, et al. 2016 *Resuscitation* **103** 1
- [3] Zou L, Wang J, Yue J F, Xu L G, Huang Y J 2018 *Power System Engineering* **34** 6 (in Chinese) [邹磊, 王健, 岳峻峰, 徐力刚, 黄亚继 2018 电站系统工程 **34** 6]
- [4] Zhao Q X, Zhang Z X, Cheng D N, Wang Y G, Deng X 2012 *Chin. J. Chem. Eng.* **20** 814
- [5] Ge C L, Gu J, Xu Y M, Wen D 2011 *Mater. Rep.* **25** 119 (in Chinese) [耿春雷, 顾军, 徐永模, 翁端 2011 材料导报 **25** 119]
- [6] Li M, Li X G, Chen H 2005 *Corros. Sci. Prot. Technol.* **17** 107 (in Chinese) [李明, 李晓刚, 陈华 2005 腐蚀科学与防护技术 **17** 107]
- [7] Li M 2018 *Chem. Anal. Meterage.* **27** 92 (in Chinese) [林敏 2018 化学分析计量 **27** 92]
- [8] Kim K H 2005 *Environ. Sci. Technol.* **39** 6765
- [9] Hall J R, Schoenfish M H 2018 *Anal. Chem.* **90** 5194
- [10] Brown M D, Hall J R, Schoenfish M H 2019 *Anal. Chim. Acta* **1045** 67
- [11] Kissel A, Kronfeldt H D, Sumpf B, et al. 2001 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **69** 573
- [12] Tian S D, Du Y J, Li J D, Ding Y J, Peng Z M, Lü J F, Pan C, Feng X Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 024205 (in Chinese) [田

- 思迪, 杜艳君, 李济东, 丁艳军, 彭志敏, 吕俊复, 潘超, 冯小雅 2023 *物理学报* **72** 024205]
- [13] Guo Y C, Qiu X B, Li N, Feng S L, Cheng T, Liu Q Q, He Q S, Kan R F, Yang H N, Li C L 2020 *Infrared Phys. Technol.* **105** 103153
- [14] Moser H, Pölz W, Waclawek J P, Ofner J, Lendl B 2017 *Anal. Bioanal. Chem.* **409** 729
- [15] Tian X, Cheng G, Cao Y N, Chen J J, Liu K, Gao X M 2021 *Microw. Opt. Techn. Lett.* **63** 2074
- [16] Lin X, Ma H, Xie S Y, Wu F F, Zhang C H, Jiang A H 2022 *IEEE 5th International Electrical and Energy Conference (CIEEC)* Nangjing, China, May 27–29, 2022 p3095
- [17] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Lü J F, Peng Z M 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 184205 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 吕俊复, 彭志敏 2022 *物理学报* **71** 184205]
- [18] Qian W, Lv H, Jiang A, Zhu M, Zhang C 2024 *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)* Glasgow, United Kingdom, May 20–23, 2024 p1
- [19] Sasaki K, Susuki K, Iyoshi A, et al. 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** A2023
- [20] Papurello D, Lanzini A, Drago D, Leone P, Santarelli M 2016 *Energy* **95** 67
- [21] Papurello D, Lanzini A, Fiorilli S, Smeacetto F, Singh R, Santarelli M 2016 *Chem. Eng. J.* **283** 1224
- [22] Papurello D, Lanzini A 2018 *Waste Manage.* **72** 306
- [23] Cheng F, Gao L F, Yuan M, Zhang X Q, Tang D 2022 *Marine Electric Electron. Eng.* **42** 81 (in Chinese) [程凤, 高凌峰, 袁满, 张向前, 唐迪 2022 *船电技术* **42** 81]
- [24] Zhang W W, Wang Y M, Wan W, Yang M Z, Li C X, Xu G T 2022 *Chin. J. Anal. Lab* **41** 776 (in Chinese) [张玮玮, 王亚敏, 万伟, 杨孟智, 李长秀, 徐广通 2022 *分析试验室* **41** 776]
- [25] National Standardization Technical Committee for Hydrogen Energy (SAC/TC 309). 2021 Fuel Specification for Hydrogen Powered Vehicles—Liquid hydrogen (LH₂): GB/T 40045—2021 (Beijing: China Quality Inspection Press) (in Chinese) [全国氢能标准化技术委员会 (SAC/TC 309) 2021 氢能汽车用燃料 液氢 GB/T 40045—2021 (中国标准出版社)]
- [26] Black M S, Herbst R P, Hitchcock D R 1978 *Anal. Chem.* **50** 848
- [27] Steudler P A, Kijowski W 1984 *Anal. Chem.* **56** 1432
- [28] Devai I, DeLaune R D 1997 *Field Anal. Chem. Technol.* **1** 145
- [29] Wardencki W 1998 *J. Chromatogr. A* **793** 1
- [30] O'Keefe A, Deacon D A G 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 2544
- [31] Xiong F, Peng Z M, Wang Z, Ding Y J, Lü J F, Du Y J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 043302 (in Chinese) [熊枫, 彭志敏, 王振, 丁艳军, 吕俊复, 杜艳君 2023 *物理学报* **72** 043302]
- [32] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. 2022 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **277** 107949
- [33] Xiong F, Peng Z M, Ding Y J, Lyu J F, Du Y J 2025 *Meas. Sci. Technol.* **36** 045205
- [34] Xiong F, Peng Z M, Zhang M, Ding Y J, Lu J F, Du Y J 2026 *Meas. Sci. Technol.* **37** 045007
- [35] Ministry of Ecology and Environment 2024 Technical Specifications for Ambient Air Quality Automated Monitoring for NH₃ and H₂S: HJ 1393—2024 (in Chinese) [生态环境部 2024 环境空气气态污染物(氨、硫化氢)自动监测技术规范: HJ 1393—2024[S]]
- [36] Speight J G 2018 *Handbook of Natural Gas Analysis* (Hoboken, NJ: Wiley) pp3
- [37] Yang C L, Liu T J 2016 *China Chem. Trade* **8** 51 (in Chinese) [杨成林, 刘天甲 2016 *中国化工贸易* **8** 51]
- [38] Gurumoorthi G, Vanjilingam B, Digraskar G 2011 *International Petroleum Technology Conference* Bangkok, Thailand, November 2011 IPTC14454
- [39] Wang L W 2011 *Refining Chem. Ind.* **22** 7 (in Chinese) [王立文 2011 *炼油与化工* **22** 7]
- [40] Niu D H 2024 *Henan Chem. Ind.* **41** 34 (in Chinese) [牛东会 2024 *河南化工* **41** 34]

Measurement of trace H₂S based on the preconcentration-CRDS principle*

XIONG Feng¹⁾²⁾ ZHANG Meng³⁾ PENG Zhimin²⁾ DING Yanjun²⁾

LÜ Junfu⁴⁾ DU Yanjun^{1)†}

1) (School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

2) (State Key Lab of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

3) (Aerospace Institute for Metrology and Measurement Technology, Beijing 100076, China)

4) (Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 5 December 2025; revised manuscript received 23 January 2026)

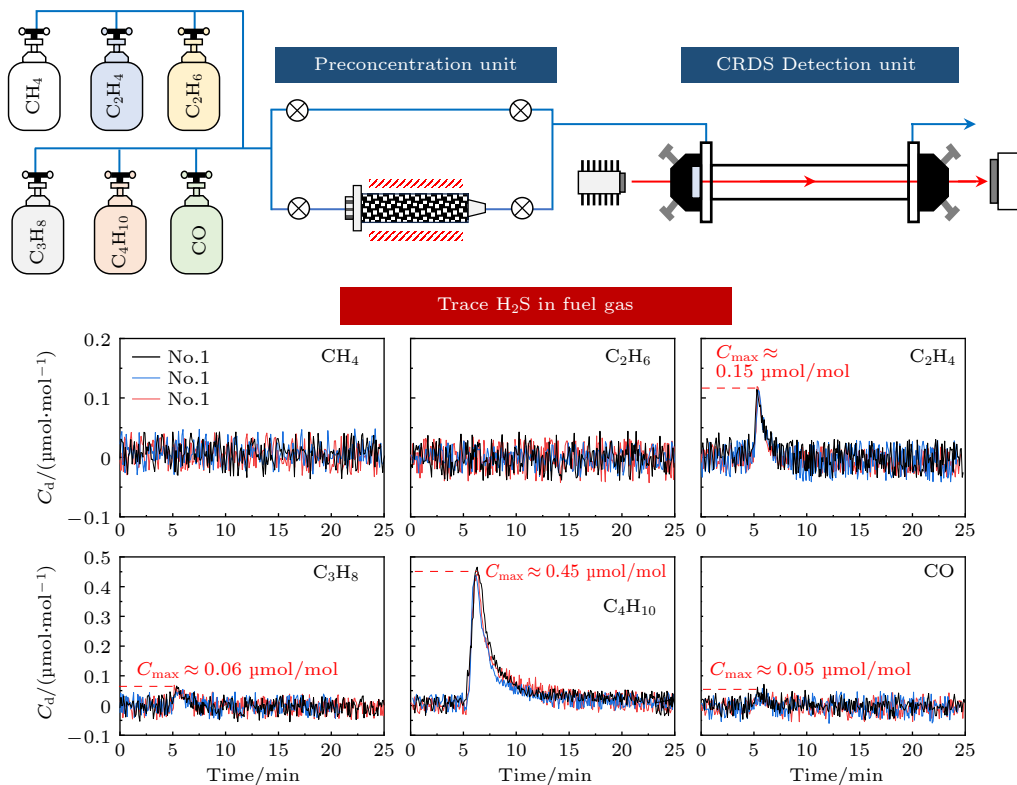
Abstract

With the advancement of semiconductor and new-energy engineering, detecting hydrogen sulfide (H₂S) at extremely low concentrations has attracted increasing attention. To address challenges in trace H₂S

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52276005) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 3232036).

† Corresponding author. E-mail: YanjunDu@ncepu.edu.cn

measurement, this study integrates preconcentration with cavity ring-down spectroscopy (CRDS) and develops a preconcentration-CRDS system for detecting trace H_2S impurities. This paper systematically describes the selection of solid adsorbents, the system design, and the experimental protocols. First, based on the CRDS detection capability ($0.5 \mu\text{mol/mol H}_2\text{S}$), the evolution of H_2S concentration during the preconcentration process is investigated. Calibration experiments established a quantitative relationship between the maximum H_2S concentration during the desorption stage and the initial H_2S concentration in the sample gas. The results indicate that the preconcentration approach enhances the H_2S concentration by more than sixfold. The system performance, including reproducibility, detection limit, and long-term measurement stability, is analyzed in detail. The relative error of the maximum H_2S concentration across three experiments is 5.5%. The detection limit, defined as twice the zero-point noise, is approximately 36.8 nmol/mol . The stability, derived from Allan-variance analysis, is 0.4 nmol/mol . Finally, quantitative measurements of trace H_2S in CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , and CO are performed using the developed system. The H_2S content in C_4H_{10} is the highest, at approximately 83 nmol/mol . In contrast, for CH_4 and C_2H_6 , no H_2S desorption is observed during the desorption stage. Based on the production processes and experimental findings, potential sources of H_2S in different fuels are analyzed. Overall, the preconcentration-CRDS system demonstrated excellent performance for trace H_2S detection, offering a promising and innovative approach for monitoring ultra-low H_2S concentrations.



Keywords: cavity ring-down spectroscopy, preconcentration, H_2S concentration, fuel gas

DOI: 10.7498/aps.75.20251676

CSTR: 32037.14.aps.75.20251676

基于预富集-CRDS原理的痕量 H_2S 浓度测量

熊枫 张猛 彭志敏 丁艳军 吕俊复 杜艳君

Measurement of trace H_2S based on the preconcentration-CRDS principle

XIONG Feng ZHANG Meng PENG Zhimin DING Yanjun LÜ Junfu DU Yanjun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090401 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251676

CSTR: 32037.14.aps.75.20251676

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251676>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CO_2/CO 干扰下基于腔衰荡吸收光谱的痕量 H_2S 浓度测量

Accurate measurement of trace H_2S concentration based on cavity ring-down absorption spectroscopy under CO_2/CO disturbance

物理学报. 2023, 72(4): 043302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221851>

基于CRDS和WM-DAS的宽量程免标定 H_2S 体积分数的测量

Wide-range and calibration-free H_2S volume fraction measurement based on combination of wavelength modulation and direct absorption spectroscopy with cavity ringdown spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220742>

H_2S 分子6320—6350 cm^{-1} 波段谱线参数高精度测量

High precision measurement of spectroscopic parameters of H_2S in 6320—6350 cm^{-1} band

物理学报. 2023, 72(2): 024205 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221855>

高反射腔镜双折射效应对腔增强光谱技术的影响

Birefringence effect of high reflectivity cavity mirrors and its influence on cavity enhanced spectroscopy

物理学报. 2022, 71(8): 084202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212090>

光学反馈线性腔衰荡光谱技术不确定性

Uncertainty of optical feedback linear cavity ringdown spectroscopy

物理学报. 2022, 71(12): 124201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20220186>

注入光有限相干性对衰荡腔测试方法的影响及求解衰荡时间的强度积分法

Influence of finite coherence of injected light on ring-down cavity measurement method and intensity integral method for ring-down time determination

物理学报. 2023, 72(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230448>