

연료 전지 자동차용 고순도 수소의 암모니아 분석

Agilent 8890 GC/8255 NCD 시스템 사용

저자

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

개요

이 응용 자료에서는 연료 전지 차량에 사용되는 수소 내 미량 암모니아 측정을 위한 분석법을 설명합니다. 이 분석은 Agilent 8255 질소 화학발광 검출기(NCD)가 장착된 Agilent 8890 가스 크로마토그래피(GC) 시스템을 사용하여 수행되었습니다. 이 시스템에서 훌륭한 결과를 얻었습니다. 암모니아의 상관 계수는 0.9986이며, 다양한 검량 수준에서 재현성 결과 범위는 0.66%-4.76%입니다. 암모니아의 검출 한계는 24.2ppb였습니다.

소개

수소 가스에 미량 불순물이 존재하면 연료 전지 촉매의 성능과 수명에 영향을 미칠 수 있으므로, 수소 가스에 함유된 미량 불순물을 분석하는 일은 수소 연료 전지 자동차 개발에서 해결해야 할 중요한 문제입니다. 암모니아는 수소 가스의 중요한 불순물이며, 암모니아가 미량만 존재해도 배터리 성능에 영향을 미쳐 매우 큰 열화를 일으킬 수 있습니다.¹

일반적으로, 수소 연료 내 암모니아를 분석하는 주요 분석법으로는 퓨리에 변환 적외선 분광법(FTIR), 이온 크로마토그래피(IC), 이온 선택적 전극 분석법 및 GC/NCD 분석법 등이 있습니다. 국제표준 ISO 14687-2019² 및 SAE J2719-2015³에서는 분석법으로 FTIR 및 IC를 명시한 반면, GB/T 37244-2018⁴에서는 수소 내 암모니아 측정을 위한 이온 선택적 전극 분석법을 언급하고 있습니다. 일반적으로, IC 분석법과 이온 선택적 전극법은 감도가 높지만 분석을 위해 암모니아를 흡수하기 위한 추가 용액을 사용해야 합니다. 이로 인해 시료 전처리가 상대적으로 복잡합니다. FTIR의 경우 가스 셀에 시료를 넣기만 하면 되므로 시료 전처리 과정이 단순하지만 감도는 기존의 두 분석법보다 약간 떨어집니다.¹ GC/NCD 분석법은 선택성이 매우 높으며 수소 가스의 다른 불순물에 의해 쉽게 영향을 받지 않습니다. 감도가 높으며 ISO 14687-2019 및 GB/T 37244-2018 분석법에 언급된 100ppb의 품질 관리 요건을 완전히 충족할 수 있습니다. 또한, 가스 샘플링 밸브를 통해 시료를 도입하면 추가 전처리가 필요하지 않아 워크플로가 단순화됩니다.

애질런트는 이전에 GC/NCD 기술을 사용하여 에틸렌 내 미량의 암모니아를 분석하는 내용을 자세히 다룬 응용 자료를 소개했습니다.⁵ 이전 자료의 하드웨어 구성을 기반으로 이 응용 자료에서는 연료 전지용 수소 내 미량의 암모니아에 대한 분석법을 자세히 설명합니다. 이 GC/NCD 분석법은 높은 선택성과 감도를 가지며 수소 연료 전지 산업에서 미량 암모니아 분석에 요구하는 품질 관리 조건을 충족할 수 있습니다.

실험

이 연구는 수소 내 미량 암모니아 분석을 수행하는 데 사용되는 6-포트 가스 샘플링 밸브와 NCD 검출기가 장착된 8890 GC를 기반으로 합니다. 감도 향상을 위해 2mL 시료 루프를 설치하고, 시료를 전용 암모니아 컬럼(Agilent J&W Select Low Ammonia 컬럼, 부품 번호 CP8590)에 직접 주입하여 분석했습니다. 암모니아 표준 가스(9.9μmol/mol)는 Zhongce Standards Technology (Chengdu) Co., Ltd.에서 구입했습니다. 기체역학 제어 모듈(PCM) 및 가스 혼합 모듈(SP-1 8890-0717과 같은 새 기기에 주문 가능)을 사용하여 ppb(십억분율) 수준의 검량 표준물질을 전처리했습니다. 미니 가스 혼합기라고도 불리는 이 모듈은 검량 가스를 매트릭스 가스 흐름과 지속적으로 혼합하여 목표 농도를 얻는 데 이용됩니다. 그림 1은 시료 희석, 도입 및 분석을 위한 구성을 보여줍니다. 본 연구에서는 희석 가스로 고순도 수소(순도 99.999%)를 사용했으며, 표준 가스의 유속(F_1)과 매트릭스의 유속(F_2)을 바탕으로 희석 비율을 계산했습니다. 희석 수식은 다음과 같습니다.

$$C_2 = C_1 \times \left[\frac{F_1}{F_1 + F_2} \right]$$

여기서 C_2 는 희석 후의 농도, C_1 은 원래 표준 가스의 농도, F_1 은 표준 가스의 유속, F_2 는 희석 매트릭스 가스의 유속을 나타냅니다.

표 1은 기기 조건을 보여줍니다. 표 2는 가스 혼합 모듈을 사용하여 6가지 검량 수준에서 준비된 암모니아의 농도를 보여줍니다.

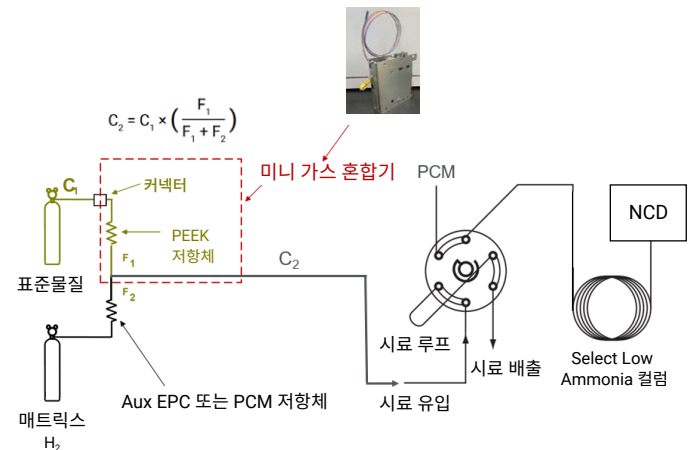


그림 1. Agilent 8890 GC/8255 NCD 시스템의 개략도.

표 1. GC 조건.

파라미터	값
Agilent 8890 GC	
시료 도입	6-포트 GSV; 밸브 박스 온도: 50°C
시료 루프	2mL
컬럼	Select Low Ammonia(품번 CP8590)
운반 가스	헬륨, 10mL/분, 일정 유속
오븐 프로그램	40°C(2분), 25°C/분으로 150°C까지 승온(2분)
Agilent 8255 NCD	
버너 온도	900°C
베이스 온도	280°C
H ₂ 유속	3mL/분
산화제 유속(O ₂)	12mL/분
O ₃ 발생기 유속	37.31mL/분
버너 압력	131Torr
반응 셀 압력	4.4Torr
데이터 속도	5Hz

표 2. 회석표(밸런스 가스로 수소를 사용하여 9.9μmol/mol 에서 표준 가스 시작).

표준 가스 유속 (mL/분)	PCM(H ₂) 유속 (mL/분)	최종 농도 (ppb)
1	266	37.1
1	199	49.5
1	124	79.2
1	99	99
2	98	198
4	76	495

표 2에 언급된 유속은 애질런트 유량계(부품 번호: G6691A)로 측정된 실제 유속입니다.

결과 및 토의

미량 암모니아 분석에서는 시료 루프, 연결 튜브 및 조절제를 포함한 전체 시료 유로를 부동태화하는 것이 매우 중요합니다. 처음으로 수소 시료를 분석할 때 또는 시스템이 장기간 유휴 상태였던 경우 루프와 튜브가 공기로 채워집니다. 따라서 퍼징 과정이 필요합니다. 분석을 진행하기 전에 공기를 시료로 완전히 교체하는 것이 중요합니다. 또한 시스템이 며칠 동안 유휴 상태였던 경우 시료를 실행하기 전에 평형 상태에 도달하는 데 약간의 시간이 필요하다는 점에 유의해야 합니다. 따라서 머무름 시간과 피크 면적이 변동될 수 있으므로 처음 2-3회의 실행은 폐기해야 합니다. 기기의 균형이 잘 맞춰지면 이후의 결과는 매우 안정적이 됩니다.

그림 2는 다양한 농도의 암모니아 크로마토그램을 보여줍니다. 암모니아의 고유한 특성으로 인해 이 전용 암모니아 컬럼에서도 ppb 수준의 테일링이 어느 정도 존재하는 것으로 나타났습니다. 따라서 정량 분석을 수행할 때 적절한 적분 파라미터를 설정하는 것이 매우 중요합니다. 4분 후에 암모니아가 용출되는데, 이는 이 컬럼이 표적 물질에 대한 우수한 머무름 능력을 가지고 있음을 나타냅니다.

ISO 14687-2019, SAE J2719-2015 및 GB/T 37244-2018 분석법에 자세히 설명된 대로, 연료 전지용 수소의 암모니아 불순물 농도는 100ppb를 초과해서는 안 됩니다. 이 연구에서는 37.1-495ppb 범위의 6가지 농도를 테스트하여 미량 암모니아의 선형성을 연구했습니다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 분석 결과, 암모니아의 R² 값은 0.9986으로 나타났습니다. 반응 계수(RF)도 각 검량 수준에서 계산했습니다. RF %RSD는 표 3에 표시된 대로 15.54%였습니다.

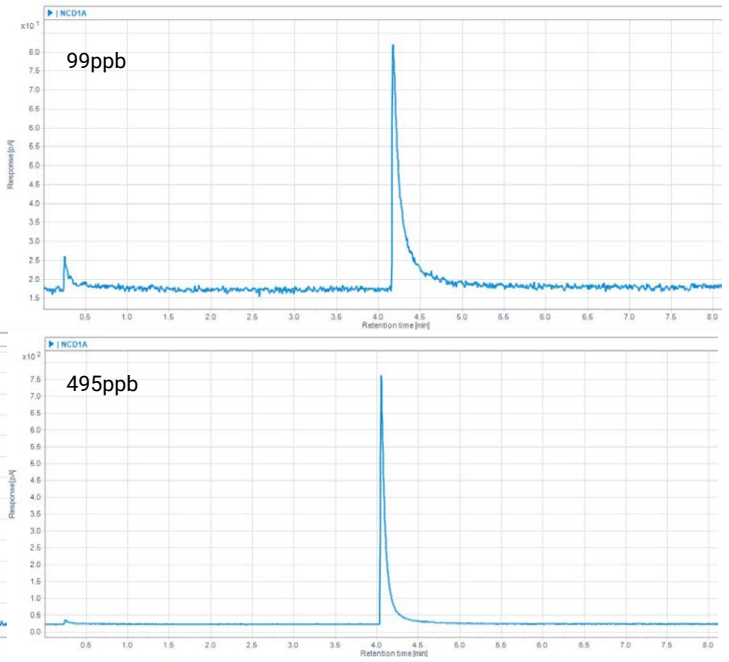
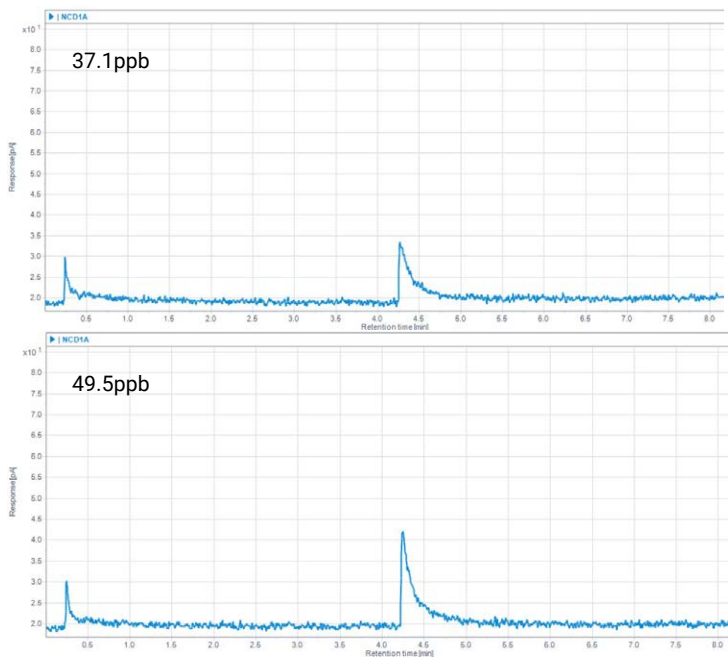


그림 2. 37.1, 49.5, 99 및 495ppb 농도 암모니아의 NCD 신호.

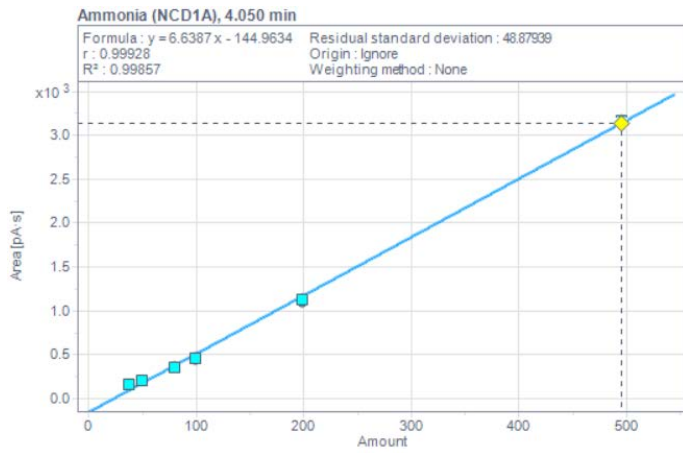


그림 3. 암모니아의 검량선.

표 3. 암모니아의 검량 수준 및 RF %RSD.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
농도(ppb)	37.1	49.5	79.2	99	198	495
평균 면적	162.88	209.52	363.37	460.85	1,128.75	3,163.34
RF	0.228	0.236	0.218	0.215	0.175	0.156
RF %RSD	15.54%					

재현성 평가는 8회 연속 주입에서 면적의 상대 표준 편차 (RSD)를 결정하여 수행했습니다. 이 절차는 각 검량 수준에서 반복했습니다. 그림 4는 농도가 49.5ppb인 암모니아의 8회 실행에 대한 중첩 크로마토그램입니다. 피크 모양에 테일링이 있지만 각 크로마토그램 실행은 매우 잘 겹칩니다. 머무름 시간과 피크 면적의 탁월한 재현성은 이 시스템이 암모니아 분석에 매우 적합하다는 것을 나타내며 실제 시료의 정확한 정량을 위해 우수한 기반을 제공합니다. 그림 5에는 각 농도 수준에서 8회 실행에 대한

피크 면적의 %RSD 결과가 나와 있습니다. 농도가 감소함에 따라 %RSD 값도 그에 따라 증가하며 이는 작업자의 기대와 일치합니다. 어떤 결과도 4.76%를 초과하지 않았는데, 이는 시스템의 탁월한 불활성과 신뢰성을 나타냅니다.

본 연구에서는 37.1ppb 농도의 표준 가스를 8회 연속 실행하여 분석법 검출 한계(MDL)를 평가했습니다. 선형 방정식을 사용하여 암모니아의 농도를 계산한 후 표준 편차를 계산하고 3을 곱하여 MDL을 결정했습니다. 계산된 MDL은 24.2ppb였습니다.

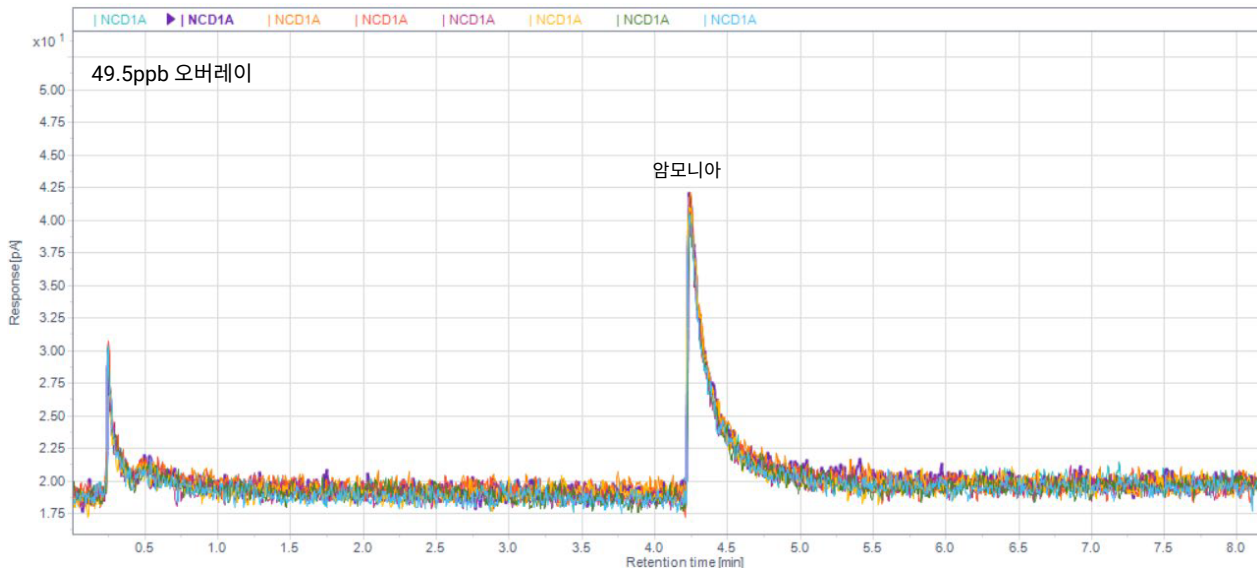


그림 4. 49.5ppb의 암모니아 오버레이.

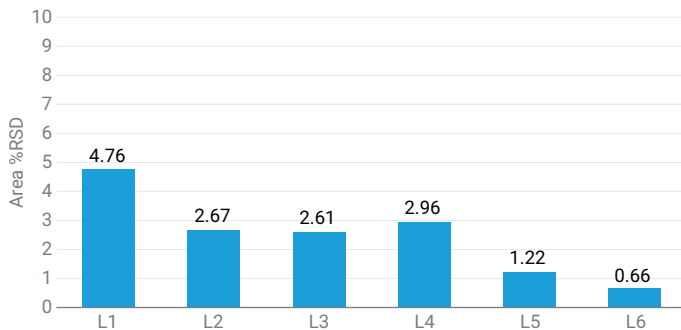


그림 5. 암모니아에 대한 각 농도 수준에서 8회 연속 실행의 반응 정밀도입니다.

결론

Agilent J&W Select Low Ammonia 컬럼과 Agilent 8255 질소 화학발광 검출기가 장착된 Agilent 8890 가스 크로마토그래프는 연료 전지용 수소 내 미량 암모니아를 분석하는 간단하고 강력한 분석법입니다. 이 연구에서는 탁월한 감도, 재현성 및 선형성이 관찰되어 전체 시스템의 탁월한 불활성과 신뢰성을 보여주었습니다. 이 분석법은 ISO 14687-2019 및 GB/T 37244-2018 분석법에 자세히 설명된 수소 가스의 암모니아 불순물에 대한 품질 관리 측정 요건을 완전히 충족합니다.

참고 문헌

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. ISO 14687-2019 Hydrogen Fuel Quality — Product Specification
3. SAE J2719-2015 Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
4. GB/T 37244-2018 Fuel Specification for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles — Hydrogen
5. Beard, K. Trace Analysis of Ammonia in Ethylene by Gas Chromatography and Nitrogen Chemiluminescence Detection *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-8061EN, **2017**

www.agilent.com

DE47171104

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 5월 24일 한국에서 발행
5994-7439KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com