

# GC를 이용한 수소 연료 전지와 고순도 수소의 극미량 이산화탄소 및 영구 가스 불순물 분석

펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(PDHID)가 장착된 Agilent 8890 GC를 이용한 낮은 검출 한계 실현

## 저자

Li, Wan  
Agilent Technologies  
(Shanghai) Co. Ltd.

## 개요

플러그 앤 플레이(plug and play) 펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(PDHID)가 장착된 Agilent 8890 GC를 고순도 수소의 ppb~낮은 ppm 농도의 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄, 아르곤, 산소, 질소 및 기타 불순물을 검출하는데 사용했습니다. GC 분석법은 GB/T 3634.2-2011, GB/T 37244-2018, ISO 14687-2019에 명시된 요구 사항을 충족하는 낮은 검출 한계, 우수한 재현성과 뛰어난 직선성을 제공했습니다.

## 서론

중국에서는 2060년까지 '탄소 중립'을 목표로 설정했습니다. 이러한 목표 달성을 위해, 중국 정부는 수소 에너지와 차량용 수소 연료 전지, 수소 충전소 등과 같은 신기술 개발을 지원하고 있습니다. 중국에서 수소 연료 전지 자동차 산업의 중요성은 다양한 전략 계획에 포함됨으로써 강조됩니다. 이 계획에는 "National Innovation-Driven Development Strategy Outline", "Made in China 2025", "Medium and Long-Term Development Plan for the Automobile Industry"가 포함됩니다. 지금까지 전 세계의 많은 자동차 회사가 연료 전지 승용차를 출시했으며, 베이징과 상하이와 같은 도시에서는 수소 충전소 네트워크를 구축했습니다. 수소가 자동차 동력으로 점점 더 많이 사용됨에 따라, 가스의 불순물로 인한 오염을 제한하기 위한 엄격한 요구 사항이 도입되었습니다. 다른 응용에서 사용되는 수소의 순도에 대한 사양 또한 점점 엄격해지고 있습니다. 수소는 고밀도 집적 회로(IC)의 제조 및 가공, 고순도 금속의 제련 및 가공, 액체 수소와 그 파생물의 개발 및 생산, 정밀 기기(크로마토그래프 등)에 사용되는 운반 기체와 표준 기체 혼합물에 사용되는 희석제로 사용됩니다. 따라서 수소 순도 테스트, 특히 고순도 수소와 초고순도 수소에 대한 테스트는 빠른 속도로 다양한 수소 생산자와 산업적 사용자들의 주요 요구 사항이 되고 있습니다.

메타나이저를 갖춘 불꽃 이온화 검출(FID) 기반의 기존 GC 분석법은 일산화탄소 검출 한계가 50~100ppb로 일부 수소 사용자에게 필요한 감도보다 높습니다. 그러나 펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(PDHID)가 장착된 GC는 일산화탄소 검출 한계를 50ppb 이하로 낮출 수 있어 중국의 많은 사용자들이 선호하고 있습니다.

PDHID는 헬륨의 펄스 DC 방전을 이온화원으로 사용합니다. 방전 헬륨 흐름과 반대 방향으로 흐르는 컬럼 용출물은 헬륨 방전으로 생성된 광자에 의해 이온화됩니다. PDHID는 이온화 전위(IP)가 21.56eV 인 네온(Ne)을 제외하고는 보편적으로 사용됩니다. IP가 He 준안정 에너지 (19.8eV)보다 높으므로 Ne은 낮은 이온화 정도를 가집니다. PDHID는 고정 가스에 대한 낮은 ppb 범위의 최소 검출 한계(MDL)를 가지는 고감도 검출기입니다.<sup>1</sup>

이 연구에서는 플러그 앤 플레이 PDHID(Valco Instruments Co, Inc.)가 장착된 Agilent 8890 GC를 사용하여 고순도

수소의 불순물에 대한 정성 및 정량 동시 검출을 수행했습니다. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 메탄(CH<sub>4</sub>), 아르곤(Ar), 질소(N<sub>2</sub>) 및 기타 불순물은 GC로의 단일 주입으로 측정했습니다. 분석법은 GB/T 3634.2-2011<sup>2</sup>, GB/T 37244-2018<sup>3</sup>, 및 ISO 14687-2019<sup>4</sup>에 명시된 감도, 재현성, 직선성에 대한 요구 사항에 대해 평가했습니다.

## 실험

### 시료

수소 검량 표준물질(Air Liquide 제품)에 대한 자세한 내용은 표 1과 같습니다. 표준물질은 약 10ppm의 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>를 포함했습니다. 분석법의 측정 범위와 검출 한계를 테스트하기 위해, 애질런트 다이내믹 희석 시스템을 사용하여 검량 시료를 희석했습니다. 초고순도 수소(99.999% 등급, Air Liquide)를 희석제로 사용했습니다.

표 1. 각 수준의 희석 후 수소 시료 및 수소 시료의 불순물 농도.

검량 표준물질 유속 (mL/분)	희석제(H <sub>2</sub> ) 유속 (mL/분)	희석률 (Dilution Factor)	희석 후 시료 농도(ppb)					
			CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
4.78	0	1	10,100	10,000	10,000	9,900	9,950	9,910
4.78	4.92	2.03	4,977	4,928	4,928	4,879	4,903	4,883
4.78	19.17	5.01	2,016	1,996	1,996	1,976	1,986	1,978
2.84	25.66	10.04	1,006	996	996	987	992	988
2.84	53.96	20.00	502	500	497	492	498	493
2.84	139.16	50.00	202	200	200	198	199	198
2.84	281.66	100.18	101	100	100	99	99	99
1.50	298.50	200.00	51	50	50	50	50	50

## 기기

8890 GC PDHID는 표 2와 같이 구성되었으며 기기 작동 조건은 표 3에 나타냈습니다.

표 2. Agilent 8890 GC-PDHID 시스템 구성.

밸브 시스템	밸브 1: 10-포트 밸브 밸브 2~4: 6-포트 밸브 밸브 5: 6-포트 시료 스위칭 밸브 루프 부피: 0.25mL 퍼지 챔버는 헬륨을 사용하여 분석 밸브 1~4를 보호합니다.
분석 컬럼	4개의 캐필러리 크로마토그래피 컬럼 컬럼 1 및 2: PLOT-Q 컬럼 3 및 4: Molsieve
검출기	펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(PDHID)
다이나믹 희석 시스템	기체역학 제어 모듈(PCM) 채널 1은 희석제 제어에 사용됩니다.

표 3. Agilent 8890 GC-PDHID 작동 조건.

밸브	헬륨 퍼지 유속: 2mL/분 실온
컬럼 유속	컬럼 1: 일정 압력, 35psi(약 10mL/분) 컬럼 2: 일정 압력, 30psi(약 10mL/분) 컬럼 3: 5분간 30psi 유지, 2psi/분으로 40psi까지 가압, 16분간 유지 컬럼 4: 일정 압력, 15psi(약 10mL/분)
컬럼 온도	초기 온도 50°C, 5분간 유지 20°C/분으로 120°C 승온, 7.5분간 유지 소요 시간: 16분
PDHID	150°C 헬륨 유속: 32mL/분
데이터 수집 속도	5Hz

## 결과 및 토의

### 수소 크로마토그램

8890 GC-PDHID를 사용하여 얻은 10ppm 수소 수준, 불순물을 포함하는 수소 표준물질에 대한 크로마토그램은 그림 1A와 같습니다. 그림은 수소의 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 기타 불순물에 대한 우수한 분리를 보여줍니다. Heart-cut 및 2차 분리 방법을 사용하여 CO<sub>2</sub>와 Ar에 대한 퍼지되지 않은 H<sub>2</sub> 매트릭스의 영향을 방지하면서, 동일 분석으로 O<sub>2</sub>와 Ar을 분리할 수 있습니다.

10ppm 수소 표준물질을 200배 희석하여 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>를 포함하는 농도가 약 50ppb인 시료를 얻었습니다. 그림 1B는 희석된 표준물질에 대한 크로마토그램과 10회 연속 주입으로 얻은 CO<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, CO의 삽도입니다. 크로마토그래피 컬럼과 튜빙의 흡착 및 온도 프로그래밍으로 인해, 50ppb O<sub>2</sub>는 측정이 어려웠지만, 50ppb CO는 검출할 수 있었습니다. 밸브 본체를 보호하기 위해 헬륨 퍼지 챔버를 사용하여 PDHID 베이스라인을 1,000pA 미만으로 줄일 수 있었습니다. 이러한 검출기의 낮은 베이스라인 수준은 고순도 수소의 ppb 수준 불순물에 대한 분석에 도움이 됩니다.

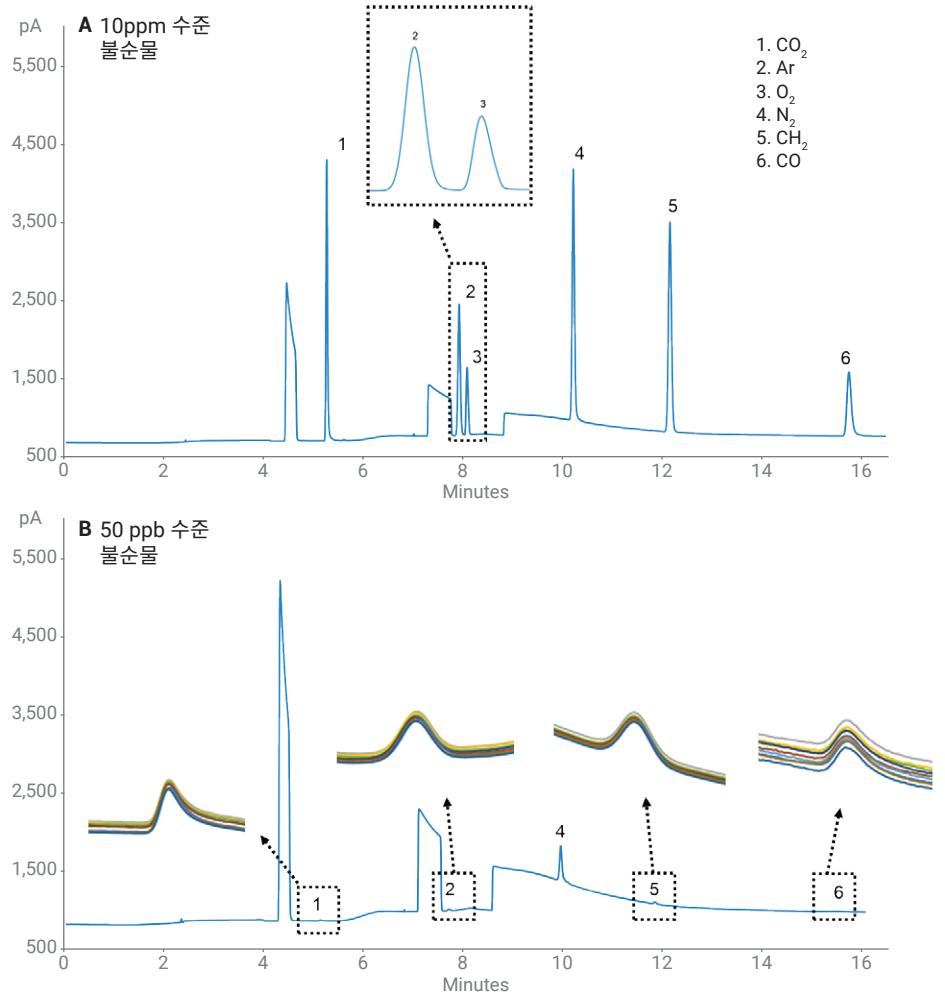


그림 1. Agilent 8890 GC-PDHID를 이용하여 고순도 수소의 10ppm(A) 및 50ppb(B) 수준 불순물 분석으로 얻은 일반적인 크로마토그램.

### 재현성

표 4는 약 1ppm 및 50ppb 농도인 시료를 6회 연속 주입하여 얻은 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, Ar, N<sub>2</sub>에 대한 재현성 결과입니다. 각 가스의 특정 농도는 표 1을 참조하세요. 1ppm 시료의 경우 피크 높이 상대 표준 편차(RSD)는 1% 미만이었으며, 50ppb 시료의 경우 피크 높이 RSD는 5% 미만이었습니다.

### 검출 한계

표 4의 분석법 검출 한계(MDL)는 신호 대 잡음비(S/N)=3 기준에 근거하여 50ppb 시료 분석 결과를 사용해 계산했습니다. 다섯 가지 불순물의 MDL은 모두 20ppb 미만으로 GB/T 3634.2-2011, GB/T 37244-2018, ISO 14687-2019에 명시된 요구 사항을 충족했습니다.

### 직선성

각 검량 표준물질(표 1)을 6회 주입하고, 농도에 대한 불순물의 평균 피크 높이를 나타냈습니다. 기기 소프트웨어를 이용하여 선형 회귀 분석을 자동으로 수행했습니다. 검량선과 선형 회귀 방정식은 그림 2에 나타냈습니다. 압도는 농도 범위 50ppb~1ppm의 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar과 100ppb~1ppm의 N<sub>2</sub>입니다.

모든 불순물에 대한 R<sup>2</sup> 상관 계수가 0.995 이상으로 50ppb~10ppm 농도 범위에서 우수한 직선성을 얻었습니다. 또한, 50ppb~1ppm 수준의 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar에 대해서도 우수한 직선성을 가졌습니다. N<sub>2</sub> 검량선의 원점 오프셋은 백그라운드 간섭을 나타냅니다. 이 간섭은 희석 가스에서의 극미량 gas와 시료 라인에서의 소량의 공기 침투로 인해 발생할 수 있습니다. 50ppb 표준물질에 대한 결과를 제외하고, 100ppb~ppm 범위의 N<sub>2</sub>에 대해서는 우수한 직선성을 얻었습니다.

표 4. Agilent 8890 GC-PDHID 재현성 데이터 및 검출 한계.

성분	10ppm을 1ppm 시료로 희석				10ppm을 50ppb 시료로 희석						
	RT (분)	RT RSD	높이 (pA)	높이 RSD	RT (분)	RT RSD	높이 (pA)	높이 RSD	S/N	농도(ppb)	MDL (S/N=3)
CO <sub>2</sub>	5.2697	0.019%	347.22	0.96%	5.2867	0.025%	6.88	1.29%	196.9	54.1	0.8
Ar	7.9233	0.015%	175.81	0.17%	7.9372	0.015%	11.35	0.83%	324.7	53.0	0.5
N <sub>2</sub>	10.2213	0.009%	648.82	0.71%	10.2320	0.007%	237.84	0.49%	6808.2	53.1	0.02
CH <sub>4</sub>	12.1629	0.008%	294.62	0.22%	12.1709	0.007%	12.43	0.39%	355.7	54.6	0.5
CO	15.7888	0.005%	76.44	0.30%	15.8882	0.016%	2.73	1.93%	78.2	54.6	2.1

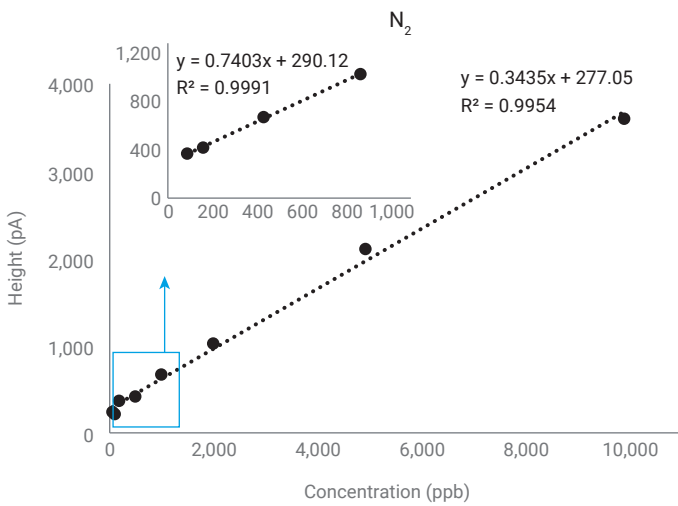
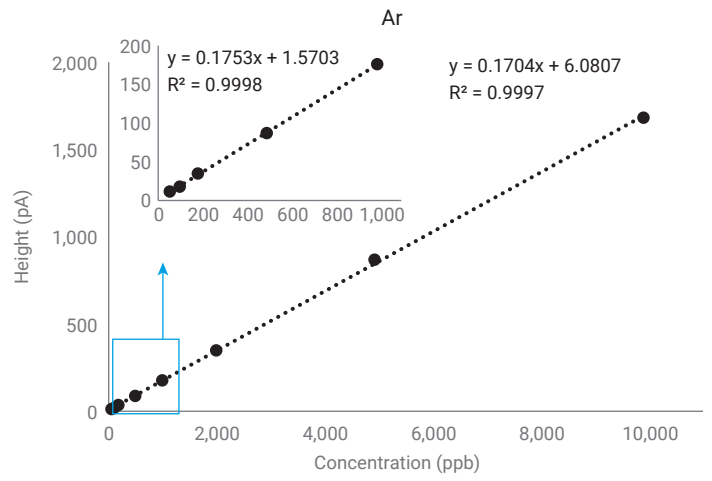
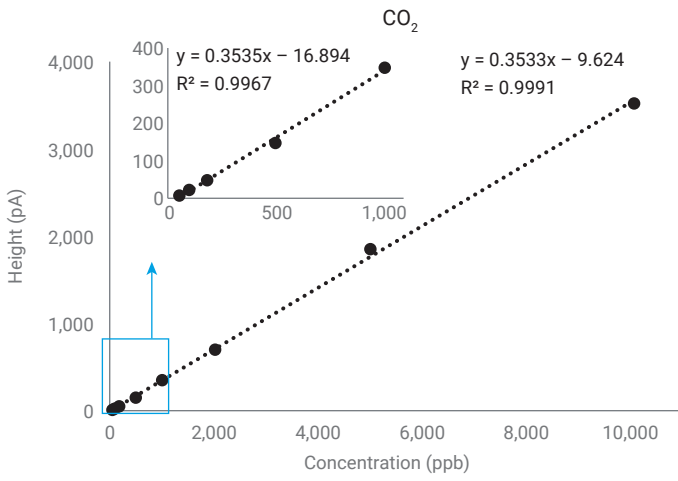
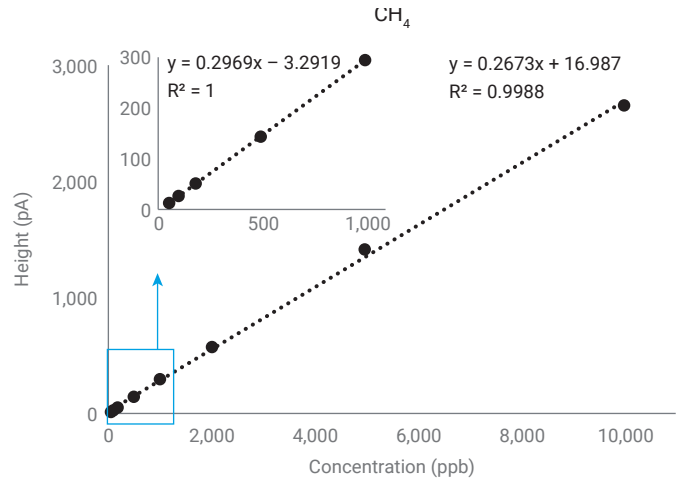
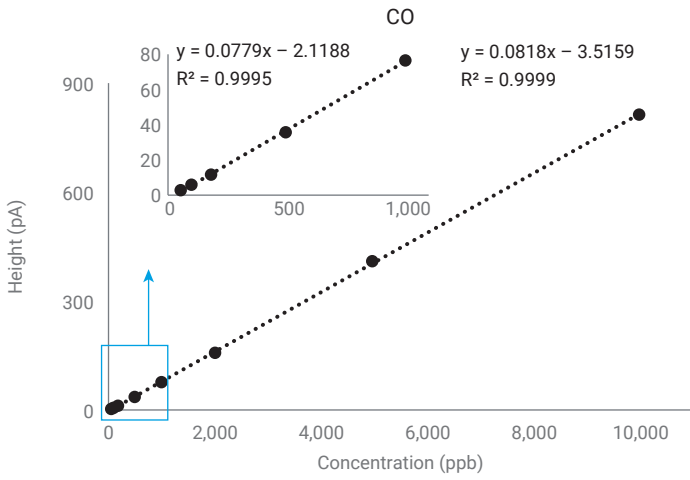


그림 2. 50ppb~10ppm 범위 각 불순물에 대한 직선성.

## 결론

펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(PDHID)가 장착된 Agilent 8890 GC를 사용하여 고순도 수소의 극미량 불순물을 성공적으로 분석했습니다. 단일 주입으로 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>에 대한 정성 및 정량 검출을 동시에 수행했습니다. Heart-cutting을 이용하여, 수소의 매트릭스 효과를 감소시켜 Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 베이스라인을 분리할 수 있었습니다. O<sub>2</sub>와 Ar의 분리 또한 극저온 조건 없이 이뤄졌습니다.

각 불순물의 검출 한계는 20ppb 미만으로 GB/T 3634.2-2011, GB/T 37244-2018, ISO 14687-2019 표준의 요구 사항을 충족했습니다. 또한, 농도 범위 50ppb~10ppm의 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar과 100ppb~10ppm의 N<sub>2</sub>에 대해 우수한 직선성(R<sup>2</sup> >0.995)을 얻었습니다.

헬륨 퍼지 챔버는 밸브 연결 지점에서 GC 시스템으로 공기가 누출되는 것을 방지하여 PDHID의 베이스라인 수준이 1,000pA 이하로 유지되도록 해줍니다. 낮은 베이스라인을 유지하는 것은 ppb 수준 이하의 불순물을 포함하는 실제 시료 분석에서 도움이 됩니다.

GC 분석법을 사용하면 고순도 수소의 생산자와 사용자가 다양한 불순물을 테스트하여 수소 연료로 인한 오염을 잠재적으로 줄이거나 IC 또는 가스 혼합물의 생산량 및 성능을 향상할 수 있습니다.

## 참고 문헌

1. Pulsed Discharge Detector Model D-3-I-8890 Instruction Manual, Valco Instruments Co. Inc. VICI publication, accessed December 2021, [https://www.vici.com/support/manuals/d3\\_hp\\_8890.pdf](https://www.vici.com/support/manuals/d3_hp_8890.pdf)
2. GB/T 3634.2-2011 Hydrogen. Part 2: Pure hydrogen, high pure hydrogen and ultrapure hydrogen
3. GB/T 37244-2018 Fuel specification for proton exchange membrane fuel cell vehicles—Hydrogen
4. ISO 14687-2019 Hydrogen fuel quality—Product specification

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE67222349

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021  
2021년 12월 23일, 한국에서 발행  
5994-4415KO

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](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)