

Agilent 8890 GC 및 TCD/FID 시스템을 사용한 수소의 헬륨, 아르곤, 질소 및 탄화수소 불순물 분석

저자

Zhang Jie
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

개요

이 응용 자료에서는 가스 샘플링 밸브 주입, 캐필러리 컬럼 분리 및 불꽃 이온화/열전도도 검출기(FID/TCD)를 사용하는 Agilent 8890 가스 크로마토그래피(GC) 시스템에서 수소(H_2)에 포함된 헬륨(He), 질소(N_2), 아르곤(Ar) 및 탄화수소(HC) 불순물을 분석하는 과정을 시연했습니다. 시스템 재현성, 감도 및 선형성을 평가했습니다. 테스트 결과가 우수하게 나와 8890 GC가 표적 분석물질에 대한 정확하고 정밀한 분석을 제공할 수 있음을 입증했습니다. 또한, 이 시스템은 ISO 14687-2019, GB/T 37244-2018 등 다양한 규정에 따라 수소를 사용한 연료 전지 자동차의 품질을 관리하는 데에도 적용할 수 있습니다.

소개

바람직한 대체 에너지원인 수소는 배출이 없고 열 값이 높기 때문에 점차 많은 주목을 받고 있습니다. 수소로 구동되는 연료 전지 자동차(FCV)는 수소의 핵심 응용 분야입니다. 연료 전지 성능과 수명은 수소 품질과 밀접한 관련이 있습니다. CO, 황 함유 성분, 암모니아와 같은 일부 불순물은 연료 전지의 촉매를 오염시키고 성능을 되돌릴 수 없을 정도로 저하시킵니다. CO₂, He, N₂ 및 Ar과 같은 기타 불순물은 연료 전지를 오염시키지 않지만 수소를 희석시켜 전지 전위와 전력 출력을 감소시킵니다. 최적의 연료 전지 성능과 수명을 보장하기 위해서는 제조 현장부터 충전소까지 수소 불순물에 대한 정확하고 정밀한 분석을 기반으로 한 수소 품질 관리가 중요합니다. 수소를 사용한 FCV의 품질은 다양한 국가와 지역에서 시행하는 국제 또는 지역 표준에 의해 규제됩니다. FCV 등급 수소 품질 관리를 위해 유럽 국가들은 일반적으로 ISO 14687-2019¹을 따르고, 중국은 GB/T 37244-2018²을 준수합니다.

수소 불순물의 포괄적인 분석에는 다양한 분석 기술이 적용됩니다. 그 중에서도 다양한 유형의 샘플링 장치 및 검출기와 결합된 GC는 특정 유형의 불순물 분석에 필수적인 도구입니다. 예를 들어, 열 탈착과 같은 사전 농축 장치와 함께 가스 크로마토그래피/황 화학 발광 검출기/질량 선택 검출기(GC/SCD/MSD)를 사용하면 수백 ppt부터 한 자릿수 ppb 수준까지의 황 화합물과 1-100ppb 수준 범위의 유기 할로겐화물을 정량화할 수 있습니다. 퍼지 가스 샘플링 밸브를 통해 주입된 50ppb CO와 수소 내 CO₂는 가스 크로마토그래피/펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(GC/PDHD)로 분석할 수 있습니다.³ 수십 ppm의 He, Ar 및 N₂ 불순물은 TCD로 검출할 수 있고 ppm 수준의 탄화수소(HC)는 FID로 측정할 수 있습니다.⁴

본 응용 자료에서는 가스 샘플링/전환 밸브 및 TCD/FID 검출기로 구성된 8890 GC에서 수소의 He, Ar, N₂ 및 HC 분석을 시연했습니다. 적격성/정량 정밀도, 검출 한계(LOD) 및 선형성 측면에서 시스템 성능을 평가했습니다.

실험

화학물질 및 표준물질

6가지의 가스 표준물질 실린더는 Zhongce Standard Technology(Chengdu) Co. Ltd.에서 구입했습니다. 각 시료에는 서로 다른 농도의 He, Ar, N₂ 및 HC가 포함되어 있습니다. 이러한 시료는 선형성 및 재현성 테스트에 사용했습니다. He, Ar, N₂ 및 메탄(CH₄)에는 6가지의 검량 수준이 있었고 나머지 7가지 HC에는 5가지의 검량 수준이 있었습니다. 표준물질 1(S1)-표준물질 6(S6)은 시료 명칭이며 명칭의 숫자는 검량 수준을 나타내지 않습니다. HC(메탄 제외)의 경우 시료 S2, S3, S4, S6 및 S5는 검량 수준 1-5에 해당합니다. 메탄의 경우 S2, S3, S5, S1, S4 및 S6은 검량 수준 1-6에 해당합니다. He, Ar, N₂의 경우 시료 1-6은 검량 수준 1-6에 해당합니다. 시료 세부 정보를 표 1에 나타내었습니다.

표 1. 표준 가스의 조성.

화합물	농도(μmol/mol)					
	S6	S5	S4	S3	S2	S1
He	610	299	98.9	52	30.4	10.2
Ar	300	99.2	49.2	20.2	10.1	5.11
N ₂	304	100	49.7	20.5	10.2	5.17
CH ₄	200	2.00	99.3	1	0.101	10.0
C ₂ H ₆	1.03	2.05	0.52	0.206	0.105	NA
C ₃ H ₈	0.981	1.95	0.495	0.196	0.1	NA
C ₄ H ₁₀	1	1.99	0.505	0.2	0.1	NA
C ₅ H ₁₂	0.974	1.94	0.491	0.195	0.102	NA
C ₆ H ₁₄	0.970	1.93	0.489	0.194	0.099	NA
C ₆ H ₆	0.970	1.93	0.489	0.194	0.099	NA
C ₇ H ₈	0.972	1.93	0.490	0.194	0.0992	NA
H ₂	균형	균형	균형	균형	균형	균형

기기 및 분석 조건

분할/비분할 주입구, 6-포트 밸브 1개, 10-포트 밸브 1개, TCD 및 FID로 구성된 Agilent 8890 GC를 표적 분석에 사용했습니다. 시스템 개략도를 그림 1에 나타내었습니다. 시료 주입은 가스 밸브로 수행했습니다. 컬럼 1과 2는 He, Ar, N₂ 분석에 사용했습니다. “더 무거운” 성분(> C1)은 컬럼 2에 들어가기 전에 컬럼 1에서 백플러싱되었습니다. He, Ar 및 N₂ 분리는 컬럼 2에서 수행되었습니다. HC 분리는 컬럼 3에서 수행되었습니다.

높은 열 전도도로 인해 수소가 운반 가스로 선택되었으며, 이는 TCD에서 다른 성분의 감도를 증가시킵니다. 다른 유형의 공급원 및 공정에서 생산된 수소에는 표적 분석물질이 오염물질로 포함될 수 있기 때문에 수소 운반 가스는 수소 발생기(Peak Scientific)로 공급했습니다. He, Ar, N₂ 및 HC의 분리는 가스 샘플링 후 한 번의 실행으로 동시에 수행했습니다. 자세한 기기 파라미터와 컬럼 정보가 표 2와 3에 나와 있습니다.

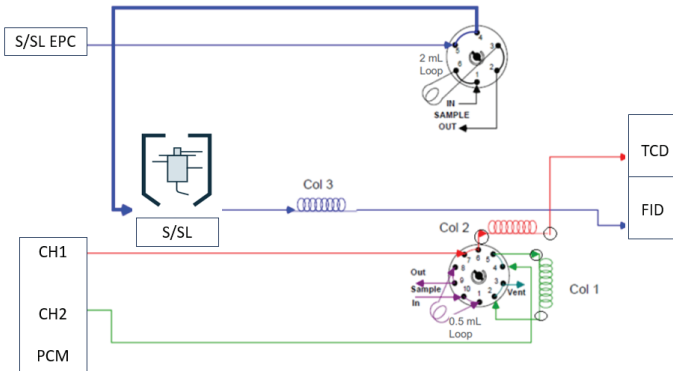


그림 1. He, Ar, N₂ 및 HC 분석을 위한 시스템 개략도.

표 2. TCD/FID 시스템을 갖춘 Agilent 8890 GC의 분석 파라미터.

파라미터	값
He, Ar 및 N ₂ 분석	
PCM CH ₁ /H ₂	12.5psi
PCM CH ₂ /H ₂	10.0psi
TCD 기준/H ₂	18mL/분
TCD 온도	180°C
TCD 보충 가스/H ₂	컬럼 + 보충 가스 = 17mL/분, 일정
밸브 2 켜짐	0.05분
밸브 2 꺼짐	2.2분
HC 분석	
주입구 온도	220°C
분할비	10:1
컬럼 3	8mL/분(H ₂)
FID 온도	220°C
공기	400mL/분
연료 가스/H ₂	30mL/분
보충 가스/N ₂	10mL/분
밸브 1 켜짐	0.01분
밸브 1 꺼짐	1.8분
오븐 프로그램	30°C(4분), 25°C/분의 속도로 190°C까지 승온, 6.6분 유지

표 3. TCD/FID 시스템을 갖춘 Agilent 8890 GC의 소모품.

소모품	
He, Ar 및 N ₂ 분석	HC 분석
컬럼 1: Agilent J&W HP-PLOT Q, 30m × 0.53mm, 40µm (품번 19095P-QO4E)	컬럼 3: Agilent J&W GS-Alu분 a, 30m, 0.53mm (품번 115-3532)
컬럼 2: Agilent J&W CP-Molsieve 5Å, 50m × 0.53mm, 50µm, 입자 트랩 2개 포함 (품번 CP7539PT)	주입구 셸타: Agilent Nonstick Advanced Green (품번 5183-4759) 주입구 라이너: Agilent Ultra Inert, 유리솜이 포함된 낮은 압력 강화 분할 라이너 (품번 5190-2295)

결과 및 토의

가스 시료로 시료 루프 퍼징

시료 루프/연결 튜브와 표준 가스 실린더 조절제는 수소 시료에 연결하기 전에 공기로 채워졌습니다. 수소 내 미량 수준 N₂를 분석하려면 공기를 퍼징해야 합니다. 테스트 전에 전체 시료 유로를 퍼징하기 위해 높은 시료 유속(약 80mL/분)을 사용했습니다. 본 연구에서는 수소 발생기에서 생산된 수소 시료를 분석하여 퍼징 결과를 검증했습니다. 질소 피크의 머무름 시간 범위 내에서 효과적인 퍼징(평평한 기준선을 의미)이 관찰되었습니다. 퍼지 시간이 결정된 후, 선형성 및 정밀도 성능 평가를 위해 검량 시료를 분석했습니다. 표준 가스 실린더를 연결할 때마다 퍼징 절차를 반복했습니다. S1과 S5의 중첩된 크로마토그램이 그림 2에 나와 있습니다. 두 시료의 Ar과 N₂의 농도비는 각각 0.988:1과 0.992:1이었습니다. 크로마토그램의 반응 비율은 1:1에 가까웠으며 이는 효과적인 퍼징을 입증하는 훌륭한 증거입니다. 퍼징이 충분하지 않은 경우 공기의 잔류 N₂ 간섭으로 인해 반응 비율이 1:1보다 현저히 낮습니다. 실제 FCV 등급 수소 분석을 위해 시료 bombe 실린더에 시료를 수집해야 할 수 있습니다. 일반적으로, bombe 실린더의 입구와 출구에는 니들 밸브가 연결되어 있으며 때로는 출구 포트 앞에 압력 게이지가 연결되어 있습니다. bombe 실린더 니들 밸브, 압력 게이지 및 GC 샘플링 밸브 시료 주입구 포트의 연결 튜브가 차지하는 내부 부피에 따라 특정 퍼징 유속에서 필요한 퍼지 시간이 결정됩니다. 수소 시료의 N₂ 분석에서 잔류 공기의 오염을 방지하기 위해 퍼지 시간을 미리 결정하고 향후 테스트에 적용하는 것이 좋습니다.

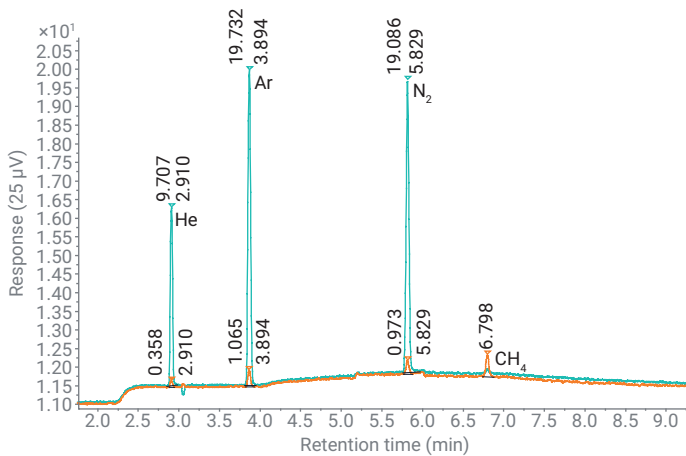


그림 2. S1(주황색) 및 S5(파란색) 크로마토그램의 He, Ar 및 N₂. RT와 면적은 피크 상단에 표시되어 있습니다.

아르곤 및 산소 분리

FCV에 사용되는 수소에는 산소 불순물이 존재합니다. 수소 운반 가스를 사용할 때 시료가 흐르는 GC 유로의 표면에 O₂가 흡착되는 경향이 있기 때문에 일반적으로 비 GC 기술을 사용하여 분석하는 것이 좋습니다. 이 현상은 특히 미량 수준 O₂ 분석에서 관찰될 수 있습니다. 수소 내 산소 분석은 이 연구의 중점이 아니었지만, O₂ 간섭 없이 정확한 Ar 정량을 위해서는 선택한 Agilent CP-Molsieve 컬럼에서 O₂와 Ar을 효과적으로 분리할 필요가 있었습니다. Ar 및 O₂ 분리에는 50m CP-Molsieve 컬럼을 사용했습니다. 공기 시료의 O₂ 및 Ar 피크를 그림 3(밝은 파란색)에 나타내었습니다. 확대한 피크는 수소 매트릭스(파란색)의 300ppm Ar 및 약 5ppm O₂에 대한 것입니다. Ar과 O₂의 기준선 분리는 이루어지지 않았습니다. 그러나 테스트 농도에서 얻은 분해능은 Ar 피크의 재현 가능한 적분과 정확한 정량을 보장하기에 충분했습니다. 특히 ISO 14687-2019 및 GB/T 37244-2018 표준에서 요구하는 FCV 수소의 O₂ 제한이 5ppm에 불과하다는 점을 감안하면 납득할 수 있습니다.

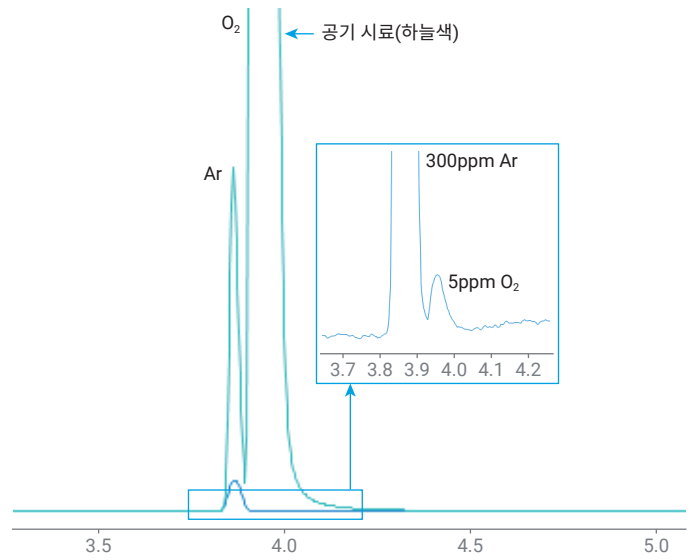


그림 3. 50m Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 컬럼의 Ar 및 O₂ 분해능.

헬륨, 아르곤 및 질소 분석 결과

He, Ar 및 N₂ 불순물에 대한 분석 정밀도는 S2, S3 및 S5 가스를 기준으로 각 수준에서 6회 연속 주입하여 평가했습니다. 머무름 시간 %RSD는 0.008-0.087%였습니다. 그림 4에 나타낸 것처럼 세 가지 성분의 면적 %RSD는 0.2-3.0% 범위였습니다. S2의 He, Ar 및 N₂ 농도는 GB/T 37244의 규제 제한의 약 1/10이었다는 점은 주목할 부분입니다. 이러한 낮은 농도 수준에서 He, Ar 및 N₂의 반응 정밀도는 3.0% 미만이었으며, 이는 설명된 기술을 사용할 때 높은 수준의 신뢰도로 FCV 수소 내 표적 불순물을 정확하게 관리할 수 있음을 의미합니다.

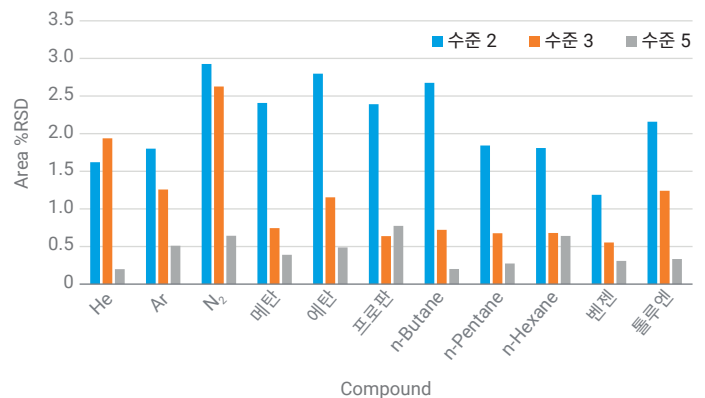


그림 4. 세 가지 농도 수준에서 He, Ar, N₂ 및 HC의 반응 정밀도.

세 가지 화합물의 선형성 성능은 표 1에 나타난 6가지 수준의 검량 표준물질을 사용하여 평가했습니다. 세 개의 선형성 곡선 각각에서 상관 계수(R^2)는 0.9999 이상입니다. 검량 범위 전체의 정량 정확도는 92%에서 113%까지 분포되었습니다. 수식 1에 따라 LOD를 계산하기 위해 S1을 10회 주입했습니다. He, Ar, N_2 의 계산된 LOD는 각각 2.6, 0.6 및 0.8ppm이었습니다. 자세한 결과는 부록에 나와 있습니다.

수식 1.

$$LOD = 3 \times SD$$

SD: 분석물질 계산 농도의 표준 편차입니다.

탄화수소 결과

수소 내 HC 불순물을 분석하는 방법에는 두 가지가 있습니다. HC는 하나의 결합된 피크로 측정할 수 있으며 개별 HC의 분리 및 식별 없이 FID 반응을 기반으로 총 탄화수소(THC)로 보고할 수 있습니다. 다른 방법은 각 HC를 분리하고 검출한 다음 농도를 추가하여 THC의 양을 얻는 것입니다. 본 연구에서는 THC 불순물 테스트에 두 번째 접근법을 적용했습니다.

전 세계적으로 천연가스가 수소 생산의 주요 공급원이고 중국산 석탄이 그 뒤를 잇습니다. 본 연구에서 검량 가스에는 6가지 일반 HC와 2가지 방향족 HC가 포함되었습니다. 이들 8가지 화합물은 천연가스 및 석탄 기반 수소제조 공정에 존재하는 주요 HC 불순물이기 때문에 대표적인 HC로 분석했습니다.

Agilent GS-Alumina 컬럼에서 HC의 용리 순서를 그림 5에 나타내었습니다. 각 표준물질에 대해 6번의 반복 실행을 통해 S3, S4 및 S5의 연속 분석으로 반응 정밀도를 테스트했습니다. S3, S4, S5는 HC 검량 수준 2, 3, 5에 해당합니다. 그림 4에 나타난 것처럼 HC 면적 %RSD는 0.201-2.797%로 분포되었습니다. 머무름 시간 %RSD는 0.015-0.239% 범위로, CP-Molsieve 5Å 컬럼에서 얻은 RT %RSD만큼은 좋지 않았습니다. GS-Alumina 컬럼의 RT 이동은 주로 운반 가스의 수분으로 인해 발생했습니다. RT 안정성을 개선하기 위해 운반 가스 공급 라인에 수분 트랩을 사용할 수 있습니다. 또한 시료를 실행하지 않을 때 오븐 온도를 150°C로 유지하는 것이 좋습니다. 이 두 가지 조치는 GS-Alumina 컬럼의 수분 축적을 줄이고 RT 안정성을 향상시키는 데 도움이 될 수 있습니다.

FCV 등급 수소의 메탄 및 HC(메탄 제외)에 대한 제어 한계는 ISO 14687-2019에서 요구하는 대로 100 및 2ppm입니다. 본 연구에서는 3차수의 농도 범위(0.1-200ppm)에서 메탄의 선형성을 평가했습니다. 다른 HC의 선형성은 0.1-2ppm에서 평가했습니다. 모든 화합물은 $R^2 > 0.9998$ 로 뛰어난 선형성 결과를 보였습니다. HC에 대한 분석법 LOD는 모든 HC가 메탄과 동일한 반응을 갖는다는 가정 하에 메탄을 기준으로 계산되었습니다. 0.1ppm 메탄을 10회 연속 분석한 결과 LOD는 0.019ppm이었습니다(수식 1). 선형성 범위 전체의 정량 정확도는 메탄의 경우 98.7-116.1%, 기타 HC의 경우 96.4-111.9%로 테스트 시스템의 정확한 정량 성능을 입증했습니다.

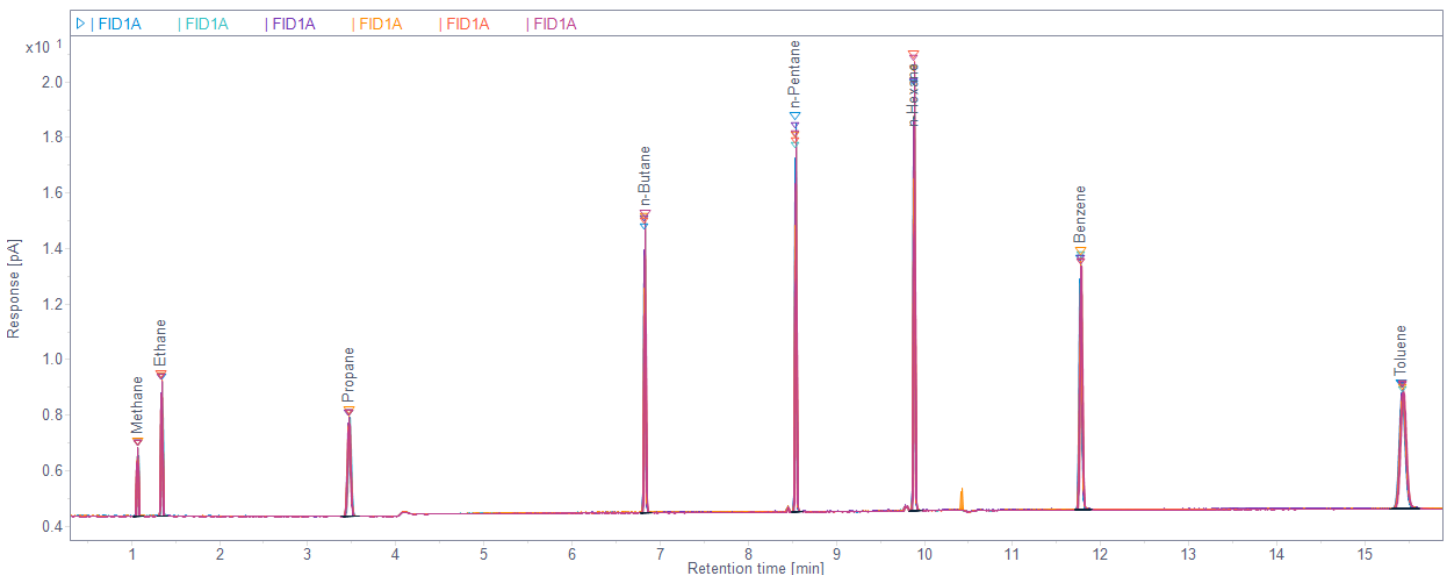


그림 5. 가스 표준 S5에서 HC의 중첩 크로마토그램(n = 6).

결론

본 응용 자료에서는 가스 밸브 2개, 두 가지 검출기 유형(FID/TCD), 캐필러리 PLOT 컬럼 3개로 구성된 Agilent 8890 GC를 수소 내 He, Ar, N₂ 및 HC 불순물 분석에 적용했습니다. 시스템 성능은 인증된 가스 표준을 사용하여 평가했습니다. 포괄적인 평가에서는 RT 및 반응 재현성, 선형성, 정량 정확도 및 분석법 LOD를 다루었습니다. 모든 테스트 화합물의 면적 정밀도는 낮은 농도 수준에서 3.0% 이상을 나타냈습니다. He, Ar, N₂ 및 메탄의 LOD는 2.6, 0.6, 0.8 및 0.019ppm으로, 이는 ISO 14687-2019 및 GB/T 37244-2018 표준의 품질 한계보다 훨씬 낮은 수치입니다. 정량 정확도는 검량 범위 전체에서 92-116%였습니다. 이러한 탁월한 결과는 선택된 Agilent GC 컬럼과 함께 8890 GC가 표적 성분에 정확하고 정밀하며 민감한 분석을 제공할 수 있음을 보여줍니다. 테스트 시스템은 ISO 14687-2019 및 GB/T 37244-2018 요건에 따라 FCV 등급 수소 내 He, Ar, N₂, CH₄ 및 기타 HC의 품질을 관리하는 데 안정적으로 사용할 수 있습니다.

참고 문헌

1. ISO 14687-2019, Hydrogen Fuel Quality—Product Specification.
2. GB/T 37244-2018, Fuel Specification for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles—Hydrogen.
3. GC를 이용한 수소 연료 전지와 고순도 수소의 극미량 이산화탄소 및 영구 가스 불순물 분석, Agilent Technologies 응용 자료, 발행 번호 5994-4415KO, **2021**.
4. T/CECA-G 0179-2022, Determination of Helium, Argon, Nitrogen and Total Hydrocarbons in Hydrogen—Gas Chromatography-Thermal Conductivity and Flame Ionization Detector Method.

부록

표 A1. He, Ar, N₂ 및 HC의 선형성 성능.

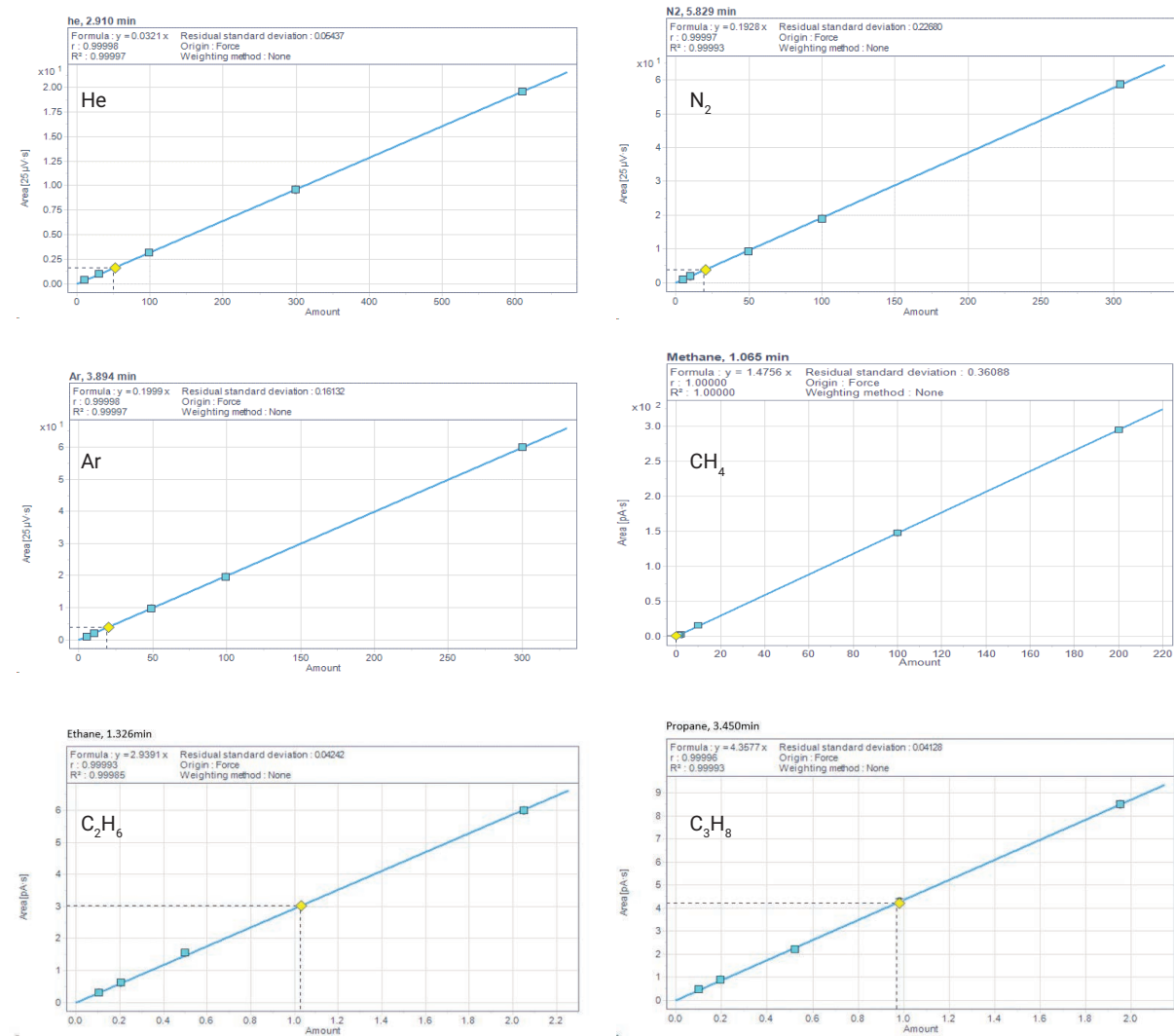
화합물	CF 수식(원점: 힘)	R ²	농도 범위(μmol/mol)
헬륨	y = 0.0321x	0.99997	10-610
아르곤	y = 0.1999x	0.99997	5-300
질소	y = 0.1928x	0.99993	5-300
메탄	y = 1.4756x	0.99999	0.1-200
에탄	y = 2.9391x	0.99985	0.1-2
프로판	y = 4.3577x	0.99993	0.1-2
n-Butane	y = 5.7788x	0.99994	0.1-2
n-Pentane	y = 7.1043x	0.99998	0.1-2
n-Hexane	y = 8.6881x	0.99999	0.1-2
벤젠	y = 8.6418x	1.00000	0.1-2
톨루엔	y = 10.0633x	0.99999	0.1-2

표 A2. 테스트한 전체 검량 수준에서 정량 정확도.

화합물	정량 정확도(%)					
	L6	L5	L4	L3	L2	L1
헬륨	102.7	99.9	97.8	99.8	104.9	112.9
아르곤	100.1	98.2	98.6	93.8	103.1	104.7
질소	101.6	97.6	96.5	96.8	96.5	92.3
메탄	99.8	98.7	99.9	102.3	116.1	104.6
에탄	103.0	102.1	105.5	104.9	108.2	
프로판	97.8	97.7	101.6	103.6	106.6	
n-Butane	99.7	99.3	101.9	101.1	111.9	
n-Pentane	97.7	97.1	98.0	99.3	104.4	
n-Hexane	96.5	96.6	97.5	99.3	101.9	
벤젠	97.3	96.4	97.6	97.4	101.4	
톨루엔	96.8	96.5	98.5	100.2	100.0	

표 A3. He, Ar, N₂ 및 CH₄의 LOD 측정.

화합물	LOD 측정을 위한 10회 주입의 계산된 농도(ppm)										SD(ppm)	LOD(ppm)
	주입 1	주입 2	주입 3	주입 4	주입 5	주입 6	주입 7	주입 8	주입 9	주입 10		
He	30.810	30.779	30.498	31.620	30.062	30.779	30.779	28.660	31.090	31.838	0.877549	2.633
Ar	10.335	10.040	10.445	10.240	10.205	10.005	10.475	10.570	10.045	10.140	0.199725	0.599
N ₂	9.393	9.404	10.109	9.787	9.969	9.855	9.549	9.611	9.881	9.891	0.243362	0.730
CH ₄	0.116	0.116	0.114	0.129	0.132	0.116	0.126	0.125	0.118	0.118	0.006462	0.019



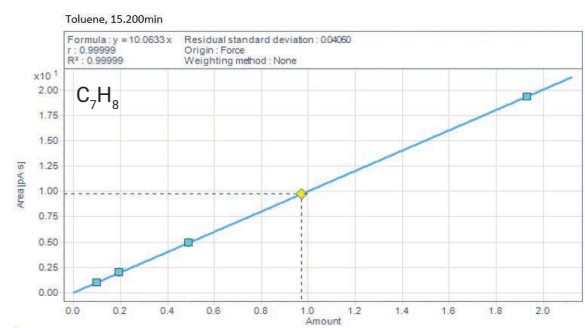
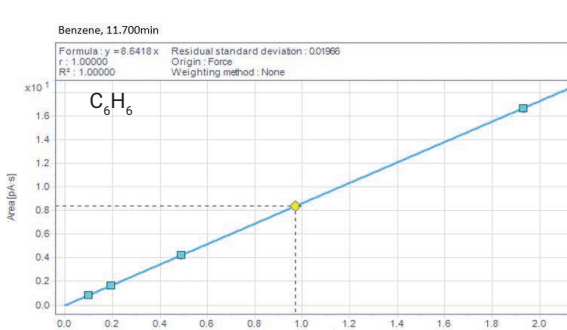
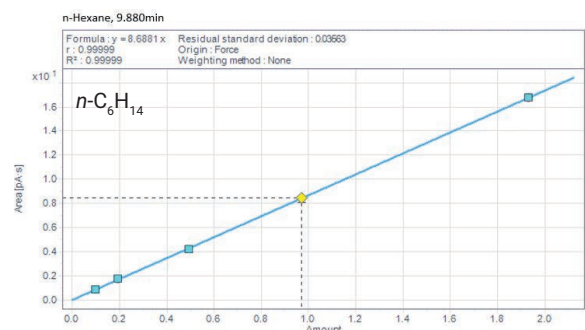
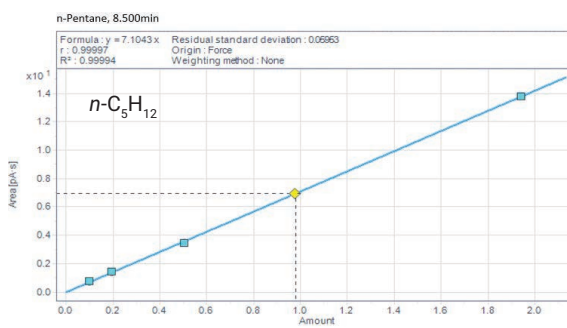
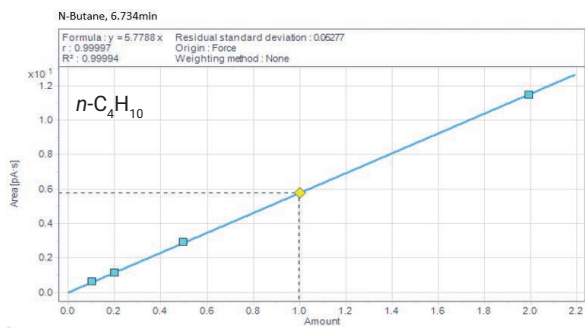


그림 A1. He, Ar, N₂ 및 HC 불순물의 검량선.

www.agilent.com

DE23248893

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
 2024년 7월 9일 한국에서 발행
 5994-7590KO

한국에질런트테크놀로지스(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