

고순도 수소 내의 황화합물 분석

Agilent 8890 가스 크로마토그래프 및 Agilent 8355 황화학발광 검출기 사용

저자

Youjuan Zhang 및 Jie Zhang
Agilent Technologies
Shanghai, China

개요

Agilent 8355 황화학발광 검출기(SCD)가 장착된 Agilent 8890 가스 크로마토그래피(GC) 시스템에서 고순도 수소에서의 황화합물을 분석했습니다. 6-포트 가스 샘플링 밸브를 사용하여 전체 시스템에 시료를 주입했습니다. Agilent J&W DB-Sulfur SCD 컬럼을 사용하여 탁월한 피크 모양과 분리능을 얻었습니다. 선형성, 반복성 및 검출 한계(LOD)가 우수했으며 모든 분석물질에 대해 상관 계수(R^2)는 0.9983 이상이고 LOD는 약 10ppb였습니다. 피크 면적의 일반적인 상대 표준 편차(RSD) 백분율 범위는 0.87~12.54%였습니다.

서론

수소는 높은 발열량과 청결성 때문에 선호되는 친환경 에너지 중 하나가 되었습니다. 수소는 천연가스, 석탄, 바이오매스, 물의 전기분해 등 다양한 공급원을 통해 생산될 수 있습니다. 그러나 상대적으로 저렴한 비용과 보다 성숙한 기술을 기반으로 화석 연료에서 수소를 생산하는 것이 여전히 가장 일반적인 방법입니다.

원료 또는 반응 공정으로 인해 수소 생성물에 불순물이 유입될 수 있습니다. 일반적인 불순물은 CO , CO_2 , NH_3 , 황, 포름알데히드 등입니다.¹ 수소의 품질 관리, 특히 다양한 등급의 불순물 분석은 수소 제조업체와 사용자 모두에게 시급한 요구 사항이 되었습니다.

수소 내 영구 가스 불순물 분석은 다음과 같이 잘 보고되어 있습니다.

- 마이크로 열 전도도 검출기와 2개의 분석 채널로 구성된 Agilent 990 Micro GC 시스템은 일부 영구 가스(He , Ne , N_2 , Ar , O_2 , CO , CO_2)에 대해 2~10,000ppm 범위에서 빠르고(150초 이내) 민감한 분석을 제공할 수 있습니다.²
- 펄스 방전 헬륨 이온화 검출기(PDHID)가 장착된 Agilent 8890 GC를 사용하면 한 번의 주입으로 낮은 ppb(parts per billion) 범위에서 영구 가스 불순물과 이산화탄소를 정성 및 정량적으로 검출할 수 있습니다.³

또한, 값비싼 촉매제를 보호하고 제품 품질을 보장하기 위해서는 수소 내 황화합물을 모니터링하는 것도 매우 중요합니다. 그러나 황화합물은 매우 높은 반응성, 흡착성 및 금속 촉매 특성을 갖기 때문에 수소 내 황화합물을 측정하는 것은 어려운 과제입니다. 신뢰할 수 있고 정확한 결과를 얻으려면 시스템 전반에 걸쳐 높은 비활성과 높은 감도가 모두 필요합니다. 이 응용 자료에서는 수소 내 황화합물 분석하기 위해 8890 GC 및 8355 SCD 시스템을 사용하는 방법을 보여줍니다.

실험

8355 SCD로 구성된 8890 GC를 사용하여 분석을 수행했습니다. 비활성 Volatiles Interface(VI)에 직접 연결된 6-포트 가스 샘플링 밸브를 통해 시료를 도입했습니다.

표 1. 기기 조건

파라미터	값
Agilent 8890 GC	
시료 도입	6-포트 가스 샘플링 밸브; 밸브 박스 온도: 150°C
시료 루프	2mL
주입구	Volatiles Interface; 분할 모드, 분할비 10:1; 온도: 150°C
컬럼	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60m × 0.32mm, 4.2µm(품번 G3903-63001)
운반 가스	헬륨, 3mL/분, 일정 유속
오븐 프로그램	40°C(1분), 15°C/분으로 230°C까지 승온
Agilent 8355 SCD	
버너 온도	800°C
기본 온도	280°C
상단 H_2 유속	38mL/분
하단 H_2 유속	8mL/분
산화제 흐름(공기)	50mL/분
O_3 Generator 유속	44.15mL/분
버너 압력	383Torr
반응 셀 압력	4.9Torr
데이터 속도	5Hz

감도를 높이기 위해 2mL 루프를 사용하여 더 많은 시료를 시스템에 도입했습니다. 첫 번째 피크로 용출된 hydrogen sulfide의 피크 모양을 개선하려면 분할 주입 방식이 권장됩니다. 감도를 높이기 위한 또 다른 방법으로 작은 분할비가 권장됩니다. 여기서는 피크 모양과 감도의 균형을 맞추기 위해 10:1의 분할비를 사용했습니다. 기기 조건은 표 1과 같습니다.

기체역학 제어 모듈(PCM)과 새로 설계된 가스 혼합 모듈을 사용하여 ppb(Parts-per-billion) 검량 표준물질을 준비했습니다(새 기기의 경우 SP-1 8890-0717로 주문 가능). 미니 가스 혼합기로 알려진 이 모듈은 8890 GC의 전자적 기체역학 제어 장치(EPC) 슬롯에 설치하도록 설계된 통합형 싱글 스테이지 동적 유속 희석기입니다. 이전 버전에 비해 훨씬 더 컴팩트하고

설치하기 쉽습니다. 검량 가스 혼합물의 일정한 흐름이 혼합기 내에서 매트릭스 가스 흐름과 혼합되어 원하는 농도를 생성합니다. 그림 1은 시료 흐석, 도입 및 분석 설정을 보여줍니다. 본 연구에서는 흐석 가스로 고순도 수소를 사용했습니다. 흐석 비율은 검량 혼합 흐름(F_1) 및 매트릭스 흐름(F_2)에 의해 결정됩니다. 흐석 수식은 다음과 같습니다.

$$C_2 = C_1 \times \left(\frac{F_1}{F_1 + F_2} \right)$$

수식 1.

여기서 C_2 는 흐석 농도, C_1 은 원래 검량 농도, F_1 은 검량 혼합물 유속, F_2 는 흐석 매트릭스 가스 유속입니다.

황 가스 표준물질은 Air Liquide에서 구입했습니다. 활성 황 성분의 흡착을 최소화하기 위해 표준 가스 실린더를 비활성 레귤레이터와 비활성 투브를 사용하여 시스템에 연결했습니다. 표 2에는 황 가스 표준물질의 조성과 농도가 나와 있습니다. 표 3은 8가지 혼합물/희석제 조합에 대해 다양한 검량 수준에서 각 성분의 부피 농도 (v/v)를 보여줍니다(약 1ppm의 황 검량 혼합물에서 시작).

Agilent OpenLab 크로마토그래피 데이터 시스템(CDS)은 GC 시스템을 제어하고 데이터 수집 및 정량 분석을 제공하는데 사용되었습니다. 5Hz/0.04분의 데이터 수집 속도에서 허용 가능한 베이스라인이 생성되었습니다.

결과 및 토의

황화합물로 시스템 평형 달성

낮은 농도(ppb)에서 황을 분석할 때 가장 큰 난제는 활성 황화합물의 흡착을 최소화하고 시료 유로에서 황 "포화"에 신속하게 도달하는 것입니다. 활성 부위를 최소화하기 위해 가스 실린더 레귤레이터, 연결 투브, 미니 가스 혼합기, 밸브 시료 루프, VI 주입구, 분석 컬럼 및 검출기를 포함한 전체 시료 유로의 부동태화(passivation)가

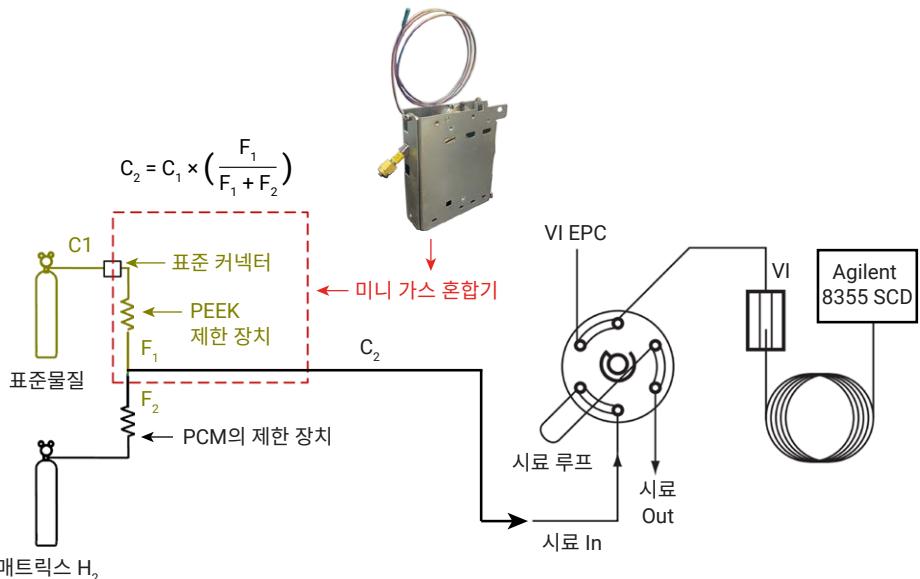


그림 1. 황화합물 분석을 위한 Agilent 8890 GC의 동적 블렌딩 시스템 레이아웃 및 구성. 흐석 수식은 수식 1에 정의되어 있습니다.

표 2. 표준 혼합 가스(밸런스 가스: H_2).

번호	화합물 명칭	화학식	농도($\mu\text{mol/mol, ppm}$)
1	Hydrogen sulfide	H_2S	0.992
2	Carbonyl sulfide	COS	1.01
3	Methyl mercaptan	CH_3SH	0.999
4	Ethyl mercaptan	C_2H_5SH	0.990
5	Dimethyl sulfide	CH_3SCH_3	1.01
6	Carbon disulfide	CS_2	1.01
7	Thiophene	C_4H_4S	1.01

표 3. 흐석 표(성분당 약 1ppm에서 검량 혼합 시작).

검량 혼합 유속(mL/분)	PCM(H_2) 유속(mL/분)	농도 (ppbv)
1	99	10
1	65.67	15
1	49	20
1	39	25
1	19	50
1	9	100
1	5.67	150
1	4	200

권장합니다. 부동태화(passivation) 외에 부동태화된 유로에서 황 분석물을 사전 포화시키기 위해 프라이밍 공정도 필요한

것으로 나타났습니다. 프라이밍 시간은 주로 시료 흐름과 유로 프라이밍에 사용되는 시료 농도에 따라 달라집니다.

프라이밍 과정에서 시스템이 처음에 황화합물에 노출되었을 때 일부 황화합물의 피크 면적이 증가하는 것이 관찰되었습니다 (그림 2). 이러한 증가적 반응 현상은 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, ethyl mercaptan과 같은 반응성이 높은 황화합물에서 가장 두드러집니다. 본 연구에서 프라이밍을 위한 표준 검량 혼합물의 농도는 약 500ppb였으며, 이는 2mL/분의 유속으로 유로를 통과했습니다. GC로 샘플링하기 전에 약 2시간 동안 표준 혼합물로 시료 유로를 퍼징했습니다. Hydrogen sulfide는 첫 번째 실행에서 전혀 나타나지 않았으며, methyl mercaptan과 ethyl mercaptan은 매우 낮은 초기 반응을 보였습니다. 이러한 황화합물의 경우, 시스템을 프라이밍하기 위해 긴 시퀀스가 설정되었습니다. 프라이밍이 완료되면 ppb 검량 시료를 반복적으로 주입 시 안정적인 반응을 얻을 수 있었습니다

(그림 3). 또한, 프라이밍 절차 후 최저 및 최고 검량 수준에서 H_2S 및 COS의 상대 반응은 유사했습니다. 이러한 유사성은 시스템 프라이밍이 효과적이라는 것을 보여줍니다. 프라이밍 시료 농도와 시료 유속이 높을수록 시료 유로가 황화합물로 더 빨리 포화되는 것으로 추정되었습니다.

프라이밍된 시스템을 며칠 동안 그대로 두는 경우, 일반적으로 대기 후 처음 2~3회 주입은 폐기해야 합니다. 이후 주입은 정량 분석에 사용할 수 있습니다.

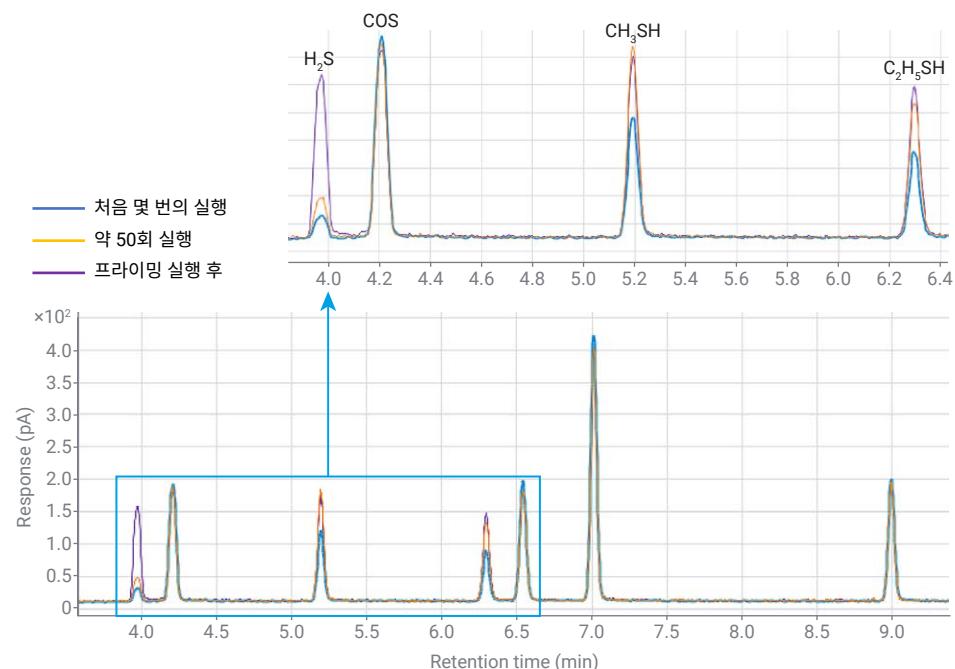


그림 2. 시스템이 처음에 황화합물에 노출되었을 때의 시스템 행동. 각 황화합물의 농도는 200ppb입니다.

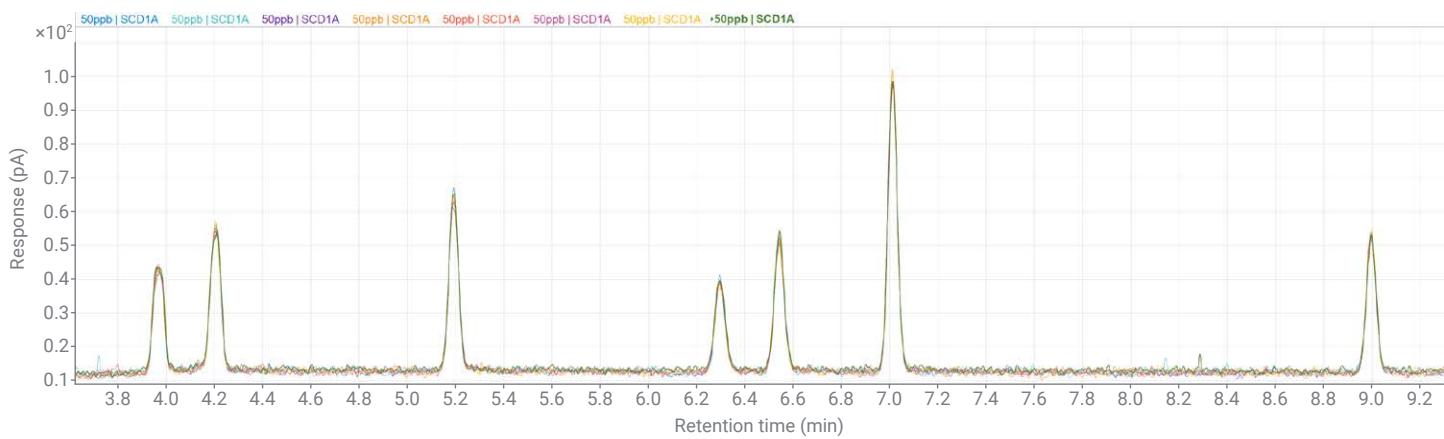


그림 3. 프라이밍 후 50ppb를 8회 반복 주입한 중첩 크로마토그램.

크로마토그램

8355SCD는 탄화수소의 간섭 없이 극미량 황 포함 화합물을 분석할 수 있는 선택성이 뛰어난 검출기입니다. 이 검출기는 이 분석법의 범위 내에서 모든 황에 대해 선형 및 등물 반응을 제공할 수 있습니다. 4.2μm 비극성 고정상으로 코팅된 J&W DB-Sulfur SCD 컬럼을 8355 SCD에 연결하여 휘발성, 극성 및 활성 황화합물을 분석했습니다.

그림 4에 표시된 것처럼 전체 시스템은 표적 황화합물에 대해 우수한 분리능, 탁월한 피크 모양 및 민감한 반응을 제공할 수 있습니다. 이러한 성능은 분석 컬럼의 비활성 유로, 낮은 블리딩 및 향상된 비활성 덕분입니다. 100ppb에서 각 분석물질의 황에 대한 몰 반응 계수의 상대 표준 편차(% RSD)는 12.1%였으며, 이는 황에 대한 8355 SCD의 등물 반응을 입증합니다.

반복성 및 선형성

반복성을 테스트했고 그 결과를 표 4에 나타내었습니다. 모든 데이터는 세 가지 검량 수준(낮음, 중간, 높음)에 대해 수집되었으며 각 수준에서 8번의 반복 실험을 수행했습니다. 표 4와 같이 15ppb 검량 물질의 평균 면적 RSD는 7.4%였으며 최대값은 12.54%였습니다. 15ppb의 농도는 분석법 정량 한계에 매우 가깝기 때문에 이 수준에서 7.4%의 평균 면적 RSD는 매우 좋은 성능을 나타냅니다. 농도가 증가함에 따라 면적 정밀도가 크게 향상되었습니다. 면적 RSD는 50ppb의 경우 1.77~3.85%, 200ppb의 경우 0.87~2.21%였습니다.

선형성은 15~200ppb 범위의 7가지 농도 수준에서 7가지 화합물에 대해 평가되었습니다. 이들 황 성분의 상관계수 (R^2)는 0.998 이상으로 나타났습니다. 그림 5는 표적 화합물의 검량 플롯을 나타내고, 표 5에는 각 화합물에 대한 상세한 결과를 보여줍니다.

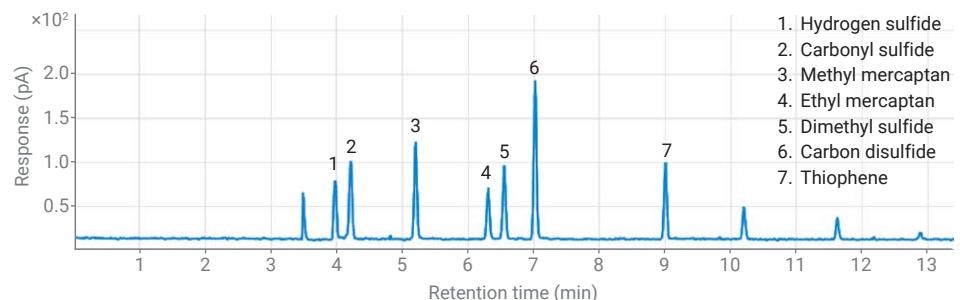


그림 4. 100ppb 농도의 황 표준물질 크로마토그램.

표 4. 황화합물에 대한 반복성 결과.

번호	화합물	면적 RSD % (n = 8)		
		낮음(15ppb)	중간(50ppb)	높음(200ppb)
1	Hydrogen sulfide	7.3	2.13	1.69
2	Carbonyl sulfide	4.54	3.16	2.21
3	Methyl mercaptan	5.72	3.85	1.67
4	Ethyl mercaptan	7.56	2.67	1.5
5	Dimethyl sulfide	12.54	3.37	1.36
6	Carbon disulfide	4.76	1.77	0.87
7	Thiophene	8.78	3.03	1.08

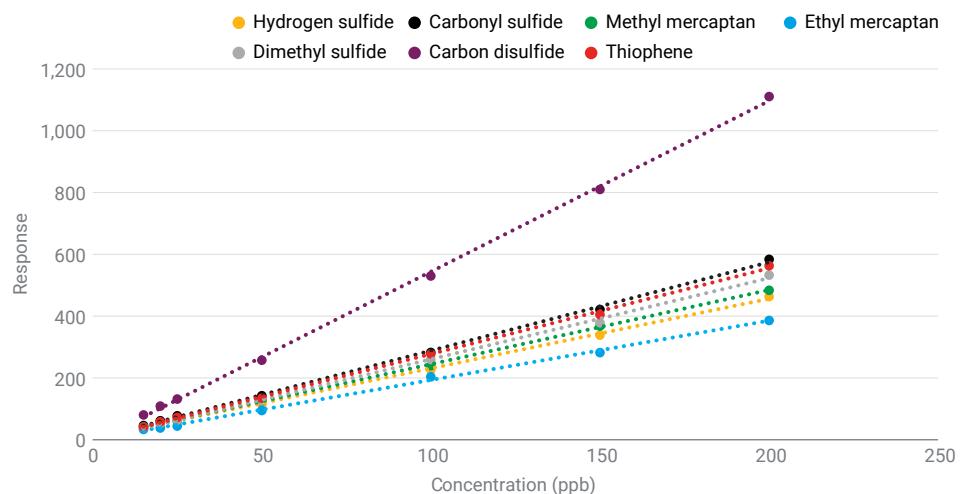


그림 5. 분석된 황화합물의 검량 플롯.

표 5. 황화합물에 대한 선형성 결과.

번호	화합물	머무름 시간 (분)	CF 수식	R^2
1	Hydrogen sulfide	3.976	$y = 2.2524x + 6.0381$	0.9987
2	Carbonyl sulfide	4.206	$y = 2.8622x + 2.0716$	0.9991
3	Methyl mercaptan	5.193	$y = 2.4045x + 3.9397$	0.9998
4	Ethyl mercaptan	6.295	$y = 1.9226x + 1.0020$	0.9983
5	Dimethyl sulfide	6.543	$y = 2.6252x - 2.1923$	0.9986
6	Carbon disulfide	7.013	$y = 5.5277x - 9.1795$	0.9993
7	Thiophene	8.997	$y = 2.7757x - 0.2334$	0.9991

검출 한계 평가

표준 혼합 가스를 희석하여 7가지 황화합물에 대한 8355 SCD의 실제 LOD를 결정했습니다. 그림 6의 크로마토그램은 10ppb(그림 6A) 및 15ppb(그림 6B)로 표준 혼합물에 대한 반응을 보여줍니다. 모든 분석물질은 날카로운 피크 모양으로 베이스라인 노이즈로부터 분리될 수 있습니다. LOD 평가에는 신호 대 잡음비 (S/N)(ASTM)가 사용되었으며, 10ppb 및 15ppb에서의 모든 분석물질의 S/N 값이 각각 그림 6A 및 6B에 나와 있습니다. S/N 값은 3보다 훨씬 큰데, 이는 이러한 화합물의 LOD가 10ppb 미만임을 의미합니다. S/N 값은 그림 6B의 10보다 약간 크며, 이를 통해 각 분석물질의 정량 한계가 약 15ppb라는 결론을 내릴 수 있습니다.

결론

Agilent 8355 황 화학발광 검출기와 결합된 Agilent 8890 가스 크로마토그래피 시스템은 황화합물 분석에 우수한 선형성과 반복성 성능을 제공합니다. 본 연구에서는 실제 LOD도 평가했는데, 전체 시스템의 뛰어난 감도를 보여주었습니다. 비활성 유로, Volatiles Interface를 통해 연결된 시료 벨브, 미니 가스 혼합기, Agilent J&W DB-Sulfur SCD 컬럼, 결합 SCD 등으로 구성된 전체 시스템이 고순도 수소에서 극미량 황화합물에 대한 정확한 정성 및 정량 분석을 보장합니다.

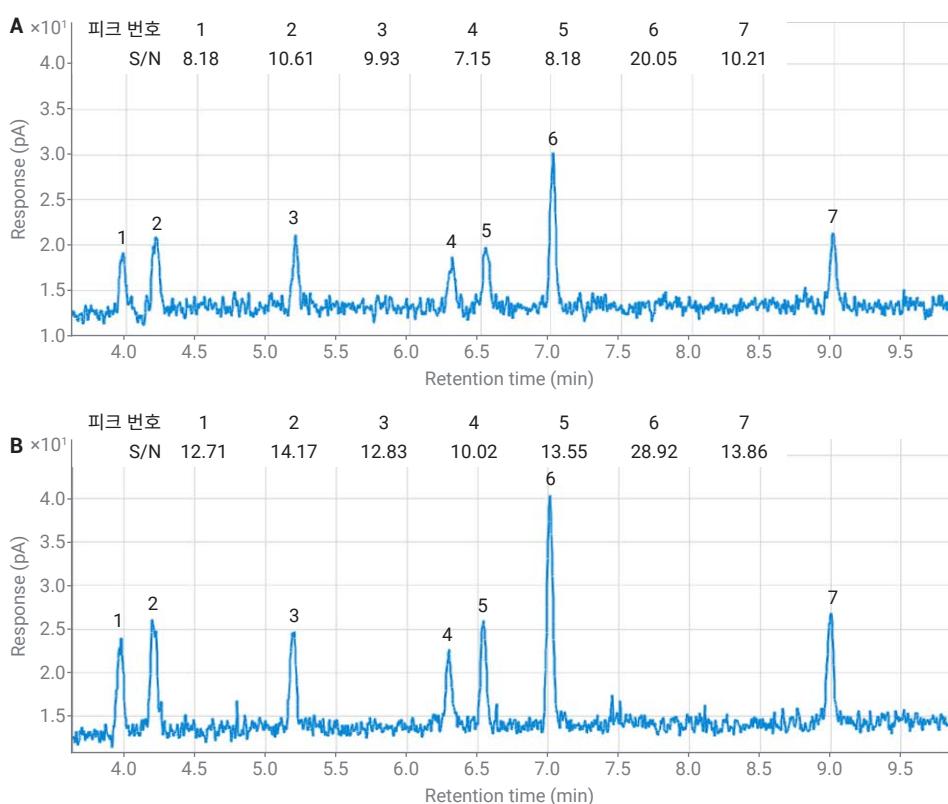


그림 6. 저농도 황 표준물질의 크로마토그램 및 신호 대 잡음비: (A) 10ppb; (B) 15ppb. 피크 식별은 그림 4를 참조하세요.

참고 자료

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. Bu, T. Hydrogen Impurity Analysis Using the Agilent 990 Micro GC. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2138EN, **2020**.
3. Li, W. Analysis of Trace Carbon Dioxide and Permanent Gas Impurities in Fuel Cell Hydrogen and High-Purity Hydrogen Using the Agilent 8890 GC-PDHID System (중국어). *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4045ZHCN, **2021**.

www.agilent.com

DE46212077

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
2023년 4월 26일 한국에서 발행
5994-5864KO

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