

Agilent 8890 GC/8255 NCD システムによる 燃料電池自動車用高純度水素中の アンモニアの分析

著者

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

概要

このアプリケーションノートでは、燃料電池自動車に使用される水素中の微量アンモニアの測定用分析メソッドを説明します。この分析には、Agilent 8255 化学発光窒素検出器 (NCD) を備えた Agilent 8890 ガスクロマトグラフ (GC) システムを使用しました。このシステムで良好な結果を得られました。アンモニアの相関係数は 0.9986 で、再現性の結果は異なる検量線レベルで 0.66 % から 4.76 % の範囲でした。アンモニアの検出限界は 24.2 ppb でした。

概要

水素ガス中の微量不純物の存在は、燃料電池触媒の性能や寿命に影響を与える可能性があるため、水素ガスに含まれる微量不純物の分析は、水素燃料電池自動車の開発において取り組むべき重要な課題となっています。アンモニアは水素ガス中の重要な不純物で、微量のアンモニアの存在が電池の性能に影響を与え、不可逆的な劣化をもたらす可能性があります¹。

通常、水素燃料に含まれるアンモニアを分析する主なメソッドには、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、イオンクロマトグラフィー (IC)、イオン選択電極法、GC/NCD メソッドがあります。国際規格 ISO 14687-2019² と SAE J2719-2015³ は分析メソッドとして FTIR と IC をあげていますが、GB/T 37244-2018⁴ は、水素中のアンモニアの測定メソッドとしてイオン選択電極法をあげています。一般に、IC メソッドとイオン選択電極法は感度に優れていますが、分析のためには、アンモニアを吸収する溶液を追加で使用する必要があります。このため、サンプル前処理が比較的複雑になります。FTIR はサンプルをガスセルに充填するだけでよいので、サンプル前処理のプロセスは簡単ですが、感度が前述の 2 つのメソッドに比べてやや劣ります¹。GC/NCD メソッドは選択性が高く、水素ガスに含まれる他の不純物の影響を受けにくいメソッドです。高い感度を持ち、ISO 14687-2019 および GB/T 37244-2018 メソッドに記載されている 100 ppb の品質管理要件を完全に満たすことができます。さらに、ガスサンプリングバルブを通してサンプルを導入することで、追加の前処理が一切不要となり、ワークフローがシンプルになります。

アジレントは以前、GC/NCD 技術を使用した、エチレン中の微量アンモニアの分析について、詳細なアプリケーションノートを発表しています⁵。このアプリケーションノートのハードウェア構成に基づいて、今回のアプリケーションノートでは、燃料電池用水素に含まれる微量アンモニアの分析メソッドを詳述します。この GC/NCD メソッドは高い選択性と感度を持ち、水素燃料電池産業における微量アンモニア分析の品質管理要件を満たすことができます。

実験方法

この研究では、6 ポートのガスサンプリングバルブと NCD 検出器を搭載した 8890 GC をベースに、これを使用して、水素に含まれる微量アンモニアを分析しました。感度向上のため、2 mL のサンプルループを取り付け、サンプルを専用のアンモニア分析用カラム (Agilent J&W Select Low Ammonia カラム、部品番号 CP8590) に直接注入して分析しました。アンモニア標準ガス (9.9 μmol/mol) は、Zhongce Standards Technology Co, Ltd. (中国・成都) から購入しました。10 億分の 1 (ppb) レベルの標準ガスの調製には、ニューマティクスコントロールモジュール (PCM) とガスブレンドモジュール (SP-1 8890-0717 として新しい機器で購入可能) を使用しました。ミニガスブレンドとも呼ばれるこのモジュールは、キャリアレーションガスとマトリックスガスストリームを絶えず混合して、目標濃度を達成します。図 1 に、サンプル希釈、導入、分析の設定を示します。この研究では、希釈ガスとして高純度の水素 (純度 99.999 %) を使用し、標準ガスの流量 (F_1) とマトリックスの流量 (F_2) に基づいて、希釈率を算出しました。希釈の式は次のとおりです。

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

ここで、 C_2 は希釈後の濃度、 C_1 は元の標準ガスの濃度、 F_1 は標準ガスの流量、 F_2 は希釈マトリックスガスの流量を表します。

表 1 に機器の条件を示します。表 2 はガスブレンドモジュールを使用して 6 つの検量線レベルで調製したアンモニアの濃度を示しています。

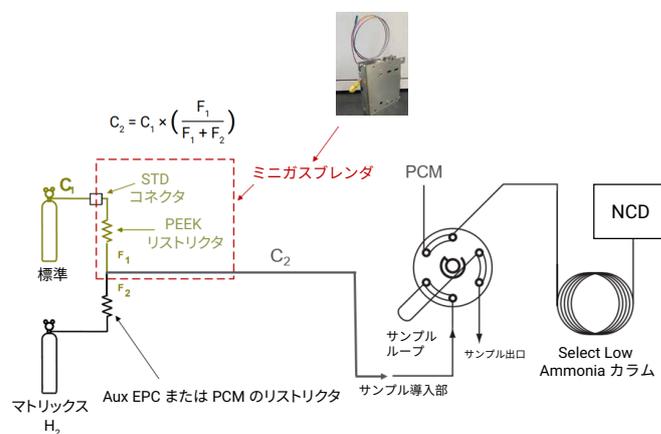


図 1. Agilent 8890 GC/8255 NCD システムの概略図

表 1. GC 分析条件

パラメータ	値
Agilent 8890 GC	
サンプル導入	6 ポート GSV、バルブボックス温度：50 °C
サンプルループ	2 mL
カラム	Select Low Ammonia (p/n CP8590)
キャリアガス	ヘリウム、10 mL/min の定流量
オーブンプログラム	40 °C (2 分間)、25 °C /min で 150 °C まで昇温 (2 分間)
Agilent 8255 NCD	
バーナー温度	900 °C
ベース温度	280 °C
H ₂ 流量	3 mL/min
酸素流量 (O ₂)	12 mL/min
O ₃ ジェネレータ流量	37.31 mL/min
バーナー圧力	131 Torr
リアクションセル圧力	4.4 Torr
データレート	5 Hz

表 2. 希釈表 (水素をバランスガスとし、9.9 μmol/mol の標準ガスから開始)

標準ガス流量 (mL/min)	PCM (H ₂) 流量 (mL/min)	最終濃度 (ppb)
1	266	37.1
1	199	49.5
1	124	79.2
1	99	99
2	98	198
4	76	495

表 2 に記載の流量はアジレントの流量計 (部品番号：G6691A) で測定された実際の流量

結果と考察

微量アンモニアの分析では、サンプルループ、接続チューブ、レギュレータを含むサンプル流路全体を不活性化することが極めて重要です。水素試料を初めて分析する場合、またはシステムを使用しない状態が長く続いていた場合、ループとチューブの中は空気で満たされているため、パージプロセスが不可欠です。分析を進める前に、空気をサンプルで完全に置き換える必要があります。また、使用していなかった期間が数日間だったとしても、サンプルを分析する前、システムが平衡状態に達するまでには、ある程度の時間が必要であることにも注意すべきです。したがって、リテンションタイムとピーク面積が変動する可能性があるため、最初の 2～3 回の分析結果は破棄する必要があります。いったん、機器のバランスがとれれば、その後の結果は非常に安定します。

図 2 に、さまざまな濃度のアンモニアのクロマトグラムを示します。ppb レベルのアンモニア専用カラムであっても、アンモニアの特性により、ある程度のテーリングがあることがわかりました。そのため、定量分析を行うときには、適切な積分パラメータの設定が非常に重要です。アンモニアは 4 分後に溶出しますが、これは、このカラムがターゲット物質に対して高い保持能力を持つことを示しています。

ISO 14687-2019、SAE J2719-2015、GB/T 37244-2018 メソッドに記載されているとおり、燃料電池用水素に含まれるアンモニア不純物の濃度は 100 ppb を超えてはなりません。この研究では、微量アンモニアの直線性を調べるため、37.1～495 ppb の 6 種類の濃度を試験しました。図 3 に示すとおり、分析の結果、アンモニアの R² 値は 0.9986 でした。また、キャリブレーションの各レベルで、レスポンス係数 (RF) も計算しました。RF %RSD は 15.54 % でした (表 3)。

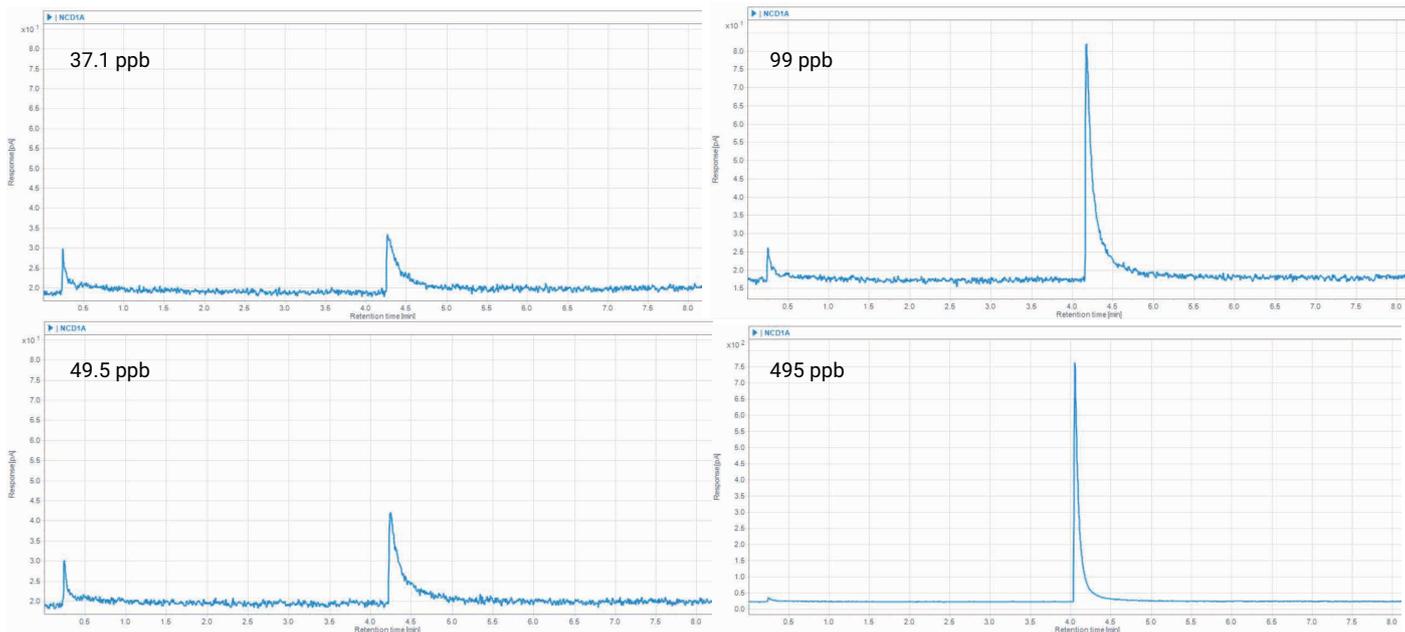


図 2. 濃度 37.1、49.5、99、および 495 ppb のアンモニアの NCD シグナル

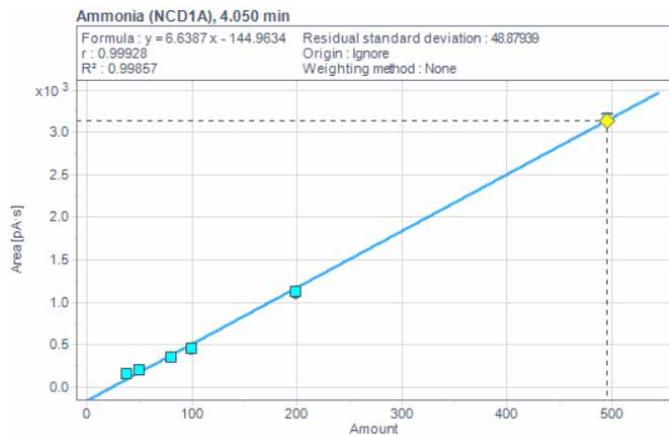


図 3. アンモニアの検量線

表 3. アンモニアの検量線レベルと RF %RSD

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
濃度 (ppb)	37.1	49.5	79.2	99	198	495
平均面積	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 %					

再現性を評価するため、8回の連続注入から面積の相対標準偏差(RSD)を求めました。この手順をキャリブレーションの各レベルで繰り返し、図4は、濃度49.5 ppbのアンモニアを8回分析した結果を重ね表示したクロマトグラムです。ピーク形状にテーリングは見られませんが、分析のクロマトグラムはそれぞれ非常に良好に重なりあっています。リテンションタイムとピーク面積の優れた再現性は、このシステムがアンモニアの分析に非常に適している、実際のサンプルを正確に定量するための申し分のない基盤であることを示しています。図5は、各濃度

レベルにおける8回の分析のピーク面積 %RSDの結果です。濃度が低くなるにつれて、%RSDの値が増加します。これは予想と一致しています。どの結果も4.76%を超えておらず、これもシステムの優れた不活性度と信頼性を表しています。

この研究では、37.1 ppbの濃度で標準ガスを8回連続分析して、メソッド検出下限(MDL)を評価しました。アンモニアの濃度を線形方程式で計算して、その後、標準偏差を計算し、3を掛けてMDLを求めました。計算で求められたMDLは24.2 ppbでした。

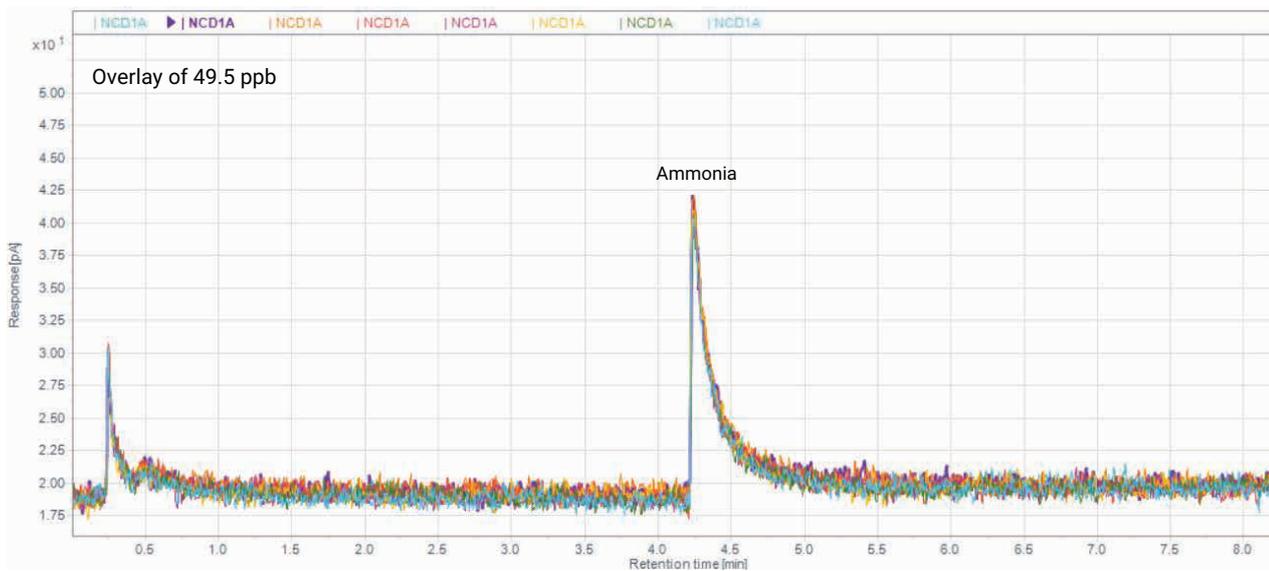


図4. 49.5 ppbのアンモニアの重ね表示

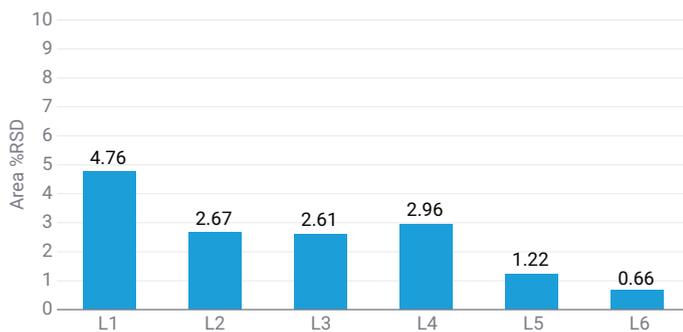


図5. アンモニアの各濃度レベルにおける8回の連続分析のレスポンス精度

結論

Agilent J&W Select Low Ammonia カラムと Agilent 8255 化学発光窒素検出器を搭載した Agilent 8890 ガスクロマトグラフは、燃料電池用水素に含まれる微量アンモニアを分析するためのシンプルで堅牢なメソッドです。この研究では、優れた感度、再現性、直線性が示され、これにより、システム全体の優れた不活性度と信頼性が示されました。この分析メソッドは、ISO 14687-2019 および GB/T 37244-2018 メソッドに記載されている水素ガス中のアンモニア不純物の品質管理測定要件を完全に満たしています。

参考文献

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**

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE47171104

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, May 24, 2024
5994-7439JAJP