

Agilent 8890 GC および TCD/FID システムを用いた水素中のヘリウム、アルゴン、窒素、および炭化水素などの不純物の分析

著者

Zhang Jie
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

概要

このアプリケーションノートでは、ガスサンプリングバルブ注入、キャピラリカラム分離、水素炎イオン化検出器/熱伝導検出器 (FID/TCD) を使用した Agilent 8890 ガスクロマトグラフ (GC) システムで、水素 (H_2) に含まれるヘリウム (He)、窒素 (N_2)、アルゴン (Ar)、および炭化水素 (HC) 不純物を実際に分析し、システムの再現性、感度、直線性を評価しました。優れた試験結果により、8890 GC がターゲット化合物を正確かつ精密に分析できることが実証されました。また、このシステムは、ISO 14687-2019 や GB/T 37244-2018 などのさまざまな規制に準拠して、水素を利用した燃料電池自動車の品質管理に適用できます。

概要

水素は、ゼロ・エミッションと高い熱価のため、望ましい代替エネルギー源として注目度が高まっています。水素を動力源とする燃料電池自動車 (FCV) は水素の重要なアプリケーション分野です。燃料電池の性能と寿命は、水素の品質と密接に関係しています。CO、硫黄含有化合物、アンモニアなど一部の不純物は、燃料電池に含まれる触媒を汚染し、性能を不可逆的に低下させます。CO₂、He、N₂、Ar などの不純物が燃料電池を汚染することはありませんが、これらは水素を薄め、電池の電位と出力を低下させます。燃料電池の最適な性能と寿命を確保するには、製造拠点からガス補給ステーションに至るまで、水素中の不純物の正確かつ精密な分析に基づいた水素の品質管理が極めて重要です。水素を使用した FCV の品質は、さまざまな国や地域で、国際的または地域の規格により規制されています。FCV グレードの水素品質管理について、欧州の国々では通常、ISO 14687-2019¹ に、中国では GB/T 37244-2018² に準拠します。

水素不純物の包括的な分析には、複数の分析手法が適用されます。中でも、さまざまなタイプのサンプリング装置や検出器と組み合わせた GC は、特定の種類の不純物分析に不可欠なツールです。例えば、ガスクロマトグラフィー / 化学発光硫黄検出器 / 質量選択型検出器 (GC/SCD/MSD) を熱脱着などの予備濃縮装置と併用することで、数百 ppt から 1 桁 ppb レベルの硫黄化合物や、1 ~ 100 ppb の有機ハロゲン化合物を定量できます。パーズ済みのガスサンプリングバルブ経由で注入された水素に含まれる 50 ppb の CO と CO₂ は、ガスクロマトグラフィー / パルスド放電ヘリウムイオン化検出器 (GC/PDHID) で分析できます³。数十 ppm の He、Ar、N₂ 不純物は TCD で検出でき、ppm レベルの炭化水素 (HC) は FID で測定できます⁴。

このアプリケーションノートでは、ガスサンプリング/スイッチングバルブと TCD/FID 検出器を備えた 8890 GC で、水素中の He、Ar、N₂、および HC を実際に分析しました。システム性能については、適格性/定量精度、検出限界 (LOD)、直線性の観点から評価しました。

実験方法

試薬および標準試料

6 本のガス標準ボンベを Zhongce standards technology Co. Ltd. (中国・成都) から購入しました。サンプルにはそれぞれ、異なる濃度の He、Ar、N₂、HC が含まれていました。これらのサンプルは直線性と再現性の試験に使用しました。検量線レベルは、He、Ar、N₂、およびメタン (CH₄) については 6 つ、残りの 7 つの HC については 5 つです。標準 1 (S1) から標準 6 (S6) はサンプル名ですが、名前についている番号は検量線レベルとは対応していません。HC (メタンを除く) については、サンプル S2、S3、S4、S6、および S5 は検量線レベル 1 ~ 5 に対応しています。メタンについては、S2、S3、S5、S1、S4、および S6 が検量線レベル 1 ~ 6 に対応しています。He、Ar、N₂ については、S1 ~ 6 が検量線レベル 1 ~ 6 に対応しています。サンプルの詳細を表 1 に示します。

表 1. 標準ガスの組成

化合物	濃度 (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	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス

機器および分析条件

ターゲット分析には、スプリット/スプリットレス注入口、6 ポートバルブ 1 個、10 ポートバルブ 1 個、TCD、FID を備えた Agilent 8890 GC を使用しました。このシステムの概略図を図 1 に示します。サンプルの注入は、ガスバルブを用いて行いました。He、Ar、N₂ 分析には、カラム 1 と 2 を使用しました。「より重い」化合物 (> C1) は、カラム 2 に入る前に、カラム 1 からバックフラッシュされます。He、Ar、および N₂ の分離はカラム 2 で行いました。HC の分離はカラム 3 で行いました。

水素は熱伝導性が高く、これにより TCD におけるその他の化合物の感度が高まるため、キャリアガスとして水素を選択しました。水素キャリアガスは水素発生装置 (Peak Scientific) から供給しました。他の種類の原料やプロセスから製造された水素は、汚染物質としてターゲット化合物を含む可能性があるためです。He、Ar、N₂ および HC の分離は、ガスサンプリング後、1 回の分析で同時に行いました。表 2 に詳細な機器パラメータ、表 3 にカラム情報を示します。

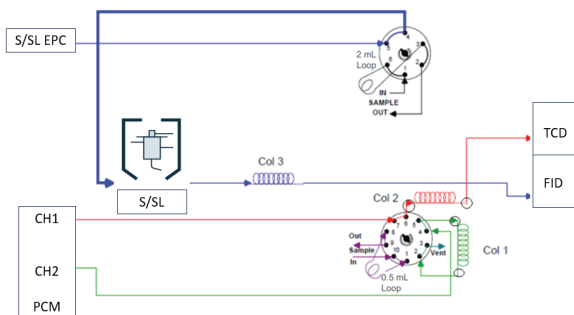


図 1. He、Ar、N₂ および HC 分析システムの概略図

表 2. TCD/FID 搭載 Agilent 8890 GC システムの分析パラメータ

パラメータ	値
He、Ar、N₂ 分析	
PCM CH ₁ /H ₂	12.5 psi
PCM CH ₂ /H ₂	10.0 psi
TCD リファレンス/H ₂	18 mL/min
TCD 温度	180 °C
TCD メークアップ/H ₂	カラム + メークアップ = 17 mL/min、定流量
バルブ 2 オン	0.05 min
バルブ 2 オフ	2.2 min
HC 分析	
注入口温度	220 °C
スプリット比	10:1
カラム 3	8 mL/min (H ₂)
FID 温度	220 °C
空気	400 mL/min
燃料ガス/H ₂	30 mL/min
メークアップガス/N ₂	10 mL/min
バルブ 1 オン	0.01 min
バルブ 1 オフ	1.8 min
オープンプログラム	30 °C (4 分間)、25 °C/min で 190 °C まで昇温 (6.6 分間ホールド)

表 3. TCD/FID 搭載 Agilent 8890 GC システムの消耗品

消耗品	
He、Ar、N ₂ 分析	HC 分析
カラム 1: Agilent J&W HP-PL0T Q、30 m × 0.53 mm、40 μm (p/n 19095P-Q04E)	カラム 3: Agilent J&W GS-Alumina、30 m、0.53 mm (p/n 115-3532)
カラム 2: Agilent J&W CP-Molsieve 5 Å、50 m × 0.53 mm、50 μm、パーティクルトラップ 2 個付き (p/n CP7539PT)	注入口セプタム: Agilent ノンスティック高性能グリーン (p/n 5183-4759) 注入口ライナ: Agilent ウルトライナート、ガラスウール付き低圧力損失スプリットライナ (p/n 51902295)

結果と考察

サンプルループをガスサンプルでパージする

水素サンプルに接続される前のサンプルループ/接続用チューブと標準ガスボンベレギュレータの中は空気で満たされていました。水素に含まれる微量レベルの N₂ を分析するには、パージして、空気をすべて追い出す必要があります。試験に先立ち、高いサンプル流量 (約 80 mL/min) を使用して、サンプル流路全体をパージしました。この研究では、水素発生装置が製造した水素のサンプルを分析して、パージの結果を検証しました。窒素のピークのリテンションタイムウィンドウ内で効果的なパージ (つまり、ベースラインがフラット) が見られました。パージ時間の決定後、直線性と精度性能を評価するため、キャリアレーションサンプルを分析しました。標準ガスボンベを接続するたびに、パージ手順を繰り返しました。S1 と S5 のクロマトグラムの重ね表示を図 2 に示します。2 つのサンプルに含まれる Ar と N₂ の濃度比は、それぞれ 0.988:1 と 0.992:1 でした。クロマトグラムのレスポンス比は 1:1 に近く、これはパージが効果的であることのよい証拠です。パージが十分でなかった場合、空気に残留した N₂ の干渉により、レスポンス比は 1:1 より著しく小さくなったでしょう。実際の FCV グレードの水素分析では、サンプルはおそらくサンプル用ボンベに採集されると考えられます。通常、ボンベの注入口と排出口にはニードルバルブが接続されています。また、排出ポートの前に、圧力計が接続されていることもあります。一定のパージ流量で必要なパージ時間は、ボンベのニードルバルブの内部容量、圧力計、および GC サンプリングバルブのサンプル注入口ポートへの接続用チューブによって決まります。水素サンプルの N₂ 分析において、残留した空気による汚染を避けるため、パージ時間をあらかじめ決めておき、今後の試験に適用することをお勧めします。

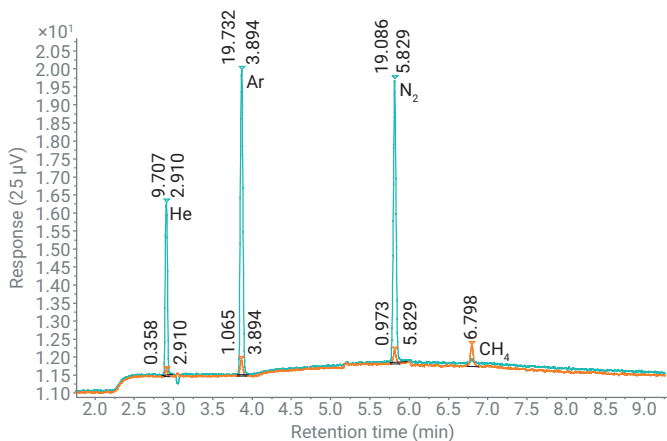


図 2. S1(橙) および S5(青) のクロマトグラムにおける He、Ar、および N₂ のピークの上に RT と面積を表示

アルゴンと酸素の分離

FCV に使用される水素には、酸素不純物も存在します。この分析には、通常、GC 以外の手法を使用することが推奨されます。これは、キャリアガスに水素を使用した場合、サンプルが通る GC 流路の表面に O₂ が吸着しやすいからです。この現象は、微量レベルの O₂ 分析で特に見られます。水素に含まれる酸素の分析は、この研究の焦点ではありませんが、O₂ 干渉のない、正確な Ar 定量には、選択した Agilent CP-Molsieve カラムでの O₂ と Ar の良好な分離が必要でした。Ar と O₂ の分離には、50 m CP-Molsieve カラムを使用しました。図 3 に、大気サンプル中の O₂ と Ar のピークを示します (水色)。ピークの拡大図は、水素マトリックス中の 300 ppm の Ar と約 5 ppm の O₂ のものです (青色)。Ar と O₂ はベースライン分離されませんでした。しかし、特に ISO 14687-2019 と GB/T 37244-2018 規格の両方が要求する FCV 用水素中の O₂ の上限がわずか 5 ppm であることを考慮すると、試験濃度で得られた分離能は、Ar ピークの再現性のある積分と正確な定量を保证するには十分なものでした。

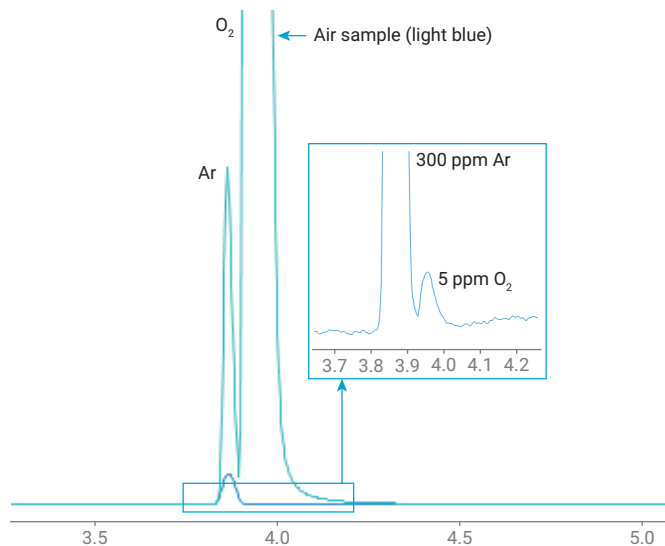


図 3. 50 m Agilent J&W CP-Molsieve 5 Å カラムにおける Ar および O₂ の分離能

ヘリウム、アルゴン、窒素の分析結果

He、Ar、N₂ 不純物の分析精度を評価するため、S2、S3、S5 ガスを用いて、各レベルで 6 回連続注入を行いました。リテンションタイム %RSD は 0.008 ~ 0.087 % でした。3 つの化合物の面積 %RSD は 0.2 ~ 3.0 % の範囲でした (図 4)。S2 中の He、Ar、N₂ 濃度が GB/T 37244 の規制限度の約 10 分の 1 であったことは注目に値します。このような低濃度での He、Ar、N₂ のレスポンス精度が 3.0 % 未満だったので、ここで説明した手法を使用した場合、FCV 用水素に含まれるターゲット不純物の品質管理は正確かつ高い信頼性を持って行えます。

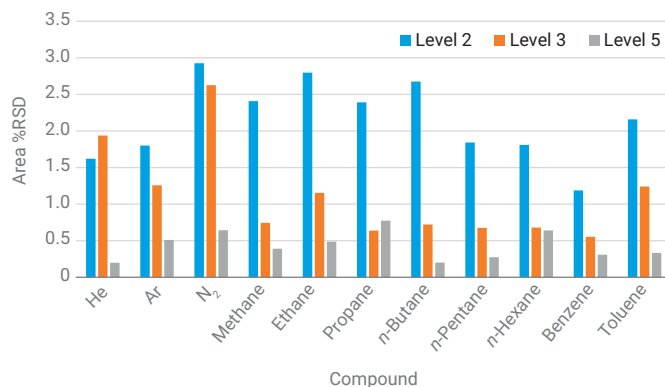


図 4. 3 種類の濃度での He、Ar、N₂、および HC のレスポンス精度

表 1 に示す 6 つのレベルの標準溶液を使用して、3 つの化合物の直線性を評価しました。3 本の検量線それぞれの相関係数 (R^2) は 0.9999 以上でした。キャリブレーション範囲全体の定量精度は 92 ~ 113 % でした。S1 を 10 回注入し、式 1 に従って LOD を算出しました。He、Ar、 N_2 について、計算で求められた LOD はそれぞれ 2.6、0.6、0.8 ppm でした (詳しい結果については付録を参照)。

式 1.

$$LOD = 3 \times SD$$

SD : 分析対象物の算出濃度の標準偏差

炭化水素の結果

水素中の HC 不純物を分析する方法は 2 通りあります。まず、HC を 1 つの複合ピークとして測定し、個々の HC を分離、同定することなく、FID レスポンスに基づいて全炭化水素 (THC) として報告する方法があります。あるいは、個々の HC を分離して検出してから、その濃度を合算して、THC の量を求めることもできます。この研究では、2 つめの方法を用いて、THC の不純物試験を行いました。

世界では、天然ガスが水素製造の主な供給源で、中国ではそれに石炭が続きます。この研究では、キャリブレーションガスに、6 種類の通常の HC と 2 種類の芳香族 HC を使用しました。これら 8 種類の化合物は、天然ガスや石炭を原料とする水素製造プロセスに存在する主な HC 不純物であるため、これらを代表的な HC として分析しました。

Agilent GS-Alumina カラムでの HC の溶出順序を図 5 に示します。レスポンス精度を試験するため、S3、S4、S5 それぞれについて、6 回の繰り返し分析を連続して行いました。S3、S4、S5 は、HC 検量線レベル 2、3、5 に対応します。HC 面積 %RSD は 0.201 ~ 2.797 % の範囲でした (図 4)。リテンションタイム %RSD は 0.015 ~ 0.239 % で、CP-Molsieve 5 Å カラムで得られた RT %RSD には及びませんでした。GS-Alumina カラムでの RT シフトの主な原因は、キャリアガスに含まれる水分でした。キャリアガス供給ラインで水分トラップを使用して、RT の安定性を向上させることができます。さらに、サンプルを分析していないときには、オープン温度を 150 °C に保つことをお勧めします。この 2 つの対策は、GS-Alumina カラムに溜まる水分を減らし、RT の安定性を向上させるのに役立ちます。

ISO 14687-2019 で要求されているとおり、FCV グレードの水素に含まれるメタンと HC (メタンを除く) の管理限界値はそれぞれ 100 ppm と 2 ppm です。この研究では、3 桁の濃度範囲 (0.1 ~ 200 ppm) でメタンの直線性を評価しました。その他の HC の直線性は 0.1 ~ 2 ppm の範囲で評価しました。すべての化合物が、 $R^2 > 0.9998$ という極めて優れた直線性を示しました。すべての HC がメタンと同じレスポンスを示すと仮定し、メタンを基に、HC のメソッド LOD を計算しました。0.1 ppm のメタンを 10 回連続分析した結果、LOD は 0.019 ppm でした (式 1)。直線性範囲全体での定量精度は、メタンで 98.7 ~ 116.1 %、その他の HC で 96.4 ~ 111.9 % でした。これは試験システムに正確な定量能力があることを実証しています。

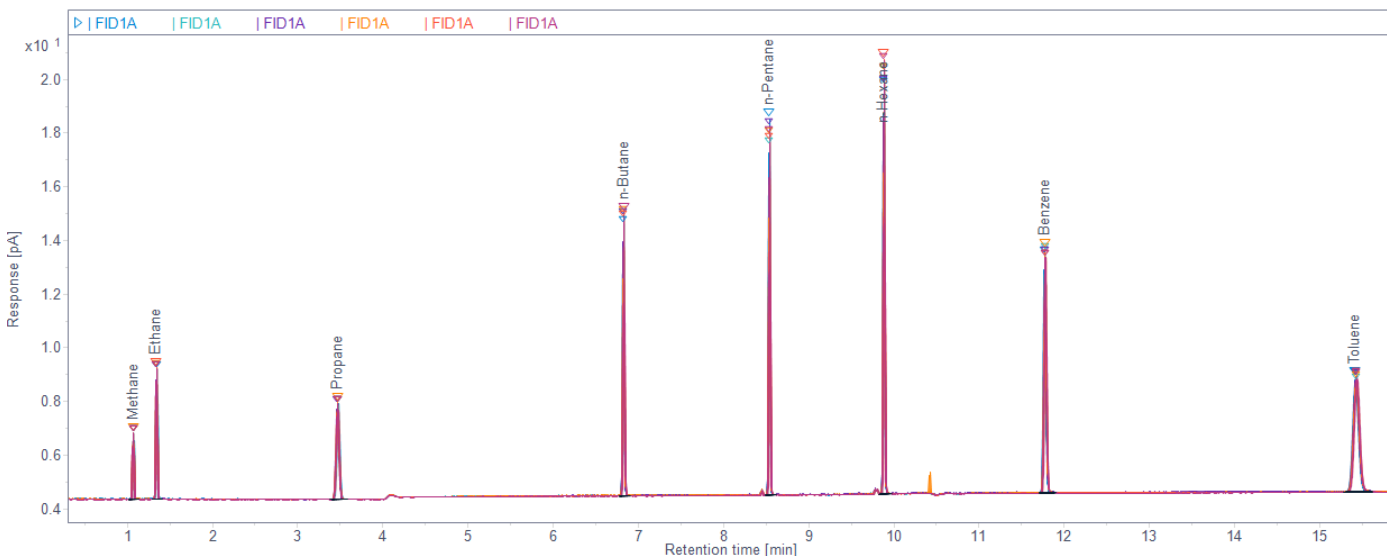


図 5. ガス標準 S5 に含まれる HC のクロマトグラムの重ね表示 (n = 6)

結論

このアプリケーションノートでは、2つのガスバルブ、2種類の検出器 (FID/TCD)、および3本のキャピラリー PLOT カラムを搭載した Agilent 8890 GC で、水素中の He、Ar、N₂、および HC 不純物を分析しました。システム性能の評価には、認証されたガス標準を使用しました。包括的な評価では、RT とレスポンスの再現性、直線性、定量精度、およびメソッドの LOD を対象としました。低濃度では、すべての試験化合物の面積精度が 3.0% を上回りました。He、Ar、N₂、メタンの LOD はそれぞれ 2.6、0.6、0.8、0.019 ppm で、ISO 14687-2019 および GB/T 37244-2018 規格で定められた品質限界を大きく下回っていました。定量精度はキャリブレーション範囲全体で 92 ~ 116% でした。このような優れた結果は 8890 GC と今回使用した Agilent GC カラムで、ターゲット化合物の正確かつ精密な高感度分析が可能であることを示しています。この試験システムは、ISO 14687-2019 および GB/T 37244-2018 の要件に従って、FCV グレードの水素に含まれる He、Ar、N₂、CH₄ などの HC の品質管理で信頼性の高い結果をもたらします。

参考文献

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. Analysis of Trace Carbon Dioxide and Permanent Gas Impurities in Fuel Cell Hydrogen and High-Purity Hydrogen by GC, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4415EN, **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.

付録

表 A1. He、Ar、N₂、および HC の直線性

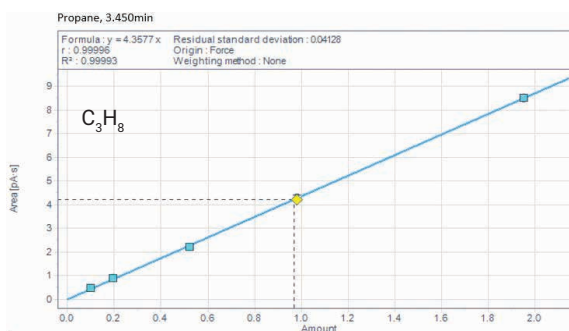
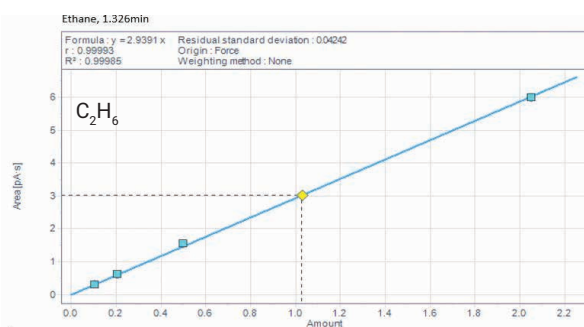
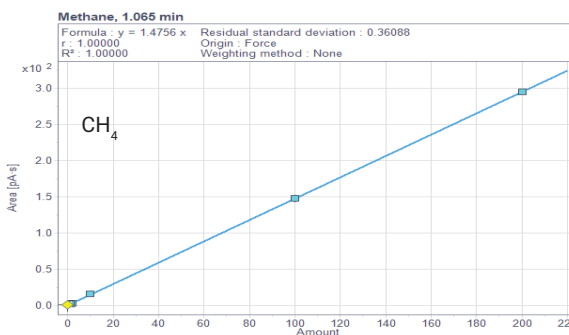
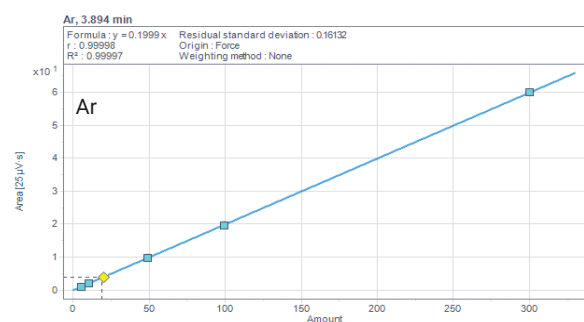
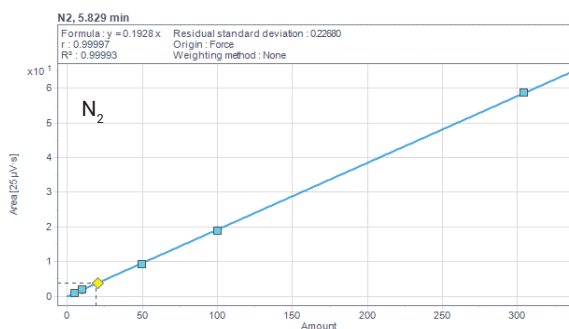
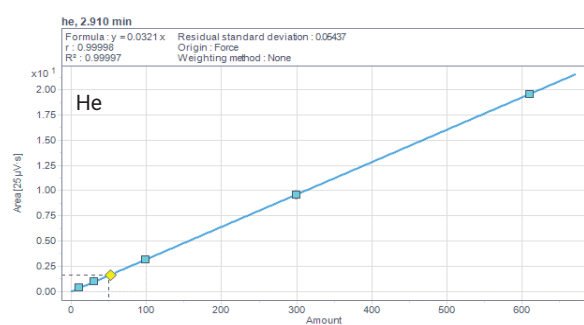
化合物	CF 式 (原点:強制)	R ²	濃度範囲 (μmol/mol)
ヘリウム	y = 0.0321x	0.99997	10 ~ 610
アルゴン	y = 0.1999x	0.99997	5 ~ 300
窒素	y = 0.1928x	0.99993	5 ~ 300
メタン	y = 1.4756x	0.99999	0.1 ~ 200
エタン	y = 2.9391x	0.99985	0.1 ~ 2
プロパン	y = 4.3577x	0.99993	0.1 ~ 2
n-ブタン	y = 5.7788x	0.99994	0.1 ~ 2
n-ペンタン	y = 7.1043x	0.99998	0.1 ~ 2
n-ヘキサン	y = 8.6881x	0.99999	0.1 ~ 2
ベンゼン	y = 8.6418x	1.00000	0.1 ~ 2
トルエン	y = 10.0633x	0.99999	0.1 ~ 2

表 A2. 試験された検量線レベルでの定量精度

化合物	定量精度 (%)					
	L6	L5	L4	L3	L2	L1
ヘリウム	102.7	99.9	97.8	99.8	104.9	112.9
アルゴン	100.1	98.2	98.6	93.8	103.1	104.7
窒素	101.6	97.6	96.5	96.8	96.5	92.3
メタン	99.8	98.7	99.9	102.3	116.1	104.6
エタン	103.0	102.1	105.5	104.9	108.2	
プロパン	97.8	97.7	101.6	103.6	106.6	
n-ブタン	99.7	99.3	101.9	101.1	111.9	
n-ペンタン	97.7	97.1	98.0	99.3	104.4	
n-ヘキサン	96.5	96.6	97.5	99.3	101.9	
ベンゼン	97.3	96.4	97.6	97.4	101.4	
トルエン	96.8	96.5	98.5	100.2	100.0	

表 A3. He、Ar、N₂、および CH₄ の LOD 測定

化合物	LOD 測定における 10 回注入の算出濃度 (ppm)										SD (ppm)	LOD (ppm)
	注入 1 回目	注入 2 回目	注入 3 回目	注入 4 回目	注入 5 回目	注入 6 回目	注入 7 回目	注入 8 回目	注入 9 回目	注入 10 回目		
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



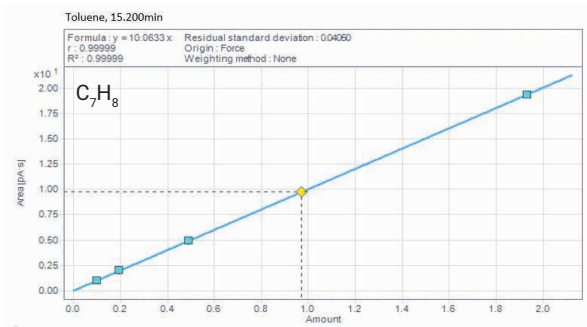
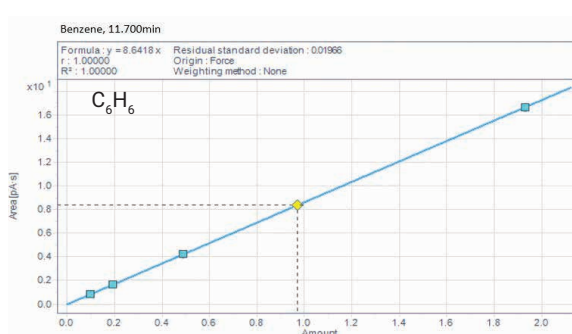
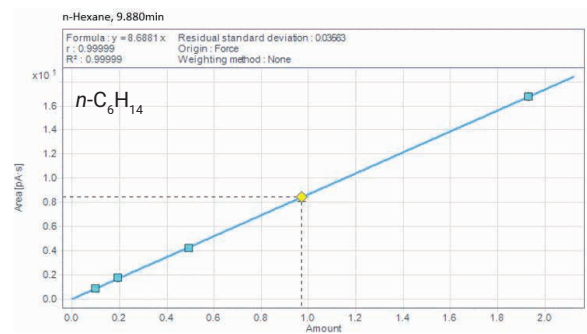
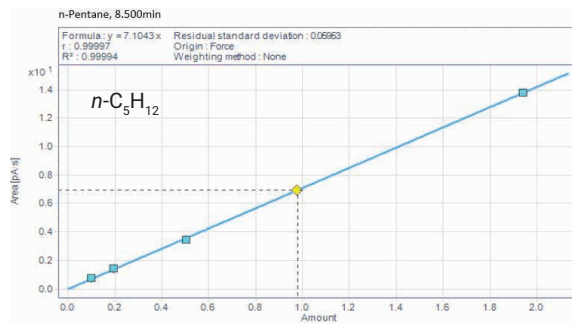
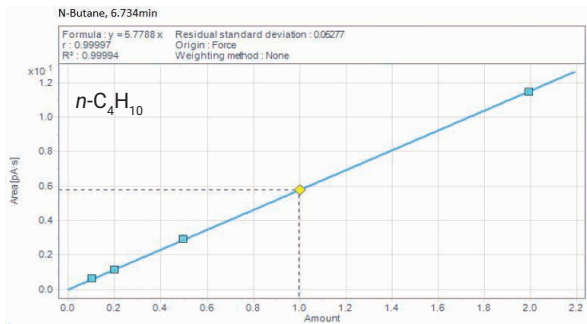


図 A1. He, Ar, N_2 , および HC 不純物の検量線

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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。

DE23248893

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, July 9, 2024

5994-7590JAJP