

水素ガス中の不純物測定

水素は、多くの工業用化学プロセスで使用されています。例えば、半導体産業では、薄膜蒸着のキャリアガスとして、また、残留酸素を中和して半導体デバイスを損傷から保護するためにも水素が使用されています。このような半導体プロセスには、認証を受けた超高純度水素ガス (>99.999%) が必要です。

水素は、燃料電池自動車 (FCEV) は、通常の内燃機関よりも温室効果ガス排出量や大気汚染、化石燃料への依存度を減らすことができるため、近年、燃料電池自動車 (FCEV) の燃料として注目されています。燃料電池は、アンモニア、フッ化水素、塩化水素、ギ酸、ホルムアルデヒドなどの不純物が含まれる場合、その純度が例えばppb以下であっても、燃料電池の性能を低下させます。このアプリケーションでは、99.97%以上の純度の水素が要求されます。

高純度への挑戦

半導体や自動車のような水素アプリケーションの厳しい純度要求に応えるために、測定器はより低いppbレベルの検出限界を持つ必要があります。また、多くのガスを同時に測定し、迅速かつ費用対効果の高いソリューションを提供する必要があります。

燃料電池用水素の国際規格であるISO 14687で規定されている数多くの不純物成分の分析には、通常、分光法やガスクロマトグラフィー (GC) など複数の分析装置が必要です。

GCは感度要件を満たすことができますが、メンテナンスコストが高く、サンプルの分離が必要なため、分析時間が長くなることがよくあります。一方で市販されているほとんどのFT-IR装置は、液体窒素で冷却された検出器を必要とし、このような難しいアプリケーションに必要な検出限界を達成することはできませんでした。

ソリューション

Thermo Scientific™ MAX-iR™ FTIRガスアナライザーは、重水素化トリグリシン硫酸 (DTGS) 検出器により、全赤外スペクトル範囲 (500~5000 cm^{-1}) を液体窒素を利用することなくモニターすることができます。またMAX-iRアナライザーは迅速かつ正確に定量することができますので、不純物成分の定量モニタリング機器として活用できます。

従来のFT-IRで利用されている液体窒素冷却タイプの水銀-カドミウム-テルル (MCT) 検出器と同等またはそれ以上の検出限界で、必要な不純物の定量を迅速に行うことができます。このため、MAX-iRアナライザーは例えば給油所など現場での使用にも適しています。さらにThermo Scientific™ StarBoost™テクノロジーと呼ばれるオプションの感度強化により、MAX-iRアナライザーはコンパクトなFT-IRガス分析では達成できなかったレベルの不純物を1 ppb以下まで検出することが可能です。



実験

MAX-iR FTIRガスアナライザーの検出限界を評価するために、連続した12個のブランクサンプルの分析を実施しました。ブランクサンプルとしてリサーチグレード (99.9999%) の水素または窒素を使用しました。装置の検出限界 (DL) は、12回繰り返したサンプルの標準偏差の3倍と定義しました。評価に使用したMAX-iRアナライザーにはDTGS検出器を利用しました。DTGS検出器はメンテナンスと液体窒素を必要としないため、24時間365日稼働可能です。

表1. 検出下限値の評価テーブル

ガス	最大許容限界 ISO 14687 (ppm)	MAX-iR DTGS DL (ppm)
アンモニア	0.1	0.020
二酸化炭素	2	0.010
一酸化炭素	0.2	0.020
ホルムアルデヒド	0.2	0.030
ギ酸	0.2	0.010
塩化水素	50*	0.020
フッ化水素	50*	0.010
水分	5	0.100
全炭化水素 (C1-C5)	2	0.200
非メタン系炭化水素 (C2-C5)	2	0.200
メタン	100	0.010
エタン	--	0.020
エチレン	--	0.050
プロパン	--	0.040
ブタン	--	0.080
ペンタン	--	0.050

* ハロゲン化合物の総量規制は50 ppmです。

表1に示したガス種に加え、DTGS検出器を利用する場合はジクロロジフルオロメタン、クロロメタン、塩化ビニル、ジクロロメタンなど、他のハロゲン種の分析にも使用することができます。

MAX-iRアナライザーのStarBoost構成は、DTGS検出器よりもスペクトル範囲が狭くなりますが、CO、CO₂、CH₄などの不純物に対する感度が大幅に向上します。水素中の微量不純物の分析におけるStarBoost構成の性能を検証するために、テクノロジーの構成では、水素ガスに5 ppmのCO、CO₂、CH₄を混合したNISTトレーサブルな基準ガスをガス混合システムを用いて10 ppbという低濃度レベルまで希釈しました。希釈用ガスはリサーチグレードの水素を使用しました。4つの濃度レベル (10 ppb から5 ppm) において、それぞれ少なくとも4回の反復試験を実施しました。StarBoost構成を備えたMAX-iRアナライザーで3日間毎日ランダムに分析し、直線性、精度、メソッド検出限界 (MDL) を決定しました。また、精度を評価するために、検出下限値の10倍の濃度を30回分析する再現性試験を実施しました (図1)。

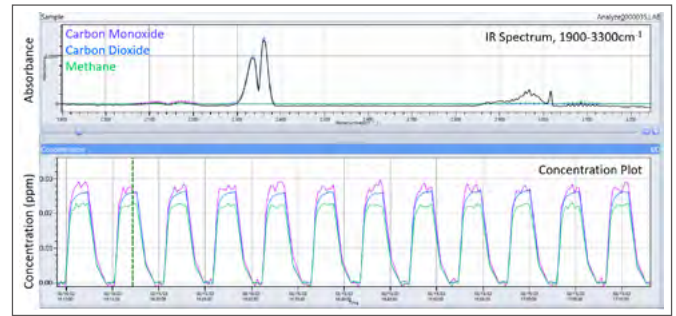


図1. StarBoostを利用した25 ppbの再現性試験のための濃度プロット

表2. StarBoost仕様で構成されたMAX-iRアナライザーシステムの検証結果概要

	誤差	直線性	標準偏差	EPA 821-R-16-006
	% of Expected	R ²	RSD	MDLs (ppb)
二酸化炭素	1.25%	0.9999	0.70%	0.7
一酸化炭素	2.91%	0.9999	2.43%	0.6
メタン	2.15%	0.9998	0.88%	1.1

まとめ

MAX-iRアナライザーは、柔軟で高感度な分析ツールで、バルク高純度水素中の多くの微量不純物の同時測定が可能です。燃料電池用水素 (純度99.97%) の品質管理には、ISO 14687で規定された多くの不純物を迅速かつ高精度に分析、モニタリングできるDTGS検出器仕様が適しています。

半導体業界など、より厳しい環境下で使用される超高純度水素のモニタリングには、StarBoost構成により、より狭い範囲の不純物に対して飛躍的に向上した感度を提供できます。このアプリケーションノートで示したいくつかの検証試験は、MAX-iRアナライザーのStarBoost構成が、高精度、高精度、高信頼性であることを実証しています。高精度で正確、かつ信頼性の高い装置であり、1 ppbまでの検出限界を達成できます。

MAX-iRガスアナライザー単独とStarBoost搭載のMAX-iRアナライザーの両方がフィールドでの使用に適しています。これらのシステムはメンテナンスも液体窒素も不要なため、24時間365日稼働が可能であり、より現場での使用に適しています。

詳細はこちらをご覧ください maxanalytical.com/max-ir

研究用にも使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2023 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
MAX-iR and StarBoost are trademarks of MAX Analytical Technologies East Windsor, CT USA.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc FTIR187-A2306OB

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com