

BIDを用いたガス中不純物の高感度測定

(株) 島津製作所 分析計測事業部

2015年2月20日 第335回ガスクロマトグラフィー研究懇談会技術講演

内容

1. FCV用水素燃料の品質規格
2. 誘電体バリア放電イオン化検出器(BID)とは
3. BIDによる水素分析への応用例

内容

1. FCV用水素燃料の品質規格
2. 誘電体バリア放電イオン化検出器(BID)とは
3. BIDによる水素分析への応用例

FCV用水素燃料の品質規格

ISO14687-2 (2012年発行)

水素純度 不純物	99.97%以上 最大濃度[$\mu\text{mol/mol}(\text{ppm})$]
水 (H_2O)	5
総炭化水素 (CH_4 換算)	2
酸素 (O_2)	5
アルゴン, 窒素 (Ar, N_2)	100
二酸化炭素 (CO_2)	2
一酸化炭素 (CO)	0.2
ヘリウム (He)	300
全硫黄 (H_2S 換算)	0.004
ホルムアルデヒド (HCHO)	0.01
ギ酸 (HCOOH)	0.2
アンモニア (NH_3)	0.1
全ハロゲン	0.05
粒子状物質	1mg/kg

FCV用水素燃料の品質規格

ISO14687-2 → 参考となる各項目の分析手法が示されている
(JIS, ASTMなどから)

不純物	最大濃度 [$\mu\text{mol/mol}$ (ppm)]	分析機器
水 (H_2O)	5	露点計, 各種水分計, GCMS, FTIRなど
総炭化水素 (CH_4 換算)	2	GC(FID), FTIR
酸素 (O_2)	5	酸素計, GC(TCD, PDHID ^{*1}), GCMS
アルゴン, 窒素 (Ar, N_2)	100	GC(TCD, PDHID), GCMS
二酸化炭素 (CO_2)	2	GC(MT-FID ^{*2} , PDHID), GCMS, FTIR
一酸化炭素 (CO)	0.2	GC(MT-FID, PDHID), FTIR
ヘリウム (He)	300	GC(TCD), GCMS

*1 パルス放電ヘリウムイオン化検出器。島津製作所ではPDD(PulsedDisturge Detector)という名称で販売。

*2 メタナイザ+FID。メタナイザは、COとCO₂を触媒反応でCH₄に還元する装置。CH₄に変えることでFIDによる検出が可能になる。

FCV用水素燃料の品質規格

ISO14687-2

不純物	最大濃度 [$\mu\text{mol/mol}(\text{ppm})$]	分析機器
全硫黄 (H_2S 換算)	0.004	IC(+濃縮装置), GC(SCD+濃縮装置)
ホルムアルデヒド (HCHO)	0.01	LC (+DNPH誘導体化) GC(PDHID), FTIR
ギ酸 (HCOOH)	0.2	IC, FTIR
アンモニア (NH_3)	0.1	IC(+濃縮装置), FTIR
全ハロゲン	0.05	IC(+濃縮装置)
粒子状物質	1mg/kg	天秤(フィルタ捕集して重量測定)

GC : ガスクロマトグラフ

GCMS : ガスクロマトグラフ質量分析計

FTIR : フーリエ変換赤外分光光度計

IC : イオンクロマトグラフ

ガス分析に用いられる分析機器

GC : ガスクロマトグラフ



Tracera

GCMS : ガスクロマトグラフ質量分析計



GCMS-QP2010 Ultra

IC : イオンクロマトグラフ



HIC-SP

FTIR : フーリエ変換赤外分光光度計



IRTracer-100

内容

1. FCV用水素燃料の品質規格
- 2. 誘電体バリア放電イオン化検出器(BID)とは**
3. BIDによる水素分析への応用例

誘電体バリア放電イオン化検出器とは

誘電体バリア放電イオン化検出器 (BID)

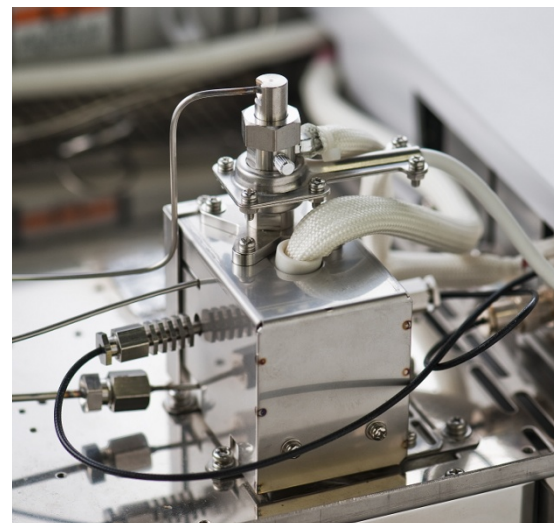
Dielectric-Barrier Discharge Ionization Detector

誘電体バリア放電

イオン化

検出器

誘電体バリア放電プラズマによる
イオン化法を用いた、新しい汎用
検出器



BID-2010 Plus 外観

誘電体バリア放電イオン化検出器とは

BIDの構造

石英ガラス管
(誘電体)

プラズマ生成部

He

Heプラズマ

低周波電源

第1パージ
ライン

第2パージ
ライン

イオン検出部

高圧電極

収集電極

カラム

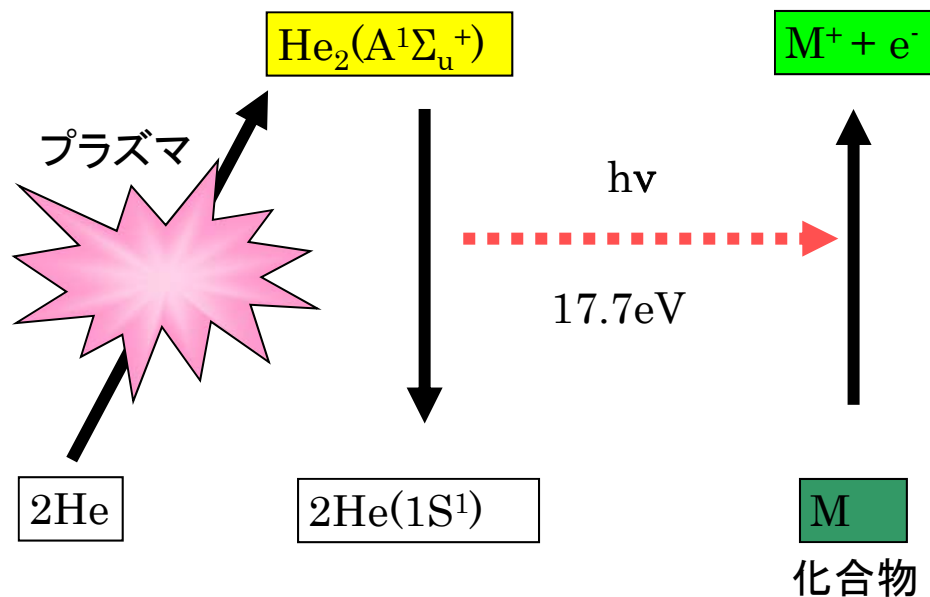
石英ガラス管の外周に三電極を配置し、中央の電極に交流高電圧を印加させプラズマを生成。

プラズマ光によりイオン化された化合物を収集電極で捕集し出力。

BID断面図およびガスの流れ方向

誘電体バリア放電イオン化検出器とは

BIDのイオン化原理



Heガス中放電によって励起されたHeが基底状態に戻る際に放出される光エネルギーによって、化合物がイオン化される。

Heの照射エネルギーは17.7eVと非常に高く、Ne以外の化合物をイオン化できる。

代表的な化合物のイオン化エネルギー

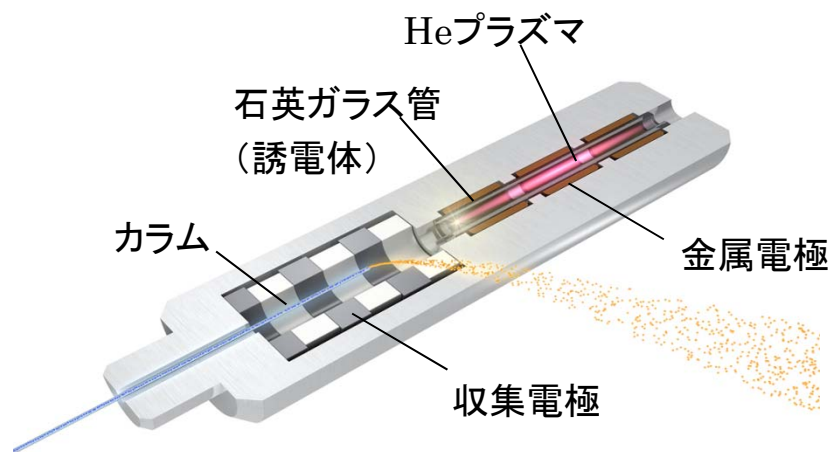
	イオン化エネルギー (eV)
Ne	21.6
N ₂	15.6
H ₂	15.4
CO	14.0
CO ₂	13.8
CH ₄	12.5
O ₂	12.1
MeOH	10.9
Hexane	10.2
Acetone	9.7
Benzene	9.3
Toluene	8.8

誘電体バリア放電イオン化検出器とは

誘電体バリア放電

金属電極の片方または両方を誘電体（絶縁体）で覆い、交流電圧をかけることで発生する放電。

- 放電電流が制限され、大電流による電極や放電室の過熱が抑えられ、安定な放電が形成される（発生するプラズマは室温に近い低温）
- 放電により生成されたプラズマと金属電極とが誘電体により接触しないため、スパッタリングによる電極の損傷が起きず、優れた長期安定性を示す



低温プラズマ

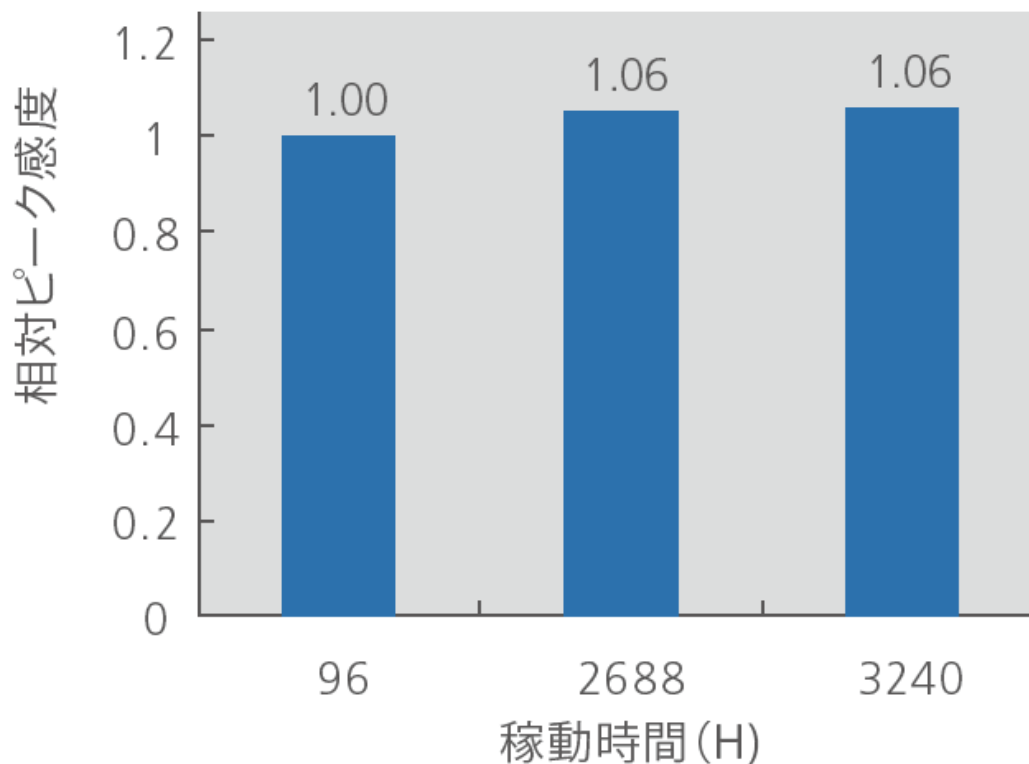
バリア放電=電極をバリアする (=守る)
ことにより安定な分析を実現

誘電体バリア放電イオン化検出器とは

BIDの検出感度特性（長期間使用時の感度変化）

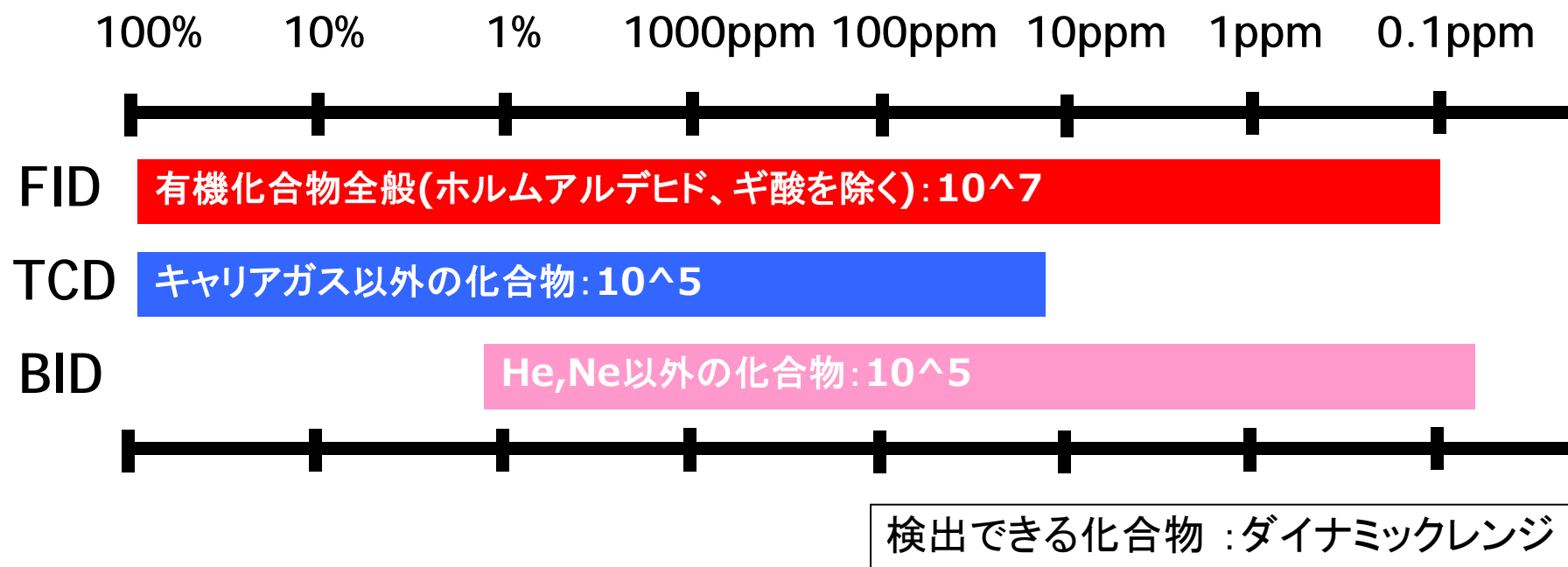
長期安定性確認試験

稼働時間96時間、2688時間、3240時間でそれぞれn-C12を測定し、感度変動を確認した。96時間のピーク強度に対する相対強度を求めたところ、2688時間と3240時間でも変化は少なく、良好な安定性が得られた。



誘電体バリア放電イオン化検出器とは

汎用検出器の検出可能濃度範囲の比較



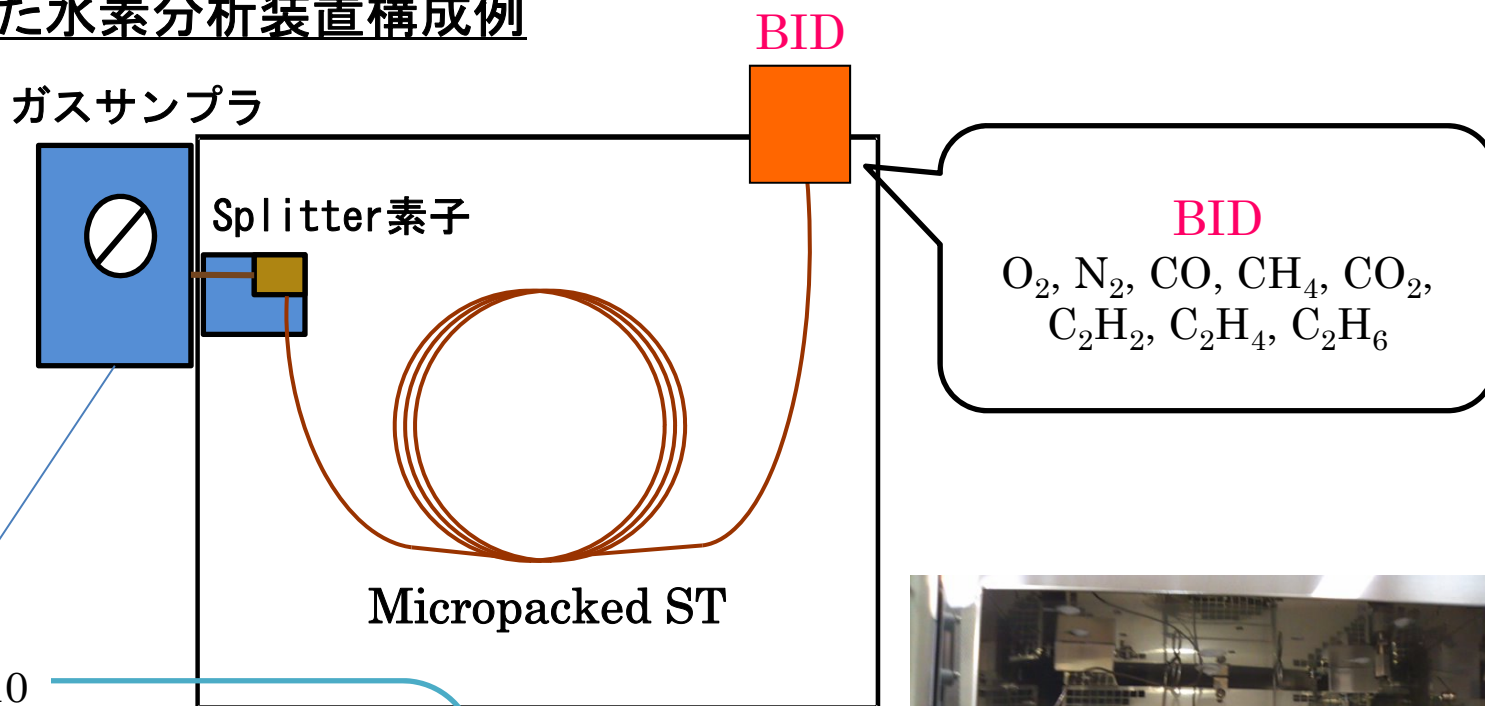
*検出可能濃度範囲は目安であり、化合物の構造や分析条件およびGC本体機種により異なる。

内容

1. FCV用水素燃料の品質規格
2. 誘電体バリア放電イオン化検出器(BID)とは
3. BIDによる水素分析への応用例

BIDによる水素分析への応用例

BIDを用いた水素分析装置構成例



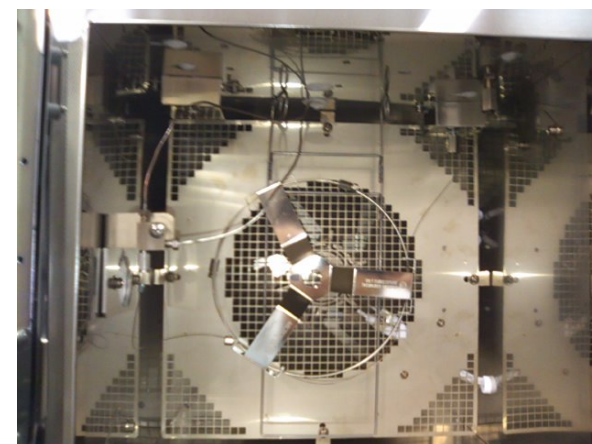
MGS-2010



バルブ部



パーズ用
マニュアルフロコン

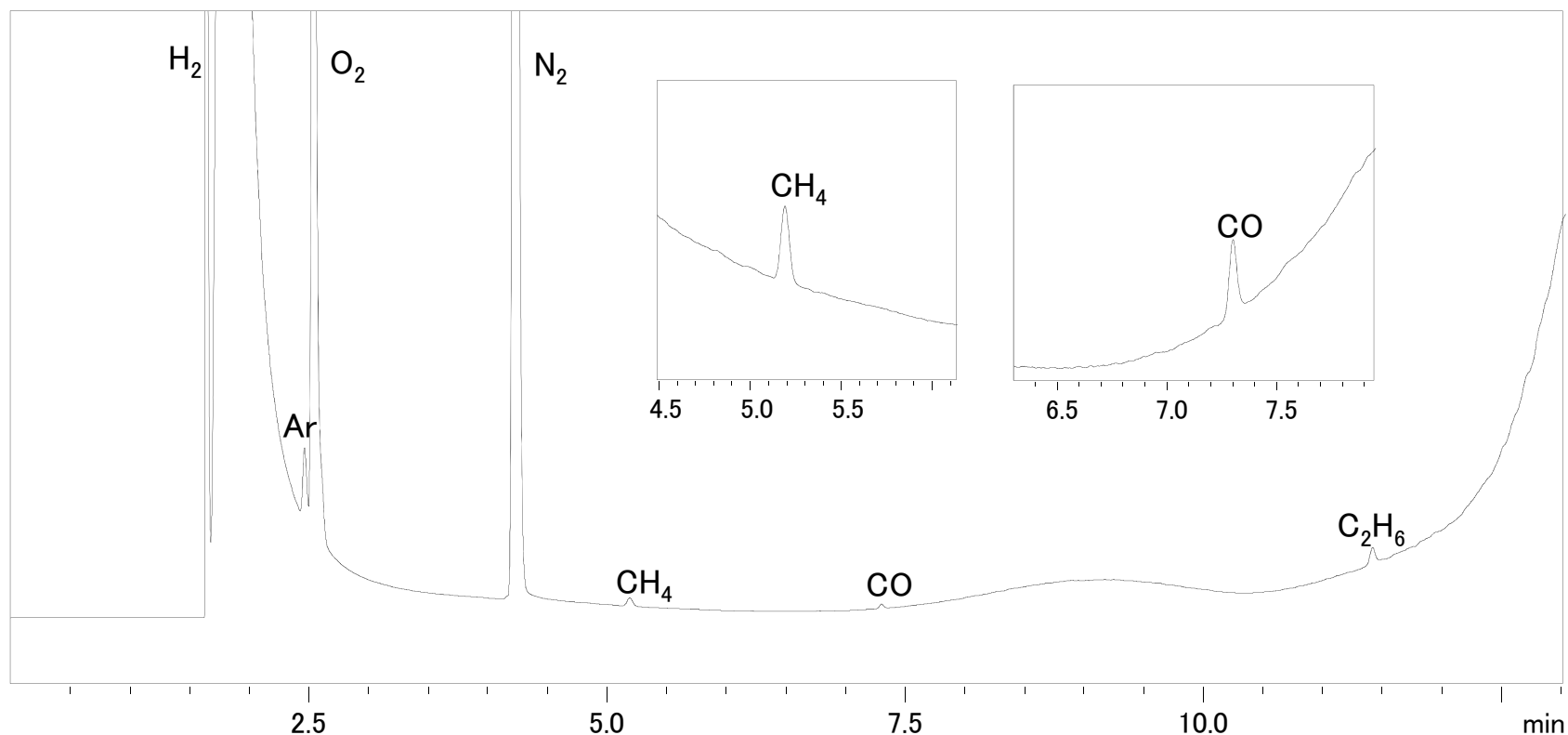


カラムオーブン内

BIDによる水素分析への応用例

BIDによる水素中の標準ガス(約0.2ppm)の測定

Rt-Msieve 5A (30m × 0.53mmI.D., df=50um)カラム使用



各成分濃度 : O₂: 約100ppm, N₂: 約340ppm, その他成分: 約0.2ppm
スプリット分析 1 : 7 試料注入量: 3mL

BIDによる水素分析への応用例

BIDによる水素中の標準ガス(約0.2ppm)の検出感度

Rt-Msieve 5A (30m × 0.53mmI.D., df=50um)カラム使用

(単位 : ppm)

成分	S/N	検出限界値 (S/N=3) (基準最大濃度値)
メタン(CH ₄)	38	0.021 (2)
一酸化炭素(CO)	19	0.034 (0.2)
エタン(C ₂ H ₆)	74	0.009 (2)

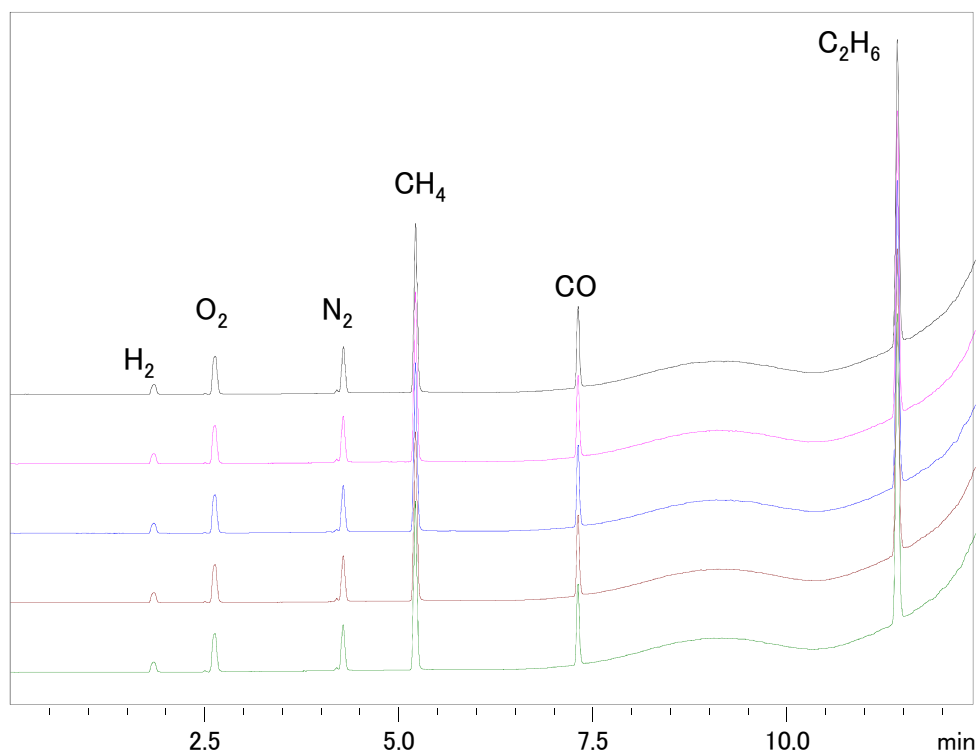
* ノイズは5.5~6.0minのベースラインから計算

* 基準最大濃度値の炭化水素類はトータルで2ppm以下

BIDによる水素分析への応用例

BIDによる標準ガス(5ppm)の測定 (再現性)

Rt-Msieve 5A (30m × 0.53mmI.D., df=50um)カラム使用

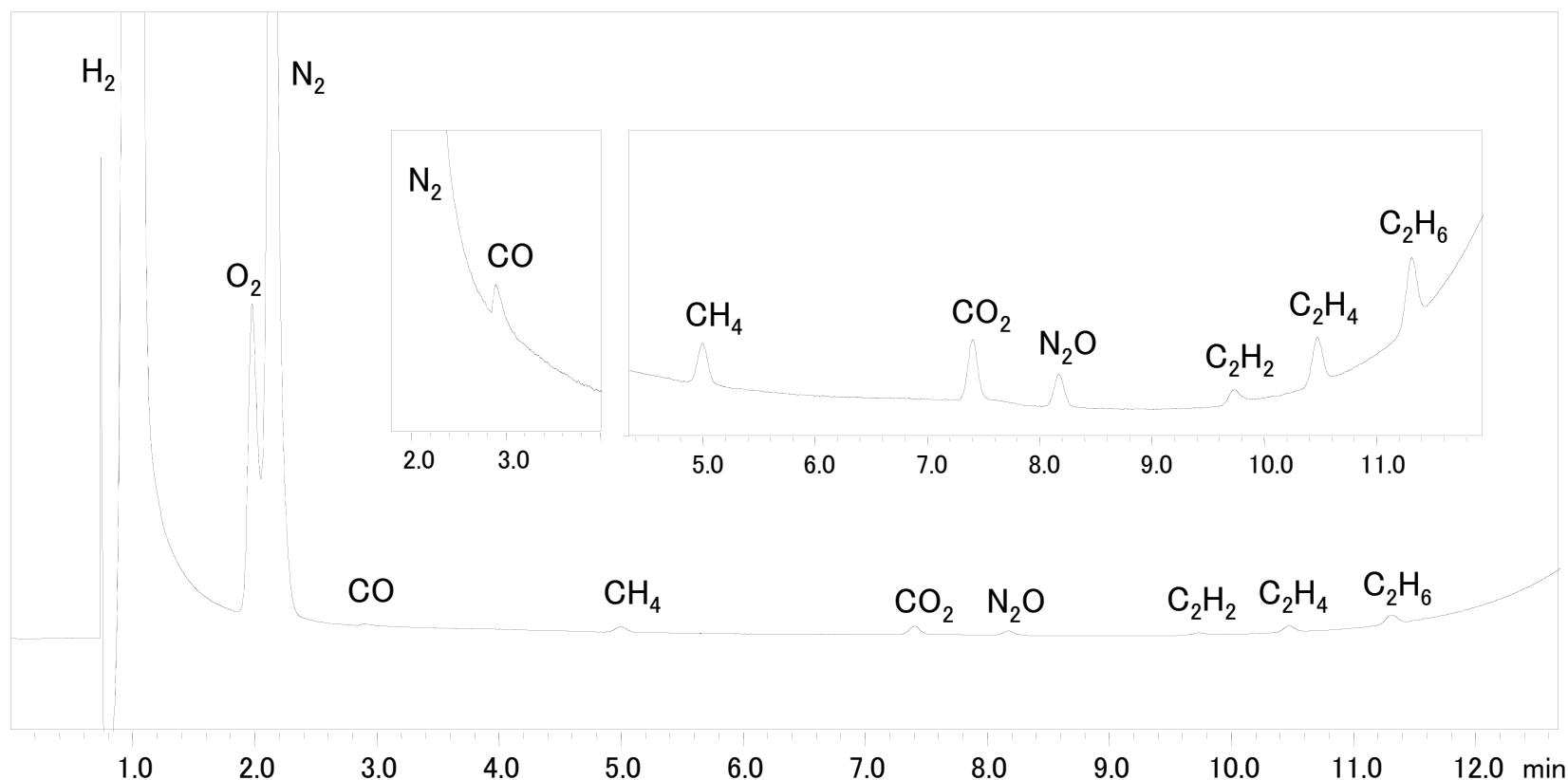


成分	面積値再現性 (RSD%, n=5)
H ₂	0.23
CH ₄	0.22
CO	0.21
C ₂ H ₆	0.53

BIDによる水素分析への応用例

BIDによる水素中の標準ガス(約0.2ppm)の測定

Micropacked ST (1mmI.D. × 2m)カラム使用



各成分濃度 : O₂: 約25ppm, N₂: 約160ppm, CO₂: 0.44ppm, その他成分: 約0.2ppm
スプリット分析 1 : 4 試料注入量: 3mL

BIDによる水素分析への応用例

BIDによる水素中の標準ガス(約0.2ppm)の検出感度

Micropacked ST (1mmI.D. × 2m)カラム使用

(単位: ppm)

成分	S/N	検出限界値 (S/N=3) (ISO14687-2 最大濃度値)
一酸化炭素 (CO)	7.7	0.09 (0.2)
メタン (CH ₄)	27	0.03 (2)
二酸化炭素 (CO ₂)	42	0.03 (2)
亜酸化窒素 (N ₂ O)	21	0.03 (-)
アセチレン (C ₂ H ₂)	8.3	0.08 (2)
エチレン (C ₂ H ₄)	31	0.02 (2)
エタン (C ₂ H ₆)	42	0.02 (2)

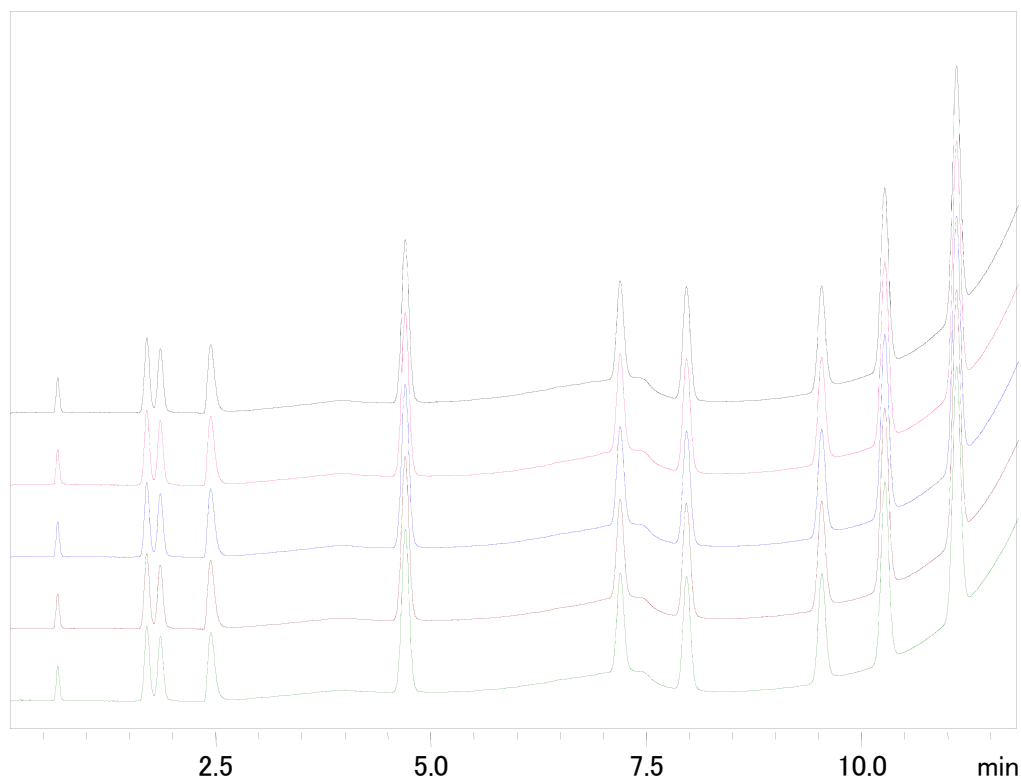
* ノイズは3.5~4.5minのベースラインから計算

* 炭化水素類の最大濃度値はトータルで2ppm以下

BIDによる水素分析への応用例

BIDによる標準ガス(5ppm)の測定 (再現性)

Micropacked ST (1mmI.D. × 2m)カラム使用



成分	面積値再現性 (RSD%, n=5)
H ₂	0.37
O ₂	0.43
N ₂	0.79
CO	0.40
CH ₄	0.29
CO ₂	0.81
N ₂ O	0.39
C ₂ H ₂	1.62
C ₂ H ₄	0.09
C ₂ H ₆	0.26

まとめ

- 燃料電池に使われる水素には厳しい純度規格が定められており、品質管理項目を全て確認するためには、多岐にわたる分析機器が必要である。(ガス分析にはGCが使われることが多い)
- 誘電体バリア放電イオン化検出器(BID)は、HeとNe以外のあらゆる成分を高感度に検出できる新しい汎用検出器である。
- BIDを用いれば、非常にシンプルなシステム構成で水素中の(He除く)無機ガス・低級炭化水素を分析できる。
- Rt-Msieve 5AカラムはCOの高感度分析に、Micropacked STカラムは水素中不純物の一斉分析(O₂・N₂・CO・CO₂・C₁～C₂低級炭化水素)に向いている。



Tracera
High Sensitivity Gas Chromatograph System

Highly Versatile GC Analyzer for Trace Analysis
Plasma Technology is the Future of GC Detection

[Learn More >>](#)

ご清聴ありがとうございました。