

超高純度ガスの純度の考え方と 微量不純物の測定方法



千葉技術室 安達 富士夫

はじめに

ガスクロマトグラフィー(GC)は、様々な分野の定量分析に使用され、最近では検出器の進化に伴い、極微量分析にも応用されています。極微量分析ではGCに供給するガス(キャリアーガス・ゼロガス)にも、高純度のガスが必要とされます。

発表の概要

- 1) 純度の考え方
- 2) 高純度ガス中の不純物の分析方法について
- 3) VOCsフリーゼロガスの紹介
- 4) 水分の分析方法について
- 5) 容器取り付け時の注意

$$\text{純度 (\%)} = 100\% - (\text{不純物の総和})$$

高純度ガス カタログ記載値 例

(規格値または保証値)

A社 > 99.99995 vol%

B社 > 99.9999 vol%

C社 99.9999 vol%

どれが最も純度が良いか ???

高純度ガスの差数法による値付け

$$X_{\text{purity}} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \quad (x_i : \text{不純物 } i \text{成分の濃度})$$

$$u(X_{\text{purity}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u^2(x_i)}$$

純度の標準不確かさ

$u(x_i)$ 不純物 i の濃度の標準不確かさ

i 成分が検出下限以下の場合

$$x_i = L_i / 2$$

独立行政法人産業技術総合研究所

「差数法により値付けした高純度酸素
認証標準物質の開発」より引用

疑問1. ガス純度の表示方法にルールはあるのか？

JIS K1107:窒素 (工業用)

純度 = 100% - 酸素の濃度 (水を除く)

	1級	2級
純度	99.9995%以上	99.995%以上
酸素	5ppm以下	50ppm以下
露点	-65°C (5.3ppm) 以下	-60°C (10.7ppm) 以下

JIS K1105:アルゴン (1級~2級 工業用)

純度 = 100% - (酸素の濃度 + 窒素の濃度) (水を除く)

JIS K0512:水素 (1級~3級 標準物質用 4級 工業用)

純度 = 100% - 不純物(5成分)の総和 (水を除く)

カタログへの記載方法までは、JISやISOに規定されていません。

カタログに記載する純度の考え方

- ① 100%－(微量不純物**保証値**の総和)
水分を含む (純度表示は低くなる)
- ② 100%－(微量不純物**典型分析値**の総和)
水分を含む
- ③ 100%－(微量不純物**典型分析値**の総和)
水分を含まない(純度表示は高くなる)

カタログに記載する不純物の考え方

- ガスの製造過程で混入または残存し得る成分
- 品質管理上、分析可能な成分
(いたずらに成分数を増やすと、純度表示が悪くなる。)
- 用途別で、混入すると問題となる成分
- 同業他社が、カタログに記載している成分

各保証形態と純度保証値の違い（N₂の例）

	保証値	検出下限	分析値	検出限界／2
O ₂	<0.2ppm	<0.1ppm	ND	0.05
CO	<0.1ppm	<0.05ppm	ND	0.025
CO ₂	<0.1ppm	<0.05ppm	ND	0.025
CH ₄	<0.1ppm	<0.05ppm	ND	0.025
H ₂ O	<0.5ppm	<0.5ppm	(0.45)	—

H₂O は露点で表記される場合があります。露点 -80°C → 0.540volppm

- ① 100%－（微量不純物**保証値**の総和） > 99.9999 %
 水分を含む
- ② 100%－（微量不純物**典型分析値**の総和） > 99.99994 %
 水分を含む
- ③ 100%－（微量不純物**典型分析値**の総和） > 99.99998 %
 水分を含まない

2. 高純度ガス中の不純物の分析方法について

N₂,Ar,He,H₂ 高純度ガス 不純物保証例 と 分析方法例

不純物	保証例	検出下限	分析方法例	その他分析方法
O ₂ (+Ar)	< 0.2 ppm	< 0.1 ppm	ガルバニ電池式、GC/MS、GC/PID	APIMS(40ppt)
N ₂	1~0.1 ppm	< 0.1 ppm	GC/MS、GC/PID	
H ₂	< 0.3 ppm	< 0.1 ppm	GC/MS	GC-TCD(1ppm)
CO	< 0.1 ppm	< 0.05 ppm	GC-メネーションーFID、IR	GC/MS(0.2ppm)
CO ₂	< 0.1 ppm	< 0.05 ppm	GC-メネーションーFID、IR	
CH ₄	< 0.1 ppm	< 0.05 ppm	GC-FID	
H ₂ O	< 0.5 ppm	< 0.5 ppm	ミラー式露点計、静電容量式	FT-IR(10ppb)、CRDS(8ppb)

赤文字 JIS K0225:2002 希釈ガス及びゼロガス中の微量成分測定法 より

当社ガスの保証例

高純度 N₂ カタログ 製品規格より (単位記入がないもの: vol ppm)

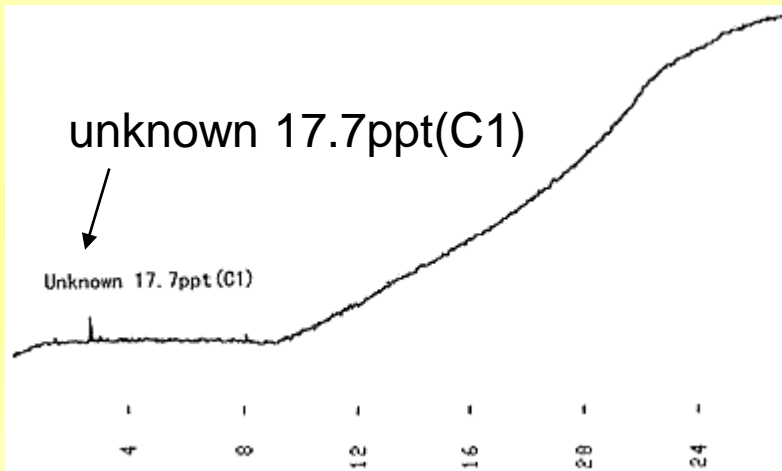
品名	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	SO _x	NO _x	H ₂ O
ZERO-A	> 99.999 %	< 0.2	< 1	< 1	< 1 (THC)	-	-	< 5
ZERO-K	> 99.999 %	< 0.1	< 0.5	< 1	< 1	< 0.1	< 0.1	< 5
ZERO-U	> 99.9999 %	< 0.2	< 0.2	< 0.1	< 0.1 (THC)	< 0.1	< 0.1	< 0.5
ZERO-H	> 99.9999 %	< 0.2	< 0.2	< 0.1	< 720ppt (THC)	-	-	< 0.5

ZERO-H VOCフリー品 全数 VOC分析しています。

3. VOCsフリーゼロガス の紹介

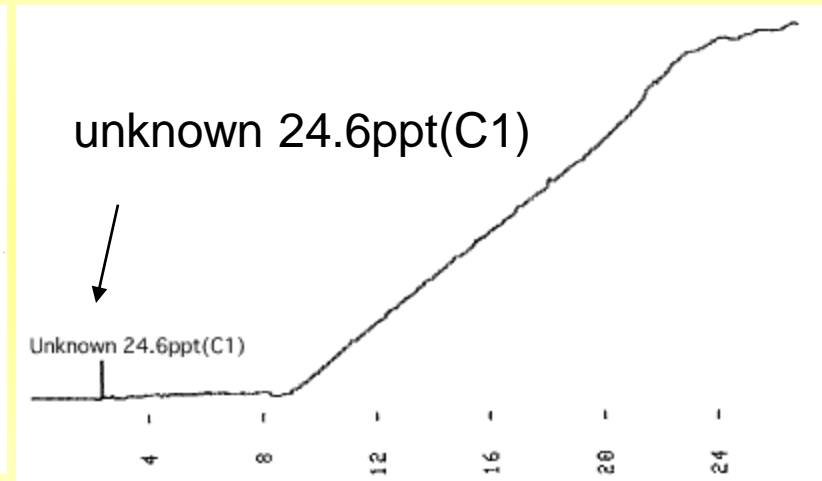
VOCs-free Zero Gas : VOCs Monitoring

N₂ ZERO-H



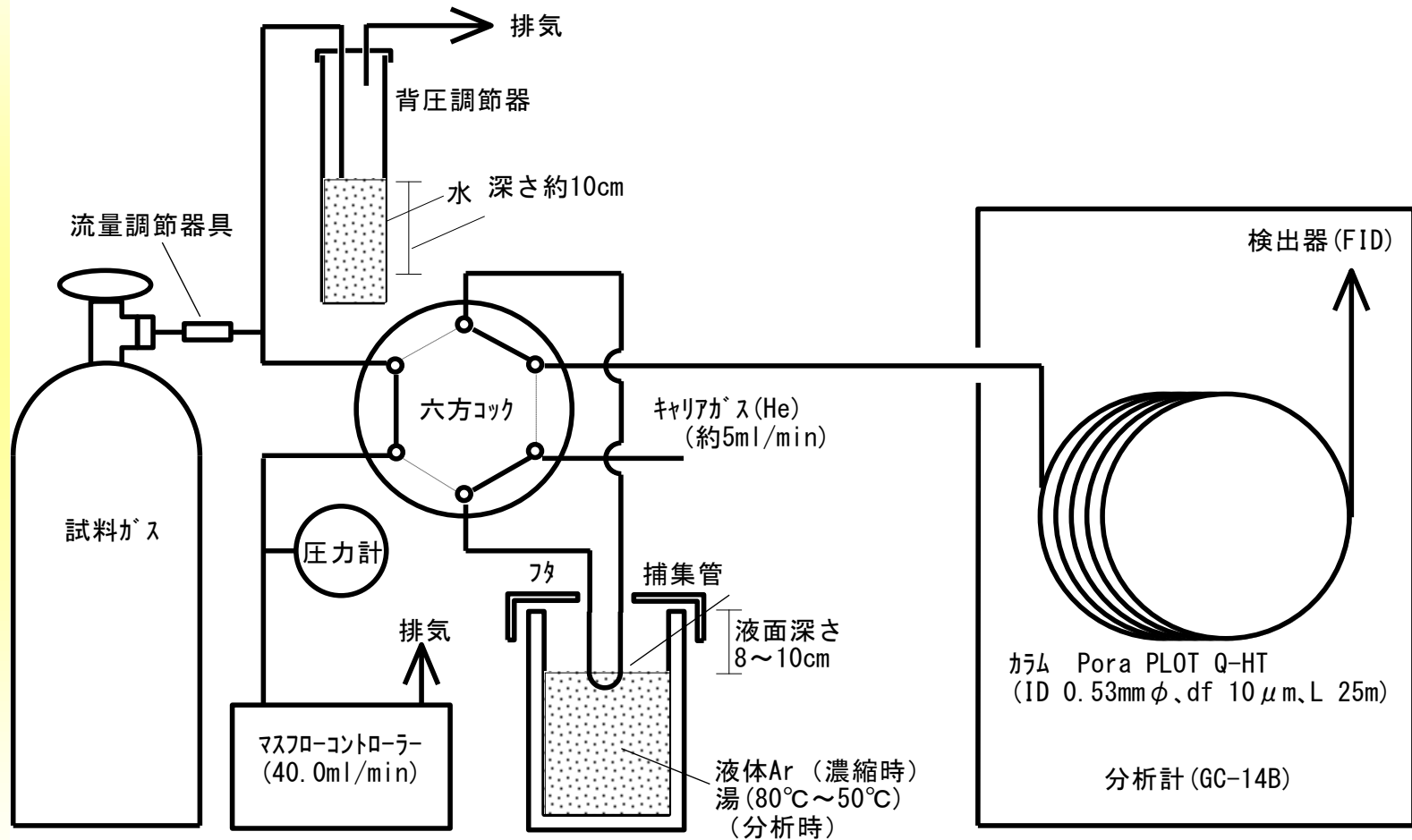
Retention Time(minute)

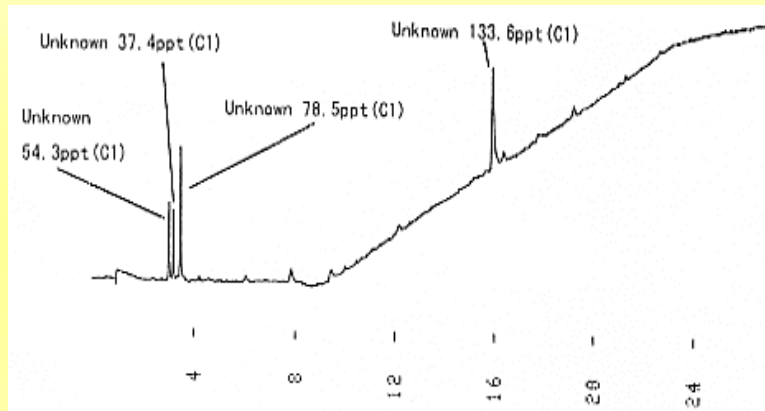
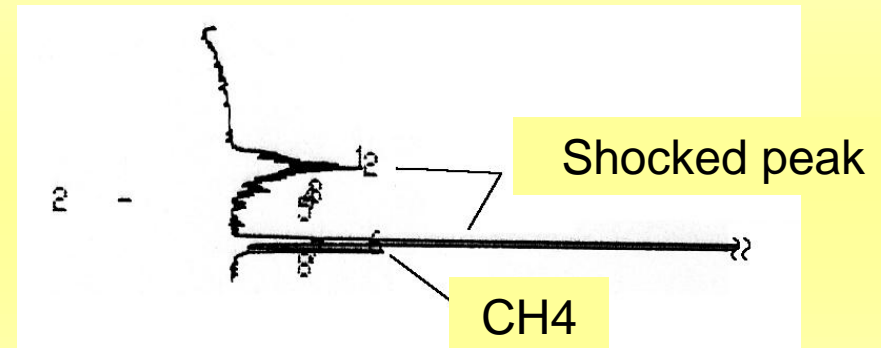
He ZERO-H



Retention Time(minute)

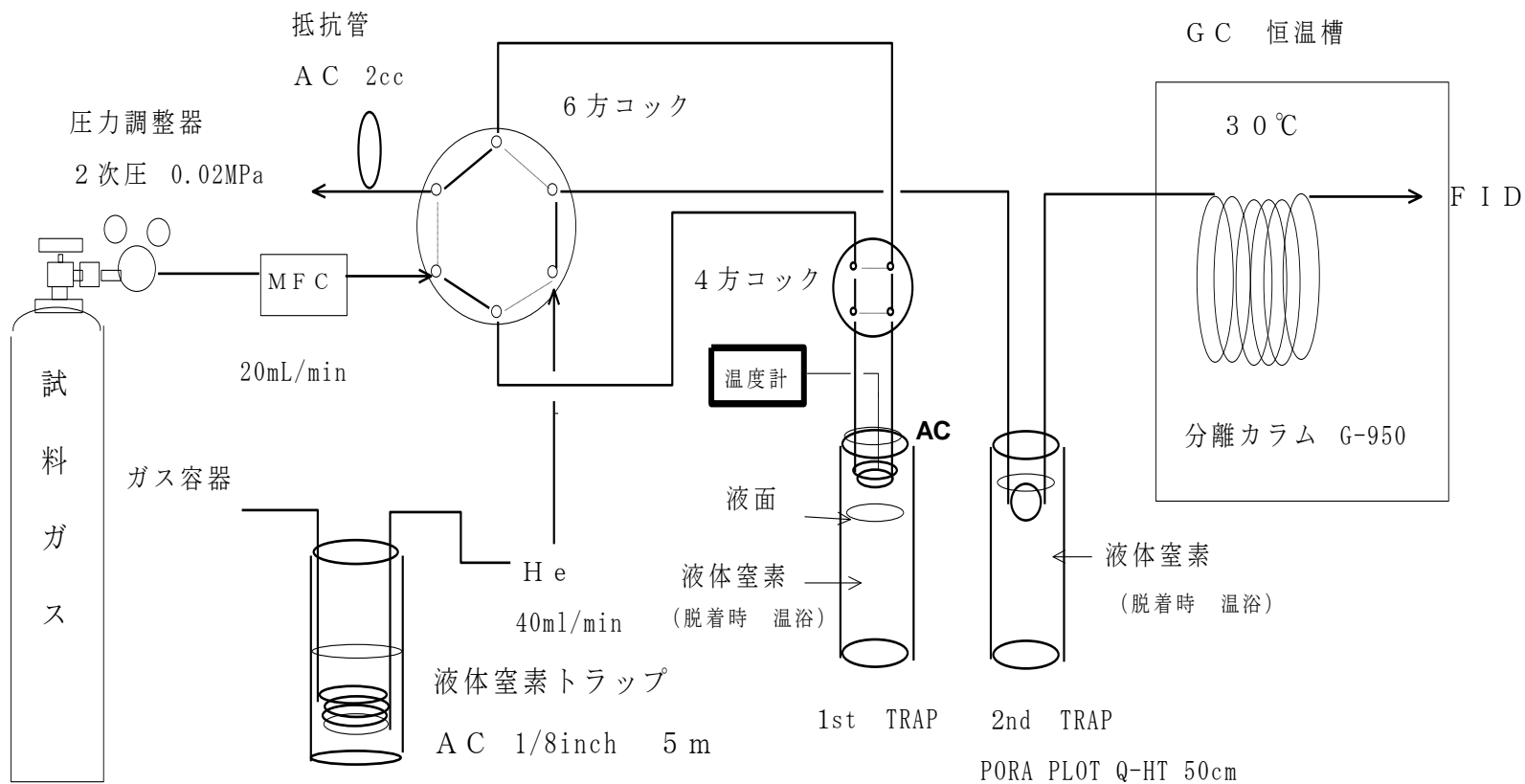
VOCs不純物 濃縮分析装置 概要



AIR ZERO-N Impurity Analysis: **Vehicle Exhaust Gas Monitoring**
Impurity VOCs

Impurity CH4

VOCs Concentration except CH4
0.3ppb(C1) ~ 1.5ppb(C1)
CH4 Concentration
0.2ppb ~ 0.4ppb

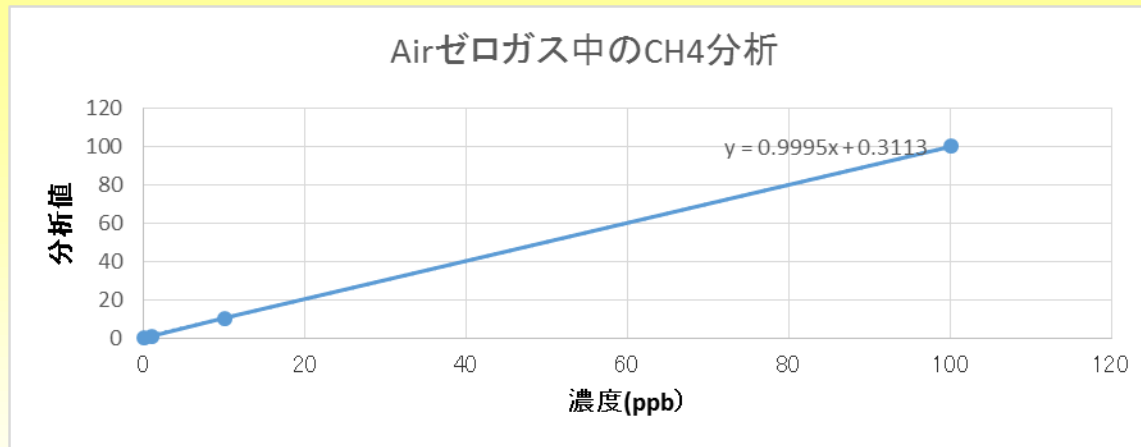
Air-ZERO N CH4(THC) 保証値 < 10ppb

CH₄ 濃縮分析装置 フロー図



CH₄ 分析結果 例

分析ガス	分析値 (ppb)
CH ₄ 100ppb / Air-ZERO-N	100.25
CH ₄ 10ppb / Air-ZERO-N	10.40
CH ₄ 1ppb / Air-ZERO-N	1.26
Air-ZERO-N	0.25



4. 水分の分析方法について

水分計の種類と特徴

分析計	検出下限値	特徴・その他
水晶発振式	1 ppb	校正が必要 ゼロ点復帰が遅い
API/MS	2 ppt	装置が高価 校正が必要
ミラー式露点計	-85°C (0.23ppm)	JIS
静電容量式	-85°C (0.23ppm)	応答が遅い・JIS
FT-IR	10 ppb	
CRDS	8 ppb	応答が非常に早い

CRDS 水分計について①

CRDS キャビティーリングダウン分光法 (超長光路長吸収分光法)

FT-IRに比較して、吸光セルの容量が小さくできたため、吸着の大きい水の分析時間(吸脱着時間)を短くすることが可能となった。

応答速度 90%応答 < 1分
(カタログ値より)

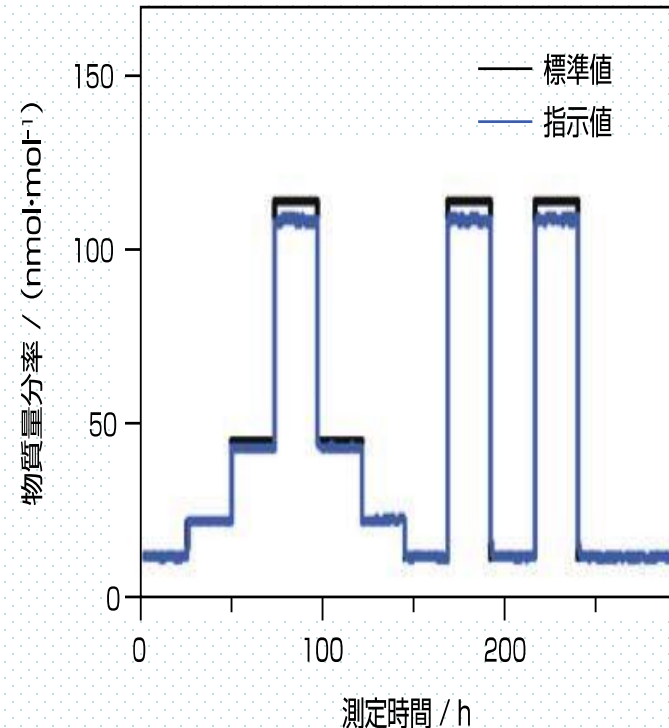


図13 微量水分標準とCRDS水分計の指示との比較

(独)産業技術総合研究所 提供

CRDS 水分計について②

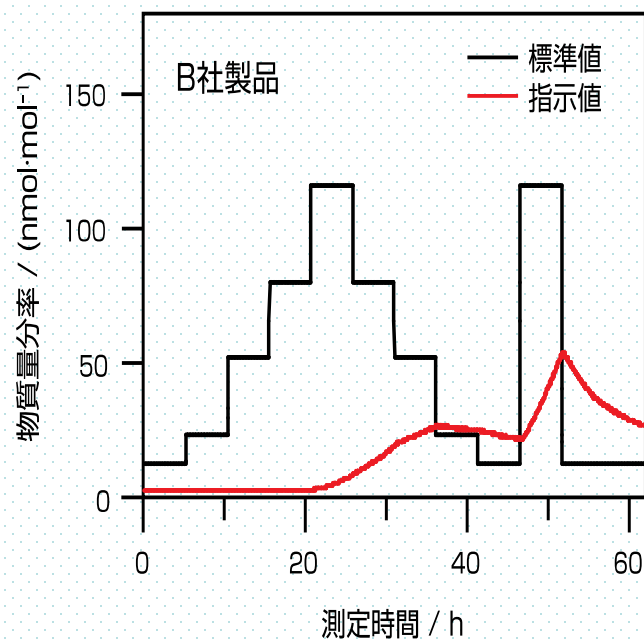
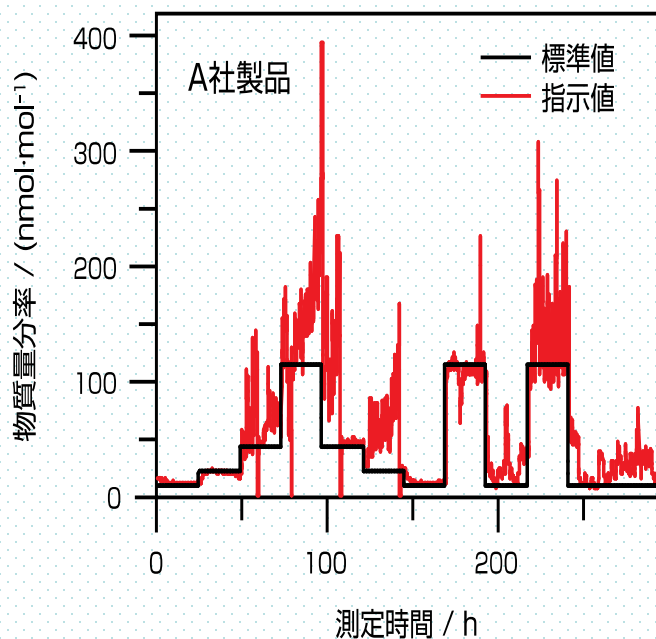


図 14 微量水分標準と鏡面冷却式露点計の指示との比較

(独)産業技術総合研究所 提供

CRDS 水分計について③

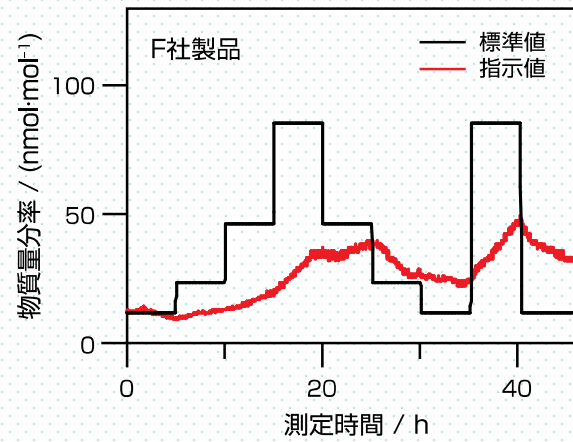
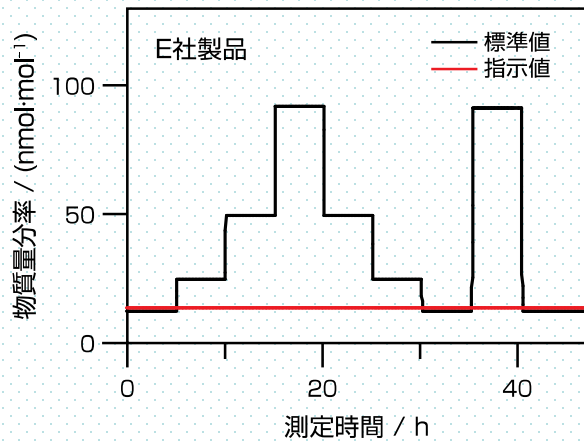
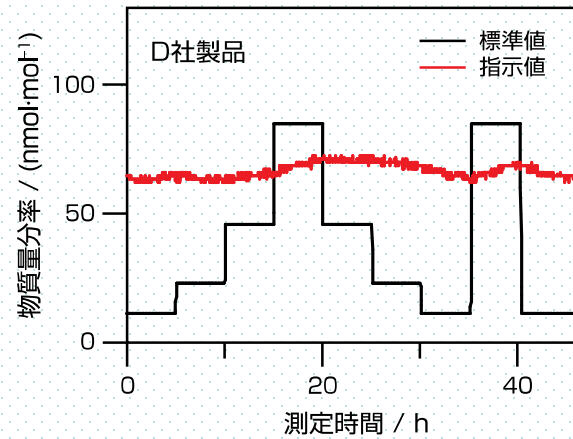
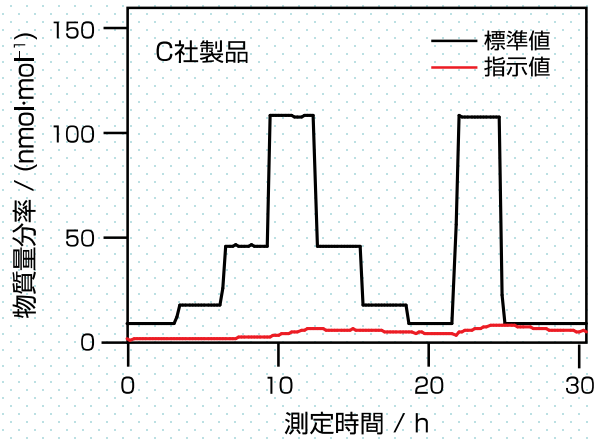


図 15 微量水分標準と従来型酸化アルミ静電容量式センサーの指示との比較 (独)産業技術総合研究所 提供

5. 容器取り付け時の注意

- Air成分の混入 → ガス置換が必要です。
- H₂Oの配管吸着 → 一瞬で起こります。



- ガスクロマトグラフィー等の分析に使用される H₂, Ar, N₂, He 高純度ガスで最も多い不純物は H₂O です。
- 純度表示値の精度をあげるためには、H₂O の分析精度を上げる必要があります、CRDS は今後期待される分析計です。
- カタログ等で、どの会社のどのグレードのガスを選択するかは、お客様の目で決定して下さい。
- 超微量分析に使用するゼロガスまたはキャリアーガスには分析計の直近に精製器を取り付けることをお奨めします。

ご清聴ありがとうございました。