

燃料電池水素および高純度水素中の 微量二酸化炭素と永久ガス不純物の GC による分析

Agilent 8890 GC とパルスド放電ヘリウムイオン化検出器
(PDHID) を用いて低い検出下限を達成

著者

Li, Wan
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

概要

プラグアンドプレイのパルスド放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を取り付けた Agilent 8890 GC を用いて、高純度水素中の ppb から低 ppm 濃度の二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、アルゴン、酸素、窒素、およびその他の不純物を検出しました。GC メソッドを用いて、GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018、ISO 14687-2019 で指定された要件を満たす低い検出下限、優れた再現性、優れた直線性を実現しました。

はじめに

中国は 2060 年までにカーボンニュートラルを実現するという目標を設定しました。中国政府はこの目標を達成するために、水素エネルギーや自動車用燃料電池、水素燃料補給ステーションなどの新技術の開発を支援しています。水素燃料電池自動車産業は、さまざまな戦略計画に含まれていることからわかるとおり、中国にとって極めて重要です。戦略計画の例には、「国家革新主導の開発戦略の概要」、「中国製造 2025」、「自動車産業の中長期開発計画」などがあります。これまで、世界中の多くの自動車会社が燃料電池乗用車を発売し、北京や上海などの都市は水素燃料補給ステーションネットワークを構築してきました。自動車の動力源としての水素使用が増えるにつれて、ガス中の不純物による汚染を制限する厳しい要件が課せられるようになりました。他の用途で使用される水素の純度に関する仕様も、ますます厳格になっています。水素は、大規模集積回路 (IC) の製造と加工、高純度金属の製錬と加工、液体水素とその誘導体製品の開発と製造、精密機器 (クロマトグラフなど) に使用されるキャリアガス、標準ガス混合物で使用される希釈剤などに使用されます。したがって、水素純度試験、特に高純度水素および超高純度水素の純度試験は、さまざまな水素製造業者や産業ユーザーにとって急速に、なくてはならない技術になってきています。

メタナイザを使用した水素炎イオン化検出器 (FID) に基づく従来の GC メソッドでは、一酸化炭素の検出下限が 50 ~ 100 ppb であり、これは一部の水素ユーザーが必要とする感度を満たしていません。一方で、パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を備えた GC は、一酸化炭素の検出下限を 50 ppb 未満に下げることができ、中国の多くのユーザーに歓迎されています。

PDHID は、イオン源としてヘリウムのパルス DC 放電を使用します。放電ヘリウムの流れと反対向きに流れるカラムからの溶出物が、ヘリウム放電からの光子によってイオン化されます。PDHID は、21.56 eV のイオン化ポテンシャル (IP) を持つネオン (Ne) を除いて、汎用的です。その IP は He 準安定状態のエネルギー (19.8 eV) よりも高く、Ne はあまりイオン化できません。PDHID は、低 ppb 範囲の固定ガスに対する検出可能レベル (MDL) が非常に小さい高感度検出器です。¹

この研究では、プラグアンドプレイ PDHID (Valco Instruments Co., Inc.) を取り付けられた Agilent 8890 GC を使用して、高純度水素中の不純物を定性的および定量的に同時

検出しました。二酸化炭素 (CO₂)、一酸化炭素 (CO)、メタン (CH₄)、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂)、およびその他の不純物を、GC への 1 回の注入で測定しました。このメソッドを、GB/T 3634.2-20112、GB/T 37244-20183、ISO 14687-20194 で指定されている感度、再現性、直線性の要件に照らして評価しました。

実験方法

サンプル

水素キャリアレーション標準 (Air Liquide から購入) の詳細を表 1 に示します。標準には、約 10 ppm の CO₂、CO、CH₄、Ar、O₂、N₂ が含まれていました。メソッドのダイナミックレンジと検出下限をテストするために、Agilent ダイナミック希釈システムを使用してキャリアレーションサンプルを希釈しました。超高純度水素 (99.999 %グレード、Air Liquide) を希釈剤として使用しました。

表 1. 水素サンプルと、各レベルの希釈後の水素サンプル中の不純物の濃度

標準溶液 流量 (mL/min)	希釈ガス (H ₂) 流量 (mL/min)	希釈係数	希釈後のサンプルの濃度 (ppb)					
			CO ₂	CO	CH ₄	Ar	O ₂	N ₂
4.78	0	1	10,100	10,000	10,000	9,900	9,950	9,910
4.78	4.92	2.03	4,977	4,928	4,928	4,879	4,903	4,883
4.78	19.17	5.01	2,016	1,996	1,996	1,976	1,986	1,978
2.84	25.66	10.04	1,006	996	996	987	992	988
2.84	53.96	20.00	502	500	497	492	498	493
2.84	139.16	50.00	202	200	200	198	199	198
2.84	281.66	100.18	101	100	100	99	99	99
1.50	298.50	200.00	51	50	50	50	50	50

装置構成

表 2 の構成の 8890 GC PDHID を使用しました。機器の使用条件を表 3 に示します。

表 2. Agilent 8890 GC-PDHID のシステム構成

バルブシステム	バルブ 1 : 10 ポートバルブ バルブ 2 ~ 4 : 6 ポートバルブ Valve 5 : 6 ポートサンプルスイッチングバルブ ループ容量 : 0.25 mL ヘリウムを使用したパージチャンバは分析バルブ 1 ~ 4 を保護します。
分析カラム	4つのキャピラリークロマトグラフィーカラム カラム 1 および 2 : PLOT-Q カラム 3 および 4 : Molsieve
検出器	パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID)
ダイナミック希釈システム	ニューマティクスコントロールモジュール (PCM) チャンネル 1 は、希釈ガスの制御に使用されます。

表 3. Agilent 8890 GC-PDHID 使用条件

バルブ	ヘリウムパージ流量 : 2 mL/min 室温
カラム流量	カラム 1 : 定圧、35 psi (約 10 mL/min) カラム 2 : 定圧、30 psi (約 10 mL/min) カラム 3 : 30 psi 保持 5 分間、2 psi/min で 40 psi まで昇圧し 16 分間保持 カラム 4 : 定圧、15 psi (約 10 mL/min)
カラム温度	初期温度 50 °C、5 分間保持、その後、20 °C/min で 120 °C まで昇温し 7.5 分間保持 時間 : 16 分
PDHID	150 °C ヘリウム流量 : 32 mL/min
データ採取レート	5 Hz

結果と考察

水素のクロマトグラム

8890 GC-PDHID を使用して得られた 10 ppm レベルの不純物を含む水素標準のクロマトグラムを図 1A に示します。この図から、水素中の CO₂、CO、CH₄、Ar、O₂、N₂、その他の不純物が良好に分離されていることがわかります。ハートカットと二次的分離メソッドを使用して、CO₂ と Ar がパージされていない H₂ マトリックスの影響を受けないようにすると同時に、同じ分析で O₂ と Ar を分離できるようにしました。

10 ppm の水素標準を 200 倍に希釈して、約 50 ppb の濃度の CO₂、CO、CH₄、Ar、O₂、N₂ を含むサンプルを調製しました。図 1B は、

希釈された標準のクロマトグラムと、10 回の連続注入による CO₂、Ar、CH₄、CO の挿入図を示しています。クロマトグラフィーカラムとチューブへの吸着と温度のプログラミングにより、50 ppb レベルで O₂ を測定することは困難でしたが、50 ppb の CO を検出することはできました。ヘリウムパージチャンバを使用してバルブ本体を保護することで、PDHID ベースラインを 1,000 pA 未満に減らすことができました。検出器ベースラインレベルのこの低さは、高純度水素中の ppb レベルの不純物の分析に役立ちます。

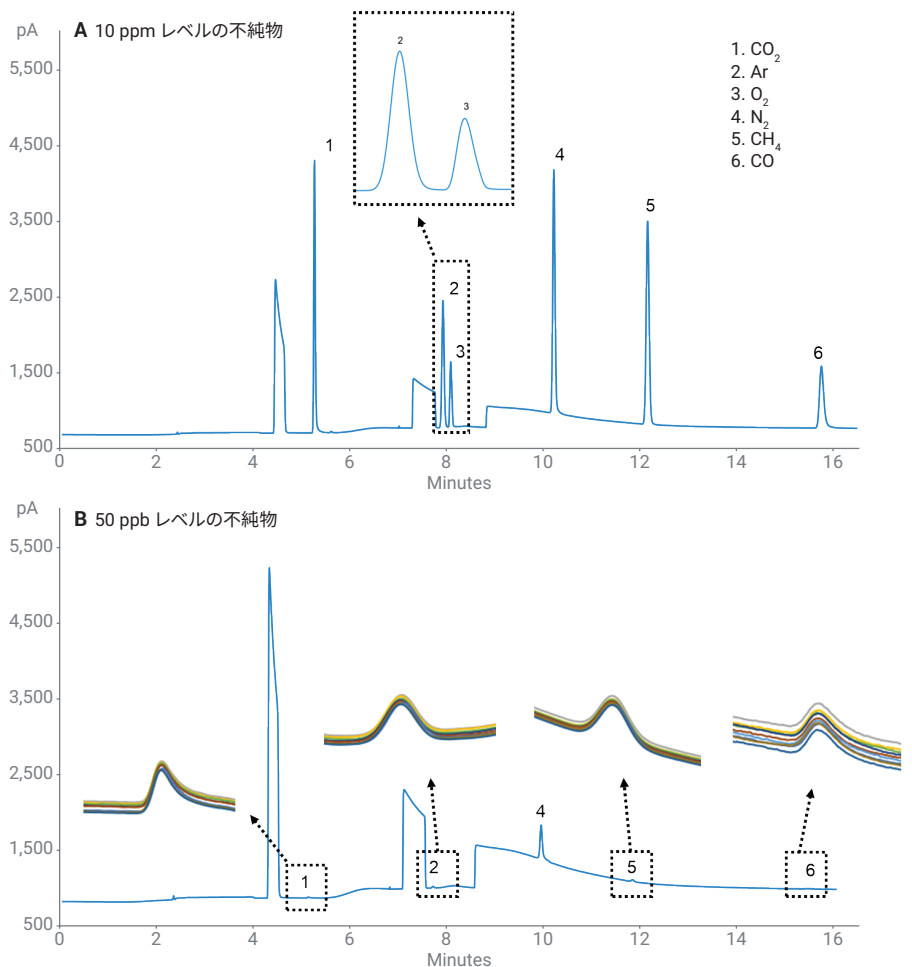


図 1. Agilent 8890 GC-PDHID を使用した、高純度水素中の 10 ppm レベル (A) および 50 ppb レベル (B) の不純物の分析から得られた典型的なクロマトグラム

再現性

表 4 は、約 1 ppm および 50 ppb の濃度のサンプルを 6 回連続して注入した際に得られた、CO₂、CO、CH₄、Ar、N₂ の再現性の結果です。各ガスの具体的な濃度については、表 1 を参照してください。1 ppm サンプルの場合、ピーク高さの相対標準偏差 (RSD) は 1 % 未満であり、50 ppb サンプルの場合、ピーク高さの RSD は 5 % 未満でした。

検出下限

表 4 のメソッド検出下限 (MDL) は、シグナル/ノイズ比 (S/N) = 3 の基準に基づいて、50 ppb のサンプル分析結果を使用して計算しました。5 つの不純物の MDL はすべて 20 ppb 未満であり、GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018、ISO14687-2019 で指定された要件を満たしました。

直線性

各キャリブレーション標準 (表 1) を 6 回注入し、不純物の平均ピーク高さをその濃度に対してプロットしました。線形回帰分析は、機器ソフトウェアによって自動的に実行されました。検量線と線形回帰式を図 2 に示します。挿入図は、CO、CH₄、CO₂、Ar では 50 ppb ~ 1 ppm の濃度範囲を、N₂ では 100 ppb ~ 1 ppm の濃度範囲を示しています。

すべての不純物について 50 ppb ~ 10 ppm の濃度範囲で良好な直線性が得られ、R² 相関係数は 0.995 を超えました。また 50 ppb ~ 1 ppm レベルでも、CO、CH₄、CO₂、Ar に対して優れた直線性がありました。N₂ 検量線の原点のオフセットは、バックグラウンド干渉を示唆しています。干渉は、希釈ガス中の微量のガスと、サンプルラインからの少量の空気の混入が原因であると考えられます。50 ppb 標準の結果を除くと、100 ppb ~ ppm の範囲の N₂ で良好な直線性が得られました。

表 4. Agilent 8890 GC-PDHID の再現性データと検出下限

成分	10 ppm を 1 ppm に希釈				10 ppm を 50 ppb に希釈						
	RT (分)	RT RSD	高さ (pA)	高さ RSD	RT (分)	RT RSD	高さ (pA)	高さ RSD	S/N	濃度 (ppb)	MDL (S/N=3)
CO ₂	5.2697	0.019 %	347.22	0.96 %	5.2867	0.025 %	6.88	1.29 %	196.9	54.1	0.8
Ar	7.9233	0.015 %	175.81	0.17 %	7.9372	0.015 %	11.35	0.83 %	324.7	53.0	0.5
N ₂	10.2213	0.009 %	648.82	0.71 %	10.2320	0.007 %	237.84	0.49 %	6808.2	53.1	0.02
CH ₄	12.1629	0.008 %	294.62	0.22 %	12.1709	0.007 %	12.43	0.39 %	355.7	54.6	0.5
CO	15.7888	0.005 %	76.44	0.30 %	15.8882	0.016 %	2.73	1.93 %	78.2	54.6	2.1

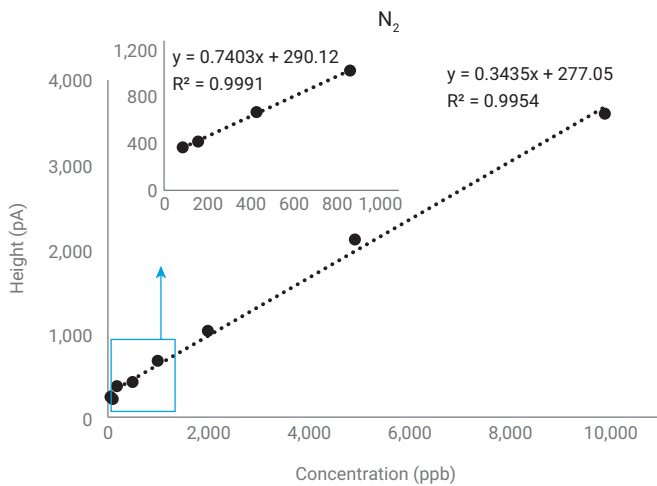
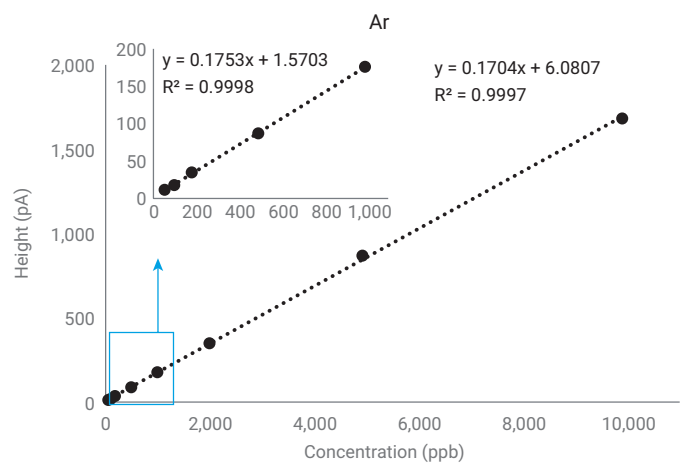
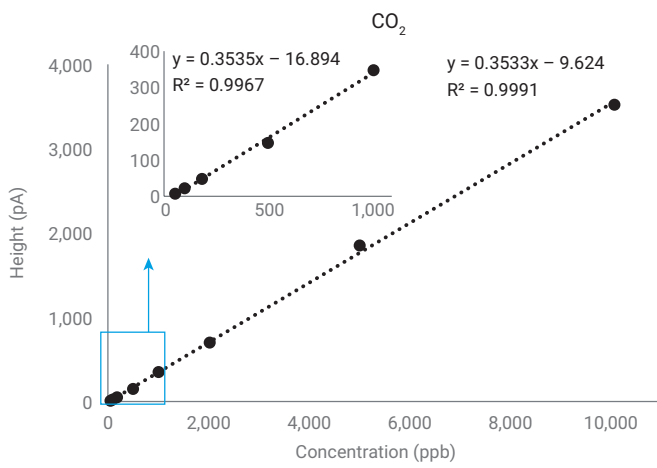
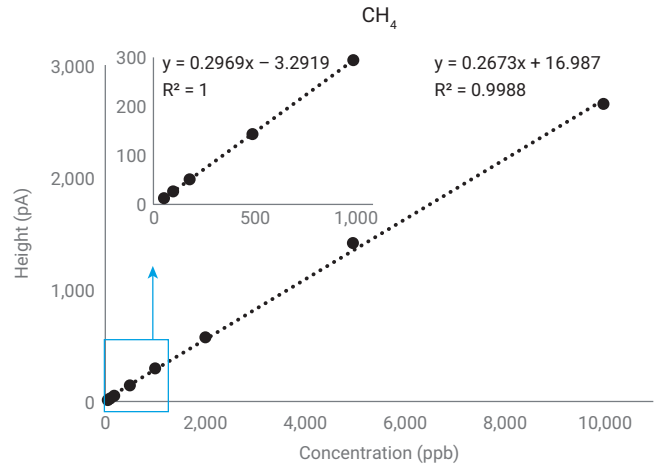
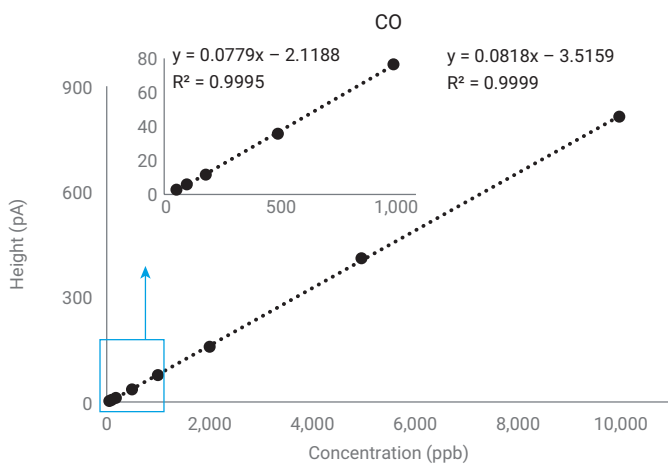


図 2. 50 ppb ~ 10 ppm の範囲の各不純物の直線性

結論

パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を取り付けた Agilent 8890 GC を用いて、高純度水素中の微量不純物を分析しました。CO₂、CO、CH₄、Ar、O₂、N₂ の定性的および定量的検出を、1 回の注入による同じ分析で実現しました。ハートカッティングを使用して、水素のマトリックス効果を減少させ、Ar、O₂、CO₂ のベースライン分離を可能としました。O₂ と Ar の分離も、極低温条件を必要とせずに実現しました。

各不純物の検出下限は 20 ppb 未満で、GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018、ISO14687-2019 規格の要件を満たしました。また、CO、CH₄、CO₂、Ar は 50 ppb ~ 10 ppm の濃度範囲で、N₂ は 100 ppb ~ 10 ppm の濃度範囲で、良好な直線性 (R² > 0.995) を達成しました。

ヘリウムパージチャンバで、バルブ接続ポイントから GC システムへの空気漏れを防ぎ、PDHID のベースラインレベルを 1,000 pA 未満に維持できました。ベースラインを低く維持すると、ppb レベル未満の不純物を含む実サンプルの分析が容易になります。

この GC メソッドを用いることで、高純度水素の生産者とユーザーは、さまざまな不純物をテストでき、燃料水素による汚染の低減や、IC またはガス混合物の収率と性能の向上を実現できる可能性があります。

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いません。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。

DE67222349

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, December 23, 2021

5994-4415JAJP

参考文献

1. Pulsed Discharge Detector Model D-3-I-8890 Instruction Manual, Valco Instruments Co. Inc. VICI publication, accessed December 2021, https://www.vici.com/support/manuals/d3_hp_8890.pdf
2. GB/T 3634.2-2011 Hydrogen. Part 2: Pure hydrogen, high pure hydrogen and ultrapure hydrogen
3. GB/T 37244-2018 Fuel specification for proton exchange membrane fuel cell vehicles—Hydrogen
4. ISO 14687-2019 Hydrogen fuel quality—Product specification