

Application News

No. G283

ガスクロマトグラフィー
Gas Chromatography

燃料電池自動車などで注目される 水素燃料の微量不純物分析

Trace Impurity Analysis of Hydrogen Fuel in Fuel-Cell Vehicle Related Fields

水素を燃料として電気を発生させる燃料電池の技術発展とともに、家庭用燃料電池システムや燃料電池自動車が普及し始めてきました。燃料電池は水素燃料に一酸化炭素などの不純物が含まれていると、電池内部の触媒が被毒し触媒性能が低下するため、高純度の水素燃料を必要とします。2012年に発効された燃料電池自動車用水素燃料の国際規格ISO14687-2では、一酸化炭素の最大濃度を0.2 ppmとしているほか、酸素や二酸化炭素、炭化水素類についても最大濃度を規定しています。水素中の不純物分析には、従来、複数の検出器やカラムを組み合わせた複雑なシステムが必要であり、コストやメンテナンスの面で課題がありました。

バリア放電イオン化検出器 (BID) は、ヘリウムとネオンを除くほとんどの化合物をTCDやFIDなどの汎用検出器と比較して高感度に検出することが可能な、新しい汎用検出器です。本アプリケーションニュースでは、BIDを搭載した高感度ガスクロマトグラフTraceraを用いた、水素中一酸化炭素の高感度分析と水素中不純物の一斉分析例をご紹介します。

R. Kubota

■Rt-Msieve 5A カラムによる一酸化炭素の高感度分析

High-Sensitive Analysis of Carbon Monoxide Using the Rt-Msieve 5A Column

Molecular sieves 5A系のカラムは空気成分と一酸化炭素の分離が良好であり、一酸化炭素の分析に適したカラムです。

標準ガスを水素で希釈して、各成分(空気成分除く)を約0.2 ppmに調製し、このガスをRt-Msieve 5Aカラムを用いて測定しました。

クロマトグラムをFig. 1に、分析条件をTable 1に示しました。一酸化炭素の検出下限値(S/N = 3)を算出したところ、0.032 ppmとなりました。

Table 1 水素中微量不純物の分析条件 (Rt-Msieve 5A カラム)
Analytical Conditions for Trace Impurities in Hydrogen (Rt-Msieve 5A column)

Model	: Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)
Column	: RESTEK Rt-Msieve 5A (30 m × 0.53 mm I.D., df = 50 μm) with Particle Trap 2.5 m
Column Temp.	: 35 °C (2.5 min) -20 °C/min-250 °C-15 °C/min-270 °C (3.42 min)
Inj. Mode	: Split 1:7
Carrier Gas Controller	: constant linear velocity mode (He)
Linear Velocity	: 45 cm/sec
Det. Temp.	: 280 °C
Discharge Gas	: 50 mL/min (He)
Inj. Volume	: 3 mL

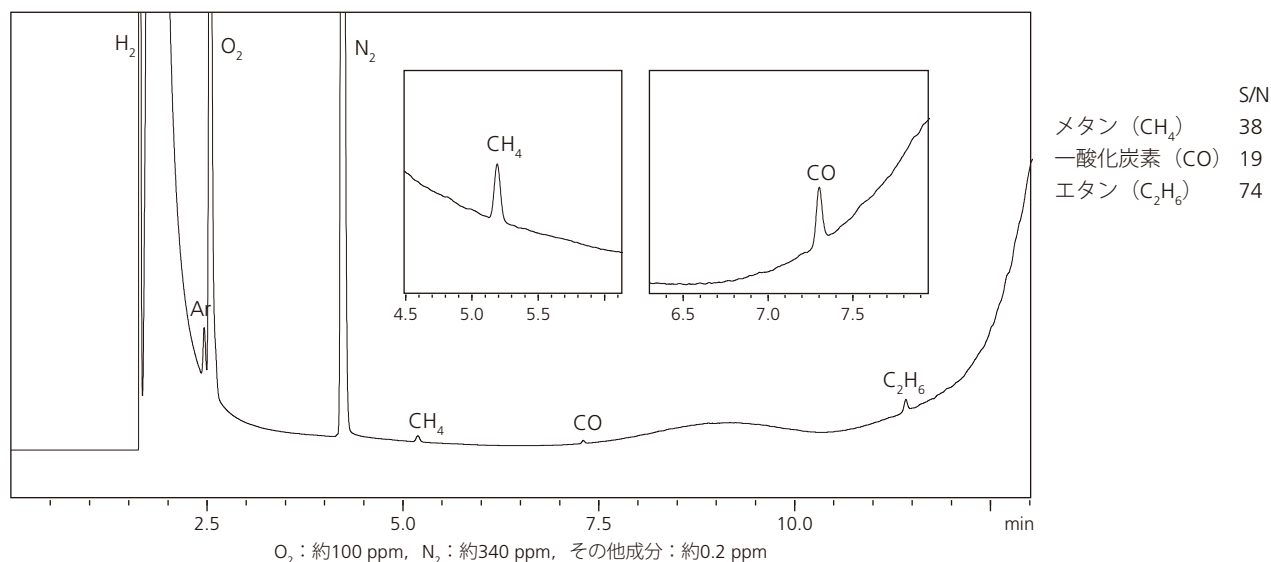


Fig. 1 水素中微量不純物のクロマトグラム (Rt-Msieve 5A カラム)
Chromatogram of Trace Impurities in Hydrogen (Rt-Msieve 5A column)

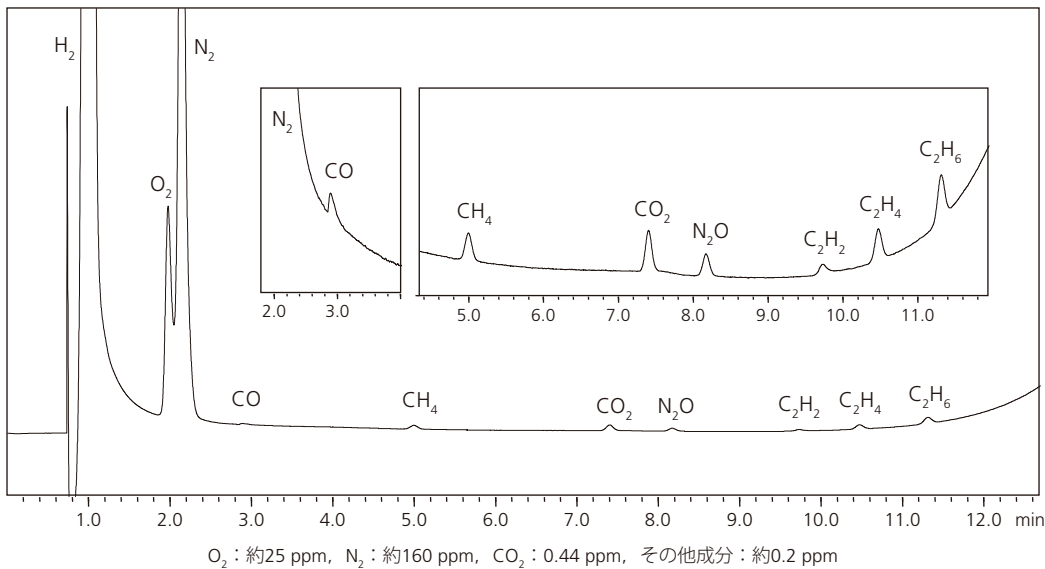
Micropacked ST カラムによる 水素中不純物の一斉分析

Simultaneous Analysis of Impurities in Hydrogen Using the Micropacked ST Column

Rt-Msieve 5A カラムは二酸化炭素が溶出しないため、二酸化炭素が対象成分に入っている場合は別の系で分析する必要があります。Micropacked ST カラムは二酸化炭素含む無機ガスと低級炭化水素の分離が可能であり、水素中不純物の一斉分析に適しています。

標準ガスを水素で希釈して、各成分（空気成分除く）を約 0.2 ppm に調製し、このガスを Micropacked ST カラムを用いて測定しました。

クロマトグラムを Fig. 2 に、分析条件を Table 2 に示しました。一酸化炭素の検出下限値 (S/N = 3) を算出したところ、0.078 ppm となり、Rt-Msieve 5A カラムの結果より劣りませんが、ISO14687-2 の規定最大濃度を十分検出できる結果が得られました。



	S/N
一酸化炭素 (CO)	7.7
メタン (CH ₄)	27
二酸化炭素 (CO ₂)	42
亜酸化窒素 (N ₂ O)	21
アセチレン (C ₂ H ₂)	8.3
エチレン (C ₂ H ₄)	31
エタン (C ₂ H ₆)	42

Fig. 2 水素中不純物の一斉分析クロマトグラム (Micropacked ST カラム)
Chromatogram of Simultaneous Analysis of Impurities in Hydrogen (Micropacked ST column)

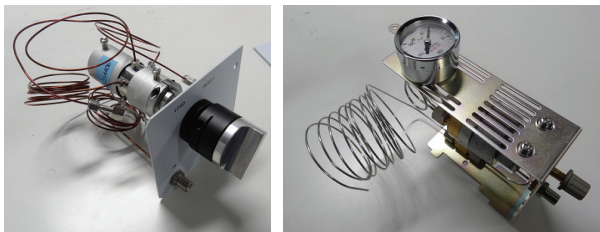
Table 2 水素中不純物の一斉分析条件 (Micropacked ST カラム)
Analytical Conditions for Simultaneous Analysis of Impurities in Hydrogen (Micropacked ST column)

Model	: Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)
Column	: Micropacked ST (2 m × 1 mm I.D.)
Column Temp.	: 35 °C (2.5 min) -20 °C/min-250 °C-15 °C/min-265 °C (3 min)
Inj. Mode	: Split 1:4
Carrier Gas Controller	: pressure mode (He)
Pressure Program	: 226.8 kPa (2.5 min) -15 kPa/min-400 kPa (3.2 min)
Det. Temp.	: 280 °C
Discharge Gas	: 50 mL/min (He)
Inj. Volume	: 3 mL

本分析では装置へのガスの導入にガスサンプラ MGS-2010 を使用し、SPLITTER-INJ (P/N:221-76252-41) を用いてカラムを接続しました。

MGS-2010 は Tracera (GC-2010 Plus) 用のマニュアルガスサンプラです。周辺大気の流れ込みを低減するパージ機構が付いています。SPLITTER-INJ は標準のスプリット/スプリットレス注入口を介さずに試料をスプリットできる特別な注入ユニットです。

MGS-2010 で試料ガスを注入し、SPLITTER-INJ でガスサンプラとカラムを接続することで、O₂、N₂ など微量の空気成分を高い精度で定量分析することが可能です。



バルブ部 パージ用マニュアルフローコントローラー

Fig. 3 ガスサンプラ MGS-2010
MGS-2010 Gas Sampler

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2015年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-02502-480IK
2015.3