



JASIS 2016

新技術説明会

## 水素中全イオウ測定システムのご紹介

2016年9月7日

株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ

白井 孝

## ■ 開発の背景

---

- 水素エネルギー社会の広がりに伴い、水素純度の要求が高いものになってきた。
- ISO規格においても、酸素、窒素を始め十数成分の測定が求められている。
- 特に硫黄化合物に関しては、ガスクロ法において低濃度を測定する有効な手立てがなかったため、濃縮法を利用した全硫黄測定システムの開発を行った。

## ・開発における目標

---

- 水素ガス中に含まれる硫黄化合物を**全硫黄** ( $\text{H}_2\text{S}$ )として測定できること。
- ISO14687-2に定められている硫黄分の濃度 (**0.004ppm**)が測定(定量)できること。
- 自動分析にて使用するため、オペレーターによる**特別な作業を必要としない**こと。

以上の条件を満たす必要がある

## ISO 14687-2とは？

- 燃料電池自動車用の燃料仕様の国際標準化規格

水分 5ppm	THC 2ppm	酸素 5ppm	ヘリウム 300ppm
窒素 アルゴン 100ppm	二酸化炭素 2ppm	一酸化炭素 0.2ppm	全硫黄化合物 <b>0.004ppm</b>
ホルムアルデヒド 0.01ppm	ギ酸 0.2ppm	アンモニア 0.1ppm	全ハロゲン化合物 0.05ppm

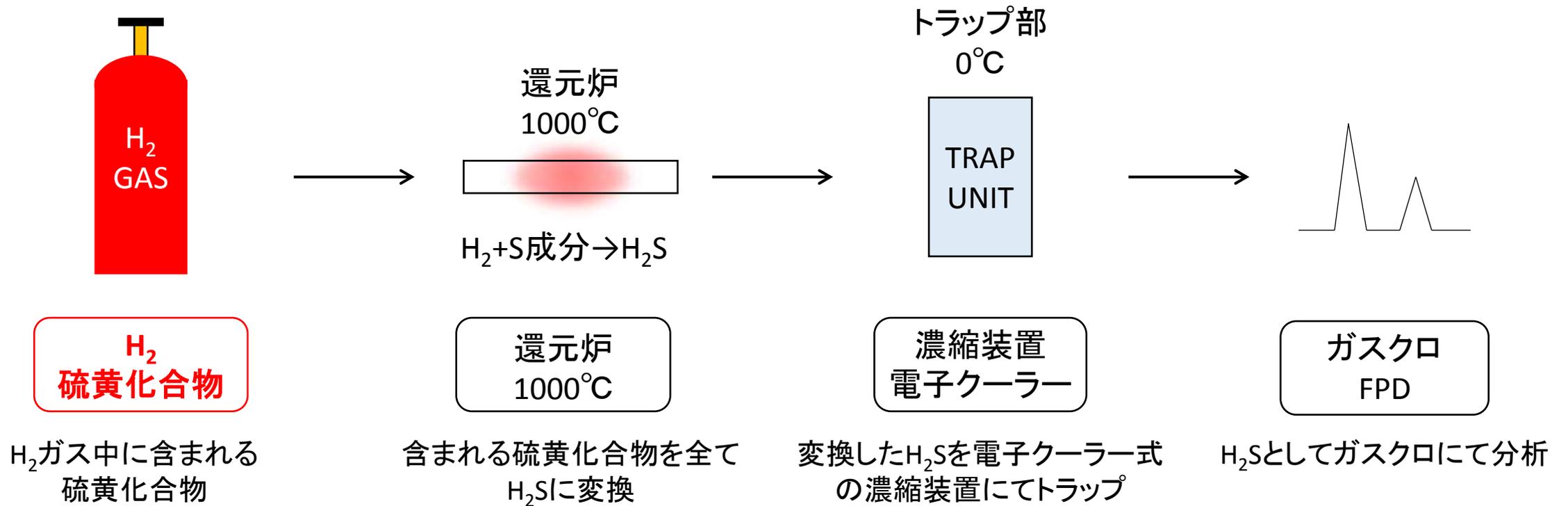
全硫黄化合物は0.004ppm(4ppb)とガスクロにて直接測定するには濃度が低い

## ▪ 目標に対するアプローチ

---

- 水素中に含まれる硫黄化合物を全硫黄成分として測定するには？  
→硫黄化合物を硫化水素に還元して測定(還元炉の使用)
- ガスクロマトグラフにて全硫黄成分として0.004ppmを測定するには？  
→濃縮を行う必要がある(濃縮装置)
- オペレーターの作業を必要とせず、濃縮を行うには？  
→液体窒素等を使用せず、電子クーラーを使用する(ペルチェ素子)

# 装置概要



# ・システム外観

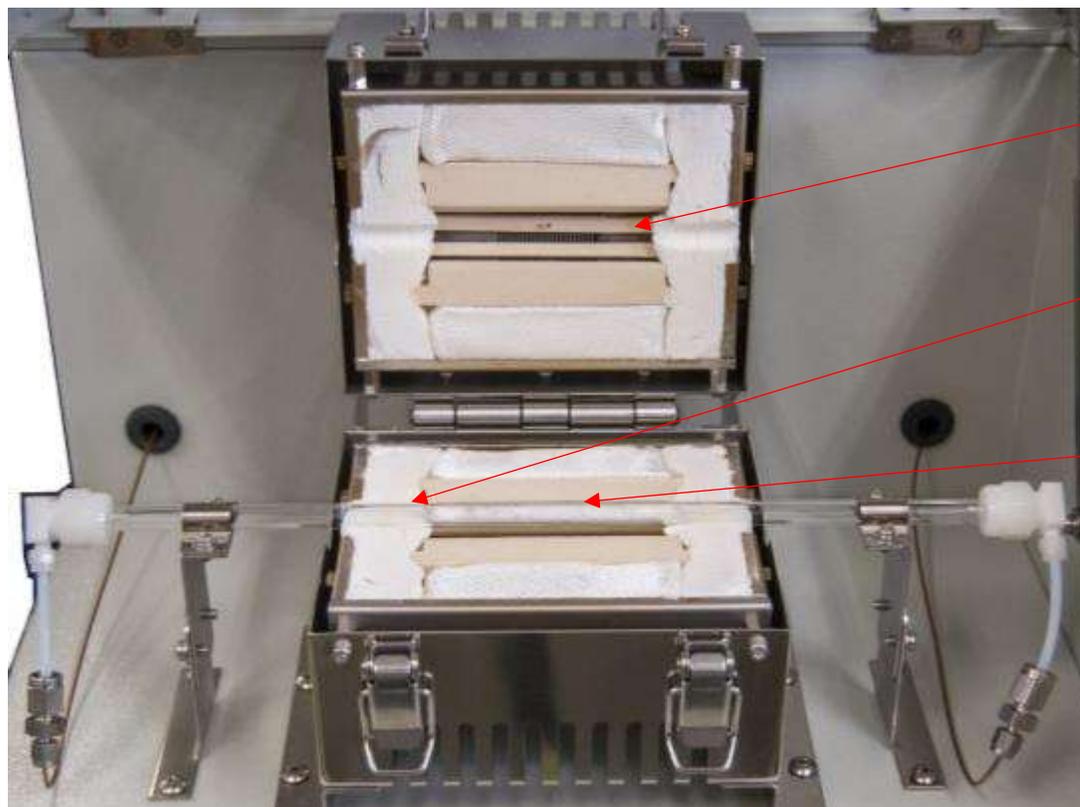


還元・濃縮部  
(GTS-203H)

測定部  
(GC7100FPD)

制御・データ処理部  
(PC)

# 還元炉について

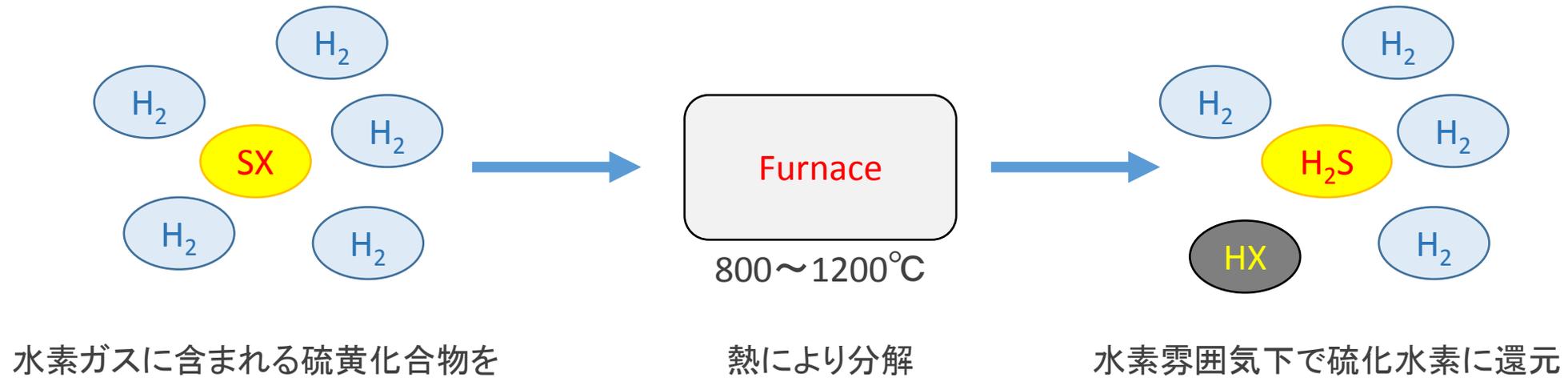


炉本体: 最高使用温度1200°C

石英管:  $\phi 6\text{id} \times \phi 8\text{od} \times 300\text{mm}$

充填物: 特殊処理済み充填剤

# 還元方法



水素ガスに含まれる硫黄化合物を

熱により分解

水素雰囲気下で硫化水素に還元

## ・従来装置との比較

	本システム (還元あり、濃縮あり)	従来装置 (還元あり、濃縮なし)	分離分析 (還元なし、濃縮なし)
分析時間	40min	10min	30min
下限値	約0.4ppb (濃縮量:80mlにおいて)	約20ppb	約30ppb (保持時間の長い成分に 関してはさらに低下)
主成分ガス	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> ,He,Ar,H <sub>2</sub> 等
特徴	全硫黄として測定可能 濃縮を行うため感度アップ	全硫黄として測定可能	全硫黄として測定不可 分離分析

# ・分析条件

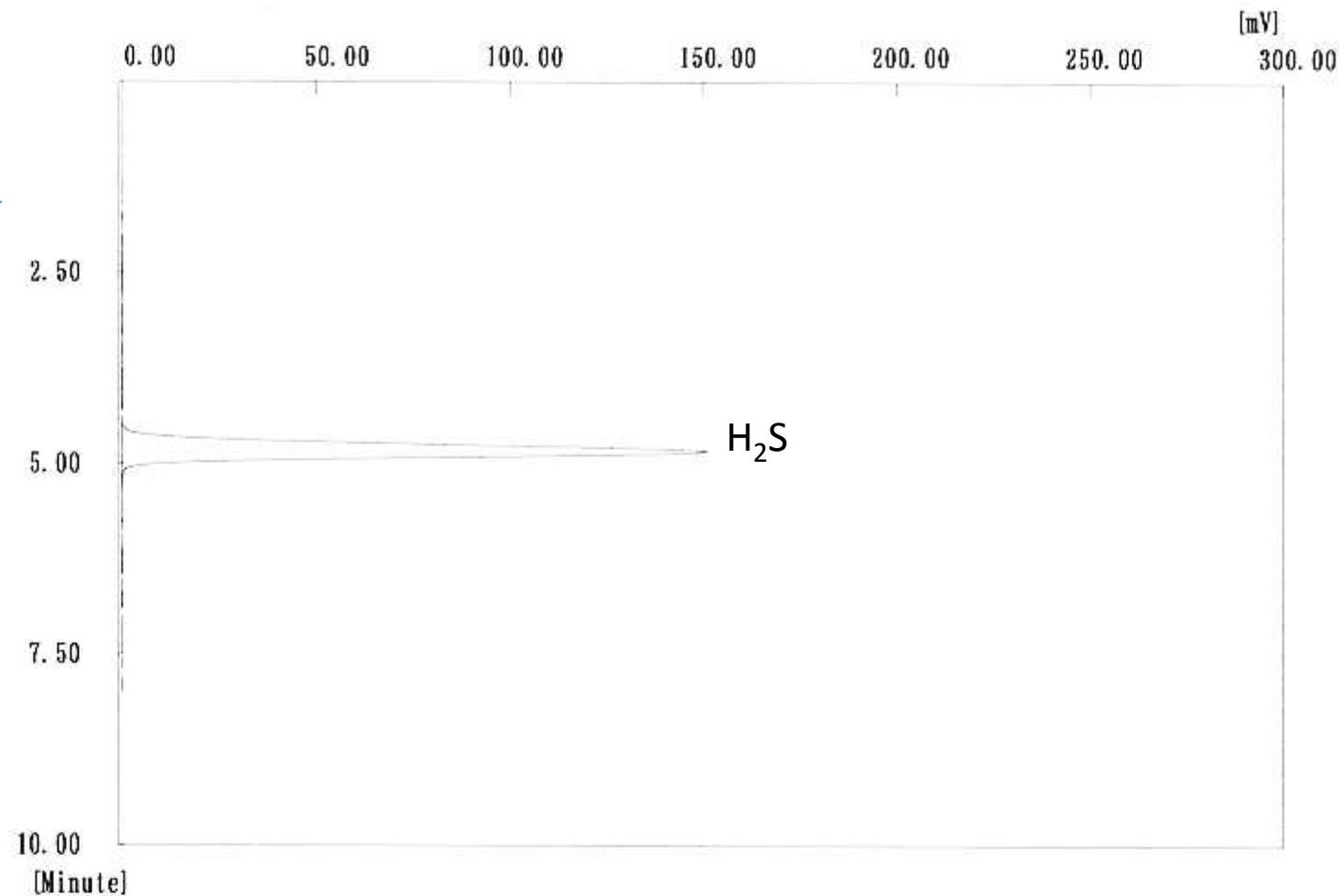
---

- ガスクロマトグラフGC7100FPD
  - 分析カラム : パックドカラム Glass2.0m
  - キャリヤー圧力 : 120kPa
  - 燃焼用H<sub>2</sub> : 60kPa
  - 助燃用Air : 95kPa
  - OVEN Temp : 120°C
  - DETECTOR Temp : 150°C
- 自動ガスサンプラーGTS-203H
  - 濃縮量 : 80ml
  - 還元炉温度 : 1000°C
  - パージガス圧力 : 80kPa

# 分析例 (H<sub>2</sub>S-20ppb)

## • H<sub>2</sub>S濃縮分析

- 測定ガス: H<sub>2</sub>S-約20ppb/H<sub>2</sub>
- 80ml濃縮分析
- 還元炉温度: 1000°C

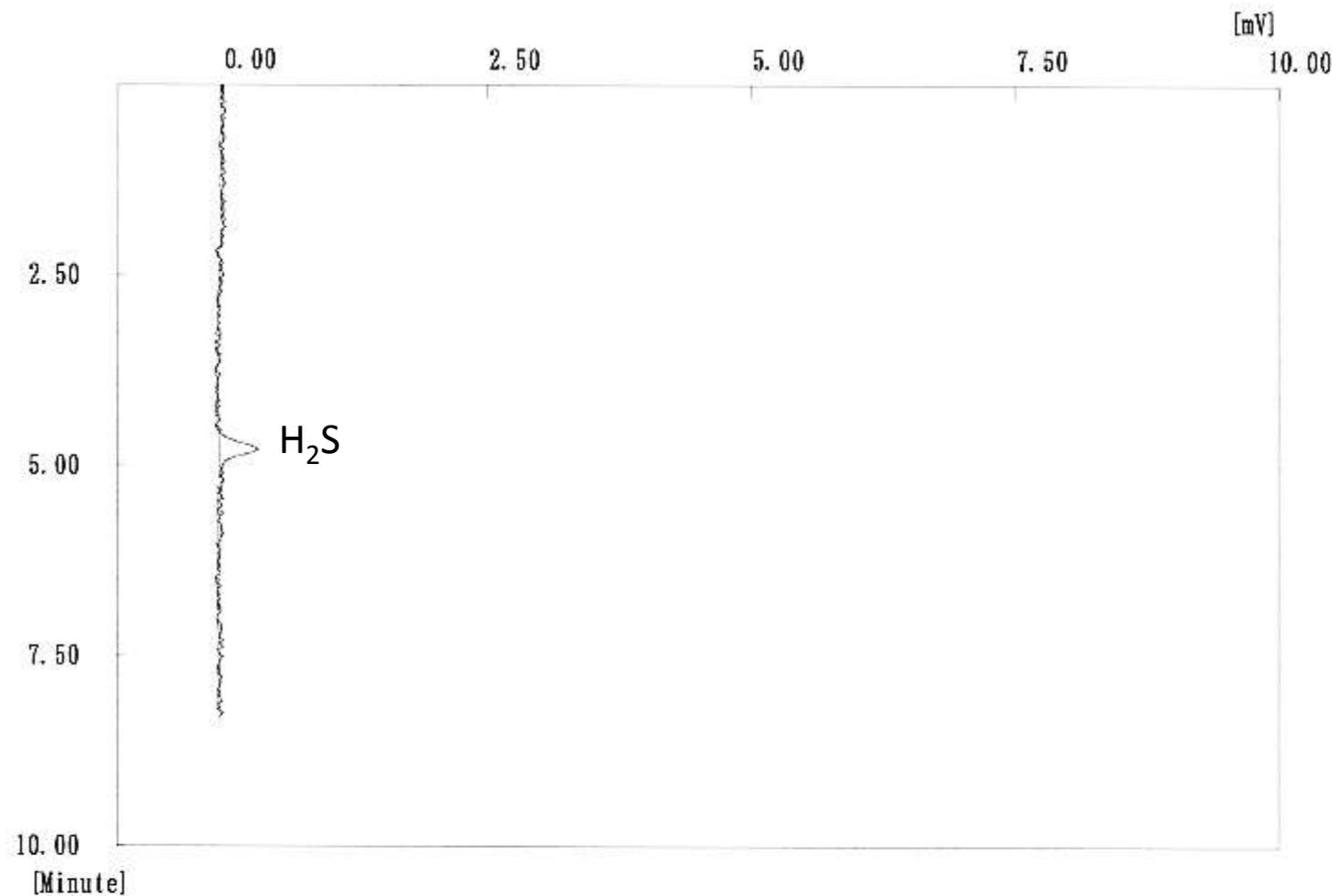


指数計算法 No.	成分名	リテンションタイム (分)	面積 (Count)	高さ (mV)	濃度 (ppb)
1	H <sub>2</sub> S	4.822	2063794	151.109	19.895
			2063794	151.109	19.895

# 分析例 (H<sub>2</sub>S-1ppb)

## • H<sub>2</sub>S濃縮分析

- 測定ガス: H<sub>2</sub>S-約1ppb/H<sub>2</sub>
- 80ml濃縮分析
- 還元炉温度: 1000°C

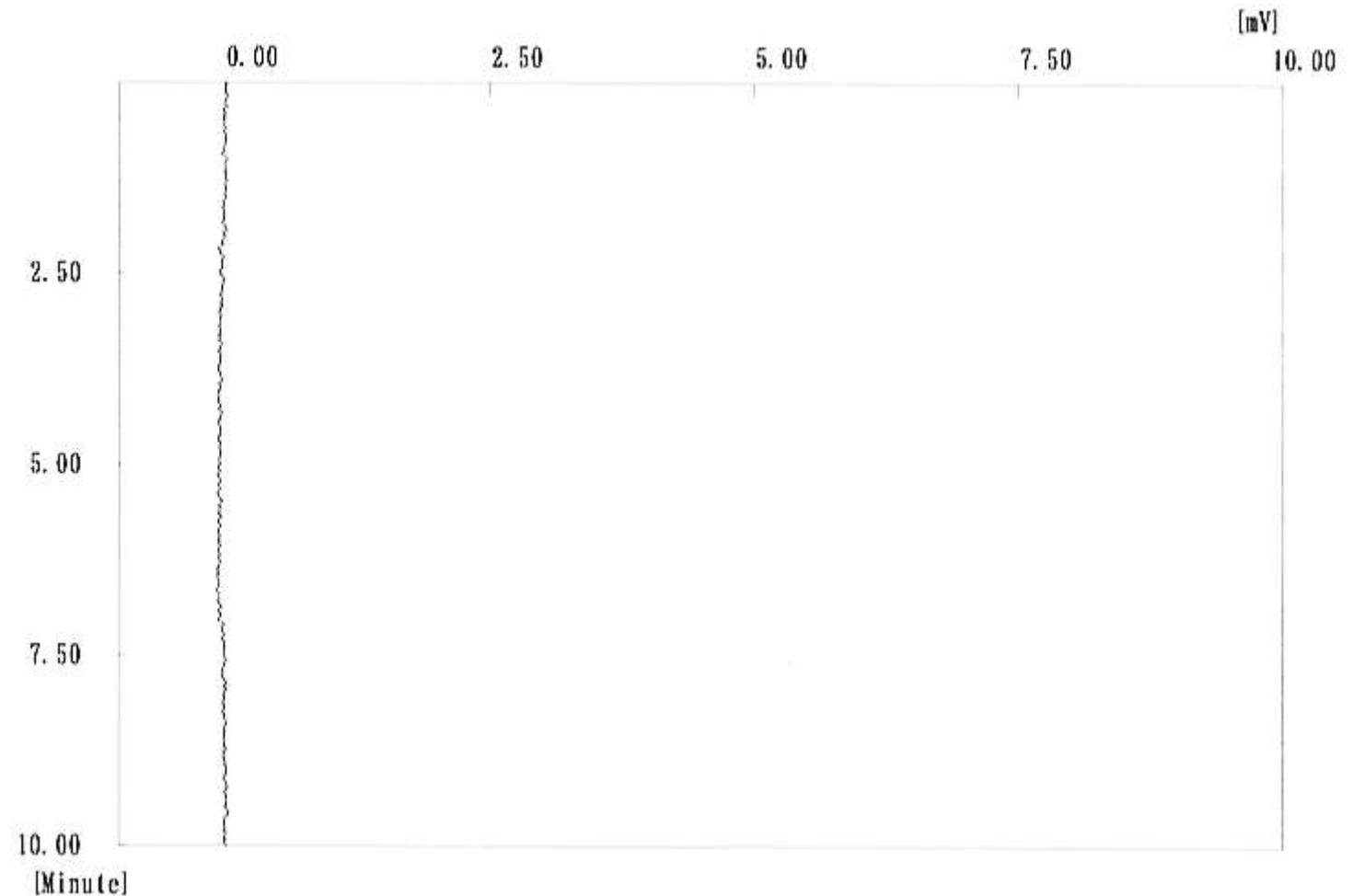


指数計算法 No.	成分名	リテンションタイム (分)	面積 (Count)	高さ (mV)	濃度 (ppb)
1	H2S	4.784	5107	0.368	0.989
			5107	0.368	0.989

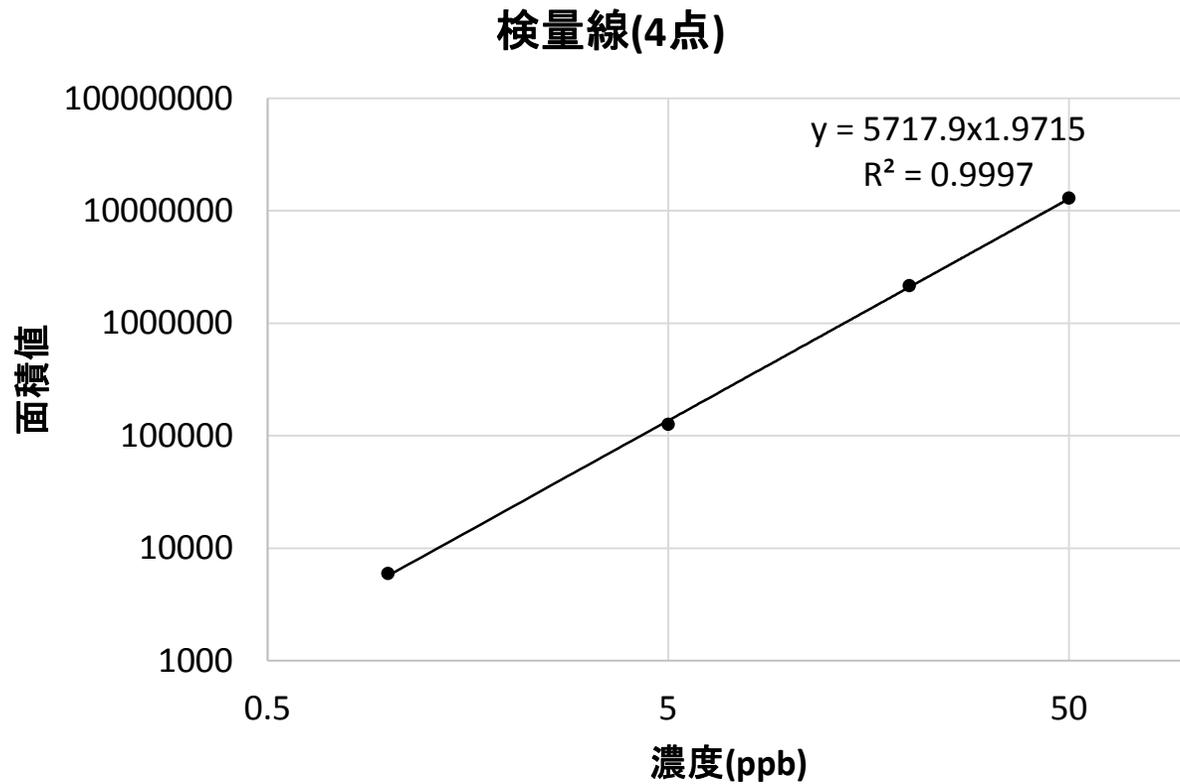
## ▪ 分析例 (H<sub>2</sub>-Pure)

### • 水素によるブランク試験

- 測定ガス: 高純度水素 (99.9995%)
- 80ml濃縮分析
- 還元炉温度: 1000°C



# 検量線 (1ppb, 5ppb, 20ppb, 50ppb)



濃度(ppb)	1回目	2回目	3回目	平均値
1	6337	5578	5969	5961
5	114594	132451	130449	125831
20	2129391	2171847	2172249	2157829
50	12079868	13138513	13633433	12950605

※測定ガスはH<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>バランス 数値は全て面積値

## ・変換率試験(気体サンプル)

試験ガス	測定値	変換率
H <sub>2</sub> S	20.00ppb(基準値)	—
COS	19.58ppb	97.9%
CH <sub>3</sub> SH	19.94ppb	99.7%
SO <sub>2</sub>	16.56ppb	82.8%

※H<sub>2</sub>S-20ppbを基準として変換率を計算  
還元炉の温度は1000℃  
試験ガス濃度はすべて20ppb/H<sub>2</sub>バランス  
手作業による希釈につき、希釈誤差を含む

## ・変換率試験（液体サンプル①）

試験ガス	測定値	変換率
DMS	16.18ppb	80.9%
DMDS	15.16ppb	75.8%
Thiophene	14.96ppb	74.8%

※還元炉の温度は1000°C

試験ガスは20ppbを作成

DMDSのみ1分子に硫黄を2原子含むため10ppbにて作成  
手作業による希釈につき、希釈誤差を含む

## ・変換率試験(液体サンプル②)

試験ガス	希釈値	測定値	変換率
DMS	30.2ppb	31.67ppb	104.9%
DMDS	25.2ppb	52.96ppb	105.1%
Thiophene	28.0ppb	26.76ppb	95.6%
THT	25.1ppb	23.91ppb	95.2%

※還元炉の温度は1100℃

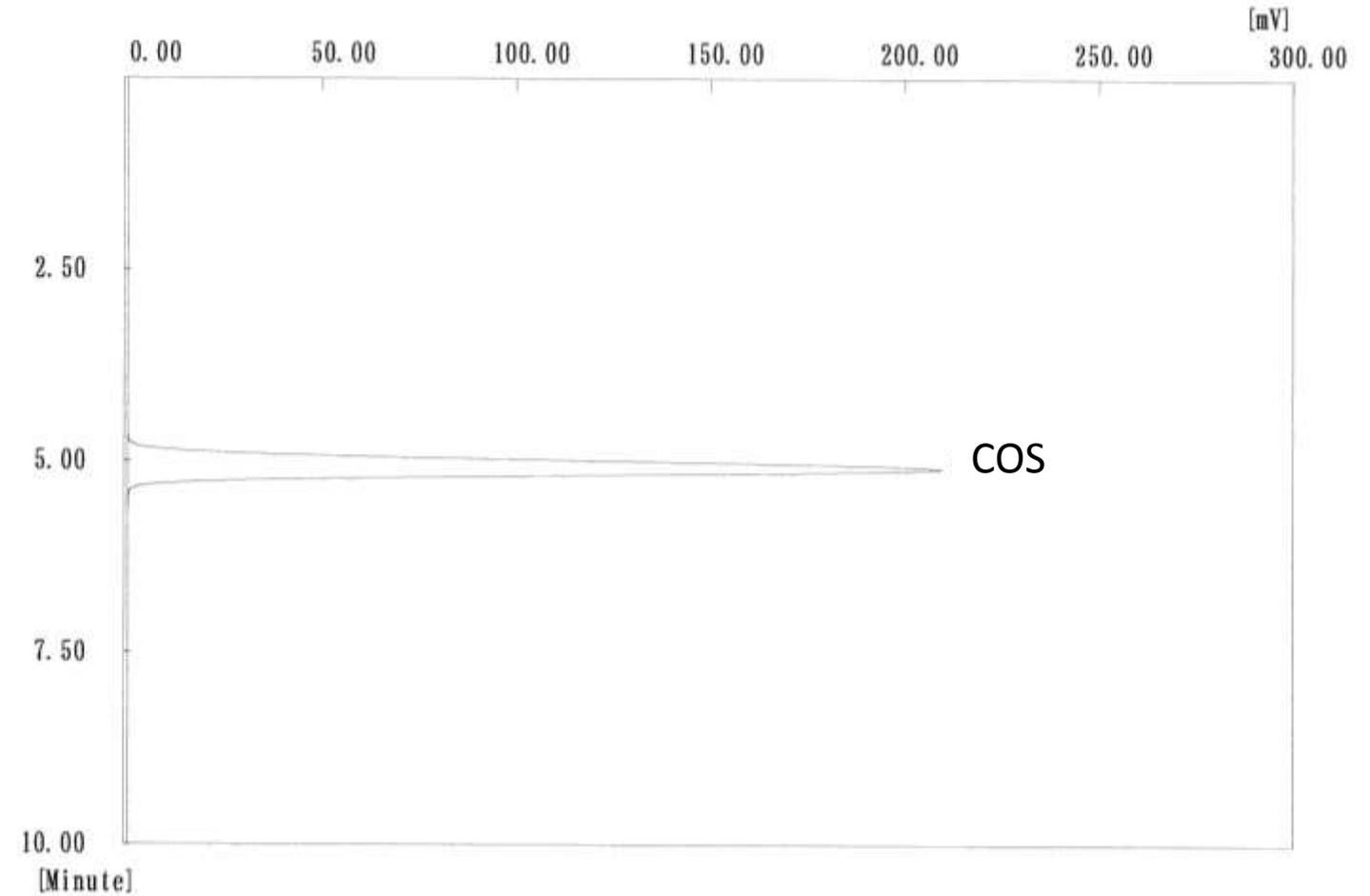
手作業による希釈につき、希釈誤差を含む

# 温度による変換(室温)

## COSのH<sub>2</sub>S変換①

### 分析条件

- 還元炉温度: 室温
- 80ml濃縮分析
- 測定ガス: COS-約20ppb/H<sub>2</sub>

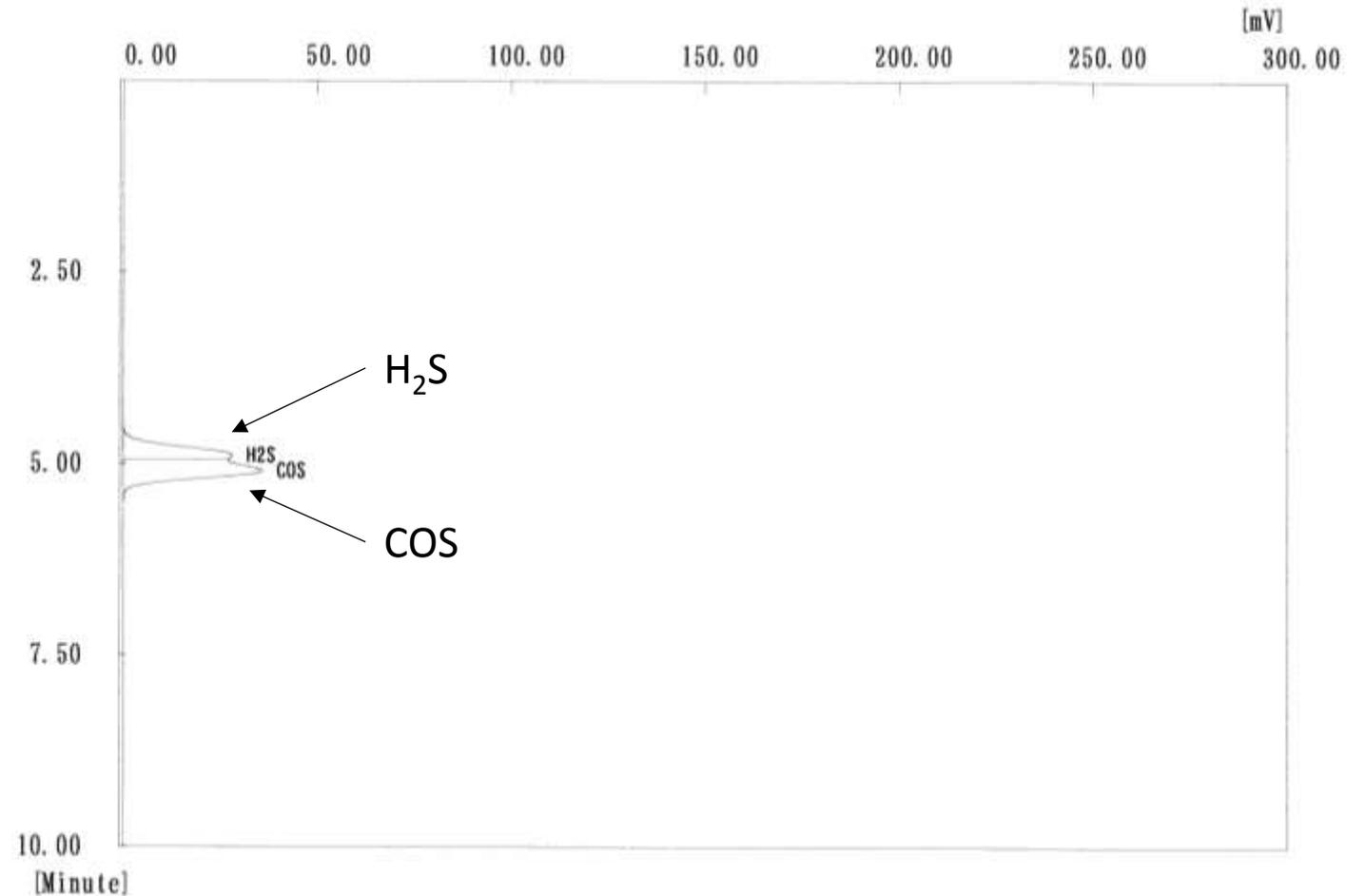


# 温度による変換 (600°C)

## COSのH<sub>2</sub>S変換②

### 分析条件

- 還元炉温度: 600°C
- 80ml濃縮分析
- 測定ガス: COS-約20ppb/H<sub>2</sub>

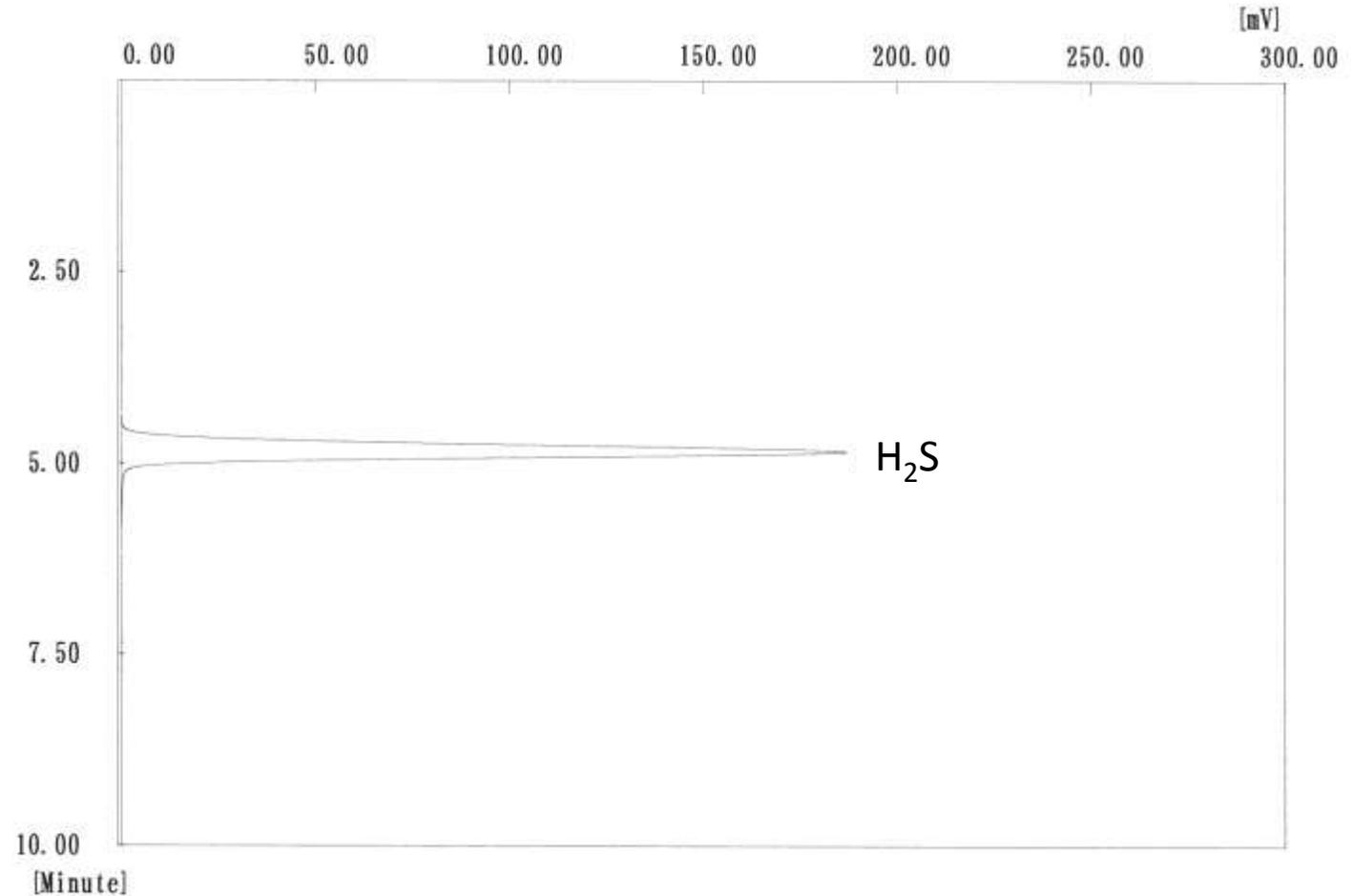


# 温度による変換(800°C)

## COSのH<sub>2</sub>S変換③

### 分析条件

- 還元炉温度: 800°C
- 80ml濃縮分析
- 測定ガス: COS-約20ppb/H<sub>2</sub>

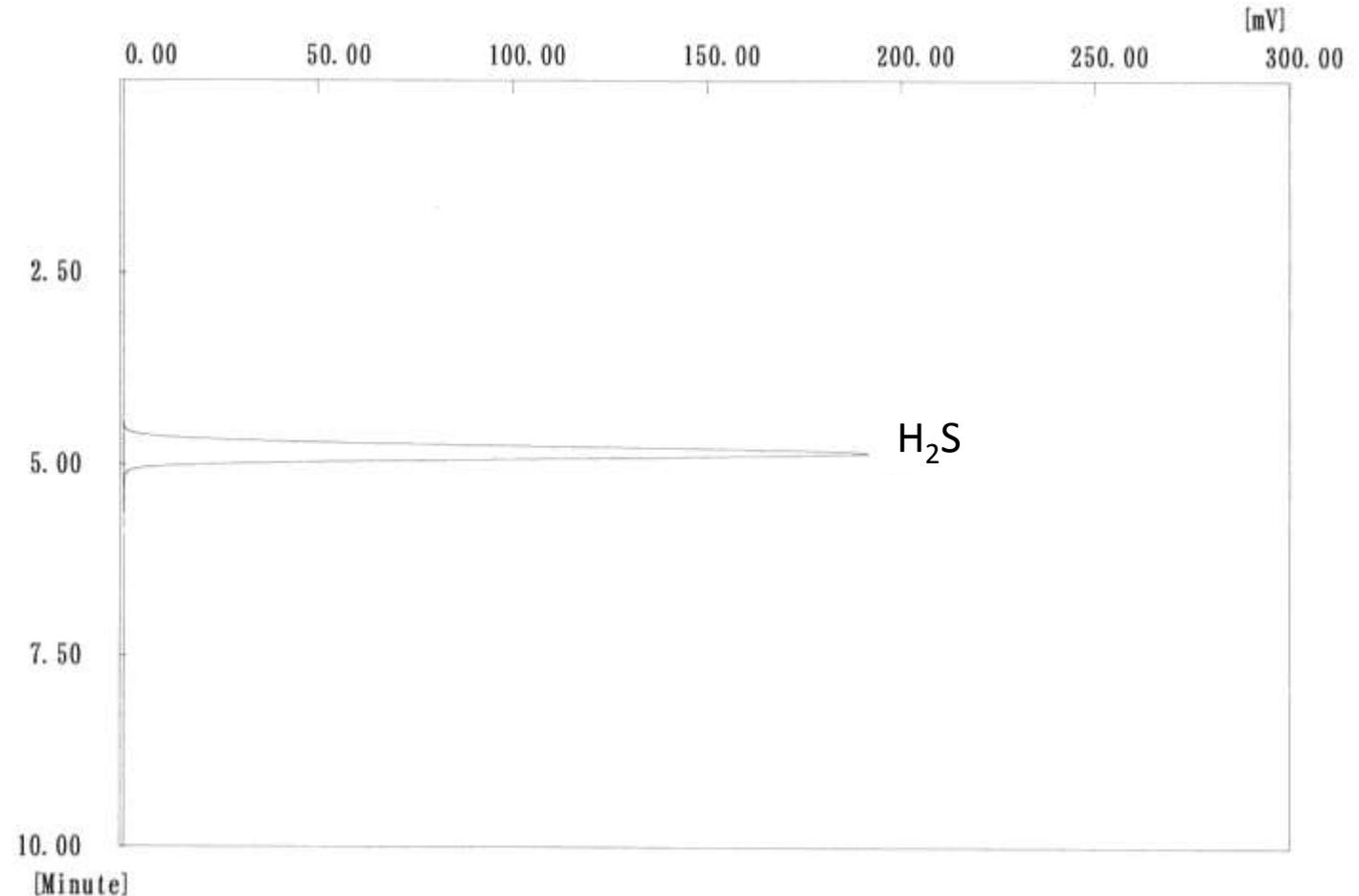


# ・温度による変換(1000°C)

## COSのH<sub>2</sub>S変換④

### 分析条件

- 還元炉温度: 1000°C
- 80ml濃縮分析
- 測定ガス: COS-約20ppb/H<sub>2</sub>



## ▪ まとめ

---

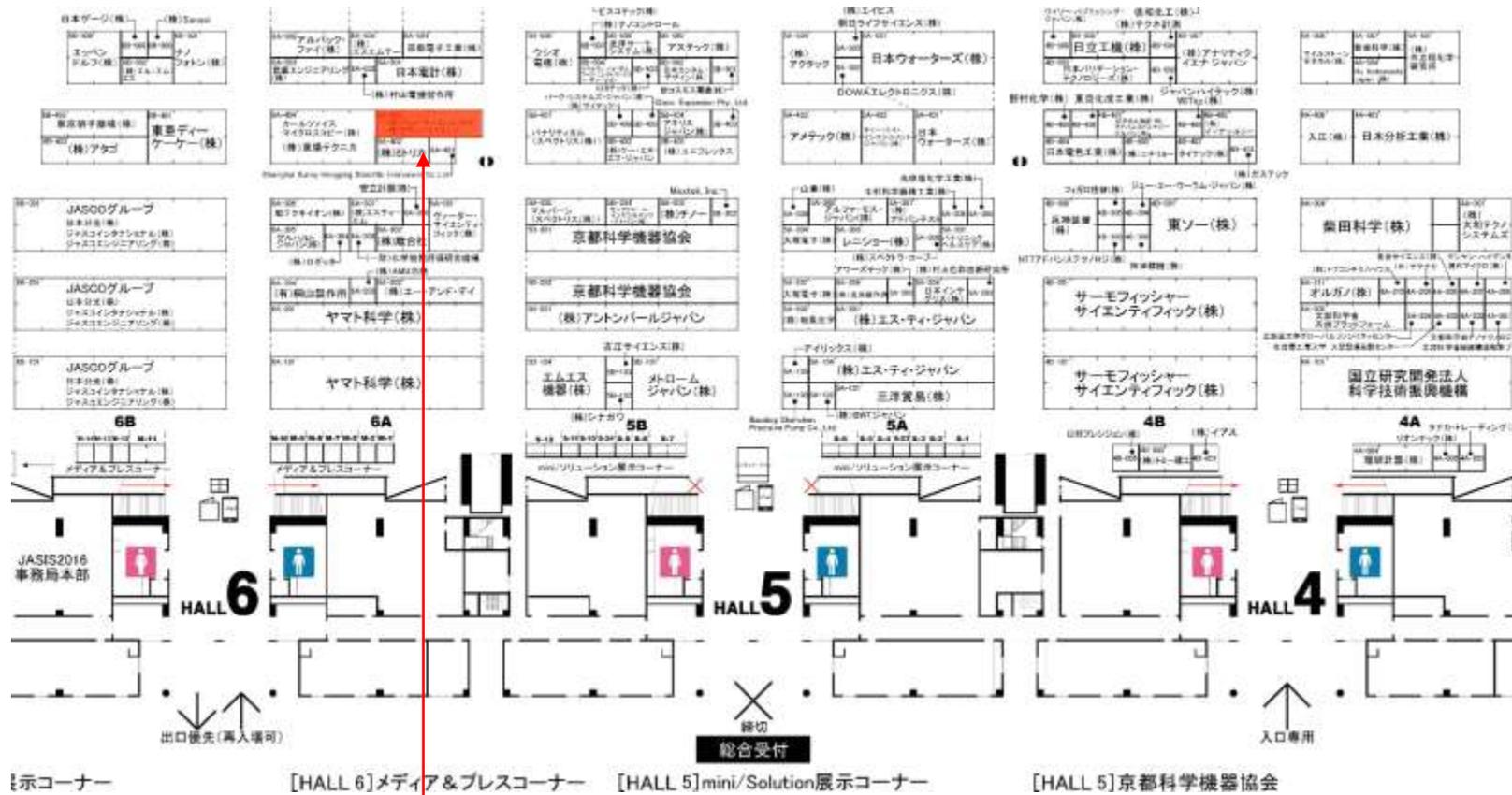
- 本方式では全硫黄として測定するため硫黄成分を $\text{H}_2\text{S}$ に変換しています。
- 濃縮を行い、1ppb以下まで測定を行うことができます。
- 本システムはISO14687-2に示されている全硫黄化合物の分析が可能です。
- オペレーターの操作を必要とせず、連続した分析が可能です。

# ■ 今後の課題と目標

---

- 装置の小型化、一体化
- 濃縮量の増加による0.4ppb以下の測定
- 水素以外のガス(燃料ガス、工業ガス)への応用
- 標準ガスを高精度に希釈する手法の確立

# ・展示ブースのご案内



展示ブース: 6A-403 (株)ジェイ・サイエンス・ラボ

ご清聴ありがとうございました