

技術紹介

半導体ガスセンサ式微量水素分析計の開発

Development of Trace Hydrogen Analyzer Using Semiconductor Gas Sensor

三木 雄 輔*

MIKI Yusuke

1. はじめに

当社液ガス製造事業所における製品の品質管理用の分析計としてガスクロマトグラフ (GC) が利用されており、管理対象の不純物種に合わせ様々な仕様の GC が設置されている。製品ガス中の水素不純物も GC により管理されており、製品規格値により要求管理レベルが異なるため、搭載する検出器を使い分けている。製品規格値が水素濃度 0.1ppm 未満と低濃度の場合にはパルス放電式光イオン化検出器搭載ガスクロマトグラフ (GC-PDD) が必要となるが、本体価格が 700 万円程度と高価である。そこでコストダウンを目的に半導体ガスセンサを検出器とした GC に着目した。

半導体ガスセンサは金属酸化物が高温に加熱される際に還元性のガスに感度を持つことを原理としている。半導体ガスセンサの長所として、低価格、長寿命、還元性ガスに対して高感度等が挙げられる。この検出器を搭載した半導体ガスセンサ式ガスクロマトグラフ (SGC) をエフアイエス株式会社 (以下、エフアイエス) に当社向け特殊仕様で製造委託した。

本稿では今回製作した SGC の概要を述べると共に、装置に関する評価結果を報告する。



図1 微量水素分析計の外観

2. 分析計の構成

図1及び表1にSGCの外観写真並びに主な仕様を記した。製作元のエフアイエスは以前より高感度水素分析装置としてSGCを製造販売しているが、品質管理用の分析計として用いる場合に構造面や配管系に課題があり、装置の環境影響が大きい他、試料導入毎の測定誤差が大きいといった課題点があった。そこで同社へ当社用途向けに改良した仕様にて製作を依頼した。改良点は大きく分けて以下の4点である。

- (1) 試料ガス導入をシリンジから六方バルブへ変更
- (2) キャリヤガスを大気吸引供給からポンペ供給へ変更
- (3) 装置配管材を樹脂からステンレスへ変更
- (4) 専用測定ソフトを管理分析用途に最適化

上記を反映した分析装置の評価流路を図2に示す。SGCのキャリヤガスは高純度空気ポンペを用いている。装置操作及びデータ収集はデジタル信号により伝達し、基本的な操作はPCによりなされる仕様となっているが、今回、ガスサンプラー駆動のためのアナログ信号入力に対応させた。また六方バルブをガスサンプラーに使用し、外部入力により自動サンプリングを行い、測定を開始する仕様とした。

上記変更点を加えた装置の性能評価について次項より説明する。

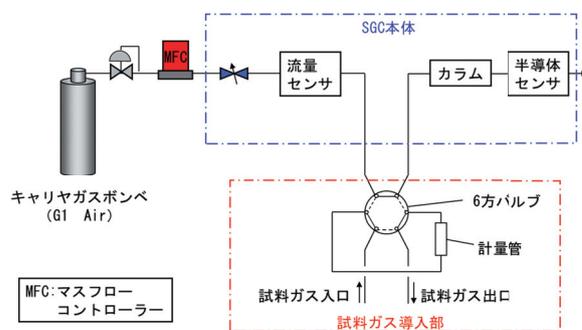


図2 装置流路図

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

表1 微量水素分析計の主な仕様 (改良後)

型 式	SGHA-C1
検 知 方 式	半導体ガスセンサ式ガスクロマトグラフ法
キャリアガス	高純度空気ボンベ
検知対象ガス	窒素, 酸素, アルゴン中の水素
測定濃度範囲	0.05~10ppm
測 定 精 度	校正濃度で±15%
試料採取方法	ガスサンプラーによる導入方式
測 定 時 間	240秒/回
外 形 寸 法	440(W) × 365(D) × 130(H) mm
重 量	約 13kg

3. 評価結果

3.1 直線性と検出下限

水素濃度0~1000ppb の範囲で検量線を作成した。その結果を図3に示す。検量線は上記範囲でゼロ点を含め、8点測定し、各濃度はガスセンサ出力を10回測定した時の平均値である。図3より検量線のR² (相関係数) が0.9928となり、直線性は良好であった。

また濃度1ppmの測定結果から算出した検出下限値は10ppbとなり、希釈した水素濃度10ppbのガスに対しても応答を示し、十分な感度を有することを確認した。

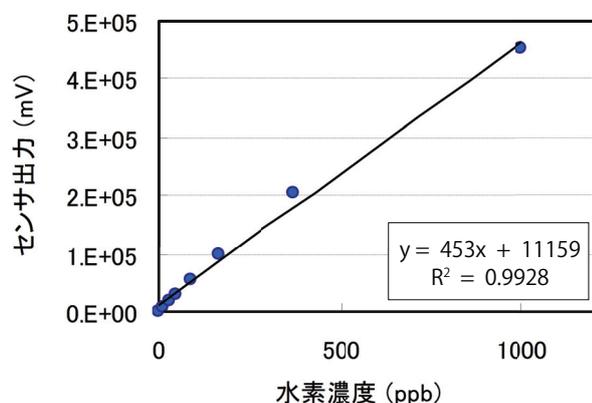


図3 検量線

3.2 再現性

3.1項の測定データを用いて、測定値の変動係数(CV)を求めることにより、再現性を評価した。その結果、水素濃度1ppm測定時のCVは0.4%となり、GC-PDD (1%未満) と同等の性能を持つことを確認した。

3.3 ベースガス (窒素, 酸素, アルゴン) の影響

窒素を含めた3種のベースガス中の水素濃度1ppmをそれぞれ連続測定し、平均値を計算した。各ガスの

測定値の差は4%未満となり、ガス種の測定値への影響が無いことを確認した。

3.4 環境影響

環境試験器を用いて分析計の環境影響を評価した。温度、湿度をそれぞれ10~35℃, 40~80%RHで変化させ、各温湿度で水素濃度1ppmを測定した。その結果、キャリアガスを高純度空気ボンベとする仕様にする事で20%以上あった測定値の変動を10%未満まで抑制できることを確認した。

3.5 安定性

水素濃度1ppmの標準ガスを1日に数回測定し、測定値の平均値を約1か月間記録した。測定1日目の測定値を基準とした出力の経時変化の結果を図4に示す。1か月間の出力変動は5.1%であった。これはGC-PDDの1か月間の変動(8.8%)と比較しても十分安定性があり、実運用では月単位で校正を行えば良いと言える。

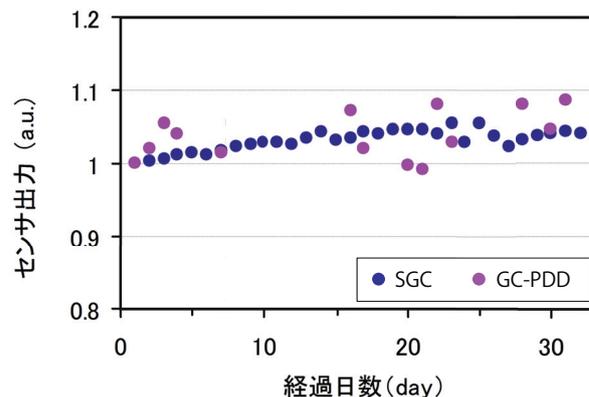


図4 経時変化の結果

4. まとめ

半導体ガスセンサ式ガスクロマトグラフを当社向けに改良した仕様にてエフアイエスに製作依頼し、性能を評価した。その結果、構造面や配管系等に改良を加えることで、従来仕様での課題点であった装置の環境影響を抑えることができ、更に検出下限及び安定性の向上が図れた。また直線性や繰り返し性も良好であり、当社関連の液ガス製造事業所での使用においても問題ないことが確認できた。

最後に、装置はGC-PDDに対して小型、約半分以下と安価で製造できるため、今後、当センターの受託分析、製造事業所の管理分析計として、省スペース、コストダウンを図ることが可能である。

参考文献

- 1) セラミックス 43 (2008) No. 5 p421-423