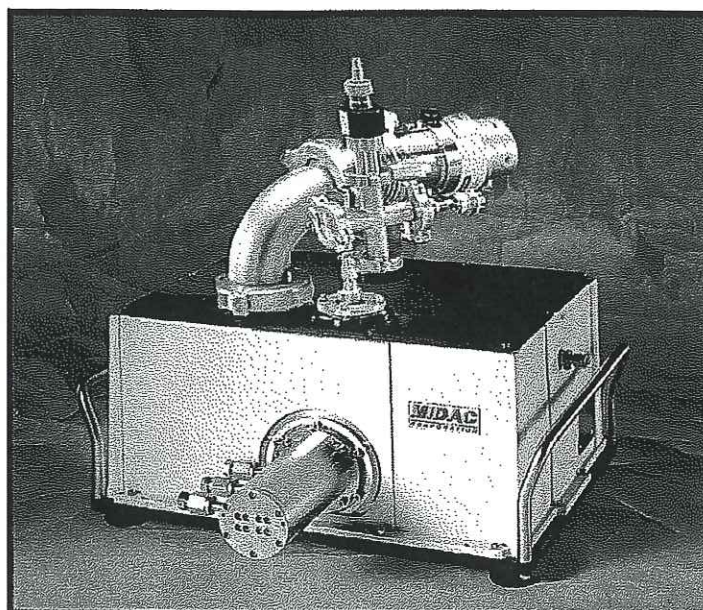


MIDAC FT-IR による
腐食性ガス中の低濃度水分測定オンラインモニタリング



[概要]

Midacは、腐食性ガス中の水分を測定するためのポータブルなプロセス分析計を開発しました。本システムは、低濃度の水分に関連するその他のターゲットガスを様々な濃度レベルで同時に測定することができます。入口サンプル圧力は大気圧から 30PSI まで対応します。設計や環境により異なりますが、水分の最低検出限界(MDL)は最高で 10 ppbv を達成しています。また設定によっては高濃度や最高 5000PSI の高圧における水分測定も可能です。流量設定は 0.1~2.0lpm です。工場からの電力供給およびサンプルがあるだけで本システムは稼働できます。

本システムは、パーセントレベルのアンモニアに含まれる ppm 以下の水分測定がリアルタイムで求められるアンモニア工場に導入されて来ました。現地に設置されたシステムは高い精度と信頼性を誇っています。他の汚染物質やメタンおよびその他の有機化合物のような副生物も同時にモニターすることができます。上述のケースでは ppm レベルの水分、パーセントレベルのアンモニア、パーセントレベルのメタンを同時に測定することが出来ます。本システムは(NFPA 分類)クラス 1 デビジョン 2 の環境にも対応しています。

[キーワード]

FTIR、MIDAC、赤外線、工程分析、連続監視、アンモニア、水、H₂O、水分、メタン、現地分析、腐食性ガス、露点

[序論]

測定技術は多々ありますが、どの技術を用いてもうまく腐食性ガス中の水分を分析することはできませんでした。アンモニアプラントで採用されている化学発光露点計あるいは冷却鏡分析装置などの多くの水分測定技術ではアンモニア中の水分を測定することはできません。

本システムは単一ライン、あるいは Midac の自動切り替えシステムまたは手動操作によるマニュアルから低圧のサンプルガスが流れ込む仕組みになっています。しかしオプションで、高圧のガスを制御可能なレベル(30PSI)まで減圧してガスを流し込むようにすることもできます。本システムには液体窒素の必要がない電子冷却の MCT が採用されています。

システムの構成部品には無水アンモニアに対して不活性な材質が使用されています (ステンレススチール、石英、Kalrez、ニッケルおよびゴールド)。セルを含むサンプルセルの入口側のコンポーネントはサンプルガスの凝縮またはセル壁への吸着を防ぐために加熱します。

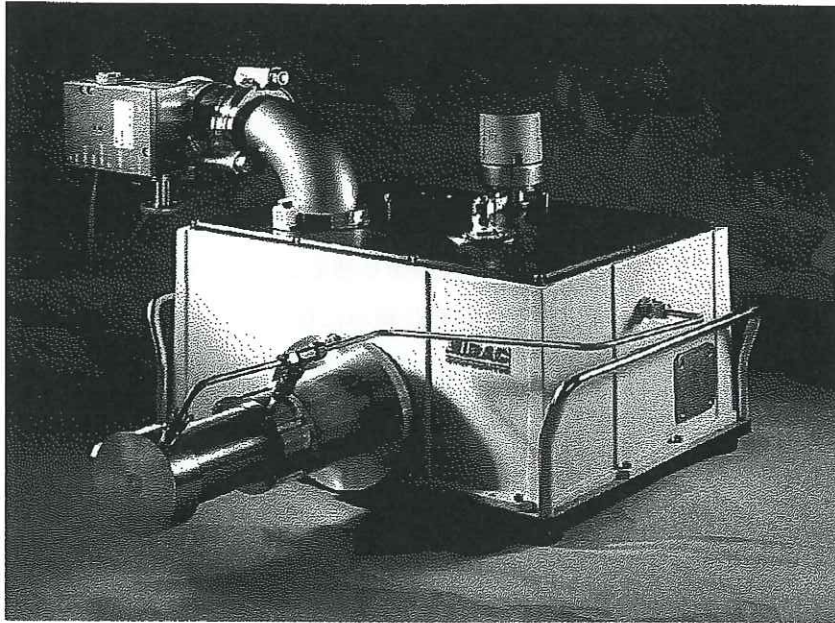
本体内部に IR 光源(温度 1300K)があり、赤外光はここから Midac が設計したマイケルソン干渉計内部の CaF₂ 分光器 (ビームスプリッター)に入射します。分光器により入射光は移動鏡と固定鏡に分光し、これらの干渉光が石英窓材を透過して過熱されたガスセルに入射します。そしてガスセルから出てきた光が光学的にフィルターされ、電子冷却の MCT 検出器(狭帯域)に入射します。

セルは光が往復するよう設計された「ホワイトセル」と呼ばれるタイプで、光路長は 4m です。セルの容積はわずか 160cc です。セルの窓材にはサンプルに対して化学的に不活性な石英、Oリングには Kalrez を使用しています。また、セル壁への吸着を防ぐためにセルは加熱します。

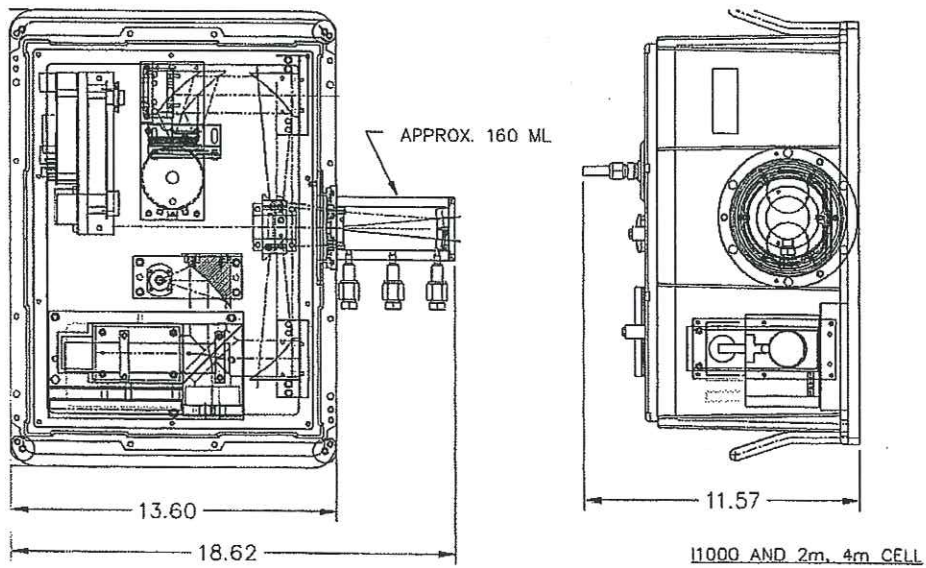
本体内に水分が存在すると本体内の光路で水の吸収ピークが発生し測定精度を損なうため、本体を真空に引いて使用します。オイルレスのダイヤフラム粗引きポンプとターボ分子ポンプの組み合わせで最高真空到達度が 10⁻⁷torr になるまで真空引きします。ポンプカートは重量はわずか 12 ポンドで持ち運びができます。システムはすべて AC 120V で稼働します。

年 1 回の定期保守時と 3~5 年ごとの部品交換時以外は基本的にシステムを休止させる必要はありません。またプロセス側の要因あるいは切り替えシステムの故障等による急激な加圧に備え、リリーフバルブおよび換気をシステムに組み込むこともできます。

システムは連続で稼動しほぼリアルタイムで濃度およびトレンドグラフを表示できるように設計されています。管理室でのモニターあるいは外部データロギングのために 4-20mA アナログ信号を最大 8 チャンネルで出力することができます。



システム構成図



MIDAC
CORPORATION

校正は Midac のラボあるいは現地でユーザー様の指定されたレベルに応じて実施します。校正はシステムが機能している限り有効です。ターゲットガスの濃度の精度は 2~3%以内です。

システムを使用するに際し、現地にてハードウェアおよびソフトウェアの両方についてのオペレーショントレーニングを受けていただきます。また、ユーザー様自らで校正のレンジまたはターゲットガスに変更することを望まれる場合は、測定メソッドの作成および検量線の設定についてのトレーニングを受ける必要があります。

分析方法(AutoQuant 中の HydroQuant 機能)

FTIR ガス分析時の HydroQuant 方法は、腐食性ガス中の水分測定およびオープンパスでの火山の噴煙測定のアプリケーション用に MIDAC が開発したものです。サンプルのほとんどが腐食性で危険なガスであったため、バックグラウンドを取らなくてもデータを採取する技術が求められていました。またこのバックグラウンドに少しでも水分が存在すると正確な結果が得られません。

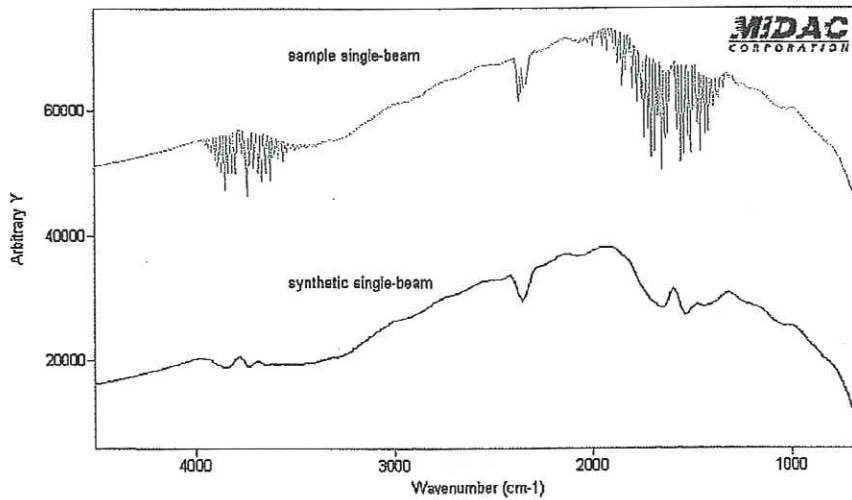
HydroQuant アルゴリズムとは各サンプルのインターフェログラムから合成シングルビームを生成するものです。

まず、サンプルのインターフェログラムに下記のガウス関数を掛けます:

$$e^{-\left(\frac{x^2}{k^2}\right)}$$

次に合成されたインターフェログラムを平滑化します。

インターフェログラムの両端に移動していくと関数の値はゼロに近づきます。この処理をすることでシングルビームには水の吸収のないシングルビームが得られ、完全にパージされたものと同様のバックグラウンドが得られます。

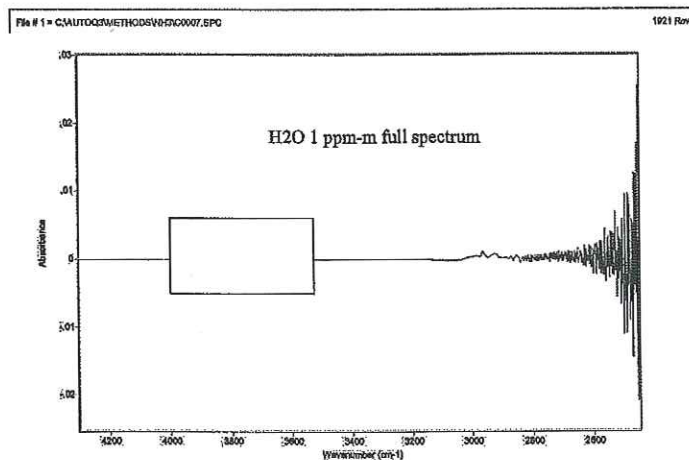


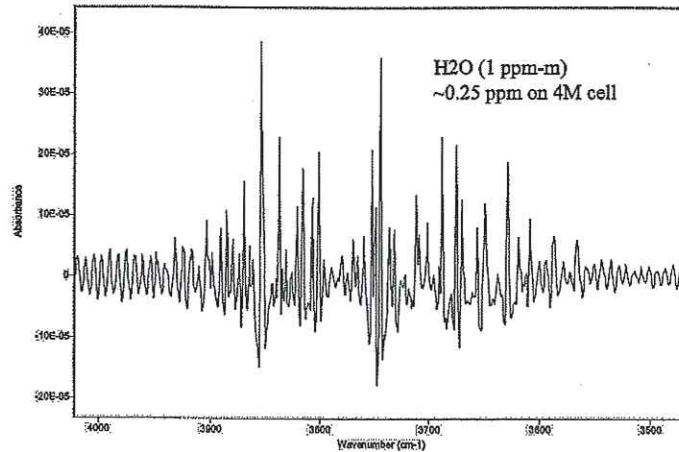
サンプルシングルビーム(上段)と合成されたバックグラウンドシングルビーム(下段)
 サンプルは空気。2cm-1、256 スキャン、K=1200 で採取

K バリューは、ガウス関数の計算方法を修正するためにユーザー様で選択できるパラメーターです。K バリューが高いほど、ガウスの計算値の減少が速く、分解能が低いインターフェログラムが生成されます。

バックグラウンドを採取する際には長い時間を要しますが、合成バックグラウンドを使用することで時間をかなり節約できます。一般的に水分測定は低濃度のケースが多く、ガスセルを乾燥させて水分を取り除くために何時間もかかります。こうした手法はピークの帯域が狭い化合物には有効ですが、水分測定には適していません。

下図に、装置から採取した一般的な典型的な吸光度スペクトルを示します。

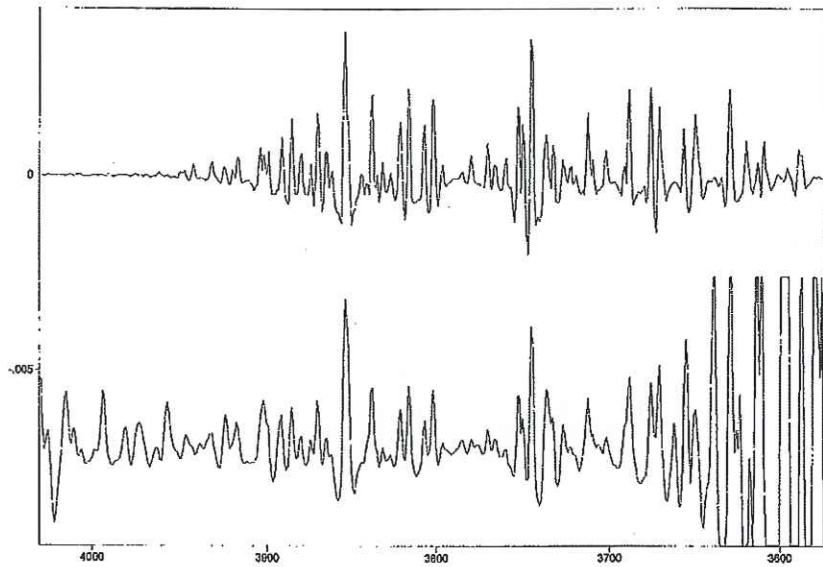




AutoQuant を使って水分のスペクトルを採取します。そして前ページの図の枠内を拡大すると上図のようにわずかに水分のピークが見られます。

装置から採取したスペクトルをみるときれいなベースライン上に明確な吸収ピークが立っていることがわかります。シグナルノイズレベルは吸光度で 0.00004 です。検出器のカットオフ波長は 3000cm⁻¹ 付近です。前ページの図では 3000cm⁻¹ 以下の波数域ではノイズが現れているのがわかります。

アンモニア中の水分測定で問題になるのは、アンモニアの吸収ピークが水の吸収ピークとオーバーラップすることと、ガスの吸収帯域が広がることです。本システムでは狭帯域の光学フィルター付きの MCT 検出器、MIDAC の特許である AutoQuant/Hydroquant ソフトウェアを使用することで次ページの図のような問題点を取り除いています。



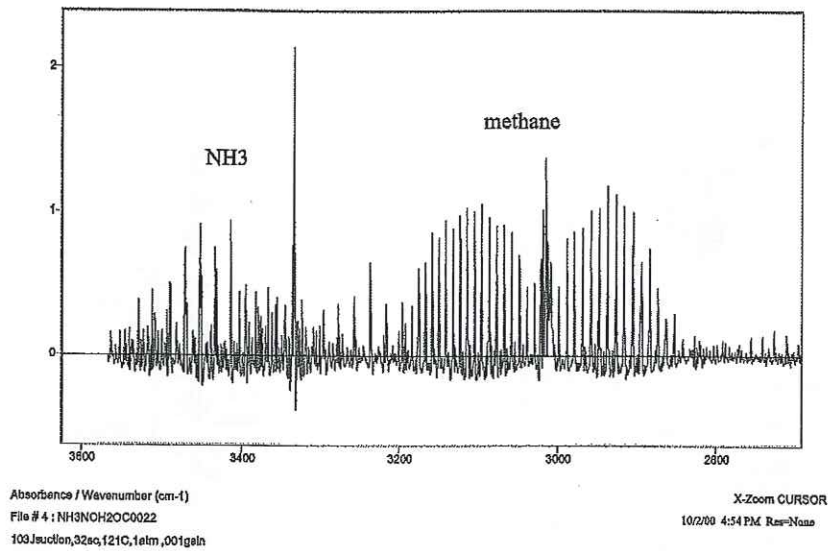
Absorbance / Wavenumber (cm-1)

X-Zoom CURSOR

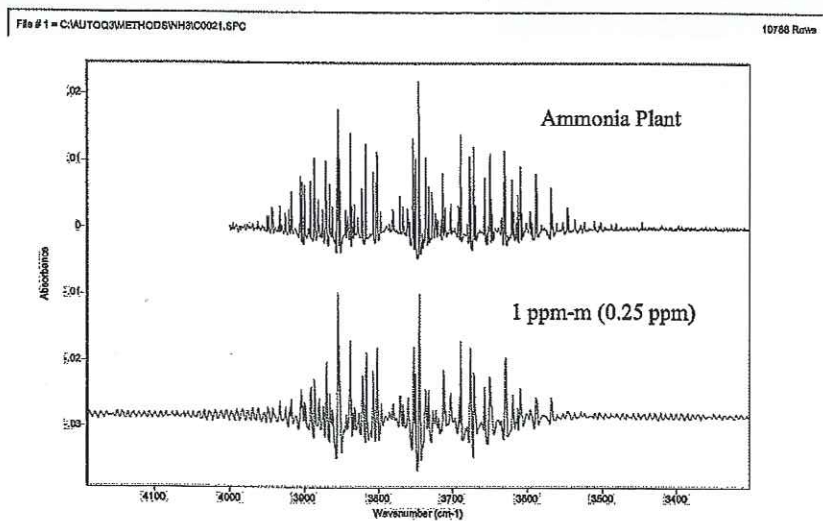
File # 1 = C0621

8/17/01 12:48 PM Res=None

上段のスペクトルは窒素ベースの定量吸収ピークです。これに対し、下段は水を 30ppm 含有した 40%のアンモニアスペクトルです。吸収帯域の多くがアンモニアの干渉を受けていませんし、水のスペクトルにピークの広がりも見られません。

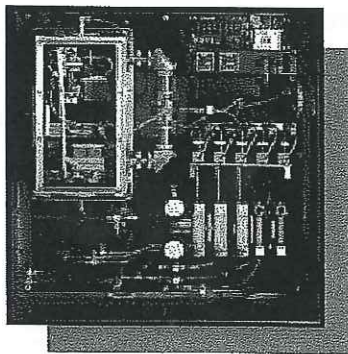
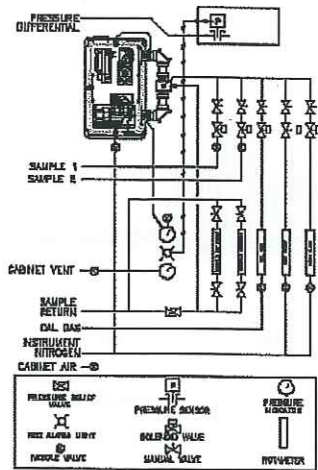


上の図にはその他の汚染成分と副生成物の特徴が示されています。アンモニアからもメタンかせも干渉を受けていない帯域の中から定量の帯域を選択します。これはあるアンモニア工場で採取された実際のスペクトルです。合成バックグラウンドを使用しているため、きれいなスペクトルがとれています。

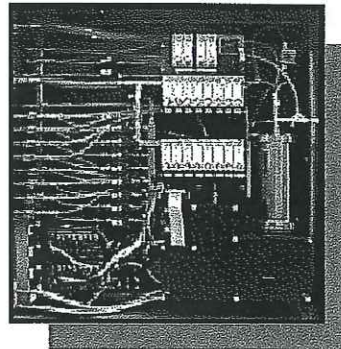
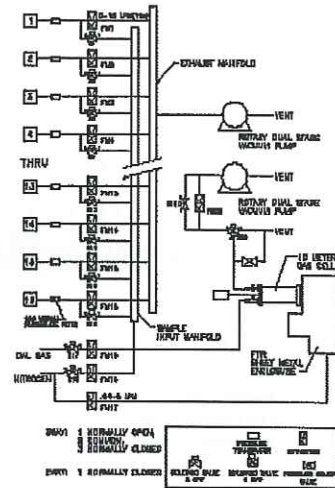


上のスペクトルはラボで合成されたものと実際にアンモニア工場から採取したものです。両者に大きな違いは見られません。

その他にもユーザー様の分析・プロセスのニーズに応じてカスタムでオンラインプロセスモニターを設計することもできます。



Short Path
2-Line System



Long Path
16-Line System

仕様例:

- 最低検出限界: サンプル種と設定環境に応じて ppb レベルまで可能
- 最高分解能: 0.5cm⁻¹
- 波数精度: 0.1cm⁻¹ 以内
- スキャン速度: 8cm⁻¹
- 検出器: 室温 DTGS
- 光学部品: ZnSe、CaF₂、BaF₂、その他カスタムで承ります。
- セル長: 1cm、5cm、10cm、15cm(ショートパス)
4m、10m(ロングパス)
- セル材質: サンプルに応じて材質を選択