

HORIBA

Explore the future



第323回ガスクロマトグラフィー研究懇談会

水素発生機

発生水素の純度と使用上の注意

株式会社堀場エステック
開発本部 開発設計3部
佐々木 智啓

2013年2月22日(金)

発表時とは一部資料が異なります。



目次

- はじめに
- 水素発生機 原理
- 発生水素 純度
- 水素発生機 仕様
- 水素発生機 安全性

はじめに



■ ヘリウムの不足が深刻化

- 中国など新興国での需要急増が原因
- 2012年、アメリカが設備トラブルでヘリウム減産
- 医療診断に使う磁気共鳴画像装置(MRI)や遊園地の風船、半導体製造など幅広い用途があり、影響が出ている

■ ヘリウム価格高騰

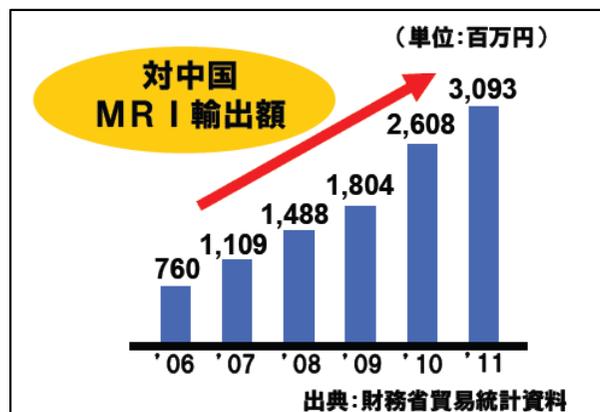
- 輸入ヘリウム

2000年 約1600 円/kg → 2012年9月 約3000 円/kg

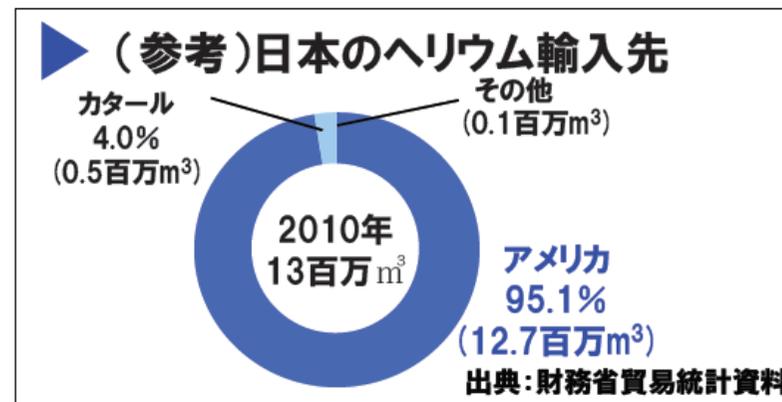


東京ディズニーランド
2012年11月 風船販売中止

医療用MRIの需要増加



日本 アメリカからの輸入に依存





ヘリウム不足の対策

① ヘリウム使用量の低減

- ・ 運転・待機中のヘリウム節約
- ・ スプリット注入後に弁を閉じる
- ・ 質量分析装置 待機中の窒素使用
- ・ FIDメイクアップ や Purge & Trap での窒素使用
- ・ 内径の小さいキャピラリーカラムを使用 など

② ヘリウムを**使用しない**

ヘリウム以外のキャリアーガスを使用

- ・ **水素**
- ・ 窒素
- ・ アルゴン

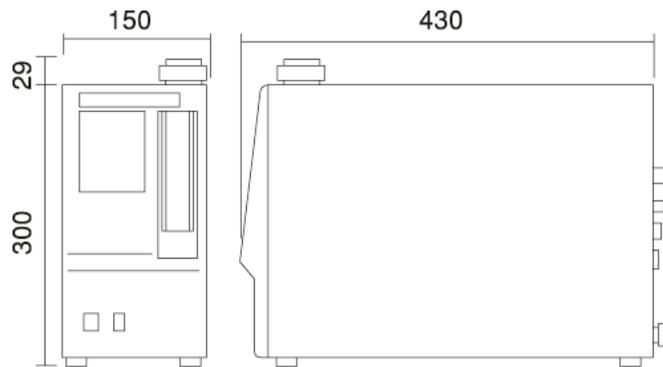
水素の利用について

■ 水素は線速度を大きくしても理論段高さが変化しにくい

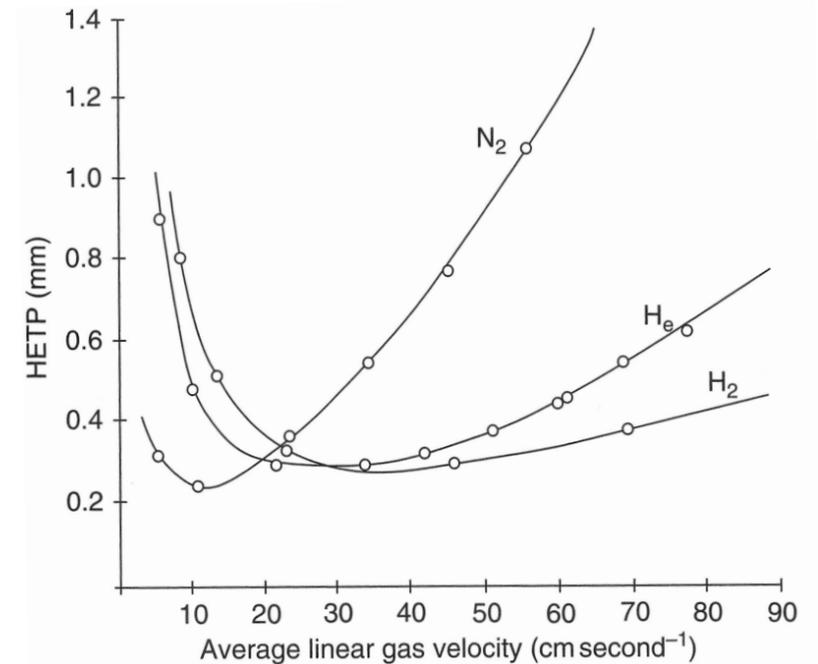
- 分析の高速化による生産性向上
- ・ 単位時間内の検体数の増加

■ 供給方法

- 水素発生機
- 高圧ガス容器



(突起物を除く)



引用: 堀場エステック OPGUカタログ

O.David Sparkman, Zelda E.Penton, Fulton G.Kitson,

Gas Chromatography and Mass Spectrometry A Practical Guide Second Edition



水素の利用について

■ 水素の利用方法と比較

利用方法	高圧ガス容器	水素発生機
高圧ガス保安法	適用	適用外
初期費用	6～8万円(調圧器)	数10～100万円(本体)
メンテナンス	ボンベ交換	純水 補給*) イオン交換樹脂・除湿剤 交換 アルカリ溶液 交換 (方式による)
水素貯蔵量	7000L/本(47L) 1500L/本(10L)	使用する量のみ発生 (内容積 数10～100mL程度)

*) 純水消費量の例(タンク 2Lの場合)

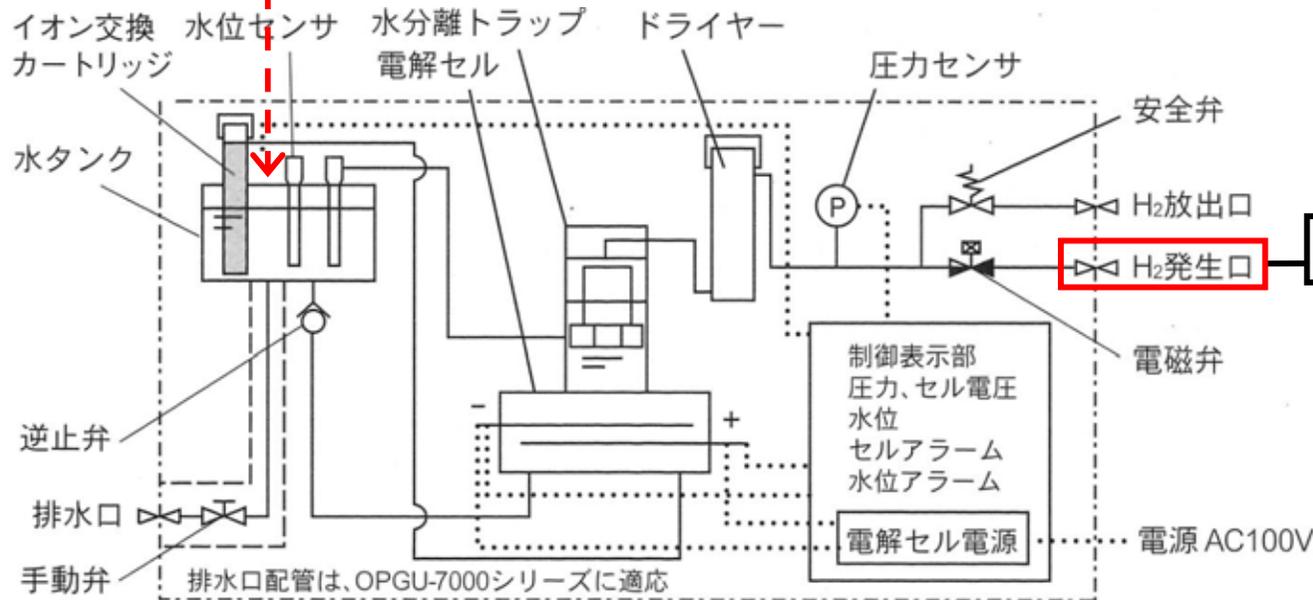
5.5mL/h (100mL/minの水素発生時)、24時間連続運転で 約2回/月補給

水素発生機の使い方

■ 購入後 から GCで使用するまで

② 純水を入れる

※ OPGU の場合2L



① 配管(除湿剤)接続

GC本体

キャリアーガスIN
FID燃焼ガスIN

③ 電源投入後、必要な圧力を設定すると使用可能

引用: 堀場エステック OPGU series カタログ



水素発生および精製方式

■ 発生方式

- アルカリ電解液方式
- ニッケル(Ni)電極電解方式
- 固体高分子電解質(SPE)水電解方式
Solid Polymer Electrolyte

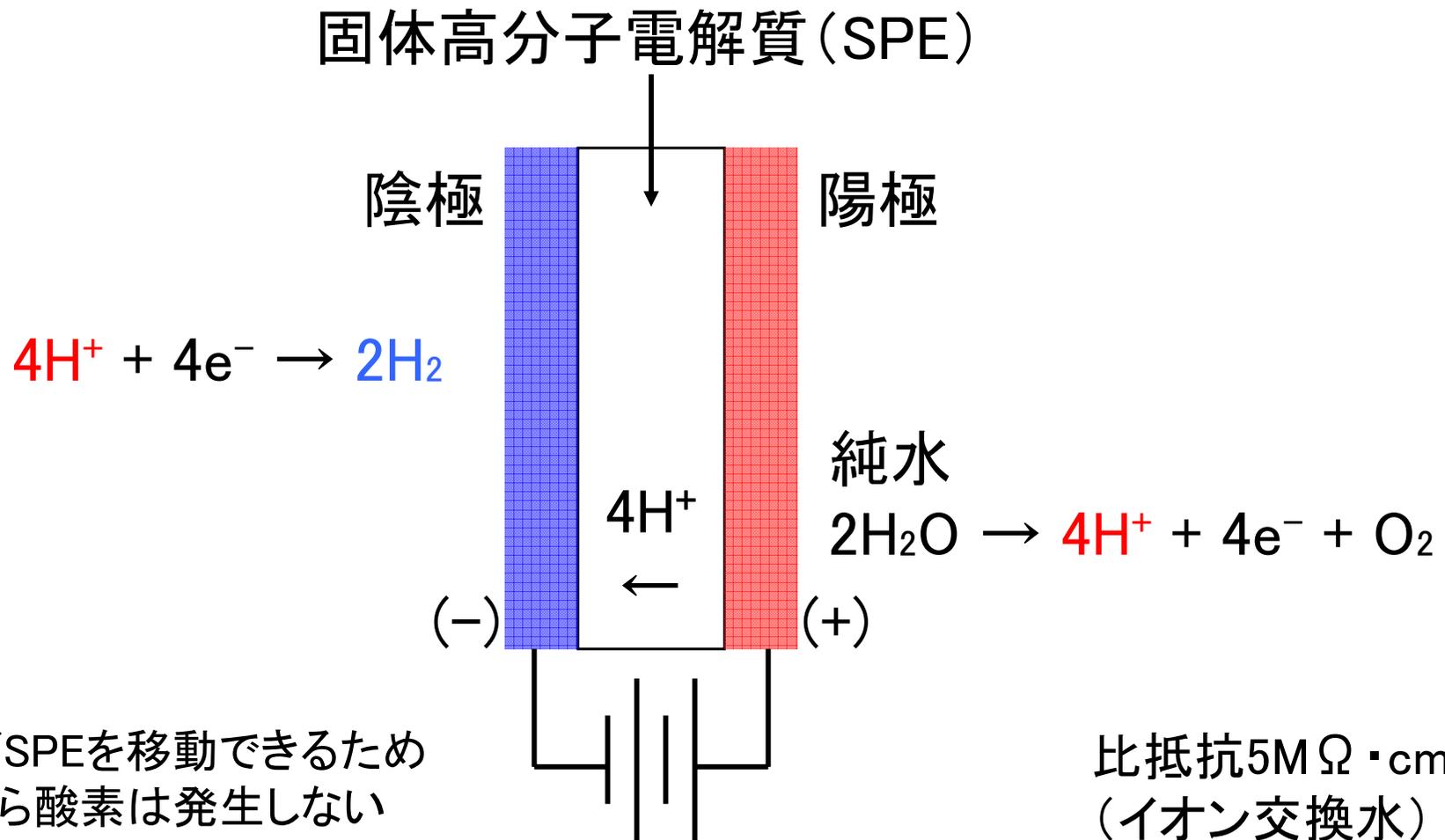
■ 精製方式

- シリカゲル
- パラジウム(Pd)膜
- モレキュラーシーブ
- 活性炭フィルター

固体高分子電解質水電解方式



■ 純水を直接電気分解することで発生

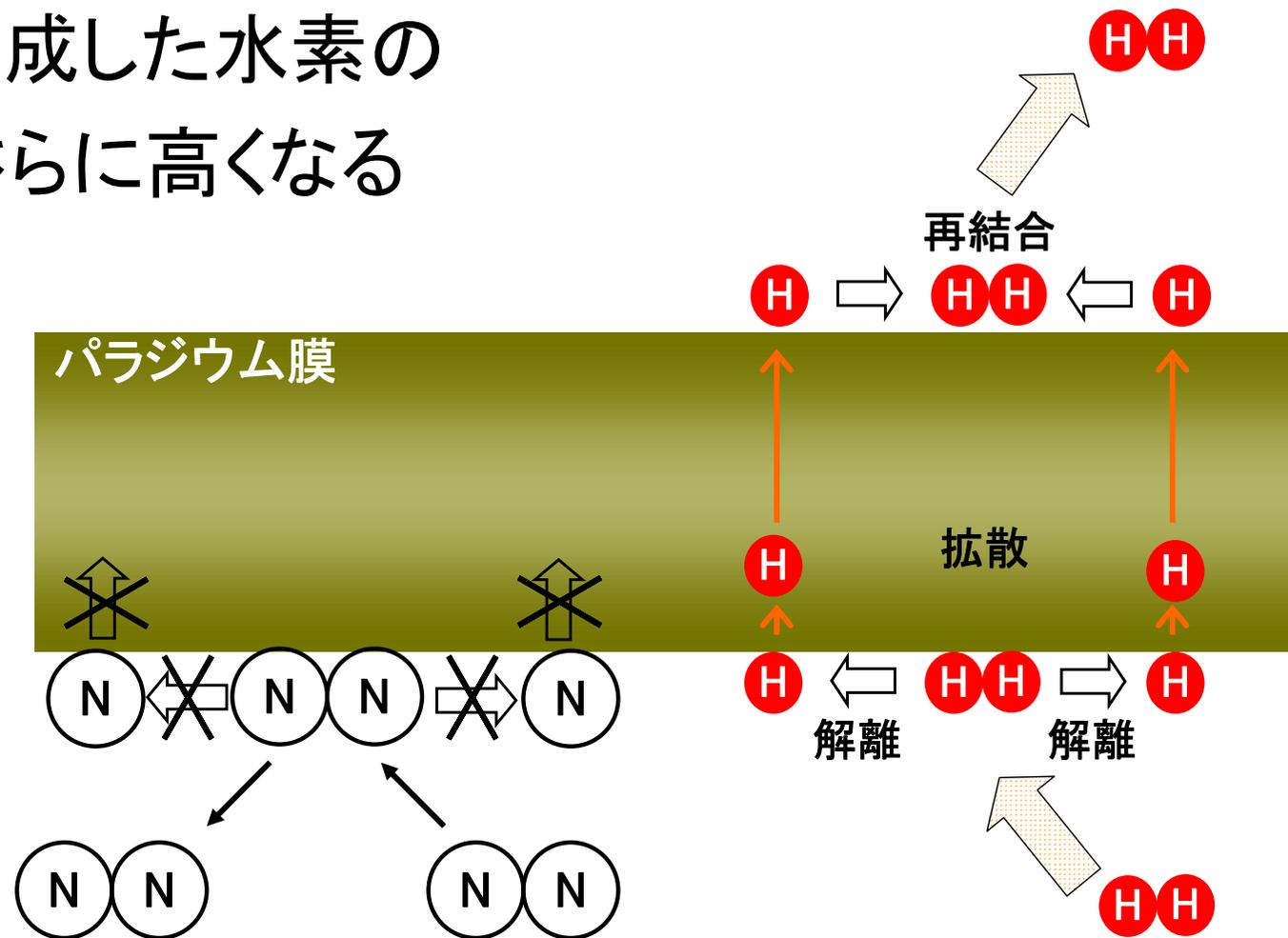


※ H^+ のみがSPEを移動できるため
陰極側から酸素は発生しない

パラジウム膜による精製

■パラジウム膜により水素を『ふるい』分ける

- SPEで生成した水素の純度がさらに高くなる



引用:産総研 TODAY Vol.8(2008) 一覧 > Vol.8 No.05 > パラジウム削減・代替水素分離膜

フィルターによる精製



HORIBASTECH

フィルタータイプ	出口ガス 純度	最大圧力	最大流量	キャリアー ガス	インジケーター 交換色	H ₂ O (grams)	O ₂ (mL)	炭化水素類 (grams)	交換時期
GC-モイスチャー (インジケーターなし)	> 99.9999%	11 bar-160 psi	25 L/min.	不活性ガス: He, Air, H ₂		15	N/A	N/A	> 3 years
GC-オキシゲン	> 99.9999%	11 bar-160 psi	25 L/min.	不活性ガス	緑色から灰色	N/A	2000	N/A	> 3 years
GC-ハイドロカーボン	> 99.9999%	11 bar-160 psi	25 L/min.	不活性ガス: He, Air, H ₂	N/A	N/A	N/A	24 (n-ブタン として)	> 3 years
GC-コンビ (水分/ ハイドロカーボン)	> 99.9999%	11 bar-160 psi	25 L/min.	不活性ガス: He, Air, H ₂	茶色から白色	7	N/A	12 (n-ブタン として)	> 2 years
GC-トリプル (水分+酸素+ ハイドロカーボン)	> 99.9999%	11 bar-160 psi	25 L/min.	不活性ガス	茶色から白色/ 緑色から灰色	4	1000	8 (n-ブタン として)	> 2 years

* 出口ガス純度は、流速 2L/min のとき

引用: SIGMA-ALDRICH, Chromatography Products for Analysis & Purification 総合カタログ Vol.7



発生水素 純度

■用途に合わせて選択

発生方式	SPE水電解方式 Ni電極水電解方式	SPE水電解方式 アルカリ電解方式
精製方式	シリカゲル	パラジウム膜 モレキュラーシーブ + 活性炭フィルター
純度	99.99 ~ 99.999%以上	99.9999 ~ 99.99999%以上
不純物	水分、有機物	大気の漏れ込み

水素純度の改善例（純度99.9999%以上）

→ **初期費用の低減**





水素使用時の注意

■ 水素の特徴

- 元素、およびガス状分子の中で最も軽い
- 無色無臭
- 燃焼・爆発しやすい

■ 注意事項

- 配管リーク
- 消耗品の交換



水素発生機の安全対策(例)

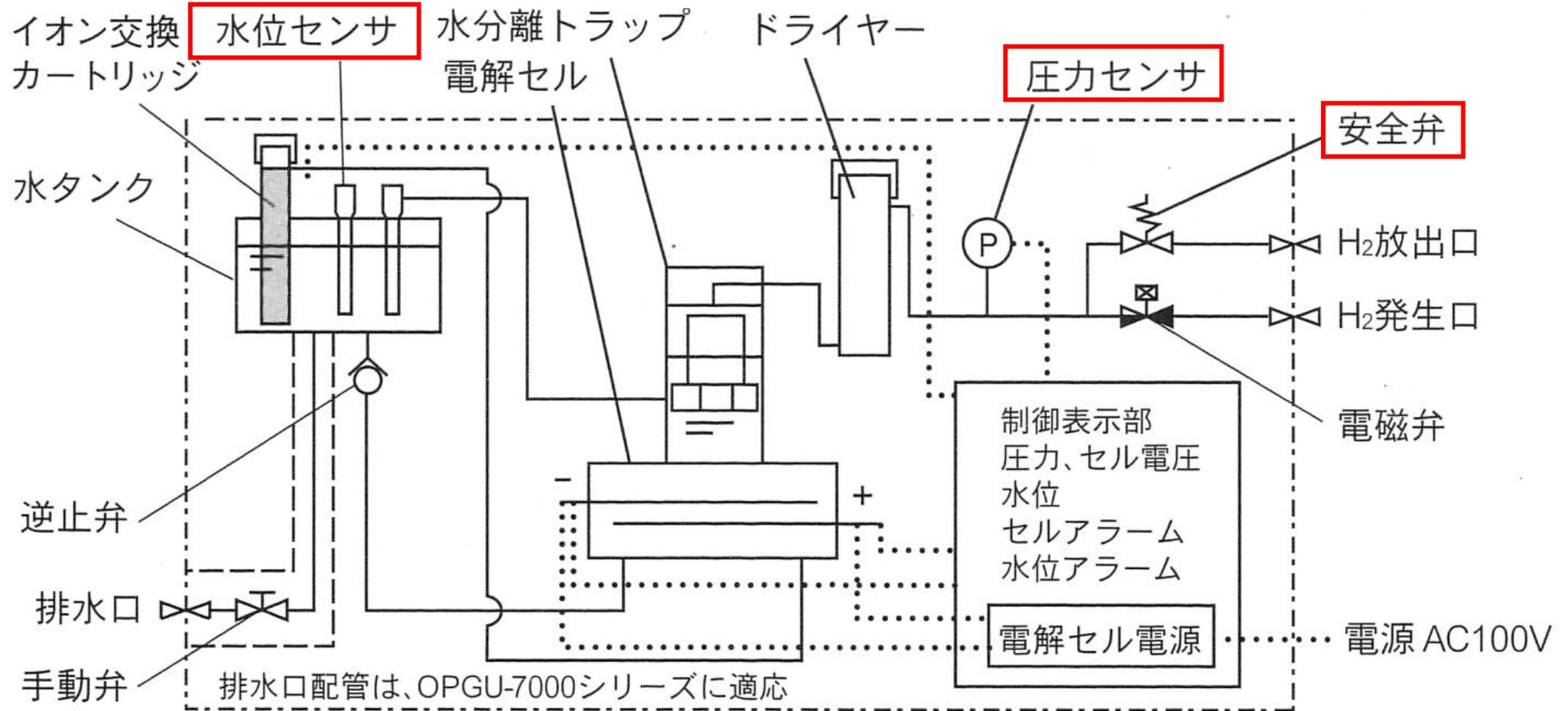
■ セーフティシステム

- 電解セル過電圧アラーム
- 純水レベルアラーム
- プレッシャアラーム(リークの検知)
- 振動検知アラーム(地震を検知)
- 外部からの緊急停止信号による水素発生・供給の停止

■ 停電時の水素供給ストップ

■ 貯蔵量が少ない

水素発生機の安全対策



※イオン交換カートリッジはオプションです。

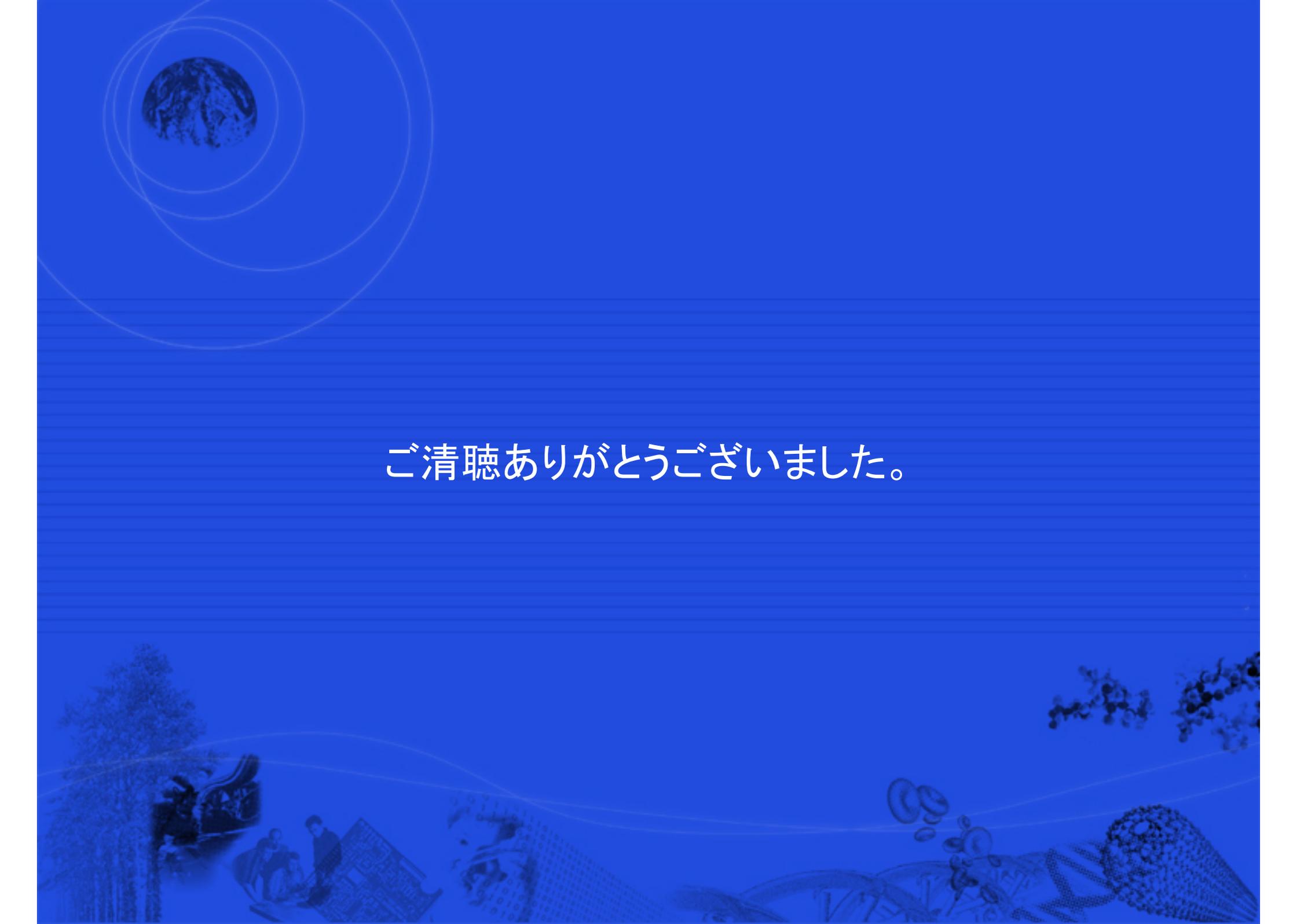
引用: 堀場エステック OPGU series カタログ



水素発生機の安全対策

- セーフティシステム
 - 電解セル過電圧アラーム
 - 純水レベルアラーム
 - プレッシャアラーム（リークの検知）
 - 振動検知アラーム（地震を検知）
 - 外部からの緊急停止信号による水素発生・供給の停止
- 停電時の水素供給ストップ
- 貯蔵量が少ない

地震や停電、リークなどに対して安全対策が施されている

The image features a solid blue background. In the top-left corner, there is a small, detailed globe of the Earth surrounded by three concentric white circles. The bottom-left corner contains a collage of white, semi-transparent images: a tall tree, a person on a bicycle, a person sitting on a bench, a person walking, a person on a horse, a person on a boat, and a person on a roller coaster. The rest of the page is mostly empty space with the text centered in the middle.

ご清聴ありがとうございました。



Thank you

ありがとうございました

Dziękuję

ขอบคุณครับ

谢谢

Cảm ơn

Gracias

Grazie

اشكر

Σαsευχαριστούμε

धन्यवाद

Tacka

நன்றி

Danke

Merci

감사합니다

Большое спасибо

Obrigado

おまじわがしく