



ガスクロ分析におけるキャリアーガス純度の 重要性とキャリアーガスの精製について

2015年2月20日

株式会社リキッドガス ガス営業本部
営業技術部 技術開発チーム 重富 徹

“限りなき挑戦”
新たなステージへ



本日の内容

- 1.なぜ高純度ガスが必要なのか
- 2.キャリアーガス使用時の注意
- 3.キャリアーガス精製のお勧め
- 4.高純度ヘリウム代替のご提案

1.なぜ高純度ガスが必要なのか

GCに必要なキャリアーガスは

検出器の名称	略称	検出下限値	要求されるキャリアーガス純度
水素炎検出器	FID	1 ppm	99.9999% (6N)以上
光イオン化検出器	PID		
電子捕獲検出器	ECD	10 ppm	
(上記以外の検出器)		> 10 ppm	99.9995% (5N5)以上

なぜ、このような高純度ガスが必要なのでしょう

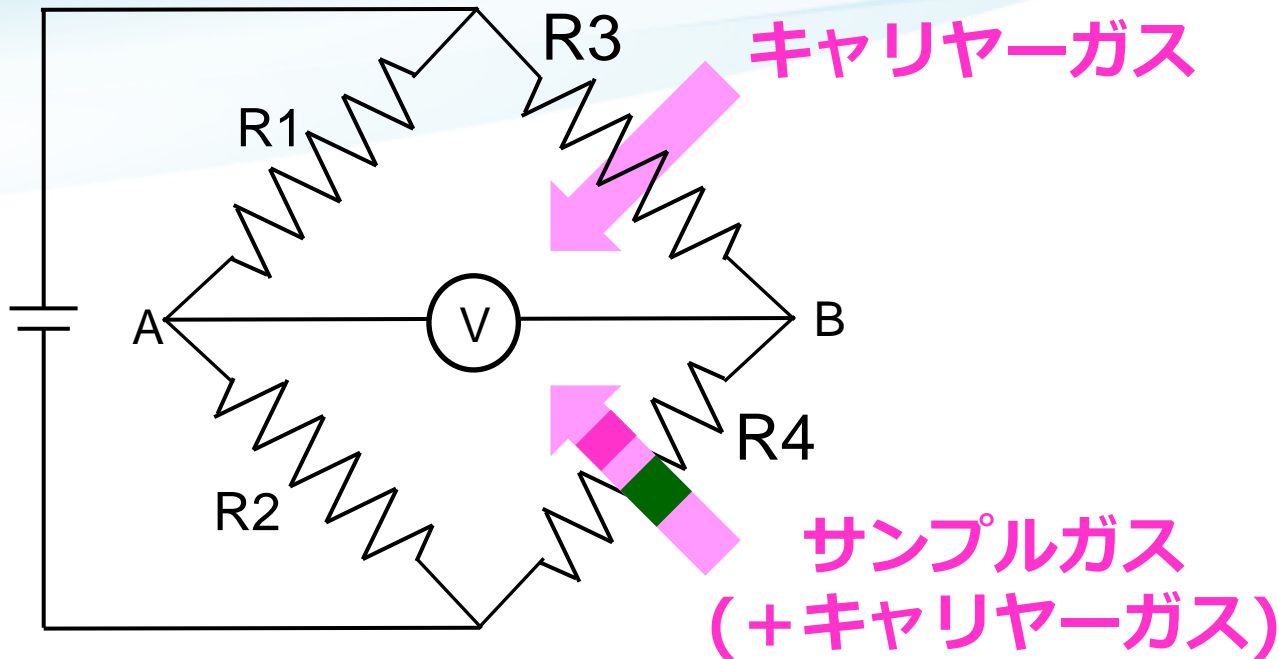
1.なぜ高純度ガスが必要なのか

キャリアーガス純度が低いと…

- ・ 感度の低下
- ・ ノイズの発生

による影響が出て、測定結果の信頼性が？

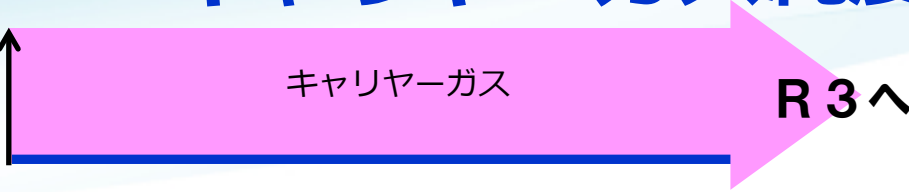
① TCD検出器では



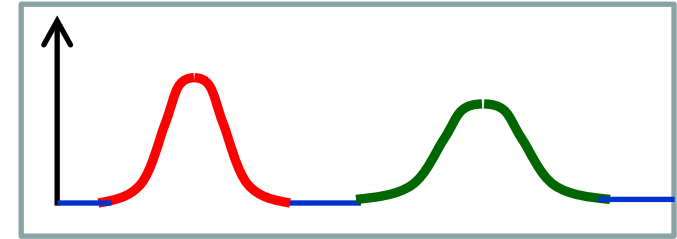
- キヤリヤーガスのみの時は、電位差はゼロ
=ベースライン一定 (含まれる不純物量に関係なし)
- 測定物質が来ると、濃度差を電位差として検知
=ピークとして検出

キャリアーガス純度が高い場合

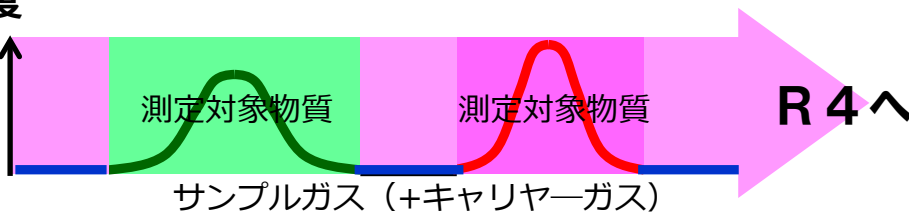
検出濃度
絶対値



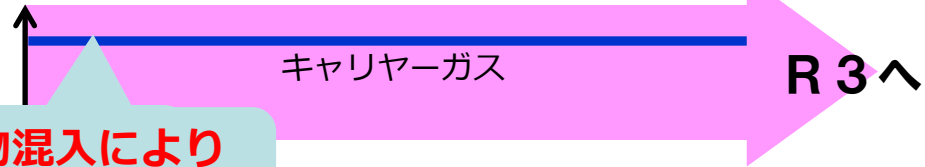
取得クロマト



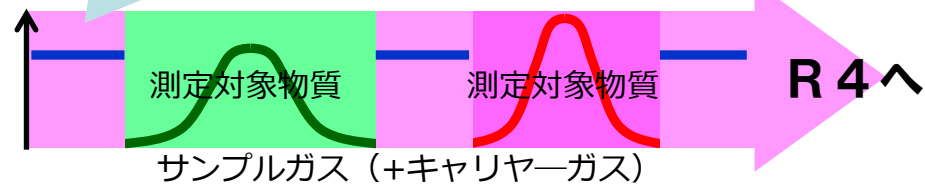
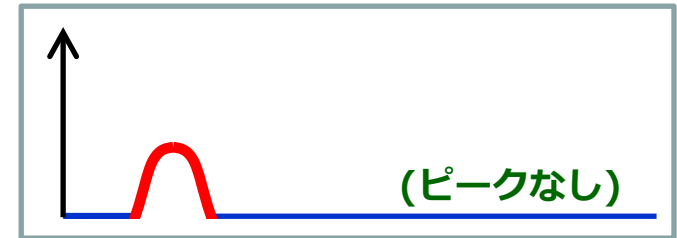
検出濃度
絶対値



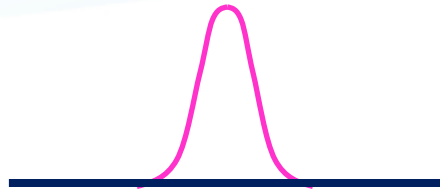
キャリアーガス純度が低い場合



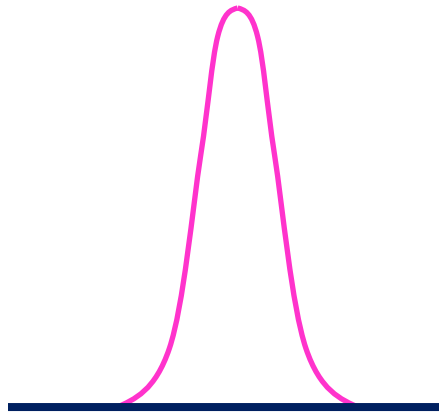
不純物混入により
検出ガス濃度が上昇



高純度ガス ($N_2=1\text{ppm}$)



サンプル=50ppm

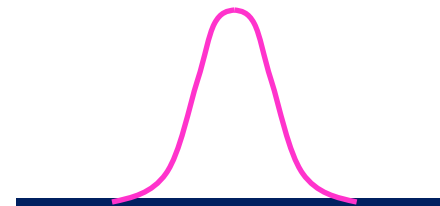


サンプル=100ppm

低純度ガス ($N_2=50\text{ppm}$)



サンプル=50ppm
検出できず

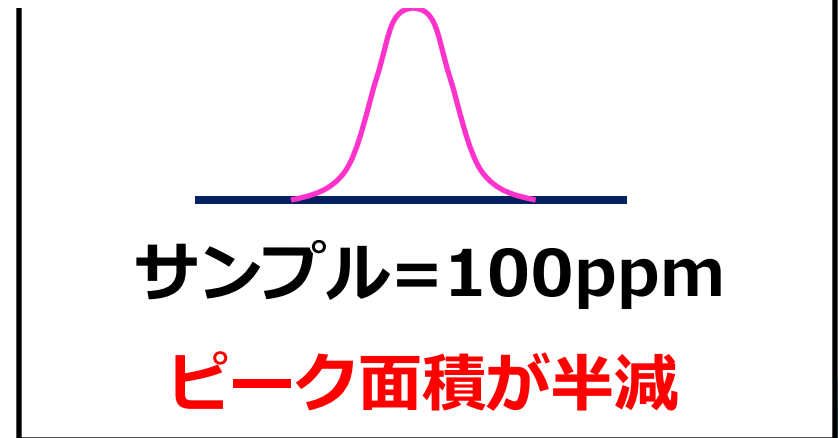
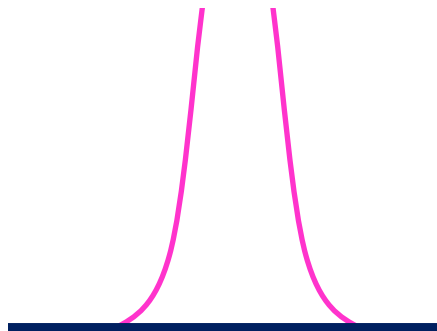
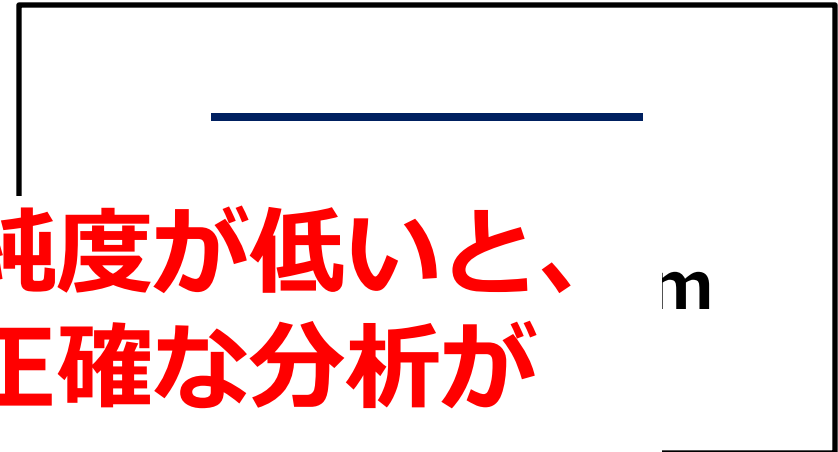


サンプル=100ppm
ピーク面積が半減

高純度ガス ($N_2=1\text{ppm}$)

低純度ガス ($N_2=50\text{ppm}$)

サ **キャリアーガス純度が低いと、
感度が低下し、正確な分析が
できなくなる**



サンプル=100ppm

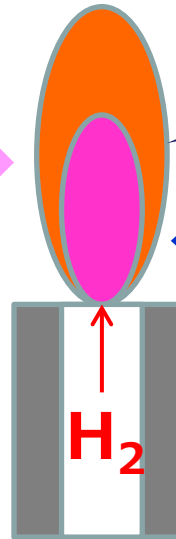
サンプル=100ppm

ピーク面積が半減

② FID検出器では

コレクター

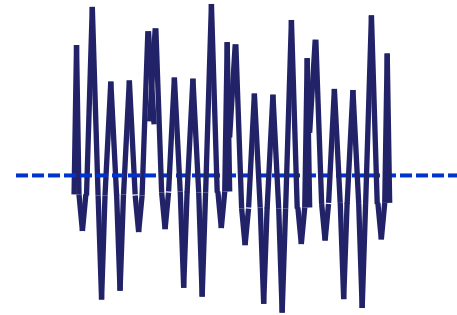
サンプルガス
(+キャリアガス)



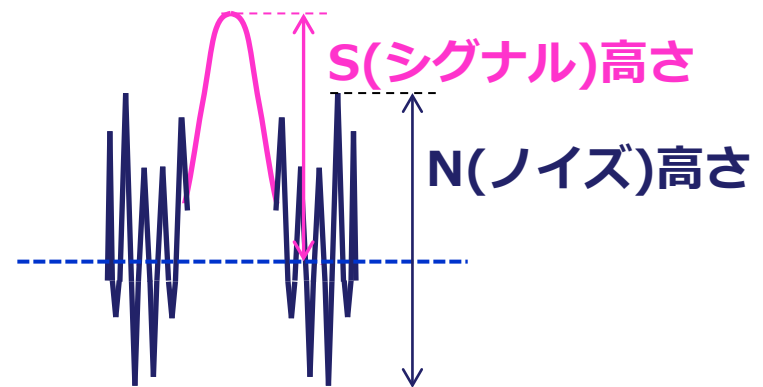
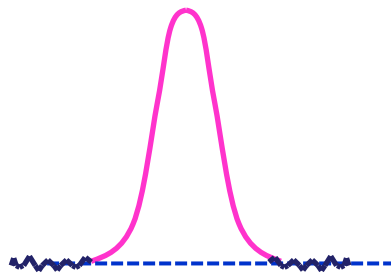
水素炎で炭素をイオン化し、コレクターで検出

高純度ガス

低純度ガス



不純物の影響でベースラインにノイズが発生

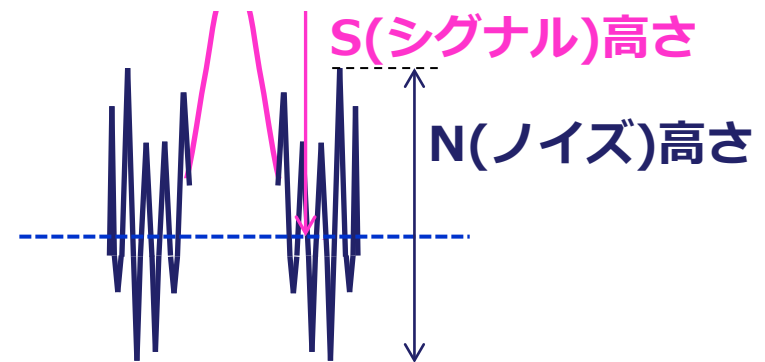
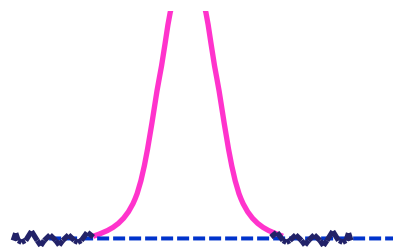


S/N比が低下し、検出が困難になる

高純度ガス

低純度ガス

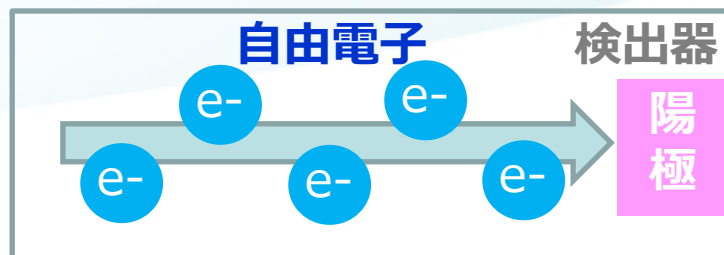
キャリアーガス中の不純物が
検出器で燃焼してノイズが発生し、
感度が低下



S/N比が低下し、検出が困難になる

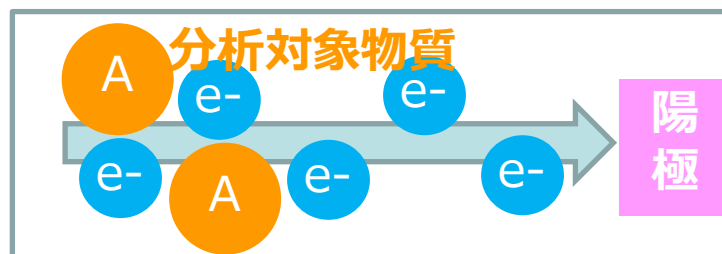
③ ECD検出器では

(a)測定前
(高純度キャリアー
ガス流入)

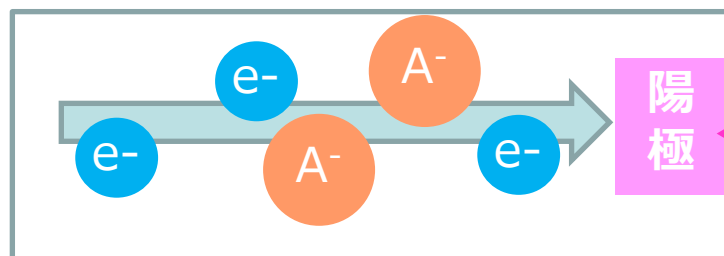


電流
検出 = ベースライン

(b)サンプル
導入

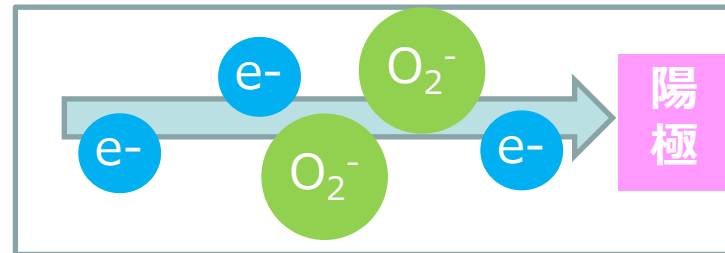
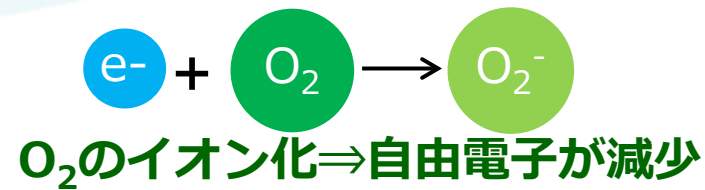
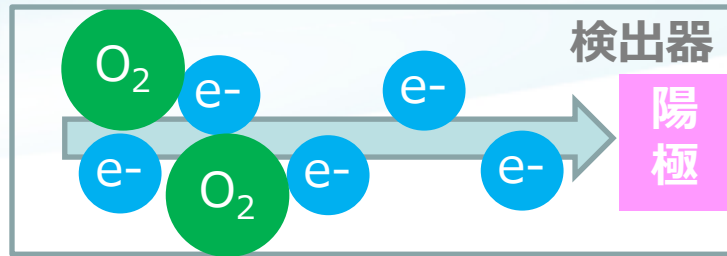


(c)検出



電流値
減少 = 減少量を
ピーク
として検出

キャリアーガスにO₂が存在すると…



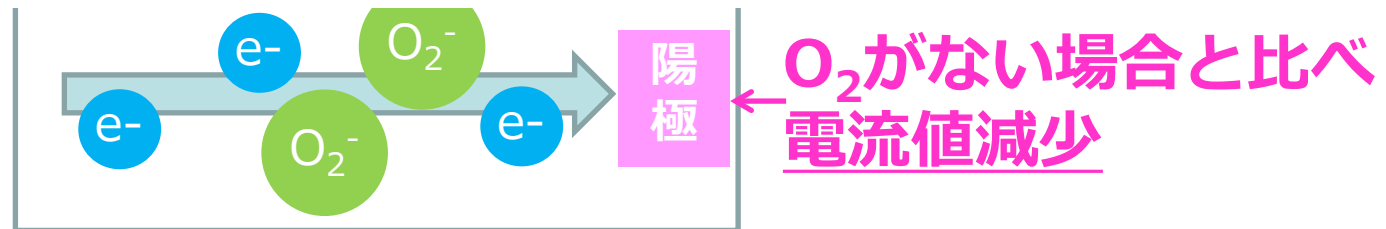
O₂がない場合と比べ
電流値減少

電流値減少 = ベースライン上昇

キャリアーガスにO₂が存在すると…

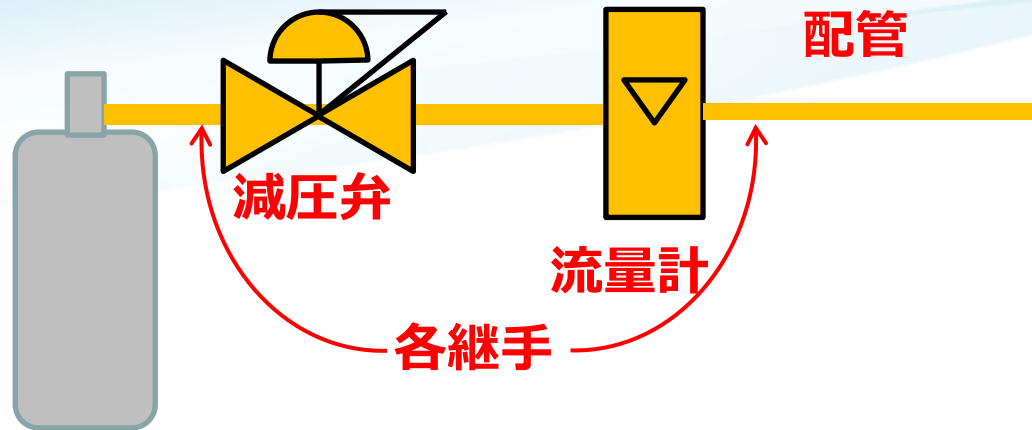


不純物である酸素が自由電子を奪うことで、感度低下



電流値減少 = ベースライン上昇

2. キャリヤーガス使用時の注意



ガスボンベ



ガスクロ

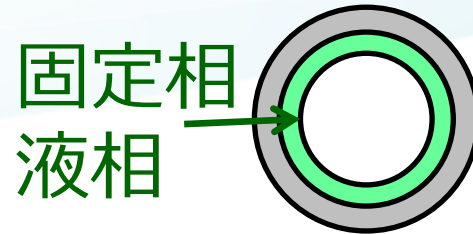
いくら高純度ガスを使っても **空気の混入** で **測定に影響** が生じる

- ・ ボンベ交換時
- ・ 継手等からのリーク

空気の混入で測定への影響

- ・ カラムの劣化 : N_2 , O_2 , H_2O
 → 分離能の低下
- ・ 検出器の劣化 : O_2 , H_2O
 → 感度の低下
- ・ クロマトグラム : N_2 , O_2
 → お化けピークの検出

(例)キャピラリーカラムへの影響



キャピラリーカラム

キャリアーガス中の O_2 +加熱されたカラム



キャピラリーカラムの固定相液相(ポリマー)の酸化



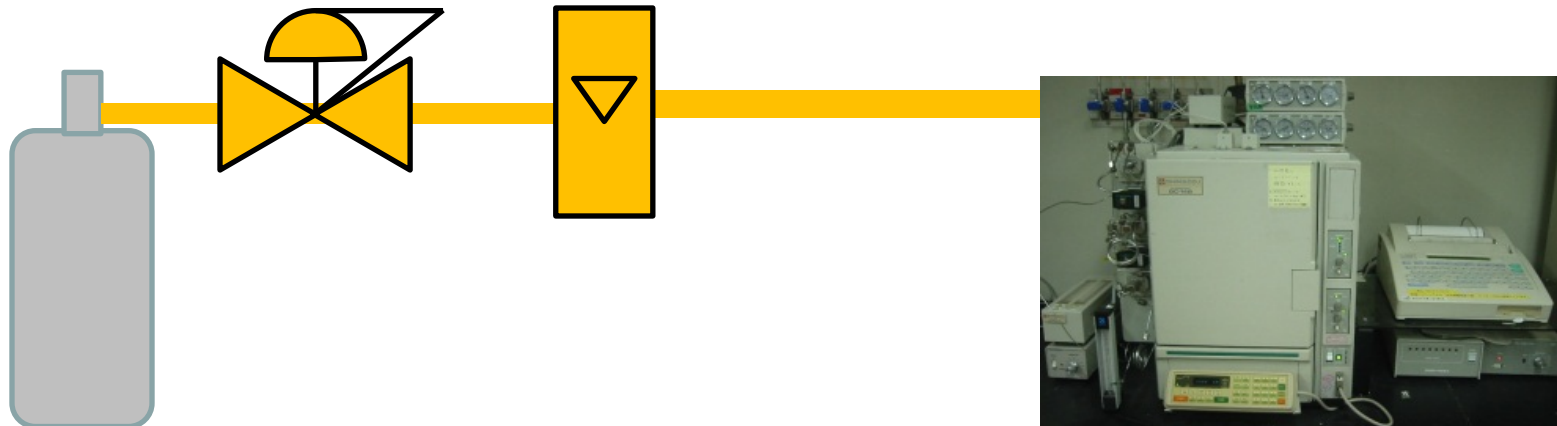
モノマーに分解され流出



カラム分離能の低下⇒短寿命化

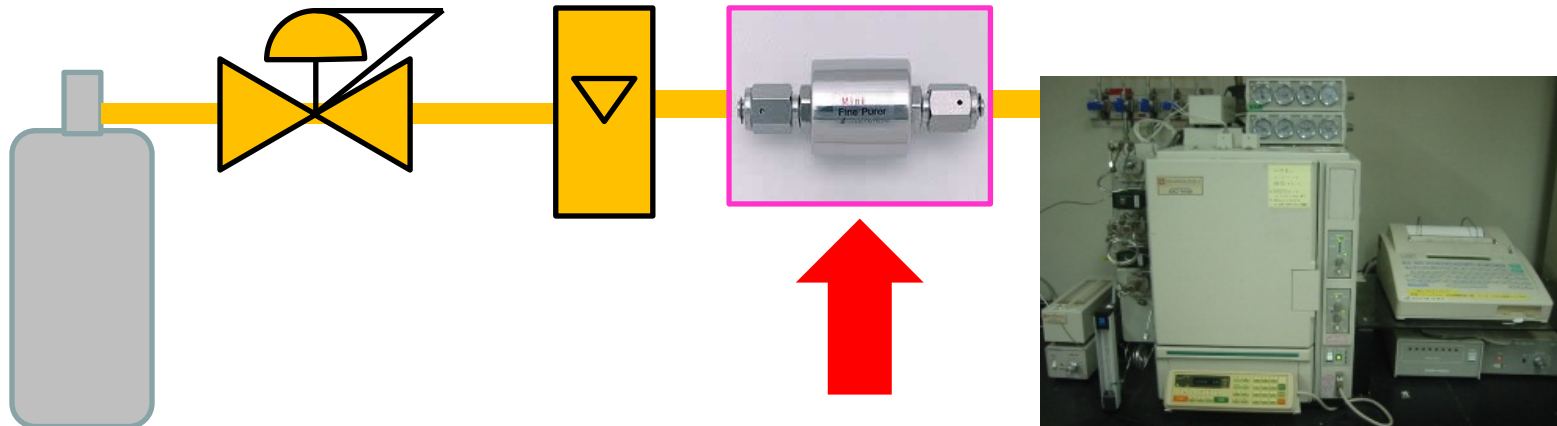
3. キャリヤーガス精製のお勧め

高純度の維持・空気混入の影響防止のため



3. キャリヤーガス精製のお勧め

高純度の維持・空気混入の影響防止のため



高純度ガスの純度維持のためにGCの直前に
精製器の導入をお勧めします

リキッドガスのインライン型精製器のご紹介

(商品名：ファインピュアラー)



4. 高純度ヘリウム代替の提案

キャリアーガスに要求される性質

- ・ 反応性が低い(燃焼しない) ⇒ 不活性である
- ・ カラム内で抵抗を持たない ⇒ 分子量が小さい
- ・ 測定対象との判別が容易 ⇒ 熱伝導度が大きい
(TCD分析において)

ヘリウムが最適であるケースが多い

名称	略称	適するキャリアーガス
熱伝導度検出器	TCD	He、H ₂
水素炎イオン検出器	FID	He、N ₂
光イオン化検出器	PID	He

高純度ヘリウム供給の逼迫（当社での例）

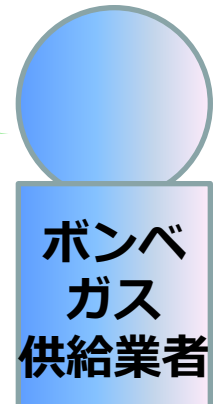
GC用キャリアガスとして**高純度**ヘリウムを使用
純度：6N、使用量：4本/月(47L)



2012年1月～ 必要量の入手が困難に

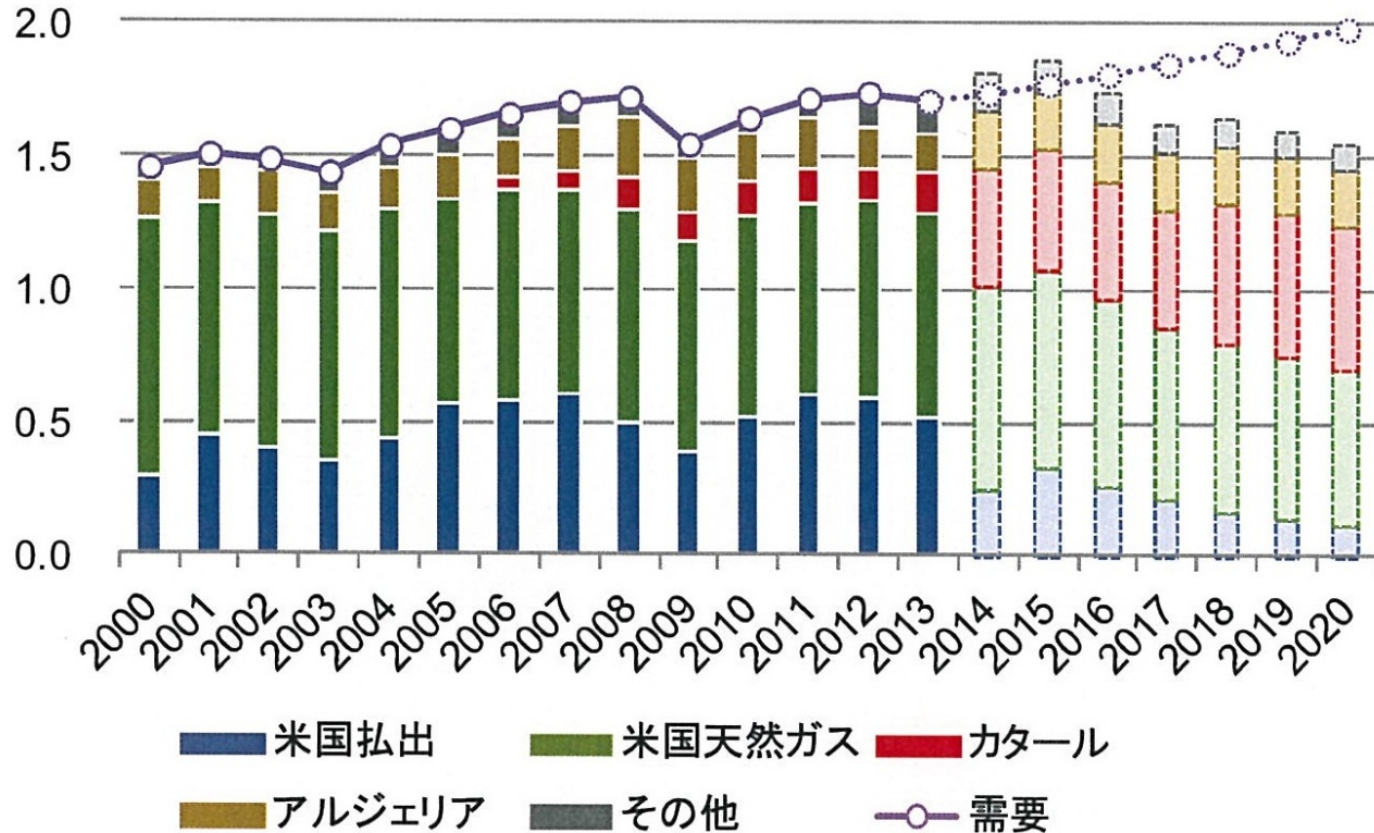
高純度ヘリウムは**2本**/月しか
供給できません

工業用(4N)ヘリウムなら
供給できます



工業用(4N)ヘリウムを使用して高純度
キャリアガスを供給する方法を模索

世界的なヘリウム需給見込み

(億m³)
 出典：経済産業省製造産業局
 平成25年度 石油産業体制等調査研究報告書


⇒ 将来需給バランスが逼迫すると予想される

“限りなき挑戦” 新たなるステージへ

ヘリウム精製装置の開発

工業用(4N)ヘリウムを高純度(6N)ヘリウムに精製

- ① 高純度ヘリウムの安定確保
入手が比較的容易な工業用ヘリウム
を使用して、高純度に精製
- ② 安価な工業用ヘリウム活用による
コストダウンが可能

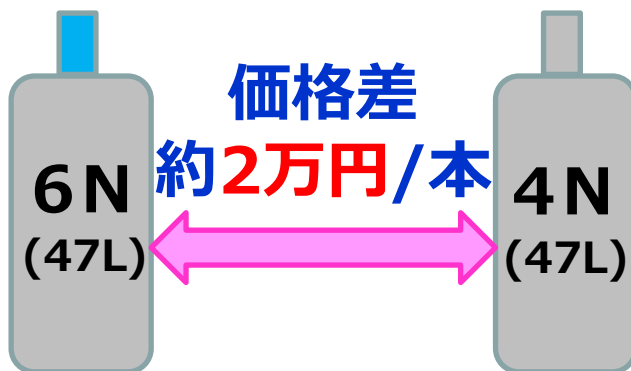


ヘリウム精製装置
(W700×D700×H1800)

装置導入のメリット (当社事例)

- ・ GC用に高純度ヘリウムを月4本程度使用
- ・ 高純度ヘリウムと工業用ヘリウムガスの価格差は、約2万円/本であった

ヘリウムガスの価格



使用量：4本/月程度

⇒ 85万円/年
のコストダウン



本日のまとめ

- GCの高精度な分析をするためには、キャリアーガスに高純度ガスが必要です
- 高純度ガスを安定して使用するために、ガス精製器の導入をお勧めします
- 高純度ヘリウムガスの代替として、工業用ヘリウムガス+ヘリウム精製装置の組み合わせでコストダウンを提案します

ご静聴ありがとうございました

お問い合わせ先：

株式会社リキッドガス 営業技術部

技術開発チーム 重富 徹

tel : 06-6267-5410

fax : 06-6267-5412

mail : t-shigetomi@liquidgas.co.jp

HP : <http://www.liquidgas.co.jp>