

第380回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会

ガスクロマトグラフ分析における ガス精製器の役割について

2022年11月18日
大阪ガスリキッド株式会社
河内 拓哉
阪本 智也

本日の内容

1. はじめに(大阪ガスリキッドのご紹介)
2. ガスボンベの純度について
3. キャリアガスの純度による影響
4. ガス精製器の重要性
5. ガス精製器の仕組み
 - (1)精製の原理
 - (2)ガス精製器の構造
6. まとめ
7. 弊社製品のご説明

1.大阪ガスリキッドのご紹介

大阪ガスのLNG冷熱を活用（※）した産業ガス・冷熱関連事業を展開

（※）電気式のプラントに比べて省エネ・省コストを実現

産業ガス事業

- ◆各種高圧ガスの製造・販売
- ◆水素オンサイト事業

産業ガス 製造・販売

▼ガス製造プラント



▼ローリー車



▼産業用ガス



▼ガス精製器



水素オンサイト

ユーザー需要に応じて水素を製造・供給する事業



▲「HYSERVE」

低温・凍結粉碎事業

- ◆樹脂・食品の粉碎受託加工

樹脂

高性能のスーパー・エンジニアリング・プラスチックなどの開発にも使用



▲樹脂パウダー



食品

- 洋菓子
 - ごま
 - アルコール飲料 など
- さまざまな食品に採用



▲食品パウダー（利用例）

1.大阪ガスリキッドのご紹介

大阪ガスのガス製造技術を基に精製器を開発・販売

産業ガス事業

- ◆各種高圧ガスの製造・販売
- ◆水素オンサイト事業

産業ガス 製造・販売

▼ガス製造プラント



▼ローリー車



▼産業用ガス



▼ガス精製器



水素オンサイト

ユーザー需要に応じて水素を製造・供給する事業



▲「HYSERVE」

【ガス精製器について】

- ・大阪ガスの石炭乾留ガス製造技術
 - ・炭素材技術
 - ・触媒技術
 ⇒ガス精製器を開発
- ・30年以上の販売実績あり



さまざまな食品に採用

▲食品パウダー（利用例）

2. ガスボンベの純度について

高純度の測定には、キャリアガスにも高純度が要求される

GCに必要なキャリアガス純度

検出器の名称	略称	検出下限値	要求される キャリアガス純度
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		
熱伝導度検出器(TCD) 他		> 10 ppm	99.9995% (5N5)以上

高純度の測定には、高純度ガスが必要

2.ガスボンベの純度について

ガスボンベの純度はメーカーやグレードによりまちまち

- 産業ガスの純度の定義

$$\text{純度}(\%) = 100\% - (\text{不純物の総和})$$

- 各メーカーの高純度ボンベの規格値

高純度N2ガスボンベの規格(各社HPより)

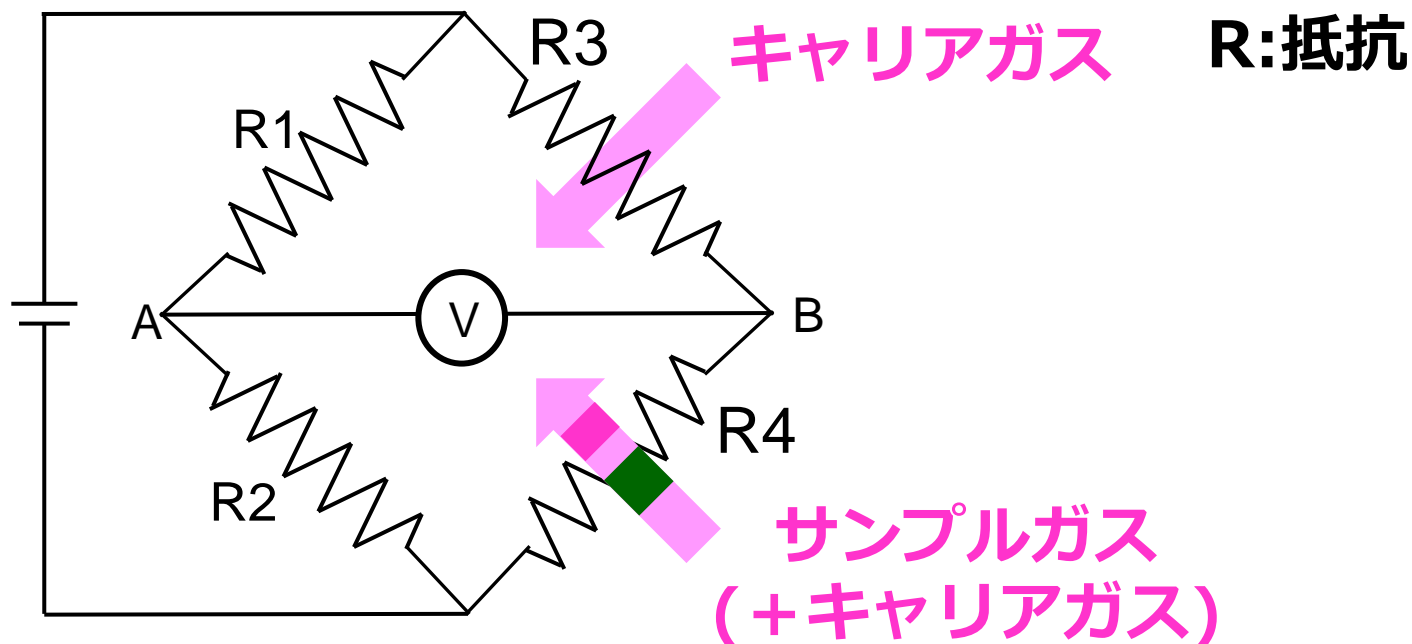
メーカー	A社		B社
純度	>99.999%	>99.999%	>99.9995%
O2	<2ppm	<1ppm	<0.5ppm
CO	<1ppm	<0.5ppm	<1ppm
CO2	<1ppm	<1ppm	<1ppm
CH4(THC)	<1ppm	<0.5ppm	<1ppm
SO2	-	<0.1ppm	-
NOx	-	<0.1ppm	-
H2O	<5ppm	<5ppm	<-70℃

→ガスボンベのメーカーやグレードによって不純物の規格値は異なる

3. キャリアガスの純度による影響

TCD検出器は、サンプルガスとキャリアガスの電位差で検出する

① TCD検出器では

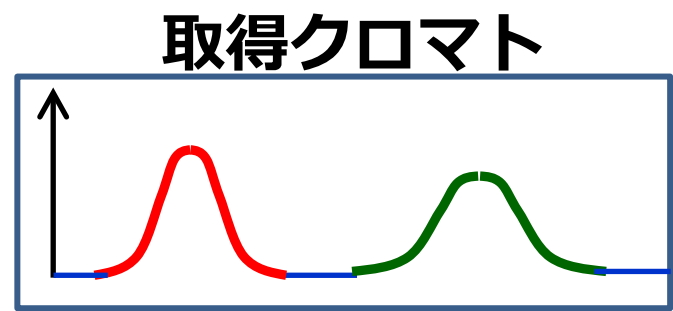
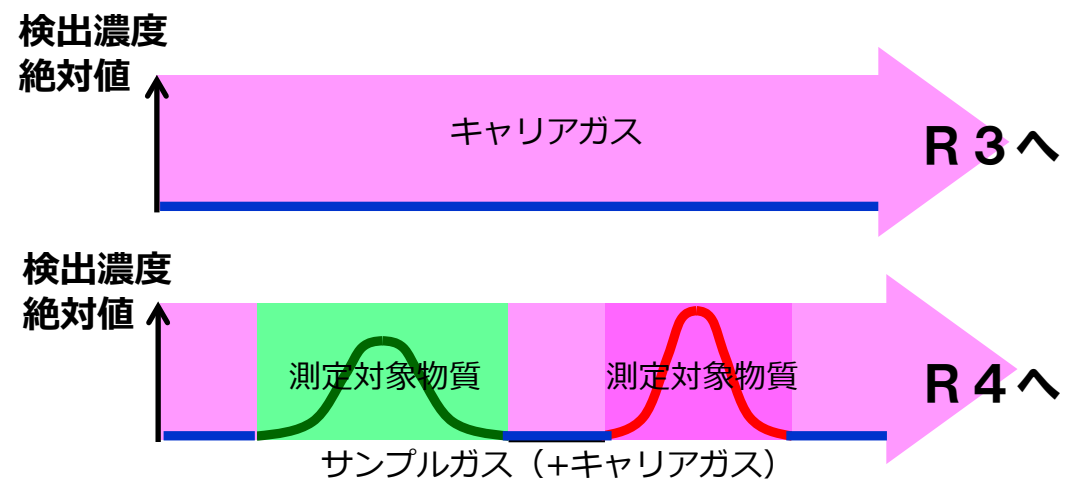


- キャリアガスのみのは、電位差はゼロ
=ベースライン一定 (含まれる不純物量に関係なし)
- 測定物質が来ると、濃度差を電位差として検知
=ピークとして検出

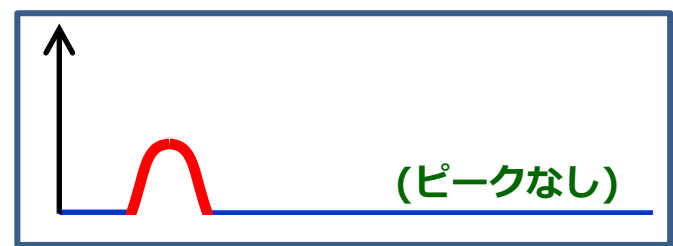
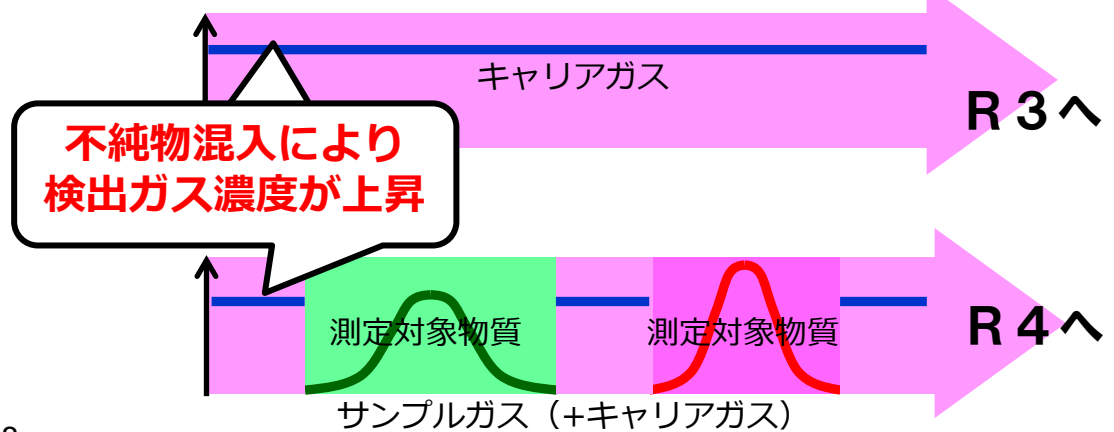
3. キャリアガスの純度による影響

キャリアガスの純度が低いと、十分な感度が得られなくなる

キャリアガス純度が高い場合



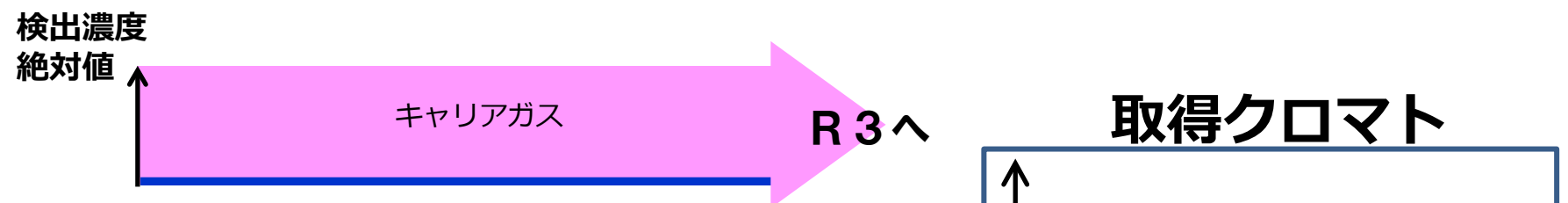
キャリアガス純度が低い場合



3. キャリアガスの純度による影響

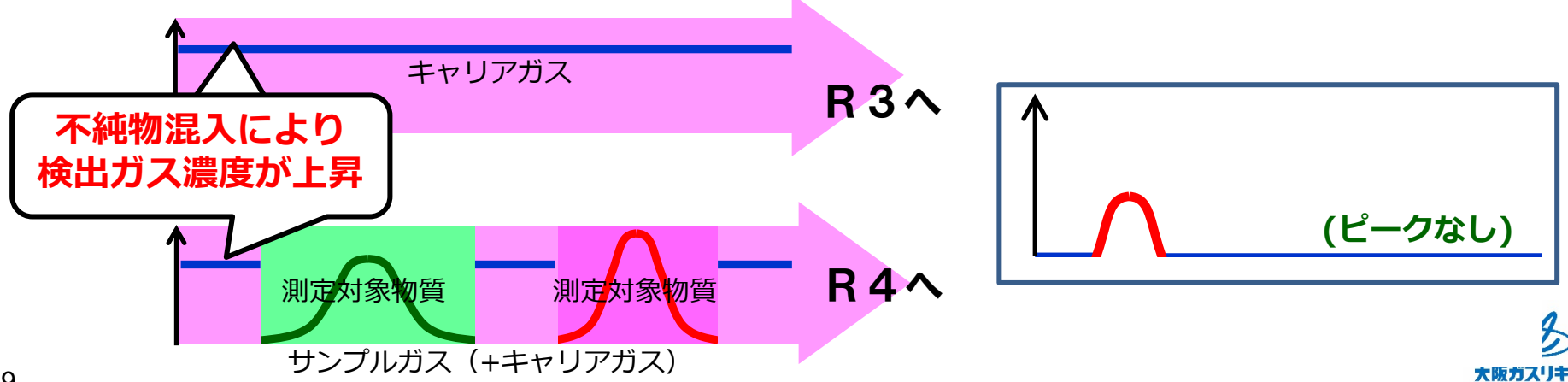
キャリアガス純度が低いと、十分な感度が得られなくなる

キャリアガス純度が高い場合



**キャリアガス純度が低いと、
検出下限が上昇し、
十分な感度が得られなくなる**

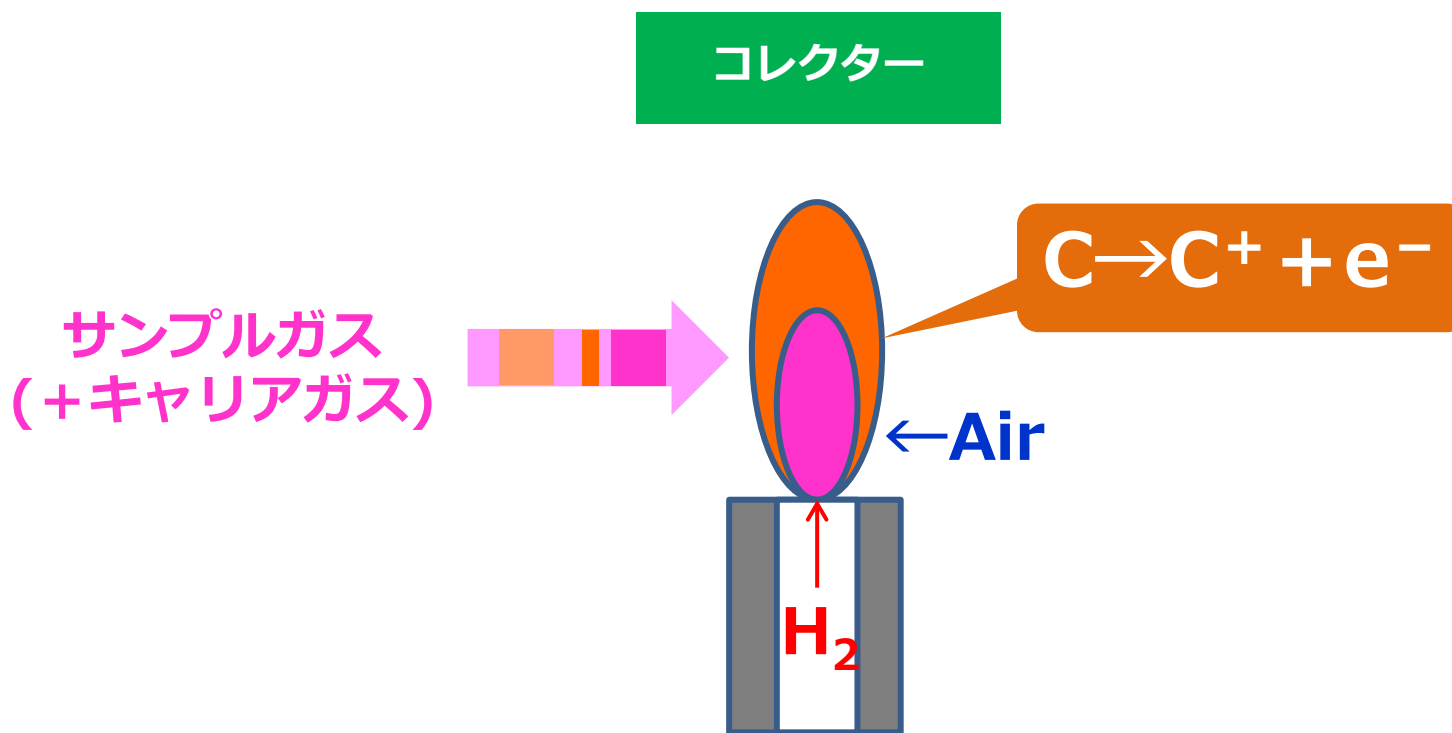
キャリアガス純度が低い場合



3. キャリアガスの純度による影響

FID検出はサンプルガス中の炭素がイオン化し検出される

② FID検出器では



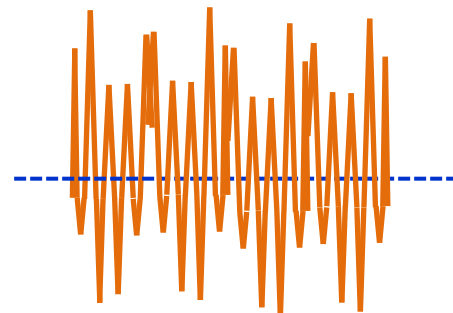
水素炎で炭素をイオン化し、コレクターで検出

3. キャリアガスの純度による影響

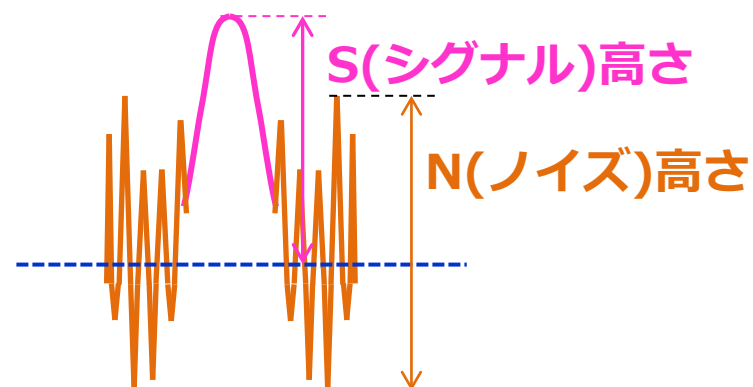
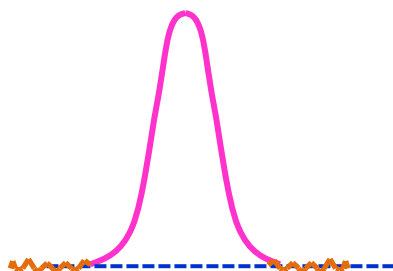
キャリアガス中の不純物がノイズの原因となり、感度が悪化する

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

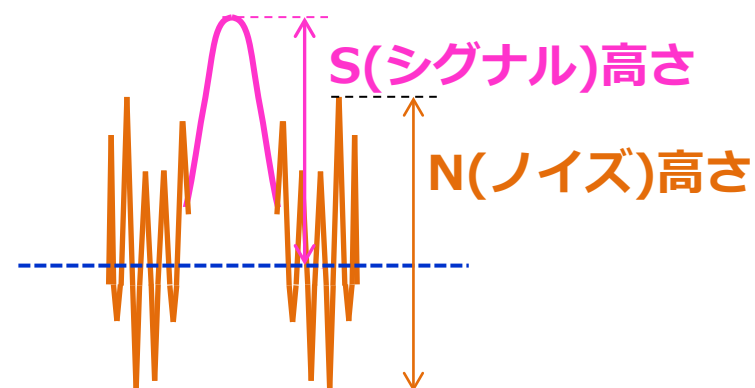
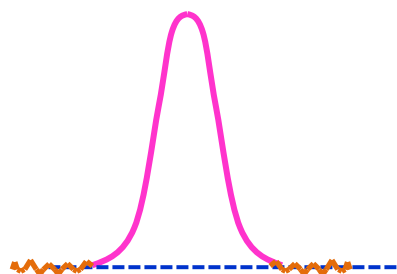
3. キャリアガスの純度による影響

キャリアガス中の不純物がノイズの原因となり、感度が悪化する

高純度ガス

低純度ガス

キャリアガス中の不純物がノイズの原因となり、S/N比が低下し、必要な感度が得られなくなる



S/N比が低下し、検出が困難になる

3. キャリアガスの純度による影響

高純度の測定にはキャリアガス純度の確保が必要

キャリアガス純度が低いと…

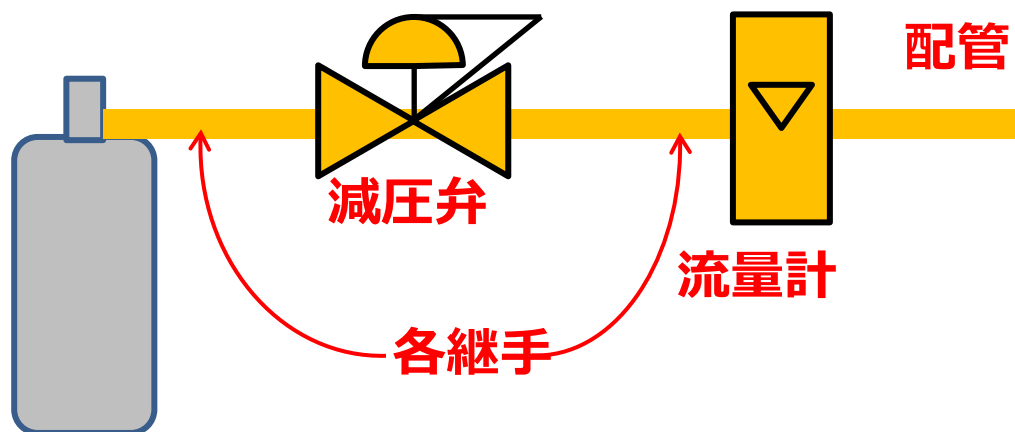
- ・ 感度の低下
- ・ ノイズの発生

高純度ガス中の不純物濃度を測定する場合は
より高純度のキャリアガスの純度確保が必要

3. キャリアガスの純度による影響

配管への空気混入もキャリアガス純度悪化の原因になる

キャリアガス使用時の注意



ガスボンベ



ガスクロ

高純度ガスを使っても空気の混入により測定に影響が生じる

【空気混入の要因】

- ・ ボンベ交換
- ・ 継手等からのリーク

3. キャリアガスの純度による影響

空気混入はガスクロや測定に悪影響を及ぼす

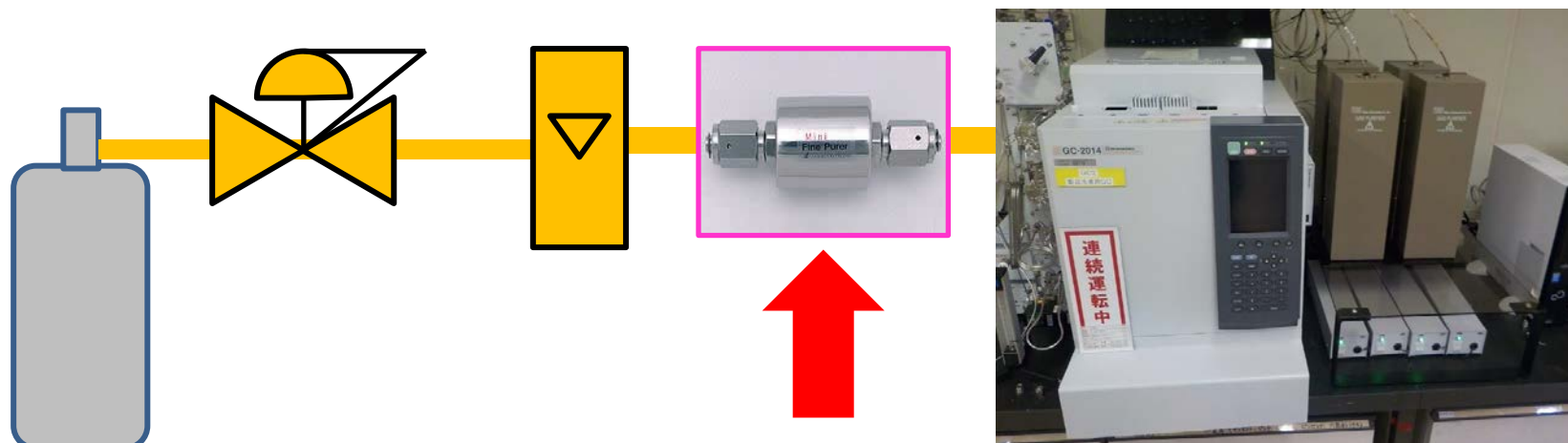
空気の混入による測定への影響

- ・ カラムの劣化 :N₂, O₂, H₂O
 → 分離能の低下
- ・ 検出器の劣化 :O₂, H₂O
 → 感度の低下
- ・ クロマトグラム :N₂, O₂
 → ゴーストピークの検出

4. ガス精製器の重要性

キャリアガス純度維持には、ガス精製器が効果的

高純度の維持・空気混入の影響防止



GCの直前に**ガス精製器の導入**をお勧めします

5. ガス精製器の仕組み

不純物を物理吸着もしくは化学吸着で吸着除去する

- ・ ガス精製器の原理
- ・ キャリアガス中の不純物を**吸着**により不純物を除去する

【吸着方法による比較】

吸着方法	物理吸着	化学吸着
原理	比較的弱いLondon-van der Waals力による吸着	固体面の原子と溶質との間の化学結合による吸着
吸着速度	速い	遅い
吸着・脱離	可逆	可逆または 不可逆

※一般的に H_2 , CH_4 , N_2 といった成分は吸着が難しい

※吸着・脱離が可逆のものは再生できる場合がある

5.ガス精製器の仕組み (1)精製の原理

活性炭は物理吸着の代表的な素材であり、再生は不可能

物理吸着の例①…活性炭

- ・活性炭とは …石炭やヤシ殻などの炭素物質を原料として高温でガスや薬品と反応させて作られる微細孔を持つ炭素
※微細孔の大きさ…直径10～200 Å



細孔形成の原理

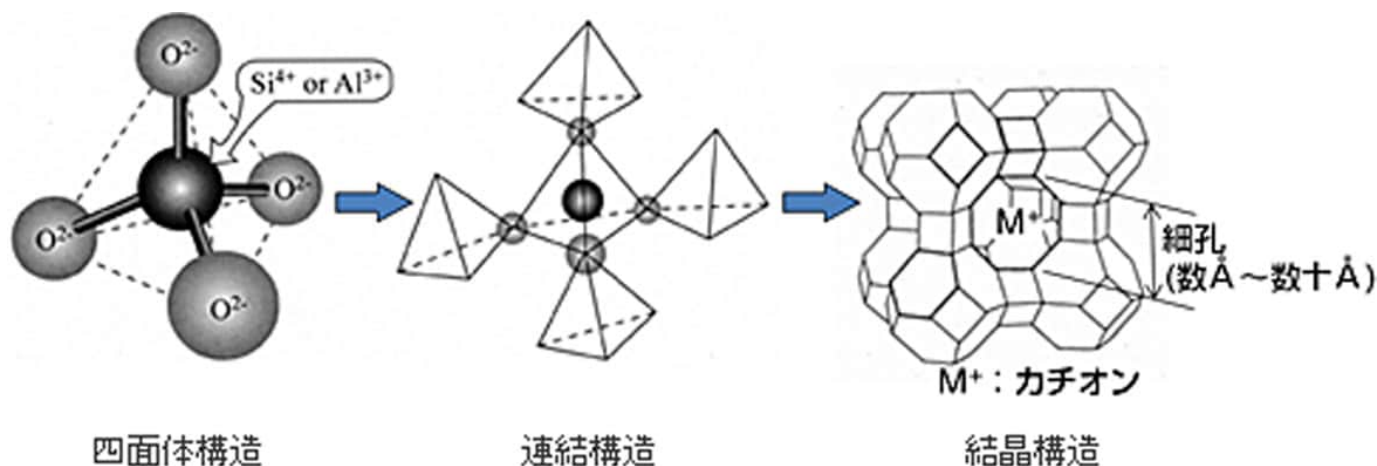
- ・吸着の仕組み…活性炭面からの引力(Van der Waals力)により気体の中の分子がひきつけられることによって起きる
- ・吸着・脱離 …加熱により不純物は脱離するが、細孔が崩れてしまう可能性があるため、**再生不可**

5.ガス精製器の仕組み (1)精製の原理

ゼオライトも物理吸着の代表的な素材であり、再生が可能

物理吸着の例②…ゼオライト

- ゼオライトとは…結晶性アルミノケイ酸塩の総称
直径が数Å～十数Åの小さな細孔が形成されている
⇒細孔の直径より小さな分子のみが進入でき、
大きな分子とふるい分けできる(分子篩)



ゼオライトの構造

- 吸着・脱離 …加熱により、不純物が脱離するので再生可能

5.ガス精製器の仕組み (1)精製の原理

ニッケル系吸着材は化学吸着でCOやO₂を除去でき、再生も可能

化学吸着の例①…Ni系吸着材

- ・吸着原理 …ベースガス中のCOやO₂と反応し、ニッケルカルボニルや酸化ニッケルとして化学吸着される

【反応式】

- ・ $\text{Ni} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})$
 - ・ $2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$
- ・吸着・脱離…加熱しH₂で還元することで不純物が脱離し、**再生可能**



打錠成型品



押出成型品

5.ガス精製器の仕組み (1)精製の原理

ゲッター材は化学吸着で多種の不純物を除去できるが、再生は不可能

化学吸着の例②…ゲッター材(Zr系合金)

- ・ 吸着原理 …希ガス中の不純物がゲッター材表面でZrと反応し、ゲッター材内に化学吸着される

【反応式】

- ・ $Zr + 1/2O_2 \rightarrow ZrO$
- ・ $Zr + 1/2N_2 \rightarrow ZrN$
- ・ $Zr + CH_4 \rightarrow ZrC + 2H_2$

⇒通常は除去が難しい CH_4 や N_2 を除去できる

※反応温度：350~400℃

- ・ 吸着・脱離…反応が不可逆のため、再生不可



ゲッター材

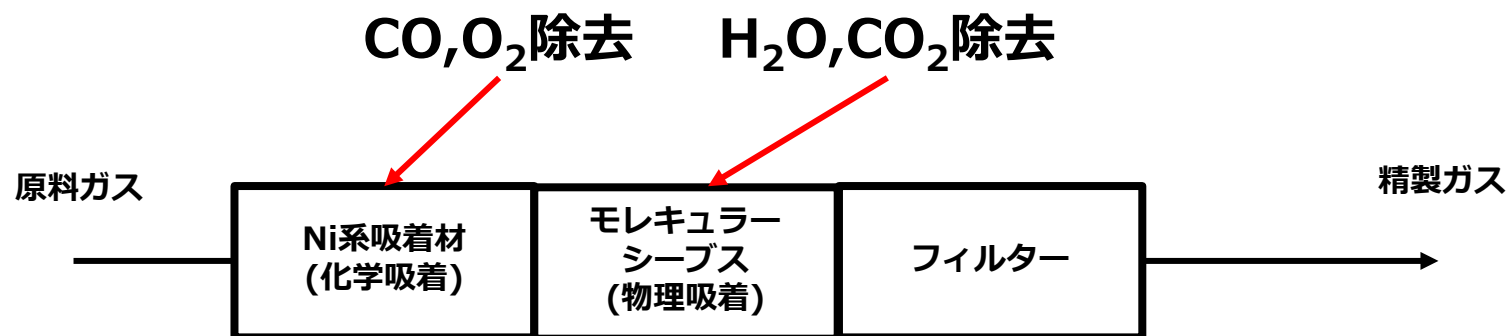
5. ガス精製器の仕組み (2) ガス精製器の構造

化学吸着及び物理吸着で、不活性ガス中の不純物を除去する

不活性ガス用ガス精製器の一例

キャリアガスのガス種：不活性ガス(He、Ar、N₂)

不純物除去対象成分：CO, CO₂, O₂, H₂O



不活性ガスのガス精製器の構造

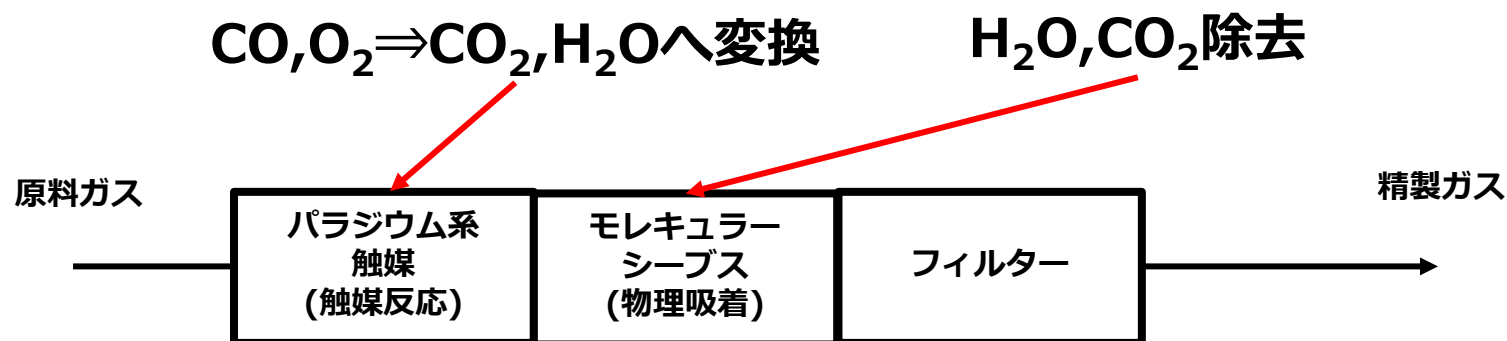
5. ガス精製器の仕組み (2) ガス精製器の構造

キャリアガスが水素の場合は触媒反応と物理吸着で不純物を除去する

水素用ガス精製器の一例

キャリアガスのガス種 : H_2

不純物除去対象成分 : CO, CO_2, O_2, H_2O



水素ガスのガス精製器の構造

6.まとめ

- **低純度ポンベの使用や配管への空気混入により、キャリアガスの純度が悪化し、測定に悪影響を及ぼす**
- **ガス精製器の設置により、配管への空気混入やキャリアガス中の不純物を除去し、ガスクロの性能を安定化できます**
- **キャリアガスのガス種に合わせた精製器を選定ください**

7. 弊社商品について

すべて国内製造品であり、品質管理を徹底しています



【ファインピュアラー】

＜選定基準＞

- ・ 低コスト
- ・ 簡易設置

※流量～300NL/min



【He用ゲッター式精製器】

＜選定基準＞

- ・ 除去対象多数
- ・ ガスクロ用途

※流量～1NL/min



【ハイピュアラー】

＜選定基準＞

- ・ 大流量
- ・ 連続精製

※流量～10Nm3/h



【He精製装置】

＜選定基準＞

- ・ 工業用Heの精製
- ・ 除去対象多数

※流量～10NL/min

ファインピュアラー

精製対象ガス	N ₂ ,Ar,He,H ₂
不純物除去対象	CO,CO ₂ ,O ₂ ,H ₂ O
精製ガス流量	最大300NL/min (ラインナップ多数)
必要ユーティリティー	不要



再生可能

低コスト

He用ゲッター式精製器

精製対象ガス	He, Ar
不純物除去対象	CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂ , CH ₄ , H ₂
精製ガス流量	最大1NL/min
必要ユーティリティー	電源AC100V



除去対象多数

短納期
約1週間

ハイピュアラー

精製対象ガス	N ₂ ,Ar,He,H ₂
不純物除去対象	CO,CO ₂ ,O ₂ ,H ₂ O
精製ガス流量	最大10Nm ³ /h
必要ユーティリティー	電源AC100V、計装空気（0.4MPa以上）、 高純度水素ガス（2L/min：精製対象ガスによる）



自動再生型

大流量対応

He精製装置

精製対象ガス	He
不純物除去対象	CO,CO ₂ ,O ₂ ,H ₂ O,N ₂ ,CH ₄
精製ガス流量	最大10NL/min
必要ユーティリティ	電源AC100V、計装空気（0.5MPa以上）、 液化窒素（10L/週）



工業用He
精製可能

除去対象多数

ご清聴ありがとうございました