●製品 & 技術

ガスクロ法を用いたガス・蒸気(水蒸気・VOC蒸気)・液体等透過率測定装置

杉本正夫・坪井尚弘・辻井弘次

GTRテック株式会社 企画開発部 〒613-0036 京都府久世郡久御山町田井新荒身69-1

Gas, Vapor(Vapor of water & organic solvents)・Liquid Transmission Analyzers

Masao Sugimoto, Naohiro Tsuboi, and Hirotugu Tsujii

GTR TEC CORPORATION / Project Research & Development Division
69-1 Sin-arami Tai, Kumiyamacho, Kuzegun, Kyoto 613-0036 Japan

First gas transmission rate analyzer based on gas chromatography was marketed in 1970 in Japan after application of patent. The method has been widely applied for transmission test of gas, vapor(vapor of water and organic solvents), liquid transmission test using PV cell method, and it is expanding the applications of PV cell too. Why the method is widely accepted and evaluated by customers is depending upon the diversity of gas transmission rate analysis method coupled with gas chromatography which can analyze even the mixed gases in permeated gas.

Considering US EPA's requirement to strengthen automotive evaporative emission, the method may be more useful mean to test transmission of gasoline through high barrier materials and to evaluate high polymer electrolysis membrane (using moisturizing technique of both rooms of permeation cell to measure transmitted hydrogen). This testing system will be more widely applied and an essential tool for research and development work.

Key words: gas transmission rate／vapor transmission／PV cell／gasoline permeation measurement／
hydrogen permeation measurement(under both rooms moisturizing)

1. はじめに

ガスクロマトグラフを測定手段としたガス透過率測定装置（以下、ガスクロ法と略す）は、昭和45年（1970）、(株)柳本製作所が工業所有権を出願し、発表して以来、民間研究機関を中心に使用され、ガス・蒸気・液体等の透過に関する研究に幅広く使用されてきている。（GTRテック(株)は、(株)柳本製作所の権利、技術を継承する会社として平成13年1月に設立された。）

2. 装置の特徴

ガスクロ法透過率測定装置の特徴は、
(1) カラムで分離可能な成分は、全て測定できる。

(2) カラムで分離するため、成分別にかつ、同時に測定できる。また加湿下における水素等の透過や水蒸気の透過度（透湿度）をも同時に測定することができる。

(3) PVセル（液体測定用セル）では、VOC・アルコール等の有機溶媒（液体試料）の透過度も測定できる。

(4) Tセル（揮発性有機物質の蒸気発生用セル）ではVOC・アルコール等の有機溶媒の蒸気を発生させる事によりその蒸気の透過量も測定できる。

以上は、差圧法（供給側を大気圧又は加圧、透過側を真空にする測定法）を使用した場合であるが、差圧法では、供給側、透過側のいわゆる両面加湿ができない。この問題を解決したのが、フロー法：等圧法（供給側、透過側共に大気圧にする

Fig.1 Appearance

測定法)である。

(5) フロー法では、ドライガス、片面又は両面の加湿が可能で、両面加湿下におけるガス(例えば水素、酸素、窒素等)の透過量が測定できる。

3. 装置の種類・測定方法

3.1 装置の種類

(1)気体透過率測定装置(ドライガス専用機)、(2)ガス・蒸気透過率測定装置(PV, Tセル取付け可)、(3)VOC等液体透過率測定装置(PVセル標準装備, Tセル取付け可)液体専用、(4)ガソリン等液体透過率測定装置(PVセル標準装備, Tセル取付け可, ガス・蒸気用セル取付け可)、(5)フロー式ガス・蒸気透過率測定装置(PVセル取付け可)

3.2 装置の測定方法

今差圧法でセル1個, 加湿仕様の場合について説明する。標準セルの断面図をFig.2に示す。試験用フィルムは、60φmmの円形にカットし、透過側の焼結フィルター上にフィルムを置く。次に供給側のセル上蓋を設置し、ボルトで均等に締め固定する。(Oリング間を真空引きし、フィルムの厚み方向からの影響を防止することもできる。)

フィルムの厚みは、標準セルで1mm, オプションで1~2mm用, 2~3mm用がある。

装置の構成は、流量制御部、セル恒温槽(温湿度計, セル温度計等含む)、バルブ恒温槽(計量管, 切換バルブ等含む)、バブリングボトル

Fig.2 Cross section of standard cell

(恒温水槽含む)、そしてキャリブレーション用サンプリングバルブ、ガスクロマトグラフから構成される。

測定操作は、試験ガス(例えばO₂, H₂, N₂等)を供給側に接続し、セル温度を設定する。次に試験ガスをマスフローコントローラーにて一定流量流す。(Fig.3フロー図参照)

試験ガスの加湿は、バブリングボトルに水を入れ試験ガスにてバブリングする事により行う。(水の他有機溶媒でも可)

相対湿度の調節は、コントロールラインのガス流量の調節により行い、デジタル温湿度計にて読取り、目的の相対湿度に調節する。次に、透過側は、真空ポンプを作動し、自動バルブSV1を“SAMPLE”, SV2を“VACUUM”に切換え、空気作動弁“OPEN1”を“開”とし、サンプルの膜下まで排気する。一定時間排気した後、まず“OPEN1”を“閉”とすると同時にSV1を“RESERVE”に切換えて、ブランクガスを計量管に取り込む。次に、SV2を“CARRIER”にし、ガスクロマトグラフのキャリヤーガスをSV2→SV1→SV2と流す。そして、データー処理装置のスタートを押すと同時にSV1を“SAMPLE”にし、透過したガスをカラムに導入し測定する。終了後SV2を“VACUUM”にし、SV1を“SAMPLE”, OPEN1を“開”にし、十分に排気した後、SV1を“RESERVE”に切換え、透過したガスを計量管にリザーブにすると同時に、時間を計測。一定時間後、OPEN1を“閉”にし、SV2を“CARRIER”とし、データー処理装置のスタートを押すと同時に、SV1を“SAMPLE”にし、透過したガスをカラム

Fig.3 Flow schematic diagram

に導入する。次に、リザーブ時間を変えて、同じ操作を繰り返し、測定する。サンプルが定常状態に達していると、Fig.4のごとく、リザーブ時間と透過したガス量が比例関係を示す。もし、比例関係を示さない場合は、定常化に到達していないので、繰り返し測定するか少し時間を置いて、再度測定する。

これらの操作は、煩雑であり、データー処理装置として、パソコンを使用すると、容易に自動測定ができる。尚、ドライガスの場合は、配管の“OUT”―“IN”を短絡し、ニードルバルブを絞り加圧し、圧力はデジタル圧力計にて読取る。

3.3 PVセル法とTセル法

次に、PVセル法による液体の透過について説明する。PVセル法では、供給側ガス流量制御ラインとバブリングラインが不要となる。PVセルは、標準セルの供給側セル上蓋を交換し取付ける。そして、PVセルに試料液を一定量入れ、フィルムと試料液を接触させる。次に、セル温度を設定し、透過側を一定時間真空引き、ガスと同様の操作を繰り返しリザーブ時間（溜め込み時間）と透過量の関係を調べ、定常化の判断を行い、評価を行う。液体の場合、単一溶媒であれば容易であるが、混合溶媒となれば各成分により定常化時間が

Fig.4-1 Reservation time and permeated gas quantity (O₂, N₂)

Fig.4-2 Reservation time and permeated gas quantity (moisture transmission)

Fig.5 Appearance of PV cell and T cell

Fig.6 Relation between reservation time and permeated gas quantity using PV cell

異なるので注意する。

次に、PVセル、Tセルの写真をFig.5に示す。

Fig.6に、PVセルを用いたリザーブ時間と透過量の関係を示す。

又FUEL-CにおけるEVOH (32mol%) の定常時間の例を下表に示す。(40℃, EVOH)

PVセル FUEL-C を入れ測定開始 後の経過時間 hr (日)	FUEL-Cの透過度 (g/m ² ·24h·atm)	
	Iso-octane	Toluene
約 22 (約1日)	1.52×10^{-5}	8.46×10^{-5}
約 45 (約2日)	1.58×10^{-5}	1.09×10^{-4}
約 69 (約3日)	1.66×10^{-5}	1.18×10^{-4}
約 91 (約4日)	1.72×10^{-5}	1.25×10^{-4}
約115 (約5日)	1.74×10^{-5}	1.32×10^{-4}
約140 (約6日)	1.76×10^{-5}	1.36×10^{-4}
約160 (約7日)	1.78×10^{-5}	1.38×10^{-4}

Fig.7 Example of H₂ measurement

3.4 装置の仕様

検出方法	: TCD・FIDガスクロ法
ガス及び蒸気	: O ₂ , N ₂ 等の単一又は混合ガス 及び調湿水蒸気
蒸気供給法	: バブリング法又はTセル
液体供給法	: PVセル法
セル恒温槽	: 0℃～150℃ (高温仕様)
バルブ恒温槽	: 室温～100℃
透過セル個数	: 1又は3 (2も可)
透過面積	: 標準15.2cm ² (44mm φ)
試験片寸法	: 60 mm φ
測定範囲透過率	: $10^{-6} \sim 10^{-14}$ (cm ³ ·cm/cm ² · sec·cmHg)
水蒸気透過度	: 0.01～500g/m ² ·24h
データ処理	: パソコンによる自動測定

3.5 両面加湿下におけるH₂等の透過量測定

Fig.7に燃料電池用高分子電解質膜のH₂測定例を示す。

4. おわりに

ガスクロ法の普及は、ガスクロマトグラフの特長を十二分に発揮した賜ものであると言える。最近では、米国の新蒸散規制法によるガソリンの透過量測定、更には燃料電池の膜評価用装置としてその用途は拡大している。これらの測定技術は、ガスクロマトグラフのテクニカルをベースとしたもので、今後共更なる用途の拡大が期待されている。

(受付 2002年2月8日 掲載決定 2月15日)