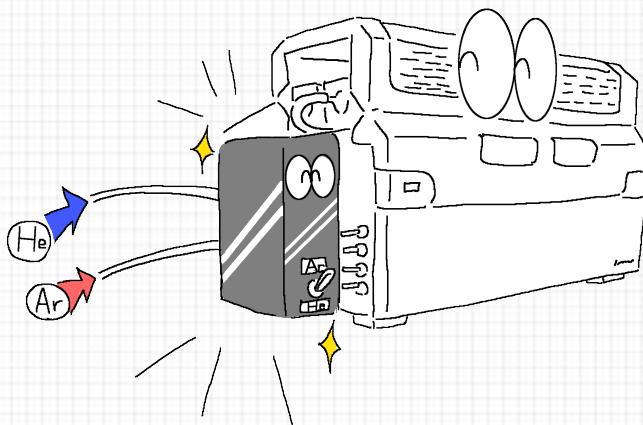


元素分析 テクニカル ノート

有機元素分析装置 MACRO CORDER シリーズ
アルゴン (Ar) キャリヤーガス対応について (1)



《 特集 》

アルゴンガスを利用した分析手法とは

お待たせしておりました元素分析におけるアルゴン (Ar) キャリヤーガスの対応についてご紹介します。実験結果、分析精度、分析メソッドなどの情報を全3回で資料公開します。初回は、「キャリヤーガスの基本と基礎実験結果の報告」です。

INDEX

キャリヤーガスの基本
ベースシグナルの安定性
検量線の評価

キャリアーガスの基本

自社の有機元素分析装置は、ヘリウム (He) ガスをキャリアーガスとして利用してきました。近年、ヘリウムガスは世界最大のヘリウムガス産出国アメリカのガス不足問題に伴って供給の不安定化が騒がれたことは記憶にあたらしく、日本においては相変わらず輸入コスト上昇、調達可能量の減少した状態です。現在、コロナ禍の影響で世界的にガス使用量そのものが抑えられたことで一時的に問題が見えなくなりましたが、ヘリウムガスが安定供給されていないという根本的な問題が解決できておりません。(2020年7月 資源エネルギー庁 いわゆる供給高度化法に基づくガス事業者の責務について)

そうした状況のなかで、元素分析の分野においては、ヘリウムの代替ガスとしてアルゴンの活用が望まれるようになりました。アルゴンは、ヘリウムと同じように無色・無臭・無毒・不燃性という特徴を持った安定した気体（希ガス）です。希ガスは、空気中に体積で 0.94% 含まれており、そのうちのほとんどがアルゴンであるため、ヘリウムよりも安定供給できるガスであるとい一般的に考えられています。では、元素分析においてキャリアーガスをアルゴンに変更することで、“分析の都合において” といった違いがあるのでしょうか。

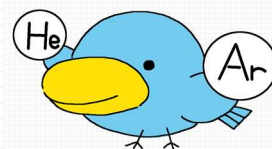
まず、キャリアーガスの働きについて復習しましょう。（自社の）元素分析におけるキャリアーガスの要点は、分析対象ガスとの **熱伝導度差 (thermal conductivity)** になります。

熱伝導度とは、ある物質が持つ熱の移動しやすさを規定する物理量を指します。熱伝導度「差」の場合だと、ある物質 A と B の持つ熱伝導度の差分の大きさを指します。つまり、キャリアーガスと分析対象ガス「水 (H)、二酸化炭素 (C)、窒素 (N)」との熱伝導度の差分です。

自社の元素分析装置は、検出器に熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector) を採用しているため、熱伝導度差が大きければ大きいほど、検出器の電流値、シグナル（信号強度）として強弱をつけることができる、つまり、分析上の優れた条件・性能ということになります。

熱伝導度 [W/mK]	0℃	100℃
水 (水蒸気)	0.0158	0.0235
二酸化炭素	0.0145	0.0223
窒素	0.0240	0.0309
ヘリウム	0.1422	0.1777
アルゴン	0.0163	0.0212

理科年表より



ヘリウムと水を 100℃ の条件で比較すると、熱伝導度の差は 0.1542 です。アルゴンと水を同じ条件で比較すると、熱伝導度の差は 0.0023 しかありません。つまり、アルゴンをキャリアーガスに変更する上で、一番の問題になるのは、分析の核になる熱伝導度の差が比較的にみても **かなり小さくなってしまう** ことだとわかります。

検出器からすると、キャリアーガスから分析ガス（キャリアーガス＋数%の分析ガスを含む混合ガス）に検出器内のガス雰囲気の変化しても、わずかな熱伝導度の差しか検出できなくなります。そのため、レンジ・スケールを小さくして熱伝導度の差を評価しなければ、分析の精度・感度が低下するという状態になります。

📍ここがポイント！

元素分析の精度をなるべくよい状態にしたい場合、キャリアガスはヘリウムが適切です。アルゴンに変更することで、分析精度が上昇することは（熱伝導度の問題より、少なくとも自社においては）ありません。

熱伝導度差の観点で、ヘリウムは非常にすぐれた性能をもつため代替の第一候補であるアルゴンであっても**性能低下は顕著となります**。以降では、アルゴンに変更することでの影響、可能な限り近い性能で分析するための設定変更の結果を示します。

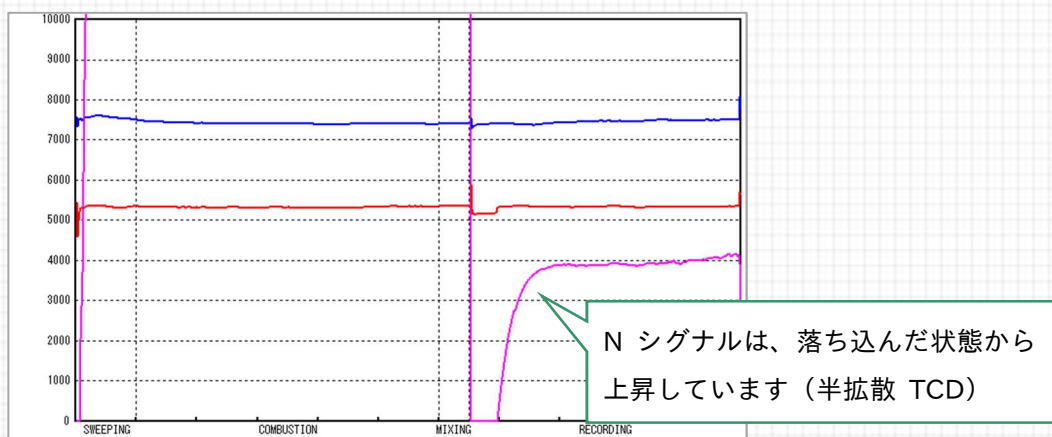
1 ベースシグナルの安定性評価 (1)

基礎実験の報告として、まずはじめに紹介するのは「ベースシグナルの安定性評価」です。

キャリアガスをアルゴンに変更したとき、ベースシグナルの安定性に違いが現れる要因は、熱伝導度の大きさの違いです。アルゴンガスの熱伝導度（検出器フィラメント（荷電部）から熱を奪う能力）は、ヘリウムガスと比べて 13.22 % ほどしかありません。

熱を奪う能力が低下するということは、外乱要因等の影響からシグナルモニターが乱れてしまうこと、モニターを繰り返したときに一定の状態に保つことができるのかどうかなど、熱伝導度の差以前のところで（分析としての）問題がないかどうか確認をする必要がありました。分析サイクルを数百回分取得して約半年間検証したところ、現在はつぎのような結果を得ることができました。

下図は、キャリアガスをアルゴンに変更したときのシグナルモニターです。キャリアガスにヘリウムガスを利用した場合と比べて、わかりやすい違いが見られるのは N の波形です。COMBUSTION シーケンスのシグナルが大きく振り切れた状態から (0) まで下降して、RECORDING シーケンスになると 1～2 分で再び上昇をはじめて安定していくことがわかります。HC については、十分安定したシグナルモニターを描くことができます。



N 検出器は、HC の検出器と違って、ポンプから流れるガスと専用リファレンスガスとの熱伝導度差を評価しています。つまり、流速差の影響が顕著に表れるようになりました。ヘリウムの場合は、高い熱伝導度の能力を持つため、十分に熱を奪いきることができたので、多少の流量差を無視して検出器フィラメントの温度（抵抗）を安定化、保持できました。

しかし、アルゴンの場合は、熱を奪う能力が落ちたことで、流速差が影響するようになりました。（古い分析装置は、流量差を減らす目的でディレイコイルを入れることがありましたが）アルゴンの場合は、リファレンス側の流量を RECORDING（シグナル検出時間）の EXHAUST 流量と正確にあわせる必要があります。（他シーケンス時の EXHAUST 流量にあわせると、RECORDING 時には、シグナルがオーバースケールします）

😊ここがポイント！

従来よりも分析条件（流量）の設定が正確さを要求することがわかりました。充填剤の交換でもポンプ側から流れるガス流量は若干変化するため注意が必要です。なお、分析条件は以下の表のとおり、変更があります。

特に変更した条件は、シーケンス RECORDING 時間です。アルゴンガスに変更したことで熱伝導度が低下したため、シグナルの安定に時間を要するようになりました。その結果、データ取得位置（取得時間）も後ろにズレています。

キャリアーガス流量

流量 [mL/min]	He	Ar
SWEEPING	880	880
COMBUSTION	110	110
REFERENCE	100	110

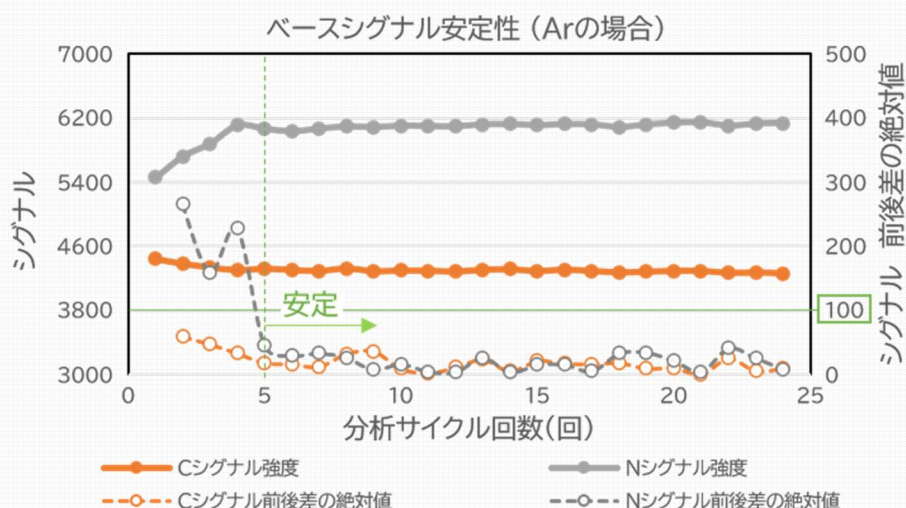
分析シーケンス設定

分析シーケンス [sec]	He	Ar
SWEEPING	60	60
COMBUSTION	300	300
MIXING	30	60
RECORDING	150	270

データ取得時間の設定

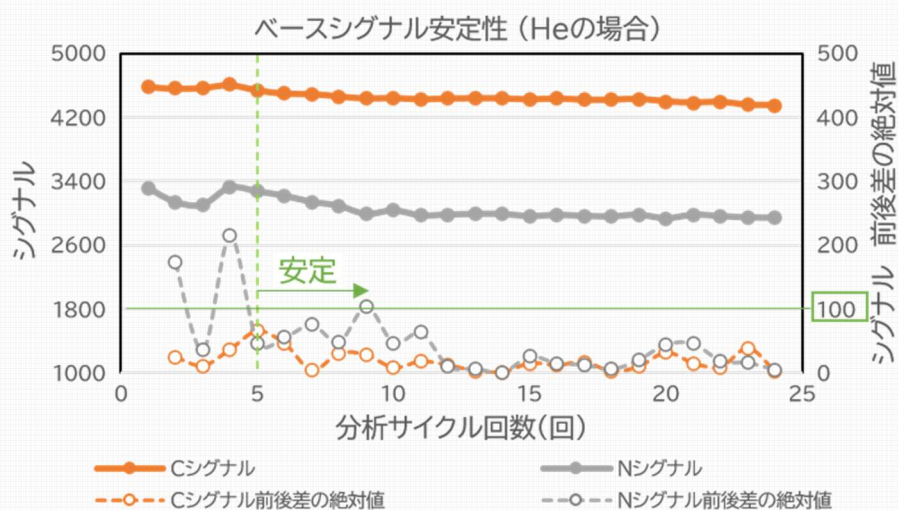
RECORDING [sec]	He	Ar
データ取得位置	68	180

一日の間、繰り返しデータを取ったときのシグナル推移を紹介します。結果としては、繰り返し再現性は、**分析に耐えうるよい結果を得ることができました。**



折れ線グラフ（実線）は左辺のベースシグナルを、もう一方の折れ線グラフ（点線）は右辺の差分量を表します。N は、4 サイクル目から分析装置が酸素を供給するため、一度差分量が増加します。（これはヘリウムガスでも同じ）自社の元素分析装置が安定状態だとする評価目安は、「シグナルの前後差が 100 カウント以内」であることです。縦軸の一番低い目盛りが「100」なので、これ以下に安定して収まる分析開始条件を作成できています。（電流値設定に変更あり）

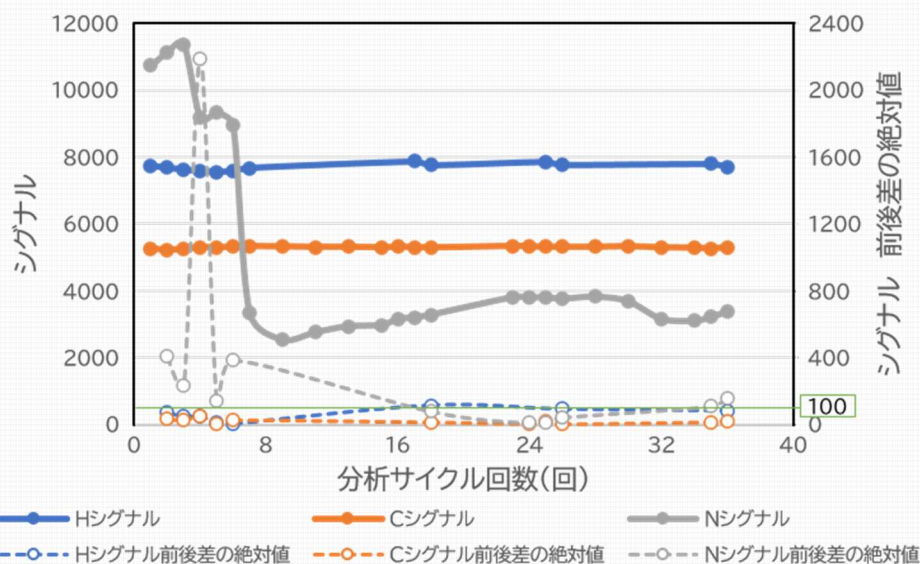
ちなみに、ヘリウムガスのベースシグナルの安定性はつぎの表のとおりです。一見するとやや安定性が低下して見えますが、ヘリウムは検出器の電流値設定が高いために高感度です。ベースシグナルの安定性として問題ない結果となっています。（電流値設定は、後述のポイントに掲載）



😊ここがポイント！

キャリアガスをアルゴンに変更しても、問題なく「分析開始条件」の安定性を確保することが可能だとわかりました。ただし、分析条件は以下の表のとおり設定変更があります。アルゴンの条件では、特に **HN の電流値を下げて**いるため感度が低下、**C の電流値を上げて**いるため感度が上昇しています。

その他の条件として、キャリアガスを切り替えた直後の初回分析時は、配管内のガスの切り替えのため、安定に時間を要します。HC は早い段階で安定しますが N は下図のように安定するまで（少なくとも）半日程度の時間を必要とします。



検出器の電流値設定

電流値 [mA]	He	Ar
ブリッジ電流 H	65	40
ブリッジ電流 C	40	45
ブリッジ電流 N	120	60

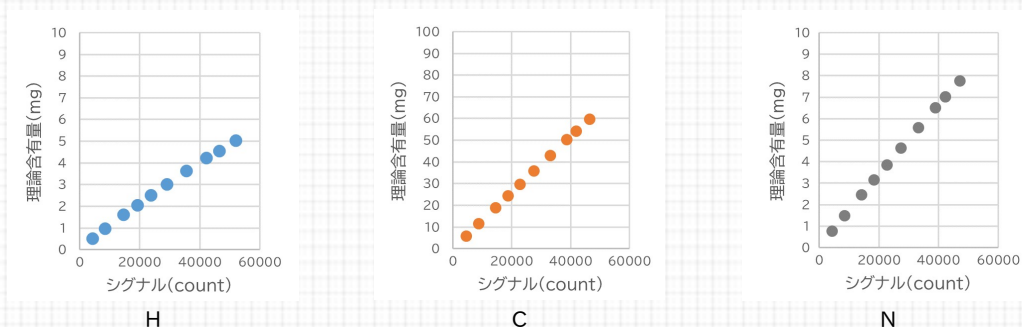
温度設定

設定温度 [度]	He	Ar
酸化炉	850	850
還元炉	550	550
ポンプ恒温槽	55	65
検出器恒温槽	100	100

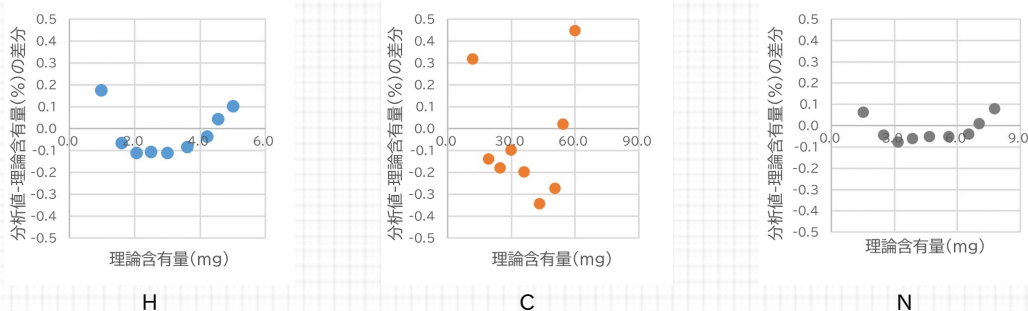
キャリアーガスをアルゴン (Ar) ガスに切り替えての検量線評価の実験は、もっとも長い時間を要した部分になりますが、**従来よりも検量線の作成は注意が必要です。**

検量線として理想的な状況は、たとえば試料を階段状 (10, 20, 30, 40...mg) に秤量して分析した結果が、500, 1000, 1500, 2000... (ベースを含まない) シグナル値のように正比例な配分で直線式を描くことができる状態がわかりやすいです。

そこで理想状態との差を調べる目的で、馬尿酸を標準試料として階段状 (10~100mg) に秤量し分析をしました。そこで得られた検量線 ($Y=ax+b$) のグラフはこのようになります。



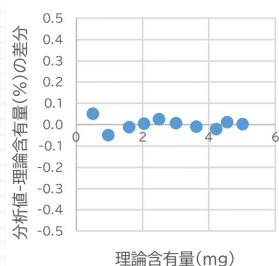
検量線を形成する基準となる標準試料の散布シグナルを確認すると、3元素共に (わかりづらいですが) 弓なりに曲がっています。残差プロット (分析値-理論含有量の差分) で確認すると、曲がり具合がわかりやすくなります。



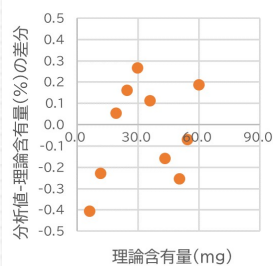
この結果から、残念ながら感度が低下したことで%濃度に対する直線域が狭くなってしまったことが予想できました。標準試料の最大~最小の幅を減らすことで直線性は改善し、希釈回数を減らすことや標準試料の最大~最小の幅を増やすことで、直線性がさらに悪化する結果なども確認したことで、検量線 (一次式) でも**標準試料の直線性が保たれている測定可能範囲 (有効範囲)**を意識しなければならない結果となりました。

検量線の評価

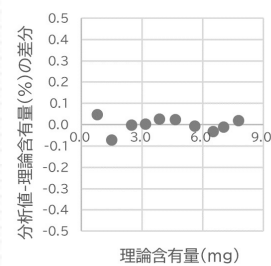
対応策の一案を挙げると、シグナルの測定値群が弓なりに曲がる結果は、特徴として再現性があるため検量線 ($Y=ax^2+bx+c$) の二次式にすることでうまく補正できます。残差プロット (分析値－理論含有量の差分) で確認すると誤差が軽減されていることがわかります。



H

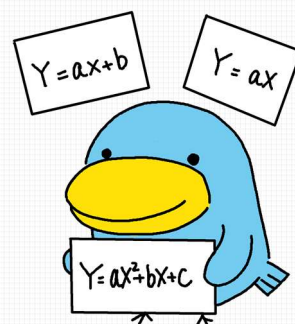


C



N

ただし C に関しては、残差プロットを見ての通り、残差が U 字型ではないため二次式でも十分な補正をできません。90, 100 mg を外すなど、フィッティングできる形状を意識するとよいです。HN の二元素に関しては高い分析精度を得ることができています。三元素を対象とする分析の場合は 10～80mg を対象にするなど、測定範囲を狭めることが適切ではないでしょうか。



😊ここがポイント！

あらかじめ検量線の残差プロットの評価をすることで、二次式を安全に利用することができます。特に C (炭素) の検量線は、含有量が多いため直線域を確保することが難しいですが、二次式を利用することで検量線の測定可能範囲の変曲点 (最大、最小) 範囲を伸ばせる可能性があります。

また、直線性への悪影響から自社の元素分析装置は、アルゴンガスをキャリアーガスにしたときの分析精度は $\pm\Delta 0.5\%$ が適当だと判断しています。

4 まとめ

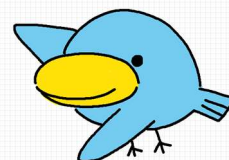
今回の技術資料では、元素分析においてキャリアーガスを Ar(アルゴン) ガスに置き換えたときの基礎実験の結果を紹介しました。実験装置として、JM1000 CN/HCN を利用しましたが、結論として「**Ar キャリアーガスは難しいながらも代替可能**」です。

基礎実験の結果から、どういったことが難しくなるのかを最後にまとめます。

- 熱伝導度差が小さくなるため、検出感度がわるくなること
(検出感度がわるくなるため、分析条件がよくなることではないこと)
- 熱伝導度が小さくなったため、ガス流量がシグナルに影響しやすくなった
(流量の調整が、ヘリウムガスよりも正確にしなければならないこと)
- 分析可能状態になるまでの時間や、ベースの安定性には悪影響がない
(キャリアーガス変更直後はガスの置換に時間がかかる)
- 環境設定(分析条件)に変更があること
(分析時間の変更、検出器の電流値変更などに注意すること)
- 検量線の直線域がせまくなること
(従来程度の直線域を必要とする場合は、二次式の利用が必要になること)
- 分析精度の保証は $\pm\Delta 0.3\%$ から $\pm\Delta 0.5\%$ になること

以上のように、Ar はキャリアーガスとして分析精度や条件を改善するための代替ガスではありません。ヘリウムガスのコストや供給が安定していないため、代替ガスを検討した結果、アルゴンは分析条件を工夫することで元素分析に応用することができます。

今回の実験結果では、検量線(二次式)のように JM1000 のデータ処理ソフトウェアの機能が標準でサポートしていない分析手法を挙げています。これらの対応方法については、次号以降でどのような対応が可能か案内を予定しております。



■お問い合わせ

株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ
第二技術部(旧:技術部 元素分析室)

〒601-8144 京都市南区上鳥羽火打形町3番地1
TEL: 075-693-9480 FAX: 075-693-9490
URL: <http://j-sl.com/> Email: mailbox@j-sl.com