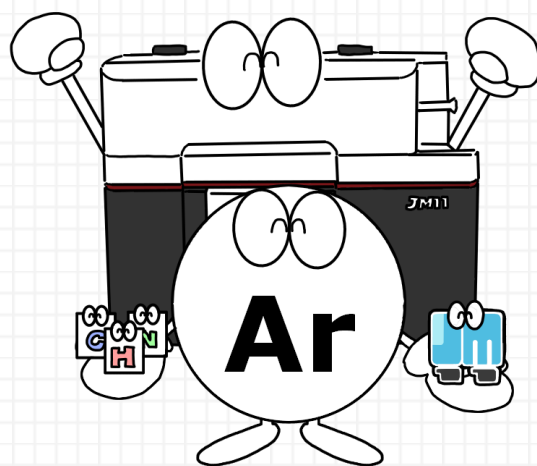


元素分析 テクニカル ノート

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 (5)



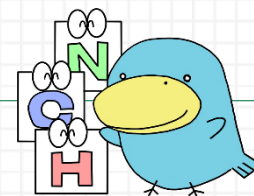
アルゴン(Ar)ガスの装置対応を紹介

《特集》

前回是有機元素分析装置 JM11 でのキャリヤーガスをアルゴン(Ar)ガス（以降、アルゴンガスと表記）にした実際の測定結果をご紹介しました。今回はキャリヤーガスをアルゴンガスにする上で、JM11 装置そのもののハード対応や、ソフトウェアの機能について、ご紹介させていただきます。

INDEX

ハード対応
ソフトウェアの機能
まとめ



1

ハード対応

JM11 でキャリアガスをアルゴンガスにする場合、ハード面で検出器とアンプ基板に対応が必要となります。

JM11 に用いられている TCD（熱伝導度型検出器）は下の写真 1 のようなステンレス鋼製のブロック形状をしています。基本的な構造は一对のフィラメントを納める孔があり、銅パッキンで気密に固定されております。

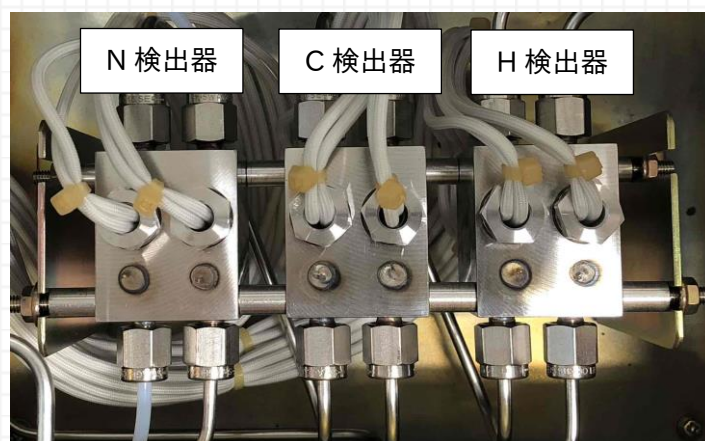


写真 1.JM11 に搭載している TCD

TCD は図 1 のように 3 種類の形態があります。図左側の直通型はキャリアガス中の成分の濃度変化による応答が最も早い形態ですが、大量のキャリアガスが直接フィラメント表面を流れるため、ノイズが多いという欠点があります。図右側の拡散型はフィラメントの表面を直接キャリアガスが流れなくすることで、フィラメントがキャリアガスの脈動や流入ガスの温度と TCD の温度の差を感知しにくくなり、フィラメントの雰囲気温度が安定しやすく、精密な測定に向いています。ただし、キャリアガス中の成分の濃度変化には応答が遅いという欠点があります。直通型、拡散型の間機能を有したのが半拡散型です。現行の JM11 には半拡散型が搭載されています。キャリアガスをアルゴンガスにする場合、アルゴンガスはヘリウムガスに比べて、熱伝導度が低いため、特に JM11 の分析原理上、リファレンスガスとの比較で分析を行う **N 検出器については安定性に優れた拡散型に交換する必要がある**ことが分かりました。

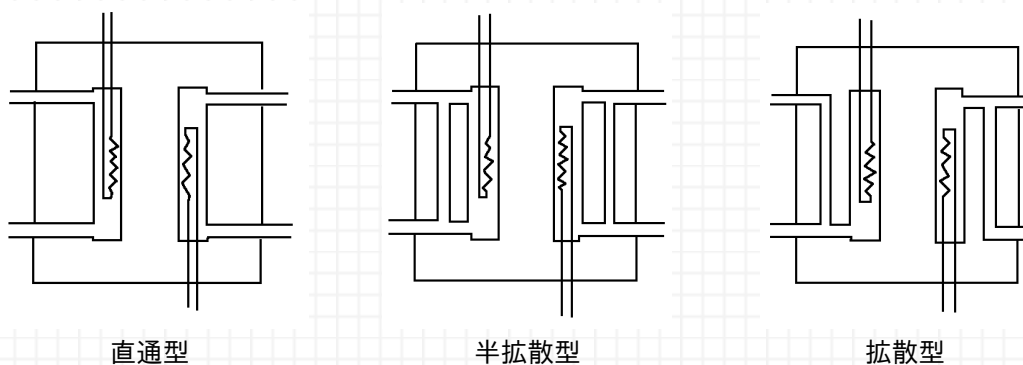


図 1.TCD の断面から見た形態略図

ハード対応

次に JM11 でキャリアガスをアルゴンガスにする場合、ハード対応が必要となる検出器のアンプ基板について、ご紹介します。前回の測定事例の基本条件でご紹介しましたが、検出器の電流値設定については、キャリアガスによって、表 1 のような設定変更が必要になる場合があることを確認しました。

表 1.JM11 検出器の電流値設定

検出器	ヘリウムガス使用時 (mA)	アルゴンガス使用時 (mA)
H 検出器	75	45
C 検出器	65	65
N 検出器	110	85

従来の JM11 で設定できるアンプ基板の電流値の範囲は 50~125mA です。キャリアガスをアルゴンガスにする場合、従来の電流値の範囲では設定できないため、H 検出器のアンプ基板は調整をする必要があります。写真 2 の JM11 のアンプ基板は装置正面左側に取り付けられています。**H 検出器のアンプ基板を直接調整して、電流値の設定可能範囲を変更する必要があるため、以前ご紹介した有機元素分析装置 MACRO CORDER シリーズでキャリアガスをアルゴンガスで使用する対応をした JM1001 のようにスイッチを押して、キャリアガスを切り替えるということは JM11 ではできません。**

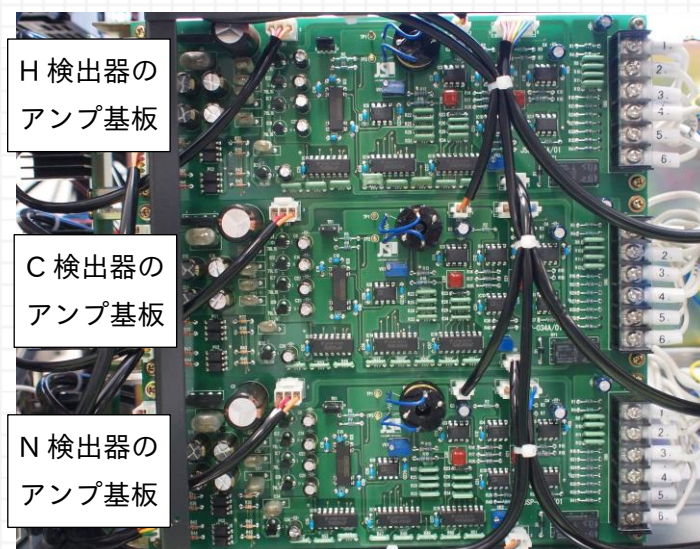


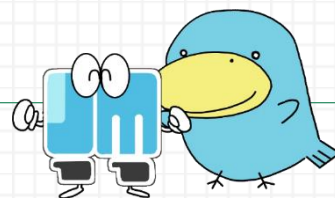
写真 2.写真.JM11 に搭載しているアンプ基板

また、キャリアガスを切り替え後、実際の測定は配管内のキャリアガスの入れ替えで**ベースシグナルの安定に半日程度の時間が必要になります。**

装置自体の形状に大きい変化はありませんので、**従来通りオートサンプラーは使用可能です。**

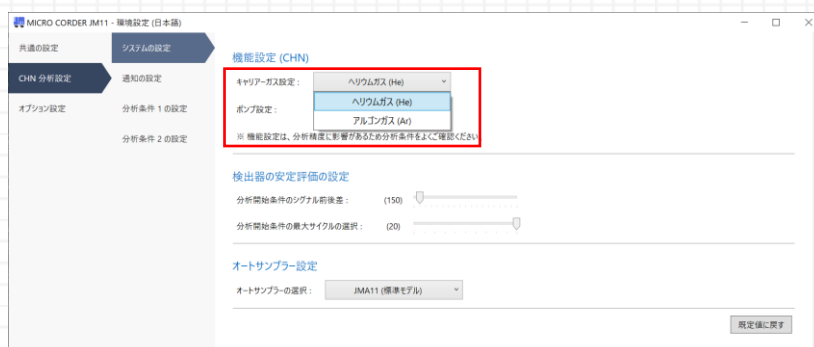
☺ここがポイント！

JM11 でキャリアガスをアルゴンガスで使用する場合、**N 検出器の拡散型に交換と H 検出器のアンプ基板の電流値設定可能範囲を調整が必要になります。**有機元素分析装置 JM1001 のように、**スイッチで切り替えることはできません。**



次に JM11 でキャリアガスをアルゴンガスで使用する場合のソフトウェアの機能について、ご紹介します。

JM11 でキャリアガスをアルゴンガスにして使用する場合、まず環境設定ソフトウェアのキャリアガス設定でアルゴンガス(Ar)を選択します。キャリアガス設定をヘリウムガスにした場合と、アルゴンガスにした場合で、2つの項目の選択肢が変わります。



画像 1.環境設定ソフトウェア キャリヤーガス設定

キャリアガスの設定によって選択肢が変わる項目の一つがポンプ設定です。ヘリウムガスの場合はシングルポンプ分析、デュアルポンプ分析の2つを選択できます。JM11 に搭載しているポンプは内部の仕切り板により、片側が吸引した場合は片側が放出するという2つのポンプの役割をすることができます。

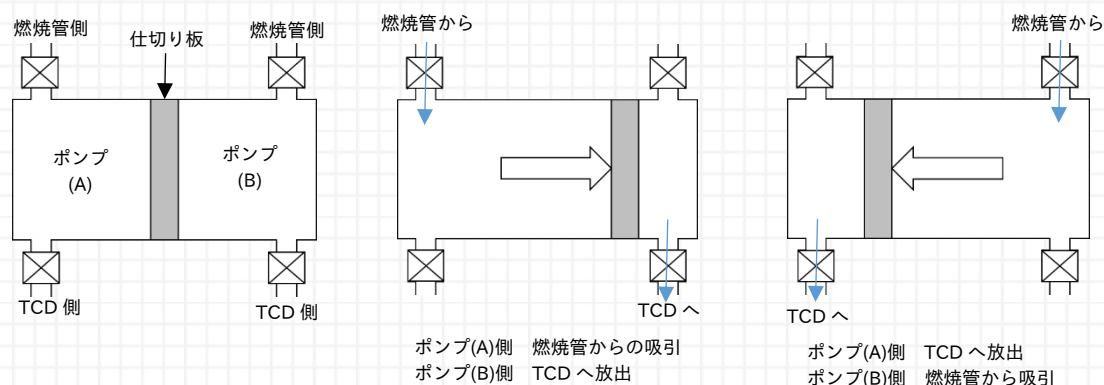
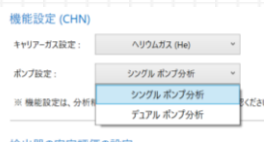


図 2. JM11 ポンプ概略図

シングルポンプ分析は片側でサンプルを測定、もう片方でベースを測定します。デュアルポンプ分析では両方でサンプルを測定しますので、多数のサンプルを分析するのに適しています。**アルゴンガスの場合はシングルポンプ分析のみ**になります。アルゴンガスの場合、検量線式として2次式を使う可能性が高く、多点検量線で検量線を取得するため、デュアルポンプ分析では必要なサンプリングの数が多くなります。2次式を使う場合、シングルポンプ分析で6点以上の標準試料が推奨となりますので、デュアルポンプ分析では単純計算で標準試料が最低でも12点と、標準試料がより多く必要になります。また、デュアルポンプ分析の機構上、各側のポンプ

ソフトウェアの機能

ンプでベースを測りますが、直前の測定状況によって、各ポンプから算出した検量線にズレが生じる可能性があり、それを解消するための捨て焼きや、ベースを取得する数を増やすなどの対応も必要となります。そのため、アルゴンガスの場合、デュアルポンプ分析で実行する利点が少なく、ポンプ設定はシングルポンプ分析一択のみとなりました。



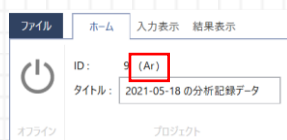
(a)ヘリウムガスを選択した場合



(b)アルゴンガスを選択した場合

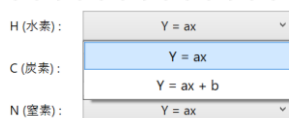
画像 2.環境設定ソフトウェア ポンプ設定

キャリアーガスの設定でヘリウムガス、アルゴンガスを選択すると、画像 3 のように、分析ソフトウェアの ID に選択したキャリアーガスが表示されます。ヘリウムガスを選択した場合は ID ナンバーの後ろに「(He)」、アルゴンガスを選択した場合は ID ナンバーの後ろに「(Ar)」が表示されます。

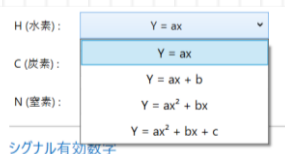


画像 3.分析ソフトウェアの ID 表示(キャリアーガスの設定でアルゴンガスを選択した場合)

キャリアーガスの設定によって選択肢が変わる項目のもう一つが検量線設定です。ヘリウムガスを選択した場合、検量線式は $Y=ax$ 、 $Y=ax+b$ の 2 種類が選択できます。アルゴンガスを選択した場合、検量線式は $Y=ax$ 、 $Y=ax+b$ 、2 次式 $Y=ax^2+bx$ 、 $Y=ax^2+bx+c$ の計 4 種類から選択できます。キャリアーガスをアルゴンガスにした場合、検量線式 $Y=ax$ 、 $Y=ax+b$ で計算した時、特に C(炭素)について、分析値-理論含有量(%) の残差プロットが弓なりのような形となる傾向が見られました。この弓なりの傾向は検量線式として 2 次式 $Y=ax^2+bx+c$ を用いることで弓なりのような形が直線の形に改善する傾向が見られたことが分かりました。アルゴンガスの場合、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りません。検量線式は 4 種類から選択できるものの、測定可能範囲（有効範囲）を考慮して、検量線のデータを取る必要があります。アルゴンガスの場合の検量線は、ヘリウムガスの場合で行う熱伝導度差、モル分率、大気圧などによる感度補正はせず、シグナルと理論含有量から検量線を導出しますので、見た目は同じ $Y=ax$ 、 $Y=ax+b$ であってもヘリウムガスとアルゴンガスでは導出方法が異なるため、注意が必要です。



(a)ヘリウムガスを選択した場合



(b)アルゴンガスを選択した場合

画像 4.環境設定ソフトウェア 検量線設定

(画像は H(水素)の検量線式の選択画面ですが、C (炭素)、N(窒素)も同じ選択肢です)

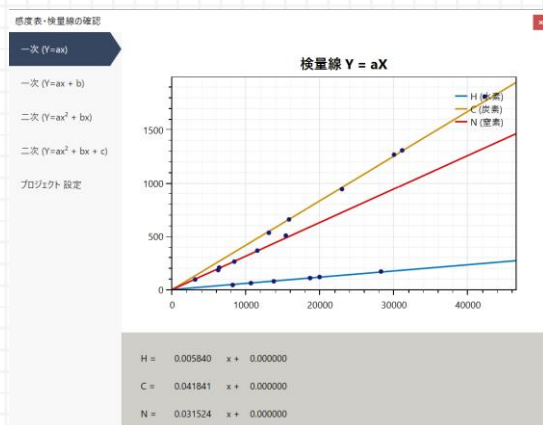
ソフトウェアの機能

検量線設定は、環境設定ソフトウェアだけでなく、分析ソフトウェア、データ処理ソフトウェアでも変更できます。画像5は分析ソフトウェアの画面になります。ホームタブ内にある検量線を選択すると、感度表・検量線の確認ウインドウが表示されます。その中のプロジェクト設定にて検量線式を変更することができます。画像はH(水素)の検量線式を選択画面ですが、C(炭素)、N(窒素)も同じ選択肢で変更可能です。

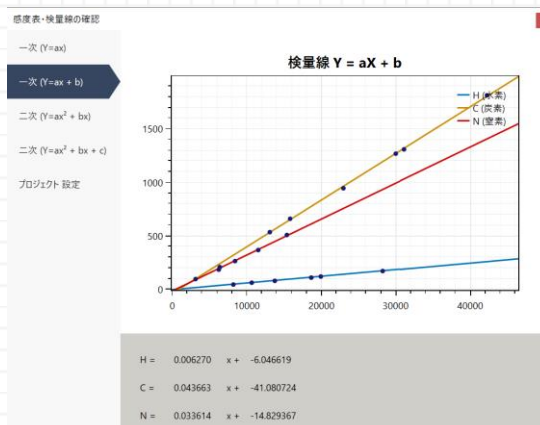


画像 5.分析ソフトウェア 検量線設定

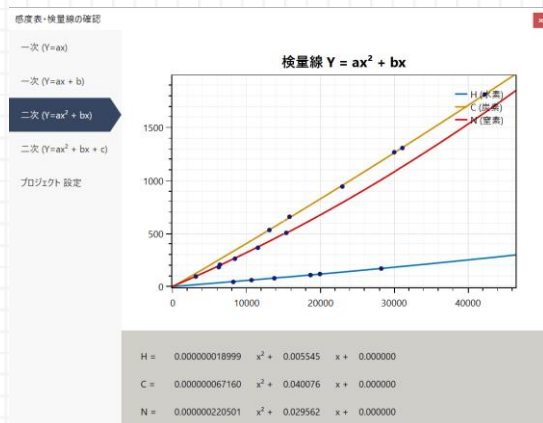
感度表・検量線の確認ウインドウではそれぞれの検量線を確認することもできます。検量線式 $Y=ax^2+bx$ 、 $Y=ax^2+bx+c$ を確認できるのは、環境設定ソフトウェアのキャリアガス設定でアルゴンガスを選択した場合のみです。ヘリウムガスを選択した場合は、検量線式 $Y=ax$ 、 $Y=ax+b$ を確認できます。



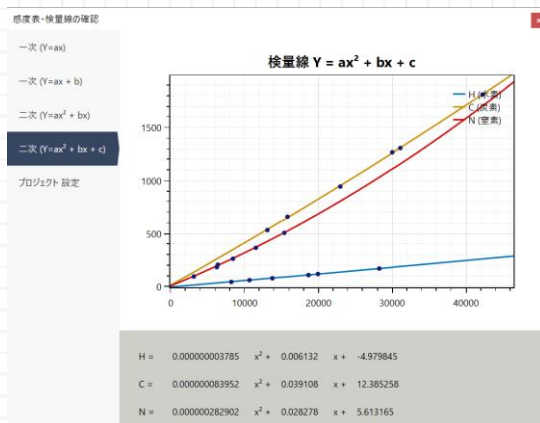
(a)検量線式 $Y=ax$



(b)検量線式 $Y=ax+b$



(c)検量線式 $Y=ax^2+bx$



(d)検量線式 $Y = ax^2+bx+c$

画像 6.感度表・検量線の確認ウインドウ

ソフトウェアの機能

今回、新しく加わった検量線式 $Y=ax^2+bx$ 、 $Y=ax^2+bx+c$ も設定変更した場合は画像 7 のように監査証跡に履歴として残ります。

ID	アイコン	区分 1	区分 2	ユーザー	証跡番号	内容	登録日付
797	!	データ処理	CHN		3173	分析記録ID: 12 の検量線式N(窒素)を $Y = ax + b$ に変更しました。	2021/08/12 13:32:58 +09:00
796	!	データ処理	CHN		3172	分析記録ID: 12 の検量線式C(炭素)を $Y = ax^2 + bx + c$ に変更しました。	2021/08/12 13:32:58 +09:00
795	!	データ処理	CHN		3171	分析記録ID: 12 の検量線式H(水素)を $Y = ax + b$ に変更しました。	2021/08/12 13:32:58 +09:00

ID	アイコン	区分 1	区分 2	ユーザー	証跡番号	内容	登録日付
790	!	データ処理	CHN		3173	分析記録ID: 13 の検量線式N(窒素)を $Y = ax + b$ に変更しました。	2021/08/12 13:30:00 +09:00
789	!	データ処理	CHN		3172	分析記録ID: 13 の検量線式C(炭素)を $Y = ax^2 + bx$ に変更しました。	2021/08/12 13:30:00 +09:00
788	!	データ処理	CHN		3171	分析記録ID: 13 の検量線式H(水素)を $Y = ax + b$ に変更しました。	2021/08/12 13:30:00 +09:00

画像 7.監査証跡

分析結果は従来の JM11 と同じように、印刷することができます。印刷時の分析条件にはキャリアーガス項目を追加しておりますので、どちらで分析をしたかを確認することができます。

分析プロパティ
分析 ID: 9
タイトル: 2021-05-18 の分析記録データ
分析日付: 2021/05/18 10:12:42 +09:00
分析者:
対象元素: HCN
ボンブ (分析法): Single
キャリアーガス: Ar

画像 8.分析条件印刷 (一部抜粋)

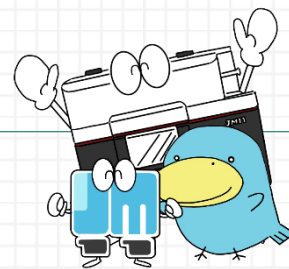
分析後のデータも、データ読み込みの際、画像 9 の赤枠部分のように読み込みデータの一覧にキャリアーガスが表記されますので、使用したキャリアーガスを確認することができます。画像はアルゴンガスを設定した場合の「Ar」が表記されておりますが、ヘリウムガスを選択した場合は「He」と表記されますので、どちらを選択しても記録が残ります。

JSL - JM11 分析結果の記録を開く				
タイトル		ユーザーアカウント名	分析時間	フィルター
		すべて	期間指定なし	☒ 安定性評価の合格
検索				
ID	タイトル	分析者	分析時間	
13	Ar 2021-05-24 の分析記録データ		5/24/2021 8:24 午前 +09:00	選択
12	Ar 2021-05-21 の分析記録データ		5/21/2021 10:05 午前 +09:00	選択
9	Ar 2021-05-18 の分析記録データ		5/18/2021 10:12 午前 +09:00	選択
7	Ar 2021-05-14 の分析記録データ		5/14/2021 2:59 午後 +09:00	選択
2	Ar 2021-05-13 の分析記録データ		5/13/2021 2:02 午後 +09:00	選択

画像 9.JM11 分析結果の記録を開くウィンドウ

😊ここがポイント!

JM11 のキャリアーガスをアルゴンガスにする場合のソフトウェアの機能について、キャリアーガス設定をアルゴンガスに設定することで、検量線式として、2 次式の $Y=ax^2+bx$ 、 $Y=ax^2+bx+c$ が選択できるようになります。アルゴンガスの場合の全ての検量線式は、ヘリウムガスの場合と検量線式の導出方法が異なります。また、キャリアーガスの変更や検量線式の変更はデータに記録として残ります。



3 まとめ

今回は有機元素分析装置 JM11 のキャリアーガスをアルゴンガスにする場合のハード、およびソフトウェアの機能について、ご紹介しました。改めてそれぞれのポイントをまとめます。

①ハード対応について

- キャリヤーガスとして、ヘリウムガス、アルゴンガスを切り替えるには **N 検出器を半拡散型から拡散型に交換、H 検出器のアンプ基板の電流値の設定可能範囲を変更する必要があること**
- JM1001 のように **ボタンによるキャリアーガスの切り替えはできないこと**
- オートサンプラーは **従来と同じように使用できること**

② ソフトウェアの機能について

- アルゴンガスを使用する場合は使用できる分析は **シングルポンプ分析のみ** であること
- アルゴンガスについては、検量線の選択で「 $Y=ax^2+bx$ 」、「 $Y=ax^2+bx+c$ 」に対応したと（**アルゴンガスとヘリウムガスでは検量線式は同じでも導出方法が異なります**）
- キャリヤーガスの変更や、検量線式の変更は **記録として残ること**

以上になります。

実際の測定結果、測定可能にするための有機元素分析装置の対応から始まり、全5回にわたる元素分析におけるキャリアーガスをアルゴンガスとする場合の対応についてのご紹介をさせていただきました。ヘリウムガスの供給について、医療関係、半導体関係の需要拡大への増加傾向に変化はなく、また、昨今の COVID-19 による事態の収束がまだついていない中、物流への影響も懸念されます。日本はヘリウムガスをほぼ輸入に頼っているため、供給の不安定化や、すでに値上がりが起こっているところもあると聞き及びます。状況に応じて、ヘリウムガス、アルゴンガスの切り替えができる有機元素分析装置 JM11 をぜひご検討ください。

■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