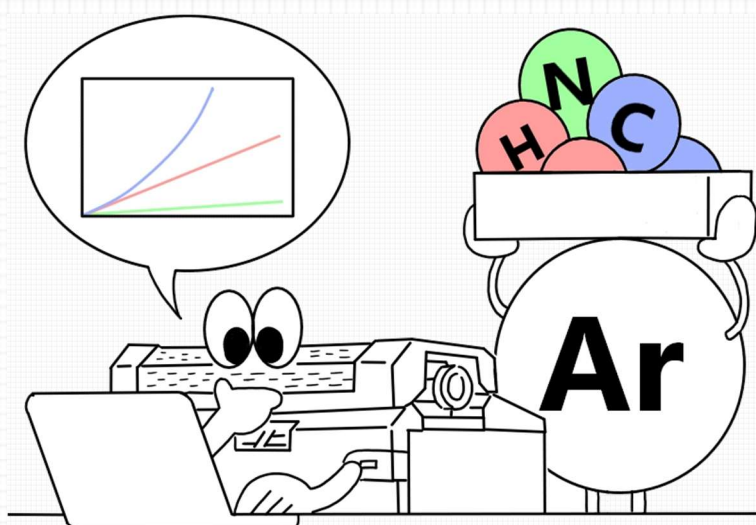


## 元素分析 テクニカル ノート

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 (2)



### ≪ アルゴンガスでの測定事例を紹介

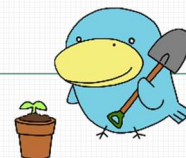
≪  
特  
集  
≫

長らくキャリヤーガスは、ヘリウム(He)ガスのみとして測定、分析をしてきた有機元素分析装置 JM1000 シリーズですが、キャリヤーガスをアルゴン(Ar)ガスに代替した実際の測定結果をご紹介します。

### INDEX

---

- アルゴンガスによる測定(1)土壌試料
- アルゴンガスによる測定(2)鉱石試料(鉄)
- アルゴンガスによる測定(3)木質試料
- まとめ



## 1 アルゴンガスによる測定(1)土壌試料

土壌試料の測定について、取り上げます。JM1000 シリーズは試料を大容量で測定可能なポートサイズを有している分析装置であり、**土壌試料のような多種の物質が混合していて、秤量などの影響を受けやすい試料には非常に適しています。**土壌試料を測定することで、有機物の微生物による分解の難易、肥料効果のあらわれやすさ、また、たい肥の腐熟程度などを評価する場合の重要な指標となる炭素含有率(%)と窒素含有率(%)の比(C/N 比)などを評価することができます。まず従来のキャリアガスをヘリウムにした測定を示します。はじめに検量線を引くための標準試料の測定について、検量線の標準試料はこれまで検量線の標準試料と使用されている馬尿酸を用いました。表中のΔ%は、測定値(%)と馬尿酸のC理論値(%)、N理論値(%)との残差を表しております。

表. 検量線の測定結果(C、Nの検量線  $Y=ax+b$ ) (キャリアガスをヘリウムにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(Δ%)	N(Δ%)
馬尿酸	9.83	4898	6083	-0.117	0.161
馬尿酸	19.42	9555	12174	-0.047	-0.052
馬尿酸	30.20	14805	19194	0.040	-0.062
馬尿酸	39.92	19553	25785	0.126	0.012
馬尿酸	50.05	24396	32475	-0.084	0.016

表. 土壌試料の測定結果(キャリアガスをヘリウムにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(%)	N(%)
土壌試料 1	508.77	6279	5403	1.501	0.138
土壌試料 1	507.17	6157	5250	1.476	0.135
土壌試料 2	486.78	20026	11996	5.079	0.306
土壌試料 2	486.91	20139	11892	5.106	0.303
土壌試料 3	198.81	14018	8458	8.679	0.537
土壌試料 3	199.97	14116	8340	8.689	0.527
土壌試料 4	105.74	17586	10087	20.394	1.192
土壌試料 4	104.25	17775	9897	21.030	1.187

次にキャリアガスをアルゴンにした結果を示します。検量線の標準試料はキャリアガスをヘリウムにした測定と同じく、馬尿酸を用いました。第1回特集にて、キャリアガスをアルゴンガスにした測定では、散布シグナルの分布は弓なりに曲がること、とりわけCにその傾向が現れやすいことをお伝えしました。

標準試料の測定値(%)と理論値(%)との残差を比較して、散布シグナルの分布が成立する検量線をCは  $Y=ax^2+bx+c$ 、Nは  $Y=ax+b$  と選択しました。検量線の測定結果は次ページのようになりました。

## アルゴンガスによる測定(1)土壌試料

表. 検量線の測定結果(Cの検量線  $Y=ax^2+bx+c$ 、Nの検量線  $Y=ax+b$ ) (キャリアーガスをアルゴンにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(Δ%)	N(Δ%)
馬尿酸	10.24	5450	1460	0.041	0.110
馬尿酸	20.55	10472	2973	-0.044	-0.091
馬尿酸	30.35	14930	4515	-0.001	0.021
馬尿酸	40.23	19156	6004	0.026	-0.004
馬尿酸	50.60	23329	7593	-0.011	0.005

検量線をグラフにすると、下記のようになります。

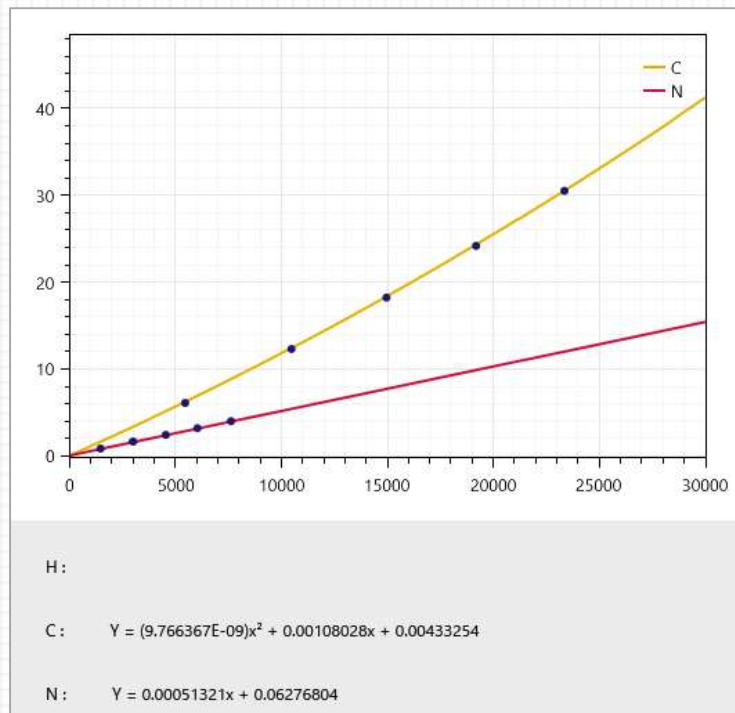


図. 検量線(Cの検量線  $Y=ax^2+bx+c$ 、Nの検量線  $Y=ax+b$ )

C、Nシグナルの分布と検量線を見ると、散布シグナルの分布が検量線上にあることがわかります。次に土壌試料の測定結果になります。第1回特集にて、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ことをお伝えしました。

今回の測定のおよその測定可能範囲(有効範囲)は標準試料の測定から、Cのシグナルは5450～23329、Nのシグナルは1460～7593になります。測定試料のC、Nシグナルがこの範囲内となるように試料量を調整し、測定を行いました。試料によって、含有率は異なるため、試料量は試料により異なります。



## アルゴンガスによる測定(1)土壌試料

土壌試料の測定結果を下記表に示します。キャリアーガスをヘリウムにした測定と比べて、測定値の差はおよそ 0.1%以内となり、ほぼ同じ測定結果となりました。

表. 土壌試料の測定結果(キャリアーガスをアルゴンにした測定)

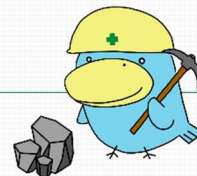
試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(%)	N(%)
土壌試料 1	500.02	6536	1252	1.497	0.141
土壌試料 1	500.06	6551	1235	1.500	0.139
土壌試料 2	500.20	19984	2824	5.097	0.302
土壌試料 2	499.27	20014	2751	5.115	0.295
土壌試料 3	200.04	14177	1780	8.640	0.488
土壌試料 3	200.72	14184	1778	8.615	0.486
土壌試料 4	100.20	16832	2127	20.913	1.152
土壌試料 4	100.54	16461	1974	20.324	1.070

### 📍ここがポイント!

キャリアーガスをアルゴンにした測定で、      キャリヤーガスをアルゴンにした測定では、

- 散布シグナルの分布が検量線にのるように検量線は標準試料の測定値(%)と理論値(%)の残差が最小となる検量線を選択すること
- 上記検量線を選択するために検量線の試料数や試料量の調整も必要になること
- 測定試料もシグナル、特に C のシグナルが検量線の測定可能範囲(有効範囲)内となるように試料量を調整すること

などの注意点があります。特に  $Y=ax^2+bx+c$  を検量線とするときは、検量線の標準試料の数が少ない場合、または、試料量の範囲が狭い場合に測定可能範囲(有効範囲)を狭めてしまうため注意が必要になります。



## 2 アルゴンガスによる測定(2)鉍石試料(鉄)

次に鉍石試料(鉄)の測定について示します。鉍石試料(鉄)に含まれる水素、炭素、窒素は高純度鋼製造においては、不純物として、除去の対象となっています。転炉や精錬の工程で脱水素、脱炭素、脱窒素などの処理が行われております。鉍石試料(鉄)を測定することでそれら不純物の量を把握することができます。まず、従来のキャリアガスをヘリウムにした測定結果を示します。

C、Nともに低濃度であることから、測定は一点検量線  $Y=ax$  で検量線を作成しました。検量線、および鉍石試料(鉄)の測定結果は下記のようにになりました。

表. 検量線の測定結果(Cの検量線  $Y=ax$ 、Nの検量線  $Y=ax$ ) (キャリアガスをヘリウムにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C( $\Delta$ %)	N( $\Delta$ %)
馬尿酸	19.63	13852	42213	-0.142	-0.038
馬尿酸	19.90	14064	43151	-0.047	0.027
馬尿酸	19.83	14052	42722	0.112	-0.023
馬尿酸	19.90	14093	43188	0.078	0.034

表. 鉍石試料(鉄)の測定結果(キャリアガスをヘリウムにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(%)	N(%)
鉍石試料(鉄)	1005.68	8958	3332	0.760	0.012
鉍石試料(鉄)	1002.88	8933	3135	0.760	0.011

次にキャリアガスをアルゴンにした測定を示します。本測定は「1. アルゴンガスによる測定(1)土壌試料」と同じタイミングで測定したデータです。そのため、検量線の測定結果は「1. アルゴンガスによる測定(1)土壌試料」に記載している検量線の測定結果と同じデータになります。

散布シグナルの分布において、特にCは弓なりに曲がることを考慮して、多点で標準試料を測定し、標準試料の測定値(%)と理論値(%)の残差が最小となるように、Cの検量線は  $Y=ax^2+bx+c$ 、Nの検量線は  $Y=ax$  で作成しました。検量線の測定結果は次ページのようにになりました。

## アルゴンガスによる測定(2) 鉍石試料(鉄)

表. 検量線の測定結果(Cの検量線  $Y=ax^2+bx+c$ 、Nの検量線  $Y=ax$ ) (キャリアーガスをアルゴンにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(Δ%)	N(Δ%)
馬尿酸	10.24	5450	1460	0.041	0.110
馬尿酸	20.55	10472	2973	-0.044	-0.091
馬尿酸	30.35	14930	4515	-0.001	0.021
馬尿酸	40.23	19156	6005	0.026	-0.004
馬尿酸	50.60	23329	7593	-0.011	0.005

※「1. アルゴンガスによる測定(1) 土壌試料」の測定と同じタイミングで測定したデータのため、「1. アルゴンガスによる測定(1) 土壌試料」に記載したデータと同じデータになります

「1. アルゴンガスによる測定(1)土壌試料」の場合と同様に、測定試料のシグナルが作成した検量線の測定可能範囲(有効範囲)となるように試料量を調整し、測定を行いました。鉍石試料(鉄)の結果は下記のようにになりました。

表. 鉍石試料(鉄)の測定結果(キャリアーガスをアルゴンにした測定)

試料名	試料量(mg)	C シグナル	N シグナル	C(%)	N(%)
鉍石試料(鉄)	1999.20	12607	405	0.759	0.014
鉍石試料(鉄)	2000.95	12556	321	0.755	0.011

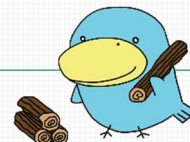
試料量はキャリアーガスをヘリウムにした測定の2倍の量を使用しました。測定値はC、Nいずれもキャリアーガスをヘリウムにした測定と同等の結果を得ることができました。ただし、Nについて、Cよりさらに低濃度域のため、シグナルが検量線の測定可能範囲(有効範囲)から外れており、測定値の精度の維持が難しくなります。Nのシグナルを測定可能範囲(有効範囲)に持っていくにはさらに試料量を増やす必要があります。低濃度域の測定については、次の「アルゴンガスによる測定(3) 木質試料」でも、詳しくお話しします。

### 😊ここがポイント!

キャリアーガスをアルゴンにした測定では、検量線の測定可能範囲(有効範囲)を意識しなければなりません。測定した試料のシグナルが検量線の測定可能範囲(有効範囲)に収まるように試料量を調整することがより望ましいことから、**キャリアーガスがヘリウムの場合の測定よりも、試料量を多く使用する可能性が高い**です。

実際にどれくらい多く使用することになるのかは、主に検量線の測定可能範囲(有効範囲)の作り方によって上下します。





### 3 アルゴンガスによる測定(3)木質試料

最後に木質試料の測定をご紹介します。木は水素、炭素、窒素の組成比から、発熱量を概算することができます。これにより燃料としての評価をすることができます。まずは、ヘリウムガスを使用した場合の測定を示します。今回の木質試料の試料は H、C 高濃度、N は低濃度のため、H、C の検量線は  $Y=ax+b$ 、N の検量線は  $Y=ax$  で検量線を作成しました。検量線、および木質試料の測定結果は下記のようにになりました。

表. 検量線の測定結果(H、C の検量線  $Y=ax+b$ 、N の検量線  $Y=ax$ )(キャリアーガスをヘリウムにした測定)

試料名	試料量(mg)	H シグナル	C シグナル	N シグナル	H( $\Delta$ %)	C( $\Delta$ %)	N( $\Delta$ %)
馬尿酸	40.91	19433	18783	27616	-0.008	-0.262	-0.089
馬尿酸	55.18	27078	25293	37583	-0.050	0.100	-0.019
馬尿酸	69.81	35776	31877	47715	0.038	0.144	0.008
馬尿酸	85.23	44588	38751	58516	0.059	0.070	0.043
馬尿酸	100.12	51782	45294	68871	-0.046	-0.108	0.058

表. 木質試料の測定結果(キャリアーガスをヘリウムにした測定)

試料名	試料量(mg)	H シグナル	C シグナル	N シグナル	H(%)	C(%)	N(%)
木質試料 1	82.61	46911	29437	1121	5.538	47.123	0.155
木質試料 1	82.15	47436	29202	997	5.628	47.002	0.139
木質試料 1	80.75	46425	28745	1064	5.611	47.055	0.151
木質試料 2	80.08	47534	28458	886	5.784	46.965	0.127
木質試料 2	81.41	48451	29016	940	5.793	47.122	0.132
木質試料 2	80.63	49316	28783	865	5.947	47.189	0.123

次にキャリアーガスをヘリウムにした測定結果を示します。検量線作成において、H、C は高濃度、N が低濃度であったことから、検量線の測定可能範囲(有効範囲)を広げるため、ヘリウムガスを使用した場合よりも、標準試料を 1 点増やし、計 6 点で作成しました。

標準試料の測定値(%)と理論値(%)の残差を確認し、H、C の検量線は  $Y=ax^2+bx+c$ 、N の検量線は  $Y=ax$  で作成しました。検量線、および木質試料の測定結果は次ページのようにになりました。

## アルゴンガスによる測定(3)木質

表. 検量線の測定結果(H、Cの検量線  $Y = ax^2 + bx + c$ 、Nの検量線  $Y = ax$ ) (キャリアガスをアルゴンにした測定)

試料名	試料量(mg)	H シグナル	C シグナル	N シグナル	H(Δ%)	C(Δ%)	N(Δ%)
馬尿酸	30.20	22292	13895	4954	0.065	0.207	0.031
馬尿酸	41.26	29289	18330	6760	-0.061	-0.218	0.021
馬尿酸	50.20	34820	21800	8186	-0.026	-0.034	-0.016
馬尿酸	71.96	46310	29439	11745	0.020	0.027	-0.009
馬尿酸	85.41	52472	33784	13954	0.035	0.102	-0.001
馬尿酸	99.89	58001	38080	16268	-0.025	-0.062	-0.026

表. 木質試料の測定結果(キャリアガスをアルゴンにした測定)

試料名	試料量(mg)	H シグナル	C シグナル	N シグナル	H(%)	C(%)	N(%)
木質試料 1	66.79	50675	22600	540	6.201	47.274	0.387
木質試料 1	67.75	51320	22962	523	6.223	47.485	0.370
木質試料 1	66.32	50769	22461	499	6.261	47.264	0.360
木質試料 2	68.02	52881	22861	485	6.468	47.050	0.341
木質試料 2	68.18	53337	22897	488	6.533	47.027	0.342
木質試料 2	66.64	51803	22474	487	6.411	47.070	0.350

Cはキャリアガスをヘリウムにした測定と同等の測定値となりました。しかし、Nはキャリアガスをヘリウムにした測定結果と測定値に差が生じてしまいました。キャリアガスをアルゴンにした測定では、ベースシグナルの安定性のため、検出器の電流値設定を従来の半分の60mAに下げているため、感度が低下しています。また、「2.アルゴンガスによる測定(2)鉱石試料(鉄)」の場合よりも、試料のシグナルが検量線の測定可能範囲(有効範囲)から大きく離れておりました。感度の低下と、シグナルが検量線の測定可能範囲(有効範囲)から外れていたこと、これらが測定値の差となって、現れたと考えられます。

今回のようにH、C、Nで濃度に差がある場合、特に低濃度域について、**試料量でのシグナル調整ができないと、キャリアガスをアルゴンにした測定は難しくなります。**Hもキャリアガスをヘリウムにした測定結果と測定値に差が生じましたが、同じタイミングで検量線の確認用に測定した標準試料のHの測定値に問題はなかったことから、Hの測定値の差は試料の吸湿が要因とも考えられます。

### 😊 ここがポイント!

キャリアガスをアルゴンにした測定では、ベースシグナル安定性のため、H、Nの電流値を下げています。**H、Nでの低濃度域の測定は高感度で測定できるキャリアガスをヘリウムにした測定が望ましいです。**



## 4 まとめ

今回の技術資料ではキャリアガスをアルゴンにした測定事例として、試料(土壌試料、鉱石試料(鉄)、木質試料)の測定結果をご紹介させていただきました。結果はそれぞれ、土壌試料の測定値はキャリアガスをヘリウムにした測定とほぼ同じ測定結果となりました。鉱石試料(鉄)の測定値もキャリアガスをヘリウムにした測定とほぼ同じ測定結果となりました。木質試料の測定値は C についてはキャリアガスをヘリウムにした測定とほぼ同じ測定結果となりましたが、N は低濃度のため、シグナルが検量線の測定可能範囲(有効範囲)から大きく離れたため、キャリアガスをヘリウムにした測定結果と差が生じる測定結果となりました。

キャリアガスをヘリウムにした測定との違いを感じられた方もいると思います。第 1 回特集の最後でもお伝えしましたように、**Ar キャリヤーガスは難しいながらも代替可能**です。最後にキャリアガスをアルゴンにした測定のポイントをまとめます。

- 標準試料の測定値(%)と理論値(%)との残差が最小である検量線を選択すること  
(散布シグナルの分布が検量線グラフと一致していること)
- 測定試料も検量線の測定可能範囲(有効範囲)内にシグナルが収まるように試料量を調整すること
- 検量線の測定可能範囲(有効範囲)によっては、キャリアガスをヘリウムにした測定より、試料量を多く使用すること
- H、N は感度が低下しているため、低濃度の測定が難しいこと  
(試料量の調整でシグナルを検量線の測定可能範囲(有効範囲)内に持っていくなど工夫が必要になること)

アルゴンガスはガスそのもののコストがヘリウムガスに比べると安価であり、供給の安定性からもキャリアガスとして有力です。一方で、キャリアガスをアルゴンにした測定では、熱伝導度の問題やシグナルの安定性から、H や N の感度は、キャリアガスをヘリウムにした測定よりも低くしなければならぬため、**低濃度の測定においては、従来どおりキャリアガスをヘリウムにした測定が望ましい**です。

次回はキャリアガス(ヘリウム、アルゴン)の両方の使用が可能となる新しい元素分析装置「JM1001」について、ご紹介します。

### ■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](mailto:mailbox@j-sl.com)