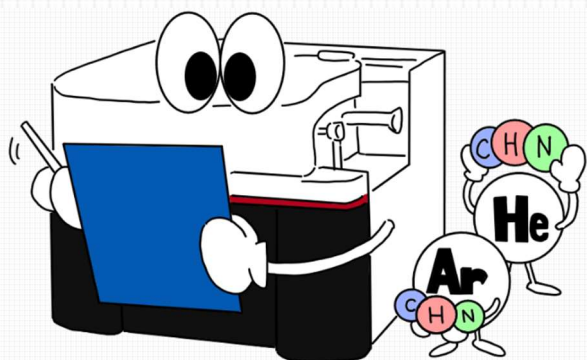


元素分析 テクニカル ノート

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 (4)



《 特 集 》

JM11 におけるアルゴンガスでの測定事例を紹介

以前の元素分析テクニカルノートでは、有機元素分析装置 JM1000 シリーズでのキャリヤーガスのアルゴンガス対応について、ご紹介しましたが、今回は有機元素分析装置 JM11 でのキャリヤーガスのアルゴンガス対応について、実際の測定結果を交えて、ご紹介します。

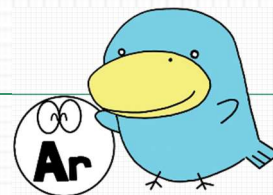
INDEX

アルゴンガスによる測定 基本条件

アルゴンガスによる測定 (1) 薬品試料

アルゴンガスによる測定 (2) 樹脂試料

まとめ



1

アルゴンガスによる測定 基本条件

「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) ~ (3)」では、JM1000 でのアルゴンキャリヤーガスの対応について、ご紹介させていただきましたが、今回は有機元素分析装置である自社の JM11 でのアルゴンキャリヤーガスの対応について、ご紹介させていただきます。

測定に際して、JM11 においてもアルゴンガスをキャリヤーガスとする場合は、JM1000 と同じようにベースシグナルの安定化のため、キャリヤーガスの流量、検出器の電流値設定などの分析条件に変更が必要になります。さらに、検量線として $Y=ax^2+bx+c$ が必要になる場合があります。

キャリヤーガスの流量の設定に正確さが要求されます。 アルゴンガスの場合は、リファレンス側に流れるガスの流量を 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。その条件は表 1 のようになったことを確認しました。

表 1.JM11 キャリヤーガス流量の設定流量

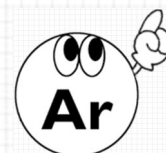
タスク	ヘリウムガス使用時 (mL/min)	アルゴンガス使用時 (mL/min)
SWEEPING	200	130
COMBUSTION	150	150
REFERENCE	40	37

検出器の電流値設定について、アルゴンガスの場合は、表 2 のような設定変更が必要になります。アルゴンガスの条件では、**H, N は電流値を下げています**ため感度が低下しています。

表 2.JM11 検出器の電流値のブリッジ電流設定

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

アルゴンガスをキャリヤーガスにした場合の電流値の設定で、H は JM11 で設定できる最小値の 50mA 以下に設定しなければならないため、JM11 では JM1001 のようにヘリウムガスとアルゴンガスの切り替えは簡単には行えません。



アルゴンガスによる測定 基本条件

検量線についても JM1000 の場合と同じく**従来よりも検量線の作成は注意が必要です**。図 1 はアンチピリンを標準試料とし、1.0～3.0mg を 0.2mg きざみに秤量し、分析した時のシグナルと理論含有量 (mg) をプロットしたものです。この図を見ると、直線的な相関があるように見え、検量線式は従来通りの一次式が適していると思われます。

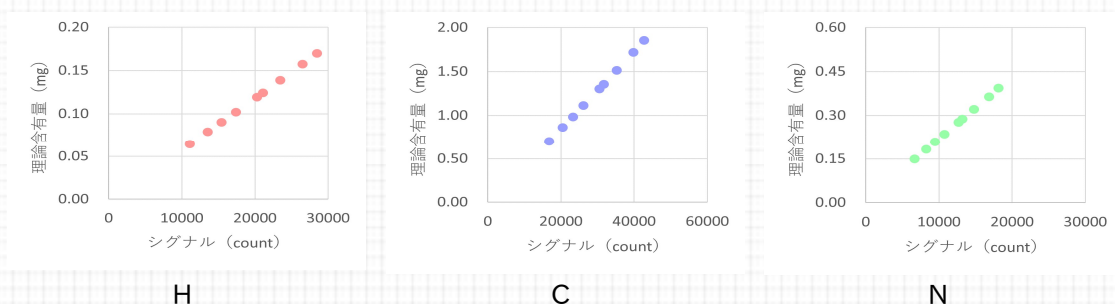


図 1.シグナルと理論含有量 (標準試料：アンチピリン)

しかし、図 2～4 のように、各検量線式 $Y=ax$ 、 $Y=ax+b$ 、 $Y=ax^2+bx+c$ から算出した分析値と理論含有量 (%) との残差をプロットし、比較すると違いがあることが分かります。

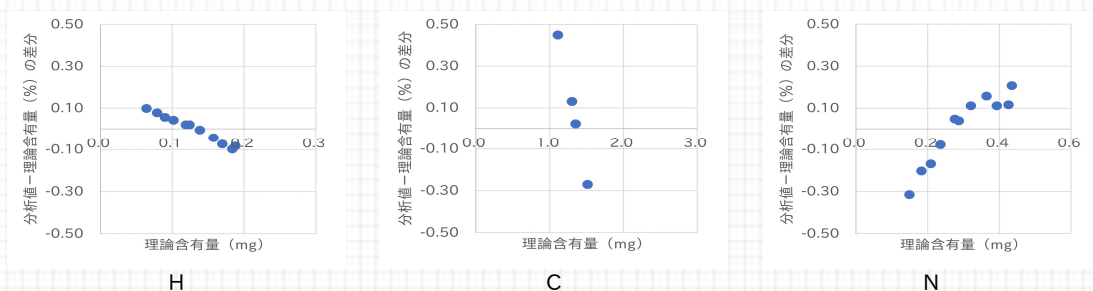


図 2.検量線 $Y=ax$ の分析値-理論含有量 (%) の残差プロット

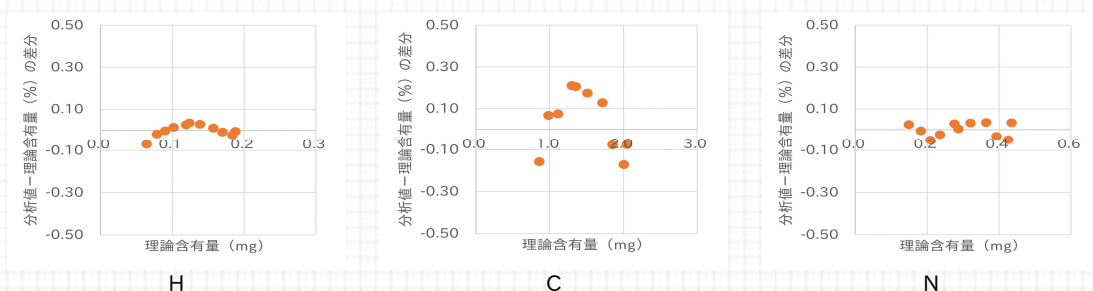


図 3. 検量線 $Y=ax+b$ の分析値-理論含有量 (%) の残差プロット

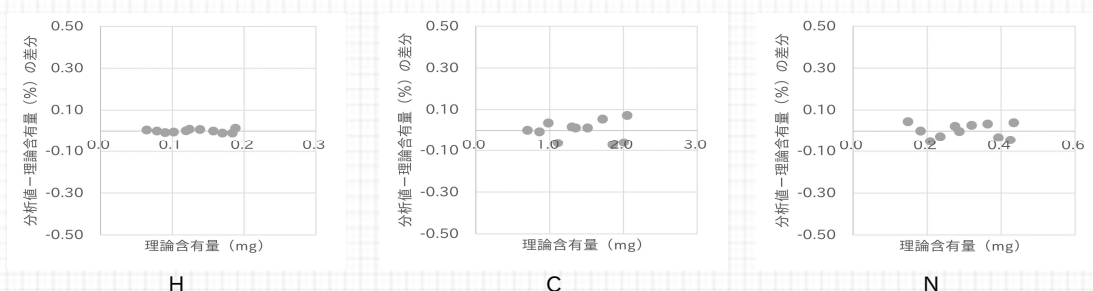


図 4. 検量線 $Y=ax^2+bx+c$ の分析値-理論含有量 (%) の残差プロット

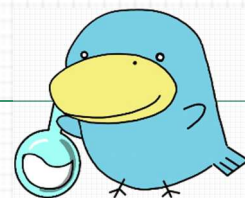
アルゴンガスによる測定 基本条件

分析値-理論含有量(%)の残差プロットから、検量線 $Y=ax$ は残差に正または負の相関がみられました。検量線 $Y=ax+b$ は特に C について、弓なりのような形となる傾向が顕著に見られることが分かりました。H、N については、直線に近い傾向が見られました。検量線 $Y=ax^2+bx+c$ では、C に顕著に見られた弓なりのような形が改善する傾向が見られたことが分かりました。H、N については、検量線 $Y=ax+b$ にとても近い傾向になることが分かりました。含有量(%)に対する直線性の悪化は感度が低下したことによるものと考えられます。検量線 $Y=ax^2+bx+c$ を用いる場合は標準試料の試料量の有効範囲などの注意点が発生します。これまで1点検量線が多かった JM11 ですが、多点検量線で検量線を作成する必要があることが想定されます。直線性への悪影響から、JM11 の場合でも、JM1000 の場合と同じく、アルゴンガスをキャリアガスにした場合の分析精度は $\pm 0.5\%$ が適当と判断しています。

😊ここがポイント！

JM11 でキャリアガスをアルゴンガスにする場合、以下の分析条件変更が必要になります。

- キャリヤーガスの流量について、従来よりも流量の設定に正確さが要求されます
- 電流値設定について、H、Nは電流値を下げているため感度が低下しています
- 検量線 $Y=ax^2+bx+c$ が必要になる場合があります
検量線 $Y=ax^2+bx+c$ 使用の場合、標準試料は多点検量線に変更、検量線の有効範囲がより厳密になるといった注意が必要になります
- アルゴンガスをキャリアガスにしたときの分析精度は $\pm 0.5\%$



次に実際の試料を分析した結果をご紹介します。

薬品に含まれる成分の質量や純度を調べる成分分析に JM11 が用いられることがあります。

まず従来のキャリアガスをヘリウムガス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も検量線の標準試料として使用されていたアンチピリンを用いました。表 3 の $\Delta\%$ は分析値 (%) とアンチピリンの理論含有量 (%) との残差を表しております。表に薬品試料 1～3 を分析した結果を示します。

表 3. 検量線の測定結果 (H、C、N の検量線 $Y=ax$) (キャリアガスをヘリウムガスにした測定)

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 ($\Delta\%$)
アンチピリン	2.0508	17023	40491	18595	-0.051	-0.049	-0.035
アンチピリン	2.0186	16830	39832	18304	-0.025	-0.084	-0.027
アンチピリン	2.0088	16900	39702	18234	0.033	0.025	-0.012
アンチピリン	2.0089	16929	39751	18341	0.044	0.108	0.075

表 4. 薬品試料の測定結果 (キャリアガスをヘリウムガスにした測定)

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 (%)
薬品試料 1	1.9969	4413	4542	0	1.663	8.134	0.000
薬品試料 1	1.9706	4364	4504	0	1.666	8.175	0.000
薬品試料 2	2.0661	9521	11226	0	3.480	19.366	0.000
薬品試料 2	2.0139	9350	10960	0	3.505	19.399	0.000
薬品試料 3	25.1229	3176	2693	2092	0.095	0.384	0.140
薬品試料 3	25.1160	3090	2645	1993	0.092	0.377	0.134

次にキャリアガスをアルゴンガスにした場合の結果を示します。検量線の標準試料はアセトアニリド、4-ニトロアニリンを用い、試料量はそれぞれ 1.0mg、1.8mg、2.5mg で秤量しました。検量線は分析値と理論含有量 (%) の残差を比較して、残差が小さく、図 2 の $Y=ax$ のような相関が見られない検量線として、H、N は図 3 のような傾向を示した $Y=ax+b$ 、C は図 4 のような傾向を示した $Y=ax^2+bx+c$ を選択しました。

検量線の結果を表 5、薬品試料 1～3 の分析結果を表 6 に示します。C の検量線の有効範囲 (C シグナルで 12826～40415) にできるだけ近づけるために、薬品試料の試料量はヘリウムの場合に比べて、2～4 倍ほど多くなっております。薬品試料 3 は試料ボートに積載できる最大量で分析をしました。

アルゴンガスによる測定(1) 薬品試料

表 5. 検量線の測定結果 (H、N の検量線 $Y=ax+b$ 、C の検量線 $Y=ax^2+bx+c$)
(キャリアガスをアルゴンガスにした測定)

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%)
アセトアニリド	1.0094	11589	17050	4576	0.044	-0.067	0.072
アセトアニリド	1.8406	20781	30461	8371	0.054	0.003	0.009
アセトアニリド	2.4758	27504	40415	11340	-0.018	-0.007	0.051
4-ニトロアニリン	1.0236	7814	12826	9042	0.020	0.048	-0.160
4-ニトロアニリン	1.8082	13174	22229	16123	-0.073	-0.010	-0.064
4-ニトロアニリン	2.4795	18207	30137	22243	0.005	0.020	0.026

表 6. 薬品試料の測定結果 (キャリアガスをアルゴンガスにした測定)

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 (%)
薬品試料 1	8.9244	27217	17616	0	1.837	8.309	0.000
薬品試料 1	8.8659	27051	17461	0	1.838	8.287	0.000
薬品試料 2	4.0392	25110	18781	0	3.739	19.614	0.000
薬品試料 2	4.0170	25227	18684	0	3.777	19.616	0.000
薬品試料 3	46.4639	8201	4377	2656	0.102	0.377	0.133
薬品試料 3	45.5217	7944	4259	2626	0.101	0.374	0.135

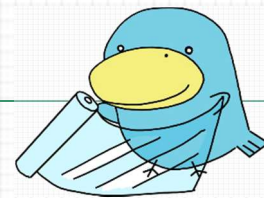
それぞれの結果を表 7 に並べます。

表 7. キャリヤーガスをヘリウムガス、アルゴンガスとした場合の測定結果

試料名	ヘリウムガスの場合			アルゴンガスの場合		
	H (%)	C (%)	N (%)	H (%)	C (%)	N (%)
薬品試料 1	1.663	8.134	0.000	1.837	8.309	0.000
薬品試料 1	1.666	8.175	0.000	1.838	8.287	0.000
薬品試料 2	3.480	19.366	0.000	3.739	19.614	0.000
薬品試料 2	3.505	19.399	0.000	3.777	19.616	0.000
薬品試料 3	0.095	0.384	0.140	0.102	0.377	0.133
薬品試料 3	0.092	0.377	0.134	0.101	0.374	0.135

😊ここがポイント！

キャリアガスをアルゴンガスにした測定は、検量線、試料量の調整によって、キャリアガスをヘリウムガスにした測定と比べて、測定値の差はおよそ 0.3% 以内となりました。**従来のヘリウムガスの場合に近づく結果**となりました。分析精度は±0.5% ですが、それより良好な結果でした。



3 アルゴンガスによる測定 (2)

次の試料は樹脂試料になります。

樹脂は酸化や変色防止として N を含ませることがあります。樹脂試料を測定することで、耐酸化性能などを評価することができます。

今回の試料は C に比べて、N が低濃度である試料の測定結果になります。

まず、従来のキャリアーガスをヘリウムガスにした測定結果を示します。検量線、および樹脂試料の測定結果を表 8、9 に示します。樹脂試料の試料量は C の濃度が高く、N の濃度が低いので、C を測定できる範囲の上限近くまで、試料量を多くして、N のシグナルを稼ぐこととしました。

表 8. 検量線の測定結果 (キャリアーガスをヘリウムガスにした測定)

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%)
アンチピリン	4.9624	42253	86259	100111	-0.032	-0.036	-0.014
アンチピリン	4.9351	42221	85709	99558	-0.004	-0.097	-0.009
アンチピリン	5.0013	42870	87083	101018	0.015	0.056	-0.011
アンチピリン	4.9373	42390	85968	99922	0.021	0.076	0.034

表 9. 樹脂試料の測定結果 (キャリアーガスをヘリウムガスにした測定)

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 (%)
樹脂試料	4.9968	28981	76835	1158	4.311	62.333	0.173
樹脂試料	4.9151	28408	75484	1182	4.292	62.279	0.180

次にキャリアーガスをアルゴンガスにした場合の測定結果になります。検量線はアセトアニリド、4-ニトロアニリンを用いました。試料量はヘリウムガスの場合の樹脂試料の C シグナル (75000 前後) が範囲内に収まるように、それぞれ 1.7mg、3.2mg、4.3mg で秤量しました。検量線は「2. アルゴンガスによる測定 (1) 薬品試料」と同じように、分析値と理論含有量 (%) の残差を比較して、残差が小さく、図 2 の $Y=ax$ のような相関が見られない検量線として、H、N は図 3 のような傾向を示した $Y=ax+b$ 、C は図 4 のような傾向を示した $Y=ax^2+bx+c$ を選択しました。検量線の結果を次ページの表 10 に、樹脂試料の結果を表 11 に示します。

アルゴンガスによる測定(2) 樹脂材料

表 10. 検量線の測定結果 (H、N の検量線 $Y=ax+b$ 、C の検量線 $Y=ax^2+bx+c$)
(キャリアーガスをアルゴンガスにした測定)

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%)
アセトアニリド	1.8014	20997	30990	5757	0.012	-0.098	0.182
アセトアニリド	3.2376	36467	54770	10270	0.001	0.061	0.154
アセトアニリド	4.3804	48774	73193	13542	-0.003	0.005	-0.079
4-ニトロアニリン	1.6968	13501	21701	10183	0.010	0.005	-0.392
4-ニトロアニリン	3.1010	23229	38986	18906	-0.028	0.090	0.110
4-ニトロアニリン	4.3822	32486	54290	26345	0.013	-0.079	-0.018

表 11. 樹脂試料の測定結果 (キャリアーガスをアルゴンガスにした測定)

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 (%)
樹脂試料	4.6065	33454	68055	354	4.310	62.668	0.081
樹脂試料	4.6477	33600	68635	504	4.291	62.664	0.356

それぞれの結果を表 12 に並べます。

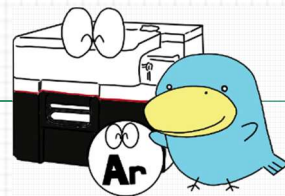
表 12. キャリヤーガスをヘリウムガス、アルゴンガスとした場合の測定結果

試料名	ヘリウムガスの場合			アルゴンガスの場合		
	H (%)	C (%)	N (%)	H (%)	C (%)	N (%)
樹脂試料	4.311	62.333	0.173	4.310	62.668	0.081
樹脂試料	4.292	62.279	0.180	4.291	62.664	0.356

キャリアーガスをアルゴンガスにした測定は、キャリアーガスをヘリウムガスにした測定と比べて、測定値の差はおおよそ 0.5% 以内ではありますが、窒素の場合は 1% 以下のため、数値として倍近い違いになってしまいました。ヘリウムガスの場合、それぞれの濃度に差がある試料は試料量の調整に加えて、感度（検出器の電流値の設定）を上げるという対応ができます。しかし、アルゴンガスの場合は冒頭で紹介しましたようにベースシグナルの安定化のため、感度を引き上げることができません。濃度に差がある試料の特に低濃度域の測定は感度による影響を大きく受けていしまいます。試料量による調整ができない場合の測定はとても難しくなります。

😊ここがポイント！

キャリアーガスをアルゴンガスにした測定では、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、または N が低濃度で、試料量を多くするなどの調整ができない場合は、キャリアーガスを高感度で測定できるヘリウムガスとした測定の方が望ましいです。



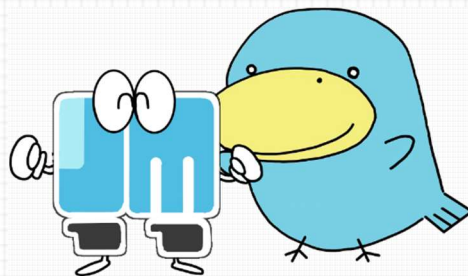
4 まとめ

今回の技術資料は元素分析装置 JM11 におけるキャリアガスをアルゴンガスにした場合の基本条件、および実際の測定事例として、樹脂試料の測定結果をご紹介させていただきました。薬品試料 1~3 の結果はヘリウムガスの場合とほぼ同じ結果が得られました。しかし、濃度に極端な差があった樹脂試料では、低濃度であった N について、感度が低下している影響からヘリウムガスに比べて、安定せず、倍近く違う測定結果となってしまいました。

検量線の取り方や感度など、従来のキャリアガスをヘリウムガスにした測定との違いを感じられた方も多いかと思います。JM1000 でのアルゴンガス対応の場合と同じように、JM11 でもアルゴンキャリアガスは難しくありますが代替可能という結果になっております。最後にキャリアガスをアルゴンガスにした測定のポイントをまとめます。

- キャリヤーガスの流量を下げ、H、N の検出器の電流値設定を下げる変更が必要です
H、N の検出器の電流値設定を下げる変更のため、H、N は感度が低下しています
- H、N は検量線 $Y=ax+b$ 、C は検量線 $Y=ax^2+bx+c$ が必要になる場合があります
その場合、標準試料は従来の一点検量線から多点検量線に変更が必要です
- 検量線、試料量の調整などの条件を整えることで、従来のヘリウムガスの場合に近しい結果が得られる可能性があります。
- H、N が低濃度（C が高濃度）かつ高感度な測定では、従来のヘリウムガスによる測定が望ましい

今回は JM11 でのアルゴンガスをキャリアガスとして使用する場合、検出器の電流値変更に伴うアンプ基板の調整や、検出器の型変更などについて、そして、検量線 $Y=ax^2+bx+c$ でのデータ処理対応など、ソフトウェアの機能でのサポート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