元素分析 (EA) (UNICUBE)

試料準備手順書

横浜国立大学機器分析評価センター

作成日	2022 年	6月24日
手順書 No.		
作 成	承 認	

【著作権・免責】

本マニュアルの著作権は、『横浜国立大学 研究推進機構 機器分析評価センター』 に帰属します。

- 本マニュアルの印刷およびダウンロードにつきましては、当該設備の利用者および利用予定者に限り認めます。オンライン上での閲覧についての制限はございません。
- 登録から抹消された利用者は、印刷またはダウンロードしたファイルを破棄してください。
- 著作権および免責につきましては、こちらの URL (<u>https://www.iac.ynu.ac.jp/site_policy</u>) にて詳細が記載されています。

測定法の概要とデータの取扱い

A. データ取得の概要

分析の基礎として、確度(真値からのずれ)と精度(ばらつき)の違いは考え ておく必要がある。確度は、検体の精製が十分であると仮定すると、主に電子 天秤の校正のずれ、検出器のドリフト、検量線のずれなどによって生じる。い ずれも適切な校正を行っていれば、大幅な誤差は生じないが、求める確度によ っては重要である。一方、精度については、測定者の秤量技術、検体の不均一 さ、装置の安定性などによって生じる。未知の物質を正確に定量しようとした 場合は、十分な繰返し再現性を取る必要がある。

どのくらいの繰返しが必要であるかは、対象となる試料によって異なるので、 高精度な評価実験をする場合は手順書の作成が必要になるであろう。また、有 機化合物の同定をする場合は、多くの論文投稿規程で計算値から±0.30%以内 と決まっている。この根拠は、一般的な装置で信頼限界 95%(2σ)の範囲にお いて、大きくても許容誤差±0.30%以内になることによる(UNICUBE では標 準試料での標準偏差なら±0.1%以内)。微量分析で秤量値を下げると相対的に 誤差が大きくなるので、手順にない分析をするには事前の検討が必要である。 この誤差範囲は、有機化合物に限られるものであり、含有率の低い土壌や、ほ ぼ 100%の石炭などは適用外とすべきである。

B. キャリブレーション

有機元素分析では、あらかじめ検量線を引いておき、測定直前に標準試料を 測定し、感度係数(日常変動係数)の補正を行って求めることが多い。 UNICUBE 装置では以下のような手順となる(* 装置やモードによって最適 な条件は異なる)。

【CHN モード 感度係数補正 (一例)】

 0.装置ウォーミングアップ
 (通常はコンディショニングやブランク測定中に実施)

1. ブランク測定 3回以上(規定値以下まで) 2.標準試料【捨て焼き】 2回 3. 標準試料【感度係数補正】 3回以上(規定値以下まで) (4. 第二標準試料【感度係数補正】 任意)* 5. 分析試料 20~40 回程度 (6.標準試料【感度係数補正】 3回以上)* (7. 分析試料・・・・)* X.標準試料【変動度チェック】 4回(捨て焼き1回含む) * 括弧内は必要に応じて行う。 【CHNS モード 感度係数補正 (一例)】 0. 装置ウォーミングアップ (通常はコンディショニングやブランク測定中に実施) 1. ブランク測定 3回以上(規定値以下まで) 2. 標準試料【捨て焼き】 4 回 3. 標準試料【感度係数補正】 4回以上(規定値以下まで) (4) 第二標準試料【感度係数補正】 任意)* 5. 分析試料 20~40 回程度 (6. 標準試料【感度係数補正】 4回以上)* (7. 分析試料・・・・)* X.標準試料【変動度チェック】6回(捨て焼き3回含む)

- * 括弧内は必要に応じて行う。
- ブランク測定の規定値は、CN 元素が 10 カウント以下、H 元素が 300 カウント以
 下、S 元素が 100 カウント以下としている。吸脱着カラムを交換した直後は H および S 値が高い。また、乾燥管の試薬を交換した直後はブランク値が高いので注意する。

・ 標準試料は、通常は以下の条件で行う。

CHN モード: アセトアニリド 2 mg±0.1 mg
 CHNS モード: スルファニルアミド 2 mg±0.1 mg

- ・ 感度係数補正に用いる試料は、連続する複数回の測定値の絶対標準偏差が、 σ ≦
 0.1%となるまで行う。
- 炭素/窒素比が標準試料より大幅に異なる試料は、別の第二標準試料を併用するとよい場合がある。
- 分析試料を測定するとき、微量なH元素やS元素を定量したいなら、直前に同系統 の試料の捨て焼きをすることが望ましい。CHNSモードではスルファニルアミドの S値の安定までに4回ほど測定が必要になる(Sの含有率%が大きいほど時間がか かる)。また、異なる含有率の試料を導入すると、一つ~二つ前の試料の履歴を受け てしまい、結果が変動することがある。
- 一度走らせた測定を止めるとデータのばらつきを生じるため、これらの一連の分析 は連続して行う。
- 長時間測定していると値が徐々に変動するので、一定の間隔で感度係数補正を再度 行うこともある。ただし、一連の測定回数には灰受けの容量の上限があり、導入し た試料の残渣の量に依存して 60~120 回が限度となる。詳細は下記参照。
- ・第二標準試料のところでは、独自に簡易的な検量線を引いてもよい。たとえば、ア セトアニリド6点(6mg、6mg、4mg、2mg、1mg、0.5mg)を採取し、順に測定し ておけば、後で検量線を作成することができる。重い方から測定すると結果が合い やすい。6mgを2回入れているのは装置の安定化のためで、最初のデータは棄却す る。
- 最後に、感度係数補正や検量線についての詳細は、別途公開しているチェックシートにも記載されているので、そちらを参照されたい。

C. 分析試料を秤量する目安

CHNS モードでは、感度係数補正にスルファニルアミド 2 mg を使用して

いるため、分析対象となる試料の CHNS 測定値が近いほど精度は高くなる。 スルファニルアミド

(Sulfanilamide, C: 41.85%, H: 4.68%, N: 16.27%, O, 18.58%, S: 18.62%) 2.000 mg のときの絶対量(mg) C: 0.837, H: 0.0936, N: 0.3254, S: 0.3724

(例)標準試料: スルファニルアミド 2.000 mg

測定試料: Caffeine (C: 49.48%, H: 5.19%, N: 28.85%) の場合

炭素(C)に合わせるならば、約 1.7 mg 秤量

水素(H)に合わせるならば、約 1.8 mg 秤量

窒素(N)に合わせるならば、約 1.1 mg 秤量

この場合は、秤量値が最も多くなる水素(H)に合わせるのが妥当だが、 多い分には問題ないので、2mg で大丈夫ということになる。

このサンプルでは C/N 比の差がほとんどないので、標準試料は同じも ので問題ないと言える。ただし、CHNS モードでは S 値の大きさによっ て若干 C 値が系統誤差を受けることがわかっており、S を含まないアセ トアニリドなどを標準試料にした方が合いやすくなる。

また、C/N 比や C/S 比などが大きく違う場合などは,同時に定量する ことが難しくなる可能性がある。このような事例では、C/N 比の近い別 の標準サンプルを使用するとよいことがある。適当な標準品がないとき は、標準試料の量を増加させて秤量によるばらつき誤差を低下させる方 法も有効である。

最もよくある事例としては、炭素 100%近くになる石炭やコークスなど の測定である。これらの試料には、専用の標準試料を用意することがあ る。

極端に含有比が異なる場合は、同時定量が困難になるだけでなく、過剰 導入の状態となり、不完全燃焼や配管への残留などの問題により、他の ピークに悪影響を与える可能性がある。不完全燃焼は、特に N と C 元 素が影響を受けやすい。また、残留は検出される元素の順番に依存する

6

可能性がある。

CHN モードの場合: N→C→H の順に検出

CHNS モードの場合: N→C→H→S の順に検出 後に検出される元素ほど、微量になると難しくなる。回避するには、他 の元素の残留の影響がないように、測定モードを変更して過剰な元素を トラップして測定するしかない(CHNS から CNS に変更するなど)。

UNICUBE 装置の標準仕様では、C/N 測定の検出限界のダイナミックレ ンジが元素比で 12,000:1 となっている(ただし、日常測定と同じよう にしているだけはこの条件の達成は困難であり、日常の条件で使うなら 1,000:1 くらいの限度で考えておくと無難である)。

D. 作製に使用する容器

試料に合わせて、下記表から梱包するスズ製容器の種類を選ぶ。体積の大き い試料、形の荒い試料、粒径が細かすぎる試料などは、基準よりも大きなケー スを使うと梱包しやすい。

容器	サイズ	平均	推奨試料形態	推奨秤量値
		重量		
ボート	(יאַ) 4x4x11 mm		粉末	\sim 5 mg
	(中) 6x6x12 mm			5 mg \sim 20 mg
	(大) 8x8x15 mm			10mg \sim 50mg
ホイル	(小) 35x35 mm		微粉末・砂状・	10 mg 以上
	(大)50x50 mm		タール状・	50 mg 以上
コーン	35x35 mm		ろ紙吸着法	10 mg 以上
カプセル	(/]\)		液体	液体用
	(大)			液体用

表、スズ箔容器の一覧

灰受けの容量が決まっているので、ボート(小)の場合は1日の測定で最大

120 検体まで測定できる。重量が重い容器ほど少ない数しか測定できない。

また、容器が大きいほど、燃焼に用いる酸素ガスの供給を増やしたメソッ ドを設定する必要がある。実際はスズ容器と試料を含めた酸素ガス供給量に する。酸素ガスの供給は[流量] × [時間]で決まるため、重量を目安にす るとよい。詳しくは担当者に相談すること。

ハロゲンを含有する試料を測定するときは、「銀」製の容器を用いることが 望ましい。詳しくは担当者に相談すること。

また、妨害元素の対策として酸化タングステン(WO₃)の粉末を混ぜて調 製することがある。酸化タングステンは、金属と反応してタングステン酸 (X_{metal}WO₄)の構造を作りやすく、いろいろな金属をトラップする効果があ る。基本的に妨害元素は酸化物の生成で考えるが、ハロゲンや硫黄の混在に よっても反応性や昇華点などが変わることもある。こちらも詳しくは担当者 に相談すること。

[代表的な妨害元素]

F, ハロゲン

→ F はガラスを腐食する。ハロゲンはカラムを汚染して H 値に影響を与える。

Na, K などのアルカリ金属(一部のアルカリ土類金属も含む)

→ アルカリ金属などはガラスを腐食する。炭酸塩を形成すると、C 値などがマイナスになる。試料によっては、ケイ素なども同様の 効果が生じることがある(SiCの生成)。

P などの酸化物が昇華性の元素

Pb, Mo などの酸化物が低融点の金属

→ いずれも、液化もしくは昇華して燃焼管を移動するので、著しく 汚染させる。混在する元素によって副反応が起こって悪化するこ ともある。最終的には低温部でトラップできるが、使用後に充填 剤の交換が必要になることがある。

試料準備

1 試料と調製ツールの準備

1-1 粉末

- 1-1.1 試料は、細かく乾燥した粒子状であることが望ましい。硬い粒状の試料は、 事前に乳鉢などで粉砕しておく。また、吸湿性のある試料は基本的に測定 が難しい(グローブバックなどが必要)が、影響が軽微である場合は乾燥 ガスを封入するか、デシケーター内に保管しておく。
- 1-1.2 試料の梱包は、汚れを見やすくするように手鏡の上で行う。作業中は、常 に鏡面上を綺麗にしておく。エタノールなど溶媒を使用すると、試料が鏡 面に広がって逆に汚染されることがあり、使った後は乾拭きをすると良く なる。ピンセットやスパチュラは、数本用意しエタノール等で拭いておく。
- 1-1.3 試料に合わせて梱包する容器の種類を選び、小分けしておく。容器の詳細 は前項を参照。

+補足+ ボートを扱うときは、手で触れずにピンセットを使用する。

- +補足+ スズ容器はやや高額なため、使用するときは小分けにして別の箱に 入れておき、汚損を防ぐ。
- 1-1.4 容器を保管するためのマイクロプレートを用意しておく。マイクロプレートは研究室管理なので、自身の研究室のプレートがない場合は、担当者に 相談する。

1-2 液体

- 1-2.1 液体試料の場合は、専用のカプセルシーラーを用意しておく。
- 1-2.2 容器はカプセルを使うので、サイズを考えておく。容器が大きいと作業は しやすいが、空気が多く入ってしまうのでN値が過大になることがある。

- 1-2.3 封入の方法は二通りある。①の場合は空気が入らないが、サンプル量が容 器サイズで固定になるので細かくは選べない。作業もやや煩雑である。② は空気によって N 値が過大になることがある。用途に応じて使い分ける こと。
 - 容器に一杯入れてあふれるように封入する。その後、アセトンなどの溶 媒で外側を洗浄する。使ったホルダやシーラーなどもアセトンなどで洗 浄する。
 - ② 容器の底にたまるように細いピペットなどで入れ、はみ出ないように封入。漏れがないかをチェックし、べたつくようならアセトンなどの溶媒で外側を洗浄する(汚れていなければ洗わなくてもよい)。
- 1-2.4 容器を保管するためのマイクロプレートを用意しておく。マイクロプレートは研究室管理なので、自身の研究室のプレートがない場合は、担当者に相談する。

2 電子天秤の使い方

電子天秤は、ミクロ天秤(ザルトリウス・ME5)とウルトラミクロ天秤 (METTLER TOLEDO・XPR2U)がある。<u>ミクロ天秤は最小の桁数が 1µg</u>であ り、<u>ウルトラミクロ天秤は 0.1µg</u>である。また、<u>ミクロ天秤は推奨の最小計量値が</u> <u>2mg</u>程度であり、それ以下を計量するときは<u>ウルトラミクロ天秤(推奨の最小計</u> 量値 0.3mg)の使用を推奨する。

ウルトラミクロ天秤は上位モデルであり、秤量値の転送や記録などの機能が使 用できる。しかし、安定化までに時間がかかるというデメリットがある。また、温 度に敏感なので、事前にエアコンを入れておいたり、安定化時間を長くとっておい たりする必要がある。

以下、2-1はミクロ天秤、2-2はウルトラミクロ天秤について説明する。

2-1 ミクロ天秤 (ザルトリウス・ME5)

2-1.1 天秤の画面が消灯していたら青色の電源ボタンを押してスタンバイを解除 する。少なくとも 30 分以上待つ。エアコンを入れたときは、温度が安定す るまで長めに待機すること(早朝に調製するときは、前日からエアコンを入 れておくことを推奨)。



2-1.2 ミクロ天秤は、以下の4つのボタンを用いて操作する

- a. 矢印ボタン・・・扉の開閉
- b. Tare ボタン・・・風袋の差し引き(ゼロにする)
- c. Print ボタン・・・データを PC に転送する
- d. CAL ボタン・・・自動校正を強制スタートする(通常は使用しない)
- +補足+ この天秤は、まれに自動校正がかかる。(自動校正が待機状態になる と、CAL ボタン d の上の方に isoCAL という点滅表示が出る) isoCAL が表示されたら、計量が終わった後に扉を閉めてしばらく待つと、数分 後にオート補正が起動する(画面が C になって1分ほどで完了する)。 風袋引きから秤量までの間に補正がかかるのは問題があるので、何かボ タンを押すと解除できる。

手動で自動校正をするときは、CAL ボタン d を <u>2回</u>押すと、実行でき る。1回押して途中でやめたい場合は、CF ボタンでキャンセルできる (1回押した状態のままにすると、自動校正機能が強制停止され、校正 が想定外にずれていくので注意!)。

+補足+ 天秤皿に埃や試料屑などがある場合は、必ず担当者に相談すること。

2-1.3 ミクロ天秤の矢印のボタン <u>a</u>で天秤皿の扉を開け、ボートなどの試料容器 を天秤皿に静かに載せる。再度、ボタン a で扉を閉めて数値が安定するま で一定時間待つ(目安としては、ディスプレイの数字に mg が点灯してから 一呼吸待つ程度)。

+補足+ 利き手が左利きの場合は、担当者に相談すること。

2-1.4 安定したら TARE ボタン b を押し、ボートの風袋引きをする。

※注意※ 天秤の扉は、長時間開放状態にはしない方が良い。

- ※注意※ 最大秤量値は 5g である。それ以上の力で皿を押さないこと! もし押してしまったら、校正点がずれている可能性があるので、調 製を中止して自動校正を行った方が良い。
- 2-1.5 ボートを取り出し、分析試料を梱包する。梱包については、第3項で詳細 に説明するので、そちらを参照。

- 2-1.6 梱包した試料を天秤に載せ、ボタン<u>a</u>で扉を閉める。安定すると「mg」の 表記が出るので、表示されて一呼吸置いて値が動かなかったら、値を読み取 る。
- 2-1.7 パソコンを起動しておき、エクセルファイルに「サンプルケースの番号」「サ ンプル名」「秤量値」の3つを記録しておく。
 - +補足+ サンプル名は、同じ試料であれば同じ名前にしておくと、一括統計 などの機能が使用できる(名前が重複してもよい)。
 - +補足+ Print ボタン c (Fig. 1)を押すとデータを転送できるが、現在は使用
 不可。数値は直接入力すること。
- 2-1.8 ドアを開けてサンプルを取り出し、用意しておいた研究室のマイクロプレ ートに入れる。

(すべての梱包作業が終わったら・・・・)

2-1.9 天秤皿の汚れを確認する。汚れていたら、必ず担当者に相談する。

※注意※ 汚れを放置すると、落ちにくくなることがある!

2-1.10 ドアを閉めた状態にし、「Tare」を押し、ゼロにしておく。

+補足+ 電子天秤にはゼロ点補正の機能があるので、ゼロにしておく。

2-1.11 イオナイザーを使ったときは、その電源を切る。

※注意※ イオナイザーは消耗するので、使用後は電源を切る

- 2-1.12 デスクライトを使ったときは、その電源を切る。
- 2-1.13 天秤の電源は担当者が切るので、そのままでよい。
- 2-1.14 天秤の周辺が汚れていたら、アルコールでテーブルを掃除する。天秤本体と イオナイザーはアルコールに強くないので、管理者以外は清掃に使わない ようにすること。







- 2-2.1 静電気が発生していてイオナイザーが必要なときは、電源ボックスにある 電源スイッチを入れる。
 - ※注意※ イオナイザーを使用していないときは、消耗を早めるので必ず電源 を切ること。
- 2-2.2 デスクライトを使うときは、予め電源を入れておく。輻射熱があるので、天 秤の安定のためには事前に入れておいた方が無難。
- 2-2.3 天秤の画面が消灯していたら<u>ターミナルの『電源ボタン</u>』を押してスタンバイを解除する。エアコンを入れたときは、温度が安定するまで少なくとも30分以上、長めに待機すること(早朝に調製するときは、前日からエアコンを入れておくことを推奨)。
 - ※注意※ 電源ボタンで切ってもスタンバイになっているので、天秤は裏で稼 働状態にある。無理な操作はしないこと。
 - +補足+ PCへのデータ転送の不具合で、スタンバイ設定・解除時に信号が 送られてしまう場合がある。元素分析のソフトウェアやエクセルなどが 開いているときは、データが上書きされないようにカーソルの位置を空 きセルなどに合わせておくこと。
- 2-2.4 この天秤は、内部校正分銅による自動校正機能がある。基本的には自動に任 せればよいが、作業前などに校正したいときは、手動校正を行う。ドアが閉 まっていることを確認し、下図12番の「アクションバー」右端の「・・・ 詳細」を開き、メニュー画面一番上の「調整を開始」をタッチする。



図. ターミナル画面 機能番号(以下、番号で示す)

- +補足+ 自動校正は手動でキャンセルできるが、その場合は <u>6 番の警告エ</u> <u>ラー「!」</u>が表示される。このときは、警告エラーをタッチしても確認 できる。
- 2-2.5 転送や結果の記録をするときは、メソッドを選択する。メソッド名は、「<u>タ</u> <u>ーミナルの左上(1番)</u>」に表示されている。メソッドを変更するときは、 「<u>タッチパネルの上中央の[メソッド]メニュー(4番)</u>」をタッチすると、 メソッドリストが出るので選択できる。
 - ① メソッド [転送]

PC とアプリ (UNICUBE またはエクセルなど)を立ち上げて、データを転 送する準備ができているときは、秤量値を自動転送することができる。「<u>タ</u> ーミナルのタッチ画面右下 (11番) または <u>SmartView の右下にある『+ 結</u> <u>**果の追加**</u>」 ボタンをタッチすると、データが転送される。

② メソッド [履歴]

このメソッドにしておくと、天秤に複数の結果を残しておくことができる。 「<u>ターミナルのタッチ画面右下(11番)</u>または <u>SmartView の右下にある</u> <u>『+ 結果の追加』</u>」ボタンをタッチすると、ターミナルの右側に結果が残る (最大7個まで)。自動では消えないので、消したいときは「<u>タッチパネル</u> の左下の [タスクの取り消し](12番の左端)」ボタンをタッチする。

また、後で個別に転送するときは、「結果リストウィンドウ(7番)のメニ ュー」を開き、下図6番の「完了」ボタンをタッチする。



図. 結果リストウィンドウを開いたところ

- ※注意※ 転送するときは、エクセルシートなどにカーソルを合わせておくこと。 測定アプリや他の研究室のデータなどが起動した状態であると、思わぬ位置にデータが転送されてしまうことがあるので、使っていないことを確認してから送る。
- 2-2.6 天秤のドア (フード)を開くときは、「ターミナルまたは SmartView のドア ボタンを押す」もしくは「光学センサー (SmartSens) に手をかざす」。この とき、ボタンが左右に 2 個ある場合は、右利き用と左利き用で左右どちら 側のドアが開くか設定されている (片方しかない場合は右が優先)。ただし、 光学センサーの 2 個は、利き手の反対で作業しやすいように、左右が逆に 設定されており、右センサーが左ドア、左センサーが右ドアになっている。 一方、閉めるときは、左右どちらを使っても同じように閉まる。
 - +補足+ フード手前のドアハンドルを回すと、手動で開けることもできるが、 しっかり閉まらないことがあるので、基本的に自動に任せること。
- 2-2.7 ドアを開いたら、ボートなどの試料容器を中央の天秤皿に静かに載せる。皿 が小さいので、容器がはみ出さないように注意する。
 - ※注意※ 最大秤量が 2g であり、それ以上の強さで押し込むと、校正点がずれ てしまうことがある。強く突いてしまったときは、校正からやり直した 方が良いこともある。
- 2-2.8 「<u>ターミナルまたは SmartView の『Tare (</u>風袋引き)<u>』ボタン</u>」をタッチし、 ゼロにする。このとき、天秤台の除振台 (コイルバネ式) に手を触れないよ うにする。
 - +補足+ 何も天秤皿に載せていないときは、Tare ではなく「ゼロ点ボタン」 でゼロにする。Tare ではマイナスの設定にできないため、エラーにな ることがある。
- 2-2.9 ドアを開け、ボートなどの試料容器を取り出す。このとき、少し時間がかか る作業をするときは、気温の影響を受けやすいので、すぐにドアを閉めてお いた方が良い。
- 2-2.10 試料容器に分析試料を梱包する。梱包については、第3項で詳細に説明す るので、そちらを参照。

- 2-2.11ドアを開けて梱包した試料を天秤皿に載せ、ドアを閉める。秤量値の左に表示される 安定インジケーターの「〇」が消灯するまで待ち、何らかの方法で 結果を読み取る。前述したように、メソッドで「転送」や「履歴」を取得す ることもできる。
 - ※注意※ 転送するときは、エクセルシートなどにカーソルを合わせておくこと。 測定アプリや他の研究室のデータなどが起動した状態であると、思わぬ位置にデータが転送されてしまうことがあるので、使っていないことを確認してから送る。

さらに再現性を求めるには?

梱包作業に時間がかかると、ドリフトにより値が変わってしまう ことがある。もし、作業に5~10分以上かかるときは、やや面倒で あるが、風袋引き機能を使用しない方法もある。「空の試料容器(風 袋)」と「試料梱包後の容器(風袋+試料)」を別々にゼロ点で秤量 しておき、後でエクセルなどを使って差を求めることでドリフト変 化の少ない重量を求めることができる。なお、目標となる重量を決 めているときは風袋込みで計算する必要があるが、「ターミナルの タッチ画面中央(15番)」をタッチすると目標重量値を入力するこ とができて、インジケーターで表示する機能がある。履歴機能と併 用すると便利に使うことができる。

このような作業を行うと、標準試料などの均一な試料であれば、 究極的には絶対標準偏差で±0.03%以内なども達成できることが ある。

あるいは、梱包作業時に絶対にこぼさない自信があれば、包む前 の秤量値を採用することもできる。これなら短時間で計測できるの で、安定した値が期待できる。この操作をするときは、必ずイオナ イザー使用して、静電気などで飛び散らないようにしておくことを 推奨する。また、汚れたガラスの上で作業すると、巻き込んで重量 が増えることもあるので、その点も注意が必要である。サラサラの 粉末では難しいこともあるので、サンプルにもよる。

- 2-2.12パソコンを起動していなかったら立ち上げて、デスクトップに研究室のエ クセルファイルを作っておく。エクセルシートには、「サンプルケースの番 号」「サンプル名」「秤量値」の3つを記録しておく。
 - +補足+ サンプル名は、同じ試料であれば同じ名前にしておくと、一括統計 などの機能が使用できる(名前が重複してもよい)。
- 2-2.13ドアを開けてサンプルを取り出し、用意していたマイクロプレートに入れる。
 - ※注意※ 梱包後のサンプルは小さいので、取り出すときに皿を強く突いてし まう場合が多い。軽微であれば風袋引きで復旧するが、あまりにも強く 突いてしまったときは、校正からやり直した方が良いこともある。

(すべての梱包作業が終わったら・・・・)

2-2.14 天秤皿の汚れを確認する。汚れていたら、必ず担当者に相談する。

※注意※ 汚れを放置すると、落ちにくくなることがある!

- 2-2.15 ドアを閉めた状態にし、「ゼロ点ボタン」をタッチし、ゼロにしておく。**Tare** (風袋引き)ではないので注意。
- 2-2.16 イオナイザーを使ったときは、その電源を切る。

※注意※ イオナイザーは消耗するので、使用後は電源を切る

- 2-2.17 デスクライトを使ったときは、その電源を切る。
- 2-2.18 天秤の電源を少し長押しするとスタンバイになる。自動でスタンバイになるので、押さなくてもよい。
- 2-2.19 天秤の周辺が汚れていたら、アルコールでテーブルを掃除する。 天秤本体と イオナイザーはアルコールに強くないので、管理者以外は清掃に使わない ようにすること。

3 試料の梱包作業

- 3-1 粉末試料の場合 (スズボート 基本操作)
- 3-1.1 天秤で容器の風袋 (TARE ボタン)を引いて、天秤から取り出すところまで 作業する。
 - ※注意※ 容器を天秤皿に載せたまま、サンプルを入れないように注意! 細 かい作業になるので、こぼれて皿が汚れたり、落ちた粉末で風袋引きが ずれたりすることがある。
- 3-1.2 鏡の上で分析試料を秤量する。目分量で適量を量り取ればよいが、わからない場合は天秤に載せて確認する。
 - ※注意※ 容器に付着した汚れで天秤皿を汚さないように注意。
 - +補足+ 試料を入れたボートを天秤皿に乗せるときは、ボートについた汚れ を落とし、試料屑が散ばらないことを確認する(0.5 cm ほど上からトン トンと落として、はたき落とすとよい)。
- 3-1.3 試料が適量取れたら、スパチュラとピンセットを用いて、サンプルを梱包す る。慣れない内は難しい作業なので、経験者に指導してもらう。



※注意※ 梱包時の注意点

1. 包んだ箔の中になるべく空気が入らないようにする。→ 空気が入ると

窒素(N)の値が大きくなる。

- 2. 粒径の細かいサンプルや帯電しやすいサンプルは、舞い散りやすい。
 スズボートなどの容器を潰す際に溢れないよう注意する。
- 3. こぼしたサンプルやスパチュラの汚れが、スズ箔の外壁に付着しない ように注意する。
- カルーセルの穴に入るような大きさ(9mm 穴にゆとりをもって入る サイズ)に梱包する。→ 大きすぎるとカルーセルに詰まることがある。
- 失った部分を丸める。角がめくれ上がらないように成型する。
 →はみ出た部分があると、オートサンプラーのスライド部分に引っ掛かって落ちないことがある。
- 梱包後、鏡の上で数回落下させ、サンプルが飛び散らないことを確認 する。

→ 漏れがあると、分析値の低下やボールバルブの汚染に繋がる。

+補足+ 梱包例

1. スズ箔の四辺のうち、短い両辺をピンセットとスパチュラを用いて内側 に折りたたむ。



 長い一辺を内側に折りたたみ、L字型にする(T字型でもよい)。上端の 出口をピンセットなどでふさいだ状態で、軽くスパチュラでつぶして、 中の空気を抜くようにする。ここでは、試料がこぼれやすいので、むや



みにつつかないようにする。

- +補足+ 試料が多くないときは、試料を片側に寄せておき、そちら側を 折りたたむと成功しやすい。
- 3. 反対側の長い一辺を同様に内側に折りたたむ。平坦になるように丁寧に 潰して、隙間を密着させ、空気抜きも行う。
- 4. 裏返して、出っ張り等がないか確認する。出っ張りがあったら、長方形 になるように折りたたむ。

+補足+ 出っ張りがカルーセルに挟まり、試料がうまく装置に入ら なくなることがある。



5. 長方形の長辺を3つ折にし、しっかり潰して空気抜きを行う。はみ出た 部分があれば成型する。



6. 2~3 cm 位の高さから何回か落とし、粉末が漏れないか確認する。

+補足+ 5回落とすまでに新たな飛散した粉末が見えるならやり直し。 疑わしいときは管理者に相談する。

3-1.4 以下、天秤の使用方法を参照。

3-2 液体試料の場合(スズカプセル、基本操作)

3-2.1 液体サンプルシーラーを用意する。



- 3-2.1.1 プレス作業をするときに揺れてしまうので、天秤台の除振部分(コイルバ ネ式台または大理石)の上に本体を載せないようにする。
- 3-2.1.2 通常はレバーが立った位置になっているが、もし下がっていたら上げた状態(プレスしていない状態)にしておく。
- 3-2.1.3 カプセルの大きさによってアダプターのサイズが異なるが、本体に貼り付けられている表でアダプター番号を確認し、刻印されている番号のサイズを選ぶ(たとえば下図では4番)。次に、本体のアダプター溝に、選んだア



ダプターを凹み部分(カプセル容器が入る場所)を上向きにしてセットしておく。

- 3-2.1.4 専用の酸素ガスラインから、チューブを本体の酸素ノズルに接続する。酸 素ガスの二次圧弁を反時計回りに回して閉めた状態(緩く回る状態)にして から、元栓をゆっくり開ける。続いて、フローメーターのニードルバルブと コックをあけ、二次圧弁を時計回りに回してガスが流れることを確認し、二 次圧弁とニードルバルブで 50-100 mL/min に調整する。調整したらコック を閉めておく。
 - ※注意※ 酸素ガスは、元栓を勢いよく開けると、断熱圧縮による発火でレギ ュレータが破裂する危険があるので注意!。
 - +補足+ しばらく使用していないと、フローメーターが固着して動かないこ とがある。その場合は、担当者に相談すること。
- 3-2.2 天秤でカプセル容器の風袋 (TARE ボタン)を引いて、天秤から取り出すと ころまで作業する。
 - ※注意※ 容器を天秤皿に載せたまま、サンプルを入れないように注意! 細 かい作業になるので、こぼれて皿が汚れたり、落ちた液体で風袋引きが ずれたりすることがある。
- 3-2.3 液体サンプルシーラーのアダプターにカプセル容器をセットする。
- 3-2.4 PCR ピペット、マイクロピペット、マイクロシリンジなどのツールで試料 を採取し、容器に適量入れる。カプセル容器の先端や壁面に液体が付かない ように、ピペットなどの先端を真っ直ぐにして奥まで入れるようにする。粘 り気のある試料は、針などで採取してもよい。
 - +補足+ PCR ピペットは、細いガラスチューブに針金を差し込むような構造をしている。扱いやすく、ちょうど良いサイズなので推奨。
 - +補足+ 粉末試料と違って、ピペットの体積でおよその重量がわかる。比重 がわからない場合は天秤で測ってみればよいが、液体が外側に付着して いないことを必ず確認すること。

+補足+ 容器に空間が多いと、N値のバックグラウンドが出るが、 N値を厳密に測定したければ、酸素封入だけでは対策にならない ことがある。その場合は、小さい容器に目一杯の試料を加え、あふ れるようにプレスするとすき間が無くなってN値が正しくなる。 あとで洗浄作業が必要なので一長一短であるが、場合によっては このように調製する。

- 3-2.5 液体サンプルシーラーの酸素ガス用ノズルを回してカプセル容器の真上に 来るようにする。ニードルバルブのコックを開け、1分ほど待つ。
- 3-2.6 酸素ガスを流した状態のまま、液体サンプルシーラーのレバーをゆっくり 倒し、水平に止まるまで押し込んでプレスする(バネになっているので、止 まるまで倒せばよく、体重などをかける必要はない)。このとき、レバーと 反対側の本体をしっかり手で押さえていないと、浮き上がって液体が飛び 散ってしまうので注意。
- 3-2.7 数十秒間、そのままの状態で圧着したら、レバーをゆっくり上げ、圧力を開 放する。
- 3-2.8 酸素ガスのコックを閉める。ノズルを回して横にずらし、プレスした容器を 取り出せるようにする。
- 3-2.9 ホルダから容器を取り出し、鏡の上で軽く転がしてみる。液体が容器からあ ふれて外側に付着していたときは、アセトン等の揮発性の有機溶剤で外側 を洗い流し、きれいなキムワイプなどの上で転がして拭き取っておく。ま た、プレス器の歯やホルダに試料が付着したら、汚れを取る(汚れていない ときは不要)。
 - ※注意※ 有機溶剤は、別室にあるヒュームフード(ドラフトチャンバー)が 必要なことがある。使用する場合は、機器分析評価センターで公開して いる「**有機溶剤の使用についての手引き**」を参照すること。
 - ※注意※ ピンセットでつまんだときに潰してしまうと封が破けてしまうので 注意! 圧着部分は薄くなっているので、折り曲げると切れてしまうこ

ともあるので注意。

+補足+ 漏れていなければ容器を溶媒で洗う必要はない。

3-2.10 容器に溶媒や試料などの液体が付いていないことを確認したら、天秤皿に 載せ、秤量する。以下、天秤の使用方法を参照。

(すべての梱包作業が終わったら・・・・)

- 3-2.11 液体サンプルシーラーが汚れていたら、洗浄しておく。本体は元あった場所 に片づけておく。
- 3-2.12酸素ガスの元栓、二次圧弁、コックなどを閉める。

3-3 酸化タングステン WO3 を添加する場合

- 3-3.1 粉末試料や液体試料の調製方法は、基本的に 3-1 などを参照すること。以下、WO₃を添加するときの補足手順や注意について述べる。
- 3-3.2 WO₃は、アルカリ金属などの一部の妨害元素を含む試料と一緒に燃焼させ ることで、タングステン酸塩を形成し、除去する効果がある。元素分析チェ ックシートや担当者からの指示があれば対応すること。
 - +補足+ WO₃の添加は、測定したときに C 値が予想よりもマイナスになる ときに有効である。また、装置の燃焼管の汚染がひどいときにも抑制で きることがある(CHNS モードの燃焼管には WO₃が予め充填してある が、その色(黄緑〜緑色)が変色すると汚染されているとわかる)。
- 3-3.3 添加する量は、サンプルの 2~5 倍量が適切とされている。基本的な手順は [3-1] と同様であるが、以下のいずれかの方法で WO₃ を混ぜるように加 える。
 - 【粉末試料 手順 A】 Tare で風袋を引くとき、予め容器に WO₃を入れて おき、一緒に風袋を引く。その後、サンプルを適量容器に入れ、<u>絶対にこ</u> <u>ぼさないように包む</u>。梱包したサンプルを天秤ではかり、サンプルの重量 とする。
 - ② 【粉末試料 手順 B】 用意した空の容器で風袋を引いて、天秤から取り出す。次に、サンプルを適量入れ、天秤で正確に秤量し、サンプルの重量とする。その後、WO3を適量添加し、絶対にこぼさないように包む。
 - ③ 【液体試料(カプセル)】 液体試料をカプセルに封入するときは、通常よ り一回り大きい容器を使う。サンプルを容器の底にはみ出さないように慎 重に入れた後に、天秤で正確に秤量して重量とする。次に、天秤から取り 出してプレス器のサンプルガイドにセットする。PCR ピペットなどの細 い管で WO₃を採取し、上から容器に落とし入れる。その後、プレス器で あふれないように封をする(あふれてしまったら失敗)。
 - +補足+ ①の方が風袋を引いてからの時間が長くなるので、②の方がドリフトの影響が少ないと予想される。一方、②の方は、サンプルを入れてからの工程が長いので、集中力を長く要する。広げた状態であるため、静

電気や気流の影響は②の方が受けやすい。どちらも一長一短である。

- +補足+ ①の場合、サンプルを入れた後に入れすぎても減らすことができない(WO₃も混じった状態になるので、調整すると重量がおかしくなる)。
- +補足+ サンプルと WO₃はよく混ぜた方が良いが、サンプルの量が変わっ てしまうので、スパチュラなどを使って直接混ぜることができない。ピ ンセットでつまんで手をトントンと叩くなどして、上手にかき混ぜる必 要がある。
- 3-3.4 WO₃の添加に対するブランク値を測定したい場合は、サンプルを入れない ものを別に用意して測定する。このとき、重量の設定はサンプルを量り取る 予定の値とする(2mg を狙うなら2と入れる)。
 - +補足+ WO₃を入れる量にもよるが、基本的にブランク値はほぼゼロであり、この操作が特別に必要となることは少ない。

3-4 銀 (Silver) の容器を使う場合

銀の容器は、ハロゲンなどの妨害元素を含むときに使用する。スズよりも燃焼 熱が低いという特徴もあるようで、妨害元素が揮発しにくい特性があると考え られる。

容器は、スズとは別の引き出しにまとめて保管しているので、担当者に確認す る。

基本的に、スズと同じように梱包すれば問題ないが、粉末用のボートはスズよ り硬めになっている。折り曲げる作業がしにくいので、予め練習しておくと良 い。