

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	2023年 10月 30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 (https://www.iac.ynu.ac.jp/site_policy) 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 $\pm 0.30\%$ 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 $\pm 0.30\%$ 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 $\pm 0.1\%$ 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、 $\sigma \leq 0.1\%$ 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

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。

表. スズ箔容器の一覧

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

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。

ハロゲンを含む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 (WO_3) の粉末を混ぜて調製することがある。酸化タングstenは、金属と反応してタングsten酸 ($\text{X}_{\text{metal}}\text{WO}_4$) 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碎しておく。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、使用するときに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。

① 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、マイクロ天秤（ザルトリウス・ME5）とウルトラマイクロ天秤（METTLER TOLEDO・XPR2U）がある。マイクロ天秤は最小の桁数が $1\mu\text{g}$ であり、ウルトラマイクロ天秤は $0.1\mu\text{g}$ である。また、マイクロ天秤は推奨の最小計量値が 2mg 程度であり、それ以下を計量するときはウルトラマイクロ天秤（推奨の最小計量値 0.3mg ）の使用を推奨する。

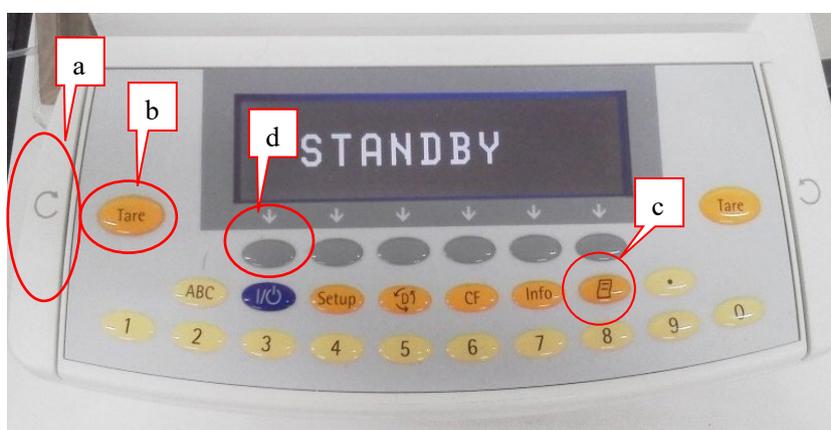
ウルトラマイクロ天秤は上位モデルであり、秤量値の転送や記録などの機能が使用できる。しかし、安定化までに時間がかかるというデメリットがある。また、温度に敏感なので、事前にエアコンを入れておいたり、安定化時間を長くとっておいたりする必要がある。

以下、2-1 はマイクロ天秤、2-2 はウルトラマイ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 が点灯したとき、ドアを閉めてしばらく待つと自動校正が開始される。ただし、秤量中に自動校正は作動させない方がいいので、作業中であれば CF ボタン でキャンセルできる。自動校正中は画面が「C」の表示になり、しばらく待てば1分ほどで完了する。

手で自動校正をするときは、CAL ボタン d を 2回 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 a で天秤皿の扉を開け、ポ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、ポ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 ポートを取り出し、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 a 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。

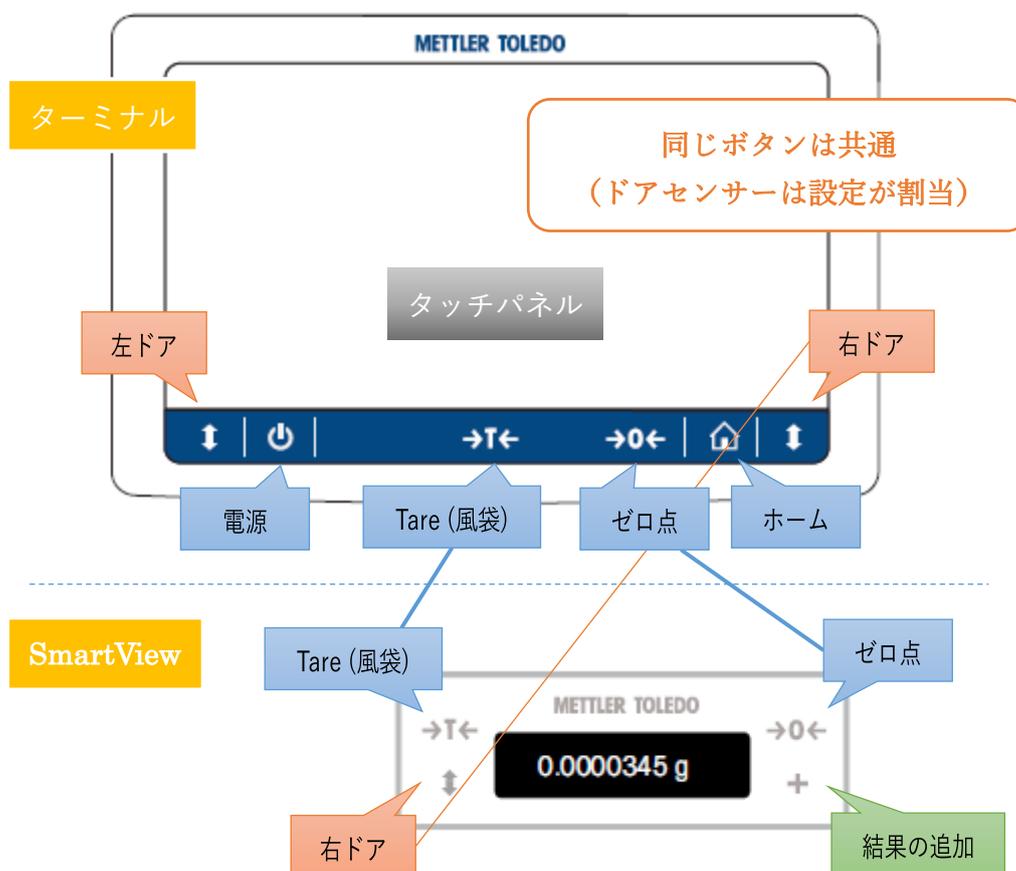
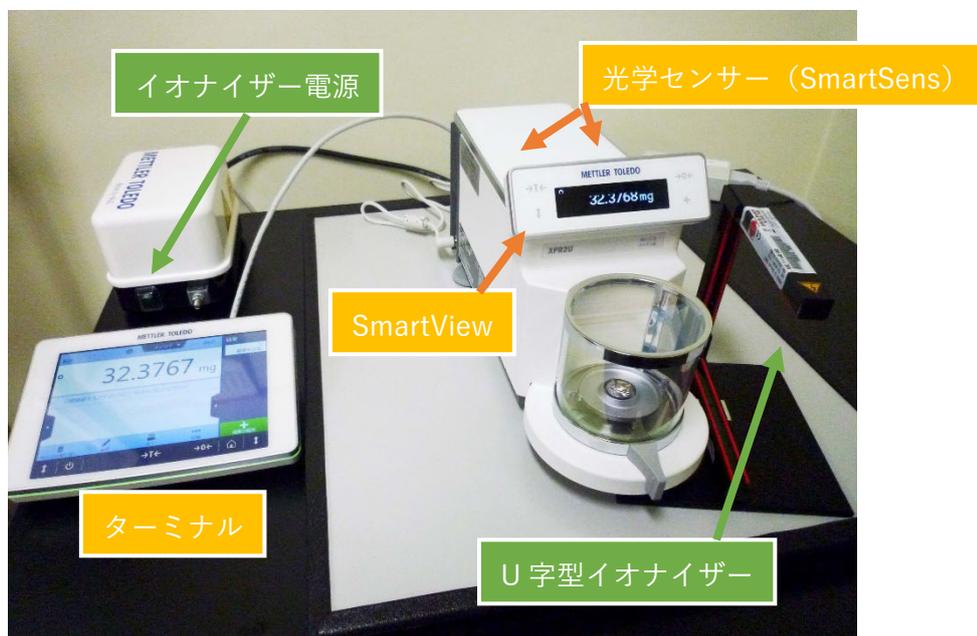
※注意※ イオナイザーは消耗するので、使用後は電源を切る

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 ウルトラマイクロ天秤 (METTLER TOLEDO・XPR2U)



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ターミナルの『電源ボタン』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 6 番の警告エラー「！」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、「ターミナルの左上 (1 番)」に表示されている。メソッドを変更するときは、「タッチパネルの上中央の [メソッド] メニュー (4 番)」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。「ターミナルのタッチ画面右下 (11 番)」または SmartView の右下にある『+ 結果の追加』 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、天秤に複数の結果を残しておくことができる。「ターミナルのタッチ画面右下 (11 番)」または SmartView の右下にある『+ 結果の追加』 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「タッチパネルの左下の [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 「ターミナルまたは SmartView の『Tare（風袋引き）』ボタン」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よい。

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の「○」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 $\pm 0.03\%$ 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もある！

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。担当者が操作するので、必ずしも押さなくてもよい。

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（スズポート 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。

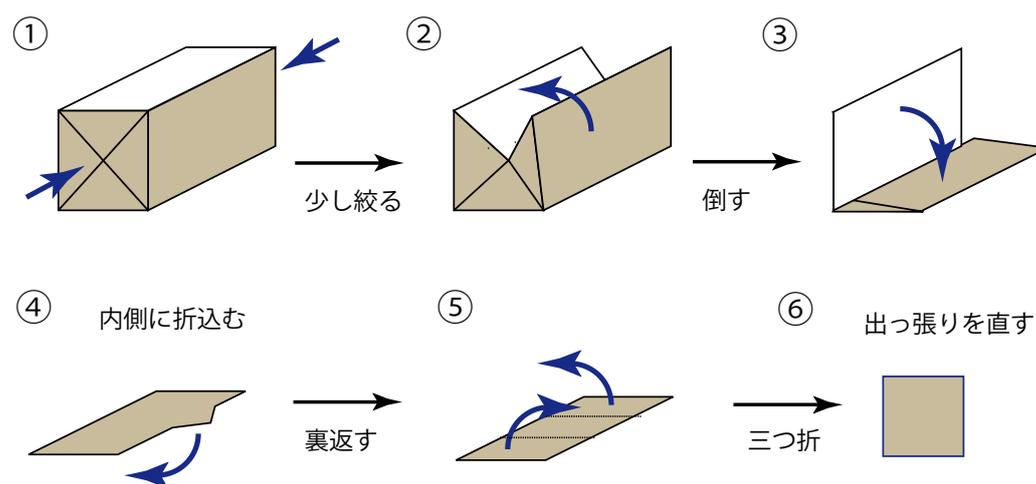
※注意※ 容器を天秤皿に載せたまま、サンプルを入れないように注意！ 細かい作業になるので、こぼれて皿が汚れたり、落ちた粉末で風袋引きがずれたりすることがある。

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+ 試料を入れたポートを天秤皿に乗せるときは、ポ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. 包んだ箱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。
4. 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。
5. 尖った部分を丸める。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。
6. 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。



2. 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。

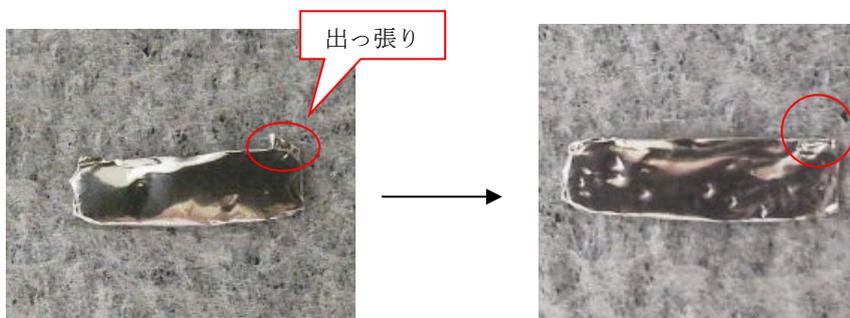
+補足+ 試料が多くないときは、試料を片側に寄せておき、そちら側を折りたたむと成功しやすい。

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。

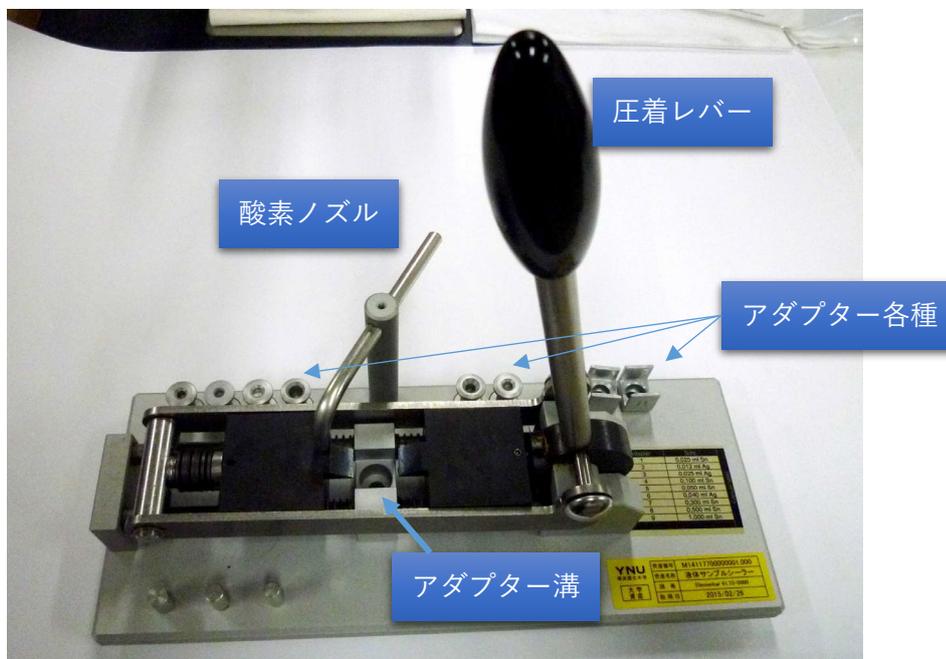
+補足+ 5回落とすまでに新たな飛散した粉末が見えるならやり直し。

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）

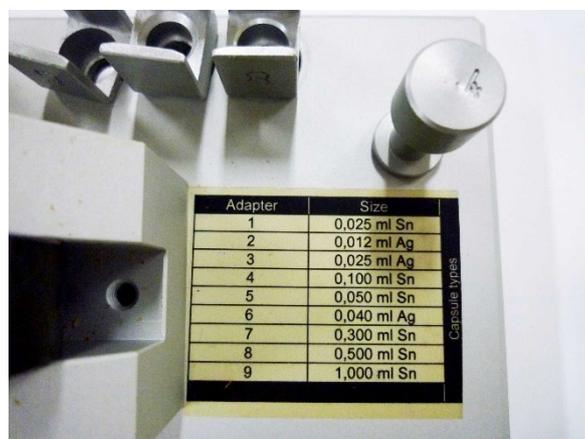
3-2.1 液体サンプルシーラーを用意する。



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



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ー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と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、そのままの状態ですら、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ため、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 WO_3 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、 WO_3 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 WO_3 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+ WO_3 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 WO_3 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 WO_3 を混ぜるように加える。

- ① 【粉末試料 手順 A】 Tare で風袋を引くとき、予め容器に WO_3 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、**絶対にこぼさないように包む**。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、 WO_3 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 ピペットなどの細かい管で WO_3 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 (WO_3 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 WO_3 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 WO_3 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+ WO_3 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、粉末用のポ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いい。