

金属微量分析における問題点

株式会社オオスミ 分析技術グループ

畠山誉史, 管 雅英, 松川晋弥

1. 緒言

近年分析機器の進展により様々な化学物質の微量分析が可能となった。その進展に伴い、多くの分野で低濃度分析のニーズが高まっている。しかし一方で、種々の要因によって分析精度の確保を困難にさせている場合がある¹⁾。

これまで微量分析の制限となっていた要因として、分析機器の性能、分析者の技術レベル、作業環境・使用器具からの汚染等が挙げられる。分析機器の性能は向上し、分析者の技術レベルは教育・訓練で高めることが可能である。一方、作業環境は設備等にコストをかけることで改善の余地はあるが、使用器具の品質自体の改善は分析者には困難である。使用器具からのコンタミネーションにより試験結果の精度に重大な影響を与えることは適正な分析とは言えない。そのため分析者は、使用器具においても分析誤差を最小限に抑えるため最大限の努力や対応を行うことが望ましい。

当社では、日常業務における環境試料中のひ素(As)、セレン(Se)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)はICP質量分析(ICP-MS)法を適用し4項目を同時分析している。ガラス製メスフラスコを使用すると鉛は、低濃度域では高い値に偏るという知見が得られていた。このため微量分析を行う場合は、フッ素樹脂(PFA)製メスフラスコを使用して測定精度を保つように配慮している。

筆者も使用器具検証のため、ガラス製メスフラスコを使用し、金属類4項目をICP-MS法でブランク測定や添

加回収試験を行った結果、ブランク測定においては無視できない量の鉛が検出された。また、0.2 $\mu\text{g/l}$ に設定した添加回収試験においては明らかに添加量を上回る回収量であった(表1参照)。

上記結果に関して、鉛以外の質量数(m/z 208)である物質を誤測定していないかと考えられたため、鉛のスペクトル干渉をする物質をJIS規格で確認したところm/z 206, 207, 208にはスペクトル干渉物質がない²⁾が、²⁰⁴Pbに対しては²⁰⁴Hgの同重体干渉が存在する³⁾。しかし、m/z 204は通常測定には用いていない質量数であることから、鉛の濃度と考えることが妥当と判断した。

金属の微量分析ではしばしば樹脂製の実験器具が用いられるが、ガラス器具には定量性・安定性・価格等の利点があり、業務上及び分析技術上この長所は非常に魅力的である。そこで本検証では、分析技術のさらなる向上及びコストという観点を踏まえ、ガラス器具として汎用のガラス製メスフラスコについて様々な条件で試験を行い、鉛のコンタミネーション改善条件を検証した。

2. 実験

2.1 試薬及び実験方法

本試験で用いる水は超純水を用いた。試薬については表2、分析機器の装置条件は表3に示した。

測定元素は鉛のほかに、日常業務で環境試料中のひ素、セレン、カドミウムをICP-MS法で同時分析していることから、これら3項目についても同時に検証することとした。

表1 ガラスメスフラスコからの鉛の検出

		As	Se	Cd	Pb
		[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
ブランク	PFA	N.D.*	N.D.	0.000041	0.0033
	ガラス	N.D.	N.D.	0.0015	0.1783
添加回収試験 (0.2 $\mu\text{g/l}$)	PFA	0.1960	0.1904	0.2027	0.2008
	ガラス	0.1960	0.1831	0.1979	0.2638

* : N.D. = Not Detected

試験に供するメスフラスコについては、はじめにA社(クラスA)ガラス製メスフラスコを使用して検証実験を行った後、メーカー間の比較のため異なる6社のガラス製メスフラスコ(B~G社)を使用した。また、各試験の対照区としてフッ素樹脂(PFA)製メスフラスコを用いた。

2.2 検証方法(ブランク試験及び添加回収試験)

第一段階として、様々な検証条件でブランク値の測定を行う。当社ではICP-MSで鉛を測定する場合、通常は検量線の下限濃度を0.2 $\mu\text{g/l}$ に設定しているため、適正な分析の必須条件に検量線下限濃度の1/10未満(0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満)を掲げた。この基準を満たした検証条件を、第二段階として鉛の添加回収試験に供して検証する。添加回収試験の濃度は検量線下限濃度の0.2 $\mu\text{g/l}$ に設定し、設定濃度の $\pm 10\%$ 以内を合格基準とした。なお、ガラス製メスフラスコ及びPFAメスフラスコの通常の酸洗浄方法は硝酸(1+9)で2回洗浄後、超純水で2回すすぐ方法とした。参考で同時測定するヒ素、セレン、カドミウムのブランク値、回収試験の採用基準も鉛と同じ水準を適用した。

2.2.1 3種類の酸(1+9)を用いた酸洗浄の検証

当社では通常ガラス器具を使用する前に硝酸(1+9)で2回洗浄後、超純水で2回すすぎを行っている。本試験では酸の種類を硝酸(1+9)の他、塩酸(1+9)または

硫酸(1+9)に変更してブランクを測定し、結果を比較した。

2.2.2 3種類の酸原液による酸洗浄の検証

これまでの各酸の濃度は酸：超純水=1：9であった。酸濃度が薄いことで良好な洗浄効果が得られていないことが懸念されたため洗浄の際、各酸は希釈せずに少量の原液で行い、その後超純水ですすいでブランクを測定し、酸の濃度における影響を検証した。

2.2.3 洗浄方法の検証

これまでの洗浄方法では酸とガラス器具との接触時間が短いため洗浄が不十分であることが原因かと思われた。そこでメスフラスコの内部いっばいに酸を充填する方法(充填式)とメスフラスコの内部及び外部に酸を接触させるため、酸で満たした洗浄槽に完全に沈める方法(漬け置き式)で一晩静置し、使用前に超純水で2回すすいで鉛の検出における改善がみられるかを検証した。なお使用した酸は硝酸(1+9)に限定した。

2.2.4 ガラス製メスフラスコメーカー間での比較

これまで試験に供してきたガラス製メスフラスコはA社(クラスA)のみであった。また使用してから時間がたっており、微小な傷等に鉛が吸着して汚染源となっていることが懸念されたため、メーカーの異なるガラス製メスフラスコであれば鉛のコンタミネーションが起きないのではないかと思われた。さらに未使用品であれば傷

表2 試薬の規格及び購入先

試薬名	規格	メーカー
硝酸	精密分析用	富士フイルム和光純薬株式会社
塩酸	精密分析用	富士フイルム和光純薬株式会社
硫酸	精密分析用	富士フイルム和光純薬株式会社
ヒ素 標準液	JCSS	関東化学株式会社
セレン 標準液	JCSS	関東化学株式会社
カドミウム 標準液	JCSS	関東化学株式会社
鉛 標準液	JCSS	関東化学株式会社

表3 分析機器の装置条件

装置	Agilent 7700x (アジレント・テクノロジー株式会社製)
RFパワー	1550 W
サンプリング位置	10.00 mm
キャリアガス	1.09 l/分
コリジョンセル	He または H ₂
測定元素[質量数]	As[75], Se[78], Cd[111], Pb[208]
セルガス[対象元素]	He[As, Cd, Pb], H ₂ [Se]

による汚染の懸念も回避できると考えられた。そこでガラス製メスフラスコのメーカー6社(B~G)を選定し、各社から新品のガラス製メスフラスコを購入した。使用前に中性洗剤での洗浄及びすすぎを行った後、硝酸(1+9)による通常の洗浄を行い、ブランク試験(2.2.1と同様方法)に供した。

3. 結果

3.1 3種類の酸(1+9)を用いた酸洗浄の検証

硝酸(1+9), 塩酸(1+9)もしくは硫酸(1+9)を使用して酸洗浄を2回行った後、超純水で2回すすぎを行い、ブランク試験を行った。その結果、対照区である

PFAメスフラスコでは全項目で0.02 μg/l未満を確認した(表4参照)。一方ガラス製メスフラスコではひ素, セレン, カドミウムでは0.02 μg/l未満を確認したが、鉛では0.02 μg/l未満を満たす結果は得られなかった。以上のことから酸の種類を変えても鉛のコンタミネーション改善は見られなかった。

3.2 3種類の酸原液による酸洗浄の検証

硝酸, 塩酸もしくは硫酸の各酸の原液で2回洗浄後、超純水で2回すすぎを行い、ブランク試験を行った。その結果、対照区であるPFAメスフラスコでは全項目で0.02 μg/l未満であった(表5参照)。一方ガラス製メス

表4 3種類の酸を用いた酸洗浄の検証

	As	Se	Cd	Pb
サンプル名	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]
PFA 硝酸 (1+9)	0.0064	0.0049	0.0002	N.D.*
	0.0043	0.0038	N.D.	N.D.
	0.0033	N.D.	0.0004	N.D.
ガラス 硝酸 (1+9)	0.0064	N.D.	0.0010	0.0299
	0.0040	N.D.	0.0009	0.0473
	0.0039	N.D.	0.0005	0.0360
ガラス 塩酸 (1+9)	0.0042	N.D.	0.0005	0.0368
	0.0041	N.D.	N.D.	0.0295
	0.0040	N.D.	0.0001	0.0348
ガラス 硫酸 (1+9)	0.0054	N.D.	0.0009	0.0691
	0.0057	N.D.	0.0027	0.0790
	0.0050	N.D.	0.0015	0.0665

* : N.D. = Not Detected

表5 3種類の酸原液による酸洗浄の検証

	As	Se	Cd	Pb
サンプル名	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]
PFA 硝酸	0.0047	0.0066	N.D.*	N.D.
	0.0020	0.0077	N.D.	N.D.
	0.0018	0.0055	N.D.	N.D.
ガラス 硝酸	0.0042	0.0062	0.0005	0.0751
	0.0070	0.0048	0.0010	0.1078
	0.0042	0.0035	0.0010	0.1167
ガラス 塩酸	0.0031	0.0054	0.0020	0.0440
	0.0037	0.0034	0.0017	0.0935
	0.0048	0.0029	0.0035	0.1199
ガラス 硫酸	0.0060	0.0057	0.0013	0.0776
	0.0046	0.0055	0.0015	0.1027
	0.0251	0.0032	0.0022	0.3034

* : N.D. = Not Detected

フラスコではヒ素、セレン、カドミウムでは硫酸洗浄区のみで1検体、0.02 $\mu\text{g/l}$ を超える結果があったものの、それ以外すべての結果で0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を確認した。しかし、鉛では0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を満たす結果は得られなかった。酸原液による洗浄は改善が見られなかった。

3.3 洗浄方法の検証

本検証では、従来の使用前に硝酸(1+9)で2回洗浄後、超純水で2回すすぐ洗浄方法から、充填式と漬け置き式に変えることで鉛のブランク値の低減がみられるかを検証した(表6参照)。その結果、対照区であるPFAメスフラスコでは全項目で0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を確認した。一方充填式においては、ガラス製メスフラスコではヒ素、セレン、カドミウムでは0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を確認したが、鉛ではすべての測定値で0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を満たす結果は得られなかった。しかし、漬け置き式ではすべての試験区で第1条件の0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を満たした(表7参照)。

鉛の全てのブランク値が第1条件の0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を

満たしたため、第二段階として漬け置き式による0.2 $\mu\text{g/l}$ の添加回収試験を行った。その結果、ガラス製メスフラスコは、ブランク測定において鉛は不検出で再現性が得られ、また添加回収試験(0.2 $\mu\text{g/l}$)でもすべての項目で回収率は設定濃度の $\pm 10\%$ 以内であった。以上のことから洗浄方法を漬け置き式にすれば対照区のフッ素樹脂(PFA)製メスフラスコと同等であることを確認した(表8参照)。

3.4 各ガラス製メスフラスコ製作者間での比較

B社～G社から新品のガラス製メスフラスコを購入し、ブランク試験を行った。その結果、対照区であるPFA製メスフラスコでは全項目で十分に低い値を確認した。一方ガラス製メスフラスコでは鉛において0.02 $\mu\text{g/l}$ 未満を満たす結果は得られなかった。また一部の結果ではあるがC社やD社ではカドミウムにおいても0.02 $\mu\text{g/l}$ を超える結果が4検体あった(表9参照)。

表6 洗浄方法の検証(充填式)

	As	Se	Cd	Pb
サンプル名	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
硝酸(1+9) PFA	0.0064	0.0049	0.0002	N.D.*
	0.0043	0.0038	N.D.	N.D.
	0.0033	N.D.	0.0004	N.D.
硝酸(1+9) ガラス 充填式	0.0022	N.D.	N.D.	0.0160
	0.0049	N.D.	0.0005	0.0357
	0.0025	N.D.	N.D.	0.0286
塩酸(1+9) ガラス 充填式	0.0035	N.D.	0.0015	0.0703
	0.0045	N.D.	0.0012	0.0984
	0.0059	N.D.	0.0018	0.0713
硫酸(1+9) ガラス 充填式	0.0046	N.D.	0.0003	0.0273
	0.0032	N.D.	0.0009	0.0512
	0.0044	N.D.	0.0033	0.1490

* : N.D. = Not Detected

表7 洗浄方法の検証(硝酸(1+9)漬け置き式)

	As	Se	Cd	Pb
サンプル名	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
PFA 硝酸(1+9) 漬け置き式	0.0030	0.0019	N.D.*	N.D.
	0.0018	0.0020	N.D.	N.D.
	0.0027	0.0037	N.D.	N.D.
ガラス 硝酸(1+9) 漬け置き式	0.0005	0.0018	N.D.	0.0057
	0.0019	0.0013	N.D.	N.D.
	0.0027	0.0015	N.D.	N.D.

* : N.D. = Not Detected

表8 洗浄方法の検証(硝酸(1+9)漬け置き式)

	As	Se	Cd	Pb
サンプル名	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
PFA BL	N.D.*	0.0085	0.0001	N.D.
	N.D.	0.0045	0.0003	N.D.
PFA 0.2 $\mu\text{g/l}$	0.2001	0.1890	0.1994	0.1960
	0.2004	0.1904	0.1979	0.1892
ガラス BL 漬け置き式	N.D.	0.0052	N.D.	N.D.
	N.D.	0.0048	N.D.	N.D.
ガラス 0.2 $\mu\text{g/l}$ 漬け置き式	0.2070	0.1857	0.2014	0.1925
	0.1898	0.2001	0.1925	0.1966
	0.2069	0.1972	0.2024	0.1911

* : N.D.=Not Detected

表9 ガラス製メスフラスコメーカー間での比較

	As	Se	Cd	Pb
サンプル名	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
PFA	0.0017	0.0066	N.D.*	0.0002
	0.0009	0.0045	N.D.	0.0037
	N.D.	0.0031	N.D.	0.0004
B社	0.0033	N.D.	0.0081	0.1237
	0.0029	0.0005	0.0050	0.2699
	0.0011	N.D.	0.0078	0.1922
	0.0027	N.D.	0.0174	0.3209
C社	0.0131	N.D.	0.0449	1.2715
	0.0005	N.D.	0.0091	0.2353
	0.0055	N.D.	0.0679	1.1553
	0.0017	N.D.	0.0703	1.1085
D社	0.0025	<0.0000	0.0085	0.0835
	0.0016	<0.0000	0.0130	0.2022
	0.0013	<0.0000	0.0025	0.0871
	0.0021	<0.0000	0.0227	0.1732
E社	N.D.	N.D.	0.0104	0.4878
	0.0005	N.D.	0.0094	0.2197
	N.D.	N.D.	N.D.	0.0864
	N.D.	N.D.	0.0040	0.0682
F社	0.0009	N.D.	0.0165	0.2757
	0.0011	N.D.	0.0143	0.2463
	N.D.	N.D.	0.0087	0.3030
	0.0009	N.D.	0.0078	0.1870
G社	N.D.	N.D.	0.0033	0.1118
	N.D.	N.D.	0.0001	0.0517
	N.D.	N.D.	0.0034	0.1096
	N.D.	N.D.	0.0042	0.0376

* : N.D.=Not Detected

4. 考察

今回様々な条件でガラス器具由来の鉛のコンタミネーションの改善を検証した。その結果、酸の種類や濃度、分析未使用のガラス製メスフラスコ、およびメーカー間という条件では改善における良好な知見は得られなかった。しかし、硝酸(1+9)に一晩漬け置きをしたことで、ブランク測定におけるガラス製メスフラスコ由来の鉛の汚染を回避し、また0.2 $\mu\text{g/l}$ における添加回収試験も良好な結果が得られることが明らかとなった。

漬け置き式と充填式との違いはフラスコの外部が硝酸(1+9)の洗浄液に触れているか否かである。そこでメスフラスコの外側周辺の汚染を懸念し、従来の内部の洗浄法に加えて、メスフラスコ上部の外部周辺の洗浄(硝酸(1+9)2回+超純水すすぎ2回)も行ったが効果は認められなかった。

この結果からも、ガラス製メスフラスコを硝酸(1+9)に一晩漬け置きすることが鉛の低濃度測定には必要であることが確認できた。

5. 結言

本試験によりガラス製メスフラスコで鉛の検出を抑えることが確認でき、またフッ素樹脂(PFA)製メスフラスコと同等の結果を示すことが確認できた。緒言でも述べたように、ガラス製メスフラスコ自体は樹脂製メスフラスコに比べ定容量の安定性やコスト面での利点がある。そのため鉛の微量分析でガラス製メスフラスコを使用する場合には本知見を参考にして頂ければ幸いである。また本発表を起点に鉛の微量分析に使用しても分析精度に影響を及ぼさない新規ガラス器具もしくは代替資材による器具が開発されることに期待したい。

6. 参考文献

- 1) THE CHEMICAL TIMES 2005 No.3 化学分析における基礎技術の重要性(3)-微量分析における汚染源の特定とその対策-
- 2) JIS K0102 : 2018 「工場排水試験方法」54.4
- 3) JIS K0133 : 2007 高周波プラズマ質量分析通則

■執筆者

島山誉史

株式会社オオスミ

〒246-0008 神奈川県横浜市瀬谷区五貫目町20番地17

電話 045(924)1050(代)

FAX 045(924)1055