

化学分析における基礎技術の重要性(8)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis(8)

—データの解析力と分析の品質管理(精度管理)—

— Data Analysis and Quality Control of Chemical Analysis —

関東化学株式会社 検査部 井上 達也
TATSUYA INOUE

Inspection Dept., Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

微量分析における環境からの汚染の影響については過去にも本誌に掲載したが、無数に存在する汚染源を特定し管理することは、「分析の品質管理」、即ち「精度管理」を進めるうえでも不可欠な要素になっている。そのすべてが分析を妨害するとは限らないが、分析者は、このような状況においてもデータを解析する力が求められているといえる。解析次第でその分析の価値を大きく変貌させることがあるからである。筆者自身の経験から、この解析では二系統に大別してデータを見ることにしている。一方は分析結果を基に何らかの傾向を見出す方法であるが、もう一方はその結果の妥当性を検証する方法である。本稿では、データ解析の重要性に関連していくつかの事例を紹介する。

2. バルビツール酸を用いたシアン化合物の吸光度法分析

シアン化合物の分析といえばピリジンピラゾロン法が一般的であるが、「これに代わる試験方法があるか?」という問い合わせをいく度か受けたことがある。代替の試験方法を必要とする理由は多様で、分析者により異なっていたが、いずれも他の適切な試験方法の必要性に迫られていることと思われる。ここでは筆者がピリジンピラゾロン法の代替としてよく用いるバルビツール酸法の事例を紹介する。

【試薬】

(1) pH緩衝液

0.1 mol/Lりん酸二水素カリウム溶液50 mLと0.1 mol/L水酸化ナトリウム溶液29.1 mLを混合する。

(2) クロラミンT溶液

クロラミンT 1 gを100 mLの水に溶解する。

(3) 発色液

バルビツール酸6 gに水10 mLを加え懸濁状態とし、ピリジン30 mLを加え溶解し、水50 mL及び塩酸6 mLを加える。

【試験方法】

試料を50 mL全量フラスコに入れ、pH緩衝液2 mL及びクロラミンT溶液1 mLを加える。発色液3 mLを加え、水を加えて50 mLにし、よく振り混ぜる。直ちに水を対照に1 cmセルを用い波長580 nmにおける吸光度を測定する。

【検量線】

シアン標準液(0.01 mg/mL) 100,200,300,500 μ Lをとり、同様の操作で吸光度を測定し、検量線を作成する。別に空試験を行い補正する。

図1に吸収スペクトルを示す。立ち上がりのはっきりしたスペクトルが特徴である。

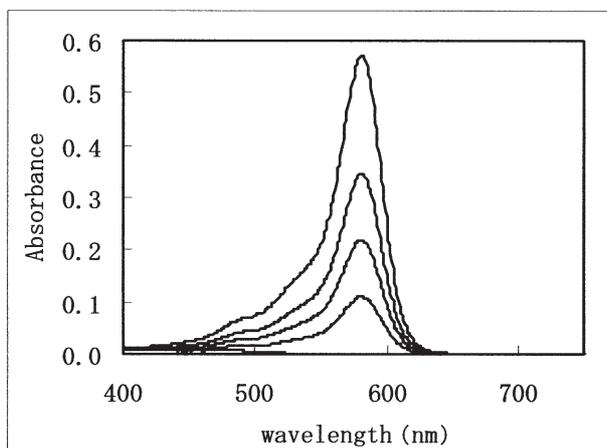


図1 バルビツール酸法によるシアン標準液の吸収スペクトル

検量線の相関係数は0.9997となり、良好な直線性を示す。また、シアン標準液0.04 mg/Lを用いてn=10で吸光度を測定した。併行精度は、相対標準偏差1%のレベルである。

当試験方法が、それぞれの目的に適切であるかは計り知ることはできないが、この方法を推奨する理由の一つとして、得られたデータから、分析結果の妥当性が検証できたからである。

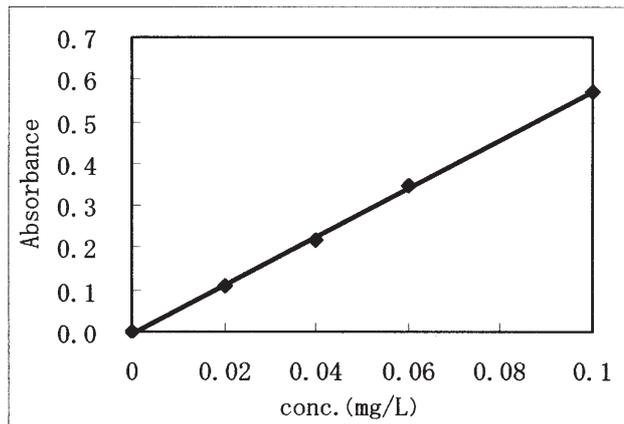


図2 シアン標準液の検量線

表1 バルビツール酸法によるシアン測定の実行精度

n	Absorbance	n	Absorbance
1	0.21582	8	0.21839
2	0.21713	9	0.21645
3	0.21071	10	0.21912
4	0.21798	Average	0.21721
5	0.21609	SD	0.00226
6	0.21632	RSD%	1.04
7	0.21845		

3. ボイラー蒸気による測定室内の汚染

近年のイオンクロマトグラフのベースラインノイズは、2 nS/cm以下にまで改善され、従来気にならなかったピークも認識できる状況になった。ボイラー蒸気による汚染に気付いたのは、イオンクロマトグラフ法による陰イオン測定の際実際の測定結果には影響しない微量のぎ酸の存在が確認できたことに始まる。仔細に調査すると、冬場になると特徴的にぎ酸のピークが現れることが確認できた。この汚染は、試験室を加湿しているボイラー蒸気に含まれる成分に起因するものと推定し、空調機内で噴霧されている蒸気を採取して陰イオン及び金属不純物を測定した。その結果を図3および図4に示す。陰イオン分析では、明らかにぎ酸のピークが認められたほか、硝酸イオンも多く

検出された(図3)。一方、金属不純物については、アルミニウム、ほう素、ナトリウム、カルシウム、鉄、亜鉛、けい素といった元素が検出された(図4)。

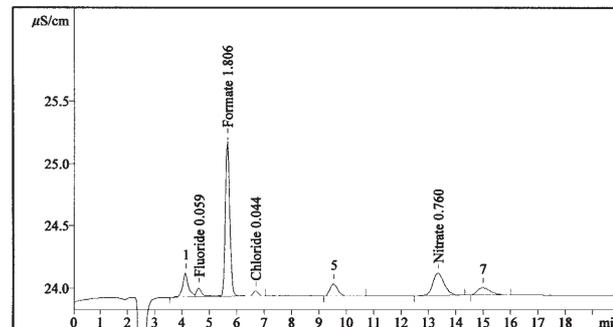


図3 ボイラー蒸気のイオンクロマトグラム (チャート内の数値はµg/mL)

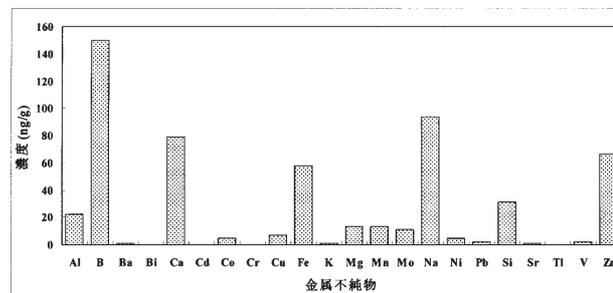


図4 ボイラー蒸気に含まれる金属不純物の測定結果

ここでボイラーの運転で用いられる薬品を調査したところ、その性能維持の目的で多数の化学薬品が使われていることがわかった(表2)。

表2 ボイラー運転で用いられる薬品例

種別	代表的な薬品
脱酸素剤	ヒドラジン系、亜硫酸系、糖類系
清缶剤	りん酸系
スライム防止剤	第4級アンモニウム塩系、アルデヒド系、無機有機塩素系
スケール防止/防食剤	ホスホン酸・りん酸塩系、ホスホン酸・りん酸・亜鉛系、ポリマー系
防食剤	亜硝酸塩系、亜硝酸・モリブデン酸塩系
蒸気復水系防錆剤	アミン系
スラッジ分散剤	低分子量ポリマー

ボイラー運転による蒸気の供給は、分析でも多用される水蒸気蒸留と同様の機能と考えれば、かなり高沸点の成分も蒸気とともに揮散して室内に侵入してくる可能性がある。この事例では、ボイラー水にアルデヒド系薬液が添加されていたので、ぎ酸の生成がこれに由来すると考えられる。また亜硝酸やその塩が添加されていたので、これらが酸化を受けて硝酸イオンとして検出されたものと考え、データ解析により調査結果と分析結果に関連性と傾向が見出された。金属の室内汚染については、例えばほう素は、有機物の存在下に酸性状態で揮散する性質

があるため、原水に含まれるほう素類縁物が揮散して混入した可能性が強い。アルミニウムは原水の処理に用いられる沈殿凝集剤の成分が混入したものと考えられる。

今回測定された蒸気中の不純物は、空調機内に送り込まれる空気でかなり低濃度に希釈されるため、ppmレベルの検出感度の分析に影響を与えるものではないが、次世代の高感度分析の品質管理(精度管理)では、このような室内汚染のデータが極めて有用な情報になる。

4. 揮発性有機化合物の挙動

揮発性有機化合物(VOC)の名称を初めて耳にした頃のこと、その社内試験規格を設定するため水にVOCの標準液を添加して回収を試みたことがある。当初は思いのほか回収できずに苦戦したのは勿論のこと、最終的に90%台で水から回収できるようになったが、悩ましい現象がいくつか残されていた。例えば、テトラクロロエチレンの回収率が常に他より低い結果を与え、また一部の化合物では回収率の再現性に問題があった。これらの原因を突き止めるべく、まずは揮発性有機化合物のその名が意味するとおり、揮発性と回収率の相関を求めたが何らの相関も得られなかった(図5)。次いで水への溶解度との相関を求めたが、単純なグラフ化では明確な相関が得られなかった。しかし何日もグラフを眺めているうちに、対数で相関しているように見え始め、最終的に図6のグラフを得ることができた。

図6のグラフの序列は、常に再現できるわけではなく、四塩化炭素と1,1-ジクロロエチレン、またはシス-1,2-ジクロロエチレンと1,1,2-トリクロロエタンの回収率が逆転することが頻繁に起きたが、回収率の傾向は基本的に変わらなかった。

これらデータは、超純水にVOCの標準液を各0.1 mg/L添加しその回収率を測定した。水に揮発性有機化合物を添加する場合、水および使用するあらゆる器具(マイクロピペットのチップも含む)は冷却し、添加する際もチップの先端を水の中に入れて操作し、排出後一旦水を吸い込み再び排出し、その後の混合も泡立てぬようにゆっくり全量フラスコを回して時間をかけて添加試料を調製した。

ここで見られたテトラクロロエチレンの回収率の低下や一部の化合物での測定結果の変動は、操作や器具、器械などの問題ではなく、これらの物質の水中での分解挙動による結果と最終的に判断できた。

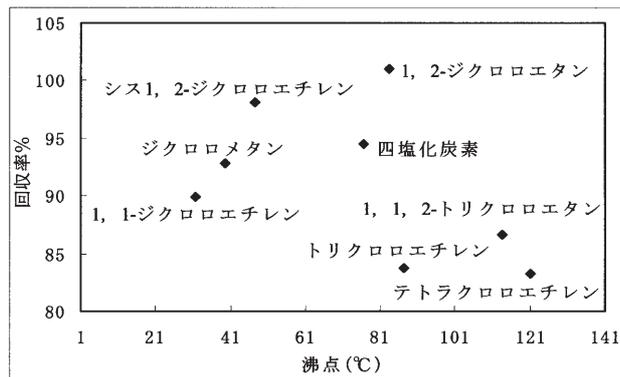


図5 VOCの回収率と沸点の関係

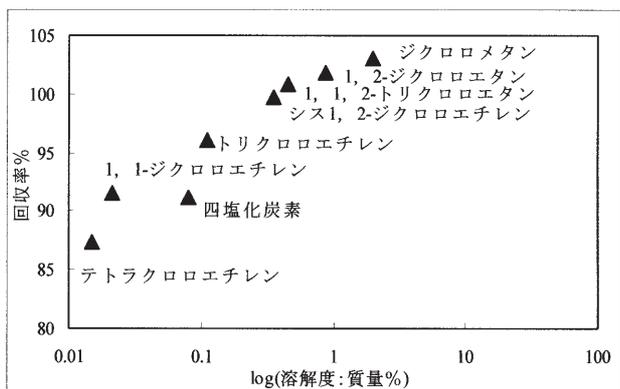


図6 VOCの回収率と溶解度の関係

こうした結果系のデータに基づく解析では、その状態が何に起因しているのかという原因系との関連を解き明かすことが肝要であり、原因系への適切な対策による状況の改善や、原因系の傾向がまた新たな分析手法へと発展的に利用されるなど、継続的な改善や発展のためには不可欠なデータ解析の手法といえよう。

5. 硫酸滴定溶液のかたより検証

近年では、各種の技能試験が実施され、各試験所は自らの試験結果の偏りが客観的に認識できるようになっているが、すべての分野に技能試験が存在するわけではない。そのような場合、原理の異なる別の方法で分析を実施し、その結果を比較評価することも偏りを知る一つの方法である。

ここでは、滴定用溶液0.05 mol/L硫酸を滴定とイオンクロマトグラフで濃度を測定し、比較した事例を紹介する。滴定は、JIS K 8001に規定する方法で行い、その結果を表3に示した。

表3 0.05mol/L硫酸の測定による標準結果

n	ファクター
1	1.0071
2	1.0067
3	1.0073
平均値	1.0070
標準偏差	0.0003

もう一方は、イオンクロマトグラフを用いてJCSS標準液と滴定用溶液を比較測定し硫酸イオン濃度からファクターを求めた。各液は次の要領で調製した。

(試料液)

0.05 mol/L硫酸を正確に10 mLとり、水で1000 mLに正確に希釈した。

(標準液)

JCSS硫酸イオン標準液(1005mg/L)を正確に10 mLとり、水で200 mLに正確に希釈した。

この際、10 mL全量ピペットは両液調製時に同一のものを用い、使用器具間の偏りを抑えた。

それぞれ20 μ Lを装置に導入し、試料液と標準液を交互に測定した(表4)。

表4 0.05mol/L硫酸のイオンクロマトグラフ法による測定結果

試料	標準液面積	試料液面積	試料液濃度	ファクター*
n	μ S/cm x sec	μ S/cm x sec	mol/L	—
1	315.837	302.832	0.050367	1.0073
2	314.199	302.623	0.050332	1.0066
3	314.611	302.883	0.050375	1.0075
4	313.818	302.397	0.050294	1.0059
5	314.091	303.196	0.050427	1.0085
平均値	314.511	302.786	0.050359	1.0072
標準偏差	0.794	0.299	0.000050	0.0010

*1005mg/LのJCSS硫酸イオン標準液(Na_2SO_4)から調製した標準液をmol濃度に換算し、試料液(H_2SO_4)の面積と比例計算し、希釈倍率を加味して計算した。

結果は、滴定で1.0070、イオンクロマトグラフで1.0072と予想外の整合を示し、偏りの評価として満足できる結果が得られた。一方この実験を通じて興味深い知見が得られたので次に紹介する。

イオンクロマトグラフ法による両液の標準偏差の違いに着目し、データ解析した。両液は、濃度が接近しているにもかかわらず、なぜ標準偏差が倍以上(0.794と0.299)に異なるのか、両チャートを比較したところ、図7に示すように6秒ほどの保持時間の差とピーク形状の違いが認められた。滴定用硫酸は遊離しているが、JCSS標準液は塩である硫酸ナトリウムから製造されており、この違いが、ピーク形状及び保持時間に現れたと考えている。交互に測定して図7のように再現できることを考慮し、この違いをさらに拡大できる条件を見出せば、硫酸の状態が遊離で

あるか、塩に由来しているかが識別でき、イオンクロマトグラフィーの新たな応用が期待できる。

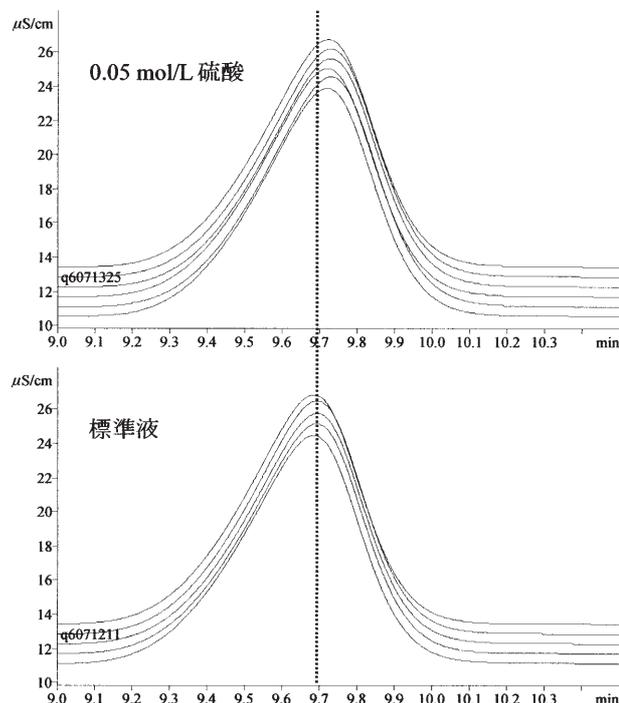


図7 滴定用硫酸と硫酸イオン標準液のイオンクロマトグラム

6. おわりに

イオンクロマトグラフ分析では、ラボの事情により多様な試料と種々の塩類の溶離液が扱われ、分析毎のクリーンアップではノイズ低減や再現性にまつわる失敗談も多く聞かれる。分析の品質管理(精度管理)では、このような結果に与えるリスクを逃すことなく克服していくことがポイントになるが、実に奥行きを感じる。

最近、筆者へ化学分析に関する質問が多く寄せられるようになり、おそらく本誌への寄稿内容が化学分析の基礎技術として読者に賛同を得ているものと勝手に解釈しているが、関心をもって本稿を見て頂いていることに心より感謝申し上げたい。

ことさら弊社が供給する試薬は広範囲に亘っており、他の分析機関に較べれば多様な分析が要求されてきた。その精度管理は分析の品質管理そのものであるとして、目前に現れる疑問に翻弄されながら課題として取り組み弊社の分析の質の向上に反映してきた。課題解明の課程で得られたデータ解析を通じて色々な利用を見出すこともでき、これら活動の一端を紹介することで読者の分析活動にお役に立てれば大変幸いに思う次第である。