

化学分析における基礎技術の重要性(9)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis(9)

—化学分析の信頼性と設備機器の管理—

— Reliability of chemical analysis and control of analytical instruments —

関東化学(株)草加工場検査部 井上 達也

TATSUYA INOUE

Inspection Dept., Kanto Chemical Co., Inc.

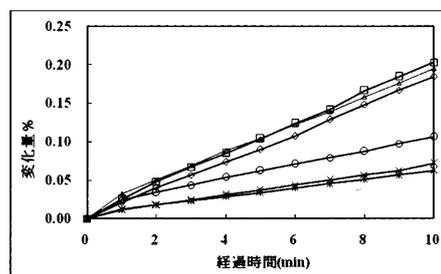
1. はじめに

正しい分析結果は、適切な分析方法と操作で得ることができるが、得られたデータをどこまで信頼できるかならば、必ず使用した設備機器の管理状態を考慮しなければならない。本来、設備機器は分析目的に合わせて点検・校正されることが望ましいが、実状を考えると分析目的が多様化しているため、その実施に当っては分析者の頭を悩ますところである。本稿では、実際の分析結果を例に、その信頼性の検証と信頼性を確保するために実施している分析機器の管理について紹介する。

2. 粒状水酸化ナトリウムの吸湿特性とデータの信頼性

試薬の粒状水酸化ナトリウムは、強い吸湿性を有しているが、具体的な吸湿データを目にすることはほとんど無い。しかし、メーカーとしては、製造工程や分析の管理において吸湿特性のデータは必要不可欠である。図1に示すデータは、国内外各メーカーの粒状水酸化ナトリウムをピーカーにとり、吸湿による10分間の重量変化を精密はかりで測定したものである。

結果は、重量変化の大きな3試料はほぼ同等の小粒径であり、重量変化の少ない2試料は大粒径で、中間に位置する1試料はその中間の粒径であった。したがって、水酸化ナトリウムの吸湿による重量変化は粒径の大きさに依存しているといえる。なお、重量変化が主に吸湿によるものであることは経過時間10分の試料中の炭酸塩を分析し、ほとんど増加していないことから確認できた。



はかり：オラート社製AT-261 □、△、◇：小粒径
室温：23.1℃ 湿度：50% ○：中粒径
×、※：大粒径

図1 粒状水酸化ナトリウムの吸湿重量変化

ここでこのデータの信頼性は、操作そのものを除けば精密はかりの精度管理に依存することになる。使用した精密はかりは、JCSSで校正された分銅との比較で値付けされたチェック分銅を用いて毎日点検されている。

点検は次の手順で実施される。

- 1:装置を立ち上げ空調の安定を確認し、風防を開けて温度を安定させる
- 2:オートゼロを作用させ、はかりの示度が0.00000gで安定後に記録する
- 3:チェック分銅をのせて秤量し、安定後に記録する
- 4:チェック分銅を除き、0.00000gに復帰することを確認後に記録する

こうした点検を日ごとに繰り返して得られた結果を図2に示す。

図2に示す結果から、この精密はかりでは、目量(最小目盛)が0.00001に対し極限に近い±0.00002以内の管理が成立しており、装置の保全がはくいきとどき、この点検で日をまたいでもほぼ同等の信頼性が得られることが予測できよう。

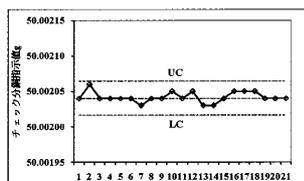


図2 チェック分銅秤量指示値のSPC管理図

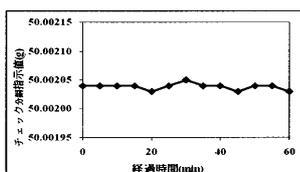


図3 精密はかりのドリフト

しかし、このデータでは試料を一定時間のせた状態での精密はかりの安定性が確認されていなかったため、チェック分銅を用いて精密はかりのドリフトを追加検証した。(図3)

結果は、毎日の点検結果と同等レベルのドリフトであり、図1や図2のデータは、信頼性が高いことが確認された。また、これらの信頼性の高いデータは、吸湿性の高い製品の特性基礎データとして、その製品の製造工程における防湿対策、容器の選定、製品検査における取扱いなどに活用することができた。

3. イオン液体の加水分解特性とデータの信頼性

近年、その特性から、さまざまな分野への応用が期待されている化合物にイオン液体がある。これらイオン液体は、アニオンとカチオンの組合せからなる化合物であり、代表的化合物には、カチオンとしてイミダゾリウムやピリジニウムなど、アニオンとしてテトラフルオロボレート(BF₄)やビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)などがある。これら、イオン液体は、塩でありながら、常温あるいは室温付近で液体であり、安定な化合物として知られている。しかし、粒状水酸化ナトリウムと同様にそれらの化合物の特性を把握しておくことが必要である。

1-Allyl-3-ethylimidazolium Tetrafluoroborate (AEImBF₄)の場合、製品中に水分が数百mg/kg程度含まれていても加水分解はほとんど起こらないが、水で希釈した場合、顕著な加水分解が起きる。BF₄塩は加水分解によりHFを生成するため、ふっ化物イオンをイオンクロマトグラフで測定することで加水分解の状況を観測することができる。

試料1.0 gを1000 mL全量フラスコにとり、水を加えて溶解し、そのまま静置し、時間ごとにイオンクロマトグラフで分析した結果を図4に示した。この結果から、放置時間とふっ化物イオンの濃度の関係があたかも検量線のような直線性を示し、この化合物のおもしろい分解特性がわかった。

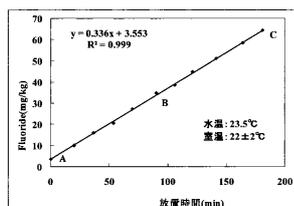


図4 BF₄塩の加水分解により生じるふっ化物イオンの増加



図5 図4の測定ポイントAのイオンクロマトグラム

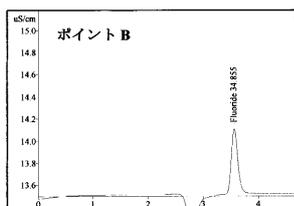


図5 図4の測定ポイントBのイオンクロマトグラム

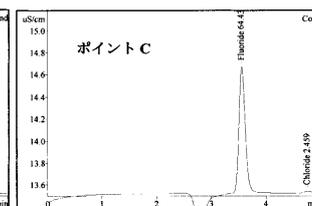


図5 図4の測定ポイントCのイオンクロマトグラム

図4中の測定ポイントA,B,Cのクロマトグラムを図5に示した。各クロマトグラムのふっ化物イオンの後にAEImBF₄の不純物と思われる塩化物イオンのピークが観測される。いずれの濃度も2.4-2.5 mg/kgの値を示しており、再現性よく測定されている。このような低濃度での分析の信頼性を確保する目的で、イオンクロマトグラフは以下の管理基準を設定して、点検・管理を実施している。

a) イオンクロマトグラフ検出器の点検(参照:JIS K 0552超純水の電気伝導率試験方法)

JIS K 8121に規定する塩化カリウム0.744gを正確に秤り、全量フラスコ1000 mLに移して、水で正確に希釈する。次に、この溶液10 mLを全量フラスコ1000 mLに正確にとり、20°Cに保ちながら水で正確に希釈して標準液とする。次に、イオンクロマトグラフの検出器へのチューブを外し、標準液を25°Cにして速やかに注入する(理論値:14.9 μ S/cm)。

b) ベースラインの管理

使用したMetrohm社製761 Compact ICは、サプレッサーを3機搭載している。一つが測定に用いられている間、前の測定で使用したサプレッサーは硫酸洗浄され、さらに前に使用したサプレッサーは硫酸洗浄後の水洗浄の状態にあり、常に洗浄されたサプレッサーが測定に用いられる仕組みになっている。したがって、使用前にその日の溶離液で3つのサプレッサーのベースライン位置の同等性を確認するとともに、日間の変動を監視記録する。

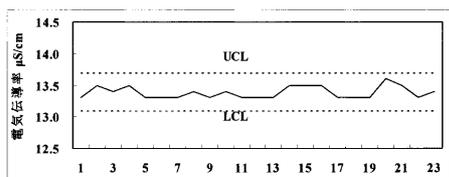


図6 サプレッサーのベースライン位置の推移

図6に変動記録の一例を示すが、このデータは、サプレッサーの汚れの有無及び調製した溶離液(1.7mg/L炭酸水素ナトリウム溶液/1.8mg/L炭酸ナトリウム溶液)に異常が無いことの確認も兼ねている。

こうしたサプレッサーの管理の結果、ある試料の測定値を数年前の検量線で評価しても大きな変動はなかった。表1は、3種の陰イオンを10mg/kgに調製したものをイオンクロマトグラフで測定し、過去に作成した検量線からそれらの濃度を求めたものである。いずれも変動していないことがわかる。

表1 過去の検量線での標準液の評価

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
調製濃度 mg/kg	10	10	10
約半年前の検量線での評価 mg/kg	10.057	10.066	10.0024
約1年前の検量線での評価 mg/kg	9.997	10.011	9.998
約2年前の検量線での評価 mg/kg	10.115	10.092	10.205
約3年前の検量線での評価 mg/kg	10.092	9.982	10.033

どのような装置でも故障や異常を起こすことがあるので、すべての過去の検量線で表1に示すような良好な結果を与えるわけではないが、装置管理の重要性を示す例としてご覧いただきたい。このような確認システムが構築できていると装置の精度維持に有役であるばかりでなく標準液の調製ミスなども、同一条件で測定している限り、同時に認識することができる。便利なことに、同装置は前回の検量線データを記憶しており、次回に検量線を作成する際、前回の検量線作成時の濃度比較を示してくれるので、10mg/kgに調製した標準液が7.7mg/kgなどの数値を示せば直ぐに異常に気付くわけである。

4. 試薬のpH測定

pHの測定は、試薬の製造プロセスでの監視や製品試験でも非常に重要である。それゆえ試薬の試験では、pH計のガラス電極は多種多様な試料と接触するので、使い方としては極めて過酷な状態にあるといえる。試験

液には有機溶剤を含むものもあるが、溶剤に含まれていた安定剤がガラス電極内に逆浸透して事実上測定が困難になるほど応答性が低下した例もある。

また、pH計は使用頻度も高いため、いつでも正確な測定ができるよう、常に保守管理を心掛ける必要がある。

図7は、pH標準液4.008、6.865、9.18を用い、恒温槽(25°C±0.2°C)で毎日校正する際に得られたスロープ(理論的にpHが1変化する際の電位の変化約59.16 mVに対する電極示度の割合)の推移を記録したグラフである。日間の測定に大きな変動がないことがよく分かる。

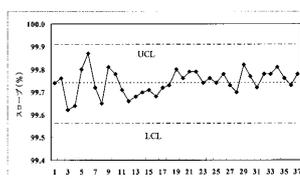


図7 pH計のスロープの推移

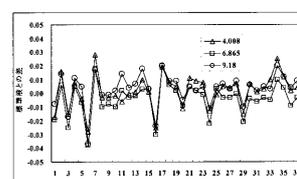


図8 校正前の測定値と標準液表示値との差の推移

図8は、pH計の校正前の測定値(前日使用した状態でpH標準液4.008、6.865、9.18を測定した値)と、標準液の表示値との差の推移を示したものである。当pH計の場合、4.008、6.865、9.18の3点がほぼ同じ動きを示しており、一般的な試薬のJIS規格(pH計Ⅱ型により、±0.05が要求精度)にも適合している。こうした2種類の管理を展開することでも試験方法の妥当性の確保に役立つことであろう。

5. おわりに

試験の信頼性の向上は実に地味な活動を通じて成し得るものであって、一朝一夕に完結するものではない。そこには、過去の失敗例が強い影響を与えている場合が多い。世代交代が進み、その失敗を知らない年代の試験者が増えるにつれて、管理基準が設定された背景を理解していないことによる失敗の再発が散見され、失敗談を後世に伝えていくことも重要な教育課題といえよう。一方で、近年の分析機器の発達は、試験者に対しブラックボックスを作り出し、理論は知っていても具体的な装置構造は知らない試験者が増えている。例えば、廃棄処分する分析機器が出た際、分解して構造や材質の理解をするなど工夫することも必要であろう。机上の教育には限界があり、工夫を凝らした基礎教育がますます必要な時代を迎えつつあると実感している。