

TECHNORIDGE

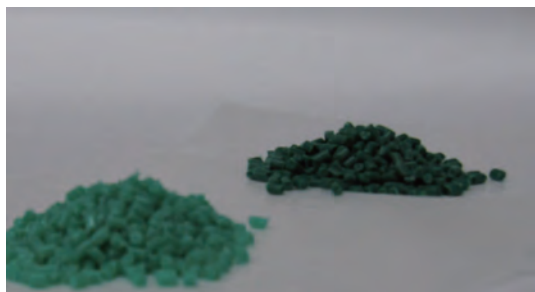
2013 298



はかる ー無機物質・無機化合物編ー 定量分析

TECHNORIDGE

2013 298

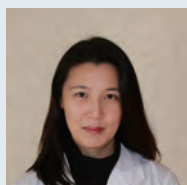


含有成分量の異なる2種類の標準試料

- 2 巻頭言
- 3 蛍光X線分析 (XRF) による定量
- 4 微量金属の定量分析について
～原子吸光分析法、ICP-AES、ICP-MS～
- 6 燃焼-イオンクロマトグラフによる
ハロゲン元素の定量
- 8 手分析により、無機物質をはかる

必要とされる成分の量を

正確に測定できるように努めます。



編集担当

たなかよしえ
多中良栄

テクノリッジ 297 号に引き続き、無機物質・無機化合物の分析についてご紹介します。本号では、定量分析について特集します。

試料を構成する成分が判明した場合、その成分の量を知ることは、「そのものが何か」を特定するための重要な情報の一つとなることがあります。また、品質管理上、特定成分の存在量の確認が必要となることもあるでしょう。このように試料の「成分」を示す場合、「何が」と、それが「どれくらいの量・割合含まれるのか」を明らかにするのは非常に重要なこととなります。

成分の量を求める定量分析に際しては、次のことに注意する必要があります。まず、分析の目的を明確にしなければなりません。無機成分全体の量が分かればいいのか、各々の元素の定量が必要なのかによって分析の方針は大きく変わってきます。次に、目的の成分を決める必要があります。また、目的成分以外に試料中に含まれる成分を確認しておくことも重要になります (TECHNORIDGE 297, p.5 参照)。特に微量な成分を定量する場合、共存する成分の影響を十分考慮し測定を行わなければ正確な値は求められません。最後に、どの程度の精度の数値が必要かを決めなければなりません。目的成分の割合が 50% か 80% か分かればいいのか、100 ppm 以下であることを確認したいのかによっても分析方法は変わります。どのような試料中のどの成分をどの程度の精度で求めるかによって、必要となる試料調製や前処理、測定方法や測定装置を選択していきます。実際の測定例は、各ページをご参照ください。

今回は、「未知試料B」を測定対象として用意しました。「未知試料B」は、ペレット状のプラスチックであることが分かっており、蛍光X線分析で測定したところ、微量のカドミウムと鉛、塩素、臭素が含まれることが確認できました (p.5, 図2参照)。これらの元素の定量分析を、4-5 ページ、6-7 ページに記載しています。ぜひ、ご一読ください。

定性分析

試料中を構成する元素などを調べる TECHNORIDGE, 297

定量分析

試料中に含まれる各元素や化合物の量を調べる

蛍光X線分析 (XRF) p.3

原子吸光分光分析 (AA) p.4-5

前処理

誘導結合プラズマ発光 / 質量分析 (ICP-AES/MS) p.4-5

イオンクロマトグラフィー p.6-7

質量測定、比色法 など p.8

TECHNORIDGE へのご意見、ご質問、ご感想等をお寄せ下さい。

mail アドレス : technori@wakayama-kg.go.jp

工業技術センター HP からはバックナンバーもご覧いただけます。

<http://www.wakayama-kg.go.jp> HP ⇒ センターの刊行物

蛍光X線分析 (XRF) による定量

企画総務部 技術企画課 時枝 健太郎

はじめに

蛍光X線分析による定量分析では、分析対象物にX線を照射することで発生する「成分(元素)ごとに固有な蛍光X線」の強度を測定し、含まれる元素の量を決定します。他の分析法と比べると、固体、液体、粉体など様々な形態の物質をそのまま分析することができるという特長を持ちます。その一方、分析結果は試料の表面状態からの影響を受けやすく、精度の高い分析値を得るためには試料調製に注意が必要です。試料調製方法は試料の種類によって様々ですので入門書などをご覧頂くとして、ここでは、金属塊の分析を例に、蛍光X線分析を用いた定量分析の一部を紹介し、紹介事例では、波長分散型(WDX)の装置を用いています。

簡易定量分析

近年の市販装置に付属している簡易定量(半定量)分析の機能は、最大公約数的な測定・解析パラメーターが既定値として設定しており、専門的な知識がなくても「多く」の場合に比較的精度の良い分析値を得ることができるものです。元素ごとに蛍光X線を検出して(定性)、その強度からFP(ファンダメンタルパラメーター)法という理論計算で定量します。後で述べる標準試料は必要ありません。

例えば古い蔵から少し「金色味がかった壺」がでてきたとします。金が多く入っていないか調べたいでしょう。壺は当センター保有装置の試料室には入らないので一部を切り取り(文化財としての価値があれば台無しですが・・・)分析試料とし、軽い研磨と洗浄の後に簡易定量分析を行いました(図1)。蛍光X線スペクトルを見ると、銅(Cu)、鉛(Pb)とすず(Sn)のピークが顕著であり、金(Au)は影も形もありません。FP法で計算された含有率の推定値から、この壺は「鉛青銅」製であると考えられます。極微量含まれている金を見落としているかもしれませんが、この分析方法で目的は十分達成されています。

簡易定量分析は、未知材料がJIS等のどの規格材質に近いかわかりたい場合や、原料の品質管理などに役立ちます。

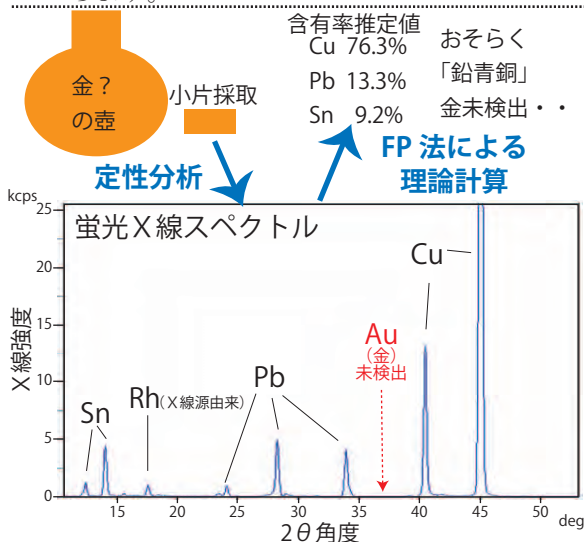


図1. 「金?の壺」のXRF簡易定量分析

検量線を用いた定量分析

高い精度の分析が必要な場合には、一般的には検量線法を用います。含有率が分かっている3点以上の「標準試料」を測定してX線強度と含有率の関係を示す「検量線」をつくり、未知試料の含有率を決定します(図2)。標準試料には、市販品や他の精密分析法で含有量を調べたものなどを用います。未知試料とよく似た成分の標準試料が必要であり、鉄系や銅系など合金の種類毎に揃えなければなりません。また、蛍光X線分析は分析表面の状態に敏感ですので、未知試料に施す研磨等の前処理は標準試料と同じにします。

クロム(Cr)18.42%、ニッケル(Ni)10.20%が含まれるステンレス鋼を分析径3mmで分析したところ、簡易定量では、Cr19.11%、Ni9.38%であったのに対して、検量線法ではCr18.42%、Ni10.05%となり、検量線法の精度の高さが分かります。

図3は、「銀色の壺型試料」中の微量元素の含有率と分布を調べることが目的として、検量線法を適用した例です。この試料は、高純度アルミニウムにクロム(Cr)と鉛(Pb)を約0.1%、カドミウム(Cd)を0.01%添加して、高周波電磁浮遊溶解の後に凝固させたものです。分析径3mmとし、測定中心位置を1.5mmピッチで順次移動させて分析を行いました。分析点間に各元素の偏りは認められませんでした。Crの分析値はほぼ仕込み通りでしたが、Pbは少なめ、Cdは分析下限以下という結果が出ました。この原因として、Cdは溶解中に蒸散し、Pbでは標準試料と金属組織が異なることが分析値に主に影響していると考えます。

おわりに

蛍光X線分析は、使いやすのが利点であり、簡易定量の手軽さは特に魅力です。微量、高精度な分析を行う程、専門的な知識が必要であり、手間、時間、コストがかかることは、他の分析方法と変わりません。分析の目的、要求を明確にし、総合的に最適な方法を選択することが重要です。

「あなたの落とした壺は、金の壺ですか? 銀の壺ですか? それとも・・・?」

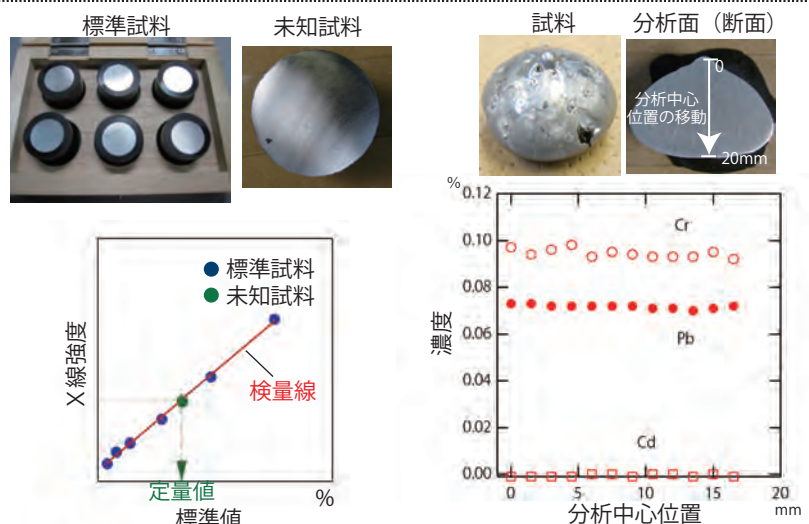


図2. 検量線法による定量

図3. 検量線法によるマッピング分析

微量金属の定量分析について ~原子吸光分析法、ICP-AES、ICP-MS~

化学産業部 分析評価グループ 森 めぐみ

はじめに

原子吸光分析法、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)は、試料の種類や形状に関係なく、試料を溶液化することにより、様々な試料中の金属分析を行うことができる分析方法です。これらの方法を用いることで、試料中の微量金属についても精密な定量分析を行うことが可能になります。たとえば、飲料水や食品の安全性確認、あるいは様々な電子機器製品における重金属の分析など、私たちの生活において安心安全を守るための分析にも用いられています。これらの方法は、測定できる試料の対象も広いため、無機分析において汎用的手法として幅広く利用されています。それでは、実際にこれらの方法を用いて、より効率的な分析を行うために、どのような点に注意するとよいでしょうか。本稿では、試料に応じた前処理操作のポイントと各種分析方法の特徴についてご紹介します。

試料に応じた前処理方法について

金属分析は、試料中の金属成分を分析装置に入れられるように溶液化する前処理行程と、これを各種分析装置で測定する行程の二段階で分析を行います(図1)。前処理は、試料に含まれる金属成分を抽出することが目的であり、試料や分析対象の元素に応じ、適切な前処理方法を選択する必要があります。主な前処理方法を表1に示します。

乾式分解法は、ルツボなどの開放型容器に試料を入れ、高温で加熱することによって、試料を分解します。操作が簡単であり、湿式分解より分解時間が短いことがこの方法の長所といえます。しかし乾式分解法で分解をしてはいけないのが、水銀

(Hg)やヒ素(As)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)などのような低沸点元素を定量する場合です。これらの成分は、乾式分解法では揮散してしまうため、湿式分解法で試料の前処理を行います。

湿式分解法は、試料に酸を加え加熱することによって試料を分解する方法です。使用する酸は、硝酸や硫酸、過塩素酸などを用いますが、過塩素酸を使用する場合は有機物が残っている状態で単独で使用すると爆発の危険性があるため、硝酸を混在させて加熱します。酸の取り扱いに少し注意が必要ですが、湿式分解法も操作は容易であり、高温による揮散、あるいは発火してしまうような「乾式分解法には適さない試料」の分解を行える点がこの方法の長所といえます。しかし、試料によっては湿式分解法では試料分解に長時間を要する場合があります。微量金属分析を行う場合、試料分解の長時間化は、環境(試料分解容器、操作環境、使用する酸の量など)からの汚染の可能性を増大させてしまう可能性があります。このような場合は、マイクロ波分解法を選択します。マイクロ波分解法は、密閉容器に試料と酸を加え、高圧下で加熱することによって試料分解を行う方法です。この方法は、試料の分解時間が短だけでなく低沸点元素の揮散が少ないことから、微量金属分析の前処理において有用であるとともに、試料量が少ない場合の試料分解にも適しています。

それぞれの分析方法の比較

原子吸光分析法、ICP-AES、ICP-MSの特徴を表2に示します。

原子吸光分析法は、ICP-AES、ICP-MSが広く普及している現在でも汎用的な分析方法であり、装

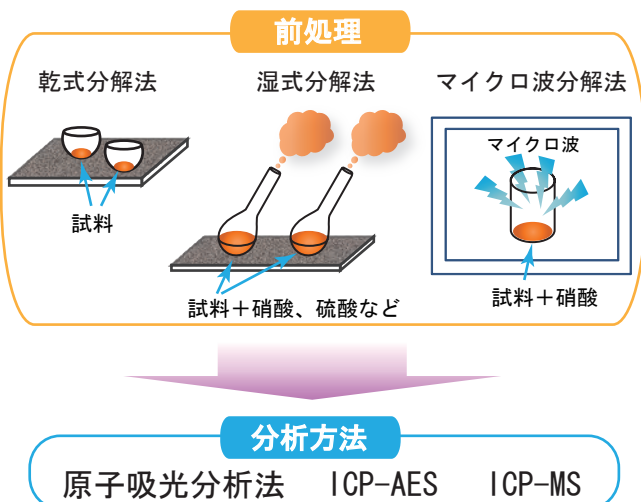


図1. 微量金属分析の流れ

表1. 前処理法の種類

前処理	特徴
希釈法	<ul style="list-style-type: none"> 純水や希酸(硝酸、塩酸など)で試料を希釈する。
乾式分解法	<ul style="list-style-type: none"> 試料を高温で加熱する。 分解時間が短い 低沸点元素(ヒ素、水銀、セレン、アンチモンなど)は、揮散する可能性があるので注意。
湿式分解法	<ul style="list-style-type: none"> 試料に酸(硝酸、塩酸、硫酸、過塩素酸など)を加え、加熱する。 分解に長時間を要する場合がある。
マイクロ波分解法	<ul style="list-style-type: none"> フッ素樹脂製密閉容器に試料、酸を加え、密閉化で加熱分解する。 分解時間が短く、環境からの汚染が少ない。
アルカリ融解法	<ul style="list-style-type: none"> 試料にアルカリ融剤(炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムなどの無機塩)を加え、高温で加熱、融解する。 難溶性の金属化合物やセラミックスなどの分解に適する。 高塩試料となるため、測定時の干渉、汚染に注意。

置メンテナンスが容易、低ランニングコストであることなどから、手軽に分析を行えることが特徴です。この装置は、高温下で試料中の原子化された金属原子に測定元素固有の波長の光を照射すると光が吸収されることを利用し、その吸光強度を測定することによって、元素の定量分析を行います。加熱方法としては、試料溶液をバーナ炎で加熱するフレーム法と、グラファイトチューブに試料溶液を滴下し、電熱によって加熱するファーンレス法の2種類があります。汎用性が高いフレーム法の定量範囲は、ppm レベルであり、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、カリウム (K)、亜鉛 (Zn) などは高感度の分析も可能です。また、水銀 (Hg) を測定する場合は還元気化原子吸光分析装置を、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb) などは水素化物発生装置を用いて測定します。

一方、ICP-AES は、定量範囲が ppb ~ % と広く、高感度であることや定性分析や多元素同時定量が可能であることが特徴です。また、原子吸光分析法では分析が困難なリン (P)、ホウ素 (B)、バリウム (Ba) などを検出でき、高感度な定量分析も可能です。測定原理は、高温のアルゴンプラズマによって試料中の原子に高いエネルギーが与えられ、発生した元素固有の光の発光強度を測定するのが ICP-AES です。これに対して、アルゴンプラズマ内で発生したイオンの質量分析 (MS) を行うのが ICP-MS です。ICP-MS も、定量範囲が広く、高感度な分析が可能です。ICP-AES に比べて、およそ 10 ~ 100 倍の感度を持つため、ppt レベルの検出下限が得られ、非常に高感度な微量金属分析が可能です。例えば、電子部品のように試料が非常に小さく、試料量のごく少量しかないような貴重な材料中の金属分析では、ICP-MS が有力です。

以上のように、それぞれの分析方法には得意とする元素や定量範囲があります。これらの特徴を考慮して、実際に分析を行う場合は試料濃度、測

定元素に応じて、測定する装置を選択することがポイントになります。

測定例：プラスチック中のカドミウム (Cd)、鉛 (Pb) を定量する

「未知試料B」(図2) のカドミウム (Cd)、鉛 (Pb) について、RoHS 指令規制物質の分析方法 IEC62321 に準拠した方法で、前処理方法、分析方法を選択し、定量を行いました。試料 2 g をケルダールフラスコに入れ、硝酸と少量の硫酸を加え、硝酸を適宜添加しながら加熱した後、さらに過酸化水素水を添加し加熱分解しました。分解後の溶液を 25 ml メスフラスコに移し入れ、純水で定容し測定試料としました。試料を ICP-AES で検量線法により定量分析を行った結果、試料中にカドミウム (Cd) は 21.7 mg/kg、鉛 (Pb) は 13.8 mg/kg 含まれることがわかりました。

今回の測定では、より迅速かつ高感度な分析を行うために二元素同時定量が可能な ICP-AES を選択しましたが、単元素の定量分析が可能な原子吸光分析を行うことも可能です。

おわりに

以上のように、試料中の微量金属分析を行う場合は、試料の種類や試料に含まれる金属の種類などの情報を基に、試料に応じた最適な試料前処理と分析装置の組み合わせによって、より効率的な分析を行うことができます。当センターでは、原子吸光分析装置、ICP-AES は、機器貸付、受託試験の対象機器であり、ICP-MS は受託研究においてご利用頂けます。これらの装置は、測定例としてご紹介したプラスチックだけでなく、幅広い分野の材料や製品評価、製品開発のための分析などにご活用頂けますので、ぜひ、お気軽にご相談ください。

表 2. 分析方法の種類

分析方法	特徴
原子吸光分析法	<ul style="list-style-type: none"> 低ランニングコスト 定量範囲が狭い (ppm) 単元素の定量
ICP 発光分析法 (ICP-AES)	<ul style="list-style-type: none"> 高感度な分析 (ppb ~) が可能 定量範囲が広い (ppb ~ %) 定性分析、同時多元素定量が可能
ICP 質量分析法 (ICP-MS)	<ul style="list-style-type: none"> 非常に高感度な分析 (ppt ~) が可能 定量範囲が広い (ppt ~ ppm) 定性分析、同時多元素定量が可能

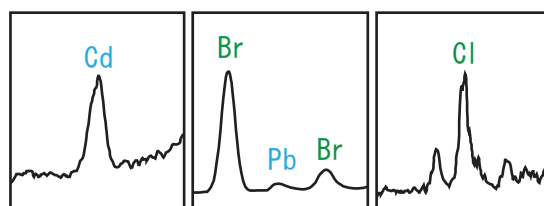


図 2. 未知試料 B (上) と蛍光 X 線分析の結果 (下)

燃焼-イオンクロマトグラフによるハロゲン元素の定量

化学産業部 分析評価グループ 大崎 秀介

はじめに

ハロゲン元素は前ページで紹介した金属元素と異なり、試料の前処理中に揮発や吸着などが生じ易いため、高い回収率で分析をおこなうことが困難な元素です。本稿では、ハロゲン元素の分析の必要性や燃焼-イオンクロマトグラフ法を用いた定量法についてご紹介します。

ハロゲン (Cl, Br) 分析の必要性

製品に塩素が含まれている場合、加熱により塩化水素ガスが発生し腐食の原因となることがあります。また、塩素を含む材料を焼却処分する際にはダイオキシン類を発生させる恐れがあるとして、近年、製品中のハロゲンの低減化（ハロゲンフリー）が求められています。また、2006年に施行された欧州連合 (EU) における RoHS 指令 (電気・電子機器に含まれる特定危険物質の使用制限に関する指令) では、臭素系難燃剤であるポリ臭化ジフェニル (PBB) とポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) が、環境に負荷をおよぼす有害物質として規制されるようになりました。そのため、様々な材料に含まれるハロゲン元素、特に 塩素 (Cl) と 臭素 (Br) を迅速に、そして精確に分析する必要性が高まっています (表 1)。

ハロゲン (Cl, Br) の定量

RoHS 指令では、規制対象物質 (PBB、PBDE) が含まれていないことを示さなければなりません。しかし、これらの物質を精密に分析するには、多大な時間とコストがかかってしまうため、PBB や PBDE 自体を分析する代わりに全臭素量を測定する方法が選択されます。

全臭素測定では、前号 (TECHNORIDGE 297) にあるような蛍光 X 線分析法を用いて、臭素の有・無を簡易的に判断する定性分析が行われます。3 ページにあるように、蛍光 X 線分析により定量分析まで行うこともありますが、ほとんどの場合は「検体に応じた標準物質が用意できない」ため、定量的な判断が下せないのが実状です。また、ICP-AES や ICP-MS などの元素分析装置を用いてハロゲ

ン元素を定量することも可能ではありますが、4-5 ページで紹介されているように、これらの装置は検体を溶液試料にする前処理 (試料分解) が必要となります。ハロゲン元素は高温になるとハロゲン化水素ガスとして揮発してしまうことから、開放系で材料を熱したり、酸分解したりすると、ガスとして揮散してしまい正確な量を測ることができません (図 1)。

このように、一見困難なようにも見える「ハロゲン元素の定量」ですが、燃焼-イオンクロマトグラフを用いることで、有機・無機材料に含まれるハロゲン元素の定量を行うことが可能です。

燃焼-イオンクロマトグラフ

試料を石英管に導入し、空気洗浄装置 (JIS 燃焼乾式 空気法) により浄化された空気をキャリヤガスとして、電気炉で加熱して燃やします。このとき炉内の温度は最高温度 (1000°C) に達するまで徐々に加熱されるため、試料は完全燃焼します。燃焼により発生したハロゲン化水素ガスは吸収液を通り、水溶液として回収されます。ハロゲン成分を吸収した回収液はイオンクロマトグラフに導入され、塩化物イオン (Cl⁻) あるいは臭化物イオン (Br⁻) として検出されます (図 2)。

この燃焼-イオンクロマトグラフによるハロゲンの定量では、“検体を完全燃焼させる”ため、

- ・試料の種類を問わずハロゲン成分を回収することができる。
- ・ハロゲン含有量が既知の物質であれば、主成分の異なる試料に対しても標準試料として使用できる。

といった利点があり、様々な検体に応用可能な汎用性の高い定量法であります。

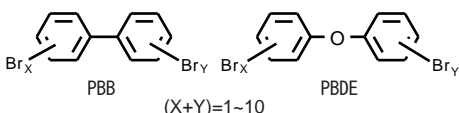
測定例

ペレット状のプラスチックである「未知試料 B」の塩素 (Cl)、臭素 (Br) の定量を行いました。

定量をおこなう際、ハロゲン含有量が既知の試料を用い検量線を作成する必要があります。今回、検量線作成のための標準物質として 3 種のハロゲン

表 1. ハロゲン成分に対する主な定義や規制

社団法人日本電子回路工業会 (JPCA) におけるハロゲンフリーの定義	
塩素・臭素の含有量	それぞれ 0.09wt% 以下
塩素・臭素の総含有量	0.15wt% 以下
RoHS 指令	
PBB	1000ppm 以下
PBDE	1000ppm 以下



加熱によりハロゲン化水素ガス (HCl, HBr) として揮発!

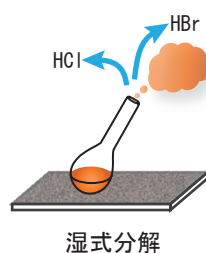


図 1. 分解中に揮発している様子

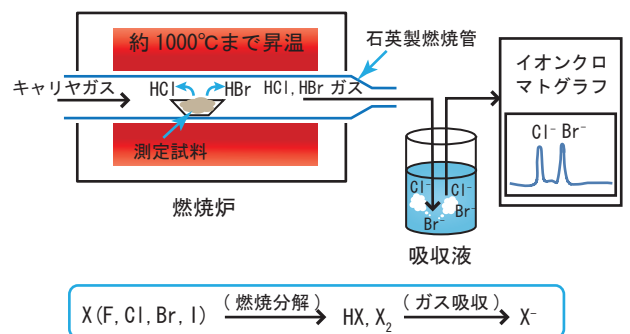


図 2. 装置の概略図

燃焼-イオンクロマトグラフ法によるハロゲン成分の定量

及び硫黄を構造中に含む化合物 (4-クロロベンゼン
スルホン-2-ブロモ-4-フルオロアニリド (C₁₂H₈O₂
NFC1BrS)) を用いました。得られたイオンクロマト
グラム各ピーク面積を塩素及び臭素量に対して
プロットすると、図3に示すように直線性の高い
検量線が得られました。この様な検量線を用い
ることで、未知試料の測定強度(ここでは、イオン
クロマトグラムのピーク面積値)から測定試料中に
含まれるハロゲンの濃度を求めることが可能になり
ます。

「未知試料B」を測定した際のイオンクロマトグ
ラムを図4に示します。塩化物イオン (Cl⁻) およ
び臭化物イオン (Br⁻) のピークが保持時間 5.7分、
10.6分に検出されました。それぞれのピーク面積
をあらかじめ作成していた検量線を用いて定量した
結果、試料中に含まれる塩素及び臭素量はそれ
ぞれ、90mg/kg、100mg/kgと算出されました。

燃焼-イオンクロマトグラフィーにおける
注意点

この分析手法では、ハロゲン成分を陰イオンと
してイオンクロマトグラフにより検出します。イ
オンクロマトグラフィーは、産業廃水を含む様々
な環境水の水質管理に適用されており、非常に高
感度 (ppb オーダー) で陰イオンを検出することが

できます。しかし、燃焼-イオンクロマトグラフィー
では、数十-数百 mg の試料を約 50 mL の吸収液で
回収し、イオンクロマトグラフに導入します。つ
まり、「試料を燃焼 → 吸収液に回収」という前処
理が生じ、検出装置への導入時には試料を 100-
1,000 倍に希釈した溶液を測定していることにな
るため、定量範囲は通常、数十 ppm - 数% の範囲と
なります。

その他の注意点として、試料を完全に燃焼させ
ることを前提としているため、燃え難い試料や不
完全燃焼を起こす試料の場合は、試料採取量、燃
焼条件等を検討する必要があります。また、アル
カリ金属塩が多量に共存すると回収率が低下する
現象が見られるため、酸化タングステン (W₂O₃) を添
加剤として加える必要が生じます。

おわりに

燃焼-イオンクロマトグラフィーは、試料を完全
燃焼させることで含有するハロゲン成分を回収す
るため、試料の性状・形状を問わずに測定できる
汎用性の高い分析法です。また、この分析方法を
用いれば、ハロゲンの他にも硫黄 (S) の定量もこ
なうことができます。皆様が使われている材料中
の塩素、臭素および硫黄分の定量が必要な際はご
相談ください。

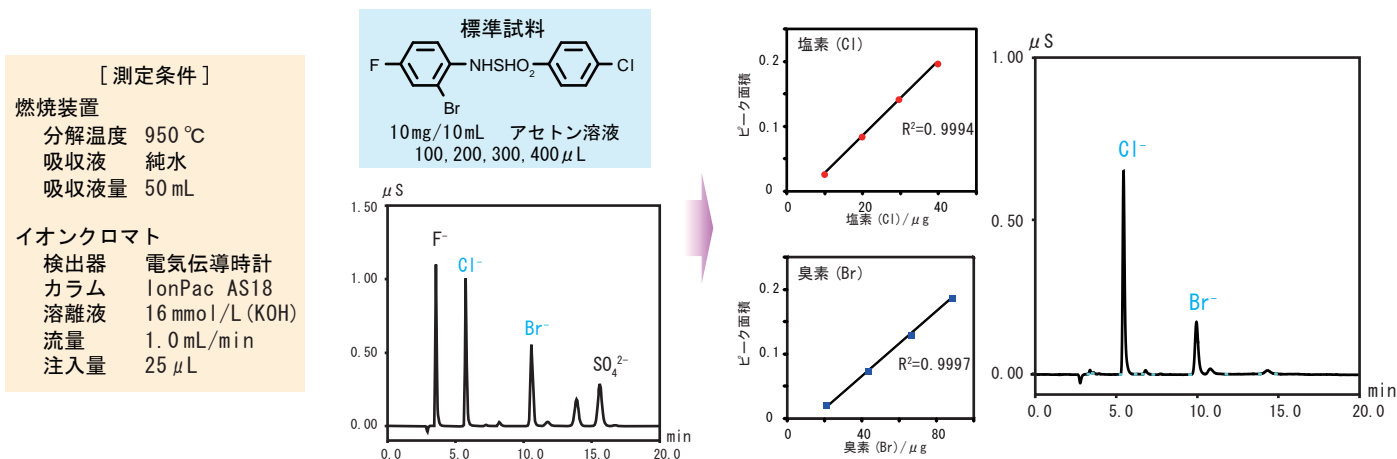


図3. 標準試料におけるクロマトグラムと検量線

図4. 「未知試料B」の
イオンクロマトグラム

設備機器

平成24年度自転車等機械工業振興補助事業 (財団法人 JKA)

機器名: 電気化学測定装置

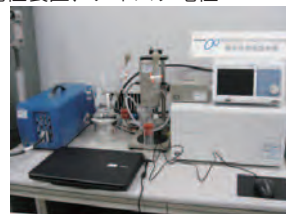
この設備の仕様は?

- 製品名 (メーカー): HZ-7000 (北斗電工株式会社)、SP-240 (Biologic Science Instruments)
- ・最小電流レンジ 30nA で微小電流の制御・計測が可能
- ・最大 ±30V/±3A の高電圧 / 大電流での出力が可能
- ・交流インピーダンス測定 10μHz ~ 7MHz (出力電圧 / 電流による)
- ・回転電極装置、ディスク電極

この設備の特徴・用途は?

- 試料に電気的な信号を加えて化学反応を起こすことや、応答信号から試料内
あるいは試料とそれを取りまく環境間の化学反応を調べることができます。
- 金属製の材料、部品、製品に起こる腐食問題の解析、予測、制御
- めっきや DLC など表面コーティングの健全性等の評価
- 色素増感太陽電池など電子デバイスや素子の評価

詳しくは、機械金属産業部 までお問い合わせください。



手分析により、無機物質をはかる

薬事産業部 則藤 真理子

はじめに

無機物質の定量には、高度な分析機器を必要としない方法もあります。医薬品等の品質管理には、日本薬局方(日局)などの公的な試験法が使用されますが、これらの試験法は一部の試験機関だけでなく、広く一般の設備で行えるように手分析による方法も多く収載されています。その方法の一つとして、日局における強熱残分試験法と重金属試験法を紹介します。

強熱残分試験法

強熱残分試験法は、試料を硫酸の存在下で強熱するとき、揮発せずに残留する物質の量を測定する方法で、有機物中に不純物として含まれる無機物の含量を知るために用います。

るつぽに、規定量の試料を量り、次に、硫酸少量を加えて潤し、低温から徐々に加熱し、試料を炭化させます。再び少量の硫酸を加え、徐々に加熱し、更に $600 \pm 50^\circ\text{C}$ という高温で強熱し残留物を灰化させたあと、その質量を精密に量ります。その結果は、元の試料量に対する残留物の量(%)で表します。この試験法では、硫酸を加えて強熱灰化するため、無機不純物は硫酸塩として量ることになりますが、硫酸を加えずに灰化するよりも安定な状態で測定することができます。

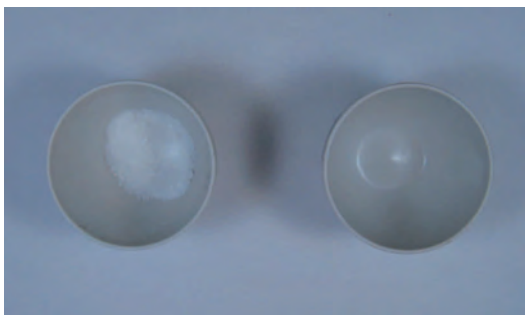


図1. 強熱残分
(強熱前(左)と強熱後(右))

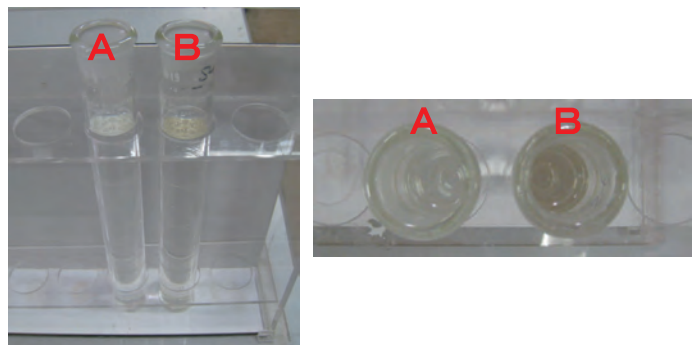


図2. 重金属試験
(検液(A)と比較液: 20ppm(B))

重金属試験法

重金属試験法は医薬品中に有害性重金属が混在していないかを確認するための試験で、その限度値は鉛(Pb)としての量で示されています。

規定量の試料をネスラー管にとり、適量の水に溶かし、希酢酸及び水を加えて50mLとし、検液とします。また、限度値濃度の鉛標準液をネスラー管にとり、試料液と同様の操作を行い、比較液とします。検液及び比較液に硫化ナトリウム試液を1滴ずつ加えた後、両管の液の色を比較したとき、検液が比較液よりも濃くない場合、その試料は限度値未満であることが確認できます。この試験法では、酢酸酸性(pH 3.0~3.5)で硫化ナトリウム試液によって呈色する金属(鉛、カドミウム、スズ、水銀など)は検出できますが、マンガン、鉄などは呈色せず検出できません。また、試料が酸性で水に溶けないとき、試料に色があるとき、試料が重金属をマスキングするときなどは試料を灰化した後に試験を行うことが必要で、操作が煩雑になります。

おわりに

このように、質量を量ること、目で見て色を比較することによって、無機物質をはかる方法もあります。手間や時間はかかりますが、高額な機器を使うことなくできる方法の一つとして品質管理などに役立っています。

まとめ

テクノリッジ297号・298号では、無機物質・無機化合物の分析に関して特集しました。ある試料を構成するのはどのような成分か、どのくらい含まれるのかを調べていく様子を感じていただければ幸いです。

本号で用いた「未知試料B」は、ポリエチレン製標準試料であり、それぞれの元素の認証値はカドミウム $21.7 \pm 0.7\text{mg/kg}$ 、鉛 $13.8 \pm 0.7\text{mg/kg}$ 、塩素 $92.9 \pm 2.8\text{mg/kg}$ 、臭素 $98 \pm 5\text{mg/kg}$ でした。4-5ページ、6-7ページで求めた金属成分、ハロゲン成分の定量分析値は認証値とほぼ一致したことから、今回の前処理方法・測定方法は妥当であり、十分な結果が得られたといえます。

成分の量をはかるという作業自体は簡単にみえることもあるかもしれませんが、試料や目的成分、分析精度などに対応した最適な前処理や測定方法を選択するには、知識や経験が必要になります。さらに微量成分の分析や高精度な分析には、試料の量や組成などに制約が付くこともあります。試料ごとに最適な前処理方法、分析方法は異なりますので、まずは一度ご相談ください。

技術情報誌
編集・発行 / テクノリッジ
和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地

発行日 / 2013年2月22日
TEL / 073-4777-2880
FAX / 073-4777-010

印刷 / 有限会社
住所 / 和歌山市中之島1-4-9
TEL / 073-431-517
FAX / 073-431-517