

分析におけるコンタミネーションの原因とその対策

齋藤 凜太郎

この度、2025年の入門講座として「分析におけるコンタミ・キャリーオーバー対策」を企画いたしました。

近年の社会環境の変化に伴い、分析技術は高精度化・高感度が求められている中で、分析操作上で生じ得るコンタミネーション・キャリーオーバーに関して正しく対策することがとても重要です。

本入門講座では、「分析におけるコンタミ・キャリーオーバー対策」と題しまして12個のテーマを取り上げ、代表的な分析機器における取り扱いで気をつけること、さらに特定の対象物質の分析で気を付けることをご執筆いただきました。分析化学者が正しいデータを得るために必要なことを改めて理解して頂くきっかけとなれば幸いです。

〔「ぶんせき」編集委員会〕

1 はじめに

分析化学は、物質の成分や性質を定量的に解明する科学の一分野であり、取得したデータの精度と信頼性は極めて重要である。しかし、分析業務に従事する多くの人々が「分析結果が思い通りにいかない!」「なぜ先輩と同じ結果が出せないのだろうか?」という問題に直面していると思う。その一因として、コンタミネーション(汚染)が挙げられる。何らかの汚染物質が分析結果に大きな誤差を引き起こすコンタミネーションの理解と対策は、日常業務に欠かせない。

分析におけるコンタミネーションとは、分析対象もしくはそれ以外の物質が試料や装置を汚染する現象を指し、測定誤差の大きな要因となる。たとえその汚染量が微量であっても、積み重ねが誤った結果を導き、研究や業務に大きな影響を及ぼす可能性がある。コンタミネーションが発生すると、再測定や再試験が必要となり、追加の試料や試薬、装置の使用が求められる。その結果、時間と費用が多く費やされ、原因追及や対策を講じるための労力とコストも膨大である。

本稿では、分析化学におけるコンタミネーションの基本とその対策について解説する。まずはコンタミネーションがどのように発生し、どのような影響を及ぼすのかを具体的な事例を交えながら説明する。次に、分析の目的濃度範囲によって異なるコンタミネーションの捉え

方や対策について考察する。さらに、無機分析と有機分析における注意点の違いについても触れ、それぞれの分野での具体的な対策を紹介する。

この文章を通じてコンタミネーションの基本的な理解を深め、実際の分析業務においてどのように対策を講じるべきかの参考にさせていただければ幸いである。

2 コンタミネーションについて

2.1 コンタミネーション対策と分類

コンタミネーションの対策について論じる前に、その種類を明確に分類したい。コンタミネーションは分析の各段階で発生するため、その種類や発生原因を明確に分類することが適切な対策を講じるための第一歩であり、分析の正確性と信頼性を維持するための必要条件である。

2.2.1 試料(器具・試薬を含む)からのコンタミネーション

試料コンタミネーションは、分析対象の試料自体に外部から何らかの物質で汚染される現象である。試料の採取、輸送、保存の各段階で発生する可能性がある。試料コンタミネーションの対策としては、クリーンな器具を使用し、適切な保存方法を確保することが重要である。さらに、異なる試料間での相互汚染を指すクロスコンタミネーション(交差汚染)にも留意する。同じ器具を複数の試料に使用する場合、前の試料の残留物が次の試料に移行することがあり、特に微量成分の分析において大きな問題となる。クロスコンタミネーションを防ぐためには、試料ごとに専用の器具を使用するか、試料間で器具を徹底的に洗浄することが必要である。また、試料の取り扱いにかかわるすべての実験担当者が適切な手順を守ることも求められる。

2.2.2 装置からのコンタミネーション

装置からのコンタミネーションは、分析に使用する装置や器具が原因で発生する。特に、前回の分析で使用した残留物が次回の分析に影響を与える現象を「キャリーオーバー」という。キャリーオーバーによるゴースト

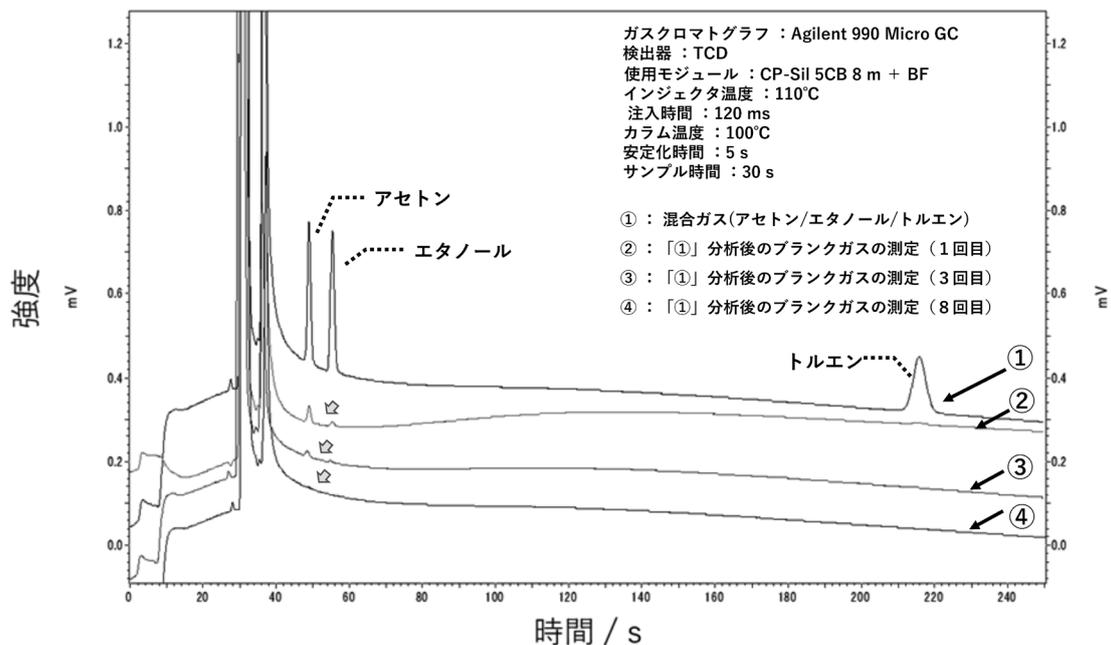


図1 ガス分析における装置の汚染とキャリーオーバーの例

ピーク出現の一例を図1に示す。濃度の高い混合ガスを1番目に分析してしまったため(①)、次の分析に検出されるべきでない成分(アセトン・エタノール)が検出されている(②, ③)。ベースラインが落ち着くまで8回の分析が必要となった(④)。高濃度のサンプルを無計画に分析すると後の分析に悪影響を与えるだけでなく、時間や経費も無駄になる。

試料の注入順番や洗浄のタイミングに意識を向けることも重要である。極端に濃い試料液や精製不十分な試料液を最初に分析すると、装置の検出器や導入部を汚染するため注意が必要である。残留性の高い目的成分の検量線を作成する際には、高濃度試料を最初に分析しない方が良い。キャリーオーバーを防ぐためには、一連の分析シーケンスにおいて、定期的にブランク液と標準品を注入して装置の汚染影響を確認するとともに、オートサンプラーの洗浄溶媒と洗浄回数をサンプルに合わせて臨機応変に最適化するなど、効率的な洗浄方法を確立することが必要である。

2.2.3 環境からのコンタミネーション

環境からのコンタミネーションは、分析が行われる環境そのものが原因で発生するコンタミネーションである。分析室内が汚れているというのは論外としても、空气中に浮遊する粉塵や微粒子が試料を汚染する可能性を考えて作業を行う。このタイプのコンタミネーションを防止するためには、分析環境のクリーン化が欠かせない。実験室の整理整頓や定期的な清掃は言うまでもなく、使用前の実験機は清潔にした状態で運用する。必要に応じて、有機分析の場合はアルミホイル、無機分析の場合はテフロンシートなどを敷いて作業することも有効

である。微量分析を行うのであれば、クリーンルームの使用や空気清浄機の設置が推奨される。

実験者由来のコンタミネーションも無視できない。まず、実験する者は必ず手袋を着用する。手袋は怪我を防ぐ目的もあるが、皮膚からの汚染を防止できる。皮膚表面には大量の無機物や有機物が存在しており、指先が触れただけでも、フタル酸エステル、酢酸イオン、元素類などで汚染されることが知られている^{1)~3)}。他にも、生活環境に伴う汚染の可能性もある。飲酒後の状態では皮膚からアルデヒドが発生することが知られており⁴⁾、アルデヒド関連のサンプリングや分析を行うことはできない。ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物(PFAS)の測定にあたっては、クリーニング等でフッ素加工処理した服に触れたり、廊下に撥水性のワックスをかけたりすれば、コンタミネーションリスクは高まるであろう。分析対象物質の種類や特性に合わせた対策を講じられるよう、日常的にアンテナを張り巡らせておくようにすると良い。

3 コンタミネーションに対しての心構え

コンタミネーションは分析者にとって、解決するべき重要なテーマであるが、過剰で不必要な対策はかえって分析作業の非効率化と余計なコストを発生させる。コンタミネーション対策の具体的内容に入る前に、定量分析の濃度感覚を整理するため、慣例的によく用いられる濃度表現を紹介する(表1)。

当然、低濃度レベルの分析になるほどコンタミネーションに注意する必要がある。濃度の水準にあった対策を講じる必要がある。例えば、%オーダーの主成分分析を実施する場合には、試料中の成分濃度が高いため、少

表 1 慣例的によく用いられる濃度表現

| 表記 | 定義 | 固体中濃度 | 溶液中濃度 | 例 |
|-----|------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------------------|
| % | per cent ($1/10^{-2}$) 百分の一 | g kg^{-1} | g L^{-1} | 海水中の塩濃度 (約 3.5 %) |
| ppm | part per million ($1/10^{-6}$) 百万分の一 | mg kg^{-1} | mg L^{-1} | 一般的な大気中の CO_2 濃度 (約 400 ppm) |
| ppb | part per billion ($1/10^{-9}$) 十億分の一 | $\mu\text{g kg}^{-1}$ | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 鉛の環境基準ならびに 水道水基準 (10 ppb) |
| ppt | part per trillion ($1/10^{-12}$) 一兆分の一 | ng kg^{-1} | ng L^{-1} | 水道水質基準における PFAS の 暫定目標値 (50 ppt) |
| PPq | part per quadrillion ($1/10^{-15}$) 千兆分の一 | pg kg^{-1} | pg L^{-1} | 環境中 ^{90}Sr やダイオキシンの モニタリングレベル |

量のコンタミネーションが全体の測定結果に与える影響は相対的に小さい。仮に 0.5 ng の成分が外部から汚染した場合を考える。試料が 1 g であるとする、0.5 ng は 0.5 ppb に相当する。測定したい成分の濃度レベルが 0.1 % (1000 ppm) 以上であれば、0.5 ppb のコンタミネーションは全体に与える影響が小さく、測定結果に対する誤差は相対的に少なくなる（無視できる）。一方で、低い濃度レベルが要求されている場合では、試料中の成分濃度が非常に低いため、わずかなコンタミネーションでも測定結果に重大な影響を与える。同様に 0.5 ng の成分が外部から汚染した場合を考える。試料が 1 g であるとする、0.5 ng は 0.5 ppb に相当する。ppt から ppb レベルの分析において、0.5 ppb のコンタミネーションは測定結果に大きな影響を与える。実際に、「原子吸光電気加熱炉方式による水道水中の Pb 分析」を実施した際に、コンタミネーションが起こった事例を図 2 に示す。試料液 1 mL あたり 0.5 ng 程度の Pb コンタミネーションが見られ（左上）、検量線の直線性も悪く低濃度の信頼性が低い（右上）。時間をかけて採取したデータであっても値が精確でなければ、再分析となる。

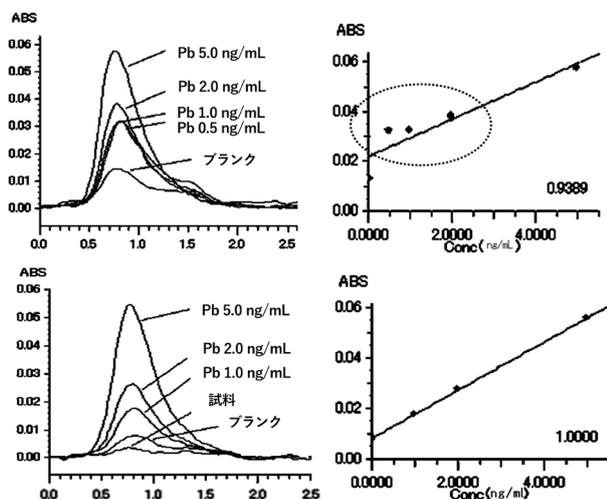


図 2 原子吸光電気加熱炉を用いた Pb 測定におけるコンタミの影響

一方で、Pb コンタミネーションが少ない試料液（左下）では、良好な直線性が確認されている（右下）。ただし、直線性は確保されているながらも、バックグラウンド自体は高い状態である点にお気づきだろうか？ 原因究明と解決のアプローチのヒントについては、次の章で語る。

管理すべきブランクレベルは、目的とする分析濃度レベルによって変わってくる。まずは、測定対象とする濃度や環境中からの汚染について知るべきである。自分の実験室環境で一連の操作を行ったとき（空試験）に、どれくらいのコンタミネーションが発生するのかを把握し、目標とする濃度レベルと比較してどの程度影響を与えるのか（もしくは無視できるのか）を、事前に把握することは極めて重要と言える。

4 コンタミネーションの具体的な対策（無機分析と有機分析の違い）

4.1 コンタミネーション要因の追究

無視できないコンタミネーションによる誤差が発生した場合には、相応の対応が必要となる。要因の解析にあたって、どのような手がかりが考えられるだろうか？ 実験を行う際に用いる標準操作手順書（standard operating procedure, SOP）やフローチャートはすべての実験担当者が一貫した作業を行うための詳細な手順を示したもので、作業時のコンタミネーションリスク低減に有効であるが、発生してしまったコンタミネーションの原因を特定する目的としては十分ではないことがある。コンタミネーション要因の解析方法の一つとして、フィッシュボーンダイアグラム（魚の骨図）を活用することが有効である。フィッシュボーンダイアグラムは、特定の問題や結果に影響を与える誤差の要因を視覚的に理解するために広く使われている。例えば、「樹脂中の金属分析」の試験を行うにあたり、図 3 のようなフィッシュボーンダイアグラムを作成することで、カテゴリごとに誤差要因を抽出できる。例えば『標準液の作成』では「試薬の純度や保存状態、サンプルの取り扱い方法」にも必然的に注意が向き、『測定』では「分析機器

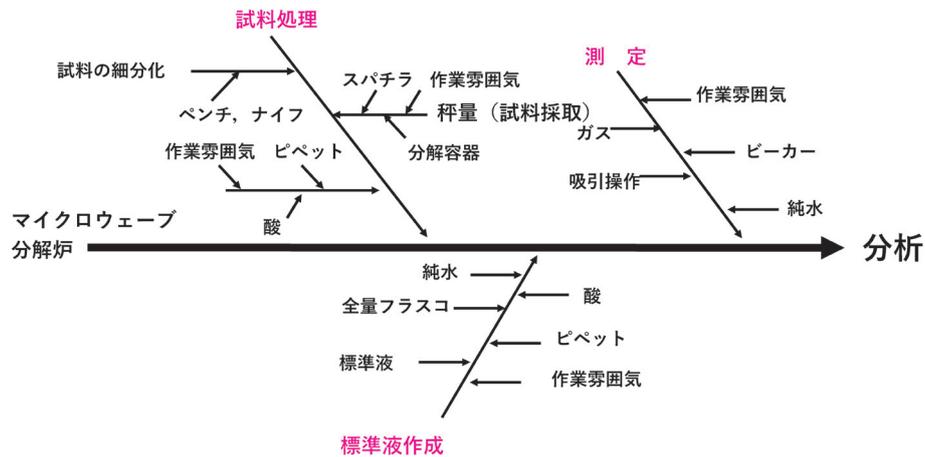


図3 フィッシュボーンダイアグラムを用いた樹脂中金属分析操作における汚染の要因の抽出^(*)
 (*「現場で役立つ化学分析の基礎」^[5]より作成)

の校正状態やメンテナンスの状況」について意識することができるようになる。カテゴリごとに誤差要因を整理することで、SOPだけでは見落としがちな細かな要因まで洗い出すことができ、実験誤差の原因をより明確に特定することができる。

しかし、フィッシュボーンダイアグラムも万全ではない。コンタミネーション要因は、実験室環境における空気中の微粒子や粉塵（換気不十分による汚染もあれば、不用意な換気によって汚染されることもある）、使用される器具からの微量な不純物（新規購入した器具の洗浄不足、傷をつけてしまった器具からの不純物溶出、いつもと違う試料を扱った）、予期せぬ汚染の発生（メンテナンス不足の超純水精製装置の使用、異なるロットの試薬を使用した、実験中に雑談をしてしまい唾液が試料に汚染した）など様々である。各作業に付随する形でバックグラウンド試験を実施しておくことも重要で、自分が作業を行っている環境における汚染の下限を把握・記録しておくことが必要である。手順書に書かれていることだけを漫然と実施するのではなく、「問題が無かった時の操作と何が変わったか？」を自分で気づけるようなマインドセットを常に持っていることも大切である。そして、問題解決のためには、第三者（上司や同僚が多いであろう）との相談、状況を客観的に説明できるよう実験ノートを作成しておけば安心である。

4.2 無機分析と有機分析における注意点の違い

無機分析と有機分析は、それぞれ異なる分析対象と目的を持ち、用いる技術や手法も異なる。無機分析は主に元素や無機化合物を対象とし、環境試料、生体試料、工業製品など非常に広範囲な試料を扱う。代表的な分析装置としては、原子吸光光度法（AAS）、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）、などにより、微量元素の定量および定性分析が可能となっている。一方、有機分析は有機化合物

を対象とし、環境中有機汚染物質、食品添加物、医薬品成分などの分析に重点を置いている。使用される技術としては、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、ガスクロマトグラフィー（GC）で分離を行い、検出器として水素炎イオン化検出器（GC-FID）、紫外可視分光光度計（HPLC-UV）、質量分析（GC-MS, LC-MS）を用いることで、有機化合物の定量および定性分析が行われる。

両者の分析過程においては、試料の前処理や環境要因、使用する試薬や溶媒、作業手順などにおいて別個のコンタミネーションリスクが存在する。無機分析と有機分析のコンタミネーション対策には共通項が多いが、意識の向け方が多少異なる。無機分析の場合、サンプル中に混在する有機物を湿式や乾式で灰化した後に分析を行うため、目的元素自体のコンタミネーションが問題となる。無機分析において、特定の元素は容易に環境から汚染する。汚染されやすい元素として、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄、亜鉛などが知られている。特に、ナトリウムやカリウムは、試薬や容器からの汚染が多く、人体からも豊富に供給されるため、特に注意が必要である。標準品や、酸およびアルカリ試薬の純度が重要であると同時に、装置の定期的なメンテナンス、器具の洗浄、換気装置やクリーンルームの扱いが特に重要視される。一方で、ヒ素、カドミウム、ウランなどは特定の環境条件下でしか存在しないため、汚染のリスクは相対的に低い。しかし、これらの元素でも、適切な対策を怠ると、汚染の可能性がある。

有機分析でも、目的成分そのものや物性が近い成分が作業中に汚染することで、分析結果が不正確になるのは無機分析と同様の問題である。特に、揮発性有機化合物（VOC）、アルデヒド、フタル酸エステル（PAE）、ペルフルオロアルキル化合物（PFAS）などは、通常的环境や生活圏で一般的に発生する可能性が高い。これらの物質が分析過程で汚染するリスクは無視できない。一方、環境中に高濃度で存在しにくい有機物を測定する場合、

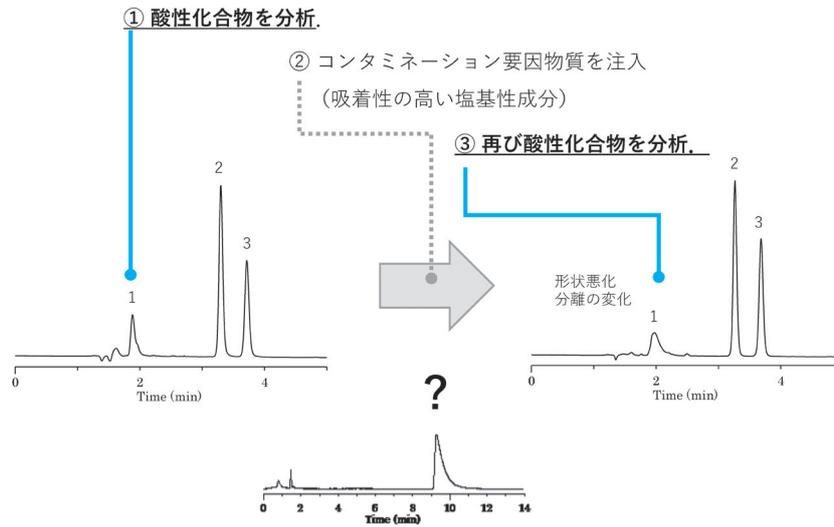


図4 機器やカラムの汚れがピーク形状に影響を与える

そのリスクは相対的に少なくなる。ダイオキシンやポリ塩化ビフェニル (PCB)、農薬、医薬成分は特定の環境条件下でのみ高濃度に存在するため、分析対象の試料自体がそのような環境から採取されない限りリスクは低いと言える。むしろ、有機分析では、共存するコンタミネーション成分が分析に悪影響を与える可能性が高い。目的成分や共存成分の極性や酸性・塩基性官能基による吸着性に起因する異常事態に苦しめられることが多い(図4)。図4の解説を以下に示す。

- ①：装置に汚染が無い状態で、ある3成分混合標準液のクロマトグラム
- ②：良い状態の装置にコンタミネーション要因物質(吸着性の高い塩基性成分)を注入すると装置やカラムが汚染
- ③：「②」を注入した後、洗浄を行わずに「①」と全く同じサンプルを注入すると、同じピークが得られない。装置内に塩基性物質が汚れとして残ってしまったため、酸性物質のピーク形状が悪化していると推定

試料容器や分析装置の洗浄方法の徹底が優先されるべきである。

4.3 分析におけるコンタミネーション対策

分析における試料前処理はドラフトなどで行うことが多いであろう。ドラフトで作業を行う際には、吸気側からの汚染影響を考えフィルターが適切に管理されているか、吸気排気のバランスが規定通りの状態にあるかを確認する。無機分析においては、クリーンベンチやクリーンルーム内で行うことで、環境由来の汚染を最小限に抑えることができる。コンタミネーション対策については、有機分析も無機分析も大枠は同じである。

4.3.1 分析で使う器具類について

無機分析と有機分析の器具の扱い方には、多くの異なる部分がある。無機分析は微量元素の分析が主目的となりやすいため、コンタミネーションの管理が極めて重要である。無機分析の微量分析の場合、ガラス器具は極力避け、ポリプロピレン (PP) やポリエチレン (PE) などのプラスチックや、フッ素系樹脂 (PTFE, PFA) の製品を用いることが好ましい。ただし、新品容器など、汚れが少ないと判断できる場合でも、製造時に使用した薬剤(金型からの剥離剤など)が残存していることがあるため、有機溶媒や化学用品用洗剤に入れて超音波洗浄を行う。洗剤洗浄後は純水で溶媒や洗剤をきれいに洗い流す。その後、酸(多くの金属類を溶解)やアルカリ(アルカリ金属やアルカリ土類金属の洗浄に有効)で洗浄を行う。樹脂製とはいえ新品の状態では、金型由来の金属不純物があるとされる⁶⁾。以上を踏まえ、微量分析を視野に入れた洗浄操作の一例を表2に示す。

有機分析の場合は、クロスコンタミネーションの防止のため、前に使用したサンプル由来の汚れと目的成分を徹底的に洗浄することが重要である。目的成分に注目した洗浄だけを意識すると、サンプル由来の油污れなどに目的成分が取り込まれたままになっていることもあり、次の分析に影響を与える危険性がある。ただし、極度に汚れてしまった試料容器などを無理やりブラシでこすり洗しても容器内壁を傷つけるだけであるため、あきらめて廃棄するか、表面に付着した汚れを浮かし出す工程と、洗浄する工程を別々に実施する(表3)。洗剤を用いる際はすすぎを十分に行うこと。特にLC-MS分析において、すすぎが不十分の場合洗剤成分がバックグラウンドとして検出される例などが知られている⁷⁾。しかし、「すすぎが十分であること」を逐一確認するのは現実的では無いため、有機溶媒と水のみで洗浄するよう管理した方がよい。当然、その容器を他の用途に使いまわすの

表 2 無機系分析の洗浄方法の一例

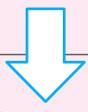
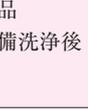
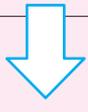
| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ✓汚れの酷いもの ✓使用したもの ✓予備洗浄  | 有機系の汚れ | ① 表面に付着している有機物の汚れを有機溶媒で洗浄 (前のサンプルの残存した汚れなどを落とす) ② 水溶性溶媒 (アセトン, エタノール, IPA) で水に馴染むようにする ③ 大量の水道水ですすぐ |
| | 無機系の汚れ | ① 表面に付着している金属類の汚れを酸で洗浄 (無機塩, 金属を溶解液: 蓋近辺が乾燥して落ちにくい) (落ちにくい汚れは1夜~1週間漬け置きする) ② 大量の水道水ですすぐ |
| ✓新品 ✓予備洗浄後  | 本洗い すすぎ洗い 酸溶出 一次すすぎ洗い 乾燥 | ① 化学洗剤で漬け置き (1夜~1週間) ② 純水洗い ③ 硝酸 (1:10) で漬け置き (1夜~使用直前) ④ 超純水で最低2回洗浄 (希釈の場合そのまま使用可) ⑤ クリーンな環境を保つ |

表 3 有機系分析の洗浄方法の一例

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ✓汚れの酷いもの ✓使用したもの ✓予備洗浄  | 残留物の除去 | ① 溶解に使用した溶媒で洗浄 (落ちにくい汚れは1夜~1週間漬け置きをする) ② 水溶性溶媒 (アセトン, エタノール, IPA) で水に馴染むようにする ③ 大量の水道水ですすぐ |
| | 本洗い 一次すすぎ洗い 二次すすぎ洗い 乾燥 | ① 化学洗剤で漬け置き (1夜~1週間) ② ブラシ, 洗剤等でこすり洗い (傷をつけないように注意) ③ 超音波洗浄機, 洗剤を用いる (全量フラスコのような形状は細部まで ブラシが届かない) ④ 水道水ですすぎ洗い ⑤ 超音波洗浄機ですすぎ洗い (高感度分析) ⑥ 純水で最低2回洗浄 (高感度分析の場合超純水を用いる) ⑦ クリーンな環境を保つ |

は厳禁である。「微量分析用」「LC-MS用」のようにラベル付を行い、清浄な環境で保管することが望ましい。

4.3.2 標準品について

標準品の取り扱いにおいて最も重要なのは、外部からの不純物で汚染しないようにすることである。標準品は純度が高く、厳密に管理された条件下で保存されるべきである。標準品そのものや、標準原液が汚染されてしまうと、そこから希釈したすべての標準液の信頼性を損なう。取り扱いの際には、清潔な器具を使用し、作業環境を整えることが必須であり、保存方法も厳密に守ることが求められる。高濃度標準品を調製する器具と低濃度希釈に用いる器具は混在して使用する事は避け、目的用途を決めた器具を用いて運用した方が無難である。

元素分析用の標準液については、コンタミネーションのリスクを最小限に抑えるため、より慎重に管理する必要がある。何よりも標準液のトレーサビリティが重要となる。対象元素の標準液にどのような原料物質(スターティングマテリアル)が使用されているかを理解することが重要である。通常、ICP-OES, ICP-MSの標準試薬は、AAS用の標準試薬と比べ、金額も高く不純物金属の種類や量が保証されている。それは、「なんとなく品

質が良いから」という話では無く、検出器の選択性、分光干渉やイオン化干渉を想定したうえで作製されている。図5は原子吸光用試薬とICP-OES, ICP-MS用標準試薬の違いの一例(ニッケル)である。AASは選択性が高いため、試薬由来の共存元素が分析に与える影響は軽微である。そのため安価な金属塩を原料物質として標準試薬を作られることが多い。当然、ニッケルとしての純度は低いため不純物金属が多く含まれ、その種類や量の保証もされていない。一方で、ICP-OES, ICP-MSは共存成分の干渉影響を受けやすいため、原料物質は不純物金属が少なく、かつ、他元素の値付けされた標準試薬を選ぶべきである。値付けされた標準試薬には、図6に示す様な品質保証書が付属される。上半分には原料物質と純度が明記され、認証値・トレーサビリティ・不確かさに関する情報が明記されている。下半分は共存する元素類の保証値が記載されている。

無機分析における混合標準液の作製時には、コンタミネーションリスクにより注意が必要である。例えば、ヒ素とナトリウムをICP-OES, ICP-MSで測定する際にナトリウムの濃度が不安定になることがある。これは、ヒ素の標準試薬にはナトリウムが安定剤として添加されているためである。

| | 試薬の原料物質 Starting Material | 標準試薬 (溶液化した場合) | 分析すると | ポイント |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|
| AAS用 | ニッケル塩 (例: ニッケル硫酸 アンモニウム) | ニッケル + 硫酸 + アンモニウム + その他 | ニッケル + 不純物金属 A 不純物金属 B 不純物金属 C | 不純物金属が多く含まれ、 その種類や量も不明。 |
| ICP-OES ICP-MS用 | ニッケル (メタル) | ニッケル | ニッケル | 不純物金属が微量であり、 その種類や量を保証。 |

図5 AAS用標準試薬とICP-OES, ICP-MS用標準試薬の違い(同じニッケル標準液と言えるのか?)

試薬メーカー名 **Certificate of Analysis**

1.0 **DESCRIPTION:** PlasmaCAL ICP/ICPMS Standard - Lead 10000 µg/ml
 Catalogue Number: 140-001-52x
 Starting Material: Lead Nitrate 99.99+%
 Lot Number: S141105020
 Matrix: 4% HNO₃ (See Section 3 for actual matrix)
 Expiration Date: November 2016 (or 15 months after bottle is opened, whichever comes first)

Pb

2.0 **CERTIFIED VALUES AND ASSOCIATED UNCERTAINTY:**
 Certified Concentration: 10010 µg/ml +/- 30 µg/ml
 9690 µg/g +/- 30 µg/g
 Method of analysis: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)
 Traceability: NIST Standard Reference Material 3128 Lot: 101026

3.0 **REFERENCE VALUES:**
 Density: 1.033 g/ml @ 20.1°C
 Actual Matrix: 4.0% (v/v) HNO₃
 Trace Metal Impurities as tested by ICP-MS:

| Element | Conc. (ppm) |
|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|---------------|
| Ag | <-0.0010 | Fe | <-0.0016 | Nd | <-0.0010 | Sn | <-0.0010 |
| Al | <-0.0010 | Ga | <-0.0010 | Ni | <-0.0010 | Sr | <-0.0025 |
| As | <-0.0010 | Gd | <-0.0010 | Os | * | Ta | <-0.0010 |
| Au | <-0.0010 | Ge | <-0.0010 | P | <-0.0026 | Tb | <-0.0010 |
| B | <-0.0015 | Hf | <-0.0010 | Pb | N/A | Te | <-0.0010 |
| Ba | <-0.0010 | Hg | * | Pd | <-0.0010 | Th | <-0.0010 |
| Be | <-0.0010 | Ho | <-0.0010 | Pr | <-0.0010 | Ti | <-0.0012 |
| Bi | <-0.0010 | In | <-0.0010 | Pt | <-0.0010 | Tl | <-0.0011 |
| Cd | 0.0296 | Ir | <-0.0010 | Rb | <-0.0010 | Tm | <-0.0010 |
| Ce | <-0.0010 | K | <-0.0024 | Re | <-0.0010 | U | <-0.0010 |
| Co | <-0.0010 | La | * | Rh | <-0.0010 | V | <-0.0010 |
| Cr | <-0.0010 | Li | <-0.0010 | Ru | <-0.0010 | W | <-0.0020 |
| Cs | <-0.0010 | Lu | <-0.0010 | S | * | Y | <-0.0010 |
| Cu | <-0.0010 | Mg | 0.0239 | Sb | <-0.0010 | Yb | <-0.0010 |
| Dy | <-0.0010 | Mn | <-0.0010 | Sc | <-0.0010 | Zn | <-0.0010 |
| Er | <-0.0010 | Mo | <-0.0010 | Se | * | Zr | <-0.0010 |
| Eu | <-0.0010 | Na | <-0.0010 | Si | * | | |
| | | Nb | <-0.0010 | Sm | <-0.0010 | | *: Not tested |

4.0 **APPROVAL AND DATE OF CERTIFICATION:**
 Certification Approval: Daniel Boisvert, Chemist
 Certification Date: November 13, 2014

図6 ICP-OES, ICP-MS用標準試薬の品質保証書(鉛, Pb)

目的成分以外の成分がコンタミネーションすることで、予想された値が得られなくなる事案もある。カリウムの分析においてクロムが汚染すると、クロム酸カリウムが形成されカリウムの濃度が適切でなくなることがある。同様に、銀標準液に塩酸が汚染すると塩化銀の沈殿が生じ正確な測定ができなくなる可能性がある。このように、混合標準液を自分で調製するのであれば、共存元素のコンタミネーション影響を十分に認識するとともに、検証用の混合標準液を購入し比較検証を定期的に行う方が良い。

有機分析における微量分析でも、試薬の取り扱いが分析精度と信頼性に直接影響を与えることは無機分析と一

緒である。有機化合物の場合は、測定対象成分の物性によって注意すべきコンタミネーションリスクが異なる点を把握し、環境中に普通に存在する成分であれば、クリーンベンチの使用と環境のブランクコントロールが必須であり、分解性や吸着性が高い成分であれば、その性質を促進させる物質の汚染を防ぐ必要がある。特に溶媒自体に水分や添加物が含まれていると影響を及ぼす可能性がある。特に低濃度に調製した標準液は速やかに使用し、長期間保存はできないものと考えておく。

4.3.3 分析で使う酸・アルカリ・溶媒について

分析に使用する酸は、なるべく高純度のものを使用し、不純物の汚染を防ぐことが必要である。一般社団法人日本試薬協会で、高純度試薬の定義がされているので引用する⁸⁾。“たとえば高純度硫酸の場合は、不純物として27項目の規格値が定められている。そのうち、金属不純物については22元素を試験対象としており、試験方法は迅速かつ高感度であって、多元素同時定量の可能なICP質量分析法を試験方法の一つとして採用している。規格値は金属元素ごとに、0.05 ppm~1 ppb以下のオーダーとなっている。”

高純度試薬には通常、製造元から品質証明書(サーティフィケート)が提供されていて、試薬の品質が保証されている。もっとも、高純度試薬は高価なものが多いため、すべての用途において使用する必要は無い。硝酸などは、洗浄目的なのか、AASレベルの測定なのか、ICP-MSを使用した高感度測定用なのかによって使い分けすると良い。

一般に有機溶媒は、1級、特級、HPLC用、蛍光分析用などさまざまなグレードのものが市販されており、それぞれ含有不純物の量や、安定剤などの添加物の有無によってランクづけされている。農薬やPCB分析用として、例えば「残留農薬・PCBヘキササン5000」のように溶媒名と数字が併記されているのであれば、5000倍に濃縮したときに決められた不純物が出ないレベルとなるよう作られている。ただし、有機溶媒については漠然と

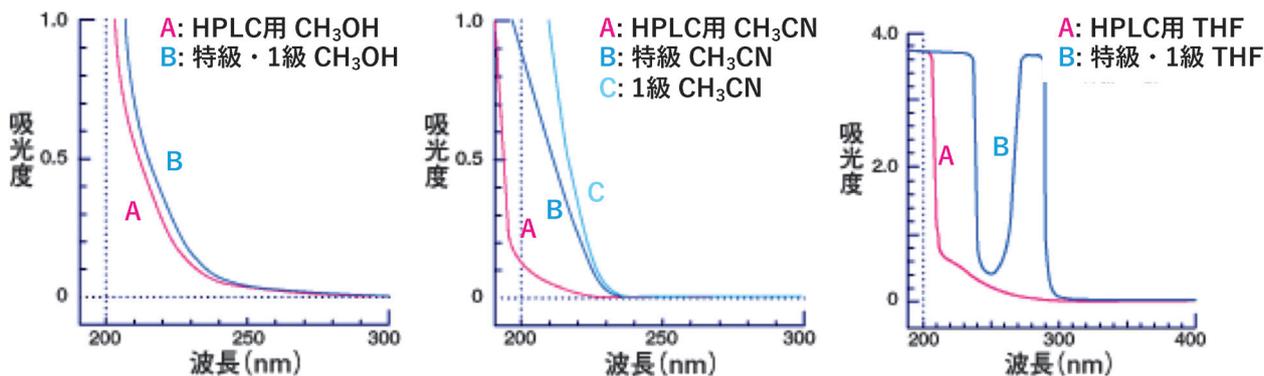


図7 HPLCに用いられる移動相溶媒のグレードについて⁹⁾

高純度であれば良いというものではなく、用途によって使い分けられる必要があることを認識するべきである。特に、HPLC用の移動相としてしようする場合、溶媒中の不純物や添加剤には紫外吸収を持つものが多いため、溶媒自身の持つ紫外特性以外にもこれらの吸収を考慮した溶媒選択（グレード選択）が必要となる。以下に、HPLCでよく使用される3種類の溶媒について、グレード別の紫外吸収曲線を示す（図7）。メタノールに関しては、どのグレードの溶媒でもほとんど差がないことがわかる。アセトニトリルは、特級や1級で低波長側に大きな吸収が現れており、200~230 nm範囲でのバックグラウンドは高くなる。THFに関してもアセトニトリル同様、低波長側に大きな吸収が見られるが、それ以外に260~290 nmに特異的な吸収が現れている。この吸収帯は、酸化防止剤として添加されているBHT (3,5-Di-tert-butyl-*p*-hydroxytoluene) によるものであり、この付近の波長で分析を行う場合はHPLC用THFを使用する。

5 まとめ

本稿の目的は、主に初心者~中級者の実験担当者が分析化学におけるコンタミネーションの問題を理解し、実践的な対策を講じることができるようになることである。精度の高い分析を実現するためには、日常的な注意と管理が欠かせない。近年の分析機器の高精度・高感度化にともない、分析対象成分の定量下限も下がり、分析従事者に求められる分析操作の水準も高くなっている。そして、ソフトウェアや装置のユーザーフレンドリー化により測定装置が簡易に扱えるようになった一方で、専門的な知識や技術を習得できないまま測定を行わざるを得ない現場も多くなっているように見受けられる。そのような環境下において、コンタミネーションについての理解を深めることは、分析値精度の低下（突発的な外れ

値)、分析値の過少・過大評価を防ぎ、信頼性のあるデータを取得するために、最も基本的かつ必須な知識であると言える。本稿が、読者（特に分析化学の世界に一步踏み出したばかりの読者）にとって、これから長い分析の現場で直面する様々な問題に対処できる力を身につけ、正確なデータを得るための一助となることを願っている。

文 献

- 1) 今中努志：ぶんせき (*Bunseki*), **2001**, 366.
- 2) 黒木祥文：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 85 (2010).
- 3) 米谷 明, 平井庄司 (監修)：“現場で役立つ化学分析の基礎”, 第1版, 日本分析化学会編, p. 61 (2006), (オーム社出版).
- 4) 関根嘉香, 木村桂大, 梅澤和夫：*J. Japan Association on Odor Environment*, **48**, 410 (2017).
- 5) 米谷 明, 平井庄司 (監修)：“現場で役立つ化学分析の基礎”, 第1版, 日本分析化学会編, p. 60 (2006), (オーム社出版).
- 6) 井上達也：ぶんせき (*Bunseki*), **2001**, 376 (2010).
- 7) 高橋 豊：“HPLC/ガスクロ分析~トラブル・異常事例とその発生原因, 解決法~”, 第3章 第1節, 技術情報協会, p. 298 (2004).
- 8) 一般社団法人日本試薬協会：“「試薬の種類」「高純度試薬」”, https://www.j-shiyaku.or.jp/About/Reagent3_5 (2024年7月現在).
- 9) ジーエルサイエンス株式会社：技術情報：“HPLCの上手な使い方Ⅱ章—2 HPLCで使用される溶媒”. https://www.gls.co.jp/technique/technique_data/lc/usage_of_hplc/P2_2.html. (2024年7月現在).



齋藤 凜太郎 (Saito Rintaro)

ジーエルサイエンス株式会社総合技術本部
カスタマーサポートセンター1課 (〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2)。明治大学大学院理工学研究所応用化学専攻修了。《現在の研究テーマ》無機分析・固相抽出法。《趣味》カードマニピュレーション (手品)。