

酸

1 はじめに

分析化学実験では試料の分解、溶解、または標準液調製、目的物の抽出や不純物の洗浄など多岐に渡る実験操作があり、液体粉体問わず様々な試薬を使用する。本稿では酸性試薬の取り扱い方、金属分析における役割について解説する。

2 試薬として用いる酸¹⁾

2.1 規格・等級の選択

化学実験で用いる試薬については特級、一級、高純度試薬と称された「規格」「等級」がある。それぞれでの品質保証がなされているため実際の購入に際しては研究者、技術者の判断に任せたいが、定性試験、例えば比濁や比色試験など用途が限定されないものについては特級、一級などの等級を選択して構わない。中和滴定など滴定液として用いる調製試薬は、JISなどの公定法に調製方法が記載されているためそれに従えば自分で準備することは可能であるが、調製のための原料、溶媒は公定法に規定されたものを調達し、調製、標定及び計算まで自身で行わなければならないため、手間を要する。そこで、あらかじめ濃度調製、力価が保証された「容量分析用」などの試薬を購入すれば手間は省けるので推奨されたい。金属分析に用いる酸については、コンタミネーションによって定量値に影響を及ぼす可能性があることから、精密分析用、有害金属測定用、超微量分析用など、メーカーで不純物元素含有量が保証された試薬を用いることを推奨する。このように、分析の目的に応じた使用を心がけたい。

2.2 取り扱い²⁾

これら酸の取り扱いについては、酸はその名の通り酸化性物質の特性を有しており、毒物および劇物取締法、労働安全衛生法、消防法などの規制を受ける。不注意な取り扱いが重大事故を招く可能性があるため、保管および持ち出しには厳重な警戒が求められる。実験室の管理面においても同様で、試薬の入出庫について細かく管理した上で定期的な棚卸しも実施し、外部漏洩に万全を期する必要がある。クラウド型薬品管理システムを用いることで、より堅牢な管理が可能となる(図1)。実験での取り扱いでは、例えば試薬瓶の開閉については、酸由来の気体を吸引しないように局所排気装置を有する環境、また取扱者自身もマスク、眼鏡、手袋、靴を耐薬品性の

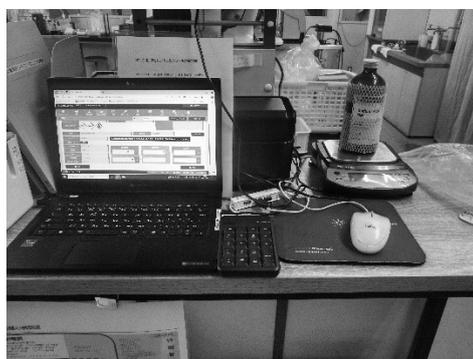


図1 クラウド型薬品管理システム
(入出庫は、バーコードを発行して管理)

ものを装着し皮膚の露出を極力避け、取り扱うことが望ましい。

3 金属分析における酸の役割

3.1 一般的な溶液化

製品中に含有される微量元素の評価、その定量値の情報は半導体、医薬品など今やどの分野においても必要なデータとなっており、また要求レベルが年々深化している分析技術である。代表的な手法としては原子吸光分析(AAS)、ICP発光分光分析(ICP-AES)、ICP質量分析(ICP-MS)などの各種原子スペクトル分析法である。一般的な測定の流れは表1の通りとなる。ICP-MSは高感度でありppb~pptのレベルの分析も可能である反面、測定環境及び測定容器または調液操作からのコンタミネーションによるバックグラウンド相当濃度(Bec)の上昇を抑えることが課題である。また、試料中に含まれる元素の干渉を考慮した装置条件の設定、設定した条件の再現性など、データ取得には種々の課題をクリアして行く必要がある。

金属分析における酸の役割は、コンタミネーションの低減と試料の溶解である。ICP-MSでは溶液試料の測定

表1 ICP-MSを用いた測定フロー

実験操作	操作目的と注意点
<ul style="list-style-type: none"> 測定容器洗浄 装置バックグラウンド確認 	<ul style="list-style-type: none"> コンタミネーションの確認および軽減 装置導入部やインターフェース等を含めた装置コンディションチェック
<ul style="list-style-type: none"> 試料調製 測定条件の設定 	<ul style="list-style-type: none"> スペクトル干渉の影響確認 対象元素の安定した測定
<ul style="list-style-type: none"> 試料測定/添加回収試験 分析データ取得 	<ul style="list-style-type: none"> 定量性/再現性の確認 適切な添加濃度を選択

を基本とし、試料を酸性にして測定元素を溶液中で安定化させて機器に導入することが一般的である。酸性条件にする場合は硝酸1~5%程度で調製し、酸の添加によって元素の容器吸着や沈殿を抑制する。HgやPtなどの貴金属を測定する場合は、安定性向上のために塩酸を添加して測定するが、硝酸以外の酸はスペクトル干渉の原因となるため、使用する場合はできるだけ少量とすることが望ましい。近年は質量分離部にコリジョン・リアクションセルを設置しそこに反応性ガスを流して干渉除去を行い、それでも残る干渉要因をトリプル四重極で分離したアプリケーションが積極的に開発されている。これらを参考に検討することで、硝酸以外の酸溶液での測定も可能となり、調液条件にも選択性が広がっている。

低いバックグラウンドでの測定を実現するために、材質によるが、測定に供する容器も事前に酸で浸漬洗浄して容器由来のコンタミネーションの原因を除いておく必要がある。

固体試料の溶液化が難しい場合は、フッ化水素酸(フッ酸)を使用する場合がある。ただし、前述の干渉の影響だけでなく、ICPの導入系に使用している石英系のガラスを侵すため、フッ酸そのものの揮発が担保できない場合は使用できない(使用が避けられない場合は専用の耐薬品性のPTFEなどの導入系を用いる)。次項ではさらに酸を活用した溶液化の詳細について解説する。

3.2 難溶解性物質の溶解³⁾⁴⁾

水に不溶であり、室温において塩酸、硝酸、希硫酸、希過塩素酸などに簡単に溶解しないものを、一般的に難溶解性物質と言う場合が多い。それらの物質を溶解するために、多く使用される分解方法として湿式分解法が知られている。湿式分解法は、分解容器に試料と酸を仕込んで強熱し溶解する前処理法である。方式としては開放系と密閉系があるが、開放系での湿式分解のデメリットとしては試薬、器具または分解容器からの汚染、分解容器表面への吸着および容器材質との化学反応による損失、揮発によるAs、Hgなどの元素の損失、などがある。そのため、現在では密閉系での湿式分解が用いられることが多い。テフロン製の加圧容器に試料と酸を入れ、容器を加熱することで効果的に分解を促進し、なおかつ外部からの汚染が無いように揮発による元素の損失が少ないのが大きなメリットである。また、マイクロ波を照射することで試料が直接加熱されるため、試料表面と酸の破碎が起り、分解時間を短縮できるメリットがある。各メーカーで様々なアプリケーションを有しているため、分解条件の参考にされたい。

単一の酸で溶解が難しい場合は、すぐに湿式分解にシフトするのではなく、混酸を試してみることを勧める。例えば王水(濃硝酸:濃塩酸=1:3, v/v)は硝酸よりも強い酸化分解が可能となり、特に貴金属類の溶解に強

い。塩酸に30%の過酸化水素を添加すると、塩素が発生して金属の溶解を促進する。硫酸は濃度により溶解特性が異なる。希硫酸は酸化物、硫化物、炭酸塩、そしてヒ素化合物の溶解に用いることができる。熱濃硫酸は強力な酸化力を有し、有機物を分解する。ただし硫酸単独では炭素が残る可能性があるため、硝酸を添加して確実に分解する。混酸を使用する際は、酸同士または検体と激しく反応して有害ガスの発生、液の飛散、または突沸する恐れがあるので、処方検討の際はごく少量でかつドラフトでの使用を推奨する。このように酸分解は、分解に使用する酸はもちろん、分解方法の特徴について理解しておくことが重要となる。

3.3 装置のメンテナンス

ICP-MSの能力を維持するためには定期的なメンテナンスが欠かせない。感度低下やバックグラウンドの上昇、イオン信号のバラツキなど、普段の操作、得られるデータに支障が出る場合がある。詳細は各装置メーカーの説明書及びメンテナンスガイドに委ねるが、ここでも酸を用いて装置系内を洗浄する必要がある。特に金属塩を有するマトリクス化合物などを測定した後は実施するのが良いだろう。スプレーチャンバーやトーチなどは5%硝酸で浸漬洗浄をする。目視で汚れが見えている場合は王水に浸漬させてもいいだろう。サンプリングコーンなどは純水のみでも十分洗浄は可能だが、こちらも目視でひどい汚れがある場合は、硝酸水を綿棒などに浸して軽く磨き(酸浸漬はしない)、純水ですすいで超音波洗浄する。洗浄したパーツはクリーンエアで風乾または自然乾燥した後に使用する。低いバックグラウンドを維持するために、日頃からのメンテナンスを推奨する。

4 おわりに

本稿では、化学実験、特に微量金属分析の観点から、酸とその役割について簡潔に解説した。実験における酸の役割は広範囲に及ぶが、その危険性を十分に認識した上で使用いただくことをお勧めする。作業前に今一度操作をシミュレーションし、危険ポイントをチェックして頂けると安全かつスムーズに作業できるのではないかと考える。

文 献

- 1) 飯田 隆, 菅原正雄, 鈴鹿 敢, 辻 智也, 宮入伸一編: “イラストで見る化学実験の基礎知識”, 第2版, (2004), (丸善).
- 2) 赤羽勤子: ぶんせき (Bunseki), 1999, 229.
- 3) 松本 健: ぶんせき (Bunseki), 2002, 60.
- 4) 原口, 寺前ら訳: “微量金属分析の実際”, p. 10 (1995), (丸善); C. vandecasteele, C. B. Block: “Modern Methods for Trace Element Determination”, (1993), (John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England).

〔富士フイルム和光純薬株式会社 箭内 悠希〕