

機器分析における定量性評価と高精確化に関する研究

Evaluation of analytical instruments in view of quantitation and accuracy

新田 有¹⁾²⁾

指導教員 上本 道久²⁾

1) 明治大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻

2) 明星大学大学院 理工学研究科

装置を用いる機器分析は感度や選択性が高く、幅広く現場で使用されている。一方で機器分析による測定値の有効数字はいくつなのか、どれ位の濃度まで測れるものか、などの定量性についての評価は不十分と考えられる。本実験ではHPLCの定量性評価とICP-MSによる同位体希釈分析法の高精確化を検討した。

キーワード：HPLC, ICP-MS, 同位体希釈分析

1. 緒言

何がどれだけ含まれているかを調べる方法を考案する分析化学において、機器分析は今や必要不可欠である。装置を用いる分析法は一般に感度が高く、元素や物質を選択的に微量まで検出して分析値を提示することができるため、幅広く現場で使用されている。しかし機器分析装置での測定値の有効数字はいくつなのか、どれ位の濃度まで測れるものか、すなわち、‘どこまで正しくはかれるのか’、という定量性についての評価は不十分と考えられる。信頼性のある分析値を得るために、機器分析の定量性評価についての知見を深めていくことは重要である。

本研究では定量性評価の事例として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を選んだ。HPLCは代表的な分離分析手法であり、医薬品分野や食品分野、環境分野など幅広い領域で使用されている。HPLCは定流量で送液される移動相に試料を注入し、分離部 (カラム) によって試料が分離され、検出器によって測定される。カラムでは試料との間で様々な相互作用が起こり分離されるが、この相互作用の複雑さからHPLCは定量性の実態が不明な点がある。本実験では、各濃度での繰返し測定の精度を調べて定量下限を求めることを試みた。

精確さについては、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による高精確分析を検討した。ICP-MSは高感度に元素の定量が可能であるが、標準試料を用いた通常の検量線法では届かない精確さが要求されることがある。そこでICP-MSが同位体を測定することができる利点に着目し、同位体比測定の高精度化を検討した後に同位体希釈分析を行い、金属材料中に数%含まれる元素の高精確定量を試みた。

2. 実験

2.1 試薬

HPLCの実験においては試料用として、安息香酸 (関東化学)、カフェイン (和光純薬) を用いた。また、移動相溶液調製には、pH 2 及び pH 7 緩衝液、アセトニトリル (関東化学, HPLC 用)、メタノール (関東化学) を用いた。アセトニトリル以外は全て特級試薬を使用した。

ICP-MSの実験においては試料としてネオジム (以下 Nd) を数%含むマグネシウム合金を用いた。スパイク用濃縮同位体として¹⁴⁴Ndが97.51%のNd₂O₃ (Oak Ridge National Laboratory) を使用し、金属標準としてNd, Ni, Cd, I, Ag標準液 (1 mg cm⁻³, 関東化学) を使用した。

2.2 装置

装置としては HPLC(島津, Prominence 20A)を使用した。また、同位体希釈分析において ICP-MS (Analytik-Jena, PlasmaQuant MS Elite) を使用した。

2.3 実験方法

HPLC による定量性評価の実験では試料を個別に超純水にて7段階の濃度の溶液として調製した。HPLC の測定パラメーターである移動相の pH(2-7)、移動相の混合比、移動相として使用する有機溶媒の種類などの条件を変更させて各濃度の試料ごとに10回の繰り返し測定を行った。得られたピークの面積強度から信号強度値の平均値及び RSD を算出し、RSD を測定濃度に対して両対数プロットし、定量性の評価を行った。

同位体希釈分析の実験ではマグネシウム合金を硝酸で溶解後、試料とスパイクの混合溶液とスパイクと標準試薬の混合溶液を質量調製した。これらを含む4種の溶液の同位体比 $^{144}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ を ICP-MS にて測定し、Nd 濃度は同位体希釈分析の標準的プロトコル¹⁾に従って計算した。

3. 結果・考察

HPLC を使用したときの定量評価の結果について示す。図1の(a)に異なる移動相の混合比におけるカフェイン濃度と RSD の関係を示す。図1の(b)に同じ試料を使用し、カラムの炭素鎖長が変化した条件について結果を示す。移動相の混合比を変化させたときや pH により解離度が変化する条件は図1の(a)のように測定条件に伴い、濃度と RSD の関係に変化が生じた。一方で、カラムの炭素鎖長や、pH により解離度が大きく変化しない条件では図1の(b)のように測定条件による影響を受けず、よく一致した挙動をとった。逆相系の HPLC において、充填剤の官能基と移動相の間に界面液相と呼ばれる、移動相よりも有機溶媒成分に富んだ相が形成されることが報告されており²⁾、この界面液相が試料を分離、保持する場として大きな役割を果たす。この界面液相での保持機構の変化がばらつきに影響を及ぼすのではないかと考えている。

ICP-MS による同位体希釈分析の高精確化の結

果について示す。ICP-MS による合金中の希土類元素を高精確に同位体希釈分析を行う上で、同位体比の測定精度が重要となる。10 ng cm⁻³の濃度の標準液の測定において Nd, Ni, Cd, Tl, Ag の同位体比の測定精度は 0.03 ~ 0.11% であった。同位体比の測定パラメーターを最適化した後、含希土類マグネシウム合金中 Nd について同位体希釈分析を行った。表1にマグネシウム合金中の Nd について3連で測定を行った結果を示す。その結果、同位体希釈分析にて RSD 0.06% が得られ、同試料について ICP 発光分析 (ICP-AES) により複数機関で測定した結果³⁾ともほぼ一致していた。このことから同位体希釈分析は含希土類合金中の Nd の高精確な定量法として期待できる結果となった。

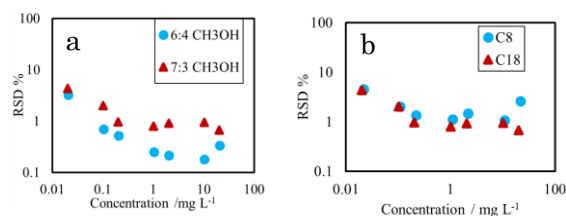


図1 (a) 移動相混合比を変化させたときのカフェイン濃度と RSD の関係 (b) カラム充填剤の官能基を変化させたときのカフェイン濃度と RSD の関係

表1 同位体希釈分析による含希土類マグネシウム合金中 Nd 濃度とその RSD (3連) 及び同合金の ICP-AES での結果³⁾との比較

	ICP-MS			ICP-AES ³⁾
	1 st	2 nd	3 rd	
Average	2.771	2.702	2.727	2.81
SD	0.005	0.003	0.002	0.05
RSD (%)	0.174	0.126	0.057	1.7

(unit: mass fraction (%))

4. 参考文献

- 1) R.L. Watters: *Metrologia*, **34**, 87 (1997).
- 2) 渋川雅美: *ぶんせき* (4) 128 (2023).
- 3) マグネシウム合金中の希土類元素の定量方法に関する国際標準化, 経済産業省委託事業成果報告書 (2022).