



# 無機超微量分析用試薬

赤羽 勤子

本年後半の入門講座は「超微量分析」です。前半の「ナノテクノロジー」が大きさを小さくする技術だとすれば、「超微量分析」は小さな濃度や量を扱う技術になります。無機分析を中心に、単分子計測、環境分析も含めて平易に解説していただきます。

「ぶんせき」編集委員会

## 1 はじめに

1980年に入り半導体産業では、製造プロセスにおける超清浄化の重要性が認識され、高純度化により材料の性能を向上させるといふ動きが活発になり<sup>1)</sup>、薬品、純水、部材、装置、操作環境への高純度の要求が加速的に高まった。評価する分析の現場でも ng/g (ppb) から pg/g (ppt), さらに fg/g (ppq) という極微量分析への挑戦が始まった<sup>2)~4)</sup>。同様に環境、地球科学、生化学、医学などの分野でも無機超微量元素の存在状態分析の重要性が増し、分解、分離、濃縮などの前処理操作技術の研究が盛んになってきたころでもある<sup>5)</sup>。また、分析装置も高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP-AES)、電気加熱方式原子吸光光度計度 (FL-AAS) に加えて高周波誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) が登場し、近年では、表 1<sup>6)</sup>に示すように定量下限値は pg/mL (ppt) 以下の fg/mL (ppq) にまでなってきた。高純度な水と試薬を使うことによってこれら分析装置の能力が最大限に活かされ、1桁 ppt 以下の結果が簡単に得られようになった反面、前処理操作、使用する容器、環境、データ解析などへの注意力が必要である。

弊社は、1970年代半ばから遷移金属元素濃度が 1 ppb 以下の超高純度材料開発を行う上で、その評価のために分析目的元素濃度が測定試料溶液よりも 1桁も 2桁も低い試薬が必要となり、独自の精製システムを開発

表 1 ICP-MS 検出下限 (例) の推移

(単位: ng/L ppt)

元素	1990年 <sup>1)</sup>	1994年 <sup>2)</sup>	2000年 <sup>3)</sup>	2003年 <sup>4)</sup>
Mg	<1	<0.1	<0.1	<0.1
Al	<1	<0.1	<0.1	<0.1
Si	500	500	500	<100
K	200	<1	<0.5	<0.5
Ca	200	<1	<0.5	<0.5
Ti	<5	<5	<5	<1
Cr	<5	<1	<0.5	<0.5
Mn	<1	<1	<0.5	<0.5
Fe	100	<1	<0.5	<0.5
Ni	<1	<1	<0.5	<0.5
Cu	<1	<1	<0.5	<0.5
Se	50	50	50	<5
Pb	<1	<1	<1	<1
U	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

<sup>1)</sup> PMS2000, <sup>2)</sup> 4500 Series, <sup>3)</sup> Agilent 7500 Series, <sup>4)</sup> Agilent 7500 Series (Octopole Reaction System を含む)

\* 検出限界は超純水 3σ より算出

### 補足説明

- 1990年から1994年での技術進歩は、シールドトーチに代表されるクールプラズマの出現。これにより、K, Ca, Feなどに影響する、当時のICP-MSでは克服できなかった、分子イオン干渉を抑制した。
- 1994年から2000年の進歩は、サンプル導入系/イオンレンズシステム等の向上や、使用条件の最適化が進んだことによる。
- 2000年から2003年の進歩は、コリジョン/リアクションシステム等の出現による。これにより、様々な多原子イオン干渉が低減された。

した。その試薬の品質が口コミで広まり、1980年代半ばから無機超微量分析用超高純度試薬として製品化に至った。試薬の種類、用途、測定目的元素、操作環境などは様々であるが、ここでは、pptレベルの金属不純物

濃度を保証するまでの試行錯誤の経験から超微量分析の注意点を述べる。

## 2 超高純度試薬<sup>7)~9)</sup>

超高純度試薬が市販される前は、高純度な試薬を得るために分析者により実験室レベルの精製が行われていた<sup>10)~12)</sup>。しかし、採取量に対する精製、保管、評価という時間と手間のコストを考えると、品質が保証された試薬を必要なだけ購入するほうが分析の信頼性、及び迅速性が上がるという判断により、1987年ごろからその需要が大きく伸びてきた。

現在、日本工業規格 (JIS) では、試薬は、一般用試薬 (K 8011~K 9705) 477 品目、高純度試薬 (K 9901~K 9906) 6 品目、特定用途試薬 (機器分析用・有害物質および環境汚染物質測定用・その他)、標準物質・標準液類、生化学用試薬 (K 9801~K 9810) 10 品目、臨床検査用試薬に分類されている。

高純度試薬は、「高純度試薬試験方法通則」と硝酸、塩酸、アンモニア水、過塩素酸、硫酸、水酸化ナトリウム溶液の品質規格と試験方法が制定されている (表 2)。フッ化水素酸は、半導体用フッ化水素酸試験方法

表 2 日本工業規格 (JIS) 高純度試薬

硝酸	JIS K 9901-1994	過塩素酸	JIS K 9904-1994
塩酸	JIS K 9902-1994	硫酸	JIS K 9905-1995
アンモニア水	JIS K 9903-1994	水酸化ナトリウム溶液	JIS K 9905-1995
高純度試薬試験通則	JIS K 8007-1992		

(K1466)があるので制定されず、またこのときメタノールも検討されたが、制定に至っていない。

表 3 は、硝酸の一般試薬と高純度試薬の規格値の比較である。制定された 1990 年代初めは、測定機器の検出限界値やクリーンルームなどの普及がまだそれほどでなかったことを考えると、この規格値は、当時としてはかなり厳しい値であり、原案作成委員会メンバーらのその必要性和将来性に対する前向きさが反映されている。

金属元素試験方法として FL-AAS 法、ICP-AES 法に加え ICP-MS 法が導入され、汚染しやすい Si, Na, Ca, Fe, Al などいくつかの元素を除いては 1 ppb 以下の規格値となっている。

「超高純度試薬」という呼び方は、試薬メーカーが、従来の特級より純度が高く高純度と呼ばれていた試薬と金属不純物レベルを ppt レベルまで低減化したものを区別するために用いられるようになった。純水 (pure water) の純度が上がり超純水 (ultrapure water) となったように超高純度試薬 (ultrapure analytical reagents) となったようである。

実際市販されている超高純度試薬は、表 4 に示すように金属不純物濃度は、ほとんどの元素で 1 桁 ppt 以下であり、JIS で制定された品目以外にフッ化水素酸、過酸化水素水、酢酸、臭化水素酸、リン酸などがある。

近年では、測定装置の感度向上に加え、クリーンルームやクリーンドラフトなどで分析環境が清浄化され、市販装置により実験室での超純水使用も可能になったので、定量限界値を下げるため更なる金属不純物の低減が試薬に要求されている。

使用される分野も半導体関連だけでなく、排水・上

表 3 日本工業規格 硝酸の品質

項目	規格値		項目	規格値	
	一般試薬	高純度試薬		一般試薬	高純度試薬
塩化物 (Cl)	0.3 ppm 以下	0.05 ppm 以下	ガリウム (Ga)		1 ppb 以下
リン酸塩 (PO <sub>4</sub> )		0.01 ppm 以下	インジウム (In)		1 ppb 以下
硫酸塩 (SO <sub>4</sub> )	0.5 ppm 以下	0.1 ppm 以下	タリウム (Tl)		1 ppb 以下
リチウム (Li)		1 ppb 以下	チタン (Ti)		1 ppb 以下
ナトリウム (Na)		5 ppb 以下	ジルコニウム (Zr)		1 ppb 以下
カリウム (K)		1 ppb 以下	けい素 (Si)		0.01 ppm 以下
銅 (Cu)	0.1 ppm 以下	1 ppb 以下	すず (Sn)		1 ppb 以下
銀 (Ag)		1 ppb 以下	鉛 (Pb)	0.1 ppm 以下	1 ppb 以下
金 (Au)		1 ppb 以下	バナジウム (V)		1 ppb 以下
ベリリウム (Be)		1 ppb 以下	ひ素 (As)	0.01 ppm 以下	1 ppb 以下
マグネシウム (Mg)		1 ppb 以下	アンチモン (Sb)		1 ppb 以下
カルシウム (Ca)		5 ppb 以下	ビスマス (Bi)		1 ppb 以下
ストロンチウム (Sr)		1 ppb 以下	クロム (Cr)		5 ppb 以下
バリウム (Ba)		1 ppb 以下	モリブデン (Mo)		1 ppb 以下
亜鉛 (Zn)		1 ppb 以下	マンガン (Mn)		1 ppb 以下
カドミウム (Cd)		1 ppb 以下	鉄 (Fe)	2 ppm 以下	5 ppb 以下
水銀 (Hg)		1 ppb 以下	コバルト (Co)		1 ppb 以下
アルミニウム (Al)		2 ppb 以下	ニッケル (Ni)		1 ppb 以下

表4 市販超高純度分析用試薬の分析例  
(単位 pg/mL ppt)

	硝酸 68%	フッ化水素酸 38%	過酸化水素水 70%	アンモニア水 20%
Ag	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Au	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	<0.1	<0.1	<0.1	2.9
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Co	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Fe	3.7	<1.0	<1.0	<1.0
K	2.4	<0.1	<0.1	0.6
Li	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	0.3	0.6	0.9	0.5
Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Na	<0.1	<0.1	<0.1	0.5
Ni	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Pb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pt	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ta	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Th	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
U	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
W	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	0.3	<0.1	0.3	0.4
Zr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

水、河川水、土壌、海水、大気、<sup>ふんじん</sup>粉塵、廃棄物などを試料とする環境から文化財、石油、プラスチック、食品、医薬、生化学、地球科学と広がっている。

### 3 超高純度試薬の必要性

試料中の超微量金属元素濃度を測定する際に用いられる一連の分析操作では、前処理方法、測定方法の適・不適、技術的熟練、経験のほかに分析結果に大きな影響を及ぼす要因として、汚染と損失が挙げられる。その原因は、非常に多く、これらをいかに少なくできるかが微量分析の成否を分ける。汚染が分析の信頼性を阻害するのは、空試験値が高くなり検出限界が高くなること、分析時間や前処理、測定条件などによって汚染量がランダムに、または経時的に変化するなど、その量を正確に測定することが困難なため、結果的には測定の繰返し精度、正確さを悪化させる。よって、分析操作にできる限りの汚染防止と分析対象成分の損失を最小限にとどめる対策を講じることが必要となり、測定目的元素や成分の溶出や吸着の評価が分析の信頼性向上の大きな鍵となる。この評価をより正確に行うためにも、大きな汚染源である水と試薬の金属不純物を限りなくゼロに近づけたものが必要とされる。

試薬や水がきれいになると測定値のばらつきの原因、

たとえば人や環境からの汚染、前処理操作での汚染や損失、容器や測定装置の導入系などからの溶出や吸着などが判明し、それを防ぐ改良、工夫がされ、測定機器の感度向上とともに定量限界値はさらに下がることとなる。

## 4 超高純度試薬の品質

### 4.1 金属不純物

表5に塩酸の超高純度試薬、電子材料（半導体）用、鉄分析用、特級中の金属不純物分析例を示す。超高純度試薬は、電子材料用や一般試薬に比べ金属不純物のレベルが違うことが分かる。

### 4.2 容器<sup>12)</sup>

超高純度試薬の品質への要求には、金属不純物濃度の低いことはもちろんであるが、ロット間および容器間の品質のばらつきが小さいことが挙げられる。このことは、特に半導体関係では、工程検査、製品検査などの品質管理分析において非常に重要な要件である。この容器間のばらつきの原因の一つに試薬が充填されている容器自身からの金属溶出がある。

試薬や試料の保存や加熱・蒸発などの前処理に用いられる器具や容器は、耐化学薬品性、耐熱性、材質の純度などの制約があり、主に合成石英と四フッ化エチレン樹脂（フッ素樹脂 PFA, PTFE など）製が選択される。高温に加熱する必要がない場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの種々のプラスチック製品が用いられる。

プラスチック製品は、使いやすく、安価だが、酸、アルカリ、酸化性薬品などに対する化学的耐性、溶解、膨潤などの耐有機溶媒性、耐熱性、浸透・透過性などの物理的特性、添加物、含有不純物などに留意する必要がある。

表5 塩酸中の金属不純物

メーカー	超高純度試薬		電子材料用	鉄分析用	特級
	A	B	C	D	E
濃度	20%	31%	36%	36%	>38%
単位	ppt	ppt	ppt	ppb	ppb
分析 ボトル数	3	3	3	1	3
Na	1.0±0.3	2.0±0.6	340±6	6.4	>20
Mg	1.0±0.2	2.6±0.8	320±20	0.60	4.0±0.4
Al	<3	<3	40±6	>10	3.9±0.3
Ca	1.7±0.1	<1	350±30	4.1	>20
K	0.6±0.1	<2	50±6	1.6	7.1±0.6
Fe	<2	33±17	110±20	2.4	2.7±0.3
Ni	<6	<6	<10	0.16	0.27±0.11
Cr	<1	3.2±4.7	20±10	0.08	0.30±0.07
Mn	<0.8	<0.8	<5	0.03	0.33±0.03
Zn	0.7±0.1	2.9±0.2	5±3	0.75	>20
Pb	<5	<5	<10	1.9	9.6±0.6
Cu	<2	<2	<5	0.05	0.34±0.03

表 6 ビーカー (200 mL 容) からの金属不純物の溶出\*

(単位 ng)

容器	Na	Mg	Al	Ca	K	Fe	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb
合成石英 半導体用規格品	<0.5	<0.1	<0.5	<0.1	<0.5	<0.5	<2.0	<0.5	<0.1	<0.2	<0.1
	1.8	<0.1	38	<0.1	5.4	4.0	<2.0	0.6	<0.1	<0.2	1.1
フッ素樹脂 (PTFE)	4.3	6.3	12	6.2	6.2	31	<2.0	<0.5	<0.1	4.0	4.3
フッ素樹脂 製品 A (PFA) 製品 B	1.4	1.6	2.8	7.9	0.5	44	2.9	0.9	<0.1	0.8	<0.1
	0.6	0.3	2.8	13	0.6	2.0	2.0	<0.5	<0.1	0.4	<0.1

\* : 68%硝酸 100 mL による

る。不純物の溶出に関しては、フッ素樹脂製品よりも個体差やロット差が大きいためである。

超高純度試薬の容器として充填後最も金属溶出の少ないものを選択するために、硝酸、塩酸、フッ化水素酸のそれぞれの酸で加熱した場合の金属溶出実験を行った。金属不純物に関しては、最も純度が高いと言われる合成石英とフッ素樹脂製品を検討した (表 6)。

合成石英、中でも半導体用高純度合成石英製は、検討した材質の中では金属溶出が極めて少なく大変魅力的ではある。しかし、高価である、試料溶液を入れたときに成分の表面への吸着が起こる、フッ化水素酸の使用ができない、滑りやすく割れたり欠けたりと取り扱いに気を使う、プラスチックに比べ水に対する接触角が小さいため他の容器に試料溶液を注ぐときなど器壁の汚れが伝わって汚染の原因になるなどの理由で、製品の容器として不適である。

そのため、高品質を維持するための容器はフッ素樹脂製とし、メーカー、樹脂の種類、成型方法などの違った容器を検討した。その結果、溶出する金属元素、量およびその様子は、樹脂の種類および成型メーカーによって差があるという結果が得られた。

射出・押出成形の場合、成型工程で溶解した樹脂が接触する金属部分が、酸化やフッ素樹脂の融解の際発生するフッ素およびその化合物によって侵食され金属汚染が起こる。この金属汚染は、樹脂の汚れよりも樹脂の種類による物性や化学性および成型機の材質とメンテナンスの状態によって違ってくるのが分かった (図 1)<sup>14)</sup>。

これらの実験結果を基に、成型および樹脂メーカーと共同で樹脂の選択と成型機の改良を重ね、最も金属溶出の少ない容器を作製し、独自の洗浄を施すことにより、容器充填後 2 年間以上 ppt レベルで金属不純物の濃度変化のない高品質を維持することが可能になった。

### 5 超高純度試薬の取り扱い

超微量分析において、水、試薬、容器、器具、測定装置などのほかに大きい汚染源は人と操作環境であると言われる。試薬をできるだけ汚さず使用するためにもその取り扱いや取り扱う環境などへの注意が必要である。

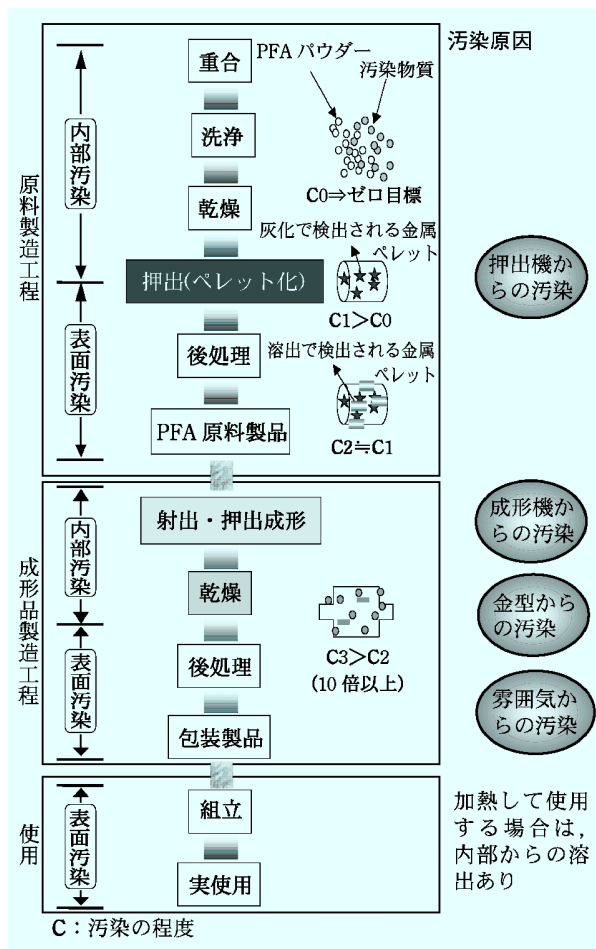


図 1 PFA の金属汚染要因

### 5.1 環境

超高純度試薬は、クリーンベンチやクリーンドラフトなどのクリーンエリア内で取り扱い、そこでは超純水が自由に使用できることが望ましい。超純水によりクリーンベンチ内を沈静化し試薬ボトルのほかに手袋、サンプル容器、前処理用容器などを使用直前にすすぎ使用できるので、手や容器の出し入れの回数が減り、その分クリーンベンチ内への汚れの持込やその都度起こる風の乱流による汚染の危険性を下げる効果がある。

酸と水があると必ず錆びが生じてくる。錆びは、クリーンエリア内で風に舞い、容器に付着したり処理中の

試料に入ったりと汚染のもとである。用いる棚、台、容器など金属製のものはできるだけ避け木製やプラスチック製とし、金属部分は、取り外せるものは取り外し、使用前からフッ素樹脂のシートやテープで被覆するなど適切な塗料を塗るなどして予防しておくといよい。

## 5.2 取り扱い

超高純度試薬を取り扱う際は、安全性と人からの汚染を防ぐために手袋を必ず着用し、着用前と後に超純水で手を洗うようにする。

手袋は、PE製の使い捨てのものが酸による金属溶出が少ないが、着色に金属が使用されている場合があるので、なるべく無色で透明度の高いものを選ぶようにする。クリーンルーム用とされるものは、半導体向けに発塵は抑えられているが、金属への考慮はされていない。逆にフィット性を重視し伸縮性を持たせるために添加剤が入っており、酸などによりFeをはじめとする金属成分が多量に溶け出し始めるので、試料や試薬を直接接触するときには避けるようにする。

同様に、パッキン類やワイバーからも金属の溶け出しがあるので気をつけたい。

試薬容器がビニール袋などに入っているときはクリーンベンチの外で取り外し、使用前と使用後に栓をした状態で容器全体を硝酸などの酸溶液で洗うようにするとよい。なぜなら、フッ素樹脂をふくめプラスチック製品は、ガス透過性があり、充填されている試薬がガス状態で透過し容器外側に付着してくることや、優れた電気絶縁性のため表面電荷が逃がされ難く表面が帯電状態を維持しやすいため、環境中の塵を吸引してしまい容器の外側が汚れている可能性があるからである。容器全体に酸溶液をかけることにより、付着した塵を流し、表面電荷を逃がし塵を吸引しにくくする効果がある。また、同時に着用している手袋も一緒に洗うことになり汚染対策となる。

超高純度試薬を何回かに分けて使用する場合のキャップの開け閉めによる汚染を調べた。PE製手袋を着用し、超高純度硝酸が入った500 mL（口内径23 mm）ボトルでキャップを取り、中栓は手で直接外さずキャップのねじ山に引っ掛けるようにして外し、30秒間放置して、また中栓とキャップをするという操作の10回繰り返しをクリーンルーム（クラス1000）に設置したクリーンドラフト内、クリーンドラフト外、クリーンルーム入り口付近、クリーンルームではない部屋の4箇所を実施した。その結果、クリーンドラフト内以外でCa、Mg、Alが開閉3回目以降に1~30 pg/mL、クリーンルーム内のクリーンドラフト外でNi 100 pg/mLが汚染した程度であった。栓を開け放置したり、ボトルの口付近を汚すなどの取り扱いをしなければ、キャップの開閉によってそれほど大きな汚染はないと言える。

## 5.3 分析操作上の注意

超高純度試薬自身やそれを用いた分析は、クリーンルーム、クリーンベンチ、クリーンドラフト内で行われる。そこでは、パーティクルの個数としての清浄度は高くても、実際には人や外部環境からばかりでなく、建材、部材、フィルターなどから多種の無機物、有機物が汚染源として存在するので、風の動きや分析操作上影響のある箇所での水中捕集法などでの汚染物の空气中濃度のチェックは、汚染源の特定には重要である<sup>1)</sup>。

分析のために持ち込まれる試料の入った容器や袋も大きな汚染源であり、何がしているか分からない。反対に何がしているもおかしくないと思ったほうがよく、取り扱いには注意を要する。

前処理やサンプリング、測定装置への試料導入部などは、カバーなどで局部的クリーンにするか、または密閉にすることで、環境からの影響を防ぐ効果がかかりある。しかし、加熱処理でカバーやピーカーの上に時計皿のようなふたをすると、蒸発した試料がカバーや時計皿の上部内側で結露し処理中試料に入ってしまう、かえって汚す場合がある。還流させる必要がなかったら時計皿はしないほうがよく、必要ならば材質を選びしっかり洗浄しておく。カバーをする場合は、結露したものが前処理中落ちないように上部の保温やカバーを傾斜させて結露したものを流すなど工夫するとよい。

また、クリーンドラフトやベンチでは、スペース的に制約を受けてしまうので、片付けておくことのほかに処理している容器の上ではなるべく操作をしないよう気をつける。

経験的には、用いる容器や前処理用装置、サンプリングなども含め、操作手順はできるだけシンプルにするのが汚染を減らすコツである。たとえば、超高純度試薬を量り取るきなど、自動マイクロピペットは用いず、上皿電子天秤<sup>てんびん</sup>を用いてボトルから直接入れると、ピペッティングのための別容器やピペッターのチップ、ピペッティング操作由来の汚染の確率を減らすことができる。

超高純度試薬の金属不純物試験方法は、試料を加熱・蒸発乾固させ、蒸発残留物に希硝酸を少量加え溶かしFL-AAS、ICP-MSで測定するが、加熱・蒸発乾固することは、マトリックスを飛ばすだけではなく、目的元素を濃縮し、測定装置の感度にまで持っていくためでもある。この場合、前処理操作での汚染、損失を最小限に抑えることが信頼性の高い結果を得るための第一条件となる。

近年、ネブライザーやトーチなど導入系の材質の多様化、感度向上、分子イオン低減化システムなどの開発が進むICP-MSでは、AASと同様、迅速性と前処理のためにかえって測定目的元素を汚染・損失させる危険性も高いことから、溶液試料を直接または希釈導入し測定を行うケースが増えてきた。確かに簡単で速いという大き

表7 超純水 (TAMAPURE-AA) 中の金属不純物の定量

(単位 pg/mL)

分析機関 濃縮(前処理) 分析機器	多摩化学	A 社		B 社		C 社		D 社	E 研究所***	F 研究所
	有 FL-AAS*	無 FL-AAS (炉内濃縮)	無 ICP-MS	有 FL-AAS	無 FL-AAS	有 ICP-MS	無 ICP-MS	無 ICP-MS	無 ICP-MS	無 FL-AAS (炉内濃縮)
Na	<5	10		2	<100			N.D.**	850	<20
Mg	<5	29		<1		10		N.D.		
Al	<10							N.D.	200	
Ca	<5			9	100			N.D.		
K	<5	4		<1	<100	7		N.D.		<80
Fe	<10			6	<300			N.D.		<70
Ni	<10					30		N.D.		
Cr	<5							N.D.		
Mn	<5	<2				7		N.D.	5300	
Zn	<5	<2		<1				N.D.		<50
Pb	<10		<1					N.D.	100	
Cu	<10			<1		1		N.D.		
Co	<10					6		N.D.	50	

\* FL-AAS : フレームレス原子吸光法 \*\* N.D. : ピークとして検出されず \*\*\* : 海水測定後に測定 空欄 : 測定せず

いメリットはあるが、物理的干渉、生成分子イオン干渉と同時に導入系、インターフェース部からの汚染や吸着などが課題である。

表7は、超純水の評価をいくつかの試験所においての分析例であるが、E 研究所は、海水測定後の測定でありメモリーの影響が大きい。容器と同様に、マトリックスや目的元素の濃度レベルが違う試料を同じ装置で測らなければならない場合、装置の管理も重要となってくる。

## 6 おわりに

15年ほど前の超高純度試薬販売当初は、「超高純度試薬を買って100倍希釈したらFeが数ppb出たので、試薬には数100ppb入っているのでは…?」というクレームが疑問もなくきていたのだが、近年は、製品試験成績表に定量下限値以下表示の定量値や前処理に用いる容器についての質問などに変わってきている。

ppb から ppt への過程では、分析者が出てきたデータに振り回されていたが、今ではクリーンな環境、超純水、超高純度試薬、高感度な測定装置がそろい、検出限界が ppt, ppq の超微量分析が簡単にできるようになった。だからといって、汚染や損失の問題がすべて解決されたわけではない。

超微量分析においては、分析結果のばらつきの中に大きな鍵があるといっても過言ではなく、回収実験や繰り返し実験などを行い、ばらつきの要因と程度をしっかりとつかみ結果をよく解析すること、また適した標準物質でデータの質の管理を行うことが重要である。

さらに、分析者が試薬、超純水、測定装置、クリーンルームやクリーンドラフトの設備、容器・器具の材料や

成形などをメーカーに提案し、共同で改良、開発につなげていくことが、汚染・損失をさらに低減し、より信頼性の高い値を得るためには必要であり、その成果が高純度材料、生化学、環境、地球科学などの多分野で微量元素の存在状態について新しい知見を導くことになるであろう。

## 文 献

- 1) “半導体プロセスにおける化学汚染とその対策”, (1997), (リアライズ社).
- 2) 木場敏泰: ぶんせき, **1979**, 663.
- 3) 小林義男: ぶんせき, **1993**, 748.
- 4) 保母敏行監修: “高純度化技術体系 第1巻 分析技術”, (1996), (フジ・テクノシステム).
- 5) 水池 敦: 分析化学, 635 (1987).
- 6) 横河アナリティカルシステムズ(株)資料, (2004).
- 7) 星野重孝, 松原チヨ: ぶんせき, **1991**, 402.
- 8) 大黒 紘: ぶんせき, **1991**, 322.
- 9) 三木正博, 米沢 勲: ぶんせき, **1991**, 402.
- 10) 日本試薬協会: “試薬ガイドブック改訂第3版”, (2003), (化学工業日報社).
- 11) 平尾良光, 藤井清志: 分析化学, **28**, T43 (1979).
- 12) 平尾良光: ぶんせき, **1984**, 706.
- 13) 中村精次, 茶木一寿, 室住正世: 日本化学会誌, **1988**, (5), 735.
- 14) 中村 洋監修: “分析試料前処理ハンドブック” (2003), (丸善).
- 15) ダイキン工業(株)資料, (2004).

赤羽勤子 (Isoko AKABANE)

多摩化学工業株式会社 (〒210-0826 神奈川県川崎市川崎区塩浜 3-22-9)。北海道大学農学部農芸化学科卒。◀現在の研究テーマ▶新材料分析技術開発。◀趣味▶ねこ。

E-mail : akabane@hp.tama-chem.co.jp