神奈川県衛生研究所研究報告　No. 41 (2011)
Bull. Kanagawa Ins. of P.H.

短報

飲料水中のNa測定における ガラス器具からの汚染

佐藤　学，長谷川一夫，桑原千雅子，上村　仁

Pollution in Na measurement in drinking water from glassware tool

Manabu SATO, Kazuo HASEGAWA,
Chikako KUWAHARA and Hitoshi UEMURA

はじめに

飲料水中のナトリウム及びその化合物（以下Na）の測定は，告示[1]によりフレームレス－原子吸光光度計，フレーム－原子吸光光度計，誘導結合プラズマ発光分光分析装置，誘導結合プラズマ－質量分析装置，陽イオンクロマトグラフによる分析法が示されている．当所では分析方法の効率化，迅速化のため陽イオンクロマトグラフによる一斉分析法でNa，Mg，Caの同時測定を行っている．

陽イオンクロマトグラフ法では市販のNa，Mg，Caの混合標準原液を希釈して標準試料を作成している．この標準試料を用いて検量線を作成したところ，図1，表1のように低濃度においてNaが希釈操作によって期待される濃度よりも高い濃度となり，検量線が原点を通らなくなる現象が認められた．Mg，Caではこのような現象は認められず，適正な検量線が得られた．

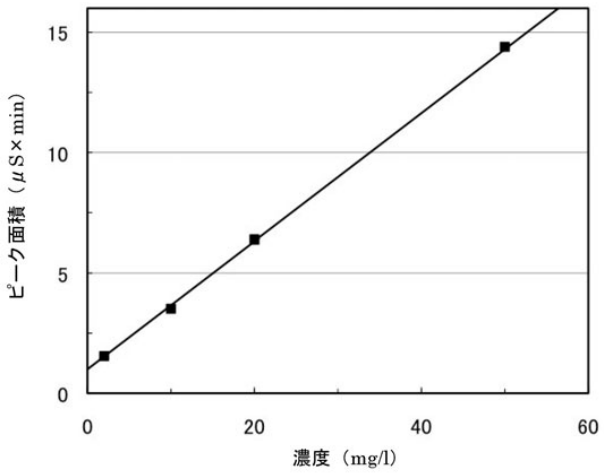

図１　ガラス器具を用いたNa検量線

神奈川県衛生研究所　理化学部
〒253-0087　茅ヶ崎市下町屋1-3-1
satou.fpg@pref.kanagawa.jp

表１　ガラス器具を用いたNa検量線

標準液の濃度 (mg/l)	検量線上の値* (mg/l)
2	5.53
10	12.6
20	22.8
50	51.4
100	98.4

*) 原点を通る検量線として計算した値

一方，ガラス器具を使用しない誘導結合プラズマ－質量分析法（以下ICP-MS法）ではNaの検量線は適正となったため，陽イオンクロマトグラフ法に用いた標準試料に汚染が起きていると考えられた．そこで，汚染の原因について検討を行ったところ，測定に用いられるガラス器具からのNa汚染について若干の知見を得たので報告する．

方　法

１．試薬・標準液

超純水は超純水製造装置で作成したものを用いた．ICP-MS測定のNa，Mg及びCa標準液には関東化学社製の原子吸光分析用1000mg/l溶液を混合し，1%v/v硝酸で希釈したものを用いた．硝酸は関東化学製の超高純度試薬（Ultrapur）を用いた．内部標準液は，関東化学製の原子吸光分析用又は化学分析用Be，Co，Y，I及びTl各1000mg/l溶液を5%v/v硝酸で希釈し，各濃度を0.1 mg/lに調製したものを用いた．

使用した内部標準物質と対象とする元素の関係を表2に示した．

表２　ICP-MSの測定元素

測定元素（質量数）	内部標準物質（質量数）
Na(23)	Be(9)
Mg(24)	Be(9)
Ca(44)	Co(59)

陽イオンクロマトグラフの標準液には関東化学社製の陽イオン混合標準液iv（Na，Mg，Ca：各100mg/l）を超純水で希釈したものを用いた．標準溶液の調製にはガラス器具を使用せず，5%v/v硝酸及び超純水で洗浄したテフロン製ビーカー，ポリメチルペンテン製メスフラスコ，マイクロピペットチップ等を用いた．

２．装置及び分析条件

測定に用いた陽イオンクロマトグラフとICP-MSの測定条件を表3，表4に示した．ICP-MS測定の測定質量数は表2に示した．

表３　陽イオンクロマトグラフの測定条件

イオンクロマトグラフ	:	Dionex ICS-1000
分離カラム	:	IonPac®CS12-A
ガードカラム	:	IonPac®CG12-A
溶離液	:	20 mmol/l メタンスルホン酸水溶液
再生液	:	20 mmol/l 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液
サプレッサー	:	カチオンマイクロメンブランサプレッサー CMMS-300
検出器	:	電気伝導度検出器
流量	:	1.0 ml/min
試料導入量	:	25 μl
バックグラウンド	:	3 μS以下

表４　ICP-MSの測定条件

ICP-MS	:	Agilent 7500cx
RFパワー	:	1550 W
プラズマガス(Ar)	:	15 l/min
キャリアガス(Ar)	:	0.90 l/min
メイクアップガス(Ar)	:	0.22 l/min
ネブライザー	:	マイクロミスト
測定	:	内部標準法

３．試料溶液の調製

(1) ICP-MS測定

陽イオンクロマトグラフ法の標準試料汚染の原因を検討するため，以下の試料を作成した．また，測定ブランクには1%v/v硝酸を用いた．

・超純水をホウケイ酸ガラス製100mlメスフラスコに採取して1時間静置した後ポリプロピレンバイアルに直接移し，硝酸濃度が1%となるように硝酸を添加したもの
・超純水をパスツールピペットでポリプロピレンバイアルに移し，硝酸濃度が1%となるように硝酸を添加したもの

(2) 陽イオンクロマトグラフ測定

種々のガラス器具からの汚染の影響を検討するため，以下の試料を作成した．

・超純水をホウケイ酸ガラス製100mlメスフラスコに採取して1時間静置した後，ポリプロピレンバイアルに直接移したもの
・パスツールピペットを用いて超純水をポリプロピレンバイアルに移したもの
・超純水をガラス製アンプルに採取して1時間静置した後，マイクロピペットを用いてポリプロピレンバイアルに移したもの
・超純水をガラス製のオートサンプラー用スクリューバイアルに直接採取して1時間静置したもの

同じ材質の器具でも製品によって汚染の影響が異なるかを検討するため，メスフラスコについては２種類，パスツールピペット，ガラス製のオートサンプラー用スクリューバイアルについては３種類の製品について比較を行った．

また，ガラス器具からのNa汚染に対する超純水によるとも洗い洗浄の効果を検討するため，以下の試料を作成した．

・パスツールピペットを用いて，とも洗いをせずに超純水をポリプロピレンバイアルに採取したもの
・パスツールピペットを用いて，5回，20回とも洗いをした後，超純水をポリプロピレンバイアルに採取したもの

結果及び考察

１．標準試料汚染の原因の検討

Naの適正な検量線が得られるICP-MSを用いて，陽イオンクロマトグラフ法で使用するガラス器具からの汚染を検討した結果を表5に示す．

表５　各種ガラス器具によるナトリウムの溶出

サンプル	容器の材質	Na	Mg (mg/l)	Ca
ブランク	―	<0.01	<0.01	<0.01
100ml メスフラスコ	ホウケイ酸ガラス	0.03	<0.01	0.02
パスツールピペットA	ソーダ石灰ガラス	2.08	<0.01	0.04
パスツールピペットB	ホウケイ酸ガラス	2.44	<0.01	<0.01

(ICP-MSによる測定)

表６　各種ガラス器具によるナトリウムの溶出

サンプル	容器の材質	Na	Mg (mg/l)	Ca
100ml メスフラスコA（未洗浄）*	ホウケイ酸ガラス	0.26	<0.05	0.32
100ml メスフラスコA（洗浄済）**	ホウケイ酸ガラス	<0.05	<0.05	<0.05
10ml メスフラスコA（未洗浄）*	ホウケイ酸ガラス	0.06	<0.05	0.16
10ml メスフラスコB（未洗浄）*	ホウケイ酸ガラス	0.34	<0.05	0.25
パスツールピペットA	ソーダ石灰ガラス	2.64	<0.05	<0.05
パスツールピペットB	ホウケイ酸ガラス	2.54	<0.05	<0.05
パスツールピペットC	ホウケイ酸ガラス	0.22	<0.05	<0.05
2ml アンプル	ホウケイ酸ガラス	0.20	<0.05	<0.05
1.5ml スクリューバイアルA	ホウケイ酸ガラス	0.71	<0.05	<0.05
1.5ml スクリューバイアルB	ホウケイ酸ガラス	2.21	<0.05	<0.05
1.5ml スクリューバイアルC	ホウケイ酸ガラス	0.16	<0.05	<0.05

（陽イオンクロマトグラフによる測定）

*）新品で一度も洗浄していないもの

**）水道水、超純水で洗浄後，室温で乾燥したもの

パスツールピペットA，BからNaが2.08，2.44mg/l検出された．メスフラスコからもNaが0.03mg/l検出されたが，パスツールピペットに比べて非常に低い濃度であった．したがって，陽イオンクロマトグラフ測定の標準試料の汚染の主な原因はパスツールピペットによるものであることが考えられる．また，Naの他にもパスツールピペットAからはCaが検出された．

２．ガラス器具からの汚染の検討

ガラス器具を使用しない方法で検量線を作成し，陽イオンクロマトグラフ法によって種々のガラス器具による汚染について検討した結果を表6に示す．

ほとんどの試料溶液からNaが検出され，その濃度はガラス器具の種類等によって差がみられた．Caは3試料から検出されたが，Mgはすべて定量下限値未満であった．洗浄済みの100mlメスフラスコのNaは定量下限値未満であったが，未洗浄のメスフラスコからはすべて検出された．洗浄されずに使用されることが多いパスツールピペットやバイアルについては同じ材質でも製品による違いが見られた．ホウケイ酸ガラス製のパスツールピペットBはNaが2.54mg/lで，ソーダ石灰ガラス製のパスツールピペットAとほぼ同じ濃度となった．化学用の実験器具に用いられるガラスは主にソーダ石灰ガラスとホウケイ酸ガラスで，一般的にホウケイ酸ガラスはソーダ石灰ガラスに比べてNa，Ca，Mg等の成分が少ないと言われている[2]が，Na濃度は同程度のものもあった．

このようにガラス器具の試料溶液でNa，Caの濃度が高くなる原因として，ガラスが空気中の水分とイオン交換を起こし，NaやCaを炭酸塩の形で表出させる[3,4]ガラスの「やけ」と呼ばれる現象が考えられる．使い捨てのパスツールピペットやバイアル等の表面には，「やけ」の進行によりNa，Ca等が表出していると考えられる．

「やけ」の進行状態はガラスの組成や器具の置かれている水分，温度などの雰囲気に依存し，時間とともに進行する[5]．Naが2.54mg/lと高い値のパスツールピペットBはCよりも１年ほど前に購入されたものであった．

３．超純水によるとも洗い洗浄の検討

「やけ」の進行そのものを防ぐことは難しいが，「やけ」によって生じたガラス表面のアルカリ元素は洗浄，光励起による処理やエッチング法等によって除去できることが知られている[6]．そこで陽イオンクロマトグラフ測定の標準試料の汚染の主な原因と考えられたパスツールピペットについて，超純水でのとも洗いによる洗浄と試料溶液のNa濃度の検討を行った結果を表7に示す．

試料を採取する前に，超純水で十分な回数のとも洗いを行うことで，Naの濃度が減少することが認められた．Naの溶出の少ないパスツールピペットCでは5回のとも洗いでNaの濃度は0.05mg/l未満になったが，パスツールピペットAでは20回のとも洗いで0.05mg/l未満のNa濃度になった．このように洗浄によってガラス器具に表出したNa等を除去することはできるが，器具によっては洗浄に手間がかかり実用的ではないと考えられる．したがって，Na分析の際にはガラス器具を使用しないことが望ましいと思われる．

プラスチック製器具だけを用いて作成した陽イオンク

表７　パスツールピペットのとも洗い回数とNa濃度の変化

サンプル	容器の材質	とも洗い回数（回）		
		なし	5	20
パスツールピペットA	ソーダ石灰ガラス	2.43	0.16	<0.05
パスツールピペットB	ホウケイ酸ガラス	2.54	0.06	−
パスツールピペットC	ホウケイ酸ガラス	0.22	<0.05	−

（陽イオンクロマトグラフによる測定）

ロマトグラフ標準試料の検量線を図2に示した.

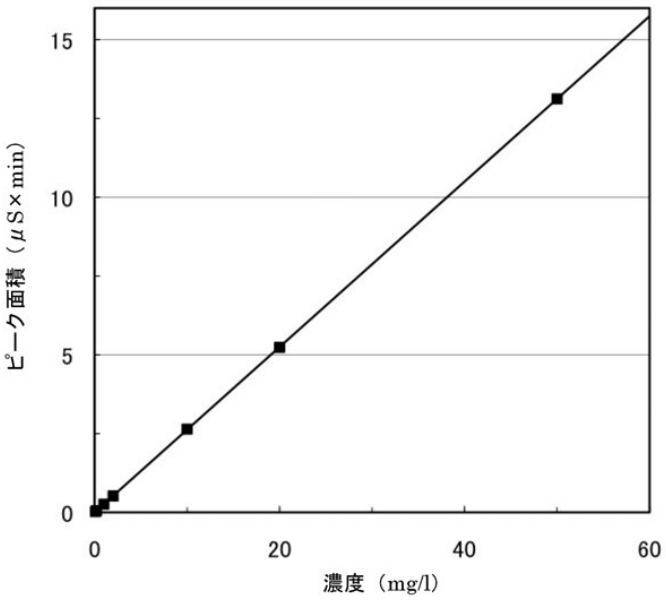

図２　ガラス器具を使用しないNa検量線

50mg/lから0.1mg/lまでの幅広い濃度範囲で，直線性が良好で原点を通過する適正な検量線が得られた．ガラス器具を用いて作成した検量線では適正な値が得られなかった低濃度領域でも改善がみられた.

これにより陽イオンクロマトグラフ法においても，定量下限値に近い低濃度まで精度良く測定ができた.

まとめ

新品の使い捨てパスツールピペットを含むガラス器具からのNaの汚染が確認された.

その原因はガラス器具を長期間，空気中に放置することで空気中の水分と反応してガラス表面にアルカリ元素のイオンや炭酸塩が生じる「やけ」と呼ばれる現象と考えられる.

とも洗い等でガラス器具の表面を洗浄することでNa汚染の影響を少なくすることができるが，陽イオンクロマトグラフ法などNaを含む測定には，ガラス器具の使用を控えるのが望ましい.

（平成23年８月５日受理）

文　献

１）「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」（厚生労働省告示第二百六十一号，平成15年7月22日付）
２）日電理化硝子株式会社：ガラスQ&A 〈http://www.nichiden-rika.com/page016.html〉
３）財団法人ニューガラスフォーラム用語集 〈http://www.newglass.jp/interglad_n/glossary/G01_50on.htm〉
４）日本板硝子テクノリサーチ株式会社：Glass University「ガラスのやけ」 〈http://www.nsg-ntr.com/column/g_univ/univ07.html〉
５）坂井俊彦，但田典子，滝沢一貴：Na_2O・$2SiO_2$ガラスの溶出前期におけるアルカリ溶出速度とクラックの進行　Ceramic Society of Japan, **102**(8), 758-764 (1994)
６）大和田薫，角田光雄：ガラスの洗浄技術　NEW GLASS 89, **23**(2), 7-20 (2008)