

分析機器を使う定量・使わない定量

三重大学工学部工学研究科技術部

古川 真衣

maif@chem.mie-u.ac.jp

1. はじめに

定量分析とは、試料中に含まれる成分の量を決定するために行われる分析化学である。特に重金属元素の定量には、一般的に原子吸光分析などの分析機器が使用されてきた。高感度であり、選択性があるために正確さに優れるが、装置運用のコストが高く、専門の分析技術が必要である。最近では、in situ（その場）分析などの需要の高まりから、可搬型分析機器、あるいは装置を使用しない簡易分析に注目が集まっている。迅速、簡単に確認ができる一方で、検出限界、分析値の信頼性において課題が残っている。

本発表では、蛍光 X 線（X-ray fluorescence; XRF）分析装置と、試料を前処理するための共沈法を組み合わせた定量分析手法と、分析機器を利用しない方法として、デジタル処理による色分析について紹介する。

2. 分析機器を使う定量

XRF 分析では、X 線を物質に照射することで発生する固有 X 線について、エネルギーから元素の種類（定性）、強度から濃度（定量）を求めることができる。ここでは、株式会社リガク製の波長分散小型蛍光 X 線分析装置（WD-XRF, Supermini200）を使用した。本装置は、現在、オープンイノベーション施設の機器分析部門にて共同利用機器として開放されている。

XRF 機器への試料導入に際して、測定試料の前処理が必要される場合があり、1) 試料室に試料が入るように調製する、2) 汚染や妨害要素を排除する、3) 検出下限以下であれば濃縮するなどが挙げられる。共沈法は、沈殿物が形成される過程で、目的成分を捕捉する機構を利用した前処理法であり、組み合わせることで、先述の要求に対していくつかの利点を提示することができた。

実験手順を図 1 に示す。有機共沈剤としてジエチルジチオカルバミン酸（Diethyldithiocarbamate; DDTC）を使用することで、溶液中のニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）を回収し、XRF 分析を行った。

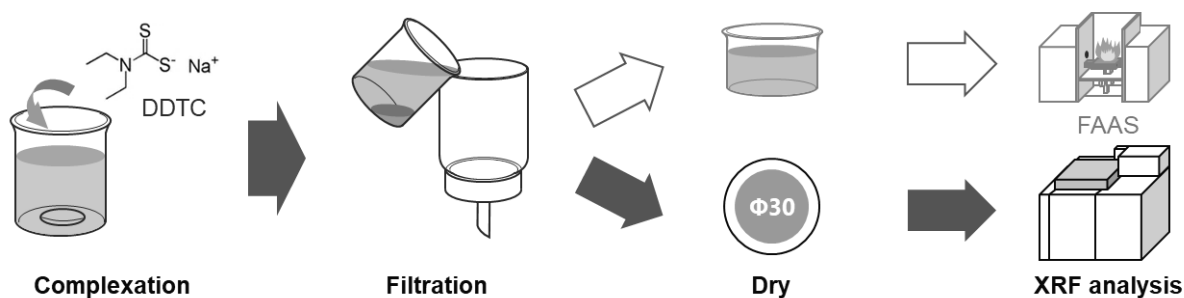


図 1 共沈法を併用した XRF 定量に関する実験手順

DDTC と反応することで、Ni は黄緑色、Zn は白色の沈殿物を生じさせる。この沈殿物を吸引る過程によってフィルター上に回収することで、XRF 分析用のホルダーに収まる、均一で平滑な測定試料が調製された。この過程において、液中の目的元素が固体中に濃縮されており、検出限界を下げ、汚れや干渉元素を取り除くことに繋がった。

様々な分析条件を調査、最適化した結果、提案手法における検出限界は Ni 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、Zn 2.5 $\mu\text{g/L}$ であり、どちらも水道水質基準^①を満たしていた。

3. 分析機器を使わない定量

分析機器を使用せずに行われる評価の多くは、視覚、嗅覚を始めとした感覚機能に頼っている。中でも比色分析は、目的物質の濃度を色調変化として判定する分析化学的手法の一種である。計測装置としては分光測色計が用いられるが、色の濃淡から目視で濃度を判断することも可能である。しかし、測定者の感覚、照明強度などの多くの要因から誤差を生じやすい。そこで、スキャナー、カメラなどの身近な電子機器を分析道具とすることで、分析試料をデジタル画像処理する技術の開発が進んでいる。

実験手順としては、比色剤が塗布された紙製分析デバイスを調製し、試料溶液と反応させることで呈する色をデジタル画像として取り込み、RGB 解析が行われた。RGB 解析とは、色を赤 (Red)、緑 (Green)、青 (Blue) の構成要素に分けたもので、各 0～255 の範囲で変動が観測される (図 2 左)。

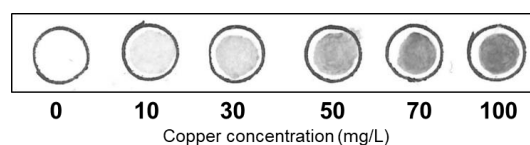
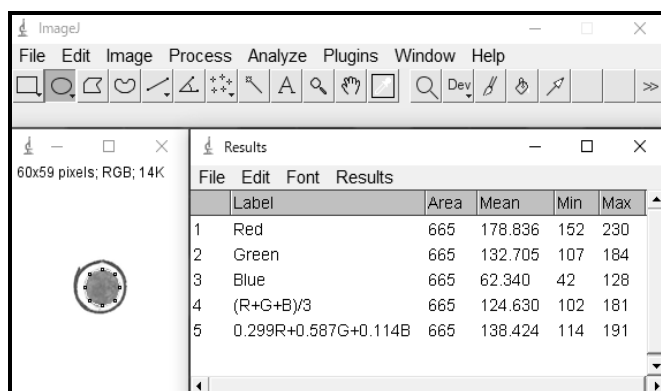


図 2 (左) RGB 解析の結果例、(右) 銅濃度毎の色調変化

紙製分析デバイスとは、紙上に分析操作を集約したものである。ここでは、トリクロロシランを化学気相成長させることで、任意の領域を疎水性、親水性にしたクロマトグラフィー紙として調製された。親水性の反応領域には、比色剤として DDTC 溶液を滴下して乾燥させた。ここへ銅含有溶液を滴下すると、濃度に応じて黄～茶色を呈した (図 2 右)。

比色分析と RGB 解析を組み合わせることで、色を数値として可視化することができた。縦軸に色強度、横軸に銅濃度を取ると、濃度上昇に伴って数値が減少していき、一定の範囲では直線的に減少することが明らかとなった。

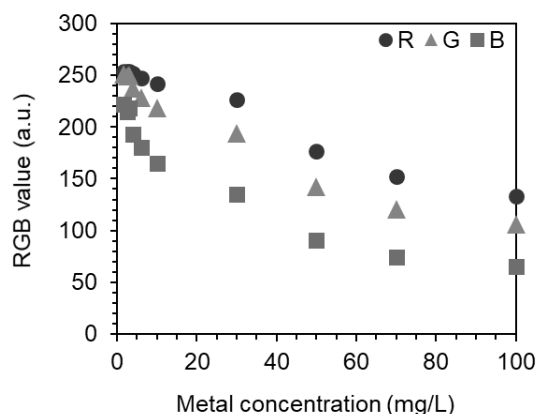


図 3 RGB 別の色強度の変動

4. まとめ

定量分析のニーズは多岐に渡るが、分析機器を使用する手法、使用しない手法共に、得られる結果が正確かつ信頼性があることは必須である。そのため、手法として確立されることが望まれており、今後、更なる研究において、実用的手法が発表されることが期待される。

参考文献

- 1) 厚生労働省 “水道水質基準”
- 2) 角田欣一、梅村知也、堀田弘樹 “スタンダード分析化学” 裳華房 (2018)