

# 分析化学に関する研修

材料・化学系（材料物性工学科） 中村 精次

## 1. 研修日時・場所

日 時 平成7年10月10日～10月13日  
場 所 北見工業大学 化学システム工学科

## 2. 研修目的

分析法および分析機器の高性能化に伴い分析・分析化学の進歩は著しく、中でも近年急速に普及している誘導結合プラズマ質量分析をはじめ誘導結合プラズマ発光分析、原子吸光分析、化学発光および生物発光分析、高速液体クロマトグラフ分析、吸光光度分析と反応速度論、電気化学分析・ボルタンメトリー、化学センサーおよびバイオセンサーなどおよそ35項目の分析法があげられ多岐にわたっている。これらの分析法は目的は異なるが、先端工業材料（新素材）関連の分析および環境・地球化学関連の分析などあらゆる分野に適用されている。

本研修では分析・分析化学に関する近年の動向について、情報および知識を得ることを目的とした。

## 3. 研修内容

分析・分析化学の中で、興味ある分野の一部について報告する。

### 3.1 誘導結合プラズマ質量分析

誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）は多元素同時分析法として、1980年代に開発されて以来急速に発展し普及している分析法で、機器分析装置の中でも最高感度をもつ元素分析法である。従来の検出限界は $\text{ng} \sim \text{pg}$ レベルであったが、現在は $\text{fg}$ の更にその千分ノ一の $\text{ag}$ と言われている。あらゆるクリーン分析技術を用いて超微量分析を実施してきたが、基本となる標準溶液の調製に使用した純水や試薬の純度および実験室環境などについて考えると、 $\text{atto g}$ を分析するにはどのようにしたら可能なのか？、多少の疑問を持っているが想像もつかない数値である。

ICP-MSは通常アルゴンICPをイオン源として用いるので、アルゴンから発生する多種多様の分子イオン（同重体）が妨害イオンとして検出され、金属イオンとスペクトル干渉を引起し問題を生じていることは既に周知されている。

妨害イオンを除くための解決策として、窒素やヘリウムを用いた新しいイオン源の開発も進められている。特に、窒素をプラズマガスとして用いるマイクロ波プラズマ質量分析（MIP-MS）は、分子イオンの生成パターンがICP-MSとは大きく

異なり、遷移金属などの分析に適している。最近ではアルゴンや窒素の代りに質量数の小さいヘリウムをイオン源に用い、分子イオンの質量を低く抑制することにより金属イオンとのスペクトル干渉をさらに低減することも可能になっている。

ICP-MSの付属装置である、レーザーアブレーション法による固体試料の表面および深さ方向の分析法の研究開発も進み注目されている。

原理については、イオン源セル内の試料に特定のレーザー光を照射すると蒸気や微粒子が発生する。発生した微粒子をアルゴン流により直接ICPトーチ(約7000~8000K)に導入し、同時にイオン化して質量分析する方法である。レーザーアブレーション法は金属や岩石、有機物など試料の組成により熱伝導、沸点などの熱的特性およびレーザー光の反射、吸収、透過などの光学特性が異なることから、目的に相応したレーザー源、レーザー光を選定する必要があると言われている。また、レーザー光の太さに関わる問題や発生するイオンがやや不均一で、再現性も良くないことなど幾つかの問題点があげられている。一般にはまだ普及していないが、これらの問題点も間もなく解消されるものと思われる。

### 3. 2 電気化学分析・ボルタンメトリー

微量金属の分析法の主流としてICP-MS、ICP-AES、原子吸光分析などがあげられ、有機物の分析にはクロマトグラフィーや比色分析法が用いられている。電気化学の分野では陽極・陰極溶出ボルタンメトリーによる、分析化学的研究が行われており近年多数の文献も報告されている。溶出ボルタンメトリーは簡便かつ迅速な分析法の一つであり、重金属に対しては陽極溶出ボルタンメトリー、陰イオンや有機物には陰極溶出ボルタンメトリーが有効な分析法となっている。

溶出ボルタンメトリーの主な改良点として、試料マトリックスからの干渉を抑え、感度および選択性を向上させるために次のような方法がとられている。

1. 溶液中の目的とする重金属イオンと選択的に錯形成する有機配位子を添加し、生成した錯体の吸着特性を応用して選択的に電極上に濃縮する方法がある。例えば、重金属イオンの $Cu^{2+}$ と2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(ジエチルアミノ)フェノールまたは、2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールとの錯形成反応を利用して生成した $Cu^{2+}$ の錯体を水銀電極に濃縮する方法がある。また $Se^{4+}$ と2,3-ジアミノナフタレンとの錯形成反応により生成した $Se^{4+}$ の錯体を水銀電極に濃縮する方法などがあり、それぞれの発する還元応答を測定することにより濃度分析をすることができる。その他の重金属に対する高感度分析法も開発されている。

2. 逆に電極を有機配位子で修飾したカーボンペースト電極に改良し、重金属イオンの濃縮定量法も行われている。一例として、ペースト状カーボンに電極用濃縮剤の8,8'-ジキノリルルージュスルフィドを添加し化学修飾カーボン電極とした後、溶液中の重金属を吸着濃縮する方法などがあげられている。また、電極の改良もさらに進

歩し、有機酸金属塩（例としてシステイン、リボ酸、シクロヘキシル酪酸などのそれぞれに $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ などの重金属を反応させたもの）で化学修飾したカーボンペースト電極を用いる吸着濃縮法も既に確立されている。陽極・陰極溶出ボルタンメトリーの改良により目的元素を高感度で選択的に定量されている。

化学修飾電極の応用範囲は拡大し、この原理を応用した化学センサーの開発も進められており、測定法に関する多くの新しい試みがなされている。

### 3. 3 メンブランフィルターを用いる微量成分の濃縮と定量

高性能の分析機器が開発され感度、精度が向上してもマトリックス効果を抑えるためには、試料中の主成分より分析対象元素を分離濃縮することが必要である。代表的な分離濃縮法としてクロロホルムや四塩化炭素を用いる溶媒抽出法とフィルターによる濾過法があげられる。濾過法は環境水中に存在する粒子状物質の分離、重量分析法による硫酸イオンの定量あるいは水・試薬の精製法などに用いられているが、操作が簡便であることから最も優れた分離法の一つである。ここでは、メンブランフィルター上に粒子状物質を捕集するのではなく、溶液中に溶けている状態の微量成分の濃縮法と定量法の概要について記載する。

この方法は微量成分を市販のメンブランフィルターを用いて捕集濃縮し定量するもので、試料の前処理方法は概ね次のようである。

1. 目的成分を疎水性の無電荷成分に変換する
2. 吸引濾過によりメンブランフィルター上に捕集濃縮する
3. フィルターごと少量の溶媒に溶解して測定する

などの手順で行われる。本法の主な特徴は、操作が簡便であり迅速性に優れていること、特別な装置や実験器具を必要としないなどの利点があげられている。

環境水中の化学成分は $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ のようにイオン状で存在しているが、本法は目的成分を疎水性の無電荷成分に変換することが重要なポイントとされている。 $\text{Fe}^{2+}$ はバソフェナントロリンジスルホン酸ナトリウム（BPS）とゼフィラミン（Zeph）を反応させ、 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-} \cdot 4\text{Zeph}$ の錯体にして捕集する。また、 $\text{Fe}^{3+}$ は $\text{Fe}^{2+}$ に還元した後、同様の操作をする。 $\text{Cu}^{2+}$ はバソクプロイン（BCP）と反応させ $\text{Cu}(\text{BCP})_2^+ \cdot \text{X}^-$ 錯体にする方法と、 $\text{Cu}^{2+}$ とN、N-ジエチルジチオカルバミン酸（DDTC）と反応させて生成する $\text{Cu}(\text{DDTC})$ 錯体にして捕集する二つの方法があり、それぞれを疎水性の無電荷成分に変換して捕集濃縮することができる。

生成した錯体を吸引濾過によりメンブランフィルター上に捕集するが、フィルターは特に捕集能が大きいことや溶媒に容易に溶けることが条件となっている。これを満たす素材としてニトロセルロース、アセチルセルロース、ポリエーテルサルホン製のものがあげられている。通常の濾過による粒子の捕集では粒径よりも孔径の小さいフ

フィルターを用いるが、吸着による捕集では、メンブランフィルターの素材が強い親和性を持つ場合には、孔径が $0.45\ \mu\text{m}$ ~ $8.0\ \mu\text{m}$ と大きいものを使用しても、生成した錯体はフィルターを通過することなく定量的に捕集されると言う利点がある。

次に濃縮率を上げるために、捕集した錯体とメンブランフィルターを同時に少量の酸または有機溶媒に溶かす必要がある。有機溶媒としてはアセトン、N-Nジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブがあげられ、これらに容易に溶解ししかも水とも良く混合するので最適とされている。測定方法については、同じ元素でも生成した錯体の種類により選択することができる。 $\text{Cu}^{2+}$ とバソクプロインの錯体は吸光光度法による測定に適し、 $\text{Cu}^{2+}$ とN、N-ジエチルジチオカルバミン酸の錯体は少量の酸に溶解した後、原子吸光法による測定に適している。また、測定には高性能の分析装置を必要としないので、既存の分光光度計や原子吸光分析装置などで充分に対応することができる。

#### 4. 所 感

今回の研修は分析・分析化学全般にわたり、新しい情報および知識を得ることができた。興味ある分析法として、陽極・陰極溶出ボルタンメトリーが形を変えて復活し、その原理は化学センサーの開発に応用され重要な役割を果たしていたことである。

また、通常とは全く逆の発想をした分析法として、化学成分を溶存状態の無電荷成分に変換しメンブランフィルター上に捕集濃縮する分析法は、安価で実験方法も容易であり、発想転換した例としても興味がある。アイデアの必要性を強く感じた。

反応速度を用いる分析法は、基本的な部分はないが創意工夫がなされ、また応用範囲も拡大され進展していた。特にコンピュータの導入により多成分の複雑な反応系の解析が可能になっていることであった。

超微量分析の分野では高性能の分析機器が開発され普及するとともに、これに伴う新たな分析法の開発も進められている。現在は必要とされる最も基本的な超純水、超高純度試薬さらには標準溶液さえも市販され入手できるようになっている。便利さと機器万能時代を迎え初心者、熟練者を問わず誰が分析しても迅速にしかも大量にデータが得られるようになっている。その反面、分析機器の重要な部分はブラックボックス化され、その機能を良く理解することなく使用されているのが現状であろう。

データの信頼性などの善し悪しは別として、分析機器の高性能化に伴い超微量分析も誰にでも手軽にできるようになり、便利になったことを実感している。

北見工業大学化学システム工学科では、分析化学を八名の教官がそれぞれの専門分野を担当しており多くの話しを聞くことができた。本研修では、分析・分析化学に関する新しい情報や知識を得ることができた。また技術部職員と意見交換をすることもでき短期間ではあったが有意義な研修であったと考えている。本研修の実施に当たり技術部長佐藤一彦先生をはじめ関係各位の御配慮に感謝申し上げます。