

分析試料の多くは、そのままの状態では測定されることがほとんどありません。すなわち、分析装置へ供せる状態まで適切に前処理を行う必要があります。そこで、今年のミニファイルではいまさら聞けないことも含めて、前処理に必要な器具や装置の正しい使用法を紹介します。よりよいデータを取得するため、正しい理解のもとで長く、安全に使用できるように、一般的な原理や使用方法の他、点検やメンテナンスの方法、不適切な使用と失敗事例などを取り上げていきます。

〔「ぶんせき」編集委員会〕

概 論

はじめに

ある試料を分析する場合、そのままの状態では分析可能な場合もあるが、一般には適切な量の試料を採取し、これを適当に処理して目的とする分析法が適用できるような最終試料を作成する必要がある。このために採用される処理は一般に前処理とよばれる。試料の前処理法は、対象試料の状態（気体、液体又は固体）、性状、分析種及び妨害成分の濃度（含有率）、安定性、採用する分析方法などによって異なるので、それぞれの状況を考慮して前処理の操作を選択する。

なお、本稿では、前処理を原理に基づき分類して概説し、分離分析法を利用する前処理は紙数の都合で省略する。

1 機械的な前処理

1.1 粉碎，すりつぶし

粉碎の主たる目的は、固体試料に関する①試料の均一化と、②試料の分解、溶解、融解を促進するための試料表面積の増大の二つである。

ハンマー、鉄製乳鉢、磁製乳鉢、めのう乳鉢、ガラス乳鉢などを利用して粉碎する。必要であれば電動の粉碎機も利用できる。

粉碎・すりつぶし処理は、粉碎機器などからの汚染が避けられず、その影響を少なくするような粉碎機器及びその材質の選択が重要である。

1.2 切断

分析における切断の目的は、①大きな試料から分析に適した大きさの試料を取り出す、②一つの試料を分割して多数の試料を得る、③試料の内部構造を観察する、または酸化などの影響を受けていない試料内部の新しい面を出す、④分析に必要な形状に加工する、などである。

ナイフ、セラミックスナイフ、外科用メスは動植物体や塑性物質の切断に有用である。金属や脆性物質の切断には電動のこぎり、ハンドソー、ダイヤモンドカッターなど、超薄膜試料の切断と調製にはミトクロームが用いられる。

2 物理的な前処理

2.1 滲過

滲過は、一般には固体と液体の混合物から、適当な滲材を用いて固体と液体とを分離するのに利用されるが、固-液以外に液-液、気-液、気-固などの分離にも適用される。滲過には固体粒子の大きさや状態によって適当な滲材と装置を使用し、滲材から固体が漏れたり通り抜けたりするような細かい粒子に対しては遠心分離を適用する。

滲過の方法を、原液を流すために利用する圧力差の違いによって分類すると、①自然滲過（原液自体の重さによる圧力）、②加圧滲過（ガスボンベやコンプレッサーによる加圧）、③減圧滲過（アスピレーターや真空ポンプによる減圧）、④遠心滲過（遠心力による圧力差）に大別される。なお、減圧滲過の際は、逆流防止装置を取り付ける。

一般に用いられている滲材は、滲紙、ガラスフィルター、メンブランフィルター、限外滲過膜などである。これらの滲材を使用する際には、孔径、化学的性質などが使用目的に適していることをカタログ等によってあらかじめ調べておくことが必要である。

2.2 遠心分離

遠心分離法は、回転運動によって生じる重力の数万～数十万倍の遠心力を利用する分離法であり、菌体からタンパク質や核酸のような生体高分子までが分離の対象となる。本法は、試料に対する物理的、化学的影響が少なく、しかも試料の損失が少ない上に分別後の試料は濃縮されているという利点がある。

通常は、簡単な手回し遠心機や電動式で毎分数千回回転できるものがよく用いられる。

2.3 再結晶

再結晶は物質の精製技術の一つであるが、機器分析に供する試料の前処理技術としても重要である。試料中に含まれる不純物と、分析成分の溶媒に対する溶解度の差を利用する分離法である。近年では、結晶構造解析の分野において、大きな純粋結晶を得る要求が高まり、結晶化技術の重要性が認識されている。

2.4 乾燥

乾燥法としては、①電気定温乾燥器、赤外線ランプ、ガスバーナー、ドライヤー、電熱板などによる加熱乾燥、②室温での通風、減圧乾燥、各種乾燥剤による乾燥、③凍結乾燥、冷却トラップによる乾燥などが一般的である。電気定温乾燥器はよく用いられるが、内部をめっきまたは耐熱塗料で仕上げた鉄板張りのものはさびやすいので、ステンレス張りのものを使用するのが賢明である。

乾燥剤をいれたデシケーターで乾燥する場合、被乾燥物質と反応する乾燥剤は使用してはならない。また、有機溶媒のような液体を乾燥するには、合成ゼオライトのモレキュラーシーブなどの乾燥剤を液体に直接添加し、

気体を乾燥するには固体乾燥剤を詰めた U 字管を用いて流通系で行うのが一般的である。

2.5 蒸留

蒸留は、液体の混合物を、その各成分の沸点の差を利用して個々に分離・分取するのに用いる。実験室で行われるのは 1013 hPa 付近における常圧蒸留であり、操作の圧力が常圧以下の減圧蒸留または真空蒸留もよく用いられる。窒素の定量に用いられるケルダール法では、硫酸分解した試料溶液からアンモニアを留出させるのに水蒸気蒸留が利用される。

2.6 蒸発

蒸発の操作は、①液体の量を減らす（減容）、②溶質の濃度を高める（濃縮）、③溶液の溶媒を完全に除く（蒸発乾固）などのために利用される。

常圧下での自然乾燥（風乾）は結晶の乾燥などに利用され、結晶を濾紙上に広げて実験台上に放置することもあるが、蒸発皿を使用し、ごみの混入を防ぐために時計皿でふたをするのが望ましい。有機溶媒を減圧下で蒸発させる場合は、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒蒸気を回収するとよい。

3 化学的な前処理

3.1 希釈

微量成分の分析では濃縮が必要であるが、マクロ成分の場合など、濃度が高すぎて測定機器の感度に応じた濃度に希釈することが必要となる。

正しく溶液を希釈するためには、全量ピペットと全量フラスコを用いる。その際、希釈操作の誤差を小さく抑えるには、1 回当たりの希釈倍率を 20 倍程度とする。

なお、メスシリンダーやメスピペットなども使われるが、信頼性がやや劣る。

3.2 pH 調整

化学分析の対象となる試料の多くは水溶液であり、しかも化学分析機器は水溶液の測定を意図して製作されているものが多いため、pH 調整の知識は化学分析を行う上で不可欠である。

河川水、海水、工場排水等の水試料では、採水後直ちに分析操作を行わない場合、試料の保存のために pH 調整をする。その際重要なことは、pH 調整のために加える試薬が後続の操作に支障をきたさないことである。

キレート滴定や吸光光度法においては、特定の pH 領域での反応を利用するため pH 緩衝液を利用するケースが多い。その際は、pH 緩衝液の成分が目的の反応に影響しないように注意する。

3.3 灰化

試料が有機物質を主成分とする場合、試料を溶液化するため、及び分析成分の測定を妨害する成分を分解・除去するために、試料の灰化は有効な方法である。灰化によって得られた灰分は、溶解して溶液とし、分離・濃縮あるいは測定の操作に用いられる。

3.3.1 通常の乾式灰化

固体試料をふたつき磁製るつぼなどの容器にはかり取り、そのるつぼを電熱あるいはバーナーによって徐々に加熱し、試料中の有機成分を分解・揮散させる。有機成

分の分解ガスがほとんど出なくなったら、るつぼをマッフル炉あるいは電気炉で加熱し、恒量になったら灰化を完了とする。

灰化で最も注意すべき点は、揮散しやすい元素の損失防止である。元素の揮発性は、化学種・形態によって異なるので、文献で確認する。

3.3.2 低温灰化

1.33 hPa 程度の酸素に数百 W の電力をかけて放電させると低温プラズマ（約 180 °C 以下）が生じる。このプラズマセル内に有機試料を入れておくと、プラズマ中の酸素イオンや発生期の酸素によって灰化が進行する。本法は熟練度の影響が少ないが、原理的に揮発性元素の揮散は避けられない。

3.3.3 フラスコ燃焼法

少量の有機試料を濾紙などに包んで燃焼フラスコとよばれる密閉容器の中心につるし、適切な量のガス吸収液を入れてからフラスコ内を酸素で満たす。密閉してから試料に着火して燃焼させる。燃焼後、フラスコを振って分析成分をガス吸収液に吸収させ、フラスコから取り出して各成分を測定に用いる。

本法は、開放系での灰化で揮散しやすい窒素、硫黄、ヒ素、セレン、水銀、カドミウムなどの定量に適している。

3.4 分解

3.4.1 溶解

溶解法には、試料全体を溶解することを目的とする湿式分解-溶解法（湿式灰化法ともよばれる）と、目的物質さえ溶解すればよいとする部分的溶解あるいは溶出法とがある。

溶解は、ガラス容器にはかり取った試料に適当な酸を加え、電熱板上で加熱分解して行うのが一般的である。フッ化水素酸あるいは塩基性試薬を用いる場合はガラスが溶けるので、PTFE 製や白金製の容器を使用する。また、開放系で揮散する元素がある場合には、密閉容器を用いるマイクロ波分解装置の利用は有効である。

3.4.2 融解

水又は酸に溶けない試料を分解する手段として融解を用いる。この操作は、試料を適当な融剤と混合、加熱して融解することにより、試料を水または酸に溶けやすい形に変える。融解が適用される化合物としては、酸化物、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、硫酸塩、リン酸塩などがある。融解は高温で行われるため、融剤によりるつぼが侵され、るつぼの材質によるコンタミネーションが起こること、多量に用いる融剤中の不純物によりブランク値が高くなるのが難点である。通常、白金るつぼ、ニッケルるつぼ、ジルコニウムるつぼなどが用いられる。

文 献

- 1) 日本分析化学会編：“分析化学実験ハンドブック”，(1987)，(丸善)。
- 2) 中村 洋監：“分析試料前処理ハンドブック”，(2003)，(丸善)。
- 3) 日本化学会編：“第 5 版 実験化学講座 20-1 分析化学”，(2007)，(丸善)。
- 4) G. Cravotto, D. Carnaroglio (Eds.): “Microwave Chemistry”, (2017), (De Gruyter)。

[千葉大学名誉教授 小熊幸一]