

日本分析化学会

化学分析技能研究懇談会

Discussion Group of Knowledge and Skills of
Chemical Analysis

ニュースレター Vol.3

❖ 巻頭写真

- ・ ガラス製および樹脂製全量フラスコの信頼性.....上本 道久

❖ 目次

- ・ 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会 活動の紹介ーその2.....富田 恵一
- ・ PBL実習科目におけるLED光源比色計の設計、組立と測定課題の開発.....鈴木 保任

❖ 新入会員より

- ・ 皆さま健康に注意を..田中美穂

入会はこちらへ

上本 道久 (委員長) / 明星大学

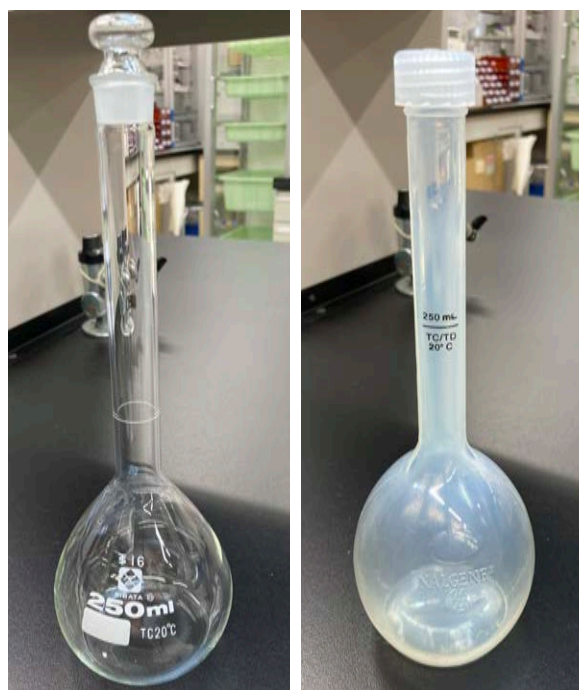
michihisa.uemoto@meisei-u.ac.jp

上原 伸夫 (会計担当) / 宇都宮大学

ueharan@cc.utsunomiya-u.ac.jp

ガラス製および樹脂製全量フラスコの信頼性-

上本 道久



純水を用いた全量フラスコの不確かさの見積りの結果、ガラス製と樹脂 (PMP; ポリメチルペンテン) 製は同等の不確かさを持つことがわかっています。ただし後者は、TCと校正温度の表示のあることが条件です。

産業技術連携推進会議 知的基盤部会 分析分科会活動の紹介ーその2

富田 恵一

前号では、「産業技術連携推進会議 知的基盤部会 分析分科会とは」ということで、概要と歴史について述べた。本号では分析分科会の共同分析(以下、先号で述べた「無機分析」についてのみ示す)で行われた検討事例をいくつか紹介する。本共同分析で主に対象としてきたのは金属材料や岩石などのアルミノけい酸塩質原料である。これら試料に含まれる%オーダーの比較的高濃度の無機元素を定量する場合、炭素などガス分析が一般的な成分を除くと、蛍光X線分析による固体試料の定量か、または固体試料を何らかの前処理により溶液化し、必要に応じて干渉するマトリックス除去や濃縮等後に重量法、滴定法、ICP発光分光分析法 (ICP-ES) など機器分析による定量が主に行われている。本共同分析では、分析用共通試料を配布して各参加者から2回の独立した分析結果の報告を受ける。それらの平均値をとりまとめ、Grubbsの方法による外れ値の検定(危険率5%)及びZスコアの算出を行うとともに、測定法別や前処理法別で整理される。また、分析にあたり詳細なフローと測定条件の提出が義務づけられており、留意

点・問題点、分析に関する質問があればそれも報告される。本会の運営委員会で集約後、回答案を作成し、年に一度の分析分科会の分析技術共同研究検討会において公表して質疑応答を行い、参加者の間で情報は共有される。

以下、データ解析及び質問回答案作成において議論になった具体的事項についていくつか紹介する。

砂丘の砂中のSi、Al、Ca、Mnを分析対象とした回（第66回共同分析）について、その実施方法概要と結果を表1及び2に示す。図1は報告値をAlの定量法と前処理法毎にソートして低値から順に並べたものである。
*の箇所にあったものは棄却されたデータでグラフからは除かれている（方法によっては全てのデータが棄却されているものもある）。

このうち滴定法（前処理は全てアルカリ融解）9件とICP発光分析法（ICP-ES）による45件（前処理は、酸分解9件、酸分解とアルカリ融解併用法1件、アルカリ融解法35件の全体）の定量値のばらつきを比較すると危険率5%（両側）で有意差（F検定）があり、予想されたことではあるが、古典的な滴定法のばらつきが小さいことがわかった。関連して、ICP-ESなどでの定量法がJIS M8853（セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法）に採用されないのはなぜか、という質問も頻繁に寄せられている。これについての回答は、比較的濃度の高いAlについては、相対分析法でない精確性の高い滴定法が確立しており、高価な機械も必要としないためと思われる。同様のJIS Mのうちでも試料のAl濃度が低いものではICP-ESが採用されている。

また、蛍光X線分析法（以下、XRF）（ガラスビード法）は滴定法よりさらに有意にばらつきが小さかった。ただし、原因不明だが、滴定法より平均値が有意ではないがやや高めに見える。

表1 砂丘の砂を対象とした共同分析の概要

配布試料:	砂丘の砂、粉末状（＜150 μm、約100g、1瓶）
分析項目:	けい素(Si)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)の4元素
分析方法:	JIS M8853 セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法、 JIS R5202 セメントの化学分析方法、 他の分析方法を参考に実施する。
ただし、	試料の乾燥は110℃で24時間で行う。

表2 砂丘の砂を対象とした共同分析の結果全体

分析項目	棄却後の値			
	件数	棄却数	平均値(%)	RSD(%)
Si	71	5	36.70	1.65
Al	73	7	5.76	3.06
Ca	69	10	1.080	3.69
Mn	75	3	0.0202	13.4

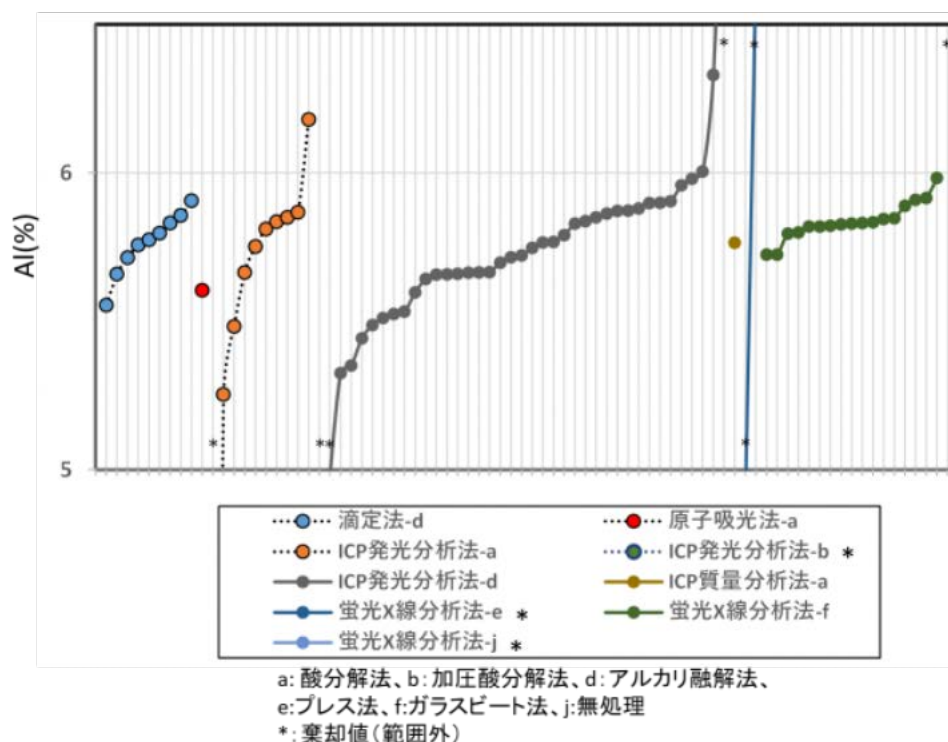


図1 砂丘の砂を対象としたAl共同分析結果（分析方法、前処理法別）

る。XRF（ガラスビード法）による報告値は、いずれも波長分散型の装置を使用し1件を除く残り16件は標準物質を用いた検量線法で定量していた。それに対し、XRF（プレス成形や無処理、全てファンダメンタルパラメーター(FP)法による）での結果は棄却も多くばらつきがかなり大きい傾向となった。これは試料の表面状態がガラスビード法より粗いことやFP法の定量性などが影響しているためと考えられる。

本共同分析は、概要に各種分析法規格を参考として示すのみで、基本的には採用する分析法は報告者が任意に選択できる。そのため、報告される分析方法が多岐にわたり1方法ごとのデータ数が少ないため、方法ごとの母集団の性質が明確にならず、他の要因でのばらつきに埋もれて、方法別の差の原因が明らかにならない場合も多い。しかし、外れ値や寄せられた分析フローから明らかに問題があるデータを除くと、方法ごとの平均値やばらつきに関して、いくつかの傾向の要因については原因を推測できたものもあった。

例えば、火砕流噴出物を対象に強熱減量（Ig. Loss）を実施した回（第65回共同分析）では、図2に示すように、規定では強熱は1025℃、60 min、1回とすることになっているが、実際には異なった処理を行っている報告があり、これを見ると1025℃、3回以上では低めの値の報告がなく、1～2回の熱処理では低めの値が報告されている場合がある。この試料では、規定のとおりではIg. Lossが恒量に達していない可能性が示唆された。

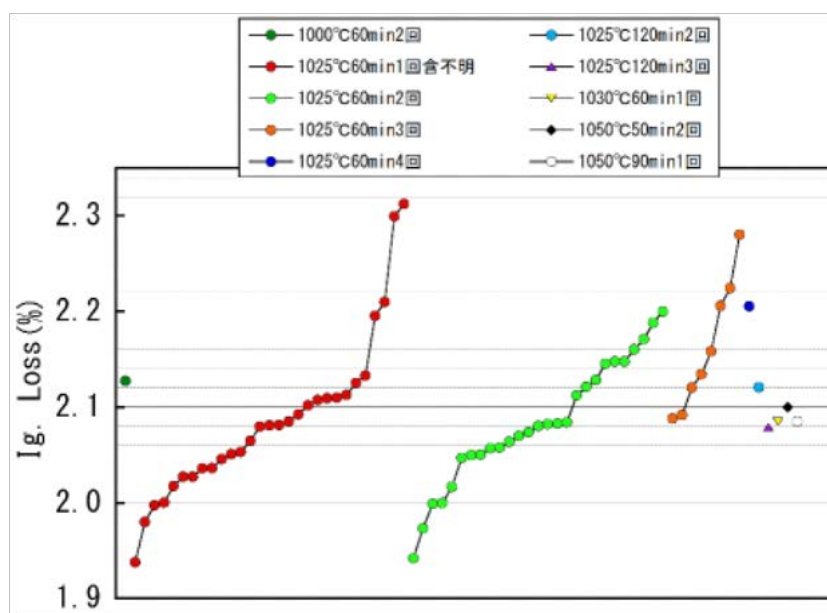


図2 火砕流噴出物を対象とした強熱減量共同分析結果

検討会における質疑応答の事例を紹介する。参加者から頻発する質問の例としては、ICP-ESで測定の際の測定元素に対して内標準元素の選定方法、Naなどによるイオン化干渉の低減のために加えるLi塩などの添加の理由及び効果について（回答：イオン化干渉の度合いを検量線と試料で合わせるため、軸方向観察ではイオン化干渉の影響がより大きくなるので注意する必要がある）などがある。

また、アルミノけい酸塩質原料試料を対象とした分解方法では、定量元素によりふっ化水素酸を使用する酸分解とアルカリ融解のどちらがよいのかという質問も多い。（回答：分解しにくい鉱物や元素を含む場合、アルカリ融解が適しているが、酸分解では分解後の溶液に融剤の成分がないため測定時の干渉が小さい。ただし、分解しやすい試料の場合、干渉や試薬からの汚染の対策をしっかりと行っていれば、両者に差が無いことも多い）

さらに、白金坩堝の洗浄方法や取り扱いについても多くの質問が寄せられている。白金製品は高価であるため、分析担当実務者といえども恐る恐る使用している場合が多い印象がある。例えば、還元炎を当てると炭化物を生成してろくなくなるといわれているが沈殿等のろ紙ごと加熱灰化できないのか（回答：実際には接触面積が小さいので灰化に使用してもPtの劣化は大きくないと考えられる）、また、洗浄方法などについても質問が多い。（回答：塩酸による煮沸、二硫酸カリウムによる融解処理などが使用できる。JIS K 0050 化学分析方法通則 附属書Gも参考になる）これらは、研究室内で先輩後輩とコミュニケーションできれば、問題なく次世代に伝わっていくと思われるが、退職者の代わりに新任が配置されるなど研究室での技術継承が困難であることが少なくないためと考えられる。

本共同分析では、事業を今後も継続することにより、論文等を確認するだけでは伝わりにくい部分でありながら定量結果に大きな影響を与える知識・技術・技能・ノウハウについて、その継承が潤滑に行われる一助になればと考えている。

[地方独立行政法人 北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所 循環資源部 環境システムグループ]

PBL実習科目におけるLED光源比色計の設計、組立と測定課題の開発

鈴木 保任

わたしが勤務する金沢工業大学では、全学部全学科の学生がPBL（課題解決型学習）の一環として「プロジェクトデザイン」と呼ばれる必須科目群を受講する。プロジェクトデザイン（PD）科目では問題の発見から解決にいたるまでの過程と手法をグループで実践しながら学ぶ。4年間に6科目のPD科目が開講され、最後のプロジェクトデザインIIIは「卒業研究」に相当する。一方、最初の科目は1年生前期に行われるプロジェクトデザイン入門である。環境・応用化学科では木曜日の1, 2眼に開講している。最初にデータの取り扱いやグラフの描き方、ExcelやPowerPointの使い方を学ぶ。続いて化学実験の練習として酸塩基滴定実験を行い、その結果をレポートとしてまとめる。後半は5, 6名程度のグループを作り、与えられた「ミッション」を解決する活動を行う。ミッションは4テーマから1テーマを選択し、文献調査を行って実験計画を立てたのちに5週間で実験を行う。データをまとめてポスターを作成し、発表して終了する。

わたしは、退職された先生に代わり昨年より担当をすることとなり、この「ミッション」を考えることになったが、難しくて歯が立たないようなテーマよりは少し低めのハードルで、ということでLEDを光源に用いる比色計を設計製作し、1,10-フェナントロリンで温泉水中の鉄を定量することを目的とした。とはいえ一から設計、一から組み立てる時間もない。部品はある程度の範囲から選択することし、それらの使い方を理解するために必要な電子部品に関する説明やデータシートの見方を説明した。はんだづけをさせるのはハードルが高いため、多数の穴が開いていて穴同士が導通しているブレッドボードを用い、部品や配線を刺すだけで回路を構築できるようにした。LEDなどにはリード線をはんだ付けして提供した。さらに、自分自身で研究のために比色計を作っていた際に困難だったのは光源、セルと検出器をきちんと並べて固定するホルダーの製作だったので、これもこちらで作って提供した。現在では3Dプリンターで簡単に出力できるので自分たちでやってもよいのかもしれないが、3D CADの修得まで考えると難しい。センサーが出力する透過光強度の信号は電圧または抵抗値で出力されるので、テスターで計測した。強度の値を吸光度に変換してExcelで検量線を作成した。

PBLの課題としてはいささか過保護すぎるかもしれないが、4グループのうち1グループは硫化カドミウムセル、1グループは単純なフォトダイオード、残り2グループはアンプを内蔵したフォトICダイオードを用いた比色計を設計、製作し、決定係数が0.987～0.999と高い直線性を有する鉄の検量線を得た。電子回路を組み立てるミッションということでおっかなびっくりだった学生たちも、最後に直線的な検量線を得られた時には達成感を味わっていたようである。わたしも新しい実習課題を開発するというミッションを果たせたのではないかなと思う。

1) KITの特色ある教育「プロジェクトデザイン教育」、
URL: <https://www.kanazawa-it.ac.jp/kyoiku/pd/index.html> (2025年3月27日 access)

[金沢工業大学 バイオ・化学部 環境・応用化学科]

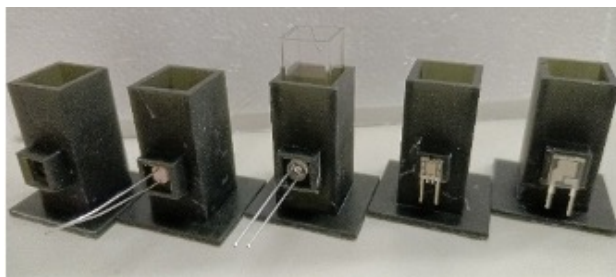


写真1 提供したセルホルダー。提供したLED、検出器のすべてを取り付け可能

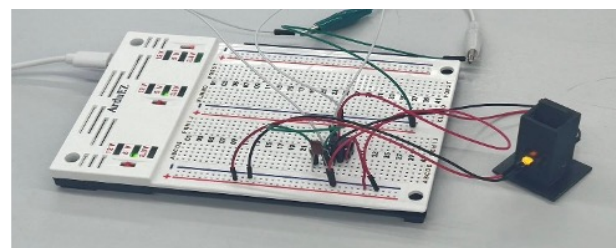


写真2 フォトICダイオードとオペアンプを用いたグループの回路

新入会員の高橋（田中）美穂先生より寄稿いただきました。

皆さま健康に注意を

田中 美穂

上原伸夫先生から「自己紹介がてら、何か書いて」と言われて、なにを書いたらよいのかなあ・・・、と思いつつ書いております。学会におられる方はまだまだ若く、ご自身が病気とは縁遠いかもしれませんが、「悲劇はスキップ」してやってきます。

私の場合には2021年2月13日17時に自宅で滑って半回転してしりもちをつきました。寝ていると全く痛みはないのですが、体を起こすと激痛が走りました。左足は外側にも内側にもパタッと90度倒れます。左足の大腿骨を複雑骨折していました。自力で病院にも行けず、救急車を呼んでもらってかかりつけ医のところに行ったら、「重症ですね。開放骨折しなくてよかったね。」と言われて東京慈恵会医科大学附属第三病院に救急車で運ばれました。病棟の7階にコロナを判別するベットがあり、2日間コロナ陰性でしたら、整形外科の病棟に入院できるという仕組みでした。その前に2キロの重りを左足の足首にまかれ、それを上から通して下ろすという仕組みの器械を手術まで付けられました。人間は骨折してからしばらくすると折れた骨のまま適当にくっついてしまうので、重りを付けた方が「治癒が早い」そうです。トイレもいけません。それで左の膝から股関節までチタンの棒を入れて8週間入院して3月に退院し、大学に行ってみて様子を見ていたら、その4か月後、また、病院から急に電話がかかってきて「骨髓炎の可能性あります」と言われて、緊急入院。入れていたチタンの棒が骨の中にくるくる回って骨を削っていたらしいです。「今度は11ミリのチタンを入れてワッシャー付けて、骨折の両側にチタンのプレートも入れたからね。（9ミリの時はワッシャー付けなかったんかいと思いながら）」と言われ、「難治療性偽関節」という立派な名前を付けられ、足の手術をすると血栓が頭の方に飛ぶ、と言われ、本当に血栓が見つかり、個室に入れてもらいました。わがままな私は6人部屋をコロナのため4人で使う大部屋は夜21時に寝て、朝6時に起きる生活です。テレビもイヤホンです。看護師からは「2回目だから大体わかっているよね」と言われて、学生からの電話がかけられて、パソコンも使える部屋にしてもらいました。手術後も2週間ベットの上で固定でした。全部で20週間個室を借りて、「コロナのために家族はナースステーションしか来てはいけない」という不便な生活をしました。いまだに足は不自由で、リハビリをしております。これまでの学会は自家用車で富山や新幹線で岡山に行くことができたのですが、今回の松山の学会はANAの機内に車いすと杖を入れていただくだけでも申請が必要で、たいへんです。唯一の救いは大学に自家用車で通えることです。男の方が方が骨折は治りやすいそうですが、奥さまや女性研究者の方も、いつかは年を取るので、気をつけて大腿骨を骨折しないようにしてください。測定機器は10年程度しかもたないかもしれませんが、人間は60年も機器として動いているのですから、生物はすごいですね。でも壊れても当たり前か、と思った次第です。

[東京海洋大学 学術研究院 海洋環境科学部門]

