

ユニケミー技報

〔平成 27 年 1 月 1 日 発行〕

No.63

内 容

1. 新春を迎えて
2. 流れ分析の基礎と
手分析との比較
3. 「水晶」つて奥が深い
4. お悩み解決 ユニケミー事例簿
5. 法令紹介・編集後記



謹 賀 新 年

平成 27 年 元旦

皆々様の益々のご清祥をお喜び申し上げます
本年もご愛顧・ご指導のほどよろしくお願い致します



新春を迎えて

(株)ユニケミー 代表取締役社長 服部 寛和



明けましておめでとうございます。皆様におかれましてもよき新年をお迎えのこととお喜び申し上げます。旧年中は格別のご愛顧を賜り厚くお礼を申し上げます。

さて昨年はソチオリンピックに続きワールドカップブラジル大会が夏に開催されるなど明るい話題がある一方、豪雨による広島市の災害や御嶽山の噴火、白馬村等に被害を与えた長野県北部地震など自然の驚異が再び強く感じられた年でした。東北大震災以降日本列島が動かし東海・東南海地震など大変脅威に感じられます。ある講演会で「人間は必ず死ぬ。いつ何時死ぬかかもしれない。夜無事に帰れると思えば朝出かけるかもしれないが、そのまま天国に行き帰れないこともある」と講師が話しましたが、同感に思います。またザックジャパンのイタリア人コーチは、最近の雑誌インタビューで「東北大震災にも下を向かず前に進む日本人が私自身の人生観を変えた」と話しています。何かと考えさせられることの多いこの頃ですが自然の恵みを感謝しながら、その脅威また逆境に挫けずに進みたいと思います。TPPの交渉や消費税の増税などもあり、そして円安傾向となって株式市場の活況がみられます。しかし多くの課題も抱えております。政治の強力なリーダーシップと経済の復活が新たな活気のある日本を再生すると期待します。

どのような状況であれ当社の使命ははっきりしております。技術系の企業である当社にとり、お客様の要望に技術で応えるのが社会における当社の使命と信じます。お客様の声に真摯に耳を傾け、当社への要望をよくお聞きし、お客様の満足が得られるよう精一杯の努力をいたします。お客様が当社をご利用いただき、よかったと思っただけなのが我々の喜びとなります。お客様の事業が円滑に運用されるよう正確なデータの提供をさせていただきます。従業員の研鑽と業務の効率化を行い、どのような課題にも取り組み、技術を磨き、お客様の信頼に答えたいと考えております。

当社の分析等の事業におきましても、FE-EPMAを初めとする材料試験関連の受託を積極的に行ない、環境の事業そして商品事業など一層の展開を図ります。当然のこととしてお客様のご要望に応じたサービスの提供をさせていただきます。そのほか社会貢献としての学生の就業体験や、業界活動の支援など社会貢献も重要なことと捉えております。

長きにわたる皆様方の厚い信頼を損ねないよう、精度管理の充実、優秀な人材の確保、経営基盤の安定化の推進、企業行動規範の遵守なども昨年同様に推進していく覚悟でございます。

最後にご愛顧を賜っております関係各位には重ねて本年も宜しくお願ひ申し上げますとともに、昨年が増えて良き年になりますよう祈念いたしまして、新年の挨拶とさせていただきます。どうぞ本年も変わらぬご支援、ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

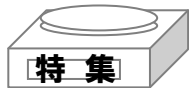
発行 株式会社 **ユニケミー**

〒456-0034 名古屋市熱田区伝馬 1-11-1

営業部 TEL(052)682-5619
FAX(052)679-6281

技術部 TEL(052)682-5069
FAX(052)681-8646

管理部 TEL(052)682-5069
FAX(052)682-5574



流れ分析の基礎と手分析との比較

布目 由佳、原田 恵

1. はじめに

流れ分析は、人の手で行われてきた様々な化学分析を自動化する方法として、環境や食品、医薬品、農業など多くの分野で利用されています。環境分析の分野に2011年3月、工業用水や工場排水などを対象として「JIS K 0170 流れ分析法による水質試験方法」が制定されました。しかし、法令が指定する方法となっていなかったため、工場排水や河川水など水質汚濁に関する環境計量証明に使用されておりました。2013年9月20日工場排水や河川水などの測定法を定める「JIS K 0102 工場排水試験方法」が改正され、分析技術の向上・環境配慮に対応した分析法の観点から流れ分析法が追加されました。JIS K 0102にある多くの方法が環境関連の分析方法として指定されており、それに伴い流れ分析法も公共用水域水質環境基準、地下水環境基準、土壤環境基準及び排水基準等に係る環境庁（現・環境省）告示法に指定されることになって、環境計量証明に適用可能となりました。一部を除く JIS K 0170 が JIS K 0102 に引用され、流れ分析法の主な対象項目は、全窒素、全りんなどの9項目です（表1）。

前述の法改正に合わせて、当社は流れ分析法の一つである連続流れ分析（CFA：continuous flow analysis）の原理を用いた自動化学分析装置を導入しました。

この装置は、試料採取から前処理、測定に至るまで自動でシステム制御されるため、省人化できるほか、分析時間の短縮や人の手による誤差が低減し、精度の向上にもつながります。

ここでは、連続流れ分析を含む流れ分析法の原理や基礎、従来の手分析との比較や特徴を紹介します。

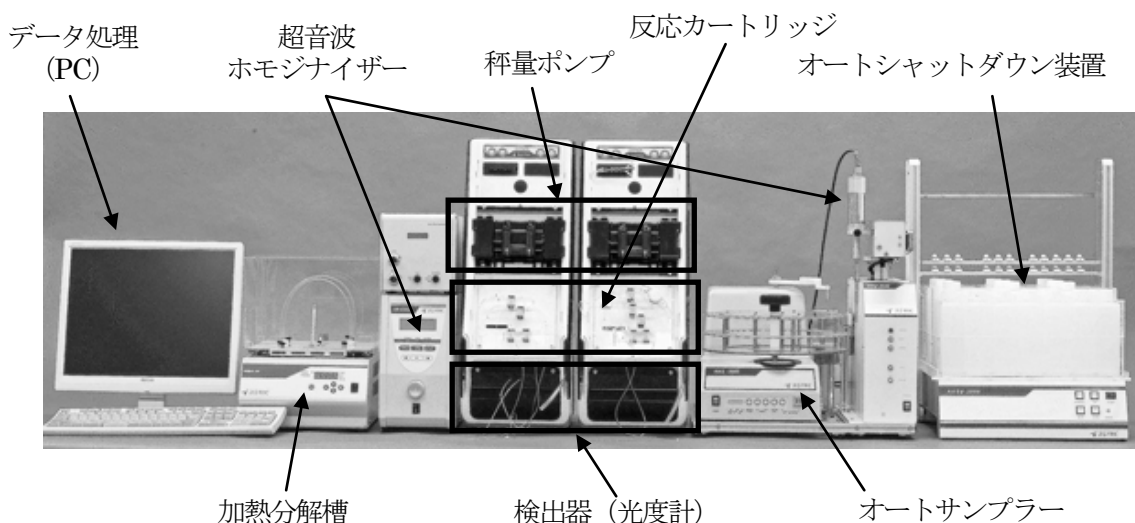
分析項目
アンモニア体窒素
亜硝酸体窒素及び硝酸体窒素
全窒素
りん酸イオン及び全りん
フェノール類
ふっ素化合物
クロム(VI)
陰イオン界面活性剤
シアン化合物

表1 JIS K 0102 に追加された流れ分析法を使用する項目

2. 流れ分析法とは？

流れ分析法は、従来の試料採取、加熱分解（蒸留・分離）、試薬混合、発色、検出器（光度計）による測定の人による操作を全て自動で行います。JIS K 0102 の流れ分析は連続流れ分析（CFA：continuous flow analysis）とフローインジェクション分析（FIA：flow injection analysis）の二つの方法があります。

CFA は1956年にアメリカの生物学者 L.Skeggs が開発した方法で、人体に流れる血液の流れから思いついたとされ、腸に溜まったガスが体外に放出される原理を元に考え出されました。CFA の構成を図1に示します。



*写真はビーエルテック株式会社ホームページより引用

図1 CFAの構成

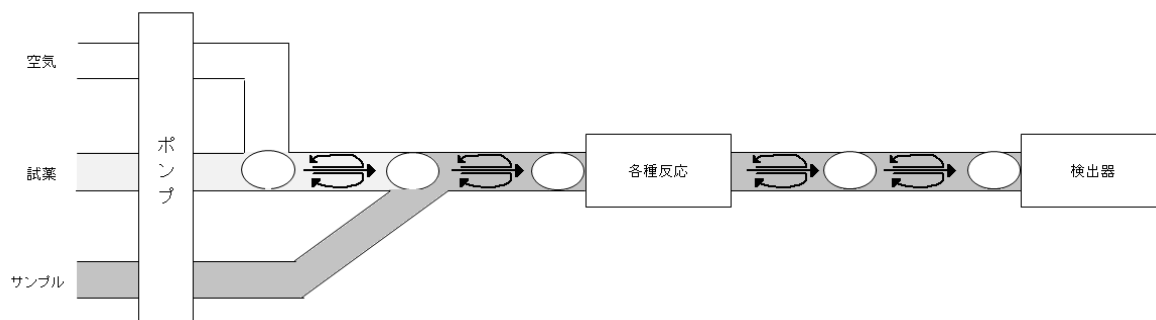


図2 CFA のシステム

CFA は、内径 1~2 mm の管内の一定流量で送液する試薬に空気を規則正しく注入して、一つ一つのセグメントに分けます(空気分節)。その後、合流させたサンプルと反応カートリッジ内で反応させます。生じた反応生成物を下流の検出器に導入し測定します(図2)。空気による分節が液体間での混合を防ぎ、サンプル間の相互汚染を最小限に抑えます。また、管内に過流が生じ混合を促進する働きもあります。

FIA は CFA の原理を基に 1975 年 Ruzicka と Hansen が開発しました。FIA は試薬を送液するポンプや試薬混合・化学反応を行う反応コイル、検出器、データ処理部からなり、CFA とほぼ同じ構成です。FIA は空気分節を行わず、試薬溶液でサンプルを分ける点が CFA と大きく異なります。FIA は CFA より細い内径 0.5~1 mm の管を使用し、管壁との摩擦によりサンプルを分散させ混合します。FIA の測定法は、まず一定量注入したサンプルをバルブを切り替えキャリヤー溶液で押し出し、流路内に導入します。そして、流路内を流れる試薬と合流させ、反応コイルで混合し反応を促進した後、反応液を下流の検出器で測定します。この方法は、試薬溶液と試料溶液の混合が不完全ですが、試薬の流速・流量、注入から検出まで反応条件が常に一定であるため、精度の高い測定値が得られます。反応が不完全でも測定可能であるため完全混合を必要とする CFA より迅速に測定が可能です。また、CFA が反応生成物を測定する際検出器内の脱泡を必要としますが、FIA はその必要がないため機器自体も安価であり小型です。CFA は反応の間サンプルを常に送液しますが、FIA は必要量 (100 μ L 程度) だけ送液するため、廃液が少量となります。

一方、FIA は管が細く詰まりやすいため懸濁物を含む試料を苦手とします。CFA は FIA より管が太く、試料に少々の懸濁物が含まれていても分析が可能です。

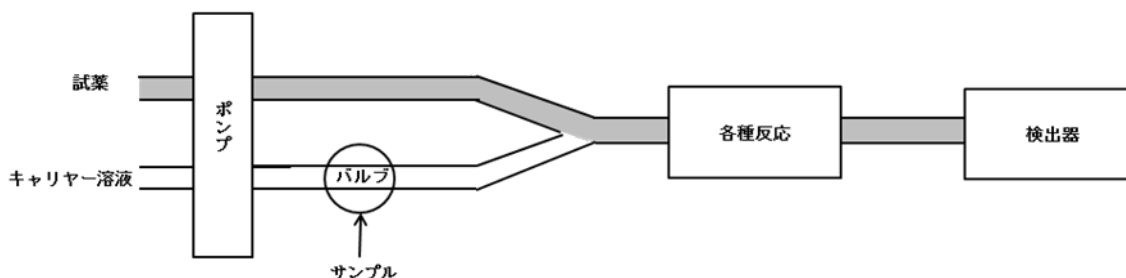


図3 FIA システム

3. 手分析との比較

流れ分析法は手分析と比較して、以下のように様々な利点が挙げられます。

① 簡便な測定

試料をセットするだけの簡単な作業で試薬の混合・前処理から測定まで自動で行うため、人の手で行うピペット操作や検出器での測定など、熟練した技術が要らず簡便に分析できます。また、必要に応じて前処理装置を組み込めるため、様々な試料に対応できます。

② 測定の迅速化

流れ分析法の測定時間は手分析より大幅に短縮できます。例えば全窒素、全りん の測定で手分析は 30 試料あたり 4 時間から 5 時間ですが、流れ分析は通常 20 から 60 試料を 1 時間あまりです。

③ 試料・試薬の少量化

流れ分析は通常試料が手分析より少量で済むため反応に用いる試薬を削減できます。その結果、廃液量が減少し環境負荷を軽減できます。

④ 高感度・高精度

手分析はすべて手操作で行われるので正確な反応条件の制御が困難ですが、流れ分析は試薬量が高精度なポンプで制御され化学反応も常に一定の条件で行えるため、高感度・高精度な測定が可能です。

一方、流れ分析法は苦手な試料もあります。

① 懸濁物が多い試料・粘性の高い試料

流れ分析法は細管に試料を通し反応させます。そのため、細管が詰まるような懸濁物が多い試料や粘性の高い試料は測定できません。懸濁物が多い試料は、ろ過を行うと懸濁物に含まれる目的物質も一緒に除去されてしまうのでその状態を人の目で判断し、目的に応じて懸濁物を強酸で完全分解してから測定します。

② 有機物や金属など妨害物質を含む試料

妨害物質を含む試料の場合、複雑な前処理や強い分解力を要する処理が必要となるため、流れ分析法は対応できません。例えば有機物多量の試料は、流れ分析の前処理で分解しきれず濁りが生じてしまいます。そのため、人の手による前処理で完全に分解して測定します。

③ 強酸・強アルカリ性の試料

強酸・強アルカリ性の試料は、pH 調整が不可能で反応時に影響が出るため、流れ分析法で測定できません。

④ 水以外の試料

水以外例えば油や疎水性液体、固体試料などの試料は対応できません。この場合人の手により融解、ボンベ燃焼、強酸などで妨害物質や有機物を完全に分解・除去し、発色または滴定によって測定を行います。

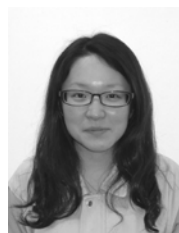
4. おわりに

CFA は 3 項で説明したように、多くの利点がありますが対応できない試料もあります。その「CFA の苦手な分析サンプル」は、従来培ってきた手分析の技術で今後も対応していきます。

当社は、本事例のように最新の機器分析法と手分析の技術を併用し、お客様の様々なニーズに応えます。ユニークかつユニバーサルなケミストリーで「お客様のニーズには全力で応える！！」が当社の理念であり、長年蓄積したノウハウを駆使してお客様に精確な分析データを提供してきました。環境分析の分野は自動化や省人化がより加速していますが、お客様の目的に合ったデータを提供するために必要な手分析の技術を今後も研鑽を重ねることに努めていきます。

参考文献

1. JIS K 0102 工場排水試験方法 (2013)
2. JIS K 0170-1~9 流れ分析法による水質試験方法 (2011)
3. 日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会：“役にたつフローインジェクション分析” (2009) 医学評論社
4. ビーエルテック：“連続流れ分析法 ～自動化学分析 CFA の基礎から環境分析まで～” (2009) 環境新聞社
5. 中村栄子：J. Flow Injection Anal, Vol.31, p39-46, 2014



技術部 試験一課
布目 由佳



技術部 試験一課
原田 恵



「水晶」って奥が深い

住田 龍彦

私は趣味で指輪やネックレスなどのアクセサリーを収集しています。パワーストーン（天然石）ブレスレットを知人から頂いた1年ほど前から、ブレスレットを中心に天然水晶のアクセサリーを収集するようになりました。しかし、市販のブレスレットは多くが女性向けでサイズが小さいため、私の腕に合うサイズがほとんどありません。天然石の収集を始めた頃は、市販のブレスレットに石を追加してサイズを合わせていました。今では自分でデザインしたブレスレットを作るようになり、気に入った石を選んで好きなデザインのオリジナルブレスレットを製作して楽しんでいます（写真1）。

ある日ブレスレットを作っていると、水晶の一種である紅水晶（ローズクォーツ）が割れてしまいました。その時、急に「これは偽物ではないか」と不安が心をよぎりました。そこで、「水晶」をテーマにユニケミーらしく理化学的な視点で調査しました。



写真1 製作した天然石のオリジナルブレスレット

水晶（英：rock crystal）は、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）からなる鉱物、石英（英：Quartz）の一種です。その中で特に無色透明な石英を水晶と呼びます。私の持っているパワーストーンが本物か偽物かを調べる前に、本物と偽物の定義を決めなければなりません。まず、本物が石英で偽物がガラスと定義します。石英もガラスも主成分は SiO_2 です。しかし、一般的に密度や熱伝導率、硬度などの物性が異なるため、比較的簡単に判別できます。また、石英は結晶質である一方、ガラスは非晶質で比較的不純物が多くなっています。他のガラスと比べて極めて純度が高い石英ガラスは熔融石英やシリカガラスとも呼ばれ、非常に透明で耐熱性や耐腐食性にすぐれているため、理化学分析をはじめ工業の用途にも幅広く使用されています。石英とガラスの違いとするテーマからややもすると混同しそうな石英ガラスですが、ガラスの一種であり非晶質です。そのため、元素組成が同じでも結晶構造を分析するX線回折装置（XRD）により、違いが明確に判別できます（図1）。

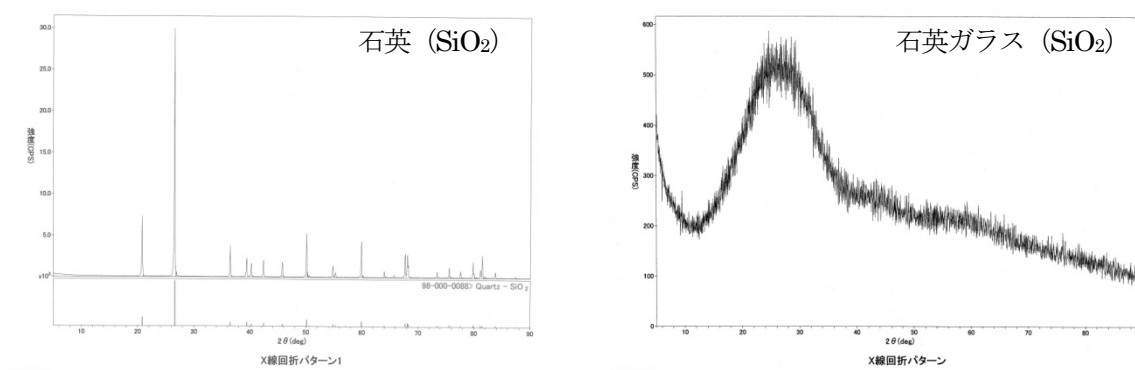


図1 石英と石英ガラスのXRDチャート

しかし、本物か偽物かの定義を天然水晶と人工水晶（溶錬水晶とも言われる）とした場合、一般的に理化学技術を駆使しても判別は容易ではありません。しかし機会があれば実際に判別方法の確立をチャレンジしたいと思います。インターネット上のアクセサリー販売サイトは、本物か偽物の区別として天然石と人工石そして石英とガラスの違いを混同して掲載している場合が散見されますのでご注意ください。

さて、水晶は「無色透明な石英」ですが、前述のローズクォーツや紫水晶（アメシスト）、黄水晶（シリトン）、煙水晶（スモーキークォーツ）、黒水晶（モーリオン）など様々な色調があります。

アメシストの紫色は、不純物として微量の鉄を含むため、それを加熱すると黄色に変わりシリトンになります。その他の水晶の発色原因は諸説ありますが、ピンク色のローズクォーツはマンガンやアルミニウム、褐色のスモーキークォーツは微量のアルミニウムを不純物として含むとされています。モーリオンは不純物ではなく結晶構造の不整により黒色に見えます。

そこで、この説を確かめるため実際に私が持っている3種類の“自称”天然水晶を使い電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）により元素の組成を分析しました（図2、表1）。その結果アメシストは前述の通り鉄を確認できましたが、アルミニウムも検出しました。また、ローズクォーツもアルミニウムを検出しましたがマンガンは検出しませんでした。同じローズクォーツでも色の濃淡に違いがあり、今回は淡い色のローズクォーツを分析しました。微量の元素成分が色の濃さに関係するか今後検証したいと思います。

不純物濃度のより精確な分析は、前処理の後誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）や誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用いる定量により行えます。

理化学分析は時代とともにますます発展していますが、天然か人工かの判断は技術が発展した現代でも専門家による鑑定が遥かに優れているようです。最後に、宝石や骨董品は自分が一番信頼できる人やお店から購入することを“スイショウ”します。

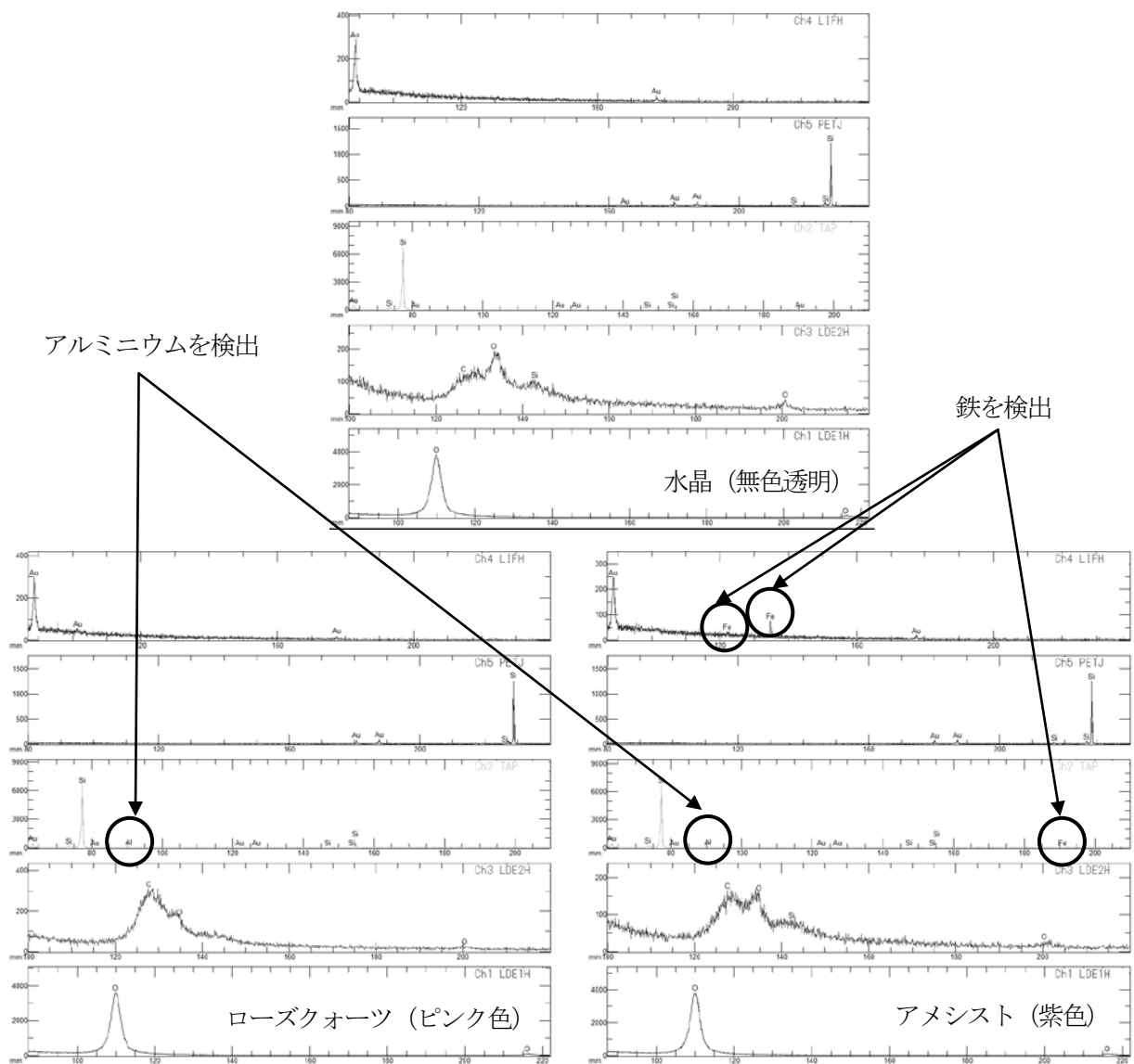


図2 EPMAの元素分析データ

導通処理：金コーティング

表1 EPMAによるパワーストーンの元素分析結果

石の種類	多量 (10%以上)	中量 (1~10%)	少量 (1%以下)
水晶 (無色透明)	Si ₂ O	C	—
ローズクォーツ (ピンク色)	Si ₂ O	C	Al
アメシスト (紫色)	Si ₂ O	C, Fe	Al

概略組成はZAF効果を考慮した半定量値(mass%)を基に表示

参考文献

1. 堀秀道：“楽しい鉱物学 基礎知識から鑑定まで” (1990) 草思社
2. 木下亀城他：“標準原色図鑑全集(6)岩石鉱物” (1967) 保育社



技術部 試験一課
住田 龍彦