

総論

—化学分析を始める前に—

小 熊 幸 一

はじめに

化学分析 (chemical analysis) とは、化学種の定性及び/又は定量に用いる操作及び技術であって、これには化学的及び/又は物理的な各種の原理に基づいた多くの種類がある。時折、物理的な原理に基づいた分析を物理分析とよぶことがあるが、それも化学分析であって、物理分析とよぶのは適切ではない。また、古くは、主に化学的な原理に基づく重量分析、容量分析及び物理的な原理に基づく機器分析の3種類に区分していたが、化学的な原理に基づく分析も機器を用いて行われることが多くなっているため、日本工業規格の化学分析方法通則 (JIS K0050-2005) では、これらの区分は廃止された。

本稿では、まず化学分析の主な種類を復習し、次いで定量を目的とした化学分析に共通の基本的なことからについて解説したい。

1 化学分析の種類

主な化学分析には次のようなものがある¹⁾。各分析の詳細な説明については多くの成書があるので参照されたい。

1.1 重量分析

定量したい成分 (これを分析種とよぶ) を一定の組成の純物質として分離し、その質量又は残りの部分の質量から分析種を定量する分析法である。重量分析は、分析種の分離法によって次の3種類に分類される。

- 1) 沈殿重量分析：試料溶液中の分析種を沈殿として分離し、その沈殿の質量、又はその沈殿から誘導される組成が一定の物質の質量を測定して定量する方法。
- 2) ガス重量分析：試料を加熱又は試料に試薬を反応させ、試料中の分析種を気体として取り出し、その気体を適切な吸収剤に吸収させる。そのときの吸収剤の質量増加量を測定して定量する方法。
- 3) 電解重量分析：試料溶液中の分析種を電気分解によって電極上に析出させて分離し、その析出物の質量

を測定して定量する方法。

1.2 容量分析

滴定操作によって試料溶液中の分析種の全量と定量的に反応する標準液の体積を求め、その値から分析種を定量する分析法である。滴定に利用する化学反応の種類によって次の4種類に分類される。

- 1) 中和滴定 (酸塩基滴定)：酸と塩基との中和反応を利用する滴定。
- 2) 酸化還元滴定：酸化還元反応を利用する滴定。
- 3) 錯滴定：錯体の生成又は分解反応を利用する滴定。
- 4) 沈殿滴定：沈殿の生成又は消滅を利用する滴定。

1.3 光分析

光の放射、吸収、散乱などを利用して行う分析法である。この分析法には、紫外・可視分光分析、赤外分光分析、近赤外分光分析、ラマン分光分析、蛍光光度分析、原子吸光分析、炎光光度分析、発光分光分析 (ICP 発光分光分析、スパーク放電発光分光分析など)、化学発光分析などがある。

1.4 電磁気分析

X線、電子線、イオンビーム、電場、磁場などを分析種に作用させて、分子、原子などについての情報を得る分析法である。これには次のようなものがある。X線回折分析、蛍光X線分析、電子線マイクロアナリシス、光電子分光分析、核磁気共鳴分析、電子スピン共鳴分析、質量分析 (誘導結合プラズマ質量分析、グロー放電質量分析、二次イオン質量分析など)、走査電子顕微鏡試験、透過電子顕微鏡試験など。

1.5 電気分析

物質の電氣的性質又は電気化学的性質を利用した分析法である。電位差滴定、電流滴定、電量滴定、ボルタンメトリー、イオン電極測定法、電気伝導率測定法などがある。

Process of Chemical Analysis—Introduction to Chemical Analysis : Outline of the Quantitative Analysis Process.

1.6 クロマトグラフィー及び関連分析

複数の成分を含む試料を移動相に加え、固定相に対する各成分の吸着、分配などの差異に基づいて分離を行う分析法である。これには、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動分析などがある。

1.7 熱分析

設定したプログラムに従って物質の温度を変えながら、その物質及び（又は）その反応生成物の物理的性質を温度の関数として測定する分析法である。代表的なものに、示差熱分析、示差走査熱量測定法、熱重量測定法、熱機械測定法などがある。

1.8 複合技術による分析²⁾³⁾

分離機能を主体とする技術と分光学的機能を主体とする技術をオンラインで組み合わせると、それぞれを単独で用いる場合に比べてより高度な（確度の高い）情報が得られる。例えば、クロマトグラフィーでは、保持時間によって定性分析を行うのが一般的であるが、ある実験条件下で同じ保持時間を示す物質が複数ある場合には誤った判断をすることがありうる。このような場合、図1に示すように、クロマトグラフィーで分離した成分を質量分析でさらに分析すれば誤った判断を防ぐことができる。上記のように性格の異なる分析技術の組み合わせは複合技術（hyphenated techniques）とよばれ、この種の分析技術には次のようなものがある。ただし、試料はハイフンの左側に書かれた方法で最初に分析され、引き続き右側の方法で分析されることを意味している。

GC-MS, GC-FTIR, GC-AES, LC-MS, LC-FTIR, LC-NMR, CE-FTIR, CE-MS, TLC-MS, TLC-FTIR

ここで、GC：ガスクロマトグラフィー、MS：質量分析、FTIR：フーリエ変換赤外分光分析、AES：原子発光分光分析、LC：液体クロマトグラフィー、NMR：核磁気共鳴分析、CE：キャピラリー電気泳動分析、TLC：薄層クロマトグラフィー。

1.9 その他の分析

放射化分析、フローインジェクション分析などがある。

2 化学分析の流れ

化学分析は、一般的に図2に示すような段階を踏んで行われる。すなわち、まず何が目的なのかを確認し、その目的に適した分析法を選択（設計）し実際に分析を行う。得られた分析値を解析して適切な結果と判断した場合はその分析値を提示する。他方、分析値が最初に確認した目的に対して適切でない場合は、分析法の検討に

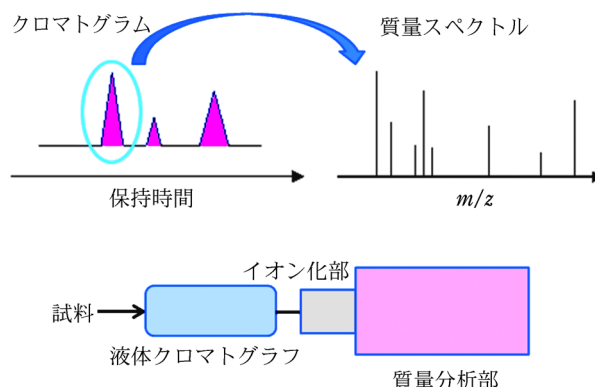


図1 LC-MSの模式図

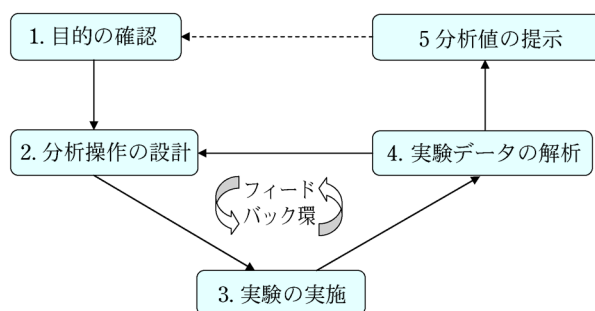


図2 化学分析の流れ

さかのぼって見直す必要がある。したがって、分析化学者は図中の各段階に含まれることがらを十分に考慮した上で目的に合った分析操作を設計し、実行することが望まれる。以下に、上記の化学分析に共通する試料採取までの各段階の要点を解説する。

2.1 目的の確認

化学分析を行うのは必ず問題があつてのことである。したがって、先ず次のようなことについて明らかにすることが必要である。分析法を決定する最も重要な要因は“必要とされる情報”である。

- (1) 何が問題か
- (2) 何を知りたいのか
- (3) 必要なのは定性的情報なのか定量的情報なのか
- (4) 得られた情報は誰が何の目的に使うのか

2.2 分析法の選択

分析の目的が明確になったら、次に分析法を選択（設計）する。この段階では以下のようなことを考慮する。

- (1) 必要な分析値の正確さと精度
- (2) 実験に使える労力、時間及び予算
- (3) 利用できる器具と装置
- (4) 専門的知識と経験
- (5) 試料の種類と量
- (6) 分析成分の想定される濃度とその範囲(必要な感度)
- (7) 試料中に想定される共存成分とその含有率(想定さ

れる妨害とその排除に必要な選択性)

- (8) 分析コスト
- (9) 自動化の必要性の有無
- (10) 文献に基づく分析法の検索
- (11) 標準分析法の有無

ここで注意したいことは、分析成分の濃度（含有率）によっては古典的な滴定や重量分析がふさわしい場合があることである。ISO 9507 及びこれを翻訳した JIS M8212 に採用されている鉄鉱石中の全鉄の定量法はニクロム酸カリウム標準液を用いる酸化還元滴定である。この方法は、全鉄含有率質量分率 30%以上 72%以下の試料に適用され、熟練した分析技術者によれば有効数字 4 桁^{けた}の分析値が得られると聞いている。表 1⁴⁾ に示すように、一般に高感度な分析法は精度が低い傾向があることを覚えておくとよい。

工程管理や環境モニタリングなどの現場では、短時間で分析値を得ることが要求される。例えば、ある基準値を上回っているか、下回っているかが分かればよい、という場合がある。このようなときは、精度を犠牲にしても短時間で分析値が得られる方法を採用するのが妥当である。

迅速性に関連していえることは、実験には各操作に必要な十分な器具を使い分けることが大事である。言い換えると、精密に行う必要がある操作には精密な目盛の器具を使い、大まかでよい操作には大まかな目盛の器具を使う、ことである。例えば、滴定分析や紫外・可視分光分析で緩衝液を加えるには、駒込ピペットを使えばよいのであって、全量ピペットを使う必要はない。詳しいことは 7 号（予定）の「容量のはかりかた」を参照されたい。

近年、高純度材料分析や環境分析の分野で微量成分を測定する必要性が増し、これに対応して高感度な分析機

器が開発されている。かつて本学会主催のセミナーで実際にあった話であるが、ICP 質量分析装置が利用できるからと試料溶液を 10000 倍も希釈して測定した受講者がいた。高倍率の希釈は、希釈操作そのものによる大きな誤差が生じやすく、分析結果の精確さを損なうものとなるので避けたほうがよい。

分析コストは使用する試薬、器具、装置によって大きく異なるため、これらは目的に合わせて選ぶ必要がある。お金をかければよいというものではない。例えば、0.1~1 g の試料に 100 µg/g 程度含まれる成分の定量であれば、通常の特級試薬とガラス器具を用い、フレイム原子吸光分析あるいは ICP 発光分析装置で測定することができることが多い。一方、分析に使える試料が 0.1 g 程度で、分析成分が数十 ng/g しか含まれていない場合は、試薬と器具からの汚染に配慮する必要があり、高価な高純度試薬と、不純物含有量の比較的少ない石英製あるいはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の器具を使う必要がある。測定装置も高感度な ICP 質量分析装置などに限定され、場合によっては維持費のかかるクリーンルームでの実験が必要となることがある。

2・3 試料の採取（入手）と保管

分析操作の出発点は試料の採取である。試料をいつ、どのように採取するかは目的とする情報によって異なり、その判断には経験が必要であるため、初心者は文献を参考にするとよい。

採取できる試料の量は、やっと 1 回の分析ができる程度の少量の場合もあれば、ほんの一部を分けとって分析するほど大量の場合もあり、様々である。後者では、分析成分の偏析（局所的に不均一になること）に注意することが必要である。すなわち、試料全体の平均的な組成を知りたい場合には、JIS 等の試料採取技術を参考に

表 1 分析法の比較^{a)}

方 法	適用濃度範囲 (mol/L)	精度 ^{b)} (%)	迅速性	分析費用
重量分析法	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	0.1	遅い	安い
滴定法	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁴	0.1~1	中程度	安い
電位差測定法	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶	2	速い	安い
電量分析法 (クーロメトリー)	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁴	0.01~2	遅い~中程度	中程度
ポルタンメトリー	10 ⁻³ ~10 ⁻¹⁰	2~5	中程度	中程度
分光光度分析法	10 ⁻³ ~10 ⁻⁶	2	速い~中程度	安い~中程度
蛍光分析法	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁹	2~5	中程度	中程度
原子スペクトル分析法	10 ⁻³ ~10 ⁻⁹	2~10	速い	中程度~高い
クロマトグラフィー	10 ⁻³ ~10 ⁻⁹	2~5	速い~中程度	中程度~高い

a) 文献 4) より抜粋（転載許可取得済み）。表中の数値はおおよその目安を示す。

b) 相対標準偏差を示す。

表 2 高分子材料のガス透過性^{a)} (20~30°C)⁶⁾

高分子材料 ^{b)}	ガ ス			水
	窒 素	酸 素	二酸化炭素	
FEP	21.5	59	17	500
PCTFE	0.09-1.3	0.25-5.4	0.48-12.5	3-360
PP	4.4	23	92	700
LDPE	20	59	280	2100
HDPE	3.3	11	43	120
PVC	0.4-1.7	1.2-6	10.2-37	2600-6300
PC	3	20	85	7000
シリコンゴム	1000-6000	6000-30000	106000	
ポリアミド	0.1-0.7	0.38	1.6	700-17000

a) 単位： $\left\{ \frac{\text{cm}^3(\text{標準状態}) \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right\} \times 10^{10}$

b) FEP：フッ化エチレンプロピレン；PCTFE：ポリ塩化トリフッ化エチレン；PP：ポリプロピレン；LDPE：低密度ポリエチレン；HDPE：高密度ポリエチレン；PVC：ポリ塩化ビニル；PC：ポリカーボネート

して試料全体を代表する試料を得ることが大事である。

ところで、採取（入手）した試料をすぐに分析しないで保管する場合は、試料の変性防止や汚染防止に注意する必要がある。これらの具体的方法については専門書を参照されたい⁵⁾。汚染防止の上で気をつけることは、表2に示すように、プラスチック製品は通気性があることである。例えば、空気中の酸素又は水蒸気が容器内へ侵入し、揮発性成分が容器内から外部へ拡散する。なお、プラスチック容器壁を透過する物質量は器壁の厚さや温度に依存し、報告値と異なることがある。

試料の汚染を防ぐ一つの方法は、試料の入った容器等をきれいなプラスチック製袋に二重、三重に包み、清浄な場所に保管することである。

3 化学分析を行うにあたって

論文に書いてある分析操作は、化学分析の専門家を対象にしたものが一般的である。また、参考書に載っている分析操作も初心者を念頭において書かれたものは少ない。ここでは、分析操作の表面には現れないが、ぜひ心得てほしいことを補足したい。なお、JISの分析法は比較的親切に記載されているが、初心者はJIS化学分析の解説書⁷⁾を参照されるとよい。

3.1 機器による分析の落とし穴

日本分析化学会主催の分析化学基礎セミナー（無機分析編）における最近のアンケートに「分離濃縮法は、実務での経験がないため、若干難しく感じた」、「試料の前処理技術の講義は、前処理の経験がないため理解できなかった」という回答があった。分析機器の進歩には著し

いものがあり、これらの回答の裏に、どんな試料でも、そのまま、あるいは溶液にするだけで、機器によって分析ができるという思い違いがなければよいがと心配になる。

定量分析に用いられる機器から得られるものは、分析成分濃度そのものではなく、分析成分の濃度に関係づけられる電流や電圧などの信号である。分析機器は、例えばどんなに高価なものであっても、共存成分の影響をまったく受けないということはない、と思ったほうが無難である。万一、分析機器が他の成分の影響を受けた信号を発しているも表面上は分からない。したがって、得られた信号を鵜呑みにすると大きな間違いを冒す可能性がある。前節で分析法の選択の(7)に記載した「試料中に想定される共存成分とその含有率（想定される妨害とその排除に必要な選択性）」について十分気をつけて戴きたい。具体的には、用いる機器を含めた各分析法の長所と短所をあらかじめよく調べ、共存成分による妨害が予想される場合は、分離⁸⁾⁹⁾やマスキング¹⁰⁾などの適切な対策をたてることである。

選択した分析法が正しい分析値を与える方法であることを客観的に確かめたいときは、試料と組成の似た標準物質を分析して認証値との一致の程度を調べるとよい。最近では分析値の信頼性確保の観点から多様な標準物質が国内・外で作成され、入手しやすくなっている。なお、標準物質の活用の仕方については詳しい参考書¹¹⁾があるので参照されたい。

3.2 分析値はばらつくもの

ある試料について繰り返し分析したときの定量値は、

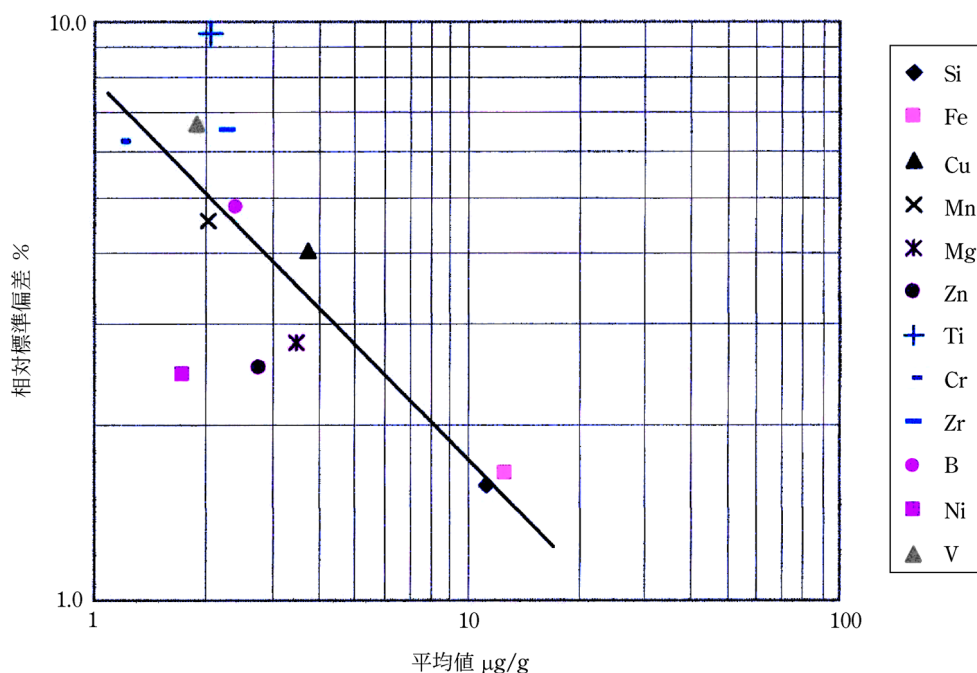


図3 高純度アルミニウム認証標準物質の均質性試験¹²⁾

場合によって程度こそ異なるが、一定とはならない。これは、どんなに丁寧に実験したと思っても、一つの分析値を得るまでの間に行ういくつかの実験操作をまったく同じには繰り返せない、ことがその理由の一つである。例えば、使った器具の清浄度、溶液を量り取る際の全量ピペットの操作、沈殿を濾過したときの沈殿と濾紙の洗浄、測定装置の調整などは、初心者であればあるほど実験のたびに少しずつ異なる。一般に、実験を繰り返し熟練するにつれて分析値のばらつき（相対標準偏差）は減少する。

また、図3（高純度アルミニウム認証標準物質の均質性試験）に示すように、分析成分が低濃度であるほど（微量であるほど）得られる分析値のばらつきは大きくなるのが普通である。なぜなら、微量成分であれば用いる機器の安定性も相対的に大きな影響を与える。さらには、試薬や水、あるいは実験環境からのわずかな汚染も無視できなくなってくる。したがって、主成分の分析では再現性の良い結果が得られて、微量成分の分析では同じように実験して再現性が悪くなったとしても分析技術が低下したと悲観する必要はない。

4 まとめにかえて

化学分析に含まれる一つ一つの操作は、必ず意味があって行うのであって、その意味は化学的に説明できるものである。様々な実験を経験して分析技術を習得することと並行し、各操作の化学的背景を自分の言葉（知識）で説明する努力を積み重ねることが、自分の分析結果に対して自信が持てるようになる道の一つと思う。

文 献

- 1) JIS K 0050 : 2005 (化学分析方法通則)
- 2) R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer (ed) : "Analytical Chemistry", p. 927 (1998), (Wiley-VCH, Weinheim).
- 3) L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan : "Introduction to Modern Liquid Chromatography, 3rd ed", (2010), (Wiley, Hoboken).
- 4) 原口紘丞監訳 : "原書6版 クリスチャン分析化学 I. 基礎編", p. 15 (2005), (丸善).
- 5) 中村 洋監 : "分析試料前処理ハンドブック", (2003), (丸善).
- 6) A. G. Howard, P. J. Statham : Inorganic Trace Analysis : Philosophy and Practice, p. 44 (1993), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 7) 田中龍彦, 石橋耀一, 小野昭紘, 四角目和宏, 高田九二雄 : "化学分析の基礎と実際", (2008), (日本規格協会).
- 8) 平井昭司監 : "現場で役立つ化学分析の基礎", (2006), (オーム社).
- 9) 平井昭司監 : "現場で役立つ金属分析の基礎 -鉄・非鉄・セラミックスの元素分析-", (2009), (オーム社).
- 10) 黒田六郎, 小熊幸一訳 : "化学反応のマスクングとデマスクング", (1971), (講談社).
- 11) 久保田正明編著 : "化学分析・試験に役立つ 標準物質活用ガイド", (2009), (丸善).
- 12) 日本分析化学会 : 高純度アルミニウム標準物質 JSAC 0121-C 技術報告書, (2003).



小熊幸一 (Koichi OGUMA)

(株)日産アーク (〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1)。東京教育大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》環境試料及び工業材料中の微量成分分析。《主な著書》“環境測定と分析機器 第2版” (共著), (株)日本環境測定分析協会。

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内 容

談話室 : 分析化学, 分析方法・技術, 本会事業 (会誌, 各種会合など) に関する提案, 意見, 質問などを自由な立場で記述したもの。

インフォメーション : 支部関係行事, 研究懇談会, 国際会議, 分析化学に関連する各種会合の報告, 分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板 : 分析化学に関連する他学協会, 国公立機関の主催する講習会, シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は1200~2400字 (但し, 掲示板は

400字) とします。2) 図・文献は, 原則として使用しないでください。3) 表は, 必要最小限にとめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は, 自由投稿欄ですので, 積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[電話 : 03-3490-3537]