2025年9月22日

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.4

❖ 巻頭写真
- 三種類のビーカー.....**上本道久**

❖ 目次
- 非破壊分析と試料調製の勘所 —固相抽出との連携による新たな可能性.....**古庄義明**

❖ 新入会員より
- 環境計量証明事業に根差した化学分析の現状と課題 ..... **杉江昌**

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

三種類のビーカー

上本　道久

ビーカーには用途によって三種類の形状があります。適切に使い分けたいものです。

非破壊分析と試料調製の勘所 — 固相抽出との連携による新たな可能性

古庄　義明

1. はじめに

材料開発、環境モニタリング、品質管理など、元素分析が求められる現場は実に多方面にわたる。その中で、試料を破壊することなく組成情報を取得できる非破壊分析法は、いまや標準的な分析技術となりつつある。蛍光X線分析（XRF）、中でもエネルギー分散型蛍光X線分析（EDX）は、その扱いやすさ、迅速な測定、そして非破壊という特長から、多くの現場で利用されている。しかし、「簡単に測れる」という利便性の裏側には、試料調製におけるわずかな差異が結果に大きく影響するという「落とし穴」が存在するのも事実である。本稿では、「非破壊分析なら何でもすぐに測れる」という、分析初心者が陥りがちな考え方に焦点を当て、試料調製の重要性について述べていきたい。さらに、元素分析に利用されるようになって久しい固相抽出法の原理と用途を振り返りながら、非破壊分析と組み合わせたときに期待できる簡易分析法の可能性についても論じていきたい。

2. 元素分析のための固相抽出

固相抽出法（Solid Phase Extraction, SPE）は、環境水や食品試料など、複雑なマトリックスから目的成分を選択的に分離・濃縮する前処理技術である。元素分析には、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂を用いた分離が一般的である。近年では、イミノ二酢酸基（IDA型）を有するキレート樹脂固相が汎用されるようになった。IDA型キレート樹脂固相は、2価以上の金属イオンに対する高い選択性を示すことから選択的な分離精製方法として有用である。公的分析方法としても、工業用水・工場排水試験方法（JIS　K0102）、食品衛生法（平成24年厚生労働省令第　163　号）などに採用されている。通常、固相抽出後にはICP-AESやICP-MSなど湿式分析機器を用いて元素濃度を測定する。しかしながら、抽出後の固相そのものを非破壊で分析できれば『前処理から分析までのプロセスをさらに簡略化できるのではないか？』という、そんな発想から得た測定事例を後述する。

3. 非破壊分析法の利用

非破壊分析方法の一つとして取り上げられることも多いエネルギー分散型蛍光X線分析（EDX）は、固体・液体問わず試料の直接測定が可能である。特別な前処理が不要という特徴から、初学者にも取り組みやすい印象を与えている。しかし、実際に測定現場に立つと、試料状態が分析結果に及ぼす影響の大きさに驚かされることになる。 たとえば、図1のような状況を想像してみたい。

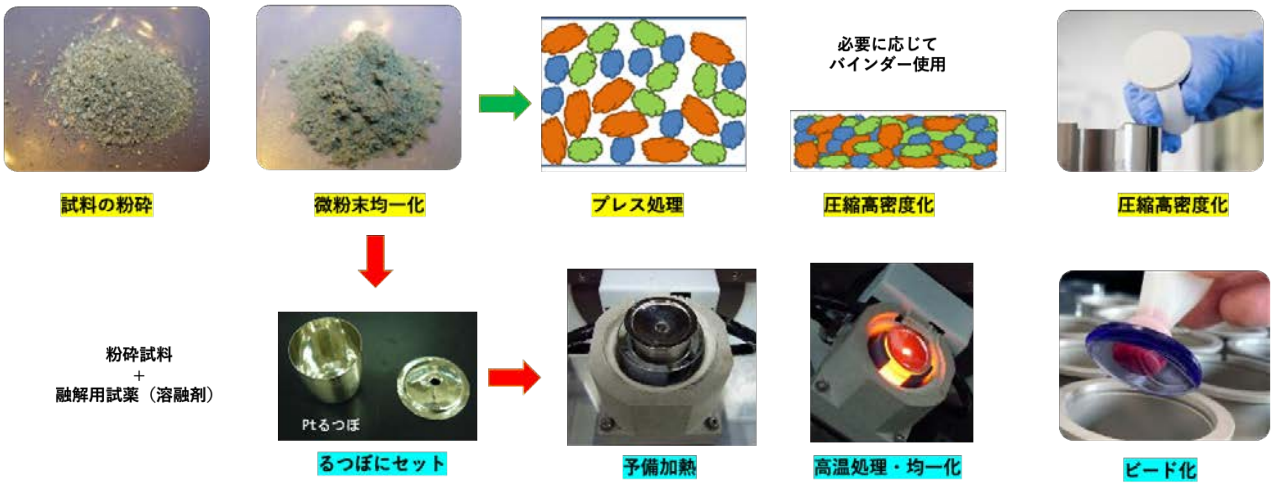


図１. EDX測定のための試料調製（微細化、均一化）の事例

- 固体塊のまま測定 → 表面のみの成分情報 (A)
- 微粉末化して測定 → 試料全体の平均組成が反映される(B)
- プレス成形 → 密度均一化により安定したデータ取得(A, B)
- 溶融ビード化 → 粒度効果などの不均一効果を除去し高レベルの精度確保(C)

これらの工程を「どこまでやるか」で、結果の信頼性は劇的に変化する。（表１）たとえ同じ装置、同じ試料であっても、「どのように調製したか」によって得られるデータの意味はまったく異なるはずである。この事象も、分析初心者が見落としがちな要素の一つともいえよう 。また、レーザーアブレーション（LA）など局所分析法でも、試料表面の状態が分析精度に直結することが広く知られており、適切な試料調製が分析成功の鍵であることは、異なる原理に基づく固体試料の直接分析においても類似の考察がなされるのではないだろうか。

表１．同一試料におけるプレス成型処理と溶融ビード化処理後のEDX測定結果の比較

	プレス成形		溶融ビード
	A. 未処理+プレス [%]	B. 微粉末化+プレス [%]	C. 微粉末化+溶融 [%]
Na_2O_3	0.6	0.7	0.7
MgO	0.91	0.97	1.1
Al_2O_3	7.6	8.5	8.8
SiO_2	34.6	44.2	58.0
P_2O_5	0.4	0.38	0.28
SO_3	11.8	10.0	6.1
K_2O	1.14	1.27	1.22
CaO	20.4	19.2	16.4
TiO_2	0.41	0.42	0.41
Fe_2O_3	2.87	3.08	3.18

試料調製：灰と$CaSO_4$の二成分混合粉末（A.プレス処理のみ、B. 微粉末化後プレス処理、C. 微粉末化後溶融処理）
最も信頼性の高い測定結果を得るためには、より均一化された試料調製が求められることがわかる

4. 非破壊分析における試料調製

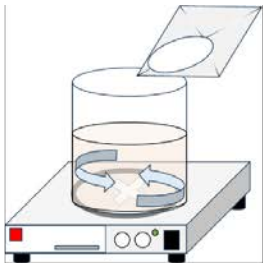
固体試料だけではない。液体試料においても、適切な試料調製は結果の再現性を高める。EDXでは液体試料をサンプルカップに注ぎ、フィルムで密封して測定する手法が一般的である。しかし、この工程一つをとっても、

- カップ充填時の泡の混入
- フィルム張りのたるみ
- 液面高さの不揃い

など、些細な違いが測定誤差を生むことは容易に想像がつくであろう。さらに、液体試料の場合、ICP-AESやICP-MSに比べてEDXは検出感度が劣るケースがあるため、どの程度の感度で何を測ろうとしているのかを十分に理解したうえで、適切な前処理・測定の設計を行う必要がある。「簡単だから」「すぐ測れるから」といった安易な意識で臨めば、見かけ上きれいなスペクトルが得られても、信頼性の低いデータとなるリスクがある。したがって、簡単にデータの入手が可能な非破壊分析においてこそ、「手間のかけどころ」を知ることが肝要である。

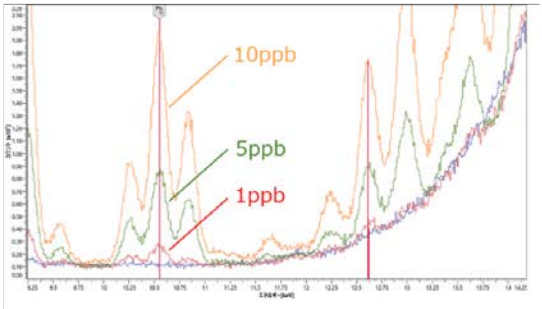
5. 固相抽出法と非破壊分析の連携による新たなアプローチ

こうした中、最近注目されるアプローチがある。固相抽出で元素を濃縮した固相を、そのままEDXで測定するという手法である。バッチ法（攪拌吸着）やディスクろ過法により、試料中の目的元素を固相上に濃縮・捕集する。その後、乾燥させた固相を直接EDXで測定することで、液体中微量成分の簡易定量あるいは定性評価が可能になる。固相抽出-蛍光X線（SPE-EDX）の事例を図２、図３に示す。



分散固相抽出法により、キレート樹脂固相分離剤に金属元素を吸着させる。

XRFカップに樹脂を均一で同じ高さになるように敷き詰める。



ブランク、1ppb、5ppb、10ppb、50ppb溶液1リットルを、樹脂1gに吸着させた樹脂を測定ご各シグナルピークを重ね書きした。
各濃度における強度は良好な直線性を示した。

図2. バッチ方式によりキレート樹脂に各元素を濃縮しEDXで測定した例

固相ディスクに各元素を濃縮後フィルムで挟んでXRF測定用カップにセットする。

固相ディスクをカップにセットした後、EDX装置のオートチェンジャーにトレイにセットする。複数試料を自動測定可能

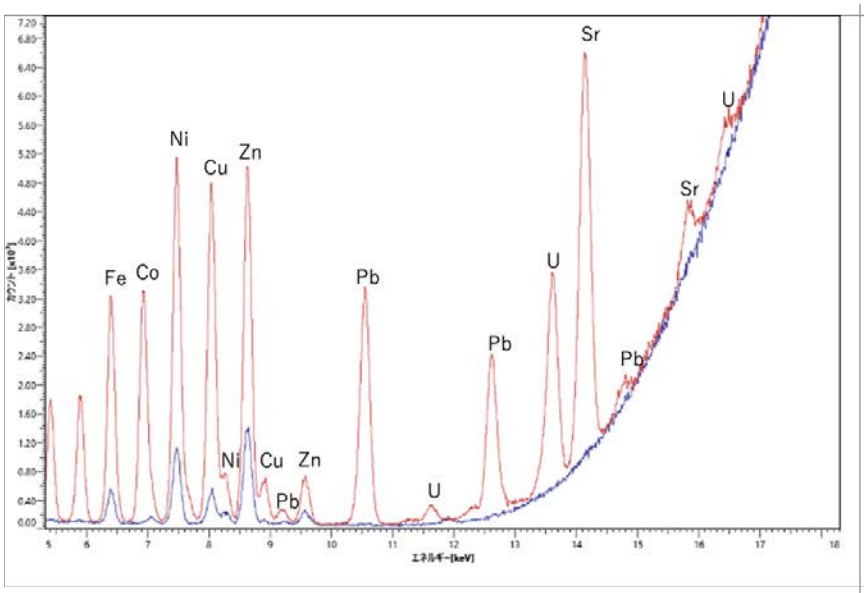
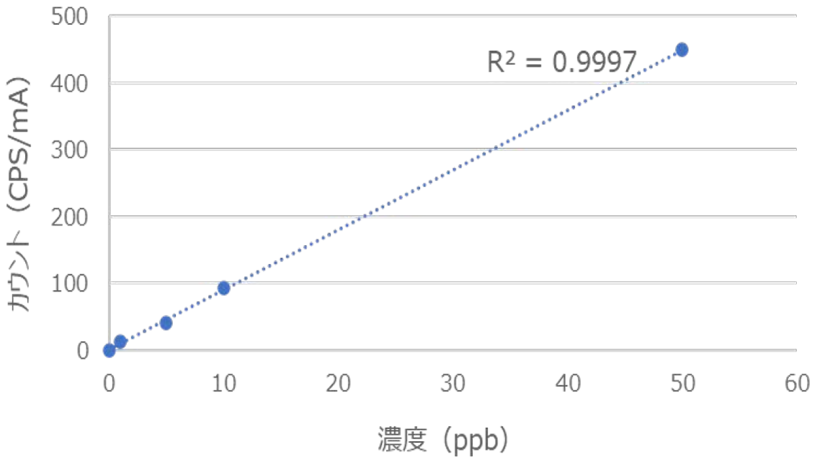


図3. 金属元素をキレート樹脂固相抽出ディスク前濃縮後にEDXで測定した例

これら手法にはいくつかの利点がある。

- 固相抽出により目的元素を選択的に濃縮できる
- 液体試料のマトリックス影響（例：有機成分によるバックグラウンド）を低減できる
- 元素吸着後の固相をサンプルとして長期間保存できる
- 蛍光X線の簡便性と、前処理による選択性・感度向上を両立できる

たとえば、標準濃度の元素水溶液を異なる濃縮倍率で固相吸着させれば、簡易的な標準ディスク作製も可能である。（図４は、段階的に統制したPb標準液を同一条件で濃縮した固相ディスクをそれぞれEDXで測定し、得られた蛍光X線強度を有効計測時間と球管電流で規格化した値を縦軸に、横軸にPb標準液の濃度の関係をプロットした）未知試料を同様に処理することで、スクリーニング用途での簡易定量が可能となる。さらに、必要に応じて濃縮倍率を調整することで、極微量～高濃度まで対応できる柔軟性も備えている。ただしこの場合において、標準試料とのマトリックスマッチングを適切に行う必要があり、濃縮操作の再現性確保も課題となることを添えておく。



ブランク、1ppb、5ppb、10ppb、50ppb溶液1リットルを樹脂1gに吸着させたPbをEDXで測定
横軸：濃縮させたPb標準液の元濃度、縦軸：一秒あたりの蛍光Ｘ線カウント(cps)をEDX管球の電流値で割った値
測定装置：SPECTRO XEPOS
注）測定時に管球の電圧固定電流可変のオート調整機能を使用。電流値で規格化したcps強度を縦軸としている。

図4. キレート樹脂SPE-EDX法により作成した検量線

6. まとめ

現場で活かせる「ちょっとした工夫」は、日頃の心がけと気づきから生まれる。非破壊分析の本質は「手軽に測ること」ではなく、「信頼性の高いデータを、できるだけ簡単に得るための工夫を積み重ねること」である。そのためには、試料調製の重要性を改めて意識する必要がある。本稿で紹介した固相抽出との組み合わせによるSPE-EDX法は、微量元素分析やマトリックス影響の大きい試料において、新たな選択肢を提示している。我々分析実務者の日常には、わずかな手間や工夫で、結果の信頼性が向上する気づきが潜んでいる。非破壊分析という手軽なツールを使うときであっても、「少し立ち止まって、試料にどう向き合うか」を考える習慣が、分析の質を底上げするのではないだろうか。このコラムが、読者の皆様自身の実験設計やデータの見直しに、ささやかな気づきをもたらすきっかけになれば幸いである。

［株式会社ジーエルサイエンス営業推進部］

新入会員の杉江昌様より寄稿頂きました。

環境計量証明事業に根差した化学分析の現状と課題

杉江　昌

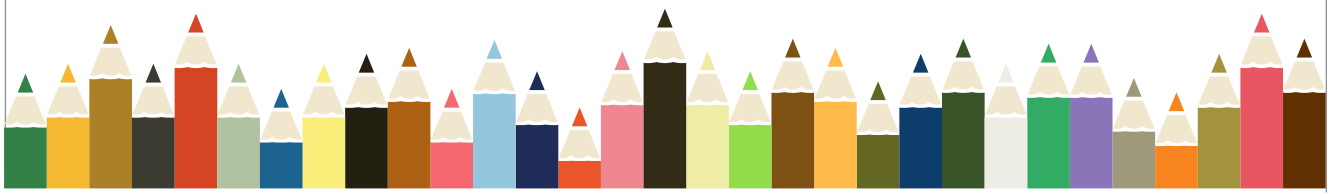
■化学分析技能研究懇談会の皆さま、はじめまして。2025年6月より本懇談会に団体会員として加入いたしました、株式会社環境管理センターの杉江と申します。どうぞよろしくお願いいたします。
株式会社環境管理センターは、公害が大きな社会問題となっていた1971年（昭和46年）に設立されました。環境庁（現・環境省）と同年の創業であり、以来、環境調査・分析・コンサルタント業務を通じて、さまざまな環境課題の解決に取り組んでまいりました。近年では、農業事業や脱炭素関連事業など、新たな分野にも挑戦を続けています。

■環境計量証明事業と化学分析の役割
当社の業務の中で「化学分析」が深く関わる分野として、「環境計量証明事業」が挙げられます。この事業は、環境分野における物質の量（物象の状態の量）を正確に測定し、その結果を公に、または業務上他人に証明するものです。「大気や水、土壌中の物質の濃度を測定し、その数値を依頼者に報告する仕事」、具体的には、環境モニタリング調査をイメージしていただけると分かりやすいかと思います。
また、計量証明事業の範囲外ではありますが、環境省の公定分析法の改正に向けた検討業務や、化学物質の新規分析法の開発なども、当社が取り組む化学分析に関連する重要な業務です。

■化学分析業務で感じる課題
「環境計量証明事業」をはじめとした化学分析業務に取り組む中で、以下のような課題に直面しています。
※代表性を担保した試料採取の難しさ：環境中の試料は、採取方法によって分析結果が大きく異なることがあり、どのように代表性を確保するかが重要です。
※分析の不確かさの低減：試料採取から分析までの工程における不確かさをいかに少なくするか、日々試行錯誤を重ねてはやウン十年という状況です。
※高感度化する分析装置と技術者の役割：近年の分析装置は高感度化が進む一方で、装置自体がブラックボックス化しており、得られた数値の妥当性を判断できる技術者の育成が求められています。
※世代交代：当社に勤務する技術者の平均年齢が高くなってくる中、ベテランの技術者が持つ技能を若い世代にどのように伝えていくのか、そのための仕組みづくりをどうするのかも重要なテーマです。
※価格競争の影響：分析業務における価格競争が激化する中で、どうすれば、より高付加価値を持つ分析を提供できるのか、また品質を維持しつつ持続可能な運営を行うことが求められています。

■ 懇談会への期待と今後の抱負

化学分析技能研究懇談会に参加することで、これらの課題解決のヒントを得られることを期待しています。また、日常的に化学分析を行う現場の視点から、情報発信や問題提起を行い、懇談会の活動に貢献していきたいと考えています。

これから皆さまと交流を深め、共に学び合いながら、化学分析の発展に寄与できれば幸いです。どうぞよろしくお願いいたします。

［株式会社環境管理センター技術本部］