

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発
(5RF-1701)

平成29年度～令和元年度

Development of Control System Based on Effective Concentration and Smart Device Detection
for Water Preservation

〈研究代表機関〉

茨城県産業技術イノベーションセンター

〈研究分担機関〉

富山高等専門学校

〈研究協力機関〉

茨城県工業技術センター（平成29年度）

令和2年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 均一液抽出による高倍率濃縮 （茨城県産業技術イノベーションセンター） 要旨	13
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-2 スマートデバイスによる簡易計測 （富山高等専門学校） 要旨	30
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
III. 英文Abstract	45

I. 成果の概要

課題名 5RF-1701 水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発

課題代表者名 加藤 健 (茨城県産業技術イノベーションセンター フード・ケミカルグループ係長)

研究実施期間 平成29年度～令和元年度

研究経費(累計額) 5,473千円
(平成29年度:1,915千円, 平成30年度:1,738千円, 令和元年度:1,820千円)

本研究のキーワード 均一液液抽出, 高倍率濃縮, スマートデバイス, 重金属, 現場計測, ppbレベル

研究体制

- (1) 均一液液抽出による高倍率濃縮(茨城県産業技術イノベーションセンター)
- (2) スマートデバイスによる簡易計測(富山高等専門学校)

研究協力機関

茨城県工業技術センター(平成29年度)

1. はじめに（研究背景等）

人の生活に利用されている様々な重金属は、それぞれの用途で利用されたのち廃棄処理される。適切に処理されなかった重金属等による汚染事例の起因では6価クロム等が挙げられる。行政が関係した最近の事例ではめっき工場解体による大阪府並松公園の土壤汚染(2016年)がある。日本の水質基準では、6価クロム化合物は 0.05 mgL^{-1} 以下と基準値が規定されている(厚生労働省より令和2年4月1日施行で 0.02 mgL^{-1} となったが、事業期間中の数値で以下記載する)。6価クロムを分析する場合はジフェニルカルバジド吸光度法が広く用いられる。共立理化学研究所からは同様の方式による簡易キットが普及されている。簡易キットでは検出目盛の下限値が 0.05 mgL^{-1} であり、吸光度の観点では小数第二位程度の微小な数値のため重要な濃度域を精査することが困難である(図1.0.1)。行政ニーズである水環境行政を踏まえた水質保全を行うためには 0.05 mgL^{-1} 以下の詳細な数値を把握する必要があるが、簡易キットでは困難である。膜捕集型簡易キットやイオンクロマトグラフを用い確認できるが操作性やコストの問題が生じる。したがって6価クロムを現場で迅速かつ高感度・高精度で測定できる分析技術の構築は限られた水環境を守る上で意義がある。

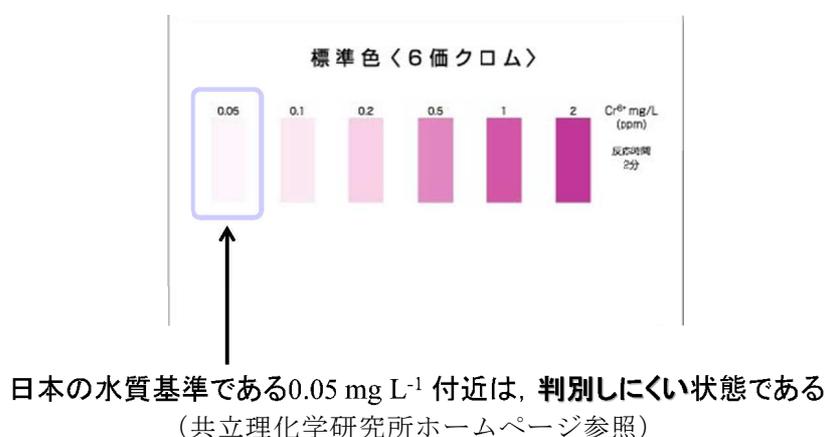


図1.0.1 比色法による重金属類の分析の課題

2. 研究開発目的

環境省が重点課題として挙げる水環境行政を踏まえた水質保全を目的として、均一液液抽出(高倍率濃縮)、スマートデバイス計測(簡易計測)を融合したトータルコントロールシステムの開発を目指す。

均一液液抽出法は、均一溶液からの相分離現象を利用して生成した微小体積の析出相に目的物質を分離・濃縮する手法である。この手法は、既存の濃縮法と比べ短時間で高い濃縮倍率と抽出率で目的物質を分離・濃縮することが可能であることから、低濃度域においても強い発色を有する比色分析が可能となる。本研究では6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体を三成分系均一液液抽出に適用することとして、従来多く用いられていたクロロホルムに基づく抽出系に代わるスムーズな抽出速度および環境配慮型の抽出系を検討することでオンサイト計測に融合することを目的とする。一方、6価クロム分析に用いるジフェニルカルバジド比色法は、色濃淡を目視で判定するため検出目盛の下限值付近は判別が困難となる。正確に濃度を把握可能な計測装置は存在するが、操作性・コストの課題がある。本研究で提案するスマートデバイス計測は、世界中で普及が広がる電子機器の活用として検討され始めているが、別途に光源等を必要とするなど課題があるため改良することを目的とする。専用のアプリケーションソフトウェアを用いることで撮影した試料画像の色強度から濃度を計算・表示することから、市販の比色分析装置のように明確な比色分析を目指す。さらに、装置の小型化・低コスト化のみならず、端末のGPSや地図機能を用いることで分析結果を地図上にマッピングすることができることから、スマートデバイスによる比

色分析装置はオンサイト分析装置としての優れた機能を有することが期待できる。したがって、本研究では、図2.0.1に示すように均一液液抽出法とスマートデバイス計測法を融合させることで、簡易性と高性能を備え持つ新しいオンサイト分析システムの構築を行う。

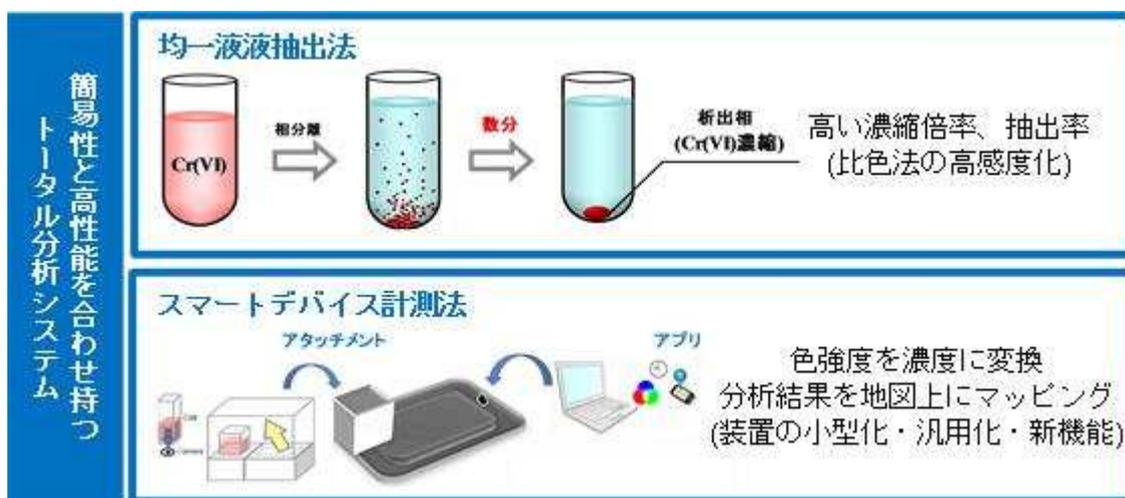


図2.0.1 均一液液抽出法とスマートデバイス計測法の融合

3. 研究開発の方法

(1) 均一液液抽出による高倍率濃縮

6価クロム抽出に向け、オンサイト計測のための環境配慮型を目指した三成分系均一液液抽出による相分離現象を検討した。この抽出法の原理を図3.0.1に示す。従来クロロホルムが多く用いられるが、環境に配慮した抽出系が必要とされる。微量有機溶媒と溶媒和分子の共存下に試料水を添加すると、溶媒和分子が希釈されることにより、水と分離する微小体積液体析出相が生成する。この相分離の際に試料溶液中のクロム酸-ジフェニルカルバジド錯体が析出相に抽出されると考えられる。本研究で行った検討事項を表3.0.1に示す。

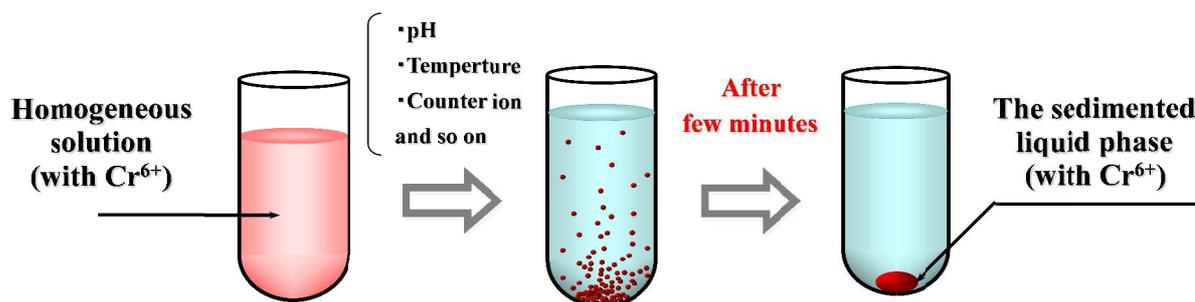


図3.0.1 均一液液抽出

抽出率や濃縮倍率のみならず、抽出対象の溶解性や抽出速度を踏まえ本研究での抽出系における最適な抽出条件に関して検討を行った。さらに、現場分析を想定して環境試料などの実試料に対する本抽出系による抽出を検討した。

表 3.0.1 研究開発項目と検討事項(均一液液抽出)

項目	検討事項
相分離現象の検討	水/極性有機溶媒/有機溶媒の三成分系相分離現象の探索
抽出条件の探索	各種条件(試薬濃度・量・pH)による濃縮倍率・抽出率の関係を探る
実試料の抽出	環境試料等の実試料に対する抽出の検討

(2) スマートデバイスによる簡易計測

検討され始めている従来のスマートデバイス計測は、別途に光源等を必要とするものが多いが、本研究ではスマートデバイスのみでオンサイト計測を行うことを目指す。6価クロムのジフェニルカルバジドによる発色体が濃縮された微小体積の析出相の比色分析を汎用のスマートデバイスで行うために、専用のアタッチメントとアプリケーションソフトウェアを開発する。その概要を図3.0.2に示す。専用のアタッチメントにより、抽出した試料をカメラ直上に固定しつつ画面光を光源として用いて一定の測定条件(位置・照度)で測定することが可能となる。また、専用のアプリケーションソフトウェアを用いることでカメラ部分に固定した抽出試料を撮影し、取込んだ試料の画像の色情報(RGB値等)の強度から試料濃度を測定・表示することができる。さらに、端末内のGPSや地図機能を利用することで、測定結果を地図上に表示させることができる。今回行った検討事項を表3.0.2に示す。マイクロリットルレベルの小さな析出相を端末のカメラ直上に固定し測定するのに最適な形状のアタッチメントの設計・制作を行った。また、本計測システムを用いて固定化した種々の濃度の6価クロムのジフェニルカルバジド錯体を含む析出相の色情報を抽出し、各種色情報の強度と試料濃度の相関性を調べることで本法の定量性の評価を行った。さらに、本法における分析精度・感度および選択性に関する分析性能の評価を行い、実試料分析への応用も検討した。



図 3.0.2 スマートデバイスによる析出相の計測

表 3.0.2 研究開発項目と検討事項(スマートデバイス計測)

項目	検討事項
計測法の確立	析出相測定用アタッチメントの開発
抽出条件の探索	析出相の画像の色情報・色強度と試料濃度との関係性の探索
分析性能の評価	分析感度, 精度, 選択性の検討

4. 結果及び考察

(1) 均一液液抽出による高倍率濃縮

本研究では、環境省が重点課題として挙げる水環境行政を踏まえた水質保全を目的として、均一液液抽出（高倍率濃縮）、スマートデバイス計測（簡易計測）を融合したトータルコントロールシステムの開発を目指す。ここでは、均一液液抽出による高倍率濃縮に関する結果を以下に示す。

・均一液液抽出による6価クロム抽出挙動の検討

均一液液抽出は、抽出対象物に応じてカスタマイズした抽出系を選択可能であるため、6価クロムに適した抽出挙動の検討を行った。6価クロムの均一液液抽出は未開拓の領域であったため、まずpH依存均一液液抽出を行ったところ抽出はなされなかった。錯体に電荷があると考えられイオン対を用いることとしたところ、水/酢酸/クロロホルムの三成分系均一液液抽出で抽出率が37%となった。イオン対と三成分系均一液液抽出で用いる抽出系をさらに検討していったところ、イオン対にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、水/プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を用いることで高い抽出率(84%)と高濃縮倍率を実現できることがわかった。均一液液抽出の作業工程は数分程度であり、現場での作業に適した迅速性を有するものであった。

・水/プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出における抽出条件の最適化

採用した水/プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出では、フタル酸ジメチルに対する溶媒和分子として働く水溶性有機溶媒（プロパノール）、均一液液抽出後の析出相における主成分となる（フタル酸ジメチル）、そして抽出対象物である6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体に関係したpH、錯体に対してイオン対として働くSDS、これらのバランスが非常に大切となる。プロパノールとフタル酸ジメチルの最適比は8:1であることが確認され、その比率における最適添加量はプロパノール3.5 mLに対して、フタル酸ジメチル0.440 mLであることがわかった。加えて、イオン対を形成するSDS最適濃度は 1.0 gL^{-1} 、最適pH条件はpH 1.3であることが確認された。こうした最適条件により6価クロムの均一液液抽出を行ったところ、88%の高抽出率、121倍の高濃縮倍率(27.4 mL → 0.230 mL)が得られた。

・吸光光度分析による定量評価と共存物質の影響

最適化された均一液液抽出に基づいた吸光光度分析による定量評価と共存物質の影響を確認した。スマートデバイス計測の前段として吸光光度分析による定量評価を行った。その結果、 0.001 mgL^{-1} (0.001 ppm: 1 ppb) ~ 0.1 mgL^{-1} (0.1 ppm: 100 ppb)の6価クロム濃度範囲で6価クロムの極大吸収波長の吸光度と比例関係となった。定量下限値は 0.00012 mgL^{-1} (0.00012 ppm: 0.12 ppb)であったことから、日本の6価クロム水質基準である 0.05 mgL^{-1} に対して約400倍の高感度を実現した。本研究はシステムとして現場分析を目指しているため、試料水の共存物質の影響は重要なファクターとなる。マスキング剤を検討したところ、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)により6価クロム濃度の100倍~1000倍の濃度の共存物質を許容可能であることが示された。これらの点から、濃度レベルそして試料水のマトリクスへの対応と現場分析に十分配慮した抽出系とすることができた。

・環境試料・工業系試料に対する実用性評価

システムを活用する意味で必要なターゲットとなる環境試料・工業系試料に対する実用性評価を行った。富山高等専門学校の水道水に対して、 0.005 mgL^{-1} (0.005 ppm: 5 ppb) ~ 0.02 mgL^{-1} (0.02 ppm: 20 ppb)の6価クロム添加回収実験を行い、97% ~ 103%の回収率、測定値のばらつきを意味する相対標準偏差(RSD)は1.17%~3.64%という良好な結果を得た。日本の地下水に対しても同様に6価クロムの添加回収実験を行い、99%~101%の回収率を得ることができた。水道水、地下水といった環境試料に対応可能で実用性があると評価できた。耐食性付与のため表面に6価クロム皮膜を施したクロメート試料(工業系試料)

に対しても均一液液抽出を行った。蒸留水加熱による6価クロム抽出で溶出時間により吸光度が低い溶液に対して、均一液液抽出により水質基準値付近の溶液をクリアな評価へ導くことができた。こうしたことから、環境試料・工業系試料いずれについても実用レベルに達したものであると考える。

・均一液液抽出の析出相からの6価クロム回収

均一液液抽出を施した析出相は、それだけで6価クロムを回収できているという認識があるが、さらに進んで処理を進める検討を行った。6価クロムを濃縮した析出相をガラスに滴下して、マイルドな加熱条件でフタル酸ジメチル等の除去を試みた。100℃で約20時間処理すると粉末状物質をすることができ、フタル酸ジメチル等を除去することができた。この粉末状物質を微小蛍光X線分析装置で評価したところ、析出相におけるクロムおよびイオン対として用いたSDS由来の硫黄が検出された。これより、微量な粉末状物質に6価クロムを回収することが可能であった。ゆえに、回収そして以下に示すスマートデバイス計測を含めてトータルコントロールシステムとして組み上げられることが確認された。

・（追加項目）6価クロム以外の重金属への応用展開，比色分析以外のバックアップとしてのオンサイト計測，マイクロチューブ内のワンステップ計測に向けた均一液液抽出

当初予定していなかった追加項目としてさらに進め、6価クロム以外の重金属への応用展開・比色分析以外のバックアップとしてのオンサイト計測（ポータブル蛍光X線分析装置）・マイクロチューブ内のワンステップ計測に向けた均一液液抽出を検討した。6価クロム以外の重金属として、鉛はジチゾン、カドミウムは1-(2-チアゾイルアゾ)-2-ナフトール(TAN)を用いて錯形成を行い、6価クロムの抽出系と類似した水/水溶性有機溶媒/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出で高抽出率・高濃縮倍率を実現することができた。次に、スマートデバイス計測と同様の現場計測ツールとしてポータブル蛍光X線分析装置を用いて、バックアップとしての検討もあわせて行った。本検討ではターゲットをカドミウムとしたが、元素ごとに固有の蛍光X線に基づいて、測定条件を精査することでppbレベルの重金属を現場でスムーズに定量分析するアプローチとなった。また、通常の均一液液抽出からさらに操作しやすい手順としてマイクロチューブ内のワンステップ計測を目指した均一液液抽出を行った。通常の均一液液抽出では析出相の分取が必要となるが、それを省きすべてマイクロチューブ内で濃縮およびスマートデバイス計測が完結するワンステップ計測を目指した。通常の均一液液抽出と同様の高抽出率・高濃縮倍率を実現することができ、これまでより革新的な現場分析を実現できる濃縮工程とすることができた。

・まとめ

環境研究総合推進費の申請では、「迅速に高倍率濃縮を行う」ことが均一液液抽出の果たすべき役割としている。上記のとおり、溶液を加えるだけのシンプル・迅速な操作手順で6価クロムを中心に高抽出率および高濃縮倍率が得られた。環境試料・工業系試料といった実試料に対する実用性を確認することができ、現場分析のためのトータルコントロールシステムに向けた高倍率濃縮とすることができた。さらに当初予定していなかった追加項目として、6価クロム以外の重金属への応用展開，比色分析以外のバックアップとしてのオンサイト計測，マイクロチューブ内のワンステップ計測に向けた均一液液抽出を行い、現場分析のためのトータルコントロールシステムの可能性を大きく広げることができた。得られた結果の概要は図4.0.1に示す。

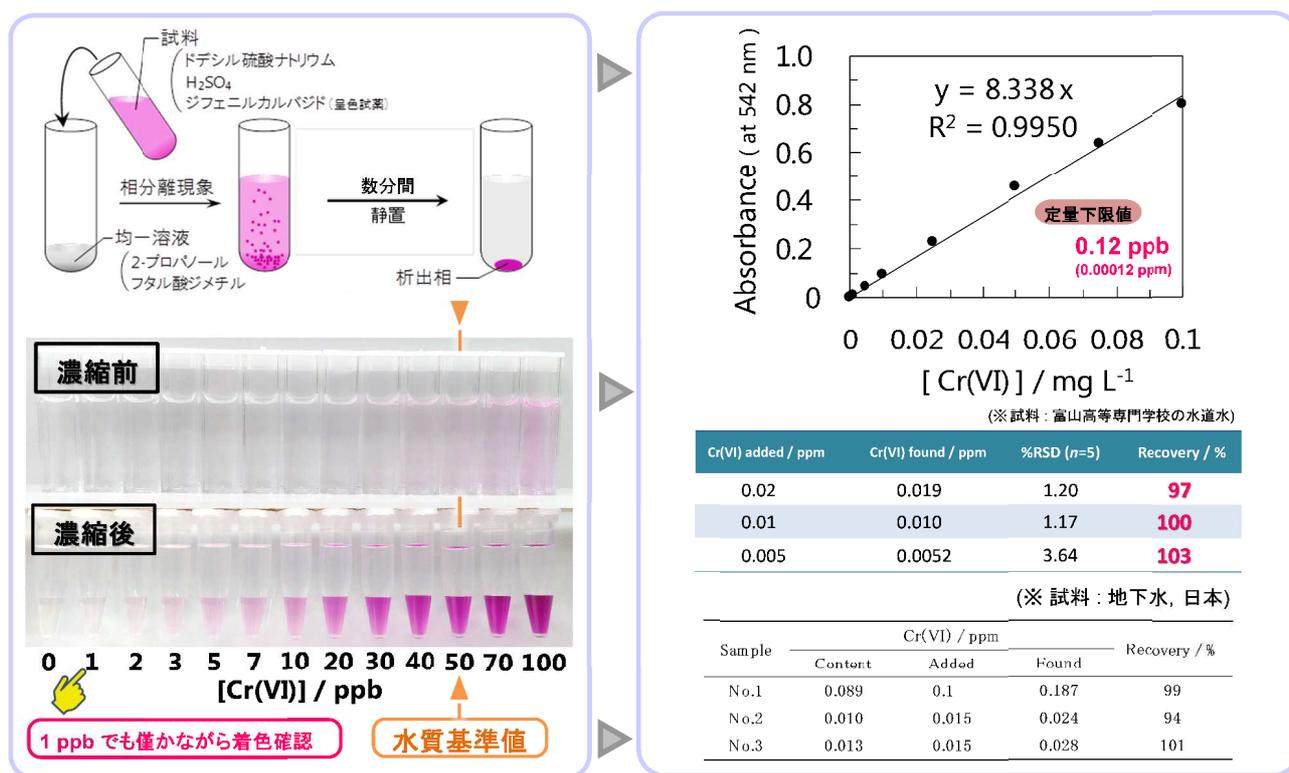


図4.0.1 均一液液抽出による高倍率濃縮(6価クロム)に関する概要

(2) スマートデバイスによる簡易計測

本研究では、環境省が重点課題として挙げる水環境行政を踏まえた水質保全を目的として、均一液液抽出(高倍率濃縮)、スマートデバイス計測(簡易計測)を融合したトータルコントロールシステムの開発を目指す。ここでは、スマートデバイスによる簡易計測に関する結果を以下に示す。

・均一液液抽出により濃縮された6価クロムに対するスマートデバイスの計測挙動

検討され始めている従来のスマートデバイス計測は、別途に光源等を要することが多いが、そういったものを用いることのない計測を目指した。スマートデバイス計測は、抽出対象物(本研究の場合は6価クロムを含む重金属錯体)由来の呈色に基づいたものであるため、均一液液抽出により濃縮された、呈色した6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体に対するスマートデバイスの計測挙動を検討した。6価クロム濃度が異なる標準溶液を濃縮し、これらをマイクロチューブに分取し、アタッチメントにセットする。アタッチメントの下部からカメラ部で撮影することで析出相の色情報を計測して、さきほどの標準溶液の色情報から検量線を作成する。次に未知試料を濃縮した溶液の色情報を計測して作成した検量線から定量を行う。補足データとして位置情報を取得することが可能であった。このように専用のアタッチメントとタブレット(スマートデバイス)のアプリケーションソフトを用いることで、均一液液抽出により得られた6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体を含む析出相の色情報をカメラ部で取り込むことができた。こうした各種検討を通じて、外部に光源等を必要とせず、スマートデバイスの機能のみをフル活用して計測することが可能となった。

・6価クロムに対するスマートデバイス計測の色情報と検量線

スマートデバイスの計測挙動の手順をふまえて、6価クロムに対するスマートデバイス計測の色情報と検量線を確認した。色情報の中で輝度、色差(青)および色差(赤)に着目すると、輝度は6価クロム濃度

に相関していないと推測され、色差(青)と色差(赤)では色差(赤)の方が高値であり取り扱い易いと考えられた。得られる色情報の色差(赤)を用いて、 0 mgL^{-1} 、 0.015 mgL^{-1} 、 0.03 mgL^{-1} の6価クロム濃度において色差(赤)の数値が比例しており良好な検量線となることを確認した。

・スマートデバイス計測の定量下限値と実用性評価

スマートデバイス計測により6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体に適した色情報の選択、そして検量線の作成を確認することができた。こうしたことに基づいて、スマートデバイス計測の定量下限値と実用性評価を進めた。均一液液抽出の濃縮に基づいたタブレットによるスマートデバイス計測による定量下限値は 0.0021 mgL^{-1} (0.0021 ppm : 2.1 ppb)であった。日本の6価クロム水質基準である 0.05 mgL^{-1} に対して約25倍の高感度となった。さらに、環境試料(富山高等専門学校の水道水)に対して既知量の6価クロムを添加した溶液を用いて均一液液抽出およびスマートデバイス計測を行った。6価クロム濃度は 0.002 mgL^{-1} 、 0.01 mgL^{-1} 、 0.02 mgL^{-1} という条件で行ったが、95%~109%の回収率が得られた。機器分析の吸光光度分析とこのスマートデバイスによる評価は結果が類似していることもあわせて確認した。これらの結果から、スマートデバイス計測を用いることで十分に実用性のある現場分析が可能であることが示された。加えて、工業系試料(6価クロム皮膜であるクロメートサンプル)からの溶出液の均一液液抽出に対するスマートデバイス計測(スマートフォン)を行った。6価クロム濃度が水質基準値付近となる条件下で実験を行ったところ、吸光光度分析では小数第二位の吸光度の変化となったがスマートフォンによる色差(赤)での評価では数十の数値の変化が見られた。工業系試料に対しても安定した評価をスマートデバイス計測により行うことができることが示された。環境試料、工業系試料といった幅広い実試料に対して実用性があると確認された。

・(追加項目) 6価クロム以外の重金属への応用展開、マイクロチューブ内のワンステップ計測

当初予定していなかった追加項目としてさらに進め、6価クロム以外の重金属への応用展開、マイクロチューブ内のワンステップ計測を検討した。均一液液抽出による高倍率濃縮の項目でも述べたとおり、6価クロム以外の重金属として鉛およびカドミウムをターゲットとした。これらの金属を三成分系均一液液抽出で濃縮した析出相に対してタブレットによるスマートデバイス計測を行った。6価クロムは得られる色情報から解析可能であったことと同様に、鉛は色相、カドミウムは色差(赤)を用いることでそれぞれの濃度と色情報に相関関係を示した。鉛は検出下限値が 0.012 mgL^{-1} (0.012 ppm : 12 ppb)であることからわかるとおり、 mgL^{-1} を超えた μgL^{-1} の計測を達成する可能性が示された。また、現場分析でのさらなる操作手順の向上を目指してマイクロチューブ内のワンステップ計測の検討を進めた。均一液液抽出による高倍率濃縮の項目で示したが、濃縮した析出相を分取するという工程を省くため、マイクロチューブ内で均一液液抽出を行って得られた約 $10 \mu\text{L}$ (0.010 mL)の微小析出相による計測を試みた。ここまで用いていた傾斜タイプのアタッチメントの場合、スマートデバイス(タブレット)のカメラ部と微小析出相の位置が合わなかった。そこで角セルをセットする直立タイプのアタッチメントをベースに、新たにマイクロチューブの直立に適したアタッチメントを作製した。マイクロチューブ内の均一液液抽出に基づき、6価クロム濃度が 0 mgL^{-1} 、 0.015 mgL^{-1} (0.015 ppm : 15 ppb)、 0.030 mgL^{-1} (0.030 ppm : 30 ppb)の条件で色差(赤)との間で良好な検量線を確認することができた。環境試料として日本の地下水を用いて、マイクロチューブ内の均一液液抽出およびスマートデバイス計測を行ったところ、吸光光度分析とほぼ同等の結果を得ることができた。これよりマイクロチューブ内での均一液液抽出後に得られた微小析出相をそのままスマートデバイス計測できることとなり、現場分析における操作性がさらに高めることに繋がった。

・まとめ

環境研究総合推進費の申請では、「簡易に計測する」こと、そして6価クロム水質基準値である 0.05 mgL^{-1} 以下の詳細な数値の把握がスマートデバイス計測の果たすべき役割としている。上記のとおり、均一液液抽出により濃縮した析出相を含んだマイクロチューブをセルホルダにセットしてスマートデバイスに

より瞬時に色情報を解析することが可能である。mgL⁻¹(ppm)を超えたμgL⁻¹(ppb)での計測が実現され、環境試料・工業系試料といった実試料に対する実用性が示され、現場分析のための有効なツールとしてスマートデバイス計測を位置付けることができた。さらに当初予定していなかった追加項目として、6価クロム以外の重金属への応用展開、マイクロチューブ内のワンステップ計測を行い、現場分析のためのスマートデバイス計測法をよりブラッシュアップすることができた。得られた結果の概要は図4.0.2に示す。

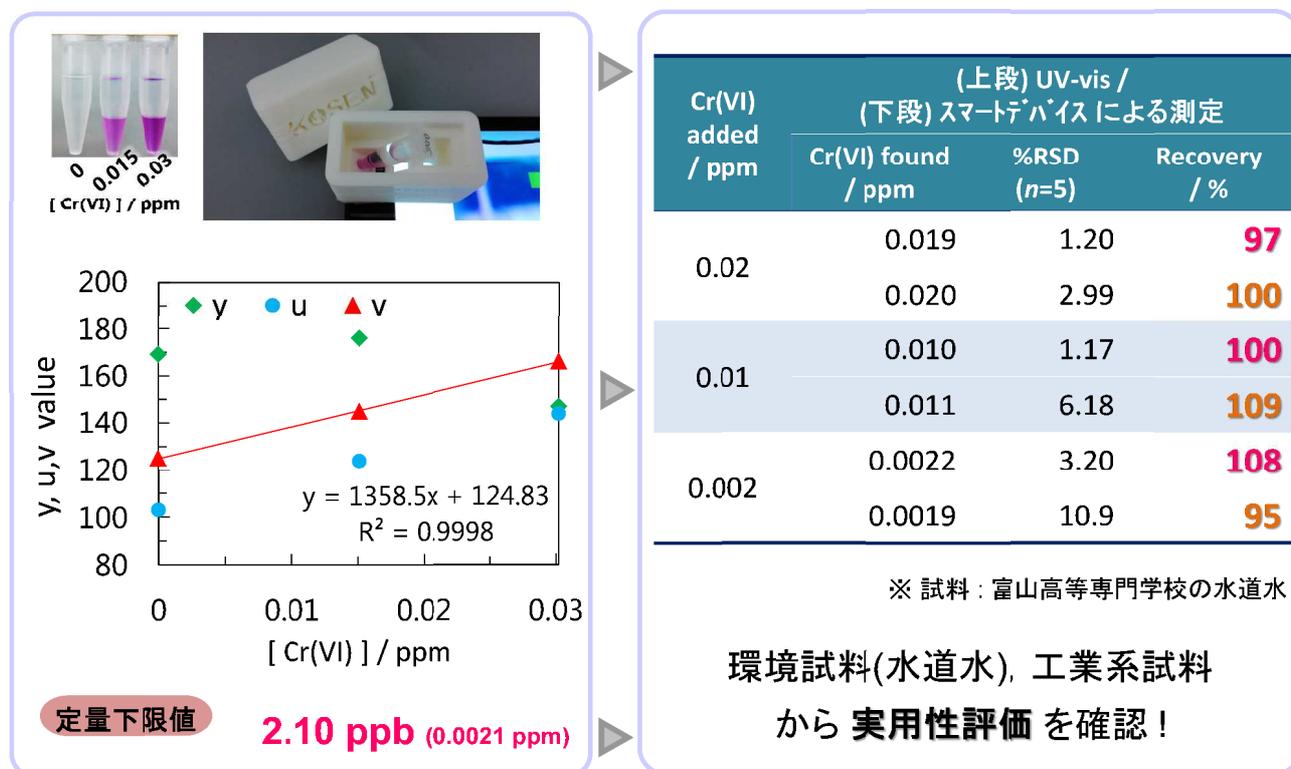


図4.0.2 スマートデバイスによる簡易計測の概要

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

環境水の分析において現場で重金属類を迅速に判定できる比色分析は有用性があるものの、求められる濃度に対して感度が十分でなく、加えて測定結果は測定者の色覚の強度に依存する。専用の分析装置を使用することで、ある程度は改善できるものの、計測コストが著しく増大する。本研究では、簡易で高効率な分離・濃縮ができる化学的濃縮法と先端の情報処理技術によるスマートデバイス比色測定装置を融合することで、新しい分析システムの新概念を作り出すことができ、環境分析の分野において新しい概念を提供することができる。

本研究を進めることで、均一液液抽出及びスマートデバイス計測ともにこれまで確認されていない新たな科学的知見を得ている。均一液液抽出では、これまで取り組まれていない6価クロムというターゲットに対して、水/プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出で良好な濃縮が可能となり、共存物質の影響を回避することができた。環境試料や工業系試料といった実試料への展開が確認され、操作性をさらに向上させるマイクロチューブ内での均一液液抽出を確認することができた。スマートデバイス計測では、均一液液抽出との組み合わせを最大限活用して得られる色情報に基づき、ppbレベルの定量を可能とすることができた。水道水や地下水、工業系試料への適用を検討し、ともに良好な結果が得られて実試料への波及展開を確認することができた。さらに当初していなかった追加項目として、マイクロチューブ内での均一液液抽出で得られた微小析出相に対するスマートデバイス計測が実現され、

作業効率は格段に高まることとなった。

(2) 環境政策への貢献

6価クロムは発がん性・肝臓障害等が指摘され管理されているが、国際的にも問題が発生している化学物質である。フィリピン北スリガオ州のニッケル精錬事業所周辺における水質汚染(2013年)、国内では、めっき工場解体による大阪府並松公園の土壌汚染(2016年)と近年でも6価クロムの濃度把握は重要である。そのため、6価クロムを「低濃度」まで「迅速」に測定する必要がある。これにより、行政ニーズである水環境行政を踏まえた水質保全のために効力を発揮できる。現場で濃度を把握するためには、パックテストのような簡易目視比色法による評価が広く用いられている。この方法は迅速性に優れているツールである反面、「低濃度」を評価するには吸光度の観点で少数第二位程度の微小な数値を扱うための課題がある。また、目視計測ゆえに測定結果の「信頼性」の問題もある。専用の比色測定装置を用いることで、この問題は解決できるものの、分析コストが増大し、本来比色分析が持つ優れたコスト面を犠牲にすることとなる。「低濃度」・「迅速」・「信頼性」、本研究はこれら3つの課題を同時にクリアすることができる。均一液液抽出法による高倍率濃縮とシンプルな操作性、スマートデバイス測定法による迅速性と正確さ、この融合によるシステムは現在抱える水・土壌の環境管理に大いに貢献できる技術である。日本政府は平成27年7月に水環境基本計画を発表しており、水環境政策に資する調査研究や技術開発を推進すると明記されている。6価クロムが 0.05 mgL^{-1} 以下は膜捕集型簡易キットをはじめ煩雑な操作を要していた現状から、本研究の「低濃度」・「迅速」をカバーしたシステムを用いることで、水・土壌環境調査研究はさらにスピーディーさかつ正確さを増していくであろう。本技術は日本政府および環境省が目指す環境政策そして行政ニーズにマッチした技術である。

本研究を進めることで、均一液液抽出及びスマートデバイス計測により「低濃度」・「迅速」に貢献することができる成果を得ることができた。均一液液抽出では、6価クロムに対して88%の高抽出率と121倍の高濃縮倍率を確認することができた。また均一液液抽出の作業工程としては数分程度とスピーディーである。これより、均一液液抽出により「低濃度」を目指した濃縮と「迅速」な作業効率を実現可能であった。スマートデバイス計測では、均一液液抽出との組み合わせによりppbレベルの定量を確認することができた。本計測はスマートデバイスのカメラ部を動作させるのみであるため瞬時に評価できるものである。これより、スマートデバイス計測によりppbレベルという「低濃度」の評価と「迅速」な結果表示が実現された。

<行政が既に活用した成果>

茨城県庁技術革新課が主催するいばらき成長産業振興協議会において、茨城県内の工業系・食品系等の中小企業を中心とした参加者に対して活用が見込まれる技術を紹介するビジネスプラン発表会を開催している。活用が見込まれる技術のひとつとして、環境研究総合推進費で研究を進めている本システムに着目していただき発表を行った。

茨城県庁技術革新課では茨城県内の中小企業等における技術力強化に向けた取り組みを行っており、その一環として茨城県産業技術イノベーションセンターは企業からの技術的な要望に沿ったオーダーメイド研修を進めている。小物の貴金属めっき等で先端技術を有している茨城プレイング工業株式会社からの企業訪問型オーダーメイド研修において、環境研究総合推進費で研究を進めている本システムに興味を持っていただき活用に向けた紹介をさせていただいた。

中国科学技術部(国家外国専門家局)と国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)が共同で主催する、日中最大規模の大学・人材・技術交流イベントである「日中大学フェア&フォーラム in China」が開催されている。国立高等専門学校機構より、国際的に活用が見込まれる研究技術として、環境研究総合推進費で進めている本システムが着目されて発表及び展示を行った。

<行政が活用することが見込まれる成果>

日本国内では、環境省を中心に土壌汚染に係る環境基準の見直しに係る検討が継続的になされ、「土壌の汚染に係る環境基準及び土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の見直しその他法の運用に関し必要な事項について」が取りまとめられ、令和2年1月27日付で中央環境審議会会長から環境大臣へ答申がなされた。土壌汚染対策法施行規則では、重金属(カドミウム)の土壌溶出量基準および地下水基準が 0.003 mgL^{-1} (3 ppb)以下と明記されている。また土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件についても触れている。環境研究総合推進費で研究している本システムは、ppbレベルの重金属をオンサイト計測する可能性を示しており、こうした行政の取り組みに合致するものであると言える。

世界に目を向けると、「持続可能な開発のための2030アジェンダ」が2015年9月に国連で採択された。このなかのゴール3(健康な生活)では、「2030年までに、有害化学物質、ならびに大気、水質及び土壌の汚染による死亡及び疾病の件数を大幅に減少させる」ことを目指している。重金属を含む化学物質は、近代的な日常生活と工業生産に不可欠なものであるが、その不適切な管理や利用は、環境汚染のみならず人類への健康被害を引き起こす。こうした持続可能な開発のためのゴールを目指すために、研究を進めている本システムは現場で迅速に重金属を分析・評価することで活用が見込まれると考える。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) T. Kato, Y. Nagashima, A. Manaka, C. Nakamura, S. Oshite and S. Igarashi: Analytical Sciences, 35, 939-942 (2019)
Rapid Determination of Sub-ppm Heavy Metals in the Solution State via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Based on Homogeneous Liquid-Liquid Extraction in a Ternary Component System
- 2) 間中淳, 横田優貴, 加藤健, 柴田慶之, 袋布昌幹: 分析化学, 68, 411-415 (2019)
均一液液抽出を用いる高感度スマートデバイス分析のためのアタッチメントの開発と性能評価

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) T. Kato, A. Manaka, Y. Yokota and S. Igarashi: Third international conference of environment, Engineering & energy 2017, Toronto, Canada (2017)
Effective and simple on-site control system for heavy metals based on homogeneous liquid-liquid extraction (HoLLE) and smart device
- 2) A. Manaka, Y. Yokota, Y. Shibata and T. Kato: Third international conference of environment, Engineering & energy 2017, Toronto, Canada (2017)
Development of simple color analyzer using smart device and its application to hexavalent Chromium analysis
- 3) 加藤 健: 第8回分析化学合同セミナー (2017)
均一液液抽出・スマートデバイス計測(依頼講演)
- 4) 間中 淳: 第14回日本分析化学会茨城地区分析技術交流会 (2017)
先端の「色」分析法を目指して～二値化した変色反応とスマートデバイスによる計測法を例に～(基調講演)
- 5) 加藤 健: 貴金属の回収・リサイクル技術, 技術情報センター社 (2017)
均一液液抽出(HoLLE)に基づく貴金属等の高効率分離・濃縮技術(招待講演)
- 6) 加藤 健: SATテクノロジー・ショーケース2018 (2018)
シンプルな高倍率濃縮・スマートデバイス融合型オンサイト計測技術

- 7) 加藤 健：第10回分析化学合同セミナー（2020）
タブレット・スマートフォン等を活用したオンサイト測定システム

7. 研究者略歴

研究代表者

加藤 健

茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，工学博士

令和元年度 茨城県産業技術イノベーションセンター フード・ケミカルグループ 係長

研究分担者

- 1) 間中 淳

茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，

現在 富山高等専門学校 物質科学工学科 准教授

II. 成果の詳細

II-1 均一液液抽出による高倍率濃縮

茨城県産業技術イノベーションセンター

フード・ケミカルグループ 係長

加藤 健

<研究協力者>

茨城県工業技術センター

先端技術部門

技師 永島佑樹（平成29年度）

茨城県産業技術イノベーションセンター

先端技術部門

技師 永島佑樹（平成30年度）

茨城県産業技術イノベーションセンター

フード・ケミカルグループ

主任 安藤 亮（令和元年度）

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：3,128千円（研究経費は間接経費を含む）

（平成29年度：1,091千円，平成30年度：1,010千円，令和元年度：1,027千円）

[要旨]

6価クロムをはじめとする重金属は人体に悪影響を及ぼすことから、近年、排水基準に係る省令等で規制強化が進められている。そのため、河川・湖沼等の水域監視や公共用水・地下水監視の分野で、簡便かつ高感度な重金属分析法が期待されている。日本の6価クロム水質基準は 0.05 mgL^{-1} であるが、この濃度領域は吸光光度分析や簡易目視分析を用いると判別が困難となってくる。「低濃度」をスムーズに分析するためには、濃縮をはじめとする化学的アプローチが解決の一助となる。そこで本研究では、シンプルな操作手順で高倍率濃縮が可能となる均一液液抽出法を用いることとした。

6価クロムに対するジフェニルカルバジドへの錯形成に基づいた、均一液液抽出における抽出系の選定を行った。pH依存均一液液抽出に比べて三成分系均一液液抽出により抽出率は向上した。さらに水／プロパノール／フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を用いたところ、抽出率は低かったが、界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を添加することで、高い抽出率、濃縮倍率で6価クロムのジフェニルカルバジド錯体を分離・濃縮可能であった。均一液液抽出の作業工程は数分程度と迅速性を有する。上記の考察をふまえて最適な6価クロム抽出条件の探索を行った。最適条件で均一液液抽出を行うことにより、121倍の濃縮倍率($27.4 \text{ mL} \rightarrow 0.23 \text{ mL}$)、88%の抽出率で6価クロムの分離・濃縮が可能となった。また、本抽出系により目視での比色分析においても十分な感度を持つ分析法であることが確認することができた。上記の最適化された抽出条件に基づき、吸光光度分析を用いた6価クロムの定量評価を行った。 0.001 mgL^{-1} (0.001 ppm : 1 ppb)～ 0.100 mgL^{-1} (0.100 ppm)の濃度範囲で6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の極大吸収波長における吸光度と比例関係が確認された。定量下限値は 0.12 ppb であった。スマートデバイス計測ではなく吸光光度分析による評価ではあるが、日本の6価クロムにおける水質基準値である 0.05 mgL^{-1} と比べると約400倍の高感度が得られる結果となった。共存物質の影響に関しては、マスク剤としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を添加することで、共存物質が6価クロムの100倍～1000倍の濃度を許容できることとなった。環境分析においては共存物質の影響が大きな懸念材料となるが、上記のとおりそれをクリアして正確に測定できることが確認できた。こうした結果に基づいて、環境試料(水道水・地下水)そして工業系試料(クロメートサンプル)に対する実用性を評価したところ、十分な性能を確認することができた。均一液液抽出で濃縮した析出相からの6価クロムの粉末としての回収を確認することで、計測を含めたトータルコントロールシステムとして組み立てることができた。

追加として、6価クロム以外の重金属への均一液液抽出の応用展開、比色分析以外のバックアップとしてのオンサイト計測(ポータブル蛍光X線分析装置)およびマイクロチューブ内でのワンストップ計測を目指すための均一液液抽出の検討を行った。その結果、6価クロム以外の重金属として鉛、カドミウムをターゲットとして水／水溶性有機溶媒／フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出で良好な濃縮を確

認した。また、カドミウムの均一液液抽出に基づくポータブル蛍光X線分析装置による計測を行い、 mgL^{-1} を超えた μgL^{-1} での評価の可能性が示された。さらに、これまで行われていないマイクロチューブ内での計測に向けた均一液液抽出を検討した。これにより必要であった濃縮後の分取を省くことができ、従来体積の均一液液抽出と同様の高抽出率と高濃縮倍率を実現することができた。

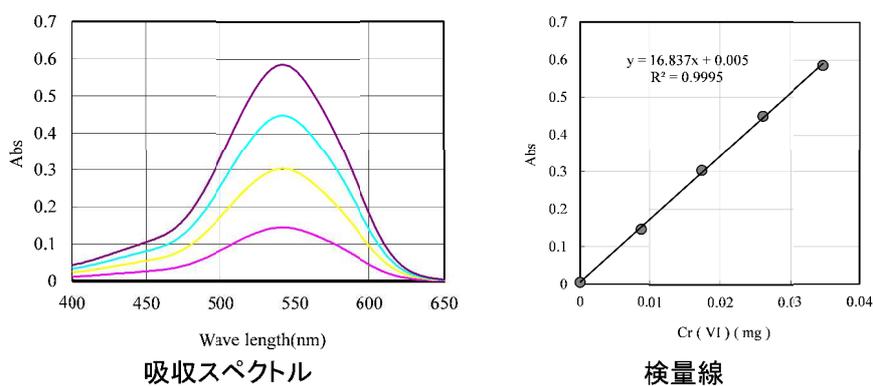
環境研究総合推進費のミッションでは、均一液液抽出は迅速に高倍率濃縮を実現するツールとしている。この高倍率濃縮は抽出率が伴ってこそのものであるが、本検討ではシンプルな操作手順で121倍の高濃縮倍率、88%の高抽出率を6価クロムに対して確認することができた。実試料への実用性評価で性能をカバーする効率的な工程と言えるため、目標を上回るステージに達することができた。加えて、当初予定していなかった6価クロム以外の重金属への応用展開、比色分析以外のバックアップとしてのオンサイト計測およびマイクロチューブ内でのワンステップ計測のための均一液液抽出を行い、本システムの可能性を大きく広げることができた。

[キーワード]

均一液液抽出, 高倍率濃縮, 迅速性, 微小液滴, 現場計測

1. はじめに

人の生活に利用されている様々な重金属は、それぞれの用途で利用されたのち廃棄処理される。適切に処理されなかった重金属等による汚染事例の起因では6価クロム等が挙げられる。行政が関係した最近の事例ではめっき工場解体による大阪府並松公園の土壤汚染(2016年)がある。日本の水質基準では、6価クロム化合物は 0.05 mgL^{-1} 以下と基準値が規定されている。6価クロムを分析する場合はジフェニルカルバジド吸光光度法が広く用いられる。国立理化学研究所からは同様の方式による簡易キットが普及されている。簡易キットでは検出目盛の下限値が 0.05 mgL^{-1} であり、吸光度の観点では小数第二位程度の微小な数値のため重要な濃度域を精査することが困難である(図1.1.1)。行政ニーズである水環境行政を踏まえた水質保全を行うためには 0.05 mgL^{-1} 以下の詳細な数値を把握する必要があるが、簡易キットでは困難である。膜捕集型簡易キットやイオンクロマトグラフを用い確認できるが操作性やコストの問題が生じる。したがって6価クロムを現場で迅速かつ高感度・高精度で測定できる分析技術の構築は限られた水環境を守る上で意義がある。本研究では、低濃度の比色分析をよりクリアに行うために、シンプルな操作手順で高抽出率および高濃縮倍率を実現可能な均一液液抽出に着目した。



添加Cr(VI)	0.00 mg	0.0087 mg	0.0174 mg	0.0261 mg	0.0348 mg
Cr(VI)	0.00 mg/L	0.174 mg/L	0.348 mg/L	0.522 mg/L	0.696 mg/L
吸光度	0.005	0.146	0.304	0.449	0.586

0.05 mg/Lでは吸光度0.04程度となり判別しづらい数値となる

→ **重要な濃度域(水質基準下限付近)の不安定な測定を濃縮・迅速評価で正確に!**

図1.1.1 吸光光度分析による重金属類の分析の課題

2. 研究開発目的

環境省が重点課題として挙げる水環境行政を踏まえた水質保全を目的として、均一液液抽出(高倍率濃縮)、スマートデバイス計測(簡易計測)を融合したトータルコントロールシステムの開発を目指す。

均一液液抽出法は、均一溶液からの相分離現象を利用して生成した微小体積の析出相に目的物質を分離・濃縮する手法である。この手法は、既存の濃縮法と比べ短時間で高い濃縮倍率と抽出率で目的物質を分離・濃縮することが可能であることから、低濃度域においても強い発色を有する比色分析が可能となる。本研究では6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体を三成分系均一液液抽出に適用することとして、従来多く用いられていたクロロホルムに基づく抽出系に代わるスムーズな抽出速度および環境配慮型の抽出系を検討することでオンサイト計測に融合することを目的とする。図2. 1. 1に均一液液抽出のコンセプトを示す。

システムとしては、均一液液抽出法とスマートデバイス計測法を融合させることで、簡易性と高性能を備え持つ新しいオンサイト分析システムの構築を行う。

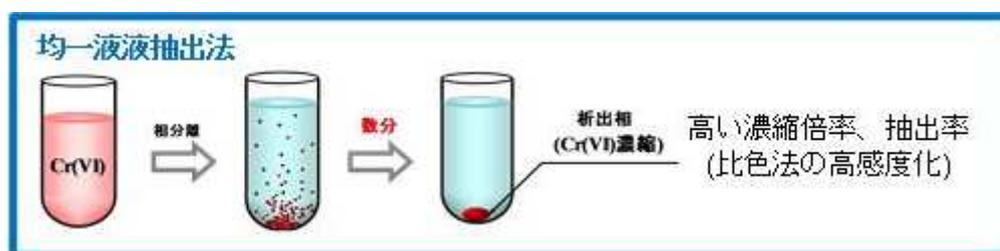


図2. 1. 1 均一液液抽出のコンセプト

3. 研究開発方法

6価クロム抽出に向け、オンサイト計測のための環境配慮型を目指した三成分系均一液液抽出による相分離現象を検討した。従来クロロホルムが多く用いられるが、環境に配慮した抽出系が必要とされる。微量有機溶媒と溶媒和分子の共存下に試料水を添加すると、溶媒和分子が希釈されることにより、水と分離する微小体積液体析出相が生成する。この相分離の際に試料溶液中のクロム酸-ジフェニルカルバジド錯体が析出相に抽出されると考えられる。本研究の結果として用いることとなった抽出系の概念図を図3. 1. 1に示す。本研究で行った検討事項を表3. 1. 1に示す。



図3. 1. 1 水/プロパノール/フタル酸ジメチルによる相分離現象

抽出率や濃縮倍率のみならず，抽出対象の溶解性や抽出速度を踏まえ本研究での抽出系における最適な抽出条件に関して検討を行った。さらに，現場分析を目指すために環境試料などの実試料に対する本抽出系による抽出を検討した。

表 3. 1. 1 研究開発項目と検討事項(均一液液抽出)

項目	検討事項
相分離現象の検討	水/極性有機溶媒/有機溶媒の三成分系相分離現象の探索
抽出条件の探索	各種条件(試薬濃度・量・pH)による濃縮倍率・抽出率の関係を探索
実試料の抽出	環境試料などの実試料に対する検討

4. 結果及び考察

均一液液抽出による6価クロム抽出挙動の検討

6価クロムに対するジフェニルカルバジドへの錯形成に基づいた，均一液液抽出による分離・濃縮を行った。まず，抽出系の選定をすることとした。相分離剤であるZonyl FSAによるpH依存相分離現象を用いたところ，析出相へ6価クロムはまったく抽出されなかった。水/酢酸/クロロホルムの三成分系均一液液抽出を用いたところ，析出相への6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の抽出が目視で確認でき，37%の抽出率が確認された(表4. 1. 1)。抽出率の改善はなされたが，現場での作業性を考えるとクロロホルムを用いるのは難しいと考えられる。これより三成分系の均一液液抽出を6価クロムの抽出に用いることとし，現場での作業を考慮して環境配慮型の抽出系を目指すこととした。水/プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を用いたところ，抽出率は低かったが，界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を添加することで，表4. 1. 1に示すように高い抽出率，濃縮倍率で6価クロムのジフェニルカルバジド錯体を分離・濃縮可能であった。これは，電荷を有するクロム酸-ジフェニルカルバジド錯体イオンとフタル酸ジメチルとの親和性は十分でないが，反対電荷を有するSDSを添加することで，錯体とイオン対を作り，フタル酸ジメチルで構成される析出相へ抽出されやすくなったためと考えられる。均一液液抽出の操作時間は数分程度であり，現場での作業に適した迅速性を備えたものといえる。

表 4. 1. 1 三成分系均一液液抽出による6価クロム抽出挙動

	水/酢酸/クロロホルム	水/プロパノール/フタル酸ジメチル
抽出率	37.4 %	84.0 %
	[Cr ⁶⁺] = (左) 0 ppm, (右) 0.1 ppm	
析出相の様子		

水／プロパノール／フタル酸ジメチルの三成分系均一液抽出における抽出条件の最適化

上記の考察をふまえて最適な6個クロム抽出条件の探索を行った。フタル酸ジメチルとの溶媒和分子として働くプロパノール、6個クロム-ジフェニルカルバジド錯体の電荷を打ち消すイオン対としての役割を果たすSDS、錯体の形成に大きく寄与するpHは三成分系均一液抽出に重要なファクターである。三成分系均一液抽出における構成成分、錯形成および抽出に寄与する成分について条件検討が必要であるため、そのそれぞれについて評価した。相分離前の均一溶液形成に寄与するプロパノール(2-PrOH)と相分離後の析出相形成に寄与するフタル酸ジメチル(DMP)の最適比率は、プロパノール:フタル酸ジメチル=8:1であった。最適比率をふまえた最適添加量は、プロパノール3.5 mL、フタル酸ジメチル0.440 mLであった。6個クロム-ジフェニルカルバジド錯体とイオン対を形成するSDSの最適濃度は 1.0 g L^{-1} であった。錯形成および抽出に影響を及ぼす最適pHは1.3であった。これらより最終的に121倍の濃縮倍率(27.4 mL \rightarrow 0.23 mL)、88%の抽出率で6個クロムの分離・濃縮が可能となった。これらの条件検討結果を図4.1.1に示した。さらに、本抽出系により目視での比色分析においても十分な感度を持つ分析法であることが確認することができた(図4.1.2)。

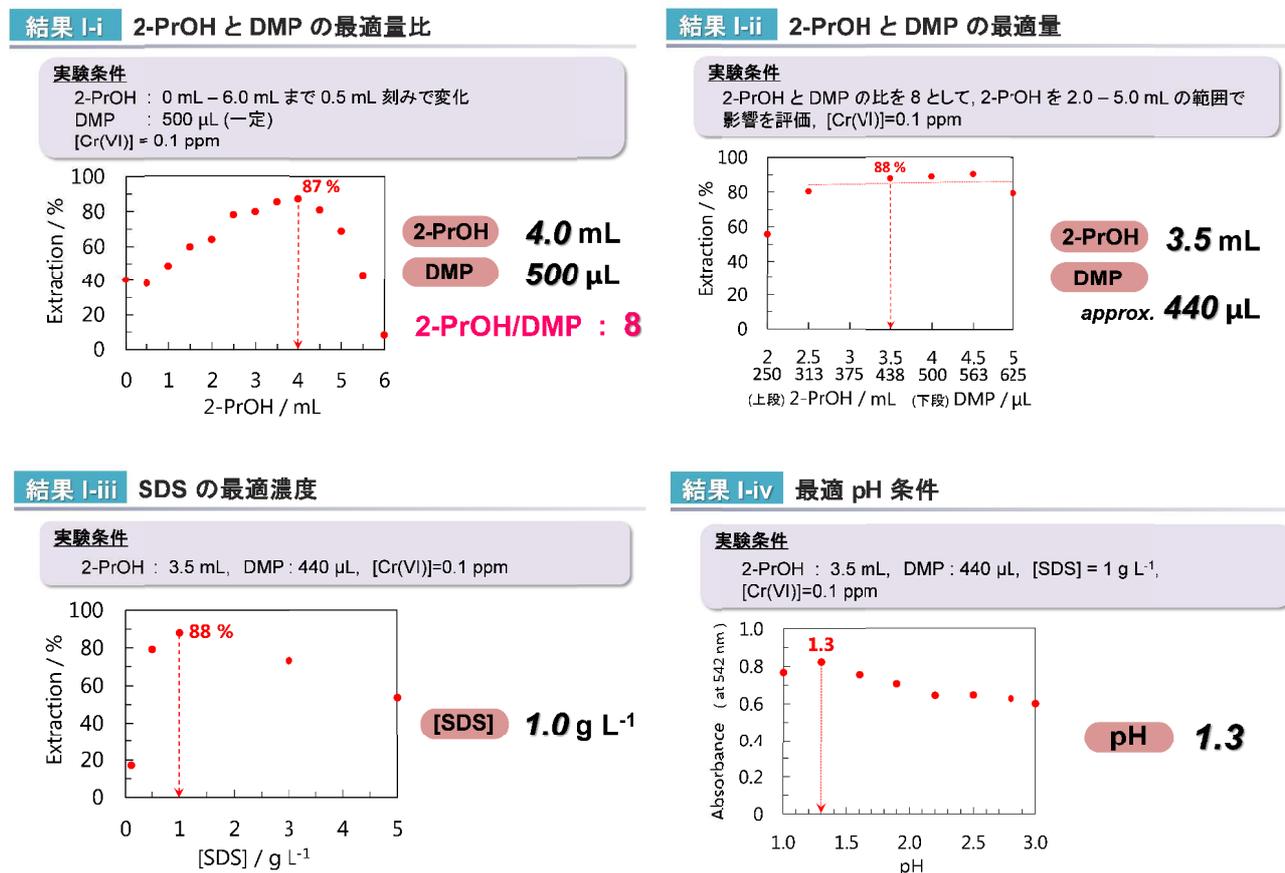


図 4.1.1 水／プロパノール／フタル酸ジメチルの三成分系均一液抽出における抽出条件の影響

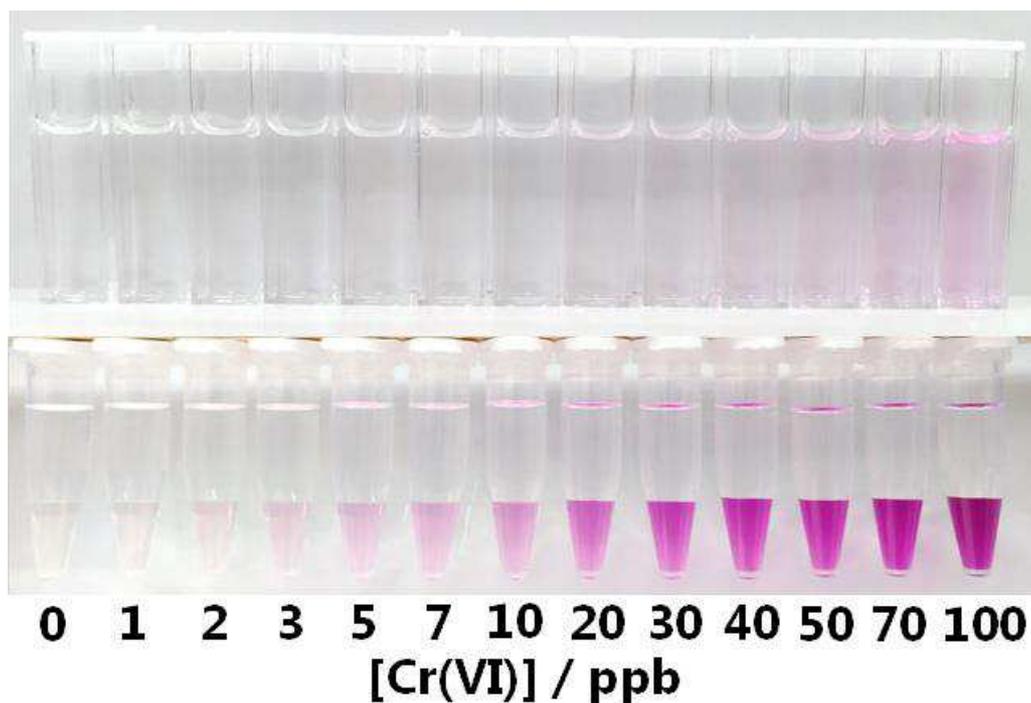


図 4. 1. 2 均一液抽出による計測の高感度化(目視計測)

吸光光度分析による定量評価と共存物質の影響

上記の最適化された抽出条件に基づき、吸光光度分析を用いた6価クロムの定量評価を行った。0.001 mgL⁻¹(0.001 ppm: 1 ppb) ~ 0.100 mgL⁻¹(0.100 ppm) の濃度範囲で6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の極大吸収波長における吸光度と比例関係が確認された(図4.1.3)。定量下限値は0.12 ppbであった。スマートデバイス計測ではなく吸光光度分析による評価ではあるが、日本の6価クロムにおける水質基準値である0.05 mgL⁻¹と比べると約400倍の高感度が得られる結果となった。

共存物質の影響に関して、マスク剤としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を添加することで、環境水に存在すると考えられるカチオンおよびアニオンに対して6価クロムの100倍以上の濃度を許容できることとなった(表4.1.2)。Na⁺, Zn²⁺, K⁺, B³⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, Cu²⁺は6価クロムの1000倍の濃度、Sn²⁺, Fe³⁺は6価クロムの100倍の濃度が存在しても6価クロムの測定に許容できることが確認できた。環境分析においては共存物質の影響が大きな懸念材料となるが、上記のとおりそれをクリアして正確に測定できることが確認できた。

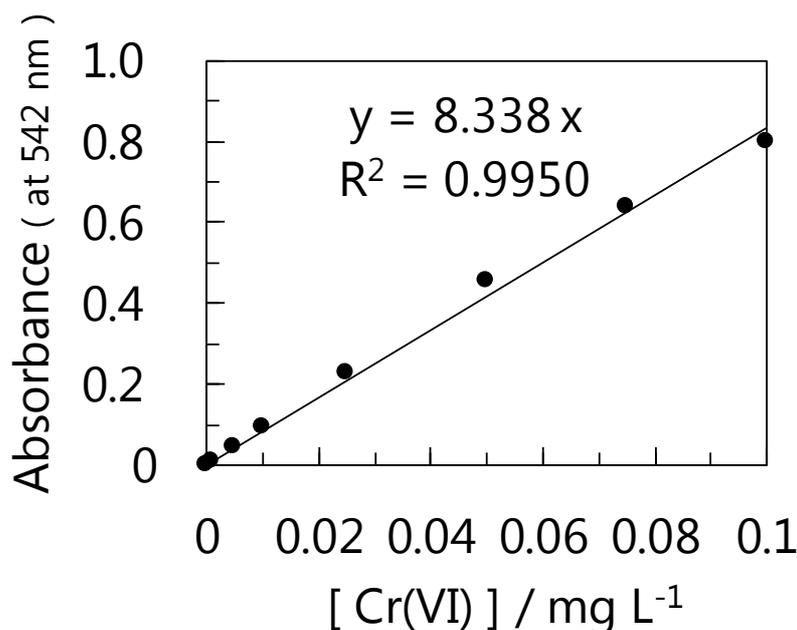


図 4. 1. 3 均一液液抽出に基づく6価クロムの定量

表 4. 1. 2 共存物質の影響評価

Coexisting substances	Interference [*1]
Na ⁺ , Zn ²⁺ , K ⁺ , B ³⁺ , Ca ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cu ²⁺ [*2]	×1000
Sn ²⁺ , Fe ³⁺ [*2], Sn ²⁺ [*2]	×100
Fe ³⁺	×50
Cu ²⁺	×3

*1 [Cr(VI)] = 0.1 ppm, *2 Addition of EDTA (100 ppm)

環境試料に対する実用性評価

ここまで検討した6価クロムの均一液液抽出の実用性を評価するため、既知の濃度の6価クロムを添加した水道水や地下水を実試料として検討を行った。富山高等専門学校の水道水に対して、10 ppbの6価クロムを添加した実験において100%の検出(10 ppb)を確認でき、相対標準偏差は1.17% (n = 5)であった。富山高等専門学校の水道水に対して、10 ppb以外に20 ppb, 5 ppbをあわせて検討したが、97%~103%の検出がなされ、相対標準偏差は1.17%~3.64% (n = 5)に留まった。これらの結果を表4.1.3に示した。次に日本の地下水に対して、元の含量にプラスして100 ppbの6価クロムを添加した実験では99%の検出(187 ppb)を確認できた。これを含む3条件の6価クロム添加回収実験において、94%~101%の回収率が得られた(表4.1.4)。

これらより、6価クロムの均一液液抽出は、共存物質の影響をおさえて実試料への評価が可能であることがわかった。本システムは実用性があると考えられる。

表 4. 1. 3 環境試料(水道水)に対する添加回収試験での実用性評価

Cr(VI) added / ppm	Cr(VI) found / ppm	%RSD (n=5)	Recovery / %
0.02	0.019	1.20	97
0.01	0.010	1.17	100
0.005	0.0052	3.64	103

表 4. 1. 4 環境試料(地下水)に対する添加回収試験での実用性評価

Sample	Cr(VI) / ppm			Recovery / %
	Content	Added	Found	
No.1	0.089	0.1	0.187	99
No.2	0.010	0.015	0.024	94
No.3	0.013	0.015	0.028	101

工業系試料からの6価クロム溶出液の均一液液抽出による濃縮

ここまで実用性評価として、富山高等専門学校の水道水および日本の地下水に対する添加回収実験を行った。その結果、本システムは水道水、地下水に対応可能で実用性があると評価できた。幅広い実試料を想定するため、次に工業系試料として、クロメート処理がなされた金属サンプルからの6価クロム溶出液に対する実用性評価を行った。

JISに記載されているクロメートサンプルからの6価クロム溶出工程を参照して、1 cm四方の金属サンプルを用いて蒸留水加熱による6価クロム溶出を行った。6価クロムの水質基準値(0.05 mgL⁻¹)付近の6価クロムが溶出されるよう実験条件を精査して、15分、30分、60分の溶出時間を設定した。この条件で溶出を行うと6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体の呈色は見分けづらい状態に留まる。図4.1.4からもわかるようにわずかな赤色を呈していて、吸光度を測定すると15分は0.023、30分は0.033、そして60分は0.073であった。参考として、水質基準値である6価クロム0.05 mgL⁻¹の条件下では吸光度は0.04である。これらの溶液は判別しづらい状態であることが図4.1.4から理解できる。この溶液に対して、本システムの三成分系均一液液抽出を施すと図4.1.4に示すように析出相は判別しやすい呈色を示していることがわかる。

この検討により、環境研究総合推進費の提案で目指している水質基準値付近の濃度における溶液の評価を均一液液抽出によりクリアにできることがわかった。これは現場分析に即したものであるとすることができる。



蒸留水加熱による6価クロム溶出

(15分, 30分, 60分(通常))

* 水質基準値付近の6価クロムが溶出される
0.05 mg L⁻¹

加熱処理

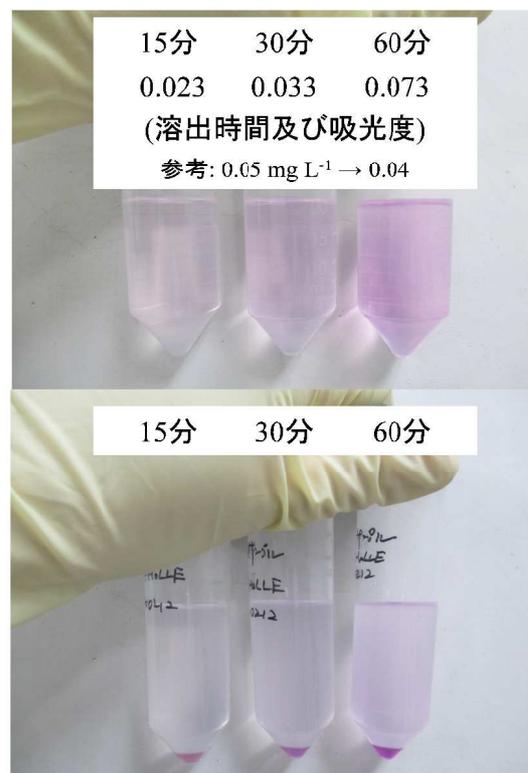


図4.1.4 クロメート試料からの6価クロム溶出液の均一液液抽出による濃縮

均一液液抽出の析出相からの6価クロム回収

本研究においては、高倍率濃縮・簡易計測法の構築を行い、6価クロムを濃縮した微小析出相から適正に回収することを検討した。試料中に広く低濃度で拡散している6価クロムを微小析出相に濃縮することで回収していると捉えることができるが、そこからさらに踏み込んだ形で処理を進めることとした。

相分離剤を用いている均一液液抽出において、濃縮した析出相の組成は相分離剤(Zonyl FSA)およびTHF(有機溶媒)が主成分であると報告されている¹⁾。このことを踏まえると相分離剤を用いていない三分系均一液液抽出である本システムは、フタル酸ジメチルが析出相の主成分であると考えられる。6価クロムを濃縮した析出相をガラスに滴下し、マイルドな加熱条件でフタル酸ジメチル等の処理を検討した。100度で約20時間経過すると、微小液滴の析出相は微量粉末状物質のみが残存した状態となった。この微量粉末状物質を微小蛍光X線分析装置で測定したところ、析出相におけるクロム及び錯体をイオン対とするために使用しているドデシル硫酸ナトリウム由来の硫黄が検出された(図4.1.5)。このことから残存した微量粉末状物質は、6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体がドデシル硫酸ナトリウムとイオン対を形成しているものと考えられる。

これより微量粉末状物質へ6価クロムが濃縮されており、濃縮・計測・回収を含めたトータルコントロールシステムとして組み立てることが可能となった。

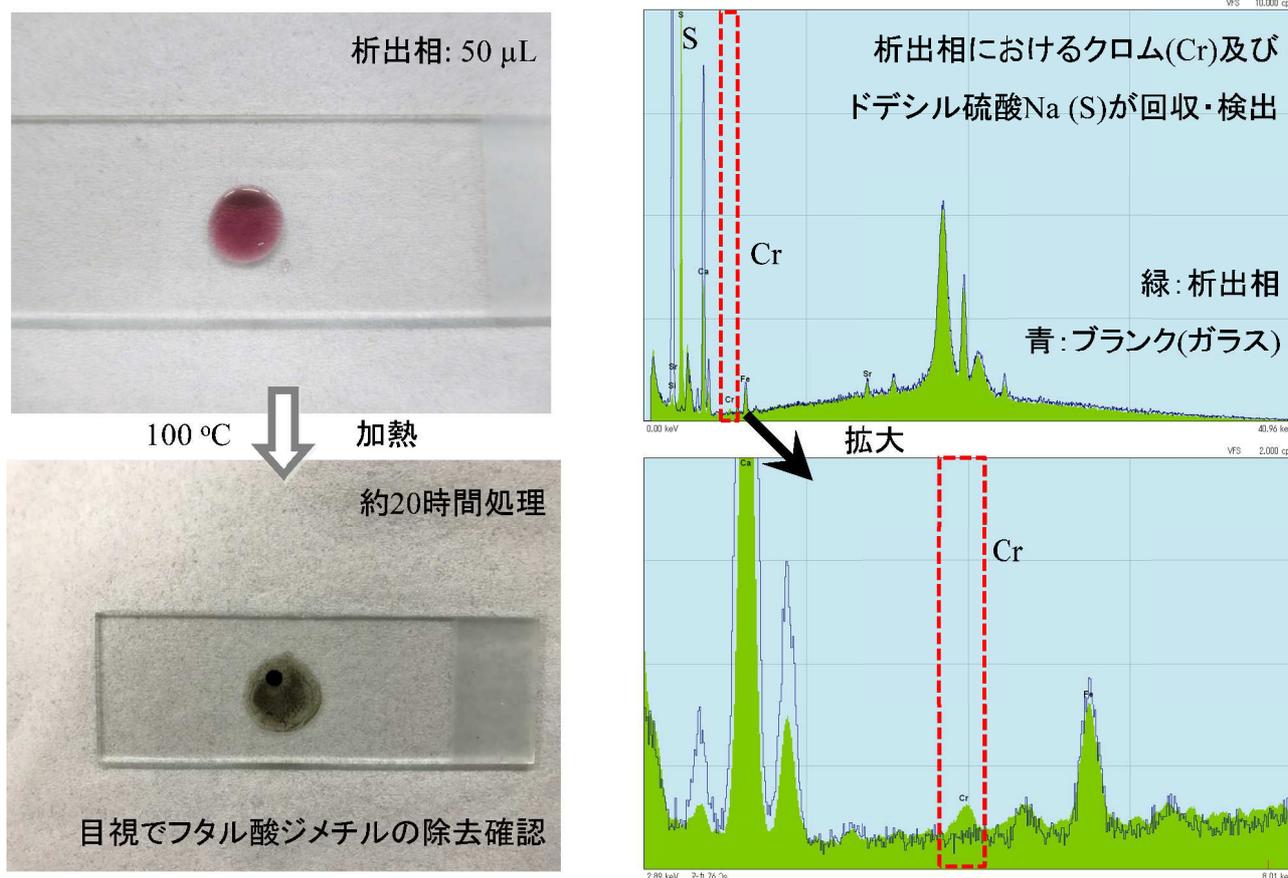


図4.1.5 微小蛍光X線分析装置による微量粉末状物質の評価

6価クロム以外の重金属への応用展開

環境研究総合推進費のテーマとしては6価クロムをターゲットとしている。上記のとおり6価クロムに対してはトータルコントロールシステムとして期待されるものとなった。そこで、さらに内容を追加して6価クロム以外の重金属への応用展開を試みた。6価クロムの濃縮で用いた水／プロパノール／フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出をベースとして、鉛イオンやカドミウムイオンの重金属類についても検討を行った。

鉛イオンはジチゾンとの錯形成を用いることとして三成分系均一液液抽出を行った。まず析出相を構成する主成分となりうる比重等が異なる各種有機溶媒による抽出状況を検討した。その結果、フタル酸ジメチル、1,1,1-トリクロロエタンにて良好な抽出がなされたが、ジチゾンの溶解性を考慮して、水／アセトン／フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を用いることとした(図4.1.6)。さらに抽出条件をブラッシュアップすることを目的として、抽出に影響を及ぼす各種条件の最適化を図った。錯形成に寄与する配位子ジチゾンの濃度およびpH、三成分系均一液液抽出の挙動に寄与するアセトン濃度を変化させ、最適な抽出挙動と抽出率の検討を進めた。得られた最適条件に基づき、120倍の濃縮倍率(23.9 mL → 0.200 mL)、93.3%の抽出率が得られた。

カドミウムイオンは1-(2-チアゾイルアゾ)-2-ナフトール(TAN)との錯形成を用いることとして三成分系均一液液抽出を行った。TANの溶解性を考慮して、水／エタノール／フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出とすることで良好な相分離がなされた(図4.1.6)。鉛イオンを検討した際と同様に、配位子であるTAN濃度、エタノール濃度、pHといった三成分系均一液液抽出に影響を及ぼす条件の最適化を図った。その結果、151倍の濃縮倍率(24.9 mL → 0.160 mL)、99.5%の抽出率を得ることができた。

以上のとおり6価クロムのみならず、鉛イオンやカドミウムイオンに対しても本抽出系による分離・濃

縮を検討したところ良好な結果が得られることを確認した。

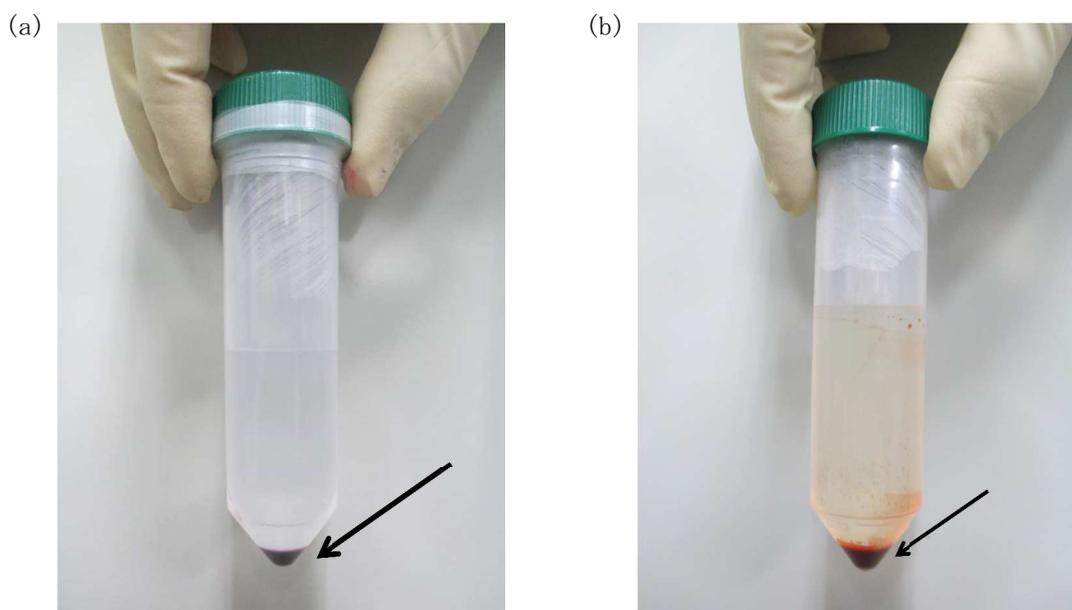


図 4. 1. 6 鉛の均一液液抽出(a)とカドミウムの均一液液抽出(b)

比色分析以外のバックアップとしてのオンサイト計測

環境研究総合推進費で検討している本システムは、均一液液抽出で濃縮した呈色した錯体をスマートデバイス計測によりRGB値、色相等の色情報で評価するものである。錯体の種類によりその色情報を使い分けることで柔軟な評価を実現する。この現場分析のためのシステムのバックアップとして、ポータブル蛍光X線分析装置を計測に用いることとした。これは追加で取り組んだ内容であるが、現場分析をより広範囲に対応するための計測ツールとして検討した。

ターゲットはカドミウムイオンを用いて、上記の水/エタノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出を行い得られた微小体積の析出相を評価に用いた。ポータブル蛍光X線分析装置を用いて、微小体積の析出相(約200 μL)へX線を照射し、カドミウムの $K\alpha$ ピーク(23.1 keV)が検出された(図4.1.7)。0.100 mgL^{-1} (0.100 ppm: 100 ppb) ~ 4.00 mgL^{-1} (4.00 ppm)の濃度範囲でカドミウムの定量が可能であった。測定時間は数分であり、均一液液抽出と組み合わせて迅速な評価を実現できるものである。元素ごとに固有の蛍光X線に基づいて、測定条件を精査することでppbレベルの重金属を現場でスムーズに定量分析するアプローチとなった。

この結果から、本システムはスマートデバイス計測を基本とするものであるが現場分析の範囲を広げるものとしてポータブル蛍光X線分析装置を活用できることを示した。いずれも均一液液抽出による高倍率濃縮がベースとなっているものである。

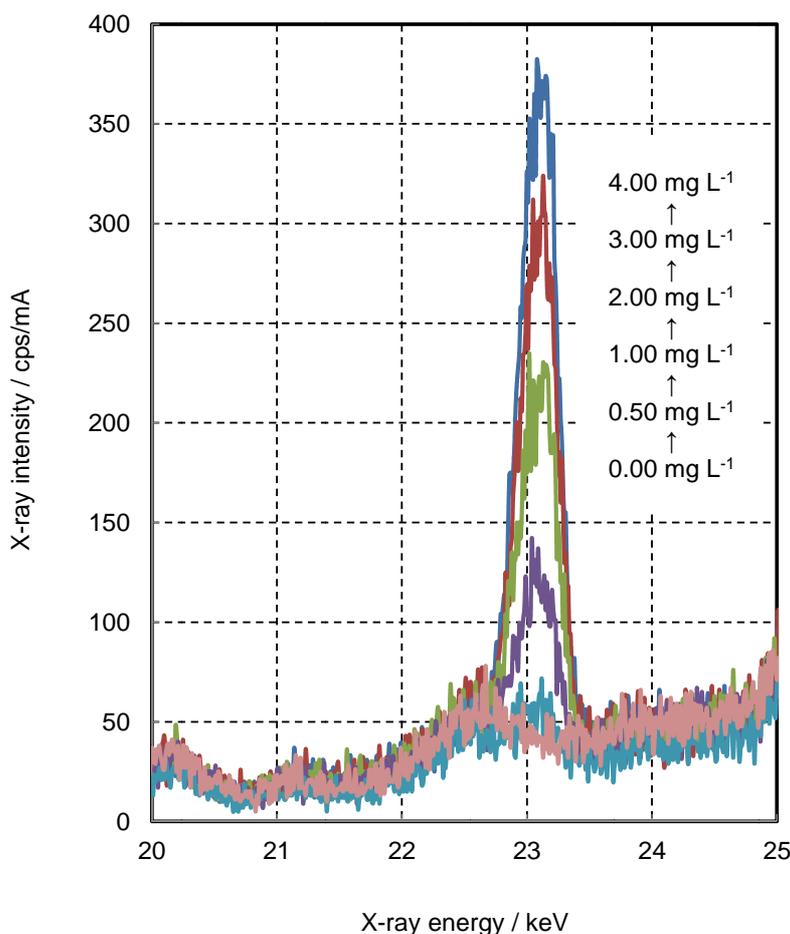


図4.1.7 ポータブル蛍光X線分析装置によるカドミウムイオンの評価

マイクロチューブ内のワンステップ計測に向けた均一液液抽出

ここまで均一液液抽出を用いて、「低濃度」まで「迅速」に測定するという環境研究総合推進費の目的をカバーできることを確認した。均一液液抽出では濃縮した微小体積の液体析出相をマイクロシリンジ等で採取し、それをマイクロチューブへ移した後計測するという工程となる。現場で作業するにあたってその操作性に改善の余地があると考えられる。そこでさらに進んだアプローチとして、マイクロチューブ内で均一液液抽出を行いそのまま評価を行うという流れを検討することとした。これは当初の計画からさらに追加して検討した内容である。マイクロチューブ内での均一液液抽出はこれまで行われていない新規的な取り組みである。

基本的にはこれまで行っていた均一液液抽出と同様の試薬濃度条件で行い、濃縮系のダウンサイジングを行った。その結果、本法で使用した均一液液抽出法は濃縮倍率が109倍(1.310 mL → 0.012 mL)、抽出率が90%であった(図4.1.8)。得られた濃縮倍率及び抽出率はこれまでの抽出結果と類似していた(表4.1.5)。これより均一液液抽出における総体積をダウンサイジングしても、良好な高倍率濃縮が可能であることが確認された。

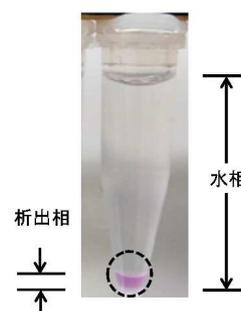


図4.1.8 マイクロチューブ内の均一液液抽出

表 4. 1. 5 従来の均一液液抽出とマイクロチューブ内の均一液液抽出の比較

水相	析出相	濃縮倍率	抽出率
27.4 mL	0.230 mL	121 倍	88 %
1.31 mL	0.0120 mL	109 倍	90 %

均一液液抽出に関連した研究動向の比較

ここまで、スマートデバイス計測の前段濃縮法として重金属に対する均一液液抽出を検討してきた。均一液液抽出は、1969年に池田らにより最初に報告がなされ²⁾、アドバイザーとして本事業にご協力いただいた五十嵐らにより高倍率濃縮法として発展して多くの研究がなされた技術である。ここでは研究動向を整理して本研究で検討した均一液液抽出の濃縮倍率を中心に客観的に把握することを目的とした。

クロロホルムを用いている事例が多く、現場分析を指向している本研究と比較するのは難しいという前提ではあるが、参考として濃縮倍率を比較する。鉄錯体等をターゲットとしたクロロホルムを用いた三成分系均一液液抽出では濃縮倍率が700倍であった³⁾。また、著者らによりインジウム錯体をターゲットとしたpH依存の均一液液抽出では濃縮倍率は438倍であった⁴⁾。近年用いられている均一液液抽出として事例を以下に示す。銅などの錯体に対してクロロホルムを用いた三成分系均一液液抽出を行った濃縮倍率は200倍であった⁵⁾。金属錯体ではないが茶由来除草剤に対するアセトニトリル等の三成分系均一液液抽出では、濃縮倍率は350-445倍であった⁶⁾。均一液液抽出は数百倍を超える濃縮倍率を実現できる技術ではあり、適材適所で濃縮倍率を選択していくものであるので一概にその数値で判断することはできない。しかし上記の既報における濃縮倍率をふまえると、本研究で得られた6価クロムの濃縮倍率である121倍は十分に高濃縮倍率を得ていると考える。既報の均一液液抽出の濃縮倍率等と本研究の成果を表4.1.6に示した。

次に、均一液液抽出は溶液を加えるだけのシンプルな操作手順で、高濃縮倍率および高抽出率で微小体積の液体析出相へ濃縮できることが特徴である。微小体積への抽出すなわちマイクロ抽出という観点で比較事例を示す。液液マイクロ抽出の事例として30 μ Lの抽出溶媒にヒ素等を濃縮している事例があり、濃縮倍率は200倍程度であるが流体を用いているためやや煩雑な操作手順と考える⁷⁾。また少しアプローチは異なるが、微小吸着剤(Nanosorbent)への回収としてカーボンナノチューブへの重金属の抽出が報告されているが、吸着剤の調製自体に熟練の技術が必要と考える⁸⁾。均一液液抽出の操作性と高濃縮倍率を実現できるそのポテンシャルに加えて、マイクロ抽出を実現できることは本システムの大きなメリットである。

こうした既存技術との比較を通じて、検討している本技術を俯瞰して把握することができる。本研究で検討した均一液液抽出で得られる高倍率濃縮そして迅速な操作手順、そしてマイクロ抽出は、先進的な研究要素であると理解できる。

表 4. 1. 6 既報の均一液液抽出の濃縮倍率等と本研究の成果

抽出対象物	濃縮倍率	抽出率(%)	文献
Fe-キノリノール錯体	700	63	3)
In-フェナントロリン錯体	438	97	4)
Co, Cu, Ni-BPDC錯体	200	-	5)
茶由来除草剤	350-445	70-89	6)
6価クロム錯体(本研究)	121	88	

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

環境水の分析において現場で重金属類を迅速に判定できる比色分析は有用性があるものの、求められる濃度に対して感度が十分でなく、加えて測定結果は測定者の色覚の強度に依存する。専用の分析装置を使用することで、ある程度は改善できるものの、計測コストが著しく増大する。本研究では、簡易で高効率な分離・濃縮ができる化学的濃縮法と先端の情報処理技術によるスマートデバイス比色測定装置を融合することで、新しい分析システムの概念を作り出すことができ、環境分析の分野において新しい概念を提供することができる。

本研究を進めることで、均一液液抽出及びスマートデバイス計測ともにこれまで確認されていない新たな科学的知見を得ている。均一液液抽出では、これまで取り組まれていない6価クロムというターゲットに対して、水/プロパノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出で良好な濃縮が可能となり、共存物質の影響を回避することができた。環境試料や工業系試料といった実試料への展開が確認され、予定していなかった追加項目としてマイクロチューブ内での均一液液抽出を確認することで操作性をさらに向上させることができた。

(2) 環境政策への貢献

6価クロムは発がん性・肝臓障害等が指摘され管理されているが、国際的にも問題が発生している化学物質である。フィリピン北スリガオ州のニッケル精錬事業所周辺における水質汚染(2013年)、国内では、めっき工場解体による大阪府並松公園の土壌汚染(2016年)と近年でも6価クロムの濃度把握は重要である。そのため、6価クロムを「低濃度」まで「迅速」に測定する必要がある。これにより、行政ニーズである水環境行政を踏まえた水質保全のために効力を発揮できる。現場で濃度を把握するためには、バックテストのような簡易目視比色法による評価が広く用いられている。この方法は迅速性に優れているツールである反面、「低濃度」を評価するには吸光度の観点で少数第二位程度の微小な数値を扱うための課題がある。また、目視計測ゆえに測定結果の「信頼性」の問題もある。専用の比色測定装置を用いることで、この問題は解決できるものの、分析コストが増大し、本来比色分析が持つ優れたコスト面を犠牲にすることとなる。「低濃度」・「迅速」・「信頼性」、本研究はこれら3つの課題を同時にクリアすることができる。均一液液抽出法による高倍率濃縮とシンプルな操作性、スマートデバイス測定法による迅速性と正確さ、この融合によるシステムは現在抱える水・土壌の環境管理に大いに貢献できる技術である。日本政府は平成27年7月に水環境基本計画を発表しており、水環境政策に資する調査研究や技術開発を推進すると明記されている。6価クロムが 0.05 mgL^{-1} 以下は膜捕集型簡易キットをはじめ

煩雑な操作を要していた現状から、本研究の「低濃度」・「迅速」をカバーしたシステムを用いることで、水・土壌環境調査研究はさらにスピーディーかつ正確さを増していくであろう。本技術は日本政府および環境省が目指す環境政策そして行政ニーズにマッチした技術である。

本研究を進めることで、均一液液抽出及びスマートデバイス計測により「低濃度」・「迅速」に貢献することができる成果を得ることができた。均一液液抽出では、6価クロムに対して88%の高抽出率と121倍の高濃縮倍率を確認することができた。また均一液液抽出の作業工程としては数分程度とスピーディーである。これより、均一液液抽出により「低濃度」を目指した濃縮と「迅速」な作業効率を実現可能であった。

<行政が既に活用した成果>

茨城県庁技術革新課が主催するいばらき成長産業振興協議会において、茨城県内の工業系・食品系等の中小企業を中心とした参加者に対して活用が見込まれる技術を紹介するビジネスプラン発表会を開催している。活用が見込まれる技術のひとつとして、環境研究総合推進費で研究を進めている本システムに着目していただき発表を行った。

茨城県庁技術革新課では茨城県内の中小企業等における技術力強化に向けた取り組みを行っており、その一環として茨城県産業技術イノベーションセンターは企業からの技術的な要望に沿ったオーダーメイド研修を進めている。小物の貴金属めっき等で先端技術を有している茨城プレイング工業株式会社からの企業訪問型オーダーメイド研修において、環境研究総合推進費で研究を進めている本システムに興味を持っていただき活用に向けた紹介をさせていただいた。

<行政が活用することが見込まれる成果>

日本国内では、環境省を中心に土壌汚染に係る環境基準の見直しに係る検討が継続的になされ、「土壌の汚染に係る環境基準及び土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の見直しその他法の運用に関し必要な事項について」が取りまとめられ、令和2年1月27日付で中央環境審議会会長から環境大臣へ答申がなされた。土壌汚染対策法施行規則では、重金属(カドミウム)の土壌溶出量基準および地下水基準が 0.003 mgL^{-1} (3 ppb)以下と明記されている。また土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件についても触れている。環境研究総合推進費で研究している本システムは、ppbレベルの重金属をオンサイト計測する可能性を示しており、こうした行政の取り組みに合致するものであると言える。

世界に目を向けると、「持続可能な開発のための2030アジェンダ」が2015年9月に国連で採択された。このなかのゴール3(健康な生活)では、「2030年までに、有害化学物質、ならびに大気、水質及び土壌の汚染による死亡及び疾病の件数を大幅に減少させる」ことを目指している。重金属を含む化学物質は、近代的な日常生活と工業生産に不可欠なものであるが、その不適切な管理や利用は、環境汚染のみならず人類への健康被害を引き起こす。こうした持続可能な開発のためのゴールを目指すために、研究を進めている本システムは現場で迅速に重金属を分析・評価することで活用が見込まれると考える。均一液液抽出は、溶液を加えるのみのシンプルな操作性で行政をはじめとして広く活用しやすい技術である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. Kato, Y. Nagashima, A. Manaka, C. Nakamura, S. Oshite and S. Igarashi: Analytical Sciences, 35, 939-942 (2019)
Rapid Determination of Sub-ppm Heavy Metals in the Solution State via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Based on Homogeneous Liquid-Liquid Extraction in a Ternary Component System
- 2) 間中淳, 横田優貴, 加藤健, 柴田慶之, 袋布昌幹: 分析化学, 68, 411-415 (2019)
均一液液抽出を用いる高感度スマートデバイス分析のためのアタッチメントの開発と性能評価

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 加藤 健, 永島佑樹, 間中 淳, 横田優貴: 茨城県工業技術センター研究報告書 (2018)
水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発
- 2) 永島佑樹, 加藤 健, 間中 淳: 茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告書 (2019)
水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発
- 3) 間中 淳, 袋布昌幹, 加藤 健: クリーンテクノロジー, 29(3), 32-24 (2019)
液滴濃縮による高感度かつ簡易な環境分析, 液滴の色で微量の環境汚染物質を検出
- 4) 加藤 健, 安藤 亮, 間中 淳: 茨城県産業技術イノベーションセンター (2020)
水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発 (in press)

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) T. Kato, A. Manaka, Y. Yokota and S. Igarashi: Third international conference of environment, engineering & energy 2017, Toronto, Canada (2017)
Effective and simple on-site control system for heavy metals based on homogeneous liquid-liquid extraction (HoLLE) and smart device
- 2) A. Manaka, Y. Yokota, Y. Shibata and T. Kato: Third international conference of environment, engineering & energy 2017, Toronto, Canada (2017)
Development of simple color analyzer using smart device and its application to hexavalent Chromium analysis
- 3) 加藤 健: 第8回分析化学合同セミナー (2017)
均一液液抽出・スマートデバイス計測(依頼講演)
- 4) 加藤 健: 貴金属の回収・リサイクル技術, 技術情報センター社 (2017)
均一液液抽出(HoLLE)に基づく貴金属等の高効率分離・濃縮技術(招待講演)
- 5) 加藤 健: SATテクノロジー・ショーケース2018 (2018)
シンプルな高倍率濃縮・スマートデバイス融合型オンサイト計測技術
- 6) 加藤 健: 第10回分析化学合同セミナー (2020)
タブレット・スマートフォン等を活用したオンサイト測定システム

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 富山高等専門学校 物質化学工学科4年次 無機化学特別授業「分析・評価事例と均一液液抽出に基づく研究事例」(2017年5月, 聴講者約40名)
- 2) 平成29年度ビジネスプラン発表会(主催: いばらき成長産業振興協議会, 2017年8月, つくば研究支援センター, 聴講者約20名)にて依頼講演
- 3) 企業訪問型オーダーメイド研修(茨城プレイテイング工業株式会社, 2018年2月, 聴講者約10名)にて成果紹介

- 4) 福島工業高等専門学校 化学・バイオ工学科4年次 セミナール (2018年3月, 聴講者約10名) にて成果紹介
- 5) 富山高等専門学校 物質化学工学科4年次 無機化学特別授業「錯体化学と重金属の現場目視計測に向けた取り組み」 (2019年7月, 聴講者約40名)
- 6) 富山高等専門学校 物質化学工学科3年次 分析化学特別授業「比色分析と重金属の現場におけるスマートデバイス計測への応用」 (2019年7月, 聴講者約40名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 加藤 健, 永島佑樹, 間中 淳, 五十嵐淑郎: 第14回日本分析化学会茨城地区分析技術交流会 (2017) 均一液液抽出(HoLLE)およびスマートデバイスを融合した重金属の高効率オンサイト計測技術 優秀ポスター賞【一般の部】

8. 引用文献

- 1) T. Sudo, S. Igarashi : Talanta, 43, 233 (1996).
- 2) 村田勝夫, 池田重良 : 分析化学, 18, 1137 (1969).
- 3) 五十嵐淑郎, 荒井貴史, 川上貴教 : 分析化学, 43, 1183 (1994).
- 4) T. Kato, S. Igarashi, Y. Ishiwatari, M. Furukawa, H. Yamaguchi : Hydrometallurgy, 137, 148 (2013).
- 5) M. R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani : Separation Science and Technology, 42, 3503 (2007).
- 6) M. Torbati, M. A. Farajzadeh, M. R. A. Mogaddam, M. Torbati : Journal of Separation Science, 42, 1768 (2019).
- 7) L. Haghazari, N. Mirzaei, H. Arfaeinia, K. Karimyan, H. Sharafi, N. Fattahi : Biol. Trace Elem. Res., 183, 173 (2018).
- 8) A. A. Gouda, S. M. Al Ghannam : Food Chem., 202, 409 (2016).

II-2 スマートデバイスによる簡易計測

富山高等専門学校

物質化学工学科 准教授

間中 淳

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：2,345千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：824千円，平成30年度：728千円，令和元年度：793千円）

[要旨]

生活に利用されている6価クロムを含む重金属は、様々な用途で使用されたのち廃棄処理される。適正に処理されなかった重金属による汚染事例は国内外で発生し問題となっている。重金属は、低濃度でも人体に影響を及ぼすものであるが、分析には煩雑な工程を必要とする。簡易目視分析が存在しているものの、 μgL^{-1} (ppb)レベルの水質基準値付近は検出が困難であり、機器分析に基づく吸光度で評価しても微小な数値となってしまう。そこで、「迅速に高倍率濃縮を行い、簡易に計測する」をコンセプトとして、均一液液抽出(高倍率濃縮)、スマートデバイス(簡易計測)を融合した現場分析法の開発を検討する。

検討され始めている従来のスマートデバイス計測は、別途に光源等を要することが多いがオンサイト計測のためにそれらを必要としないシステムを検討して以下実施することができた。均一液液抽出による濃縮された6価クロムに対して、スマートデバイス計測を検討した。濃縮した析出相をマイクロチューブに分取して、スマートデバイスのカメラ部にセットしたアタッチメントへセットして得られる色情報から解析が可能であることがわかった。これらの工程により外部に光源等を必要とせず、スマートデバイスの機能のみですべてオンサイトで短時間に行うことができるものであり、現場分析に適した工程となった。スマートデバイス計測では、計測後瞬時にRGB値、色相、彩度、明度、輝度等の色情報が取得できる。 0 mgL^{-1} 、 0.015 mgL^{-1} (0.015 ppm : 15 ppb)、 0.030 mgL^{-1} (0.030 ppm : 30 ppb)の3点に基づく検量線で、色差(赤)と6価クロム濃度に対して比例関係に基づく良好な直線性が得られた。タブレットに基づくスマートデバイス計測の定量下限値を確認したところ、 0.0021 mgL^{-1} (0.0021 ppm : 2.10 ppb)であった。日本の6価クロム水質基準である 0.05 mgL^{-1} に対して約25倍の高感度となった。スマートデバイス計測は均一液液抽出との組み合わせにより、オンサイト計測ツールとして活用可能であることが示された。スマートデバイス計測の実用性を評価するため、富山高等専門学校の水道水を用いて、既知の6価クロム添加により 0.02 mgL^{-1} 、 0.01 mgL^{-1} 、 0.002 mgL^{-1} となったサンプルに対して均一液液抽出後にスマートデバイス計測を行った。その結果、95%～109%の回収率を得ることができ、本計測の実用性を確認することができた。同様に工業系試料に対してスマートフォン計測を検討し、実用性を確認することができた。

追加項目として、6価クロム以外の重金属に対する均一液液抽出後のスマートデバイス計測、マイクロチューブ内のワンストップ計測を目指した微小析出相へのスマートデバイス計測を行った。6価クロム以外の重金属として鉛およびカドミウムをターゲットとして、均一液液抽出後の析出相に対してタブレットによるスマートデバイス計測を行った。鉛は色相、カドミウムは色相(赤)の色情報に基づき、色情報とそれぞれの濃度の間で相関関係が得られ、 μgL^{-1} (ppb)～ mgL^{-1} (ppm)の濃度レベルで良好に定量できることが確認された。また、これまで均一液液抽出後に分取が必要であった操作工程をさらにシンプルにするために、マイクロチューブ内のワンステップ計測を目指した微小析出相へのスマートデバイス計測(タブレット)を試みた。得られる微小析出相は 0.012 mL という微小液滴であったが、測定用アタッチメントの作製および調整を行い、これまでのアプリケーションソフトで良好に計測できることとなった。6価クロム濃度が 0 mgL^{-1} 、 0.015 mgL^{-1} (0.015 ppm : 15 ppb)、 0.030 mgL^{-1} (0.030 ppm : 30 ppb)の範囲で色差(赤)の色情報と相関関係を示し、環境試料(日本の地下水)を均一液液抽出により濃縮した微小析出相に対するスマートデバイス計測(タブレット)で吸光度分析と同等の結果が得られた。

環境研究総合推進費のミッションでは、スマートデバイス計測は均一液液抽出との融合により mgL^{-1} を超えた μgL^{-1} での制御を実現するツールとしている。6価クロムに対するタブレットに基づくスマートデバイス計測の定量下限値は 0.0021 mgL^{-1} (0.0021 ppm : 2.10 ppb)であり、まさに μgL^{-1} (ppb)レベルでの制御を可能としている。実試料への実用性評価でも μgL^{-1} (ppb)レベルで性能を確認できており、オンサイト計測の革新的なシステムとして高性能を得ることができた。さらに当初予定していなかった追加項目として、6価クロム以外の重金属への応用展開、マイクロチューブ内のワンステップ計測を行い、現場分析のためのスマートデバイス計測法をよりブラッシュアップすることができた。

[キーワード]

均一液液抽出、重金属、スマートデバイス、現場計測、ppbレベル

1. はじめに

人の生活に利用されている様々な重金属は、それぞれの用途で利用されたのち廃棄処理される。適切に処理されなかった重金属等による汚染事例の起因では6価クロム等が挙げられる。行政が関係した最近の事例ではめっき工場解体による大阪府並松公園の土壤汚染(2016年)がある。日本の水質基準では、6価クロム化合物は 0.05 mgL^{-1} 以下と基準値が規定されている。6価クロムを分析する場合はジフェニルカルバジド吸光光度法が広く用いられる。共立理化学研究所からは同様の方式による簡易キットが普及されている。簡易キットでは検出目盛の下限値が 0.05 mgL^{-1} であり、吸光度の観点では小数第二位程度の微小な数値のため重要な濃度域を精査することが困難である。行政ニーズである水環境行政を踏まえた水質保全を行うためには 0.05 mgL^{-1} 以下の詳細な数値を把握する必要があるが、簡易キットでは困難である(図1.2.1)。膜捕集型簡易キットやイオンクロマトグラフを用い確認できるが操作性やコストの問題が生じる。したがって6価クロムを現場で迅速かつ高感度・高精度で測定できる分析技術の構築は限られた水環境を守る上で意義がある。スマートデバイス計測は、世界中に普及が広がるスマートフォンやタブレットといったスマートデバイスを分析機器として精密定量に用いるという画期的なアプローチである。

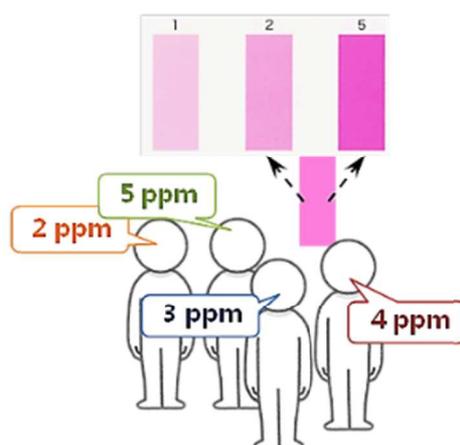


図1.2.1 簡易目視分析による重金属類の分析の課題

2. 研究開発目的

環境省が重点課題として挙げる水環境行政を踏まえた水質保全を目的として、均一液液抽出(高倍率濃縮)、スマートデバイス計測(簡易計測)を融合したトータルコントロールシステムの開発を目指す。

6価クロム分析に用いるジフェニルカルバジド比色法は、色濃淡を目視で判定するため検出目盛の下限値付近は判別が困難となる。正確に濃度を把握可能な計測装置は存在するが、操作性・コストの課題がある。本研究で提案するスマートデバイス計測は、世界中で普及が広がる電子機器の活用として検討され始めているが、別途に光源等を必要とするなど課題があるため改良することを目的とする。専用のアプリケーションソフトウェアを用いることで撮影した試料画像の色強度から濃度を計算・表示することから、市販の比色分析装置のように明確な比色分析を目指す。さらに、装置の小型化・低コスト化のみならず、端末のGPSや地図機能を用いることで分析結果を地図上にマッピングすることができることから、スマートデバイスによる比色分析装置はオンサイト分析装置としての優れた機能を有することが期待できる。図2.2.1に目指すべきスマートデバイス計測のコンセプトを示す。

システムとしては、均一液抽出法とスマートデバイス計測法を融合させることで、簡易性と高性能を備え持つ新しいオンサイト分析システムの構築を行う。



図 2. 2. 1 スマートデバイス計測のコンセプト

3. 研究開発方法

検討され始めているスマートデバイス計測は、別途に光源等を必要とすることが多く、本研究ではスマートデバイスのみでオンサイト計測を行うことを目指す。6価クロムのジフェニルカルバジドによる発色が濃縮された微小体積の析出相の比色分析を汎用のスマートデバイスで行うために、専用のアタッチメントとアプリケーションソフトウェアを開発する。その概要を図3.2.1に示す。専用のアタッチメントにより、抽出した試料をカメラ直上に固定しつつ画面光を光源として用いて一定の測定条件(位置・照度)で測定することが可能となる。また、専用のアプリケーションソフトウェアを用いることでカメラ部分に固定した抽出試料を撮影し、取込んだ試料の画像の色情報(RGB値等)の強度から試料濃度を測定・表示することができる。さらに、端末内のGPSや地図機能を利用することで、測定結果を地図上に表示させることができる。今回行った検討事項を表3.2.1に示す。マイクロリットルレベルの小さな析出相を端末のカメラ直上に固定し測定するのに最適な形状のアタッチメントの設計・制作を行った。また、本計測システムを用いて固定化した種々の濃度の6価クロムのジフェニルカルバジド錯体を含む析出相の色情報を抽出し、各種色情報の強度と試料濃度の相関性を調べることで本法の定量性の評価を行った。さらに、本法における分析精度・感度および選択性に関する分析性能の評価を行い、実試料分析への応用も検討した。



① 治具で試料セルをカメラ上に



② キャップをして



③ 測定ボタンを押す

図 3. 2. 1 これまでに検討していたスマートデバイス計測のフッ素へのトライアル

表 3. 2. 1 研究開発項目と検討事項(スマートデバイス計測)

項目	検討事項
計測法の確立	析出相測定用アタッチメントの開発
抽出条件の探索	析出相の画像の色情報・色強度と試料濃度との関係性の探索
分析性能の評価	分析感度, 精度, 選択性の検討

4. 結果及び考察

均一液液抽出により濃縮された6価クロムに対するスマートデバイスの計測挙動

スマートフォンやタブレットをはじめとするスマートデバイスは、近年の10年程度で世界中に急速に普及が広がった電子機器である。当然であるが保有する性能に注目がなされ、分析化学の分野で検討が進んでいるツールである。

スマートデバイスが分析化学に活用されている事例を以下に示す。スマートフォンを吸光光度分析に用いる報告は、外部に光源を要し、スリットやミラーを用いてセル中の溶液を『検出器』であるスマートフォンで計測するというものである¹⁾。オプティカルスマートフォンセンシングとしてのアプローチを集約した総説では、光源であるオプティカルファイバーを用い、レンズを介してセル中の溶液を『検出器』としてスマートフォンカメラ部で計測するシステムが紹介されている²⁾。このようにスマートフォンをはじめとするスマートデバイスは『検出器』として用いられており、光源をはじめとする別のアタッチメントが必要とされ光軸調整などに配慮する必要が生じるものである。現場で迅速に評価をするためには、こうしたアタッチメントと作業を不要としてスマートデバイスの機能を最大限活用して、スマートデバイスで完結することを目指していく必要があると考えた。

上記の考えをふまえて、均一液液抽出による高倍率濃縮の項目で検討した均一液液抽出による濃縮された6価クロムに対して、スマートデバイス計測を検討した。スマートデバイス計測のツールとしてはタブレットを用いた。検討の結果に基づく工程は次のとおりで、図4.2.1に手順をまとめた。まず、6価クロム濃度が既知の各標準液を濃縮して、マイクロチューブ内に分取する。測定用のアタッチメントに分取したこれらのマイクロチューブをセットする。スマートデバイスの測定ボタンをクリックして、ソフトウェアによる濃縮された析出相の色情報を取得する。この情報に基づいて検量線を作成する。この検量線作成の後、測定したい未知試料を均一液液抽出して得られた析出相の色情報を取得する。未知試料析出相の色情報を用いて、さきほどの検量線から試料濃度を算出する。あわせてスマートデバイスにより位置情報を取得することができる。これらの工程はすべてオンサイトで短時間に行うことができるものであり、現場分析に適した工程と考える。本システムは、測定用のアタッチメントは用いるものの光源などのアタッチメントは必要とせず、スマートデバイスの機能を十分に活用したシンプルな計測系とすることができた。

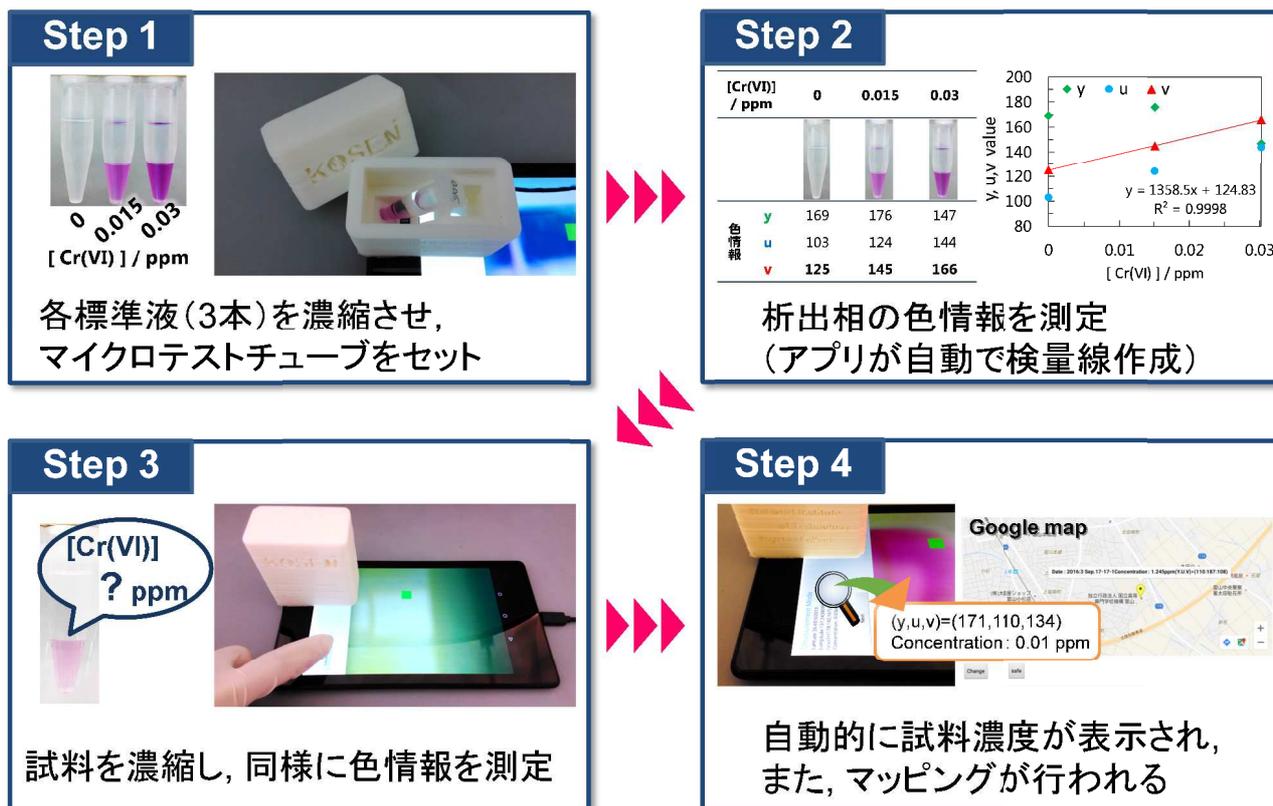
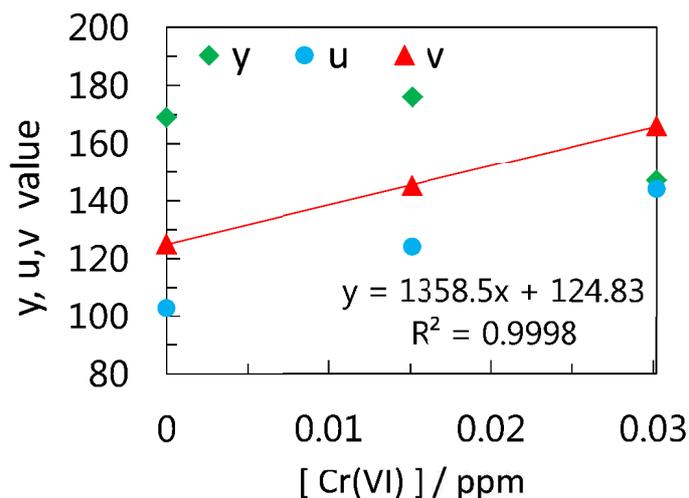


図 4. 2. 1 スマートデバイス計測の手順

6価クロムに対するスマートデバイス計測の色情報と検量線

スマートデバイス計測では、計測後瞬時にRGB値、色相、彩度、明度、輝度等の色情報が取得できる。これらのなかから測定対象の呈色に応じて色情報を選択することとなる。6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体は赤色に呈色しているが、濃縮された析出相をスマートデバイス計測して輝度、色差(青)、色差(赤)に着目した。その結果、輝度は6価クロム濃度に相関していないと見受けられ、色差(青)および色差(赤)は6価クロム濃度と相関があると考えられた。色差自体の数値および直線性を確認したところ、色差(赤)を用いるのが最適であった。0 mgL⁻¹、0.015 mgL⁻¹(0.015 ppm: 15 ppb)、0.030 mgL⁻¹(0.030 ppm: 30 ppb)の3点に基づく検量線で、色差(赤)と6価クロム濃度に対して比例関係に基づく良好な直線性が得られた(図4.2.2)。

[Cr(VI)] / ppm	0	0.015	0.03
色情報			
y	169	176	147
u	103	124	144
v	125	145	166



色情報

- y : 輝度
- u : 色差(青－輝度)
- v : 色差(赤－輝度)



色情報の v 値において、
良好な直線関係が認められる



[Cr(VI)] / ppm
小 v 値 大

図 4. 2. 2 6価クロムを含む析出相に対するスマートデバイス計測における色情報

スマートデバイス計測の定量下限値と実用性評価

タブレットに基づくスマートデバイス計測の定量下限値を確認したところ、 0.0021 mgL^{-1} (0.0021 ppm : 2.10 ppb)であった。上記の均一液液抽出による高倍率濃縮の項目において、吸光光度分析による定量下限値は 0.00012 mgL^{-1} (0.00012 ppm : 0.12 ppb)であったが、その数値に近接した結果が得られたと考える。日本の6価クロム水質基準である 0.05 mgL^{-1} に対して約25倍の高感度となった。スマートデバイス計測は均一液液抽出との組み合わせにより、オンサイト計測ツールとして活用可能であることが示された。

スマートデバイス計測の実用性を評価するため、富山高等専門学校の水道水に、6価クロムを既知量添加した溶液を試料として検討を行った。既知の6価クロム添加により 0.02 mgL^{-1} 、 0.01 mgL^{-1} 、 0.002 mgL^{-1} となったサンプルに対して、均一液液抽出後にスマートデバイス計測を行った。その結果、95%~109%の回収率を得ることができ、相対標準偏差(RSD)は2.99%~10.9%となり、良好な結果が確認された。同様の検討を吸光光度分析でも行ったが同等の結果と言える。これらの評価結果は表4.2.1にまとめた。

環境研究総合推進費の提案において「低濃度」まで「迅速」に測定することを目指し、その低濃度は日本の6価クロム水質基準値である 0.05 mgL^{-1} を指していた。上記のスマートデバイス計測の定量下限値は、 0.0021 mgL^{-1} といった日本の水質基準値を大きく下回る低濃度を評価することが可能となった。当初目指していた性能を大きく実現できたと考える。

表 4. 2. 1 スマートデバイス計測の実用性評価

Cr(VI) added / ppm	(上段) UV-vis / (下段) スマートデバイスによる測定		
	Cr(VI) found / ppm	%RSD (n=5)	Recovery / %
0.02	0.019	1.20	97
	0.020	2.99	100
0.01	0.010	1.17	100
	0.011	6.18	109
0.002	0.0022	3.20	108
	0.0019	10.9	95

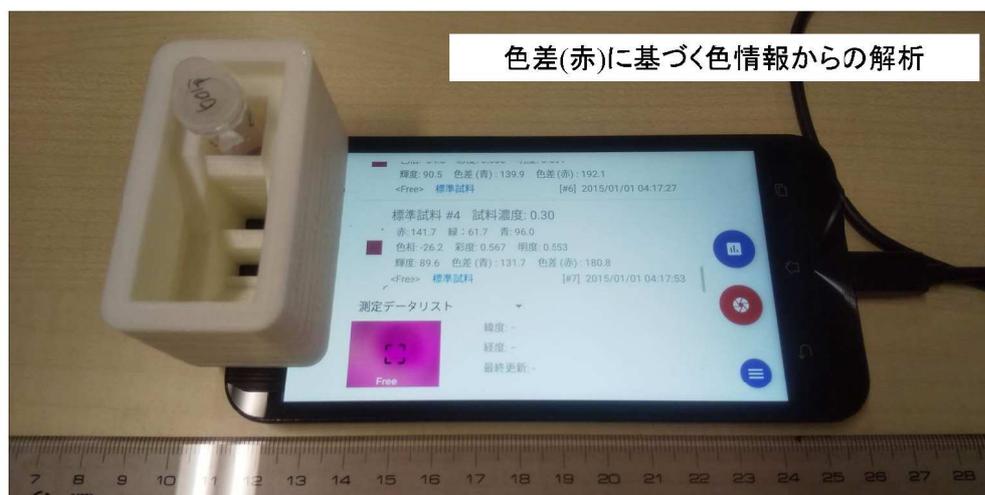
※ 試料：富山高等専門学校の水道水

工業系試料（クロメート試料）からの溶出液の均一液液抽出に対するスマートデバイス計測

均一液液抽出による高倍率濃縮において、クロメート試料からの6価クロム溶出液の濃縮を検討して均一液液抽出により水質基準値付近の溶液をクリアに評価できることが示された。スマートデバイスによる簡易計測においては、均一液液抽出により濃縮した析出相をスマートデバイスであるスマートフォンで計測することで評価を行った。ここまではスマートデバイス計測のツールとしてタブレットを用いていたが、本検討においてはスマートフォンを用いている。

6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体は赤色を呈していることから、スマートフォン計測では色差(赤)を用いて解析することとした。均一液液抽出による高倍率濃縮で示したとおり、濃縮前の溶液に対する吸光光度分析による吸光度測定では、溶出時間15分は0.023、溶出時間30分は0.033、そして溶出時間60分は0.073であった。これらの変化は吸光度の小数第二位に基づいたものであり、数値が大きいとは言えない。均一液液抽出後の析出相に対するスマートフォン計測を行ったところ、色差(赤)の数値は、溶出時間15分は162.8、溶出時間30分は178.1、そして溶出時間60分は201.6であった。これらの結果から本研究のシステムに基づき、吸光度に比べて安定した数値で評価できることがわかった(図4.2.3)。

環境研究総合推進費の提案では、現場分析における分析性能の評価を目指している。本システムは迅速な濃縮及び計測を実現しており、かつ解析に使用する数値は従来の吸光光度分析より安定したものとなっている。こうした点から現場分析に適したレベルと実現していると考えられる。



溶出時間	15分	30分	60分
吸光光度分析による吸光度	0.023	0.033	0.073
スマートフォンによる色差(赤)	162.8	178.1	201.6

図 4. 2. 3 クロメート溶出液(濃縮後)のスマートフォン計測

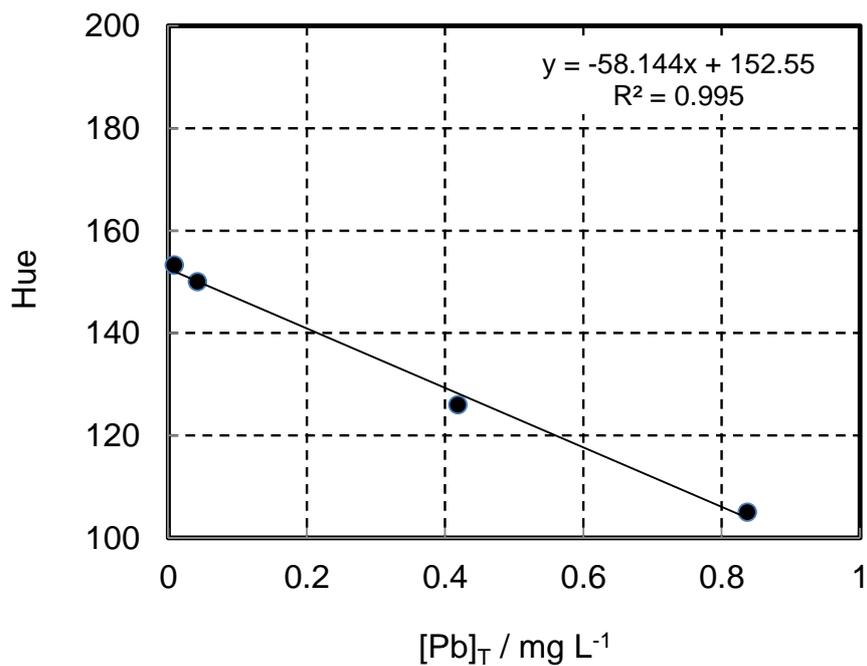
6価クロム以外の重金属への応用展開

環境研究総合推進費のテーマとしては6価クロムをターゲットとしている。上記のとおり6価クロムに対してはトータルコントロールシステムとして期待されるものとなった。均一液液抽出による高倍率濃縮の項目でも記載したとおり、さらに内容を追加して6価クロム以外の重金属への応用展開を試みた。スマートデバイス計測として、均一液液抽出で濃縮した析出相に対してタブレットによる色情報による解析を行うこととした。

水/アセトン/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出により濃縮した鉛イオンに対して、タブレットのカメラ部を用いた計測を行った。鉛イオンについては色相を用いることで解析を行うことができ、色相と鉛濃度で相関関係を示した(図4.2.4)。色相の変化量と鉛濃度から算出した検出下限値は、 0.012 mgL^{-1} (0.012 ppm : 12 ppb)であり、測定条件を精査することでさらに低濃度の評価を実現できると考えている。同様に、水/エタノール/フタル酸ジメチルの三成分系均一液液抽出により濃縮したカドミウムイオンに対して、タブレットのカメラ部を用いた計測を行った。カドミウムイオンについては色差(赤)を用いることで解析を行うことができ、色差(赤)とカドミウム濃度で相関関係を示した(図4.2.4)。鉛イオンと同様に検出下限値を算出したところ、 0.033 mgL^{-1} (0.033 ppm : 33 ppb)であった。

以上のとおり6価クロムのみならず、鉛イオンやカドミウムイオンに対しても本検出系を検討したところ、ppbレベルの評価が期待できる良好な結果を確認した。環境研究総合推進費の提案では、6価クロムの水質基準値である 0.05 mgL^{-1} 付近を詳細に解析することを目指しており、上記の結果はそれを上回るレベルの解析を期待できるシステムとなっていると考える。

(a)



(b)

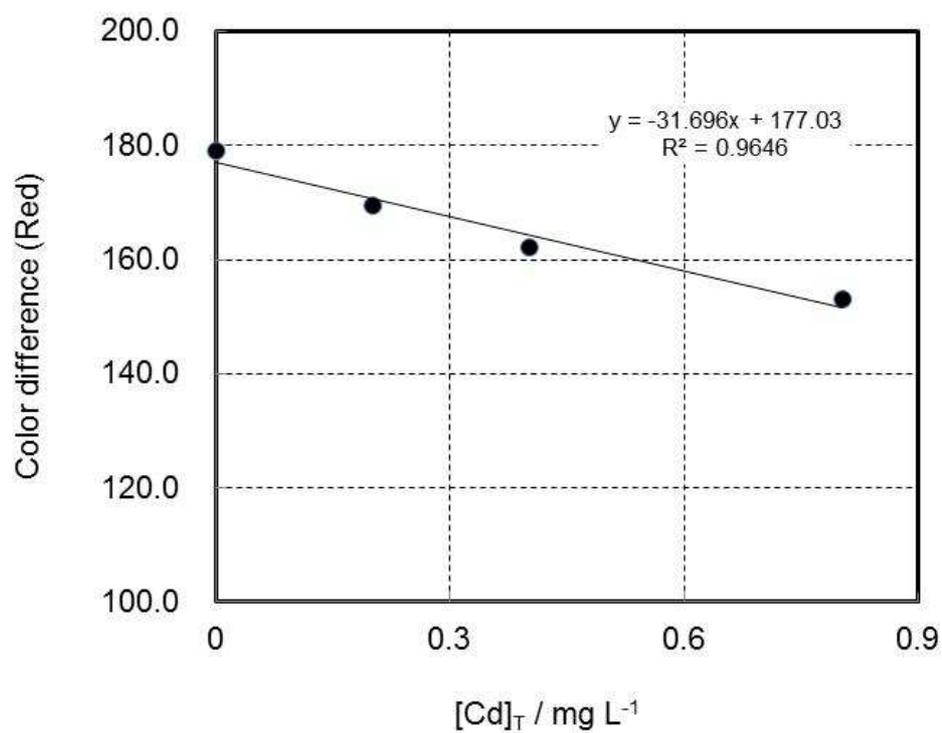


図 4. 2. 4 鉛イオン(a)とカドミウムイオン(b)の均一液抽出に基づくスマートデバイスによる評価

マイクロチューブ内のワンステップ計測

均一液液抽出による高倍率濃縮の項目でも上記記載したとおり、マイクロチューブ内のワンステップ計測を検討した。スマートデバイスとしてタブレットを用いた。これまでは均一液液抽出により濃縮した析出相を分取し、マイクロチューブに移した後スマートデバイス計測を行っていた。現場での操作性を高めるため、マイクロチューブ内で均一液液抽出およびスマートデバイス計測というワンステップ計測を目指した。

これまで用いていたアタッチメントにマイクロチューブをセットしてマイクロチューブ内で均一液液抽出を行った微小析出相の評価を行った。しかし、微小析出相とカメラ部での撮影の位置が合わず計測ができないことがわかった。これまでの均一液液抽出において析出相体積は0.230 mL程度であったが、マイクロチューブ内の均一液液抽出では析出相体積が0.012 mLとなったことにより計測位置を繊細に調整する必要が生じたことに起因する。これまで用いていたアタッチメントが傾斜タイプであったため、これを角セルがセットできるような直立タイプとすることとした。すると、微小析出相とカメラ部での撮影の位置が合致して計測できることが確認された。角セルをセットする直立タイプのアタッチメントをベースとして、新たにマイクロチューブの直立に適したアタッチメントを作製した。これらの検討によりこれまでと同様のアプリケーションにより微小析出相の色情報を取得可能となった(図4.2.5)。

マイクロチューブ内の均一液液抽出に基づき、6価クロム濃度が 0 mgL^{-1} , 0.015 mgL^{-1} (0.015 ppm : 15 ppb), 0.030 mgL^{-1} (0.030 ppm : 30 ppb)の条件で微小析出相のスマートデバイス計測を行った。これまでの均一液液抽出による析出相を評価した上記の結果と同等の結果が得られ、色差(赤)の色情報を用いることで良好な検量線となった。マイクロチューブ内の均一液液抽出により日本の地下水を濃縮した微小析出相を用いて、吸光光度分析とスマートデバイス計測の比較を行った。その結果、吸光光度分析とほぼ同等の値が得られており、スマートデバイスによるマイクロチューブ内のワンステップ計測が現場分析法として十分な性能を有することが確認された(図4.2.6)。本システムが有する現場分析における操作性を、さらに高めることができたと考える。

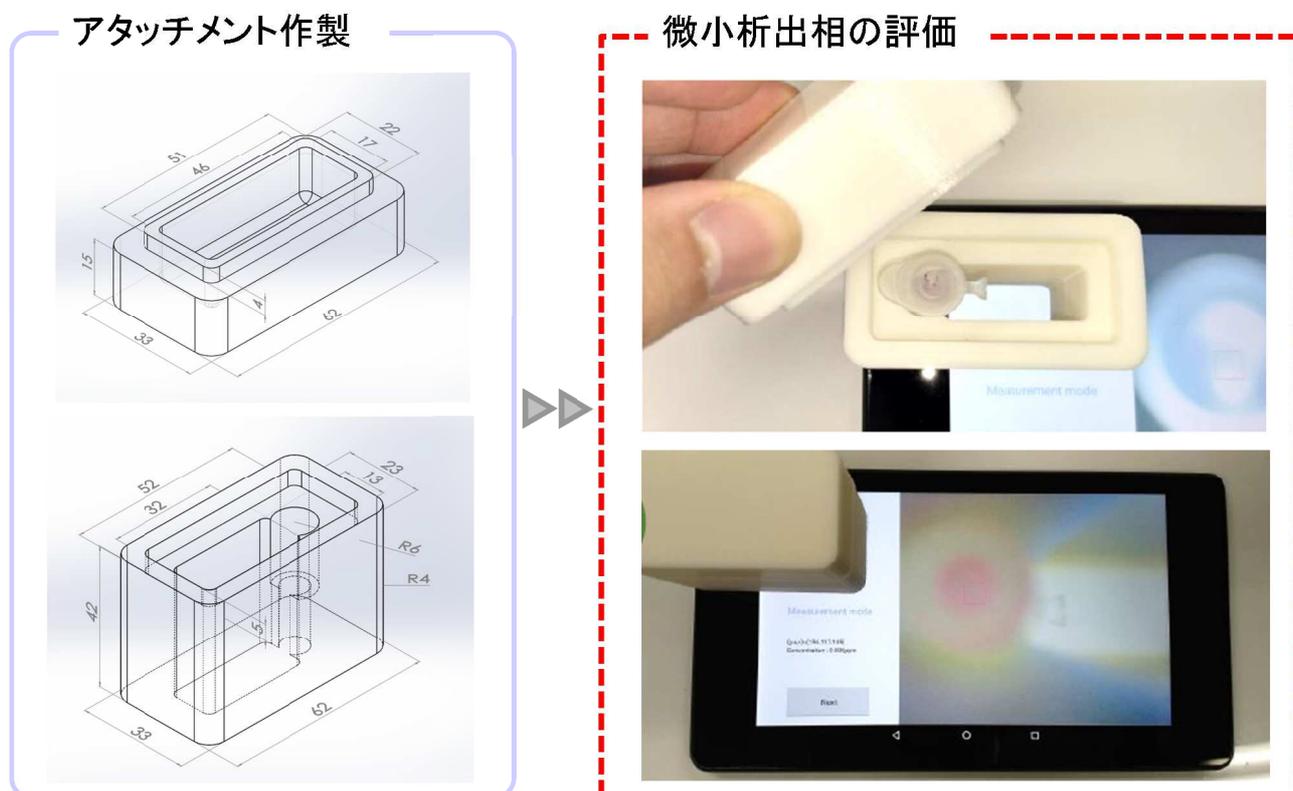
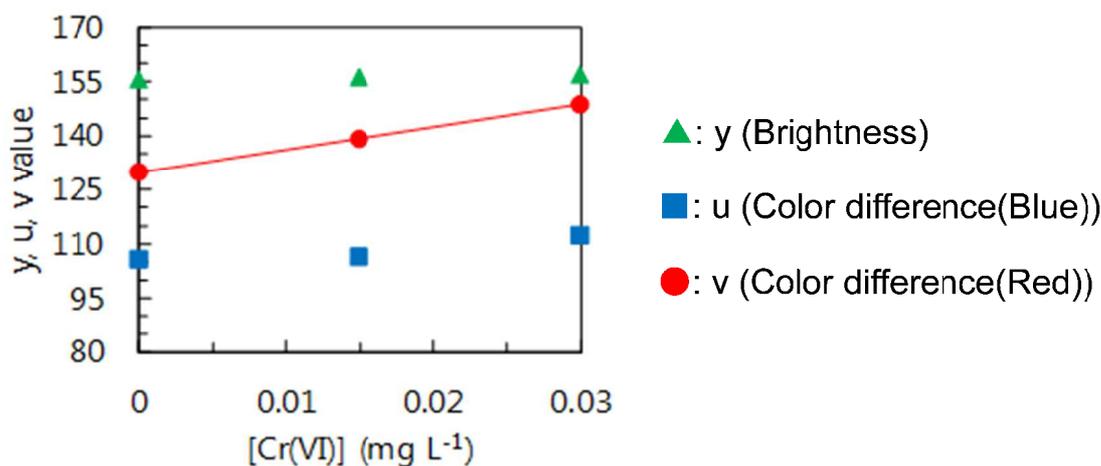


図4.2.5 微小析出相のアタッチメント作製およびスマートデバイス計測による評価



Sample	Cr(VI) / mg L ⁻¹	
	Absorption spectrophotometry	Proposed method
1	0.010	0.015 ± 0.002
2	0.013	0.017 ± 0.002

図 4. 2. 6 微小析出相のスマートデバイスによる6価クロムの定量

スマートデバイス計測に関連した研究動向との比較

ここまで、タブレットやスマートフォンといったスマートデバイスによる計測の可能性を検討してきた。ここでは研究動向を整理して、本研究で検討したスマートデバイス計測の定量下限値等を中心に客観的に把握することを目的とした。

スマートデバイスは近年急速に利用が拡大した電子機器であり、このツールを用いた研究も幅広く拡大している状況である。クロムの計測にスマートデバイスを用いている研究事例を以下に示し比較することとした。Cr(III)をターゲットとしてスマートフォンを利用した研究においては、検出下限値が $0.81 \mu\text{g L}^{-1}$ となっているものの酵素を用いたものであり操作は煩雑であると考え³⁾。スマートフォンに基づくCr(VI)のオンサイト計測に向けた比色分析の研究では、検出下限値が $10.4 \mu\text{g L}^{-1}$ であるがpaper-based analytical deviceをあわせて用いており熟練した技術を必要とする⁴⁾。高精度に組み込まれた微細集積カラムを利用したスマートフォン計測に関する研究では、6価クロムの検出下限値が $10 \mu\text{g L}^{-1}$ となっているものの綿密な前準備を要すると考える⁵⁾。一般的に、検出下限値と定量下限値は次のとおり定義されている。検出下限値は、バックグラウンド強度の標準偏差の3倍に相当する元素濃度である。定量下限値は、バックグラウンド強度の標準偏差の10倍に相当する元素濃度である。これより、検出下限値は定量下限値より計算上低濃度となる。本研究で得られたスマートデバイス計測の定量下限値は $2.1 \mu\text{g L}^{-1}$ であり、均一液液抽出とスマートデバイス計測の組合せによるシンプルな操作性から考えると、非常に有用な技術であると期待できる。高度な前処理等を必要とする既存技術と比較すると、本技術の操作性は取り扱い易いものである。ここまで示した既報のスマートデバイス計測と本技術の比較を表4.2.2にまとめた。TalantaやAnalytical Methodsといった分析化学で権威ある論文誌に掲載されている論文の成果と同程度もしくは上回る数値を得られている本技術は、高性能を得ていると客観的に判断することができる。

こうした既存技術との比較を通じて、検討している本技術を俯瞰して把握することができる。本研究で検討した均一液液抽出とスマートデバイスの融合した計測システムは、先進的な研究要素であると理解できる。

表 4. 2. 2 既報のスマートデバイス計測と本技術

抽出対象物	前処理	Limit of detection	文献
Cr(III)	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay	0.81 $\mu\text{g L}^{-1}$	3)
Cr(VI)	Paper-based analytical device	10.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	4)
Cr(VI)	Micro-packed column	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	5)
Cr(VI) (本研究)	Homogeneous Liquid-Liquid Extraction (Simple procedure)	2.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (定量下限値)	

※既存技術はいずれも検出下限値、本技術は定量下限値であるため、参考比較となる。

※一般的に、検出下限値(Limit of detection)は定量下限値より計算上低濃度となる。

※検出下限値(Limit of detection)はバックグラウンドの標準偏差の3倍相当の濃度、定量下限値は10倍相当の濃度。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

環境水の分析において現場で重金属類を迅速に判定できる比色分析は有用性があるものの、求められる濃度に対して感度が十分でなく、加えて測定結果は測定者の色覚の強度に依存する。専用の分析装置を使用することで、ある程度は改善できるものの、計測コストが著しく増大する。本研究では、簡易で高効率な分離・濃縮ができる化学的濃縮法と先端の情報処理技術によるスマートデバイス比色測定装置を融合することで、新しい分析システムの新概念を作り出すことができ、環境分析の分野において新しい概念を提供することができる。

本研究を進めることで、均一液液抽出及びスマートデバイス計測ともにこれまで確認されていない新たな科学的知見を得ている。スマートデバイス計測では、均一液液抽出との組み合わせを最大限活用して得られる色情報に基づき、ppbレベルの定量を可能とすることができた。水道水や地下水、工業系サンプルへの適用を検討し、ともに良好な結果が得られて実試料への波及展開を確認することができた。さらに当初予定していなかった追加項目として、マイクロチューブ内での均一液液抽出で得られた微小析出相に対するスマートデバイス計測が実現され、作業効率は格段に高まることとなった。

(2) 環境政策への貢献

6価クロムは発がん性・肝臓障害等が指摘され管理されているが、国際的にも問題が発生している化学物質である。フィリピン北スリガオ州のニッケル精錬事業所周辺における水質汚染(2013年)、国内では、めっき工場解体による大阪府並松公園の土壌汚染(2016年)と近年でも6価クロムの濃度把握は重要である。そのため、6価クロムを「低濃度」まで「迅速」に測定する必要がある。これにより、行政ニーズである水環境行政を踏まえた水質保全のために効力を発揮できる。現場で濃度を把握するためには、パックテストのような簡易目視比色法による評価が広く用いられている。この方法は迅速性に優れてい

るツールである反面、「低濃度」を評価するには吸光度の観点で少数第二位程度の微小な数値を扱うための課題がある。また、目視計測ゆえに測定結果の「信頼性」の問題もある。専用の比色測定装置を用いることで、この問題は解決できるものの、分析コストが増大し、本来比色分析が持つ優れたコスト面を犠牲にすることとなる。「低濃度」・「迅速」・「信頼性」、本研究はこれら3つの課題を同時にクリアすることができる。均一液液抽出法による高倍率濃縮とシンプルな操作性、スマートデバイス測定法による迅速性と正確さ、この融合によるシステムは現在抱える水・土壌の環境管理に大いに貢献できる技術である。日本政府は平成27年7月に水環境基本計画を発表しており、水環境政策に資する調査研究や技術開発を推進すると明記されている。6価クロムが 0.05 mgL^{-1} 以下は膜捕集型簡易キットをはじめ煩雑な操作を要していた現状から、本研究の「低濃度」・「迅速」をカバーしたシステムを用いることで、水・土壌環境調査研究はさらにスピーディーさかつ正確さを増していくであろう。本技術は日本政府および環境省が目指す環境政策そして行政ニーズにマッチした技術である。

本研究を進めることで、均一液液抽出及びスマートデバイス計測により「低濃度」・「迅速」に貢献することができる成果を得ることができた。スマートデバイス計測では、均一液液抽出との組み合わせによりppbレベルの定量を確認することができた。本計測はスマートデバイスのカメラ部を動作させるのみであるため瞬時に評価できるものである。これより、スマートデバイス計測によりppbレベルという「低濃度」の評価と「迅速」な結果表示が実現された。

<行政が既に活用した成果>

中国科学技術部（国家外国専門家局）と国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）が共同で主催する、日中最大規模の大学・人材・技術交流イベントである「日中大学フェア&フォーラム in China」が開催されている。国立高等専門学校機構より、国際的に活用が見込まれる研究技術として、環境研究総合推進費で進めている本システムが着目されて発表及び展示を行った。

<行政が活用することが見込まれる成果>

日本国内では、環境省を中心に土壌汚染に係る環境基準の見直しに係る検討が継続的になされ、「土壌の汚染に係る環境基準及び土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の見直しその他法の運用に関し必要な事項について」が取りまとめられ、令和2年1月27日付で中央環境審議会会長から環境大臣へ答申がなされた。土壌汚染対策法施行規則では、重金属(カドミウム)の土壌溶出量基準および地下水基準が 0.003 mgL^{-1} (3 ppb)以下と明記されている。また土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件についても触れている。環境研究総合推進費で研究している本システムは、ppbレベルの重金属をオンサイト計測する可能性を示しており、こうした行政の取り組みに合致するものであると言える。

世界に目を向けると、「持続可能な開発のための2030アジェンダ」が2015年9月に国連で採択された。このなかのゴール3(健康な生活)では、「2030年までに、有害化学物質、ならびに大気、水質及び土壌の汚染による死亡及び疾病の件数を大幅に減少させる」ことを目指している。重金属を含む化学物質は、近代的な日常生活と工業生産に不可欠なものであるが、その不適切な管理や利用は、環境汚染のみならず人類への健康被害を引き起こす。こうした持続可能な開発のためのゴールを目指すために、研究を進めている本システムは現場で迅速に重金属を分析・評価することで活用が見込まれると考える。スマートデバイス計測は、世界中で幅広く普及が広がるタブレットやスマートフォンを用いるものであり行政をはじめとして広く活用しやすい技術である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) T. Kato, Y. Nagashima, A. Manaka, C. Nakamura, S. Oshite and S. Igarashi: Analytical Sciences, 35, 939-942 (2019)
Rapid Determination of Sub-ppm Heavy Metals in the Solution State via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Based on Homogeneous Liquid-Liquid Extraction in a Ternary Component System
- 2) 間中淳, 横田優貴, 加藤健, 柴田慶之, 袋布昌幹: 分析化学, 68, 411-415 (2019)
均一液液抽出を用いる高感度スマートデバイス分析のためのアタッチメントの開発と性能評価

<その他誌上発表 (査読なし) >

- 1) 加藤 健, 永島佑樹, 間中 淳, 横田優貴: 茨城県工業技術センター研究報告書 (2018)
水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発
- 2) 永島佑樹, 加藤 健, 間中 淳: 茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告書 (2019)
水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発
- 3) 間中 淳, 袋布昌幹, 加藤 健: クリーンテクノロジー, 29(3), 32-34 (2019)
液滴濃縮による高感度かつ簡易な環境分析, 液滴の色で微量の環境汚染物質を検出
- 4) 加藤 健, 安藤 亮, 間中 淳: 茨城県産業技術イノベーションセンター (2020)
水質保全を目指す革新的濃縮・スマートデバイス融合型コントロールシステムの開発 (in press)

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) T. Kato, A. Manaka, Y. Yokota and S. Igarashi: Third international conference of environment, engineering & energy 2017, Toronto, Canada (2017)
Effective and simple on-site control system for heavy metals based on homogeneous liquid-liquid extraction (HoLLE) and smart device
- 2) A. Manaka, Y. Yokota, Y. Shibata and T. Kato: Third international conference of environment, engineering & energy 2017, Toronto, Canada (2017)
Development of simple color analyzer using smart device and its application to hexavalent Chromium analysis
- 3) 間中 淳: 第14回日本分析化学会茨城地区分析技術交流会 (2017)
先端の「色」分析法を目指して～二値化した変色反応とスマートデバイスによる計測法を例に～
(基調講演)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 日中大学フェア&フォーラム in CHINA 2019 (主催: 国立研究開発法人科学技術振興機構および中国科学技術部, 2019年5月, 四川錦江賓館 (中国成都市), 参加者約1200名以上) にて国立高等専門学校機構より依頼を受けて研究成果発表および展示

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 加藤 健, 永島佑樹, 間中 淳, 五十嵐淑郎: 第14回日本分析化学会茨城地区分析技術交流会 (2017) 均一液液抽出 (HoLLE) およびスマートデバイスを融合した重金属の高効率オンサイト計測技術 優秀ポスター賞【一般の部】

8. 引用文献

- 1) E. K. Grasse, M. H. Torcasio, A. W. Smith: *Journal of Chemical Education*, 93, 146 (2016).
- 2) K. E. McCracken, J. Yoon: *Analytical Methods*, 8, 6591 (2016).
- 3) S. Yu, W. Xiao, Q. Fu, Z. Wu, C. Yao, H. Shen, Y. Tang: *Analytical Methods*, 8, 6877 (2016).
- 4) H. Zhai, T. Zhou, F. Fang, Z. Wu: *Talanta*, 210 (2020), In press.
- 5) F. Zarghampour, Y. Yamini, M. Baharfar, G. Javadian, M. Faraji: *Analytical Methods*, 12, 483 (2020).

III. 英文Abstract

Development of Control System Based on Effective Concentration and Smart Device Detection for Water Preservation

Principal Investigator: Takeshi KATO

Institution: Industrial Technology Innovation Center of
Ibaraki Prefecture

3781-1, Nagaoka, Ibaraki-machi, Ibaraki, 311-3195 JAPAN

Tel: +81-29-293-7212 / Fax: +81-29-293-8029

E-mail: KATO.Takeshi@nims.go.jp

Cooperated by: National Institute of Technology, Toyama College

[Abstract]

Key Words: Homogeneous Liquid-Liquid Extraction, Powerful Concentration, Smart Device, Heavy Metals, On-site Measurement, ppb level

Environmental assessment of heavy metals has been conducted by instrumental analysis such as ICP-AES. These analyses require extensive preparation as well as skilled analysis procedures. Moreover, transporting such analysis equipment for on-site measurement is difficult. Although visual colorimetric analysis is used for on-site measurement, it has a problem in identification of the concentration.

On the basis of these circumstances, homogeneous liquid-liquid extraction (HoLLE) and smart device were combined to analyze heavy metals quickly and accurately on the spot. HoLLE could separate and concentrate heavy metals effectively with only addition of reagents in several minutes. Smart device such as smartphone could easily detect color change on camera segment in several seconds.

Colorimetric analysis with diphenylcarbazide has been used as a simple method to determine hexavalent chromium(Cr(VI)). However, the low sensitivity of this technique makes it difficult to determine concentrations close to the environmental standard value (0.05 mgL^{-1}). Cr(VI)-diphenylcarbazide complex was satisfactorily extracted by HoLLE under water-2-propanol-dimethyl phthalate ternary solvent system. Under optimum conditions, 88 % of Cr(VI) was extracted into the sedimented liquid phase. After phase separation, the volume ratio [aqueous phase (V_a) / water-immiscible liquid phase (V_o)] of V_a and V_o was 121 ($27.4 \text{ mL} \rightarrow 0.230 \text{ mL}$). It was pale pink before phase separation, but became deep pink in water-immiscible liquid phase of micro-volume levels after phase separation. Based on bright colored water-immiscible liquid phase, the spectrophotometer could determine Cr(VI) over a concentration range of 0.001 to 0.100 mg L^{-1} . Although Iron(III) and copper(II) ions affected the efficacy of this method, the influence was alleviated by the addition of EDTA. Moreover, this

method could be employed for the determination of Cr(VI) in groundwater.

In this study, the measurement performance of color analysis by smart device was evaluated. Using the extraction of the hexavalent chromium complex, determination limit was 0.0021 mgL^{-1} (0.0021 ppm : 2.10 ppb) on the basis of the smart device analysis. This value was 25 times more sensitive than Japanese water quality standard (0.05 mgL^{-1}). Furthermore, we determined Cr(VI) in tap water containing a known added amount of Cr(VI). By comparison with conventional absorption spectrophotometry, a good recovery rate in all samples was obtained with smart device analysis. The smart device analysis was equally applicable to the other heavy metals as lead and cadmium in ppb level.

In general, total control system of heavy metals was developed including Cr(VI) recovery from water-immiscible liquid phase.