

未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発

熊谷知哉* 坂本大輔* 常見崇史* 伊藤幸希* 代龍之介*

Establishment of Tool to Cluing up Composition Analysis Method for Unknown Sample

KUMAGAI Tomoya*, SAKAMOTO Daisuke*, TSUNEMI Takashi*, ITO Yuki*, DAI Ryunosuke*

抄録

未知の水溶液試料に対する分析方針決定に有効な概略組成判別を、電気化学プロファイルを活用し迅速簡便に行う手法について検討した。素性既知の水溶液18種類、増感剤条件8通りについて取得した電気化学プロファイルからなる概略組成判別表を作成した。この表を、実試料としての市販洗剤の概略組成判別に適用したところ、有効性が確認できた。さらに工程管理への応用例として、塩素系漂白剤の劣化評価のため、電気化学プロファイルによる有効塩素の判別と濃度評価を検討したところ、その可能性を見出すことができた。

キーワード：未知試料，概略組成判別，電気化学プロファイル，増感剤

1 はじめに

日頃の技術相談対応において、未知の水溶液試料の成分分析に関する依頼を受ける。

含有物質により分析手法が異なるため、試料について十分な事前情報が得られない場合、分析方針の決定が難しい。その場合に、簡単に迅速な手法で概略組成を推定できれば、その後の分析方針の決定が容易になり、職員の生産性向上と相談者の利便性向上につながる。

電気化学プロファイルとは、試料中に電極を浸し所定の電圧プログラムを印加した際に得られる電流値のプロット曲線形状と既存情報を紐づけた、物質固有情報である。簡易で迅速な測定を特徴としており、既知試料のパターン形状との参照により、未知試料の概略組成判別が可能である^{1),2),3)}。

昨年度は、増感剤による高感度化の手法を取り入れての電気化学プロファイル取得を検討し、対象物質による各種増感剤への感受性の違いや、電気化学プロファイルパターン形状の違いを指標と

した判別表を作成し、有機酸類、アミノ酸類、糖類などの類型判別の可能性を見出した^{4),5),6)}。

引き続き今年度は、界面活性剤、塩素系酸化剤まで判別表を拡充するとともに、市販洗剤中の界面活性剤や塩素系酸化剤の判別を試みた。更に産業現場での工程管理への応用例として、市販塩素系漂白剤の劣化評価のため、電気化学プロファイルによる有効塩素の判別と濃度評価を検討した。

2 実験方法

2.1 実験装置

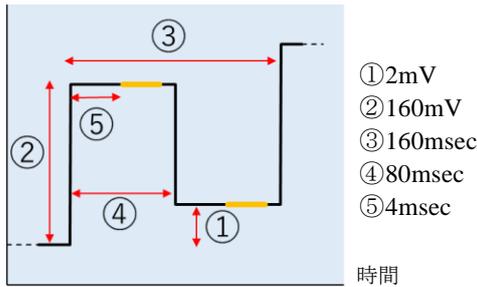
電極には(有)エスカル製スクリーン印刷金電極 ESQ03、定電位電解装置には(株)バイオデバイステクノロジー社製小型ポテンショスタット BDTminiSTART100 を使い、パソコンからの操作で電気化学測定を行った。

測定方法は、わずかな組成変化を高感度に検知できることで知られる微分パルスボルタメトリ(DPV)とし^{7),8)}、図1の印加電圧パターンとした。

測定の都度、電極表面の酸、アルカリによる電解エッチング処理と純水洗浄を行った。

* 化学技術担当

印加電圧



電圧掃引範囲：-950mV～950mV
図中橙線に対応する時間に電流値測定

図1 DPVの印加電圧パターン

2.2 判別表作成のための測定試料

対象成分 0.15mol/L 以下または 0.015mol/L 以下の水溶液を 4 水準に調整し、増感剤を 0.021mol/L 添加し測定試料とした。測定対象成分として昨年度の 14 種類に加え、アニオン界面活性剤として n ドデシル硫酸ナトリウム、ジ 2 エチルヘキシルスルホニルこはく酸ナトリウム、ノニオン界面活性剤としてブリジ 35、塩素系酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを新たに加え、計 18 種類を測定対象とした。増感剤は昨年度同様の 7 種類とした⁴⁾。

2.3 実試料

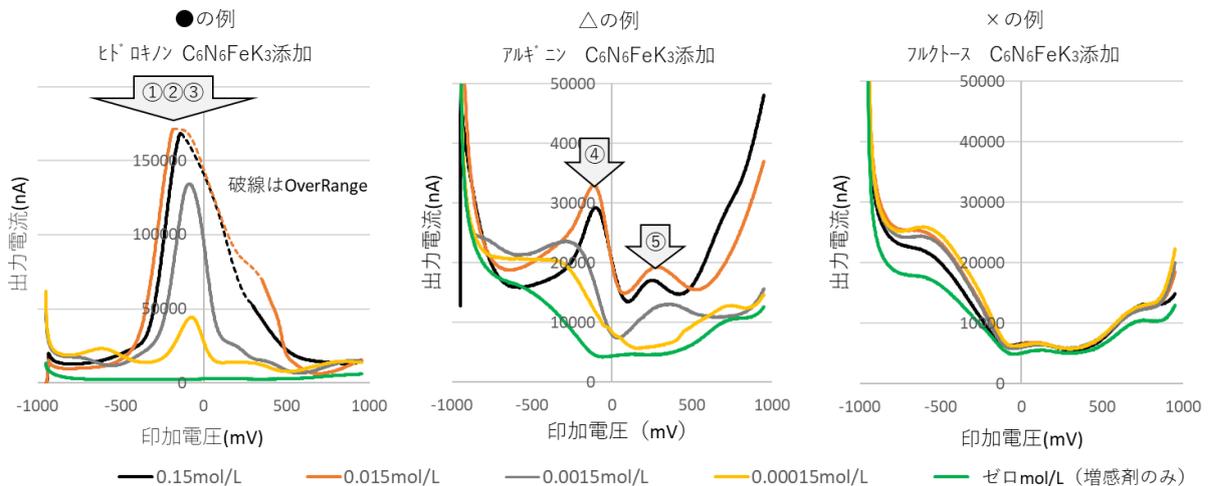
界面活性剤を主成分とした市販の中性洗濯洗剤（以下、洗剤 A）、同じく弱酸性台所洗剤（以下、洗剤 B）、次亜塩素酸ナトリウムを主成分とした市販の塩素系漂白剤（以下、洗剤 C）を、それぞれ実試料として供試した。

その他、洗剤 C については、加熱処理またはオリーブ油添加を行い、有効塩素濃度を調整し供試した。有効塩素濃度の測定は、ヨウ素滴定法 (JIS K 0102 33.3) を準用し行った。

3 結果及び考察

3.1 増感剤感受性による判別表の作成

2.2 の測定試料について取得した電気化学プロファイルを、感受性あり (●)、やや感受性あり (△)、感受性わずか (×) に区分けした。図 2 に、区分け基準及び ●、△、× にそれぞれ区分けられた電気化学プロファイルを一例ずつ示した。特定の印加電圧値における出力電流値の濃度依存性が、●、△、× の例の順に大きく認められた。



- の条件 ①②③を満たすこと
 - ①：試料溶液において最低値の5倍以上の極大値あり
 - ②：上記極大値を示す印加電圧において、試料溶液とゼロmol/L (増感剤のみ) 液での出力値に2倍以上の違い
 - ③：上記極大値を示す印加電圧において、0.015mol/Lと0.00015mol/Lでの出力値に2倍以上の違い
- △の条件 ④⑤を満たすこと
 - ④：試料溶液において最低値の2倍以上の極大値あり
 - ⑤：任意の印加電圧において、試料溶液とゼロmol/L (増感剤のみ) 液での出力値に2倍以上の違い (極大値においてでなくて可)
- ×の条件 ●、△に該当しないこと

図2 増感剤感受性による電気化学プロファイルの区分け基準及び例示

表1 測定対象物質の類型に対する増感剤感受性の区分け (●△×) を指標とした概略組成判別表

| 測定対象 \ 増感剤 | なし | NiCl ₂ | CuCl ₂ | FeCl ₃ | C ₆ N ₆ FeK ₄ | C ₆ N ₆ FeK ₃ | AgNO ₃ | KMnO ₄ |
|------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|-------------------|-------------------|
| ポリフェノール類 | 没食子酸 | × | △ | ● | ● | △ | ● | × |
| | ヒドロキノン | × | ● | ● | ● | ● | ● | △ |
| | カフェイン | × | × | △ | ● | × | △ | × |
| 有機酸類 | 酢酸 | × | × | △ | × | ● | △ | ● |
| | クエン酸 | △ | △ | × | × | ● | △ | × |
| | ギ酸 | △ | △ | × | × | ● | ● | × |
| アミノ酸類 | アルギニン | × | × | ● | ● | △ | △ | × |
| | システイン | × | × | ● | ● | ● | △ | × |
| | フェニルアラニン | × | △ | × | ● | △ | × | × |
| 糖類 | グルコース | × | △ | △ | × | × | △ | × |
| | ラクトース | × | △ | △ | × | × | △ | × |
| | フルクトース | × | △ | △ | × | × | × | × |
| 多価アルコール類 | エチレングリコール | × | △ | △ | × | × | ● | △ |
| | グリセリン | × | × | △ | × | × | × | △ |
| 界面活性剤 | nドデシル硫酸ナトリウム | × | △ | △ | △ | × | × | × |
| | ジ ⁺ 21フルヘキシルスルホコルコはく酸ナトリウム | × | × | ● | ● | × | △ | × |
| | ブリジ35 | × | × | △ | × | × | △ | × |
| 塩素系酸化剤 | 次亜塩素酸ナトリウム | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● |

表2 市販洗剤の測定結果

| 測定対象 \ 増感剤 | なし | NiCl ₂ | CuCl ₂ | FeCl ₃ | C ₆ N ₆ FeK ₄ | C ₆ N ₆ FeK ₃ | AgNO ₂ | KMnO ₄ |
|------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|-------------------|-------------------|
| 市販洗剤 | 中性洗濯洗剤 (洗剤A) | × | × | △ | ● | × | △ | × |
| | 弱酸性台所洗剤 (洗剤B) | △ | △ | △ | ● | × | △ | × |
| | 塩素系漂白剤 (洗剤C) | ● | △ | ● | ● | ● | ● | ● |

測定対象物質の類型に対する、増感剤の感受性を区分けた判別表を表1にまとめた。対象物質によって、その類型ごとに●、△、×の分布に傾向の違いがあり判別可能性が示された。界面活性剤では塩化銅(II)、塩化鉄(III)、硝酸銀を増感剤とした場合において●、△が多く分布した(表1破線囲み)。塩素系酸化剤では増感剤なしの場合も含め全ての増感剤条件において●であった(表1実線囲み)。

3.2 実試料の概略組成判別

表2に、市販洗剤の測定結果を示した。表1と比較したところ、洗剤A、洗剤Bの測定結果について、表1の界面活性剤と同様の増感剤付近に●、△が分布した(表2破線囲み)。洗剤Cの測定結果について、塩化ニッケルを増感剤とした場合において●と△の違いがあった以外は表1の塩素系酸化剤と同じ結果であった(表2実線囲み)。

以上から、電気化学プロファイルの手法と表1の概略組成判別表を用い、市販洗剤中の界面活性剤や塩素系酸化剤を判別できる可能性が示された。表3に、経時劣化により有効塩素濃度の減衰した次亜塩素酸ナトリウム水溶液、及び加熱処理

やオリーブ油添加により有効塩素濃度を減衰させた洗剤Cの測定結果を示した。経時劣化により有効塩素濃度 0.01mol/L 未満まで減衰した水溶液の測定結果は、フェリシアン化カリウム添加や硝酸銀添加の場合を除き×の判定となり、開封後間もない有効塩素濃度 0.85mol/L の次亜塩素酸ナトリウム水溶液とは大きく異なった。

洗剤Cの加熱により有効塩素濃度 0.07mol/L とした水溶液の測定結果は、塩化銅を添加した場合において△の判定であり、またオリーブ油添加により 0.06mol/L とした水溶液の測定結果は、硝酸銀を添加した場合において△の判定であった。いずれも開封後間もない有効塩素濃度 0.29mol/L の測定結果と上記1点ずつ異なるのみで大きくは異ならず、塩素系酸化剤であることを判別できると考えられた。一方、オリーブ油添加により有効塩素濃度 0.03mol/L とした水溶液や、加熱により 0.01mol/L 未満とした水溶液の測定結果では、△や×の割合が増え開封後間もなくの洗剤Cの結果と大きく異なった。

以上から、加熱やオリーブ油などの汚れにより、洗剤C中の有効塩素濃度が 0.06mol/L 程度まで減衰した場合でも塩素系酸化剤の判別は可能である

表3 有効塩素濃度を減衰させた次亜塩素酸ナトリウム水溶液と市販洗剤の測定結果

| 測定対象 \ 有効塩素濃度(mol/L) \ 増感剤 | | なし | NiCl ₂ | CuCl ₂ | FeCl ₃ | C ₆ N ₆ FeK ₄ | C ₆ N ₆ FeK ₃ | AgNO ₃ | KMnO ₄ |
|----------------------------|--------------|----|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|-------------------|-------------------|
| 次亜塩素酸 | 0.85 | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● |
| トリウム水溶液 | <0.01 | × | × | × | × | × | ● | ● | × |
| 市販洗剤C | 0.29 | ● | △ | ● | ● | ● | ● | ● | ● |
| | 0.07 (加熱) | ● | △ | △ | ● | ● | ● | ● | ● |
| | 0.06 (オリーブ油) | ● | △ | △ | ● | ● | ● | △ | ● |
| | 0.03 (オリーブ油) | ● | △ | △ | ● | ● | ● | △ | △ |
| | <0.01 (加熱) | × | × | △ | △ | × | ● | △ | △ |

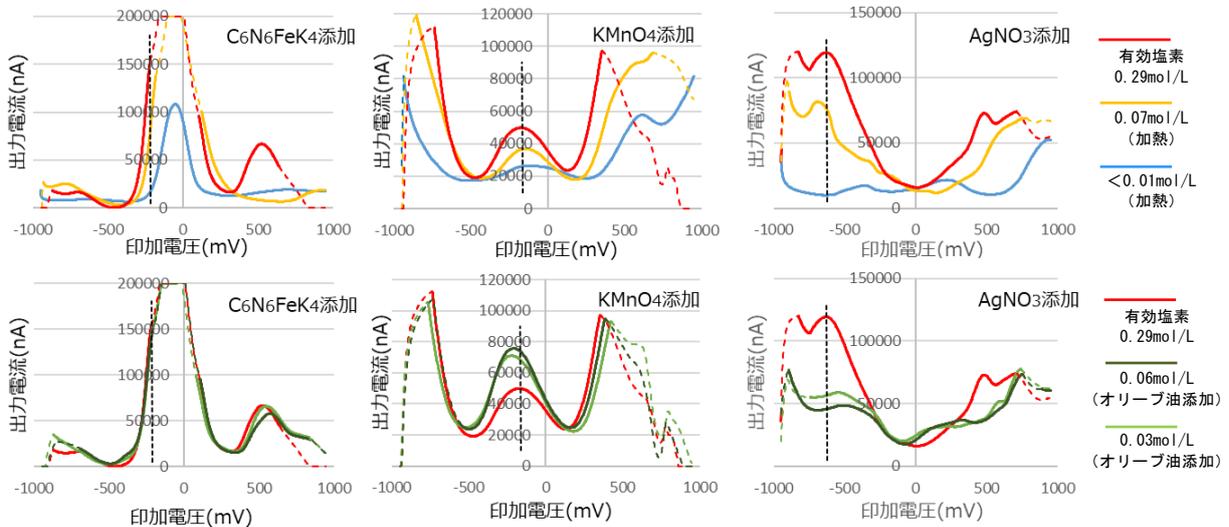


図3 有効塩素濃度を調整した洗剤Cの電気化学プロファイル (上段：加熱、下段オリーブ油添加)

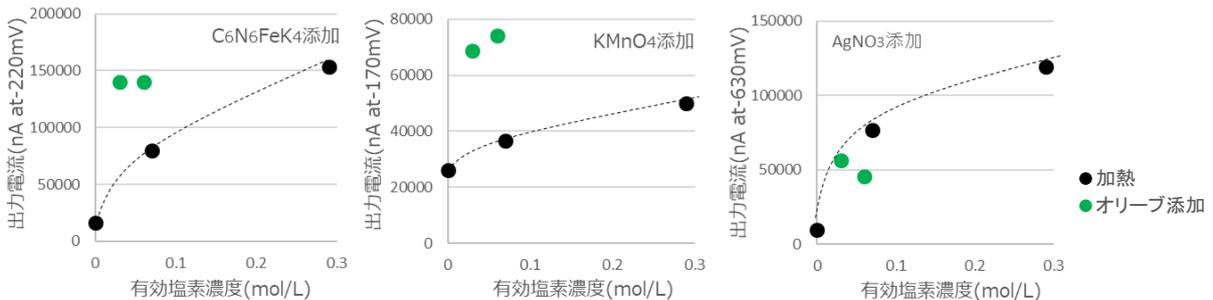


図4 有効塩素濃度と出力電流値の関係 (出力電流値は図3に黒破線で示した印加電圧における値)

が、更に減衰するに従い判別が次第に困難になると考えられた。

3.3 有効塩素の濃度評価

次亜塩素酸ナトリウムは不安定な物質であり、経時劣化や有機成分との反応により濃度減衰するため、塩素系洗剤を使用する工程において、有効塩素濃度を管理することは必要である。そこで、電気化学プロファイルパターン形状から、洗剤 C の有効塩素濃度を評価することを検討した。

図3に、増感剤としてフェロシアン化カリウム、

過マンガン酸カリウム、硝酸銀を添加した場合の各々の電気化学プロファイルを示した。

フェロシアン化カリウム添加の場合は印加電圧-100mV 付近、過マンガン酸カリウム添加の場合は印加電圧-170mV 付近、硝酸銀添加の場合は印加電圧-630mV 付近において、それぞれ出力電流の極大値を有し、それぞれ有効塩素濃度によって値の異なることが認められた。

有効塩素濃度と出力電流値の関係を図4に示した。なおフェロシアン化カリウム添加の場合については、印加電圧-100mV 付近における値がオー

バーレンジのため、印加電圧-220mV における出力電流値を採用した。

加熱によって有効塩素濃度を調整した試料については、有効塩素濃度が大きくなるのに伴い出力電流値も大きくなり、濃度評価の目安とすることが可能と見られた。即ち、大きな素性変化を伴わない劣化の場合においては、残留する有効塩素濃度評価に電気化学プロファイルの手法が可能と考えられた。

一方、オリーブ油添加によって有効塩素濃度を調整した試料については、加熱で調整した試料によるプロットをつなぐ曲線上に乗らないことに加え、有効塩素濃度の値と出力電流値の間にも規則性が認められなかった。オリーブ油の存在により電気化学プロファイルのパターン形状が影響された可能性も排除できず、汚れなどによりマトリクス組成が大きく変化する場合においては、電気化学プロファイルにより有効塩素濃度を評価するには更なる検討が必要と考えられた。

4 まとめ

(1) 概略組成判別表の作成

未知の水溶液試料に対する分析方針決定に有効な概略組成判別を、電気化学プロファイルを活用し迅速簡便に行う手法について検討した。界面活性剤や塩素系酸化剤を含む、測定対象成分 18 種類、増感剤条件 8 通りについて概略組成判別表を作成し、判別の可能性を認めた。

(2) 実試料の概略組成評価

上記概略組成判別表を参照することにより、市販洗剤中の界面活性剤や塩素系酸化剤を判別できる可能性が示された。また塩素系酸化剤については、加熱や汚れにより濃度減衰しても、今実験条件において 0.06mol/L までは●、△の分布が大きくは変わらず判別可能と考えられた。以上から、概略組成判別表による判別手法の実試料への適用性が示唆された。

(3) 有効塩素の濃度評価

塩素系漂白剤の経時劣化による有効塩素濃度減衰度合いの評価を検討したところ、マトリクスの大きな組成変化を伴わない加熱劣化等での減衰であれば、濃度評価できる可能性が示され、工程管理への応用が期待された。

電気化学プロファイルを活用した概略組成判別を広く活用するためには、概略組成判別表の更なるデータ拡充と精度向上を図る必要がある。

技術相談対応での活用に向け、個々の課題解決事例を想定しながら継続的にこれらに取り組みたい。

参考文献

- 1) 熊谷知哉、関根正裕、亀山文一郎 “電気化学プロファイルを利用した迅速・簡便な小型水質評価システムの開発”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 16, (2018).
- 2) 熊谷知哉、焼田裕之 “電気化学プロファイルによる水中炭酸濃度評価”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, (2022).
- 3) 埼玉県, 真韻 (株), “品質評価装置”, 特許第 5282231 号
- 4) 熊谷知哉、坂本大輔、常見崇、伊藤幸希、代龍之介 “未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 21, (2023).
- 5) 守岩友紀子 “金属イオンと薬物間の錯体形成を検出するためのハイスループットスクリーニング法の開発”, 東京薬科大学 博士学位論文,(2019)
- 6) 小谷智子 “薬物定量用電気化学検出 HPLC の高感度化とその応用”, 東京薬科大学 博士学位論文,(2015)
- 7) B.Jill Venton, Dana J. Discenza, "Voltammetry", *Electrochemistry for Bioanalysis*, (2020)
- 8) F.R. Simos, M.G. Xavier, "Electrochemical Sensors", *Nanoscience and its Applications*, (2017)