

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25350229

研究課題名(和文) デジタルカメラを用いた簡易水質分析法の新展開

研究課題名(英文) New development of simple water quality analysis method by using digital camera

研究代表者

菊地 洋一 (KIKUCHI, Yoichi)

岩手大学・教育学部・教授

研究者番号：50241493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、学校教育現場での水質分析の高度化を図るため、デジタルカメラを分光検出器として活用する新たな簡易水質分析法の開発に取り組んだ。本研究により、溶媒抽出を併用した微量金属の比色定量法、炎色反応による原子発光分析、CODの比色定量法について、簡便な操作で高精度・高感度な分析法を開発することができた。これらの方法を用い、学校教育現場での水質分析の質の改善や新たな可能性を広げることができる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we tried to develop a new simplified water quality analysis method that utilizes a digital camera as a spectroscopic detector in order to improve the water quality analysis at the school education. According to this research, we developed the simplified analysis methods with high precision and high sensitivity for (1) colorimetric determination of trace metals using solvent extraction, (2) atomic emission spectrometry by flame reaction and (3) colorimetric method of COD. Using these methods, we can improve the quality of water quality analysis and expand new possibilities at school education.

研究分野：複合領域

キーワード：環境教育 水質分析 デジタルカメラ 簡易分析

1. 研究開始当初の背景

水は人類にとって欠くことのできない資源であり、良好な水環境を維持することは人類の重要な課題である。このことから学校教育においても環境教育の一環として水質分析に取り組み、児童生徒が身近な水環境に親しみを持つとともにその実態を理解することは重要なことである。これまで学校教育現場での水質分析では試験紙やバックテストなどによる比色目視法を行うことが一般的であるが、これらの測定は感度や精度が不十分な場合が多く、測定対象が限られたり、分析結果があいまいになることが多い。

この問題の改善のために、高価な市販の分析装置（分光光度計など）の代替として簡易型の自作装置を開発し、教育現場に導入する研究が多数報告されている。しかしそれらの方法では測定法の柔軟性が低く、また装置の作成を伴うので一般には普及しにくいなどの問題がある。また分析機器メーカーや教材メーカーなどでも教育用の分光光度計などを開発し市販しているが、教育現場に導入するには高価であることに加え、一般的な天然水を分析するには性能が不足するが多い。したがって低コストで、身近な天然水の水質分析ができる高精度・高感度な簡便法の開発が求められていた。

我々はこれまで一般に普及しているデジタルカメラを分光検出器として転用する方法について検討を行ってきた。その結果、デジタルカメラは大変有効な測定装置になることを見出した。そこで本研究はデジタルカメラを分光検出器として活用し、前述の問題の改善に資するために、水質分析の簡便法の高度化を図る研究を行った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、デジタルカメラを分光検出器として活用することにより、学校教育現場での水質分析の質の改善や新たな可能性を広げる実験法の開発を行うことである。デジタルカメラによる測定法は、安価に簡便な操作で正確な分析値が得られることに加えて、測定は開放的な空間で写真を撮るだけなので、アイデアしだいで多様な測定法に応用できることが大きな特長である。このことを活かして本研究では具体的な3つの課題を設定し、それぞれの分析法の開発を行った。こ

れらは分析化学の専門分野でもアピールできる内容でありながら、学校現場でも活用できる簡便な方法として開発し、水質分析の新たな展開を開くことを目的とした。

具体的な3つの課題は次の通りである。

- (1) 環境にやさしく簡便な新規比色抽出分析法の開発と水質分析への応用
- (2) 炎色反応を利用した金属イオン分析法の確立（原子発光分析）
- (3) COD（化学的酸素要求量）の簡易分析法の高精度化

3. 研究の方法

研究目的の欄に記載したとおり、本研究では具体的な3つの課題に取り組み、最後に本研究の総括を行った。

- (1) 環境にやさしく簡便な新規比色抽出分析法の開発と水質分析への応用：

天然水中の成分の多くはppbレベルなどの微量分析の範疇となるため、一般の分析法では溶媒抽出などの分離・濃縮法を経て機器分析に供される場合が多い。溶媒抽出法は優れた分離・濃縮法であるが、用いる有機溶媒の環境への負荷が問題視されている。そこで分析化学の専門分野では一滴の有機溶媒で抽出する手法等が研究されているが、その場合、抽出後の有機溶媒を回収し測定する段階に工夫が必要である。その点、本研究のデジタルカメラ測定では有機溶媒を回収する必要がなく、抽出後の様態のまま写真を撮るだけで測定ができる。本研究ではこの手法の開発について検討を行った。

分析の対象成分は、中学・高校生にも馴染みの深い鉄と銅にした。有機溶媒の選定、抽出条件の検討、デジタルカメラでの測定条件等を種々検討し、それぞれの最適条件を確立した。その後、身近な河川水等の分析を行った。一般の分析機器による分析値と比較を行い、本法の妥当性を確認した。

また本研究を進める中で、関連する新たな発想や新たな現象が生じたため、そのことについての検討も行った。

- (2) 炎色反応を利用した金属イオン分析法の確立（原子発光分析）：

炎色反応を利用した原子発光分析の簡易分析法については、近年、我々が Na を対象

にしてデジタルカメラ測定の基本検討を行っている。本研究では、その基本的な手法をさらに精緻化し、Liの微量分析法に取り組んだ。

デジタルカメラによる原子発光分析では、カメラの設定により分析感度の調整が容易にできることから、分析対象となるLiの濃度範囲に応じて、それぞれの測定条件の検討を行った。また共存イオンの影響とその除去方法について検討した。これらの検討結果から測定の最適条件を決定し、開発した分析法を用いて身近な河川水等の分析を行った。原子吸光度計による分析値と比較を行い、本法の妥当性を確認した。

(3) COD(化学的酸素要求量)の簡易分析法の高精度化:

CODは天然水の有機物による汚濁の代表的な指標の1つである。有機物の発生源の主因の一つが一般家庭であることから、COD分析は環境教育上重要な項目である。学校現場ではパックテストなどの目視法でCOD分析する機会が多いが、従来の簡易法では分析結果のバラツキが大きくなる分析項目である。

本研究ではパックテストと同様にアルカリ性下での過マンガン酸カリウム比色定量法を取り上げた。有機物の基準物質にはグルコースを用いた。はじめは、アルカリ性下でのグルコースと過マンガン酸カリウムの混合溶液の吸収スペクトル変化に基づいて、グルコースの分解反応の温度や時間、過マンガン酸カリウム濃度、などの条件検討を行った。その後、デジタルカメラ測定の条件検討を行った。このようにして確立した最適条件で天然水のCOD分析を行った。COD測定の専用機器での分析値と比較して、本法の妥当性を確かめた。

さらに種々の糖類について、アルカリ性下での過マンガン酸カリウムによる分解特性について検討を行った。

また、天然水中のCOD測定を大学における学生実験用に教材化した。これを学生実験で実践し、本法の評価を行った。

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果を以下のまとめる。

(1) 環境にやさしく簡便な新規比色抽出分析法の開発と水質分析への応用:

銅イオンの分析: 抽出反応系と試薬濃度、抽出操作、デジタルカメラによる測定条件について種々検討を行った。その結果、抽出試薬にはバソクプロインスルホン酸を用い、抽出溶媒には1,2-ジクロロエタンを用いることとした。試薬濃度やそれぞれの操作法の最適条件を確定した。最適条件において、水相(10 mL)に対し微量量の有機相(100 μ L)を用い(100倍濃縮)、銅イオンを完全に抽出することが可能となった。抽出後の有機相をそのままデジタルカメラで測定することにより、0-100 ppbの銅イオンについて大変良好な検量線を得ることができた。本研究では、簡便・高精度に数十ppb程度の銅イオンを分析することができる方法を確立することができた。

鉄イオンの分析: 抽出試薬にはバソフェナントロリンスルホン酸を用いた。抽出溶媒には1,2-ジクロロエタンを用いることとした。水相10 mLから有機相100 μ L中に鉄を抽出する抽出条件、デジタルカメラでの測定条件等を種々検討し、最適条件を決定した。最適条件により鉄濃度0-100 ppbの範囲で良好な検量線が得られた。本法を河川水の分析に応用し良好な結果を得た。本研究では、簡便・高精度に数十ppb程度の鉄イオンを分析することができる方法を開発することができた。

上記の一滴溶媒抽出法の展開研究として、有機溶媒の代わりにアルギン酸カプセル(人工イクラ)を用いる鉄の分析法についても検討した。その結果、人工イクラの色を比色する鉄の簡易分析法を開発することができた。本法は、人工イクラの生成過程、人工イクラの変色過程等、子ども達の興味を引きつける要素が多くある。したがって子ども達が楽しみながら水質分析を行う方法として活用が期待できる。

上記の銅イオンの分析法について検討を進める中で、第四級アンモニウム塩と少量の有機溶媒の特定の条件において新た

な抽出相が発現することを発見した。この抽出相にも銅錯体が抽出されることから抽出条件やデジタルカメラによる測定条件等の最適条件を決定した。この新たな抽出相の発現とそこへの抽出は、計画段階では想定していなかった発見である。溶媒抽出法の新たな手法を提示するものであり、今後、さらなる研究が期待される。

(2) 炎色反応を利用した金属イオン分析法の確立(原子発光分析):

Li を分析対象として炎色反応の発光強度をデジタルカメラで測定する高感度分析法の開発に取り組んだ。デジタルカメラによる発光強度の測定は、カメラの設定条件(シャッタースピード、F 値、ISO 値)により測定感度を調整することができる。そこで ppb - ppm の広い Li 濃度を 3 段階の濃度レベルに分けて、それぞれの測定条件の最適化を行った。また、高濃度の Na, Ca が共存すると分光干渉を起こすことから光学フィルターを用いた結果、共存イオンの影響を除去することができた。本法における最も高感度な測定条件では、定量下限は 2.3 ppb であり、繰り返し測定(20 ppb, 10 回測定)の RSD は数%未満となった。よって本研究により、簡便な操作で、共存金属の影響なしに ppb レベルの Li を高精度に測定する方法を確立することができた。

本法を温泉水や河川水の分析に応用した。本法の分析値は黒鉛炉原子吸光分析の分析値とよく一致し、本法の妥当性が確認された。本法は原子発光に基づく簡易微量分析法として新規の貴重な研究成果である。

(3) COD(化学的酸素要求量)の簡易分析法の高精度化:

過マンガン酸カリウム アルカリ性法による COD の比色分析について検討した。グルコースを基準物質として用い、反応の条件とデジタルカメラによる測定条件等を種々検討し、最適条件を決定した。

本法における定量下限は 0.25 mg/L である。よって本法は環境基準の AA 類型の天然水も測定できる高感度な測定法であり、生徒が身近な天然水を分析する場合にも十分に測定

が可能になると考えられる。また繰り返し測定(2.0 mg/L, 10 回測定)の RSD は数%未満であり、高精度な分析法である。

本法を河川水等の分析に応用した。本法の分析値は、COD 比色測定装置(DPM: デジタルパックテストマルチ)での分析値とよく一致した。また本法は DPM では測定範囲外となる低濃度の COD も測定できた。したがって本研究により、簡便な操作で高感度かつ高精度に COD 測定ができる方法を開発することができた。

なお、本法の開発に当たっては、本法を教材化して大学における学生実験で実践しながら、誰でもが安定に測定できる方法になるように改良を重ねてきた。COD 測定は教育分野におけるニーズが高いため、今後、教育現場での本法の活用が大いに期待される。

過マンガン酸カリウム アルカリ性法による COD の比色分析については、有機物の分解特性に関する基礎研究が不足している。そこで本研究では、有機物の分解率測定にも取り組み、種々の糖類の分解率について新たな知見を得ることができた。今後、さらに他の有機物についても分解率の研究を広めることが COD 測定の発展のために期待される。

(4) まとめ

本研究の目的は、デジタルカメラを分光検出器として活用することにより、学校教育現場での水質分析の質の改善や新たな可能性を広げる実験法の開発を行うことであった。具体的な 3 つの課題に取り組んだ。

第 1 課題である微量有機溶媒抽出 - 比色分析法では数十 ppb の銅と鉄の簡易分析法を開発することができた。この方法は、環境にやさしい抽出 - 比色分析法として分析化学の専門分野でも注目される方法である。一滴の有機溶媒で比色定量を簡便に実施できるのはデジタルカメラ法の大きな利点である。反応系がやや複雑であることから、学校教育現場では発展的な内容として科学クラブ等での活用が考えられる。これに関連して人工イクラを用いた鉄の分析法を開発した。これは小学生から実施が可能な方法で、楽しみながら水質分析に親しむ方法として活用が期

待される．さらに微量有機溶媒抽出の検討過程で新たな抽出相の発現を発見した．これは溶媒抽出法の新たな手法を提示するものであり，今後，さらなる研究が期待される．

第2課題である炎色反応を利用した金属イオン分析法では，簡便な操作で ppb レベルの Li を高精度に測定する方法を確立することができた．原子発光に基づく簡易微量分析法はこれまでにほとんど報告されておらず，本研究で得られた成果は新規性の高い貴重なものである．発光をデジタルカメラで検出する場合，感度をカメラ設定で容易に調整できるメリットがある．カメラやレンズ性能により今後さらに高感度な測定も可能である．もともと炎色反応は児童・生徒の興味を引きつける現象である．その応用として身近なデジタルカメラで微量金属の分析を行う方法は水質分析や科学への児童・生徒の興味を高めるのではないかと期待される．

第3課題である COD (化学的酸素要求量) の簡易分析法は教育分野におけるニーズが高い課題である．これまで一般に行われている方法は，測定精度が低いことや感度不足で身近な天然水を測定することができない場合が多かった．本研究により，簡便な操作で高感度かつ高精度に COD 測定ができる方法を開発することができたのは，大きな成果である．今後，教育現場での本法の活用が大いに期待される．また本研究では過マンガン酸カリウム アルカリ性法による COD の比色分析における有機物の分解特性に関する新たな知見も得ることができた．今後，さらに他の有機物についても分解率の研究を広めることが COD 測定の発展のために期待される．

以上のように本研究により，デジタルカメラを分光検出器として活用する多くの水質分析法を開発することができた．いずれも操作は簡便でありながら高感度・高精度な方法であり，学校教育現場での水質分析の質の改善や新たな可能性を広げる方法であると評価できる．今後，論文等により研究成果を広く公表するとともに学校教育現場での実践を行う予定である．またデジタルカメラを分光検出器として活用する方法は，さらに多様な実験法への応用が考えられ，盛んな研究が期待される．

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

菊地洋一，三上広貴，小山あゆみ，アルギン酸カプセル (人工イクラ) を用いた鉄の簡易比色分析，岩手大学教育学部附属教育実践総合センター研究紀要，査読なし，15 巻，111 - 116 (2016)

[学会発表] (計 8 件)

小杉宙裕，本多志織，菊地洋一，化学的酸素要求量の高感度簡易分析法の開発，日本理科教育学会 第 55 回東北大会，2016 年 11 月 5 日，弘前大学教育学部 (青森県)

菊地洋一，本多志織，デジタルカメラを用いた COD の高感度簡易分析法，日本分析化学会 第 65 年会，2016 年 9 月 14 日 - 9 月 16 日，北海道大学工学部 (北海道)

菊地洋一，井坂元，今井昭二，炎色反応をデジタルカメラで計測する Li の高感度簡易分析法の開発，日本分析化学会 第 64 年会，2015 年 9 月 9 日 - 9 月 11 日，九州大学伊都キャンパス (福岡県)

小山あゆみ，三上広貴，菊地洋一，機能性人工イクラによる河川水中の鉄の簡易分析，日本理科教育学会 第 53 回東北大会，2014 年 11 月 8 日，秋田大学手形キャンパス (秋田県)

井坂元，安田恭介，遠藤真紀，菊地洋一，デジタルカメラで炎色反応を測定する微量金属の簡易分析法，日本理科教育学会 第 53 回東北大会，2014 年 11 月 8 日，秋田大学手形キャンパス (秋田県)

菊地洋一，安重江利沙，微量溶媒抽出法を用いた銅の簡易水質分析法の開発，日本分析化学会 第 63 年会，2014 年 9 月 17 日 - 9 月 19 日，広島大学東広島キャンパス (広島県)

菊地洋一，三上広貴，人工イクラを用いた鉄の簡易水質分析法の開発，日本理科教育学会 第64回全国大会，2014年8月23日 - 8月24日，愛媛大学城北キャンパス（愛媛県）

菊地洋一，安田恭介，井上祥史，炎色反応をデジタルカメラで計測する河川水中のCaの簡易分析法の開発，日本分析化学会 第62年会，2013年9月10日 - 9月12日，近畿大学東大阪キャンパス（大阪府）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊地 洋一（KIKUCHI Yoichi）
岩手大学・教育学部・教授
研究者番号：50241493

(2) 研究分担者

該当なし（ ）

(3) 連携研究者

今井 昭二（IMAI Shoji）
徳島大学・大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部・教授
研究者番号：50232591