

# Development of rapid and high sensitive analytical methods based on electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for impurities in fine particles

(電気加熱気化—高周波誘導結合プラズマ原子発光分光法による微粒子中不純物の迅速・高感度定量法の開発)

中田 健一

近年、ナノテクノロジーなどの先端的な研究分野が著しく発展し、微粒子に関する情報を得る方法論が重要になっている。微粒子の中で、とりわけサイズが数百 nm 以下のナノ粒子は、その大きな比表面積により反応性が高く、バルク材料にない特徴を有することから注目を集めている新材料である。例えば、銀ナノ粒子は代表的な導電性材料として利用される。多くの場合非水系溶媒に分散して用いられるが、不純物としてケイ酸が存在すると分散剤の吸着が低下する。硫黄の不純物は、電気抵抗の変化や腐食を引き起こす。リン酸基として分散剤に含まれるリンは、その吸着量を見積もる上で重要となる。したがって、これらの不純物の微粒子中の含量を厳密に管理する必要がある。また、電子部品に用いられる材料に含まれるハロゲンが製品劣化を早め、さらにその焼却時のダイオキシン発生も問題となる。

不純物として含まれる微量元素を誘導結合プラズマ原子発光分光分析法(ICP-AES)により定量分析する場合が多く、ネブライザー法にて試料をプラズマに導入する方法が一般的である。その方法では試料を硝酸などの強酸を用いて溶解し、あらかじめ水溶液にするという前処理操作が必要となる。しかし、この前処理によって試料は数十倍に希釈され、且つ水も大量にプラズマに導入されることになり、プラズマ温度の下降による検出感度の低下を招く。しかも、強酸による前処理を行うとケイ酸の沈殿や塩素の揮散を生じ、ケイ酸や塩素の正確な測定ができない。またその前処理操作には長時間を要し、作業環境からの汚染の可能性が増す。また、高価なナノ粒子の試料を多量に必要とする等の問題もある。これらのことから、特に銀の微粒子に含まれる微量のケイ素や塩素など、非金属元素の ICP-AES による定量分析に関する研究はほとんど行われていないのが実状で、その先行研究の報告例はなかった。

このような前処理における問題点を排除するために、微粒子に対して加熱気化(ETV)による試料導入法を適用することを着想し、迅速かつ高感度な ICP-AES 分析法の開発を行った。つまり、小型の電気加熱炉に測定試料を供試して、ETV により測定対象元素を試料のマトリックスから分離して ICP に導入する AES 分析法である (Figure 1)。本研究で開発した分析法において、数分間の一連の加熱プログラムにおいて、試料を分解処理し、測定対象物以外のものを最大限除去することにより、上述のような前処理を行うことなく固体試料中の目的元素を直接測定することを可能にした。また、二波長同時測定により試料の秤量を行うことなく AES 装置のみを用いて、銀ナノ粒子中に不純物として微量含まれるケイ素、硫黄、リンなどの非金属元素の濃度を決定する手法を考案した。さらに、銀微粒子中の塩素の定量では、化学修飾剤の最適な添加条件を明らかにした。

## 1. 二波長同時測定による銀ナノ粒子中のケイ素、硫黄、リンの直接定量

1-1. 二波長同時測定による定量法： 微量元素濃度を求める場合、通常は測定する試料をあらかじめ秤量した上で目的元素を分光法により測定して濃度を算出するが、ナノ粒子は取扱いが難しいため秤量が困難である。そこで、採取する試料量は僅かであること、また試料である銀ナノ粒子中の不純物が微量であるため、その試料量とマトリックスである銀の量がほぼ等しいことに着目して、Figure 1 に示すように、不純物の微量元素とともに銀も同時に各々の発光線にて ICP-AES 測定し、検量線法にて得た各定量値を用いて図中の式より濃度を決定することを着想した。一般に AES 測定では微量定量を目的とすることから量子収率が最も高い発光線を用いるが、主成分の銀に対しては、発光強度の測定が可

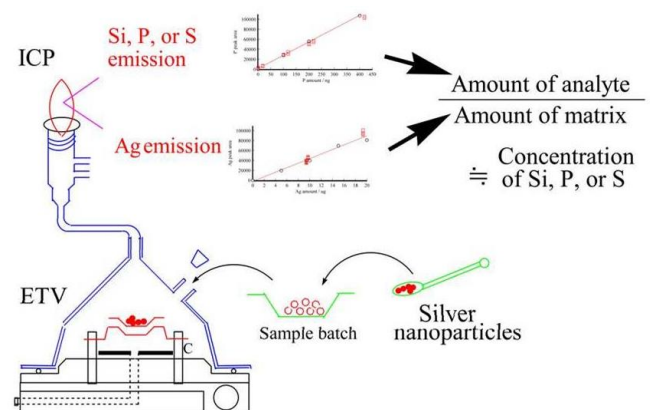


Figure 1. Schematic diagram of the apparatus, experimental procedure and equation of spectrometric estimation of sample amount in aliquot for the direct analysis of silver nanoparticles.

能となる、発光効率が極めて低いスペクトル線を選択することが本法の独創的な点である。これによりナノ粒子を秤量することなく、簡便かつ迅速な不純物の高感度定量を可能にした。さらに、実試料の測定において、再現性良く秤取することが困難な不均一分散液系の銀ナノ粒子に対しても本法を適用し、分散媒を蒸発乾固した後に秤量することや一定量の試料をデジタルピペットにより分取することなく、目的元素の濃度を算出することができる、有効な分析法であることを確認した。本法では、銀ナノ粒子中のケイ素、リン、及び硫黄がそれぞれ 15, 4.2, 及び 62  $\mu\text{g g}^{-1}$  の検出限界を得ることができた。

1-2. 銀ナノ粒子中の不純物の気化温度： ETV-ICP-AES を用いた不純物の直接定量において、硫黄（沸点 445°C）やリン（沸点 280°C）は加熱プログラムの灰化段階での温度（300~500°C）で揮散による損失を起すが、銀が共存すると、これらの元素の加熱による気化が抑えられることを見いだした。この銀による気化抑制効果は、銀との化合物を形成し熱的に安定な形態になるためであると推測される。さらに昇温すると、両元素の気化導入が銀（沸点 2162°C）よりも低温で起こることを観測した。このとき銀との化合物は熱分解を生じると考え、銀が化学修飾剤の働きをすることを示唆した。他方、ケイ素は銀ナノ粒子中でケイ酸として存在することを XPS 法により確認した。ケイ酸は沸点が 2230°C で銀よりも高いため、銀より高温で最大気化状態に達し、化学修飾剤を必要としないことを明らかにした。二波長同時測定による定量法において、測定元素に共通の最適の気化温度として硫黄とリンは 2300°C、ケイ素は 2400°C を選んだ。

## 2. 金属微粒子中の塩素の直接定量

汎用分析装置による塩素の測定では、イオンクロマトグラフィー(IC)が多用されている。しかし、金属ナノ粒子やセラミックス粒子を分析する場合は、前処理としてアルカリ熔融や酸分解が不可欠であるが、残存する分解試薬の干渉によって IC の電気伝導度検出が困難となる。また、ICP-質量分析法(MS)は感度が非常に高いが、塩素に対してはスペクトル干渉があり感度が低い。さらに高分解能 ICP-MS や二重収束型 ICP-MS でも、塩素原子のイオン化は、アルゴンプラズマでは十分なエネルギーを与えることができないため、期待より低い値となる。一方 ICP-AES においては、塩素はスペクトル干渉もなく、また原子の励起エネルギーはイオン化エネルギーより低いことに着目した。さらに固体試料を前処理することなく測定ができる ETV-ICP-AES は前述のような利点もあり、迅速な高感度定量に有効であると考えた。しかし上述の銀ナノ粒子中のケイ素等と異なり、塩素は単体で気体であり、その化合物も気化しやすく、加熱気化における灰化段階で揮散するため測定できないことが分かった。そこで、金属微粒子中の塩素測定において、Figure 2 に示すように化学修飾剤として水酸化カリウム溶液を添加する手法を考案した。化学修飾剤により塩素がイオン種に変換されるため、灰化段階での揮散が抑えられると推測した。本法では 170  $\text{ng g}^{-1}$  の検出限界を達成した。これは、塩素分析における汎用分析装置による測定結果と比較して、トップクラスの高感度分析法と言える。疎水性表面の粒子に対しては、表面張力を下げるために水酸化カリウムのエタノール溶液を用いた。本法は、金、銀、銅のナノ粒子をはじめ、酸化鉄や炭化ケイ素のようなセラミック粒子についても迅速かつ高感度の測定を可能にした。

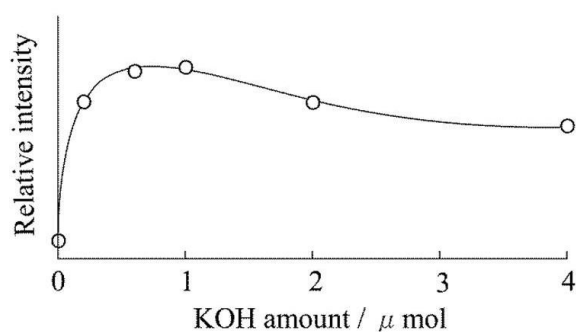


Figure 2. Effect of KOH amount on the emission intensity of chlorine. Sample, approximately 10 mg of 50 nm silver nanoparticles.

### 公表論文

- (1) Spectrometric estimation of sample amount in aliquot for a direct solid sampling system and its application to the determination of trace impurities in silver nanoparticles by ETV-ICP-OES.  
Kenichi Nakata, Yasuaki Okamoto, Syoji Ishizaka, and Terufumi Fujiwara, *Talanta*, **150**, 434-439 (2016).
- (2) Direct solid sampling system for electrothermal vaporization and its application to the determination of chlorine in nanopowder samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy.  
Kenichi Nakata, Bunji Hashimoto, Hiroshi Uchihara, Yasuaki Okamoto, Syoji Ishizaka, and Terufumi Fujiwara, *Talanta*, **138**, 279-284 (2015).

### 参考論文

- (1) Determination of thallium by heated quartz cell atomic absorption spectrometry with tungsten boat furnace vaporizer, Yasuaki Okamoto, Kenichi Nakata, Terufumi Fujiwara, and Takahiro Kumamaru, *Analytical Sciences*, **13**, 299-301 (1997).