

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	中 田 健 一
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1・2 項該当		
論文題目			
<p>Development of rapid and high sensitive analytical methods based on electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for impurities in fine particles</p> <p>(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)</p>			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	藤原 照文
	審査委員	教 授	水田 勉
	審査委員	教 授	中島 覚
	審査委員	准教授	竹田 一彦 (広島大学大学院生物圏科学研究科)
〔論文審査の要旨〕			
<p>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。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。また、電子部品に用いられる材料に含まれるハロゲン製剤は製品劣化を早め、さらにその焼却時のダイオキシン発生も問題となる。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。</p> <p>不純物の微量元素を定量分析する場合に多く用いられる誘導結合プラズマ原子発光分光分析法(ICP-AES)では、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、この前処理による試料の数十倍希釈、かつ一緒に導入される大量の水によるプラズマ温度の下降のため、検出感度の低下を招く。しかも、強酸による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はできない。また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。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先行研究はほとんど行われておらず、そ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、本研究では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。</p> <p>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： 微量元素の濃度を求める場合、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光度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、試料である銀ナノ粒子中の不純物が微量であるために試料量がマトリックスである銀の量とほぼ等しいこと、かつ採取する試料量は僅かであることに着目して、不純物の微量元素と</p>			

ともに銀も同時に各々の発光線にて ICP-AES 測定し、検量線法にて各定量値を求め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効率が極めて低いスペクトル線を選択することにより、その発光強度の測定を可能にした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、再現性良く秤量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デジタルピペットにより一定量の試料を分取することなく、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実試料の測定において確認した。本法では、銀ナノ粒子中のケイ素、リン、及び硫黄に対してそれぞれ 15、4.2、及び 62  $\mu\text{g g}^{-1}$  の検出限界を達成した。

ETV-ICP-AES を用いた不純物の直接定量において、硫黄やリン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こす。しかし、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。このような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した。さらに昇温すると、硫黄とリンは銀 (沸点 2162°C) よりも低温で気化導入されることを観測した。このとき銀との化合物は熱分解を生じると考え、銀は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 (2230°C) が銀よりも高いため、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、銀と共通の各測定元素の最適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粒子を分析する場合は、前処理として不可欠であるアルカリ熔融や酸分解に用いられた分解試薬の残存による干渉のため、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、塩素に対するスペクトル干渉がなく、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、塩素は単体では気体分子であり、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、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。この手法により灰化段階での塩素の揮散を抑えることに成功した。これは塩素がイオン種の形態でカリウム塩を形成するためであると推測した。本法で達成した検出限界は 170  $\text{ng g}^{-1}$  であった。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、本法は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。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

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 Science*, **13**, 299-301 (1997).