

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05155

研究課題名（和文）液体電極プラズマによる分子発光スペクトルを利用したハロゲン分析法の開発

研究課題名（英文）Development of a method for halogen analysis using the molecular emission spectrum of a liquid electrode plasma

研究代表者

保倉 明子（Hokura, Akiko）

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：20343569

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：日本産業規格 工場排水試験法方法（JISK0102）において、鉛やカドミウムなど多くの元素の公定法としてICP発光分光分析法やICP質量分析法が採用されている。本研究では、微細流路中の溶液に高電圧をかけて発生する液体電極プラズマ（Liquid Electrode Plasma, LEP）を利用して、ハロゲン分析法の開発を目指した。2種類の分光器を搭載した装置を開発することで、広い波長領域における発光線の観察と、特定の波長領域における波長分解能の向上が実現した。溶液中のフッ化物イオンや塩化物イオンは、共存するガリウムやインジウムの発光スペクトルに影響を及ぼすことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境負荷低減の観点から、工業製品中のハロゲン量は、国内・海外において様々な法律により規制されてきており、ハロゲンの分析ニーズは高まっている。本研究では、微細流路中の溶液に高電圧をかけて発生する液体電極プラズマ（LEP）を利用して、ハロゲン分析法の開発を目指した。石英やサファイアの小型専用セルに試料溶液を入れ、白金電極に500～1500 Vの高電圧をパルス印加し、発光スペクトルを計測した。LEPの発光において、共存するアルカリ金属イオンの影響が非常に大きいこと、また固相抽出法とLEPを組み合わせることで、より低濃度の元素分析の可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：In the Japanese Industrial Standards (JIS) Testing Methods for Industrial Wastewater (JIS K0102), ICP emission spectrophotometry and ICP mass spectrophotometry are designated as the official methods for numerous elements, including lead and cadmium. This study aimed to develop a halogen analysis method using liquid electrode plasma (LEP), which is generated by applying high voltage to a solution in a microchannel. The development of a device equipped with two types of spectrometers enabled the observation of emission lines over a wide wavelength range and the improvement of the wavelength resolution in specific wavelength regions. The results demonstrated that fluoride and chloride ions in the solution affect the coexisting gallium and indium emission spectra.

研究分野：分析化学

キーワード：液体電極プラズマ 発光分光分析 ガリウム インジウム マトリックス効果 アルカリ金属イオン
ハロゲン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、高周波誘導結合プラズマ (ICP) を光源とするプラズマ分光分析法は、溶液試料の微量元素分析法として広く普及している。日本産業規格 工場排水試験法方法 (JISK0102) において、鉛やカドミウムなど多くの元素の公定法として ICP 発光分光分析法 (ICP-OES) や ICP 質量分析法 (ICP-MS) が採用されている。一方、ハロゲン定量分析の公定法は、イオンクロマトグラフや滴定法、発色試薬を利用した吸光光度法などである。環境負荷低減の観点から、工業製品中のハロゲン量は、国内・海外において様々な法律により規制されてきており、ハロゲンの分析ニーズは高まっている。

2004年、微細流路中の溶液に高電圧をかけると、流路の狭小部でプラズマの発生することが見いだされ[1]、このプラズマを励起源とする、液体電極プラズマ (Liquid Electrode Plasma, LEP) 発光分析法が報告された (図1)。微細流路を利用するため、試料溶液量が 40 μL 程度と極わずかであること、ガスを必要としないプラズマであること、乾電池で作動できるため可搬性が高いことなど、従来のプラズマ分光分析にない特徴を有しており、オンサイト分析への可能性をもつ手法である。しかし、ICP と比較するとプラズマ温度が低いため[2]、分子発光に起因するピークも共存している。この分子発光は、原子発光スペクトルと比較すると非常に複雑で、その詳細には不明な点が多い。

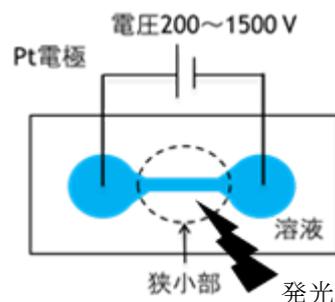


図1 液体電極プラズマ(LEP)

2. 研究の目的

溶液に高電圧を印加し、狭小部に発生した液中プラズマを元素分析に利用する LEP 発光分光分析は、非常にユニークな分析法である。最適な分析条件では優れた発光線が得られる一方で、プラズマの条件が悪いと、溶媒由来の原子発光線や分子発光線が出てしまう。本研究では、このような LEP の欠点ともいえる分子発光スペクトルを、逆に活用する斬新なアイデアによるものである。溶液中でハロゲン化合物と金属イオンを錯形成させ、この金属錯体の分子発光スペクトルを計測し、ハロゲンの定量分析への適用を目指す。

3. 研究の方法

(1) LEP 発光スペクトルの観察

ハロゲン化合物イオンを含む標準溶液の発光スペクトル測定を行った。試料として、ハロゲン化合物イオン (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) 含有溶液と、金属イオン (Al^{3+} , Ca^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ba^{2+} など) 含有溶液を適宜混合して、測定溶液を調製した。試料溶液を入れるセルには、小型の石英チップ (5 mm \times 9 mm \times 1.5 mm) を用いた。調製した試料をシリンジで 10 mL 採取し、シリンジポンプと接続した。そのシリンジポンプと LEP-AES を接続して図2のように試料導入を行った。溶液を満たした小型の石英チップに白金電極を挿し、500~1500 V の高電圧をパルス印加し、発生した発光スペクトルを計測した。この印加電圧の値や印加の ON/OFF 時間について検討を行い、発光スペクトルを計測する条件の最適化を行った。

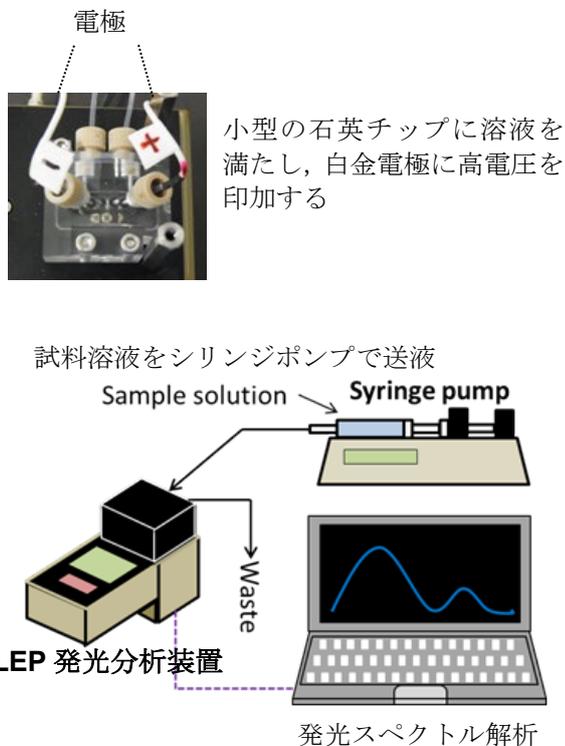


図2 液体電極プラズマ(LEP)発光分光装置による測定

(2) LEP-AES における発光スペクトルの特性評価

プラズマを用いた発光分析法である ICP-OES において、イオン化されやすい元素である Na や K などが共存した溶液を測定すると、イオン化平衡がずれて発光強度が変化する「イオン化干渉」の影響が知られている。そこで、ナトリウムやカリウムが過剰に共存した溶液について、ガリウムやインジウムの発光スペクトルの測定を行った。

4. 研究成果

LEP-AES では多くの元素分析が可能であるが、特に周期表 13 族元素の Ga と In の分析において、アルカリ金属元素（リチウム、ナトリウム、カリウム）が多量に共存する際の影響について検討を行った。Ga と In はレアメタルとして産業界では重要な元素である。アルカリ金属イオン Li, Na, K が過剰に共存する際の Ga の発光スペクトルを図 3 に示す。Ga, In, Li, Na, K, H, O, OH の発光ピークを観測することができた。

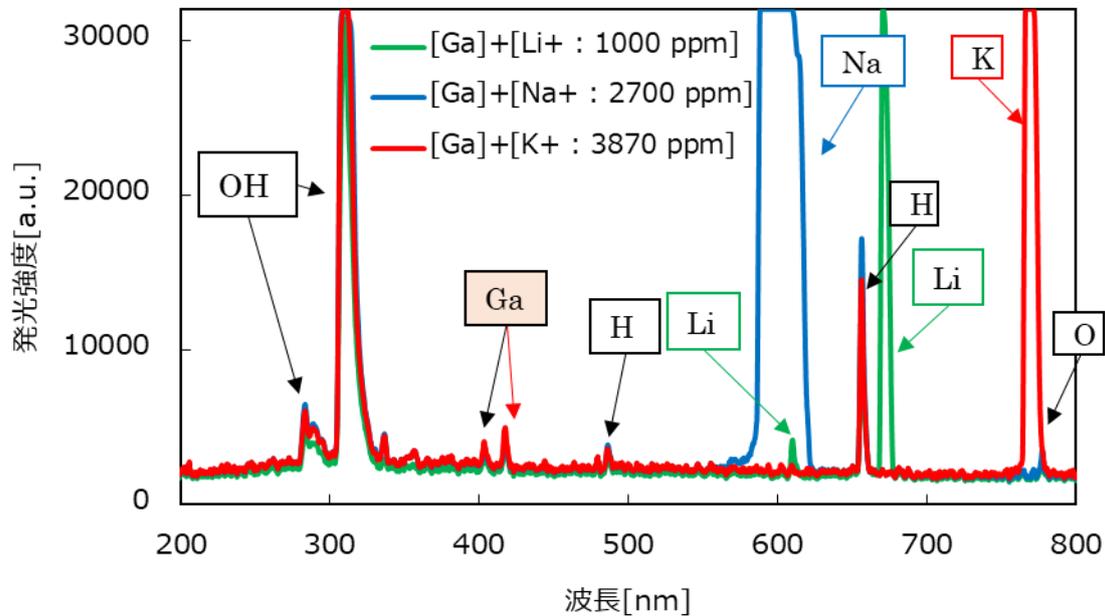


図 3 LEP-AES の発光スペクトルの一例

500 ppm の Ga(III)に Li+イオン, Na+イオン, K+イオンを共存させたときの Ga 発光強度の影響について検討した。Ga(417.206 nm)の発光線におけるピーク面積の変化について、各アルカリ金属イオンが共存していないときのピーク面積値を 1 として規格化したものを図 4 に示す。

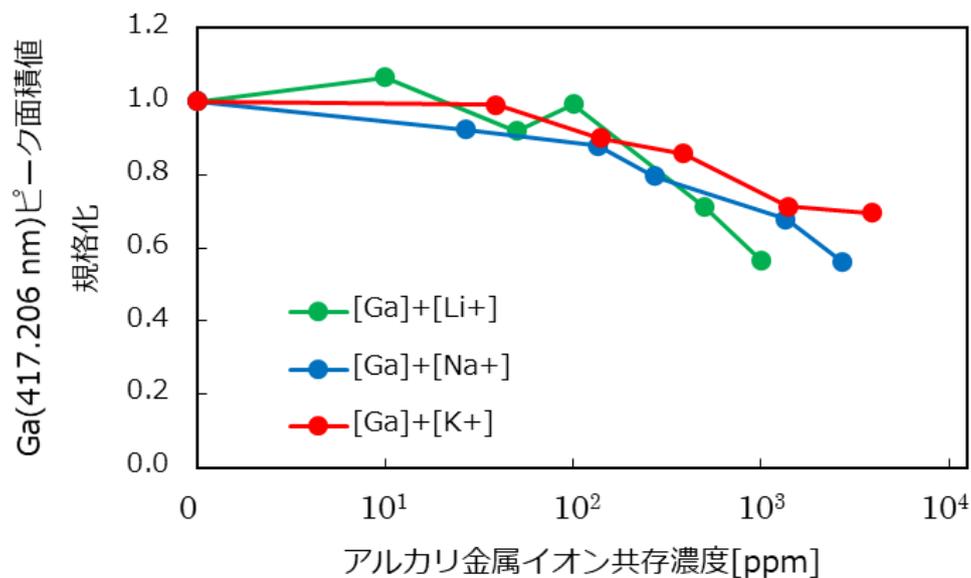


図 4 Ga(III)にアルカリ金属イオンを共存させたときのピーク面積値の変化 (アルカリ金属イオン 0 ppm の時のピーク面積値を 1 として規格化)

LEP-AES におけるガリウムの発光挙動を調べたところ、溶液内のアルカリ金属イオン濃度が上昇すると、417.206 nm における Ga の原子発光線のピーク強度の減少が見られた。この Ga のピーク強度をアルカリ金属イオンが共存しない系と比較すると、1,000 ppm リチウムイオン共存

時には約 67%、2,700 ppm ナトリウムイオン共存時には約 67%、3,870 ppm カリウムイオン共存時には約 51 %減少した。また、インジウムについても同様に、多量のアルカリ金属イオンが共存すると、451.130 nm の原子発光線のピーク強度が減少した。このように、ガリウムやインジウムの発光線はアルカリ金属イオンの共存によって影響を受けることが示唆された。

一方、0~1,400 ppm の F が共存する際の Ga の発光強度の変化を図 5 に示す。

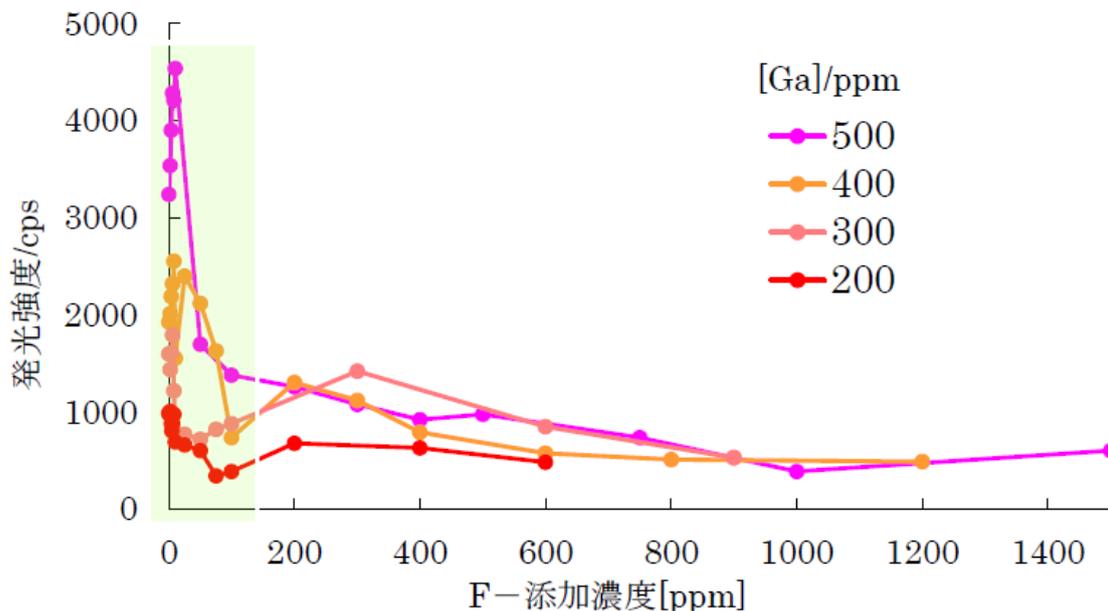


図 5 フッ化物イオンが共存する際のガリウム発光線の強度の変化

0~10 ppm のフッ化物イオンが共存する際には、Ga のみの発光強度よりも強度が増大した。共存するフッ化物イオンが 10 ppm 以上になると、Ga の発光強度は減少していき、低い値でほぼ一定となった。このように Ga の発光強度は共存するハロゲン化物イオンの影響を大きく受けることが示された。

発光強度が試料溶液中のマトリックスの影響を受けることが示されたので、発光スペクトルの測定に最適な分光器を選択し、2種類の分光器を搭載した LEP-AES の装置に改良した。これにより、広い波長領域における発光線の観察と、特定の波長領域における波長分解能の向上が実現した。

<引用文献>

- [1] A. Iiduka, *et al.*, Proc. μ TAS2004, **1**, 423 (2004).
- [2] M. Kumai, *et al.*, *Japanese J. Appl. Phys.*, **10**, 096001 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Inaba, Kensuke, Keita Hiraka, Kazuhiro Kumagai, Akiko Hokura	4. 巻 52
2. 論文標題 Tellurium Nanorods Produced by the Reduction of Tellurate and Tellurite Inside Unicellular Algae	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 284-288
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.230054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masato Tokoro, Yu Imamura, Kazuhiro Kumagai, Akiko Hokura	4. 巻 16
2. 論文標題 Uptake and accumulation mechanisms of hexachloroplatinate(IV) ions in the unicellular alga, Pseudococcomyxa simplex	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Metallomics	6. 最初と最後の頁 mfae009
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/mtomcs/mfae009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山崎真友子, 鈴木彌生子, 阿部善也, 朱彦北, 稲垣和三, 保倉明子	4. 巻 55
2. 論文標題 三次元偏光光学系エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いたヒト爪中微量元素定量法の開発および微量元素モニタリングへの応用	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 261-284
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 所雅人, 松澤賢門, 島田浩章, 保倉明子	4. 巻 55
2. 論文標題 偏光光学系エネルギー分散型蛍光分析装置を用いる馬鈴薯デンプンのリンの定量	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 293-303
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 原田 大雅, 所 雅人, 千代丸 勝, 保倉 明子, 樋口 慶郎	4. 巻 40
2. 論文標題 SIAによるCr(III)の酸化とジフェニルカルバジドを用いたCr(III)とCr(VI)の分別定量法の開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Flow Injection Analysis	6. 最初と最後の頁 49-55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Shunto Sakai, Tamotsu Yamamoto, Jun Miyazaki, Akiko Hokura
2. 発表標題 Influence of Alkali Metals on Emission Intensity of Indium and Gallium using Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectroscopy (LEP-AES)
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Metallomics (ISM-8) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	宮崎 淳	東京電機大学・工学部・教授	
	(Miyazaki Jun)		
	(50408697)	(32657)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------