

微量白金の定量

愛媛事業所 末包 高史

1 はじめに

白金は電子、環境、エレクトロニクス、医療、ナノテクノロジーなどの多分野で使用されている貴金属である。一般には宝飾品としての利用がよく知られているが、図1に示すように自動車触媒を筆頭にした工業用途での需要が半数を占める¹⁾。これは白金が耐熱性、化学的安定性、導電性、触媒特性などの多くの優れた特性を有しているためである。全世界における過去30年間の白金需要量を図2に示す¹⁾。需要は近年の技術革新に伴い増加傾向にある。2008年の世界的金融危機に伴う景気低迷の影響から需要の伸びは低迷しているが、BRICsなどでの自動車市場の急拡大により今後の需要は早晩増加傾向に転ずると見られている¹⁾。

白金は非常に高価であるため、製品に用いたときにコストへの影響は無視できないものとなる。白金代替素材の開発²⁾が検討されているが、

白金に代わる機能性材料の創出は実現していない。そのため白金の使用量削減によるコストダウンが低コスト化の主流となっており、白金使用量を削減したときの性能評価のため、定量技術の高感度化が求められている。また、白金は製品素材のみならず化学製品の製造プロセスでも多く用いられる。製造プロセスで用いられた白金が製品中に残留すると、わずかな量でも製品特性に影響を及ぼすことがあり、微量域の管理のためにも高感度定量技術が切望されている。

一般的に無機元素の高感度定量は、試料を溶液にした後、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)や誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)などの高感度測定装置に導入し、目的

元素を定量する。しかし試料主成分や溶解試薬由来の無機マトリックス元素が高濃度で存在して干渉や装置汚染を引き起こし、高感度定量が困難な場合が多々ある。また、通常の定量分析では定量下限を確保するために1g以上の試料処理量が望ましいが、研究開発段階初期においてはわずかな試料しか確保できないことも多く、微量の試料でも分析できる技術が望まれる。

これらの問題を解決するため、高濃度マトリックスの影響を受けない白金高感度定量法と、微量試料量で信頼性のある白金定量技術を確立したので報告する。

2 高濃度マトリックス試料中の白金の高感度定量

2.1 自動車排ガス浄化触媒の分析

実用化が進む白金含有製品の代表として、自動車排ガス浄化触媒が挙げられる。担体に担持された白金は、

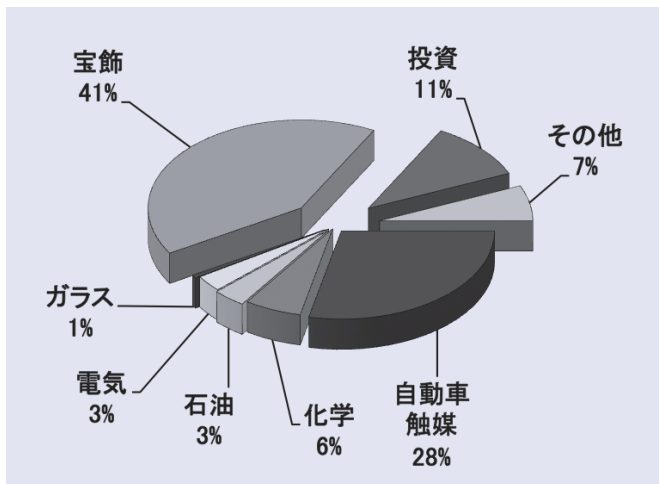


図1 白金の用途別需要 (2009年度)¹⁾

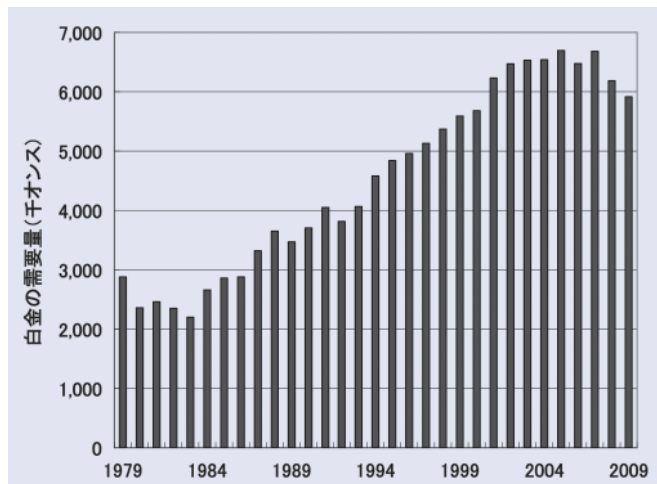


図2 白金の世界需要量の推移¹⁾

表1 自動車排ガス浄化触媒の分解液中のマトリックス量

マトリックス元素	除去前 (μg)	除去後 (μg)
K	460000	3
Al	53000	<1
Zr	16000	<1
Mg	6600	<1
Ce	3000	5
Ba	2200	48
La	1100	4
Si	820	18
Nd	810	<1
Hf	760	<1
Fe	630	<1
Ti	590	<1

ガソリン自動車のエンジンから生成される窒素酸化物 (NO_x), 一酸化炭素 (CO), ガソリンの未燃成分である炭化水素 (HC) を, 無害な二酸化炭素 (CO₂), 水 (H₂O), 窒素 (N₂), 酸素 (O₂) に変換する酸化還元触媒として用いられている。白金は走行を重ねるうちに加熱されて凝集することで粒成長が進行し, 排ガスとの接触面積が減少する。これに伴う浄化処理性能低下を防止するため, 走行劣化分を見越した白金をあらかじめ担持する必要がある, これが高コストの一要因となってきた。現在は低濃度貴金属触媒の開発を最重要課題とした研究が進められており³⁾, 白金量に対する浄化性能を適正に評価するため白金の高感度定量が求められている。

自動車排ガス浄化触媒担体の構成物質は, アルミナ (Al₂O₃), ジルコニア (ZrO₂), マグネシア (MgO), シリカ (SiO₂) などの金属酸化物が主流である。金属酸化物は難溶解性であり, 完全溶解には高温溶融処理が必要となる。融解剤には様々な元素が高濃度で含有されているため,

試料分解液中には融解剤および試料主成分起因の元素がマトリックスとして存在する。当社では白金を高濃度のマトリックスから分離することにより, ICP-MS での高感度定量法を確立した。

市販セラミックハニカム触媒の分解液中のマトリックス量と, 分離技術による除去結果を表1に示す。本結果から, 本分離技術により高濃度マトリックスをほぼ完全に除去可能であることが確認できた。マトリックス分離を行わない従来法および本技術による白金の定量結果を表2に示す。これまで定量下限値未満であることしか示せなかった白金定量値を, 本技術により μg/g レベルで求めることが可能となった。

2.2 岩石標準試料の分析

レーザー用ガラスや光学ガラスの製造過程では, 成分の均質化や気泡除去のために溶融工程が必須である。溶融器具として, 高温下での連続使用に耐え他の物質との反応性が低い白金坩堝が古くから広く使用されている。このとき坩堝から白金が溶出

表2 自動車排ガス浄化触媒中の白金定量結果比較

元素	従来法 (μg/g)	高感度定量法 (μg/g)
Pt	<20	5.8

表3 岩石標準試料 (JP-1) 中の白金定量結果

項目	当社分析値	過去公表値 ^{*1}	
		INAA ^{*2}	FAA ^{*3}
分析手法	ICP-MS		
n=1 (ng/g)	5.9	-	-
n=2 (ng/g)	6.4	-	-
n=3 (ng/g)	6.0	-	-
平均値 (ng/g)	6.1	5.7	4.0
相対標準偏差 (%)	4.5	-	-
添加回収率 (%)	98	-	-

*1 <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/> *2 機器中性子放射化分析法
*3 フレームレス原子吸光光度法

し, 製品に混入して, レーザー耐性の低下, 着色不具合, 異物析出による特性劣化などを引き起こすことがある⁴⁾⁻⁵⁾。高品質な製品生産のためには溶融温度, 溶融雰囲気などの製造条件の管理は必須であり⁶⁾, 同様に混入白金量の管理も非常に重要である。

確立したマトリックス分離技術を用いて, 一般的なガラス組成と類似した岩石標準試料中の微量白金定量を実施した。試料提供元の共同研究機関による分析結果⁷⁾と当社分析結果を表3に示す。結果から, 過去2回の公表値と良好に一致した定量値が得られた。既知濃度の白金標準溶液を同濃度レベルで試料にスパイクして回収試験を実施した場合も, ほぼ100%の回収率が得られており, 妥当性が確認できた。

2.3 定量下限

Al, Zr, Mg, Ca など約10元素の濃度既知標準品を用いて高濃度マトリックス擬似試料を作製し, 操作ブランク試験を実施した。操作ブランク値の標準偏差の10倍 (10σ)

から算出した定量下限を表4に示す。従来は測定液の希釈操作により高濃度マトリックスの影響を軽減していたが、これは同時に白金の定量感度を悪化させる要因となっていた。新たに確立した高濃度マトリックス分離技術により、従来の50倍以上の高感度化が可能となった。

既知濃度の白金標準溶液添加による回収試験結果を表5に示す。低濃度域における白金回収率は95%、高濃度域における回収率もほぼ100%と非常に良好であった。本技術は幅広い白金濃度範囲の試料に適用可能であることが確認できた。

表4 高濃度マトリックス試料中の白金定量下限値

元素	従来法 (ng/g)	高感度定量法 (ng/g)
Pt	100~20000	2

表5 高濃度マトリックス試料への白金添加試験結果

Pt 添加量 (ng)	回収率 (%)
4	95
40	95
4000	98
400000	102

表6 触媒層付き電解質膜中の白金定量結果

分析試料量	試料質量 (mg)	Pt 定量値 (μg/mg)	平均値 (μg/mg)	相対標準偏差 (%)
従来量	11.2	113	112	-
	10.1	111		
微量	0.15	118	113	3.1
	0.14	112		
	0.13	111		
	0.12	115		
	0.10	109		

3 微量試料中の白金の高感度定量

3.1 電解質膜の微量試料量分析

近年、白金の使用はエネルギー分野でも盛んである。固体高分子形燃料電池 (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、イオン交換膜を挟んで正極に酸素 (酸化剤) を、負極に水素 (還元剤) を供給することにより発電する。このとき反応速度を高めるために両極の触媒に白金が用いられている。PEFCは小型軽量化が可能であるため、携帯電子機器、自動車などへの応用が期待されている。低コスト化を目指し非白金電極の研究も進められている⁹⁾が、品質の安定性や耐久性の面で課題があり、白金を代替するまでにはいたっていない。

PEFC製品の実用化には耐久性向上が課題とされている。長寿命化を妨げる一因として、触媒白金の電極への析出や電解液中への溶出による性能劣化が考えられている⁹⁾。この劣化機構解明の一手段として、白金の定量評価は非常に有益である。

PEFCを始めとする研究開発段階では微量の試料しか入手できないことを考慮し、白金定量における

分析対象試料の微量化を試みた。触媒白金を塗布した電解質膜試料について、各種分解法の検討、操作ブランク試験、白金添加回収試験などを実施し、分析法を確立した。確立した技術を用いて同一試料にて微量試料で分析した結果を表6に示す。従来の試料量約10mgと、0.1mgの微量での定量値は良好に一致した。

図3に試料サイズの比較画像を示す。0.1mgの試料サイズは約1mm×1mmであり、写真からもいかに微量かがわかる。

3.2 白金/カーボン触媒の微量試料量分析

電解質膜は、繰り返しの使用で、劣化し膜内の水分が蒸発していく。高性能化のためには使用後も膜内に一定量の水分を保つことが重要とされており、高い水分保持性能を持つ製品開発が進められている¹⁰⁾。また、触媒原料の白金担持カーボン粉末は、安全性の面から通常数十%以上の水分を含有している。これら水分含有試料中の正確な白金濃度を求めるためには、乾燥処理などで試料状態を

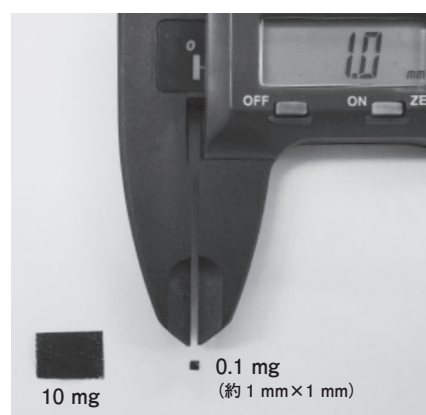


図3 従来分析量と微量分析量の試料サイズ比較

表7 高水分試料の繰り返し乾燥/秤量試験結果

項目	試料質量 (mg)
乾燥 1 回目	0.43
乾燥 2 回目	0.43
乾燥 3 回目	0.43
乾燥 4 回目	0.42
乾燥 5 回目	0.42
平均値	0.43
標準偏差	0.004

一定にした後、正確に試料を秤量する技術が必要である。

微量試料専用の乾燥/秤量技術を開発し、ロスや汚染の少ない特殊前処理技術と組み合わせることで、微量分析技術を含水試料へ応用した。水分量の多い試料を想定し、白金担持量 $1.00 \pm 0.03\%$ 、水分量 $55 \pm 5\%$ の白金/カーボン触媒標準品（エヌ・イー ケムキャット株式会社製）を検討に用いた。本試料は乾燥処理後に大気中の水分を容易に吸湿するので、通常の試料乾燥/秤量法では微量量の精秤は困難である。開発した独自技術を用いて微量試料の乾燥/秤量の繰り返し試験を実施した。結果を表 7 に示す。本開発技術により乾燥処理後も非常に安定した秤量が可能であった。

秤量後の試料を分解処理し、白金濃度を ICP-AES により測定した。結果を表 8 に示す。結果から、微量分析の回収率、相対標準偏差とも良好であった。試料は特殊前処理技術により完全溶解しており、試料中の正確な白金含有量を求めることができた。

白金を担持していないカーボン試料 0.5 mg に既知濃度の白金標準溶液を添加し、微量の白金回収試験を実施した。結果を表 9 に示す。各添

表8 1%白金/カーボン触媒（水分53%）の微量分析結果

試料質量 (mg)	Pt 定量値 (%)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	相対標準偏差 (%)
0.99	0.96	96	98	3.4
0.86	0.98	98		
0.70	0.95	95		
0.46	1.02	102		
0.44	0.98	98		
0.40	0.95	96		
0.35	1.04	104		

加量において良好な回収率を示し、微量域でも十分な回収率が得られることが確認できた。操作ブランク値の 10σ より算出した 0.5 mg 処理時のカーボン試料中白金の定量下限値は $0.4 \mu\text{g/g}$ であった。

4 おわりに

白金定量ニーズに基づいて、微量白金の定量技術を紹介した。

① 高濃度マトリックス試料中の微量白金の定量法

② 微量試料中の微量白金の定量法

今回紹介した白金分離技術はマトリックス元素の種類の制約をほとんど受けないので、幅広い分野に適用できる。また、微量試料量分析技術を用いれば、非破壊分析で使用した後のわずかな残試料でも正確な定量分析が可能である。

癌治療剤として使用される微量白金の徐放性評価¹¹⁾や、次世代エネルギーとして期待される太陽電池部材中の微量残留白金問題¹²⁾の対策など、産業発展に伴い多くの分野で微量白金定量の必要性が高まることが予想される。今後は本白金定量技術を種々の分野へ適用展開していくとともに、他の希少金属元素の定量分析にも本技術の応用を検討していきたい。

表9 カーボンへの白金添加試験結果

Pt 添加量 (ng)	回収率 (%)
0.5	99
5	100
50	97
500	99

文 献

- 1) 「Platinum 2009 Interim Review」Johnson Matthey (2009)
- 2) B. Wang, *J. Power Sources.*, 152, 1-15 (2005)
- 3) 常木英昭, 触媒学会工業触媒研究会 Industrial Catalyst News, No.32 (2009)
- 4) 吉田国雄, 第17回高出力レーザー用光学材料に関するシンポジウム コンファレンスレポート, 第13巻12号, P. 974-977 (2005)
- 5) P. Dable, M. Allibert, J. C. Poignet, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (5), 1097 (2001)
- 6) 「非晶質シリカ材料応用ハンドブック」川副博司 編, リアライズ理工センター出版
- 7) 「岩石標準試料データベース」独立行政法人産業技術総合研究所 (<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/>)
- 8) A.D. Modestov, M.R. Tarasevich, A. Yu. Leykin, V.Ya. Filimonov, *J. Power Sources.*, 188, 502-506 (2009)
- 9) 国松昌幸, 祖父江和治, 伊藤健, 川口明廣, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, No.11, P. 58-59 (2005)
- 10) Z. Shi, X. Wang, L. Guessous, *J. Fuel Cell Sci. Technology.*, 7, 021012 (2010)
- 11) 「医薬品インタビューフォーム ミリプラ 動注用70mg, ミリプラ用懸濁液4mL」大日本住友製薬株式会社 (2010)
- 12) 「色素増感太陽電池の最新技術」荒川裕則 編, シーエムシー出版



末包 高史
(すえかね たかし)
愛媛事業所