

## 令和3年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R3-R2
研究課題名	水圏環境におけるパラジウム, 白金, 金の分析方法の開発
研究代表者	岩瀬 海里
所属・職 (または学年)	京都大学化学研究所・技術職員

### 研究目的

パラジウム (Pd), 白金 (Pt) および金 (Au) は貴金属と呼ばれ化学的に安定で, 耐食性に優れているため化学触媒や装飾品, 医療分野など幅広い分野で利用されている。Pd, Pt, Au は親鉄元素であり地殻での存在度が低く, 地球表層でのサイクルは人為的活動により大きく影響される。そのため水圏環境においてこれら金属の濃度分布を観測することは, 人為的影響を評価する上で非常に重要である。Pd, Pt, Au は環境水中で pmol/kg レベルの非常に低い濃度で存在している。酸化状態は Pd (II), Pt (II), Pt (IV), Au (I) および Au (III) であり, 塩化物イオンや有機配位子と置換不活性な錯体を形成すると考えられている。この低濃度と置換不活性のため, 環境水中 Pd, Pt, Au の分析は困難であり, 水圏における濃度分布に関する報告は少ない。従来, 貴金属の分離濃縮には, 共沈法やイオン交換法が用いられてきた。しかし従来法は分離効率が低い, 回収率が低い, 溶離に危険な熱濃硝酸を必要とするなどの問題を有している。Chang *et al.* (1996) が報告したキレート繊維ポリ (*N*-アミノエチル) アクリルアミドは, 多くの貴金属を定量的に回収できるが, 材料の耐久性に問題があった。これらの問題を克服するために, 当研究室はエチレンジアミン基を有するキレート樹脂 TYP-en を開発した。本研究の目的は, TYP-en による固相抽出と四重極型 ICP 質量分析装置を用いて超微量 Pd, Pt, Au の新規分析法を開発し, 環境水中における濃度分布を明らかにすることである。

### 実験方法

図1に分離濃縮手順を示す。高濃度少量超純水試料を用いた捕集・溶離条件検討実験では, 25–50 μmol/kg Pd (II), Pt (II), Pt (IV), Au (I) または Au (III) を含む塩酸濃度 0.01–0.2 M 超純水 25 g を試料として用いた。捕集時および溶離時のカラム溶出液を回収し ICP-AES を用いて金属濃度を測定し, 捕集率と回収率を算出した。低濃度大量超純水試料および河川水試料を用いた添加回収実験では, Pd, Pt, Au の定量に脱溶媒試料導入装置を接続した四重極型 ICP-MS を用いた。低濃度大量超純水試料を用いた添加回収実験では, 50 pmol/kg Pd (II), Pt (II), Pt (IV), Au (I) または Au (III) を含む塩酸濃度 0.03–0.3 M 超純水 600 g を試料として用いた。河川水試料は 2021 年 8 月に宇治川で採水したものをを用いた。採水した河川水試料は 0.22 μm filter Unit でろ過し, 塩酸濃度 0.07 M となるように塩酸を添加した。この河川水試料 600 g に 5 pmol/kg となるよう Pd (II), Pt (IV), Au (III) を添加し 24 時間静置した後, 添加回収実験を行った。

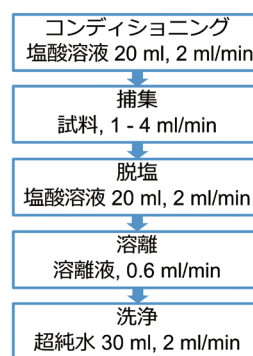


図1. 分離濃縮手順

## 結果と考察

### (1) 高濃度少量超純水試料を用いた捕集・溶離条件検討

TYP-en を用いた固相抽出において、Pd, Pt, Au は塩酸溶液中で負電荷を有する塩化物錯体を形成し、TYP-en はプロトン付加により正電荷を持つ。従って、Pd, Pt, Au は静電相互作用により TYP-en に引き付けられ、キレートを形成し捕集される。一方、Pd, Pt, Au はアンモニア溶液中でシアン化物イオンと非常に安定な負電荷錯体を形成することで溶離される。そこで、捕集時の試料塩酸濃度、溶離液のアンモニア、シアン化カリウム濃度および溶離液量を検討した。その結果、環境水中に存在すると考えられるすべての酸化状態の Pd, Pt, Au について塩酸濃度 0.01–0.2 M の試料から定量的に捕集でき、アンモニア濃度 0.1 M 以上、シアン化カリウム濃度 0.003 M の溶離液 60 ml で定量的に回収することができた。従って、試料塩酸濃度 0.1 M で捕集を行い、0.3 M アンモニア–0.003 M シアン化カリウム溶液 60 ml で溶離を行うこととした。

### (2) 低濃度大量超純水試料を用いた添加回収実験

次に、低濃度大量超純水試料を用いて添加回収実験を行った。試料塩酸濃度 0.1 M で捕集を行い、0.3 M アンモニア–0.003 M シアン化カリウム溶液 60 ml で溶離を行ったところ、Pt (II), Pt (IV) および Au (I) について定量的に回収することができなかった。そこで、捕集時の流速および試料塩酸濃度 (図 2) について検討した。塩酸濃度 0.07 M の試料を 4 ml/min で捕集することで酸化数の高い Pd (II), Pt (IV), Au (III) については定量的に回収することができたが、酸化数の低い Pt (II), Au (I) については、定量的に回収することができなかった。

### (3) 河川水試料を用いた添加回収実験

河川水試料を用いて添加回収実験を行ったところ、Pd, Pt, Au の回収率はそれぞれ  $48.3 \pm 3.4\%$ 、

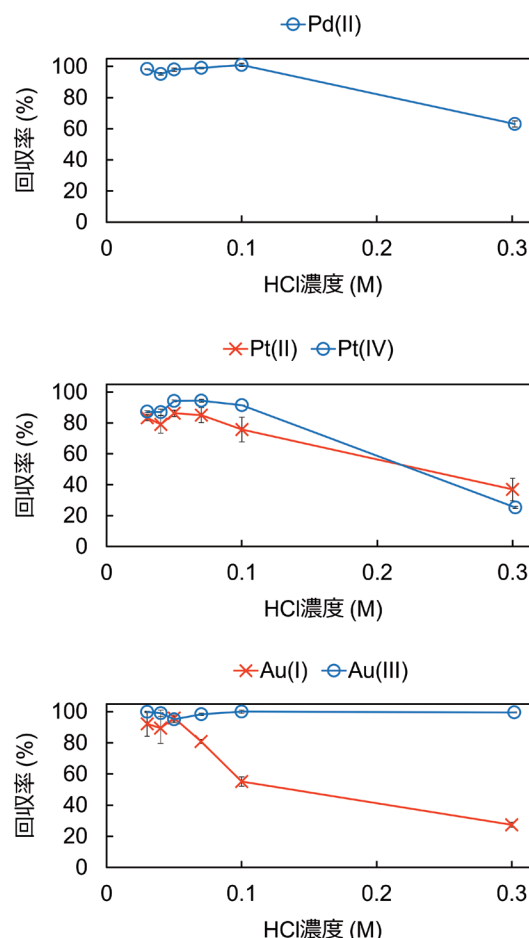


図 2. 低濃度大量超純水試料を用いた添加回収実験における回収率の塩酸濃度依存性

$85.2 \pm 1.7\%$ 、 $78.5 \pm 0.3\%$ となり、すべての元素について定量的に回収できなかった。この原因として、河川水中に含まれる Fe の影響が考えられる。Fe は塩酸溶液中で負電荷を有する塩化物錯体 ( $\text{FeCl}_4^-$ ) を形成するため TYP-en に吸着する可能性がある。脱塩での  $\text{FeCl}_4^-$  の除去が不十分な場合、カラムに残存する  $\text{FeCl}_4^-$  は 0.3 M アンモニア–0.003 M シアン化カリウム溶液により  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  となり、これと Pd, Pt, Au が共沈したため回収率が低下した可能性がある。そこで河川水試料の添加回収実験に用いたカラムに 1 M 塩酸および 1 M 硝酸を通液したところ、Fe とともに Pd, Pt, Au が溶離され、カラム内で  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と Pd, Pt, Au が共沈している可能性が示唆された。

本研究で開発した分析法では、低濃度大量超純水試料を用いた添加回収実験において、酸化数の

低い Pt (II), Au (I) を定量的に回収できなかった。また、河川水試料を用いた添加回収実験では、すべての元素について定量的に回収できなかった。今後は河川水および海水試料において Pd (II), Pt (II), Pt (IV), Au (I), Au (III) の回収率 95% 以上を目指し、分析法のさらなる改良を行っていきたい。

#### 参考文献

- Chang, X., Li, Y., Zhan, G., Luo, X., Gao, W. (1996) Synthesis of poly(*N*-aminoethyl)acrylamide chelating fiber and properties of concentration and separation of noble metal ions from samples, *Talanta* 43, 407-413.