

## 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-R7
研究課題名	河川水, 海水中 Ag 同位体比分析法の開発
研究代表者	高野 祥太郎
所属・職 (または学年)	京都大学化学研究所・助教

重金属のいくつかは、水圏環境に生息する生物に強い毒性を示すことが知られている。Ag も植物プランクトンなどの生物に濃縮されやすく、非常に強い毒性を示す [Ratte 1999]。Ag は抗菌剤、電気・電子部品材料として人間生活に多く用いられており、その環境への流出は、河川、湖沼、海洋の生態系に悪影響を与える可能性がある。マルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) の出現によって重元素安定同位体比の迅速な精密分析が可能になった。安定同位体比は、起源や反応過程の違いを反映するため、環境中の元素循環を探る強力なトレーサーとなる。Ag 安定同位体比は、太陽光や溶存有機物を介した Ag イオンの還元による Ag 粒子の生成過程、その酸化による溶解過程、および Ag イオンのフミン酸への吸着過程において同位体分別を起こすことが知られている [Lu et al. 2016]。しかし、海水、河川水中の Ag 同位体比分析は、複雑なマトリクスと Ag 濃度の低さのために難しく、その分析法が確立していない。そのため、Ag 同位体比を精確に分析するには同位

体比測定に先立って河川水試料から Ag を濃縮しつつ、干渉する共存元素から分離する必要がある。

はじめに、海水、河川水中 Ag の分離濃縮に最適な固相抽出樹脂を探索した。固相抽出樹脂には、強塩基性陰イオン交換樹脂 (AG MP-1M)、エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂 (NOBIAS Chelate PA1)、トリスアミノエチルアミン型キレート樹脂 (TREN)、8-ヒドロキシキノリン型キレート樹脂 (TYP-8HQ)、1,10-フェナントロリン型キレート樹脂 (TYP-phen) を用いた。固相抽出樹脂はそれぞれポリプロピレン製カラムに充填して用いた。これらの固相抽出樹脂カラムを用いて、Ag 標準液を添加した塩酸溶液もしくは酢酸アンモニウム溶液からの Ag の濃縮を試みた。試料を固相抽出樹脂カラムに通液し、Ag を樹脂に捕集した後、1 M 硝酸 10 mL をカラムに通液して Ag を溶離した。溶離液中の Ag 濃度を高分解能 ICP-MS (Element II) で定量した。AG MP-1M、TYP-8HQ および TYP-phen を用いた場合、試料中の Ag を 100% に近い回収率で濃縮できた(表1)。

表 1. 塩酸および酢酸アンモニウム溶液中 Ag の固相抽出

固相抽出樹脂	試料の液性	Ag添加量	Ag回収率
強塩基性陰イオン交換樹脂 AG MP-1M	0.01~0.05 M 塩酸 1 L	200 ng	96~101%
エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂 NOBIAS Chelate PA1	酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 6) 1 L	200 ng	58~79%
トリスアミノエチルアミン型キレート樹脂 TREN	酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 5) 0.1 L	100 ng	1~2%
8-ヒドロキシキノリン型キレート樹脂 TYP-8HQ	酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 5) 0.1 L	100 ng	95%
1,10-フェナントロリン型キレート樹脂 TYP-phen	酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 5) 0.1 L	100 ng	98%

表 2. 塩酸および酢酸アンモニウム溶液中 Ag の固相抽出

固相抽出樹脂	試料の液性	Ag添加量	Ag回収率
強塩基性陰イオン交換樹脂 AG MP-1M	0.01~1 M 塩酸 0.2 L	100 ng	0~26%
8-ヒドロキシキノリン型キレート樹脂 TYP-8HQ	酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 5) 0.1 L	100 ng	68~71%
1,10-フェナントロリン型キレート樹脂 TYP-phen	酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 5) 0.1 L	100 ng	95~98%

次に、河川水試料からの Ag の固相抽出を試みた。河川水試料は、宇治川橋付近で採取し、0.4 μm のフィルターでろ過した。Ag 100 ng を添加した河川水 100~200 mL から AG MP-1M, TYP-8HQ もしくは TYP-phen 樹脂を用いて Ag を濃縮した (表 2)。AG MP-1M 樹脂および TYP-8HQ 樹脂を用いた場合、Ag の回収率は、それぞれ 0~26%, 68~71% であった。この低い回収率は、河川水中の共存成分が Ag の樹脂への吸着を阻害したためだと考えられる。TYP-phen 樹脂を用いた場合、高い Ag の回収率 (95~98%) が得られた。

Ag 同位体比の測定には、1~5 L の大容量の河川水、海水から Ag を濃縮する必要がある。河川水試料 1 L および 0.50 ng の Ag を添加した河川水試料 1 L から TYP-phen を用いて Ag を濃縮した。未添加河川水中の Ag 濃度は、0.41 ng/kg であった。未添加河川水試料と添加河川水試料の Ag 濃度の差分から求めた Ag の回収率は 92~

96% であり、TYP-phen を用いることで大容量の河川水からでも定量的に Ag を回収できることがわかった。

MC-ICP-MS を用いた Ag 同位体比測定の条件について検討を行った。MC-ICP-MS は NEPTUNE PLUS を用いた。同位体比測定における質量差別効果を補正するために、Ru による外部補正を用いた。Ag 同位体比標準液 (NIST SRM 978) の同位体比を繰り返し測定し、Ag 同位体比測定の精度を評価した (図 1)。外部補正を行わない場合には、Ag 同位体比 ( $\delta^{109/107}\text{Ag}$ ) が真値 (0%) から 0.1% 程度外れた値が観測されることがあった。外部補正を行った場合では、すべての測定値が誤差の範囲内で真値と一致し、Ru による外部補正が同位体比測定における Ag の質量差別効果を良く補正していることを示した。

今後は河川水試料の Ag 同位体比分析を行い、その精確さを評価する。さらに本法を海水の分析にも応用する。

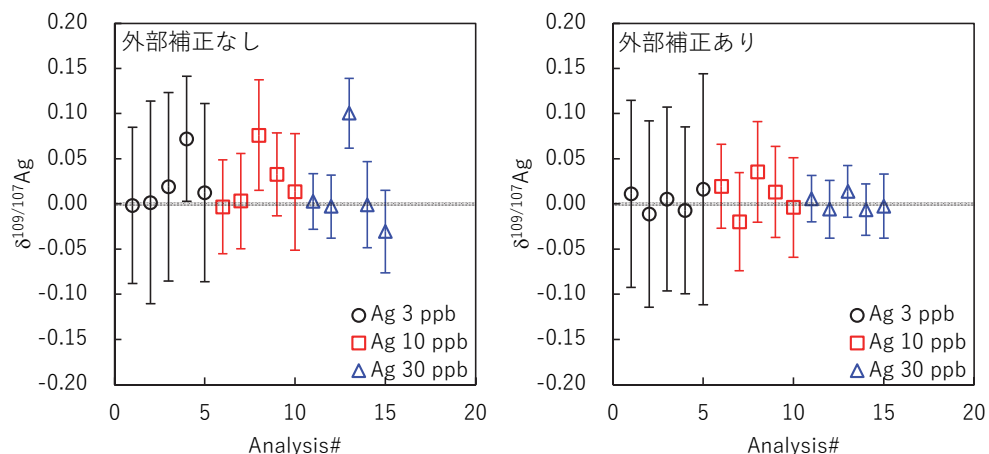


図 1. Ag 同位体比標準液 NIST SRM 978 の同位体比測定。Ag 濃度を 3 ppb, 10 ppb, 30 ppb に調整し、Ru を Ag の 6 倍の濃度になるように添加した標準液の Ag 同位体比を 5 回ずつ繰り返し測定した。