

令和5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	R5-R7
研究課題名	紫外線照射分解による環境水中の溶存態パラジウム濃度への影響解明
研究代表者	眞塩 麻彩実
所属・職 (または学年)	金沢大学理工研究域・准教授

背景

水圏環境におけるPdの分布や挙動を報告した例は限られている。水圏環境中のPdは極めて濃度が低く(pmol/Lレベル)、その分析は、試料マトリックスや試薬に由来する物質の影響を受けやすいため困難とされている。近年、キレート樹脂や陰イオン交換樹脂を用いた固相抽出法を適用し、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で測定する方法が開発された(Liu et al., 2018; Cobelo-García et al., 2021; Mashio et al., 2022)。さらに、リアクションセルを使用してICP-MSで測定することでより高感度・高精度な分析も可能となった(Mashio et al., 2022)。報告された北太平洋での鉛直分布は表層から中層にかけては0.2–0.3 pmol/L、2000 m以深の深層では0.1 pmol/L程度と除去型の分布を示した。これまでに唯一報告されていたLee (1983)では栄養塩型の分布を示していたことから、異なる分布となった原因が調べられている。その1つが有機錯体Pdの存在である。同じ白金族元素である白金は、沿岸海水において紫外線照射しなければ正確な溶存態濃度が測定できないことが指摘されている。Pdも白金と同様の挙動を示す可能性があり、濃度分布を明らかにするうえで、特に沿岸域においては有機物との関係を明確にする必要がある。そこで、紫外線照射を用いた有機物分解を行い、海水中に含まれる正確な溶存態Pd濃度の分析条件を確立する。そして沿岸海水に対して、有機物の影響によってPdの挙動がどのように変化するか考察する。

方法

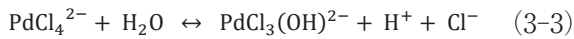
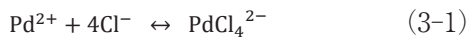
有機物分解には400 Wの高圧水銀ランプ(主波長365 nm)を用いて照射を行った。照射に際して、試料容器、溶媒の塩酸濃度、照射時間の検討をした。紫外線照射後のPd濃度測定には、同位体希釈-ICP質量分析法(Mashio et al., 2022)を用いた。Pdスパイクを添加して同位体平衡に至った後の試料を、陰イオン交換樹脂(AG1-X8; Bio-Rad)に通す。硝酸と塩酸を用いて塩を除去したのち、硝酸と塩酸の混酸でPdを溶離する。溶離液を蒸発乾固させ<0.1 mLにした後、塩酸を用いて測定溶液を作成し、ICP-MS(NexION 2000; Perkin Elmer)で測定する。測定の際は、アンモニアダイナミックリアクションセル(NH₃ DRC)モードを適用し、干渉元素の影響を除去した。紫外線照射なしのサンプルも測定し、紫外線照射による濃度の違いを確認した。

結果と考察

海水への紫外線照射を行う際の容器を検討した。実験系の容器として用いられる四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体(PFA)と、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、そして石英ガラスの容器を用いた。それぞれの容器に海水試料を入れて紫外線を1時間照射して有機物を分解した後、固相抽出をしてPd濃度を測定した。石英ガラスが他2つの容器よりも高い濃度が検出されたことから、より多くの有機物が分解されてPdが放出されたと考えられる。同じ照射時間で最も高いPd濃度となり、より多くの有機物を分解できたと考

えられる石英ガラスを今後の検討で使用する。

次に紫外線照射時の海水試料の塩酸濃度についての検討した (Fig. 1)。0.5 mol/L までは塩酸濃度の増加に伴い、Pd 濃度が上昇した。塩酸濃度が増加するほど海水中の塩化物イオンが増加し、有機物から放出された Pd が塩化物イオンと錯形成しやすくなり、海水中で安定に存在できる塩化物錯体 (PdCl_4^{2-} , $\text{PdCl}_3(\text{OH})^{2-}$) の形になりやすいためである (式 (3-1), 2, 3))。



一方、0.8 mol/L 以上の塩酸濃度では濃度を増加させてもそれ以上の Pd 濃度の増加が確認できなかった。これは海水試料中の塩化物イオンが過剰になったからであると考えられる。そのため紫外線照射時の塩酸濃度は 0.5 mol/L が最適であるとした。

溶存態有機物を分解して全ての Pd を遊離させるために最適な紫外線の照射時間を検討した (Fig. 2)。60 分までは Pd 濃度が照射時間と共に上昇したことから 60 分で有機物が十分に分解された。しかし 90、120 分の照射では Pd 濃度が大きく低下した。これは Pd の光還元によるものだと考える。先行研究より波長 266 nm の紫外線を照射すると Pd が 2 価から 0 価へと還元されることが示されている。0 価へと還元された Pd がカラムに吸着されず通過してしまったことで、正確な溶存 Pd 濃度を評価することができなかった。また Pd スパイク回収率の低下からも光還元が起きた可能性が示唆された。60 分までの紫外線照射を行った海水試料の Pd スパイク回収率は 90-

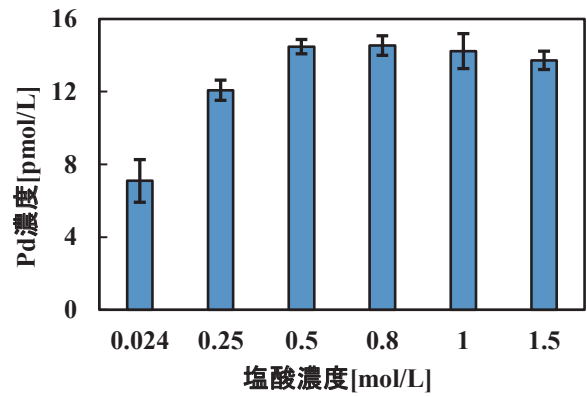


Fig. 1. 各塩酸濃度における Pd 濃度

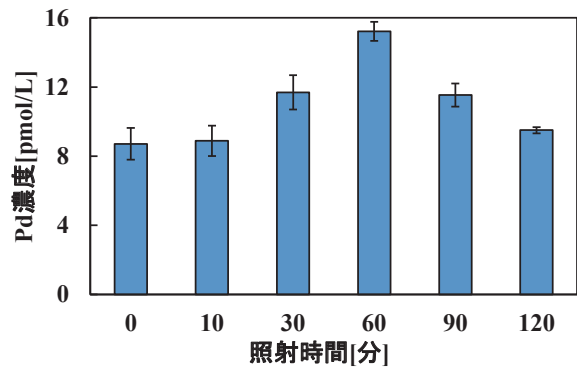


Fig. 2. 各照射時間における Pd 濃度

111% だったが、90 分以上の紫外線照射を行った海水試料では 70-75% と低下した。以上より高圧水銀ランプを用いて正確な Pd 濃度を測定するための最適な紫外線照射時間は 60 分である。

条件検討を踏まえて、有明海で採取した海水試料に対して“石英ガラス容器”“塩酸濃度 0.5 M”“照射時間 60 min”の条件下で紫外線照射し Pd 濃度を測定した。紫外線照射によって Pd 濃度は 1.5 倍増加し、有機物が豊富に含まれる沿岸域では紫外線照射を行ってから濃度分析しなければ正確な濃度測定が行えないことがわかった。今後は沿岸域だけでなく外洋域でも測定を行い、有機物量と比較をしながらどの海域で紫外線照射分析が必要になるのか検討していく必要がある。