

平成 30 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	H30-R2
研究課題名	水圏環境における高感度・高精度なパラジウム分析法の確立
研究代表者	真塩 麻彩実
所属・職 (または学年)	金沢大学 理工研究域 物質化学系・助教

海洋における Pd の分布は未だよくわかっておらず、外洋における Pd の鉛直分布を示した研究はわずか 1 例しかない (Lee, 1983). Pd は白金族元素としてくくられ、白金 (Pt) と同様、濃度が低すぎるため分析が困難である。そのため、水圏環境における分析方法は確立されておらず、報告例もほぼない。さらに近年分布や挙動が分かりつつある Pt と異なり、分析法の確立には低濃度な以外にも問題がある。それは、容器に吸着しやすい性質があるため、濃度を過小評価してしまう可能性が高いこと。また、亜鉛やストロンチウム、カドミウムなど干渉元素が多く、分析するにはこれらの干渉元素を取り除く必要があり、さらに分析を困難にしているからである。一方で、Pd は歯の治療に使われていたり、Pt やロジウム (Rh) とともに自動車触媒に用いられており、水圏環境において人為的影響が指摘されている (Kielhorn et al., 2002)。先行研究では、グリーンランド (Barbante et al., 2001; Rauch et al., 2005) やフランスのピレネー山脈 (Moldovan et al., 2007)、南極 (Soyol-Erdene et al., 2011) の氷床コア中の粒子態の白金族元素濃度 (Rh, Pd, Pt) が 1990 年から急激に上昇していることが報告され、これは自動車触媒が使われ始めたことに起因すると考えられている。Pd は金属アレルギーを引き起こす元素としても知られているため、水圏環境において人為的影響がどこまで広がっているかを調べることは非常に重要である。しかしながら、水圏環境における Pd はそのバックグラウンドレベルすらわかっていない。

そのため Pd の高精度高感度な分析方法を確立

することを目的とした。同じ白金族元素の白金 (Pt) は分析方法 (Suzuki et al., 2014) が確立されているが、同じ方法で Pd 分析を行うと干渉物質の影響が多く分析できない。そこで Pt 分析法をもとにイオン交換樹脂や試薬を変更するなどして、陰イオン交換樹脂における最適な濃縮分離条件や、洗浄方法を見つけ分析方法を確立する。

まず初めに海水試料に添加する塩酸濃度の条件検討実験を行った。PdCl₄²⁻ の溶存形態をとる Pd を陰イオン交換樹脂カラムに吸着させるために海水試料に塩酸を添加するが、海水中の塩化物イオンなどとの競合による回収率の低下など、塩酸濃度によって回収率に影響がでると考えられるからである。また、Pd と錯形成しやすいチオシアン酸イオンを海水試料に添加することで、塩化錯体と比べてカラムへの吸着及びカラムからの溶離に変化が見られると予想されたため、塩酸酸性条件の下、チオシアン酸カリウム濃度の条件検討も行った。塩酸濃度の条件検討においては、0.5 M を境に回収率が低下したことから、海水を通液した際に塩化物イオンなどとの競合がおきたと考えられる。一方、チオシアン酸カリウムを添加したことで回収率が減少したことから、吸着の際にチオシアン酸イオンと競合が起きたことや、Pd のチオシアン酸錯体のカラムへの保持が強かったため、溶離されにくかったことが考えられる。上記のことから、0.5 M 塩酸-チオシアン酸カリウム未添加の条件が最適な条件であることが分かった。

さらに ICP-MS による測定の妨害となり得る夾雑物を除去するための洗浄液について検討を行った。塩酸、硝酸の濃度と通液量及び超純水の通液

量について検討を行ったところ、0.05 M 塩酸 5 mL, 3 wt% 硝酸 50 mL, 超純水 50 mL を通液する条件が最適な条件であることが分かった。

溶離液についても検討を行ったところ、硝酸と過塩素酸の混酸のみを溶離液に用いても Pd がカラムから溶離しにくく、十分な回収率が得られなかった。そのため過酸化水素を用いることによる回収率の向上を試みた。過酸化水素と硝酸の混合溶液 (10 M HNO₃ + 1 M H₂O₂) を通液後、カラムに残った過酸化水素を取り除くために濃硝酸 (Conc. HNO₃) を流した後、硝酸と過塩素酸の混酸 (5 M HClO₄ + 5 M HNO₃) で溶離する条件が最も高い回収率が得られる結果となった。過酸化水素を流すことで、カラムに吸着している Pd が溶離しやすくなったためと考えられる。通液量についても検討を行ったところ、10 M HNO₃ + 1 M H₂O₂ 20 mL, Conc. HNO₃ 5 mL 及び 5 M HClO₄ + 5 M HNO₃ 25 mL が最適な通液量であることが分かった。

以上の検討実験の結果から、Fig. 1 に示すフ

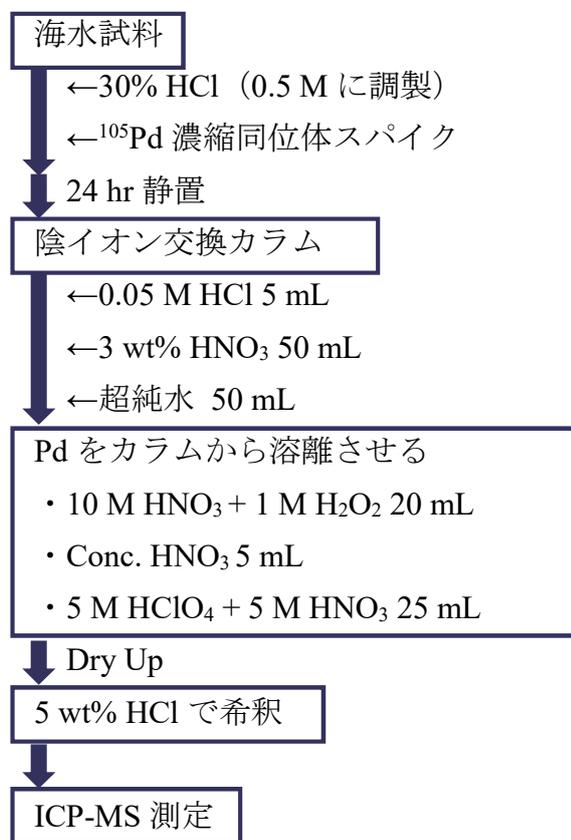


Fig.1 分析手順のフローチャート

ローチャートが本研究で確立した海水中の極微量の Pd を分析する方法である。本分析法を用いて前濃縮実験を行った際の Pd の回収率は 83.8 ± 7.2% であり、ブランク値は 8.8 ppt であった。今後この分析法歩を用いて実際の海水中の Pd 濃度分析を行っていきたい。

引用文献

- Barbante, C., Veysseyre, A., Ferrari, C., Van de Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G. and Boutron, C., 2001. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 835-839.
- Kielhorn, J., Melber, C., Keller, D. and Mangelsdorf, I., 2002. Palladium – a review of exposure and effects to human health. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 205, 417-432.
- Lee, D. S., 1983. Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature*, 305, 47-48.
- Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Benech, B. and Donard, O. F. X., 2007. Platinum, palladium, and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environ. Sci. Technol.*, 41, 66-73.
- Soyol-Erden, T. O., Huh, Y., Hong, S. and Hur, S. D., 2011. A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: volcanic and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 5929-5935.
- Suzuki, A., Obata, H., Okubo, A. and Gamo, T., 2014. Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 166, 114-121.