

令和4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	R4-R1
研究課題名	河川水中 Ag 同位体比分析法の確立
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

背景

銀 (Ag) は、水圏環境の植物プランクトンに非常に強い毒性を示すことが知られている [Ratte 1999]. Ag は抗菌剤などとして人間生活に多く用いられ、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ている可能性がある。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、河川水中の Ag 同位体比分析は、河川水の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。本研究では、キレート固相抽出と陰イオン交換によって河川水試料から Ag を分離濃縮し、Ag 同位体比を分析する方法の開発に取り組んだ。

方法

宇治川の宇治川橋付近 (34° 54' 10.6"N 135° 47' 56.8"E) で採取した河川水を孔径 0.2 μm のポリエーテルサルホン製カートリッジフィルターでろ過し、そのろ液を河川水試料として用いた。1,10-フェナントロリンを修飾した親水性ビニルポリマー樹脂 (TYP-phen) を用いた固相抽出によって河川水試料中 Ag を濃縮した。TYP-phen は、TOYOPERL AF-Epoxy-650 (東ソー) と 5-アミ

ノ 1,10-フェナントロリンを合成することで得た。TYP-phen 固相抽出の操作手順を Table 1 に示す。酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液で pH3.8~4.0 に調整した河川水試料 1 L を TYP-phen カラムに通液することで、河川水試料中 Ag を TYP-phen に捕集した。捕集した Ag は 1 M HCl 6 mL を通液し、溶離した。溶離液を乾固後、69% 硝酸 0.5 mL と 30% 過酸化水素 0.05 mL を加えて、140°C で加熱し、溶離液に含まれる有機物を分解した。硝酸—過酸化水素混合液を乾固した後、残渣を 0.5 M HCl—0.5 M HF 混合液 0.25 mL に再溶解した。再溶解液を AG MP-1M 陰イオン交換樹脂 (Bio-rad) を充填したカラムに導入し、Ag を共存元素から分離した。陰イオン交換の手順を Table 2 に示す。Ag の溶離液を乾固し、硝酸と過酸化水素で再び有機物を分解した。硝酸—過酸化水素混合液を乾固した後、残渣を 0.3 M HNO₃—0.02 M HCl 混合液 0.25 mL で再溶解した。再溶解液をマルチコレクター型 ICP-MS に導入して、Ag 同位体比測定を行った。同位体比測定における Ag の質量差別効果は、Ru を用いた外部補正法によって補正した。

結果と議論

Ag 標準物質 (NIST SRM 978 Ag) を添加した河川水試料 1000 mL と未添加の河川水試料 1000 mL のそれぞれ 4 つずつについて TYP-phen 樹脂固相抽出を行い、抽出液中の Ag 量を ICP-MS で定量した。添加試料と未添加試料から得られた Ag 量の差を添加した Ag 量で割ることで求めた Ag の回収率は、101 ± 7% (平均 ± 標準偏差、

Table 1. TYP-phen 樹脂キレート固相抽出

	溶 液	溶液量 mL
洗浄	1 M HNO ₃	10
コンディショニング	0.03 M 酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液 (pH4.0)	10
試料導入	試料 (pH3.8~4.0)	1000
脱塩	超純水	10
溶離	1 M HCl	6

Table 2. AG MP-1M 樹脂陰イオン交換

	溶 液	溶液量 mL
洗浄	1 M HNO ₃	0.50
コンディショニング	0.5 M HCl	0.25
試料導入	試料	0.25
共存元素の除去	0.5 M HCl	0.50
共存元素の除去	0.001 M HCl	0.50
Ag の溶離	11 M HCl	0.25

$n=4$) であった。

上の実験で得た TYP-phen 樹脂固相抽出後の未添加および添加河川水試料について陰イオン交換操作を行い、Ag を共存元素から分離した。陰イオン交換における Ag の回収率は、 $105 \pm 5\%$ ($n=8$) であった。Ag 同位体比測定に干渉する Zn, Cd の回収率は 0.5% 以下であり、Zr の回収率は $8 \pm 4\%$ であった。

TYP-phen 樹脂固相抽出と陰イオン交換で分離濃縮した河川水試料中 Ag の同位体比を MC-ICP-MS で測定した。未添加河川水試料の $\delta^{109/107}\text{Ag}$ [$= (^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag})_{\text{試料}} / (^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag})_{\text{NIST SRM 978}}$] は、 $-1.5 \pm 2.2\%$ ($n=4$) となり、大きくばらついた。Zr を多く含む試料ほど、大きな負の $\delta^{109/107}\text{Ag}$ を

示す傾向が見られたため、 $\delta^{109/107}\text{Ag}$ のばらつきは、Ag 同位体比測定時における $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ の干渉が原因であると推定した。そこで、Ag 同位体比測定時に $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ の信号を同時に測定することで、 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ による干渉を補正した。補正後の $\delta^{109/107}\text{Ag}$ は、 $0.9 \pm 0.3\%$ となり、精度が向上した。しかし、この補正によって $\delta^{109/107}\text{Ag}$ が 2% 以上変化するため、補正後の $\delta^{109/107}\text{Ag}$ は、補正の際に定数として用いる Zr 同位体組成に大きく依存する。補正項を小さくするには、試料中の Zr 量を減らす必要がある。今後、TYP-phen 樹脂固相抽出もしくは陰イオン交換の方法を改良し、Zr の除去率を上げる。