

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 8日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651006

研究課題名（和文）パラジウム，白金，金の海洋地球化学の開拓

研究課題名（英文）Pathfinding research for marine geochemistry of palladium, platinum and gold

研究代表者

宗林 由樹 (SOHRIN YOSHIKI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50197000

研究成果の概要（和文）：パラジウム，白金，金は，水圏での存在度がきわめて小さく，かつ分析が困難であるため，その物質循環についてはほとんど分かっていない．本研究では，高精度の新規分析法の確立を目指して，エチレンジアミン型キレート樹脂を用いる濃縮分離と高分解能 ICP 質量分析装置を用いる高感度定量を検討した．濃縮分離における汚染の抑制に成功したが，大量試料からの高倍率濃縮には課題が残った．

研究成果の概要（英文）：Since the concentrations of palladium, platinum and gold is extremely low in natural waters and it is difficult to determine them, their cycling in the hydrosphere is not known well. In the present study, we have investigated preconcentration using an ethylenediamine-chelating resin and highly sensitive measurement using a high resolution ICP mass spectrometer in order to develop a novel analytical method with high precision. Although we have succeeded in suppressing contamination during the preconcentration, some problems are still unsolved in preconcentration from a large volume sample.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	0	2,000,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：化学海洋

1. 研究開始当初の背景

(1) 最近20年間に，ほとんどすべての元素について確からしい海洋鉛直分布が報告され

た (Nozaki 2001; Bruland and Lohan 2003). 貴金属は，海水中濃度が 100 pg/kg 以下であり，最も微量である．また，貴金属イオンは置換不活性であり，還元されやすいため，一

般に分離濃縮が困難である。そのため貴金属の海洋地球化学はほんのわずかしかなかった。白金 (Pt)、金 (Au) などでは複数の報告に不一致があり、パラジウム (Pd)、イリジウム (Ir) はただひとつの報告しかなく、さらにルテニウム (Ru) については全く報告がない。貴金属は人類にとって重要なレアメタルであり、特に Pd, Pt, Au などは需要が大きい。海底熱水鉱床などに新しい資源が期待されている。一方、これら貴金属の海水中総量は 10^4 トンのオーダーに過ぎないが、年間鉱石生産量は $10^2 \sim 10^6$ トン/年に達しており、人類起源貴金属による環境汚染が懸念される。

(2) 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、これらの方法は、分離効率が低い、回収率が低い、回収に危険な熱濃硝酸を必要とする、目的元素の汚染 (コンタミネーション) を抑えることが難しい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、材料の均質性や耐久性に問題がある。この欠点を克服するため、我々は新たにエチレンジアミン基を有するキレート吸着剤 TYP-en を開発した。予備検討の結果、TYP-en は貴金属の定量的分離濃縮にきわめて有望であることが分かった。

2. 研究の目的

(1) TYP-en 固相抽出-高分解能 ICP 質量分析法 (HR-ICP-MS) に基づく超微量 Pd, Pt, Au の同時定量法を開発する。目的元素を 5 kg 程度の海水試料から定量的に数 100 倍濃縮し、相対標準偏差 10% 以下で定量できる方法を開発する。

(2) 本法をインド洋および日本近海の海水、琵琶湖系水、雨水、海底熱水などに適用し、水圏における元素濃度分布を明らかにする。以上の結果を総合し、水圏における Pd, Pt, Au 循環の基礎的なモデルを構築する。

3. 研究の方法

(1) 研究は、主に申請者が大学院学生 1 名と共同で遂行した。海水試料の採取、大学院生に対する実験指導、ディスカッションには、連携研究者が参画した。

(2) 超微量 Pd, Pt, Au の定量法の開発

① キレート吸着剤 TYP-en は、エポキシ基を有するビニル樹脂とエチレンジアミンとの反応により合成した。合成条件を詳しく検討し、最も優れた性能をもつ吸着剤の合成条件を検討した。

② 予備実験の結果によれば、Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Au(I) および Au(III) は、pH2 以下の塩酸酸性溶液から TYP-en カラムに定量的に捕集され、アンモニア-KCN 溶液により溶離される。捕集・溶離に及ぼす目的金属濃度、共存イオン効果、温度などの影響を詳しく検討し、1 回の固相抽出により数 100 倍に濃縮できる最適条件を検討した。

③ Pd, Pt, Au の定量には、世界で最も高感度な元素分析装置である高分解能型 ICP 質量分析装置 (HR-ICP-MS) を用いた。脱溶媒試料導入装置 apex を併用することにより、感度を約 10 倍に向上させることを検討した。前項の固相抽出で得られた溶離液をそのまま測定できる条件を検討した。

④ 超純水、河川水および海水を試料として、操作ブランク、回収率、精確さを評価した。操作ブランクは海水濃度の 10% 以下、回収率は 95% 以上、相対標準偏差は 10% 以下を目標とした。

(3) 日本海および太平洋における Pd, Pt, Au の分布。海洋における Pd, Pt, Au の分布を研究するため、クリーン採水が実施された GEOTRACES JAPAN の研究航海に参加し、海水試料を採取した。

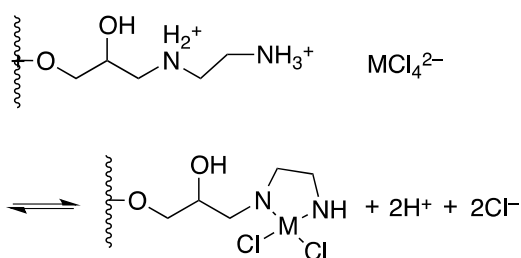
4. 研究成果

(1) 超微量 Pd, Pt, Au の定量法の開発

① エポキシ基を有するビニル樹脂とエチレンジアミンとの反応により TYP-en を合成する条件を最適化した。Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Au(I) および Au(III) は、pH2 以下の塩酸酸性溶液から TYP-en カラムに定量的に捕集され、アンモニア-KCN 溶液により溶離されることを確認した。この反応は、図 1 のようであると推定される。濃縮操作時の汚染を低減する洗浄法を決定するまでに多くの時間がかかった。

② HR-ICP-MS と脱溶媒試料導入装置 apex を併用する、Pd, Pt, Au の高感度

捕集条件 (HCl溶液)



溶離条件 (NH₃-KCN溶液)

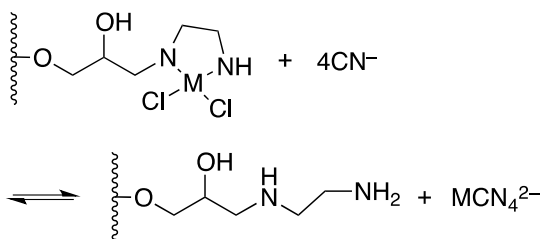


図 1 TYP-en キレート樹脂による貴金属元素の捕集と溶離

な測定条件を最適化した。測定溶液に多量の KCN が存在すると、信号が不安定になることが分かった。

(2) 日本海および太平洋における海水試料採取

① 平成 22 年 6 月から 7 月に行われた白鳳丸 KH-10-2 航海に参加し、日本海・日本近海の海水試料を採取した。

② 平成 23 年 7 月から 8 月に実施された白鳳丸による西部北太平洋航海 (KH-11-7) に参加し、各層海水試料を採取した。

(3) 研究の総括と今後の展望

① パラジウム、白金、金の濃縮分離の基礎検討、特にブランク値の低減では進展があった。また、ppt レベルのパラジウム、白金、金の定量条件をほぼ確立した。しかし、大量試料からの高倍率濃縮は検討の途中で研究期間の終了を迎えた。自然水の確からしい分析結果は得ることができなかった。

② 分析法の開発を継続し、24 年度中の完成を目指す。パラジウム、白金、金は、還元され金属になりやすい。固相抽出において還元が起こると、回収率が低下する。自然水中の有機物は、この還元反応を促進する。この影響を抑制すること、および、キレート樹脂濃縮の後、目的元

素と KCN を分離することが分析法開発の鍵になると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Sohrin, Y., Bruland, K.W., 2011. Global status of trace elements in the ocean. TrAC Trends in Analytical Chemistry 30 (8), 1291-1307, DOI: 10.1016/j.trac.2011.03.006.

[学会発表] (計 3 件)

① 山本純, 佐藤賢吾, 宗林由樹, 2011, 9. 16. キレート吸着剤固相抽出と高分解能 ICP 質量分析法に基づく海水中超微量貴金属元素(Pd, Pt, Au)の定量. 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

② Yamamoto, J., Sato, K., Sohrin, Y., 2011, 5. 25. Determination of Ultra-Trace Noble Metals (Pd, Pt and Au) in Seawater Using Chelating Resin-Solid Phase Extraction and High-Resolution ICP-MS. IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, Kyoto International Conference Center, Kyoto.

③ 山本純, 佐藤賢吾, 宗林由樹, 2010, 10. 25. キレート吸着剤固相抽出と高分解能 ICP 質量分析法に基づく海水中微量貴金属元素 (Pd, Pt, Au) の定量. 第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会, ハートピア京都, 京都.

6. 研究組織

(1)研究代表者

宗林 由樹 (SOHRIN YOSHIKI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 50197000

(3)連携研究者

則末 和宏 (NORISUYE KAZUHIRO)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 50335220

モハマドルトゥフィイルダウス (M.

Lutfi Firdaus)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：20467434

(2010年9月まで)

(4)研究協力者

山本 純 (YAMAMOTO JUN)

京都大学・理学研究科化学専攻・修士課程