

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14555

研究課題名(和文)水圏環境におけるロジウム分析法の開発と挙動解明

研究課題名(英文)Development of analytical method for rhodium in aquatic environment and elucidation of its behavior

研究代表者

眞塩 麻彩実(Mashio, Asami)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：50789485

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):環境水中に含まれるロジウム分析方法を開発した。固相抽出に用いるキレート樹脂にCRB-05を用い、試料溶液における吸着溶媒として0.0005 M酢酸を適用することで、約98%の吸着率が得られた。低濃度の酢酸では、樹脂における官能基のプロトン化を抑えることができたことと、酢酸とロジウムが二座配位することで反応性が上がったことが考えられる。また、溶離液として2 M以上の酢酸を用いることで、約97%の回収率が得られた。したがって、実験室レベルではあるが十分な前濃縮法を確立できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外洋における元素の分布や挙動に関する研究は多数行われており、主要元素のみならず、鉄や亜鉛などの微量金属元素の分布や挙動が報告されている。しかし、Rhについては、これまで分析方法の確立の目途すらたっていない。本研究では今まで確立できていなかった環境水中に含まれるRhを定量する分析方法を開発できた。今後本分析法を用いて全球的に分析することで、Rhの地球化学的挙動が明らかになるとともに、人為的影響によるRh汚染がどの程度拡散しているかの知見を得ることができる。

研究成果の概要(英文):A method for analyzing rhodium in environmental water was developed. By using CRB-05 as the chelating resin for solid-phase extraction and applying 0.0005 M AcOH as the adsorption solvent in the sample solution, an adsorption rate of about 98% was obtained. At low concentration of acetic acid, protonation of functional groups in the resin could be suppressed, and reactivity was increased by bidentate coordination between acetic acid and rhodium. In addition, a recovery rate of about 97% was obtained by using 2 M or more AcOH as the eluent. Therefore, a sufficient pre-concentration method could be established, albeit at the laboratory level.

研究分野：水圏化学、分析化学

キーワード：ロジウム キレート樹脂 固相抽出 淡水

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

極微量元素の地球化学: 海洋を含め水圏環境には様々な元素が存在しており、極めて微量でも、Fe や Zn のように生物活動に影響したり、Mn のように物質循環に重要な役割を担っている。近年の分析技術の向上とともに、水圏環境中の極微量元素に関して議論が広がり、海洋循環のトレーサーとしても使われるようになった。その中でも白金族元素(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)は、ppt レベルと濃度が著しく低く分析が困難であることから未だに報告例が乏しく、知見が少ない。

人為的影響の懸念: 白金族元素の中でも Pt, Pd, Rh はレアメタル材料として多様な産業分野で用いられる。この 3 元素は自動車の三元触媒に使用され、窒素酸化物や炭化水素等を窒素や CO<sub>2</sub> に変換するために設置が義務付けられている。他にも抗がん剤(Pt)や歯の治療(Pd)などに多用される。Rh に関しては、金属メッキへの利用や有機材料生産における触媒として消費されており、大気への拡散(Ravizza et al., 2001; Rauch et al., 2005)を介して、人為由来の Rh が既に全球に拡散している可能性が高い。白金族元素は触媒能力が著しく高く、微量であるから無害と予断することは危険である。

水圏環境における極微量元素分析法: 極微量元素の分析には、陰イオン交換樹脂に前濃縮し ICP 質量分析計で測定する方法と、ポルタンメトリーで直接測定する方法が用いられる(表 1)。Rh は単核種であるため同位体希釈法を用いることができず、定量には検量線法を適用しなければならないため、前濃縮では 100% の回収率が必要である。しかしながら、水溶液中における Rh の溶存化学種は酸化状態、イオン形態が複数存在するため、従来のイオン交換法では定量的な捕集が極めて難しく、既存の白金族元素分析法では定量できない。

2. 研究の目的

自然水中の Rh に対して吸着率 100% の新規な高選択性樹脂を開発し、高感度かつ高精度な Rh 分析法を確立する。さらに、水圏環境における Rh の濃度分布を世界に先駆けて観測して人為的影響を明らかにするとともに、人為由来の Rh が環境へ及ぼす影響を評価する。

3. 研究の方法

環境水中の Rh を吸着する樹脂として CRB-05 を使用した(Fig.1)。CRB-05 を充填したテフロンカラムに、試料水または洗浄液を 1 ml/min の流速で通液した。試料を通した後、溶離液を逆方向から流して Rh を溶出させ、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で測定した。試料溶液の溶媒や溶離液の種類を変え、最適な吸着・溶離条件の確立を行った。

4. 研究成果

試料溶液の溶媒条件を検討した結果を Fig.2 に示す。塩酸溶媒下で吸着率が低いのは、塩酸条件下で主な錯体となる Rh 水和物が錯形成不活性であり、吸着されにくいためと考えられる。酢酸(AcOH)溶媒条件下での吸着率が最も高い値を示し、0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶媒条件が次に高い吸着率であった。酢酸イオンと硫酸イオンが Rh に対して、二座配位することで、水和する水分子が減少し、反応性が上がった可能性がある。一方で、0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と比較し、0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では吸着率の低下が見られた。これは CRB-05 が有するメチルグルカミン基のプロトン化が進行し、Rh イオンとの錯形成能力の低下に繋がった可能性が高い。また、Rh カチオン錯体とメチルグルカミンのプロトン化ヒドロキシとの静電気反発がおこるため、接触効率の低下に繋がった可能性がある。溶媒によるブランクをより抑制できる 0.01 M AcOH 条件下でその後の実験を行った。また、カラム長さの影響を検討

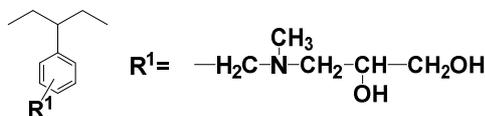


Fig. 1 CRB-05 の構造

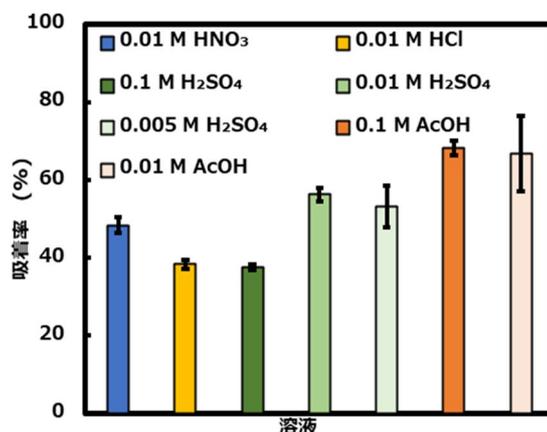


Fig. 2 溶媒条件による吸着率への影響

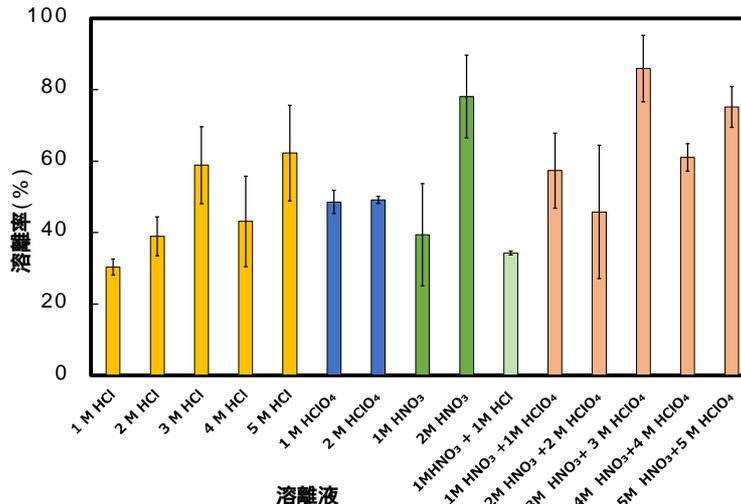


Fig. 3 溶離液による回収率への影響

した結果、8cm で吸着率が 100% に達したため、8 cm カラムを用いて吸着実験を行った。

次に Rh を樹脂から 100% 溶離する方法を検討した。溶離液による回収率の検討結果を Fig. 3 に示す。酸化力を持つ HNO<sub>3</sub> では、酸化力を持たない同濃度の HCl より高い溶離率を示した。Rh と樹脂との結合を切り、溶離するために強い酸化力が必要であると考えられる。3 M HNO<sub>3</sub> + 3 M HClO<sub>4</sub> で最も高く 85.9% の値を示した。これは、HNO<sub>3</sub> と HClO<sub>4</sub> を混合することでより強い酸化力を有することに起因すると考えられる。溶離液は 3 M HNO<sub>3</sub> + 3 M HClO<sub>4</sub> を最適条件と定めた。また溶離液量を増やすことで回収率が上昇し、25 mL で回収率 100% に達した。

本方法でのブランク値は 0.068 pmol/L、検出限界は 0.017 pmol/L であり、実環境の試料にも適用可能と考えられた。しかし、実試料を分析した結果、回収率が低くなり、濃度算出ができなかった。原因として環境水中に含まれる Na や Mg といった陽イオンや NO<sub>3</sub><sup>-</sup> や PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> といった栄養塩など様々な物質が溶存しており、キレート樹脂への Rh 吸着を阻害してしまったと考えられる。さらに検出限界が高いこともあるため、再度実験で用いる試薬の見直しを行った。

これまでの実験では、バッチ試験では 0.01 M AcOH (pH 約 3.4) より pH2 付近の方が高い吸着率 (35% ほど高い) となっていた。このため、pH2 付近の溶媒である 0.01 M HCl、0.01 M HNO<sub>3</sub> を使用した。また、元々使用していた溶媒は 0.01 M AcOH であるため、様々な濃度の AcOH を溶媒として使用した。MQW での洗浄の影響も考えるために、MQW も溶媒として使用した。以上の溶媒を使用して吸着率との関係を調べた結果を Fig. 4 に示す。pH2 付近である 0.01 M HCl、0.01 M HNO<sub>3</sub> は 95% ほどと高い吸着率を示した。AcOH に関しては、濃度が薄いほど吸着率が上昇する傾向にあり、0.5 μM AcOH で吸着率 98% ほどと全体の中でも最も高い吸着率が得られた。また、溶媒に MQW を使用しても 94-95% ほどと高い吸着率が得られた。Rh の吸着のしやすさは水和している Rh との反応のしやすさに影響し、今回の結果から考察すると、pH2、7 付近は樹脂への吸着が起こりやすいと考えられる。それに対して、AcOH の濃度が高いときは、CRB-05 が有するメチルグルカミン基のプロトン化が進行し、吸着サイトが減少することで Rh イオンとの錯形成能力の低下に繋がった可能性が高いため、吸着率が減少した。しかし、AcOH の濃度が低くなると AcOH と Rh が二座配位することで水和する水分子が減少し、反応性が上がった可能性がある (Nikolaev *et al.*, 2007)。そのため、吸着率が高くなったと考えられる。これらを踏まえ、コンデショニング溶液および Rh 溶液の溶媒として 0.0005 M AcOH が適している判断した。

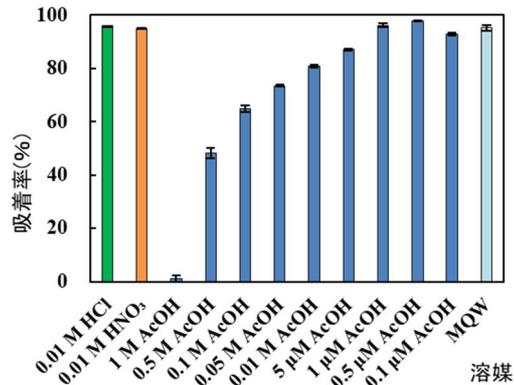


Fig. 4 溶媒による吸着率への影響

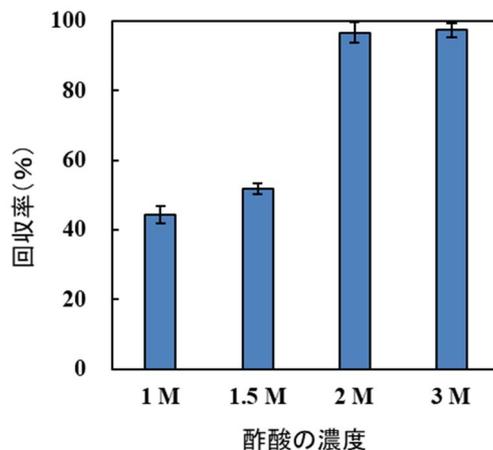


Fig. 5 酢酸の濃度による回収率への影響

次に、溶離液として酢酸濃度を検討したところ、濃度が高いほど回収率が上昇し、2 M 以上では約 98% の回収率が得られた (Fig. 5)。このときの吸着率が約 98% であったため、樹脂に吸着した Rh はすべて溶離させることができたといえる。したがって、溶離液として 2 M AcOH が適切だと判断した。

確立した環境水中の Rh 分析方法を Fig. 6 に示す。本分析法によって、河川水や湖水などの淡水中にふくまれる溶存態 Rh 濃度の定量が可能となった。今後様々な水域で濃度分析を行い、全球的な Rh 分布を明らかにしていく。

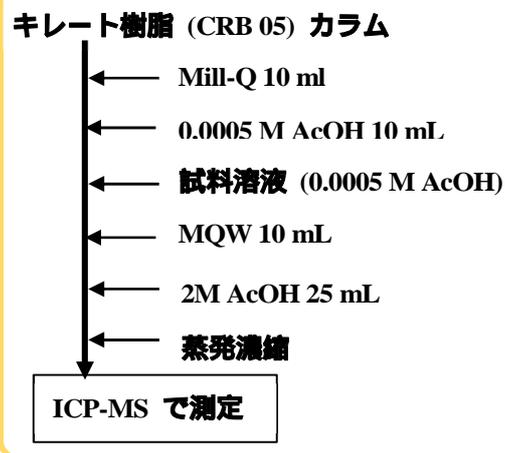


Fig. 6 確立した分析方法

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 (13)Biswas, F.B., Rahman, I.M.M., Nakakubo, K., Yunoshita, K., Endo, M., Mashio, A.S., Taniguchi, T., Nishimura, T., Maeda, K. and Hasegawa	4. 巻 418
2. 論文標題 Comparative evaluation of dithiocarbamate-modified cellulose and commercial resins for the recovery of precious metals from aqueous matrices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Hazard. Mater.	6. 最初と最後の頁 126308
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jhazmat.2021.126308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 1. 架橋構造体、前記架橋構造体を含む金属捕捉材、前記金属捕捉材を用いた金属回収方法、及び前記架橋構造体の製造方法	発明者 前田勝浩, 長谷川浩, 眞塩麻彩実, 他9名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/ 34936	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------