



海水中に含まれる白金族元素の 分析と分布挙動

眞塩麻彩実 Asami MASHIO

白金族元素は地球上での存在度が低く、貴金属として扱われている。海水中でも濃度が非常に低いため、海水中に含まれる白金族元素の分析法が確立されていなかった。近年の分析技術の向上とともに徐々に分析法が確立され、濃度分布や挙動が明らかになってきた。そこで研究が比較的進んでいる白金、パラジウム、ロジウムに焦点をあて、分析手法や海水中での挙動について紹介する。

はじめに

白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）は遷移金属元素の第2列、第3列に属する元素群である。金や銀とともに貴金属元素とも呼ばれ、希少価値が高く市場価格も高額である。主な産出国は南アフリカとロシアであり、日本はほぼすべてを輸入で賄っているため、その供給は政治情勢に左右されやすい。白金族元素はアクセサリ等の宝飾品として使用されているほか、工業的に幅広く利用されており、近年需要が高まっている。その用途の1つに、自動車の排ガス浄化用三元触媒（自動車触媒）がある。排ガス規制に対応するために、自動車に触媒を取り付けることが義務化されており、白金需要量は1990年以降に急増し始め、1990年代後半には200トンを超えている¹⁾。こうした人類の利用に伴い、自然環境への白金の放出量も増加している。例えばその記録は、湖沼堆積物や雪氷に保存されている。特に大都市近郊の湖で採取された柱状堆積物中の白金の濃度変化は顕著である²⁾。同様の濃度上昇はピレネー山脈³⁾や南極大陸⁴⁾でも観測されており、影響はす

でに全球に及んでいると考えられている。

一方、このような白金族元素の環境への放出は海洋への供給量も増加させ、特に沿岸域には大きな影響を与えている可能性がある。水圏環境中における極微量白金族元素の挙動は、その分析の難しさから、十分に解明されていなかったが、近年の分析技術の向上とともに分析方法が確立され、分布や挙動が徐々に明らかになっている。

分析法

外洋における白金の分析には、カラム前濃縮-誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用いた分析^{5,6)}や、カソーディックストリッピングボルタンメトリー（CSV）法での分析⁷⁾が報告されている。どちらもfmol/Lレベルでの分析が可能となっている。

水圏環境中のパラジウム分析は、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たが、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、ICP-MSで測定する方法が開発された^{8~10)}。同位体希釈法を適用し、リアクションセルを使用してICP-MSで測定することで高感度・高精度な分析が可能となった¹⁰⁾。

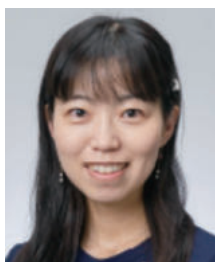
ロジウム分析では、白金と同様にCSV法で環境水中のロジウム濃度の測定が試みられた¹¹⁾。しかし実際の河川水、海水試料で分析を行ったところ、検出限界以下となってしまった。ロジウムは安定同位体が1つしか存在しないため、同位体希釈法を適用することができず、前濃縮において常に定量的な回収を必要とする検量線法を用いる必要がある。さらにロジウムの塩化

ましお・あさみ

金沢大学理工研究域物質化学系 准教授

〔経歴〕2015年東京大学新領域創成科学研究科自然環境学専攻修了、博士（環境学）。静岡県立大学食品栄養科学部環境生命科学科助教を経て、23年より現職。〔専門〕環境化学、分析化学、海洋化学。〔趣味〕梅酒づくり、着物を着る。

E-mail: a-mashio@se.kanazawa-u.ac.jp



物錯体($[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 等)はイオン交換されにくく、陰イオン交換樹脂に対して吸着率が低い¹²⁾。また、キレート樹脂には捕集されても溶離が困難であり回収率が低い^{8, 13)}。そのため、検量線法に適応可能な前濃縮法が報告されておらず、いまだに分析法の開発は非常に困難であると考えられている。

分布と挙動

外洋海水中の溶存態白金は0.2~0.3 pmol/L程度である^{6, 7)}。鉛直分布形態は除去型や複合型、保存型が報告されている。一方、沿岸域ではスペインのレレス河口域で0.40~0.62 pmol/L¹⁴⁾、フランスのジロンド河口域で0.35~0.84 pmol/L¹⁵⁾と外洋よりも高い白金濃度が報告されている。日本の多摩川では0.15~7.74 pmol/L¹⁶⁾と、都市域でより濃度が高くなる傾向があり、都市部から放出された人為起源白金が河川を介して沿岸海洋へ供給されていると考えられる。

また、岩手県大槌湾では海底付近で溶存態白金濃度が最大値を示す傾向があり、堆積物も沿岸域における溶存態白金の供給源であると考えられる¹⁷⁾。一般的な河川・海水の条件ではそれぞれ $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 、 $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ が優占種である¹⁴⁾。河口では粒子態の $\text{Pt}(\text{OH})_2$ として存在する白金が、海洋に流入すると塩分の上昇とともに $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ に変化し、負電荷をもつ粒子表面と反発するため再吸着されず、潮流等で容易に輸送されるプロセスが考えられている(図1)¹⁸⁾。

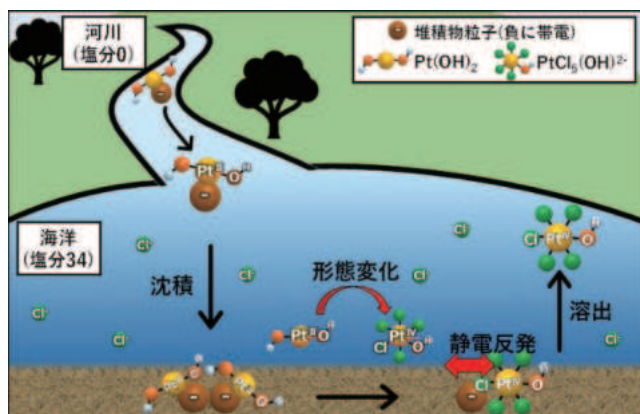


図1 沿岸域における白金挙動の模式図

パラジウムの分布については、北太平洋での鉛直分布が報告されており、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¹⁰⁾。

おわりに

白金族元素の水圏環境への人為的な放出の増加は明らかである。その影響を正しく理解することは、生物学的観点からも環境汚染の観点からも重要である。一方、分析法はまだ十分に確立されておらず、分布や挙動を十分に把握できているとは言えない。白金やパラジウムについては分析法が開発されつつあるが、分析者や分析方法によって分布が異なることが報告されるなど精確性が課題となっている。今後は研究者間の相互検定を行うなど、分析法の確立を目指す段階にきている。ロジウムについてはまだ分析法を模索している段階である。分析法の開発を行うことによって分布や挙動の解明を進めることが期待される。

- 1) S. Rauch, G. M. Morrison, *Elements* **2008**, 4, 259.
- 2) S. Rauch, H. F. Hemond, B. Peucker-Ehrenbrink, *Env. Sci. Tech.* **2004**, 38, 396.
- 3) M. Moldovan, S. Veschambre, D. Amouroux, B. Benech, O. F. X. Donard, *Env. Sci. Tech.* **2007**, 41, 66.
- 4) T. O. Soyol-Erdene, Y. Huh, S. Hong, S. Do Hur, *Env. Sci. Tech.* **2011**, 45, 5929.
- 5) A. Suzuki, H. Obata, A. Okubo, T. Gamo, *Mar. Chem.* **2014**, 166, 114.
- 6) L. Fischer, G. Smith, S. Hann, K. W. Bruland, *Mar. Chem.* **2018**, 199, 44.
- 7) D. E. López-Sánchez, A. Cobelo-García, M. J. A. Rijkenberg, L. J. A. Gerringa, H. J. W. de Baar, *Chem. Geol.* **2019**, 511, 204.
- 8) K. Liu, X. Gao, L. Li, C. T. A. Chen, Q. Xing, *Chemosph.* **2018**, 212, 429.
- 9) A. Cobelo-García, M. E. Mulyani, J. Schäfer, *Talanta* **2021**, 232, 122289.
- 10) A. S. Mashio, A. Ichimura, H. Yamagishi, K. H. Wong, H. Obata, H. Hasegawa, *Mar. Chem.* **2022**, 243, 104124.
- 11) C. Locatelli, *Electroanal.* **2005**, 17, 140.
- 12) N. A. Nikoloski, K. L. Ang, *Min. Proces. Extrac. Meta. Rev.* **2014**, 35, 369.
- 13) N. A. Nikoloski, K. L. Ang, D. Li, *Hydrometa.* **2015**, 152, 20.
- 14) A. Cobelo-García, D. E. López-Sánchez, C. Almécija, J. Santos-Echeandía, *Mar. Chem.* **2013**, 150, 11.
- 15) A. Cobelo-García, D. E. López-Sánchez, J. Schäfer, J. C. J. Petit, G. Blanc, A. Turner, *Mar. Chem.* **2014**, 167, 93.
- 16) A. S. Mashio, H. Obata, H. Tazoe, M. Tsutsumi, A. Ferrer I Santos, T. Gamo, *Estuar. Coast. Shel. Sci.* **2016**, 180, 160.
- 17) A. S. Mashio, H. Obata, T. Shimazaki, H. Fukuda, H. Ogawa, *Sci. Tot. Environ.* **2020**, 708, 134659.
- 18) A. S. Mashio, T. Tanimura, H. Hasegawa, S. Takeda, H. Obata, *Estuar. Coast. Shel. Sci.* **2021**, 253, 107293.