

銀及びその化合物

Silver and its compounds

【対象物質の構造】

Silver	CAS 番号：7440-22-4	分子式：Ag
Silvernitrate	CAS 番号：7761-88-8	分子式：AgNO ₃

【物理化学的性状】

物質	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	水溶解度	比重 (g/cm ³)	蒸気圧 (Pa)
Ag	107.86	960.5 ¹⁾	~2000 ¹⁾	Insoluble ²⁾	10.49 ²⁾ (15°C)	1 ³⁾ (1010°C)

【毒性、用途等】

[毒性情報]

環境影響⁴⁾：オオミジンコ EC₅₀ :0.0006 mg Ag/L (48 時間)遊泳阻害

発がん性⁵⁾：EPA：評価 D (ヒト発がん性が分類できない物質)

[用途]⁶⁾

写真感光用硝酸銀原料、電気接点材料・メッキ用極板・貨幣・装飾品・農薬
(殺菌剤) 原料

出典：

- 1) The Merck Index 14th Edition
- 2) Hazardous Substances Data Bank (HSDB)
- 3) CRC Handbook of Chemistry and Physics 89th Edition
- 4) 一般財団法人化学物質評価研究機構：CERI ハザードデータ集 (2002)
- 5) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIIP) (<http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>)
- 6) 化学工業日報社

2015(H27)調査において、脱塩・濃縮を目的としたキレートカートリッジからのブランク検出に対し、全分析機関から懸念が出された。①環境試料濃度では濃縮不要のため淡水ではキレート処理を省略した、②キレートカートリッジのブランク変動が大きく測定に影響する、③海水においてもキレート処理有無で10%程度の違いであり、通常の測定誤差範囲内であったとの報告が寄せられた。また、キレートからの溶出は指定方法では不十分であるとの報告もあった(当該機関では硝酸40mLで溶出し、濃縮後、硝酸1mL、塩酸1mLを加え、25mLに定容)。(2016年度精査等検討会コメント)

§1 分 析 法

(1) 分析法の概要

水質試料に硝酸を加えて加熱処理をした後、pHを調整してキレート樹脂固相抽出により脱塩及び濃縮を行う。捕集した銀は硝酸で溶出し、インジウムを内標準としてICP-MSにより定量する(注1)。

(2) 試薬・器具

【試薬】

銀標準液	： 関東化学製	原子吸光分析用	1000 mg/L
インジウム標準液	： 関東化学製	原子吸光分析用	1000 mg/L
硝酸	： 関東化学製	UltraPure 純度 60%、または同等品	
酢酸アンモニウム	： 関東化学製	無鉄	500 g/L
アンモニア水	： 関東化学製	UltraPure 純度 28%、または同等品	
アセトン	： 和光純薬工業製	SC、または同等品	
精製水	： ミリポア製 Milli-Q Element	により調製された超純水	
キレート樹脂カートリッジ	： 日立ハイテクフィールドイニング製 NOBIAS	CHELATE-PA-1L コマ型 300 mg	(注2)

【試薬の調製】

3 mol/L 硝酸：硝酸 225 mL を精製水で 1 L に希釈する。

2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(注3)：酢酸アンモニウム緩衝液(無鉄) 308 mL を精製水で 1 L に希釈する。

0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を精製水で希釈する。

【標準液の調製】

〔標準液〕

銀標準液 (1000 mg/L) を試験液と同程度の酸濃度に調製した硝酸で適宜希釈し、0.00200～1.00 ng/mL の検量線用標準液とする。

〔内標準液〕

インジウム標準液 (1000 mg/L) を試験液と同程度の酸濃度に調製した硝酸で

適宜希釈し、5.00 ng/mL の内標準液とする（注 4）（注 5）。

【器具】

メスシリンダー、メスフラスコ、トールビーカー、ロート（注 6）、ろ紙（東洋濾紙 5 種 B）、コンセントレータ(CHRATEC Sep-Pak Concentrator)、ホットプレート

(3) 分析法

【試料の採取及び採取試料の前処理】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）の「試料の採取及び検体の調製等」に従う。ポリエチレンあるいはポリプロピレン製の容器に試料を採取し（注 7）、速やかに前処理を行なう。直ちに試験ができない場合は、試料 100 mL に対して硝酸を 1 mL 添加し、密栓して冷暗所に保存する。

【試験液の調製】（注 8）

水質試料 100 mL（注 9）をトールビーカーに量り採り、硝酸 1.0 mL を加え、約 10 分間加熱する。放冷後（注 10）（注 11）、2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を 5 mL 加え、アンモニア水で pH を 6～8 に調整する（注 12）。キレート樹脂カートリッジをコンセントレータにセットし、アセトン 10 mL、3 mol/L 硝酸 15 mL、精製水 20 mL の順で洗浄し、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 10 mL でコンディショニングする。このカートリッジに pH 調整済みの試料水を 10 mL/min で通液して銀を捕集し、精製水 10 mL で洗浄した後、直ちに 3 mol/L 硝酸 5 mL で溶出する（注 13）。この溶出液を、精製水で 25 mL に定容し、試験液とする（注 14）。

【空試験液の調製】

試料水と同量の精製水を用いて【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔ICP-MS 条件〕（注 15）

使用機種	： Agilent7700x
高周波出力	： 1550 W
サンプリング位置	： 8.0 mm
使用ガス	： Ar
キャリヤーガス流量	： 1.05 L/min

メイクアップガス流量	: 0 L/min
コリジョンガス	: He 4.0 mL/min
銀測定質量数	: 107 または 109
インジウム測定質量数	: 115
積分時間	: 1 sec (繰返し 3 回)

〔検量線〕

検量線用標準液を ICP-MS に導入し、オンライン（注 16）で導入するインジウム内標準 (^{115}In) と銀 (^{107}Ag または ^{109}Ag) との濃度比及び質量強度比から検量線を作成する（注 17）。

〔定量〕

試験液を ICP-MS に導入し、得られた ^{115}In と ^{107}Ag または ^{109}Ag の質量強度比に相当する濃度比を検量線から求め、Ag 濃度を算出する。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度 C (ng/mL) は、次式により算出する。

$$C \text{ (ng/mL)} = R \times Q / V$$

R : 検量線から求めた内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加した内標準物質の量 (ng)

V : 試料量 (mL)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$V = 100 \text{ (mL)}$$

即ち、

$$C = R \times Q / 100 \text{ (ng/mL)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕（注 18）

本分析に用いた ICP-MS の IDL を表 1 に示す。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/mL)
銀	0.00054	100	25	0.00014

〔測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)〕（注 19）

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL (ng/mL)	MQL (ng/mL)
銀	100	25	0.00055	0.0014

注 解

- （注 1）本法は硝酸酸性条件下で加熱分解した銀及び銀化合物を測定するものである。
- （注 2）キレート樹脂カートリッジは製品によって、回収率やブランク値が異なる場合があるので、事前に確認する。
- （注 3）酢酸アンモニウムに含まれる不純物が分析の障害となる場合は、2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液をコンディショニングしたキレート樹脂カートリッジ(NOBIAS CHELATE-PA-1)に通すなどの方法により精製する。
- （注 4）インジウムは環境水中にも僅かながら存在する可能性があることから、試料間のバラツキの影響を小さくするため、数万程度のカウント数 (CPS) が得られる濃度に調製する。
- （注 5）内標準にはインジウムのほかロジウム（質量数 103）を使用できる。その際、溶媒が硝酸であるものを使用する。
- （注 6）器具類は、予め十分洗浄し、汚染が無いことを確認してから使用する。
- （注 7）採水容器は、予め硝酸と精製水で洗浄する。
- （注 8）海水のような塩濃度等の高い試料を ICP-MS で分析する場合、対象物質の感度低下や、ネブライザーの目詰まりなどの問題が起こる。よって、固相抽出等の前処理によりマトリックス成分を低減する必要がある。
- （注 9）試料量を変更した場合、硝酸や 2 mol/L 酢酸アンモニウム溶液の添加量も併せて変更する。
- （注 10）放冷後、不溶解物質が残った場合には、ろ紙 5 種 B でろ過したろ液を用いる。なお、ろ紙上の残渣は精製水で十分に洗浄し、ろ液と合わせて試験に供する。
- （注 11）塩化物イオン等の多い海水試料等（目安として電気伝導度が 40 mS/cm 程度）については、加熱処理後、精製水で全量 500 mL となるよう希釈し、カートリッジを 2 個繋いで銀を捕集する。試料液の希釈倍率によるキレート樹脂カートリッジでの回収率の変化を図 1 に示す。

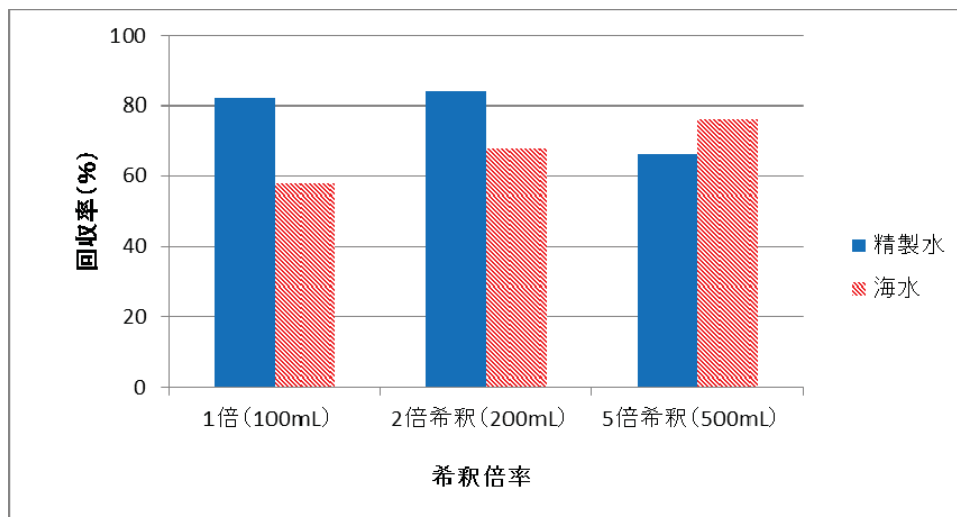


図1 希釈倍率によるキレートカートリッジでの回収率の変化
(試料希釈後に pH6.5 に調整)

(注 12) 通水試料の pH によるキレート樹脂カートリッジ (NOBIAS CHELATE-PA-1) の保持特性を図 2 に示す。

精製水では、pH 6.0～8.0 で銀（試料 100 mL に 100 ng/mL 標準液を 0.1 mL 添加）の回収率が 80%以上となるが、海水では 80%以上の回収率にはならない。海水中のマトリックス成分である Na、K はキレート樹脂に保持されず 99.9%以上流出するが、Ca、Mg は pH 7 以上になると保持されやすくなる。

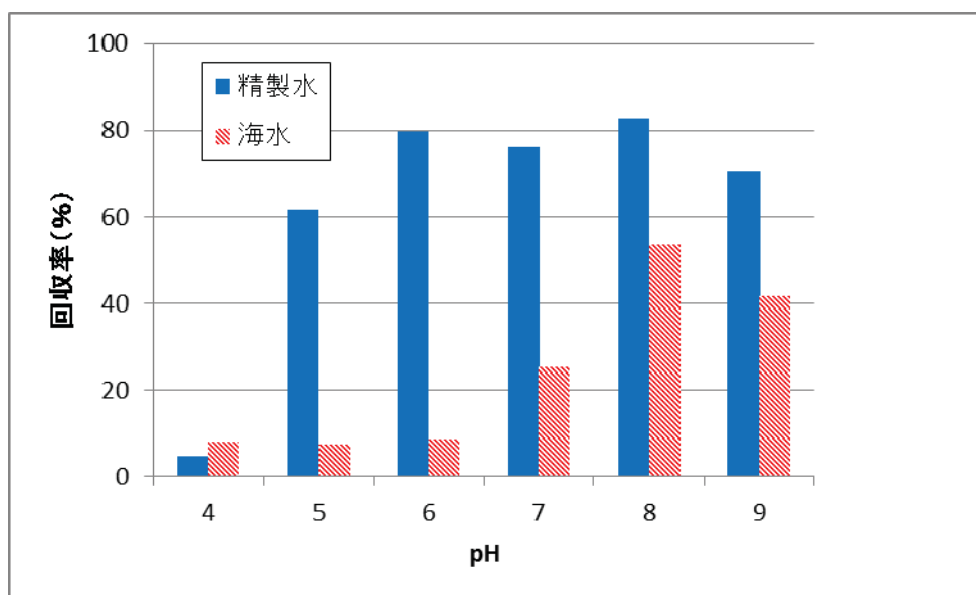


図2 キレートカートリッジの銀保持性

- (注 13) pH 調整後はすみやかに固相抽出から溶出までの作業を行うこと。また、溶出は 2 回に分けて行い、溶出速度は 5 mL/min 以下とする。
- (注 14) 定容量を変更する場合は、試料水に銀標準液の一定量を加えて添加回収試験を行い、マトリックス成分の影響が無いことを確認する。
- (注 15) ICP-MS の測定条件は、十分な感度が得られる範囲内において変更できる。
- (注 16) オンラインで内標準を導入しない場合は、試料を定容する前に、数万程度のカウント数 (CPS) が得られる濃度にインジウムを添加する。
- (注 17) 銀の存在比は ^{107}Ag が 51.84%、 ^{109}Ag が 48.16% であるので、どちらの質量数も定量用に使用できる。

(注 18) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 21 年 3 月）」に従って、表 3 のとおり算出した。ただし、ICP-MS 分析におけるノイズ (N) を検量線ブランク溶液のカウント数とし、 $S/N \approx 10$ に相当する濃度 (0.002 ng/mL) の標準液を繰返し測定した。

表 3 IDL の算出結果

対象物質名	銀
試料量 (mL)	100
最終液量 (mL)	25
注入液濃度 (ng/mL)	0.0020
結果 1 (ng/mL)	0.00198
結果 2 (ng/mL)	0.00199
結果 3 (ng/mL)	0.00217
結果 4 (ng/mL)	0.00227
結果 5 (ng/mL)	0.00198
結果 6 (ng/mL)	0.00186
結果 7 (ng/mL)	0.00198
平均値 (ng/mL)	0.002033
標準偏差 (ng/mL)	0.000138
IDL (ng/mL) ^{*1}	0.00054
IDL 試料換算値 (ng/mL)	0.00014
S/N	8
CV (%)	6.8

*1: $IDL(\text{ng/mL}) = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

(注 19) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	銀
試料	河川水
試料量 (mL)	100
標準添加量 (ng)	0
最終液量 (mL)	25
注入液濃度 (ng/mL)	0.0014
操作ブランク平均値 (ng/mL) ^{*1}	0.00044
結果 1 (ng/mL)	0.00156
結果 2 (ng/mL)	0.00131
結果 3 (ng/mL)	0.00127
結果 4 (ng/mL)	0.00135
結果 5 (ng/mL)	0.00119
結果 6 (ng/mL)	0.00137
結果 7 (ng/mL)	0.00156
平均値 (ng/mL)	0.001373
標準偏差 (ng/mL)	0.000141
MDL (ng/mL) ^{*2}	0.00055
MQL (ng/mL) ^{*3}	0.0014
CV (%)	10
要求感度 (ng/mL)	0.0006

*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n=10)

*2: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*3: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図 3 に示す。

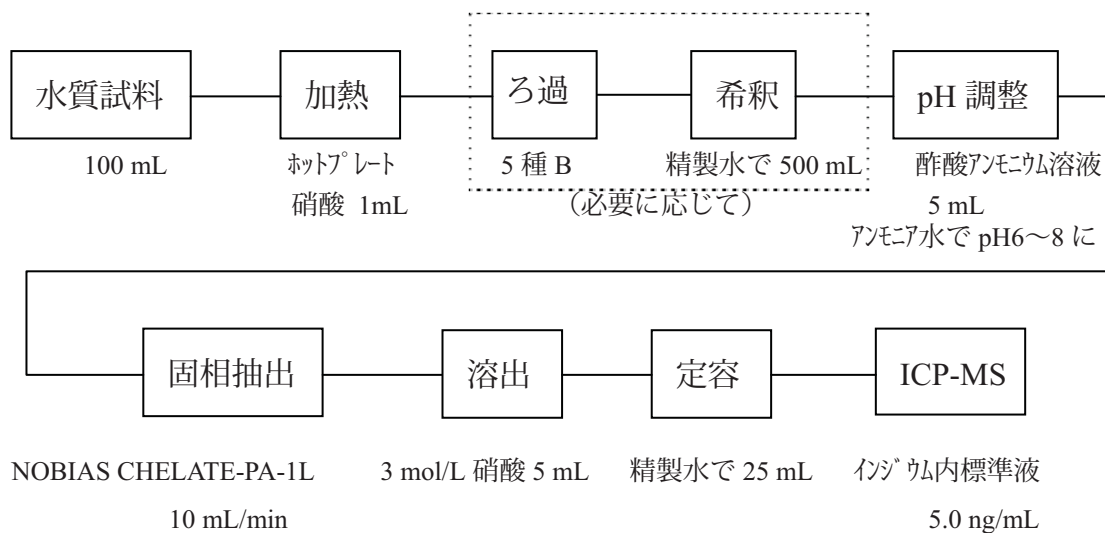


図 3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4 に、データを表 5 に示す。

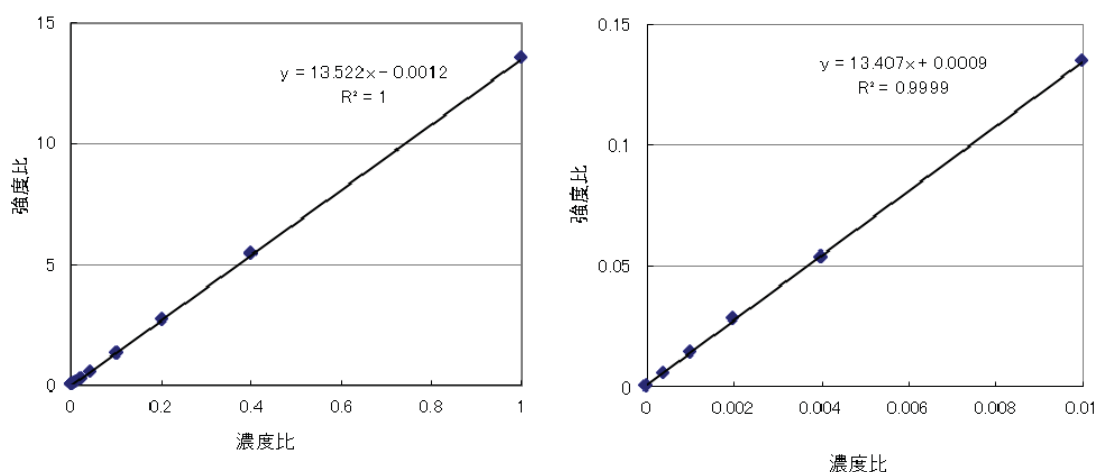


図 4 検量線

(Ag 濃度範囲：0.002～5 ng/mL (左図)、0.002～0.05 ng/mL (右図))

表 5 検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL)	強度値		強度比 ($^{107}\text{Ag}/^{115}\text{In}$)
	^{107}Ag (CPS)	^{115}In (CPS)*	
0	0.1722×10^2	2.468×10^4	6.979×10^{-4}
0.002	1.492×10^2	2.485×10^4	6.005×10^{-3}
0.005	3.605×10^2	2.507×10^4	1.438×10^{-2}
0.010	7.149×10^2	2.524×10^4	2.832×10^{-2}
0.020	1.354×10^3	2.501×10^4	5.413×10^{-2}
0.050	3.369×10^3	2.496×10^4	1.350×10^{-1}
0.10	6.810×10^3	2.483×10^4	2.743×10^{-1}
0.20	1.335×10^4	2.494×10^4	5.353×10^{-1}
0.50	3.331×10^4	2.505×10^4	1.329
1.0	6.638×10^4	2.473×10^4	2.684
2.0	1.331×10^5	2.444×10^4	5.447
5.0	3.342×10^5	2.473×10^4	13.51

*：内標準濃度 5.0 ng/mL

〔標準物質のマスペクトル〕

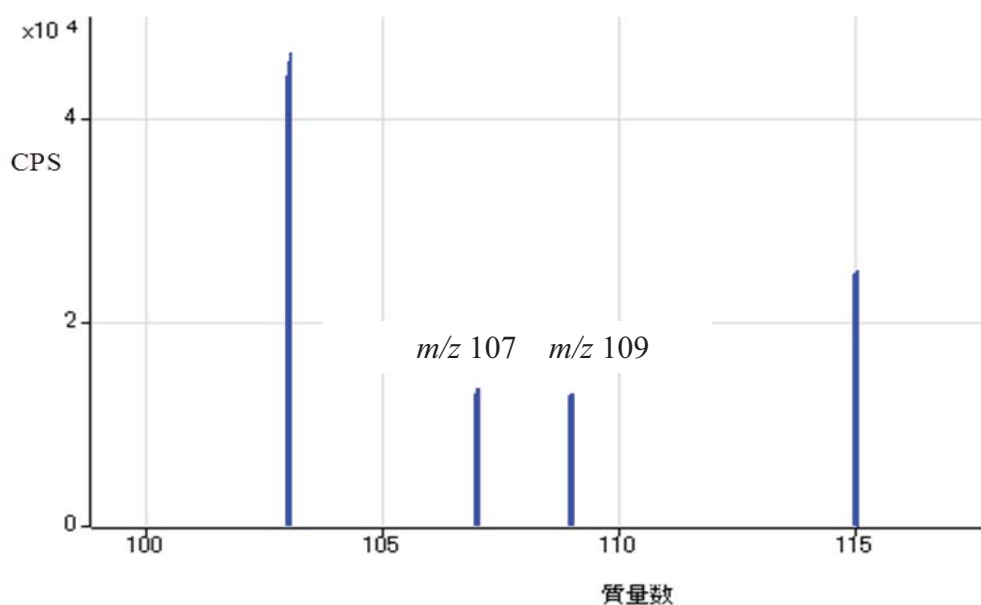


図 5 マスペクトル

(標準液(Ag 0.2 ng/mL)及び内標準(In 5.0 ng/mL、Rh 5.0 ng/mL))

〔操作ブランク〕

精製水から作成した空試験溶液の繰返し測定結果を表 6 に示す。

操作ブランクの標準偏差は 0.000047 ng/mL、一方、環境試料の標準偏差は 0.00014 ng/mL であることから、環境試料から算出した MDL を採用する。操作ブランクは MDL 未満とし、MDL 以上となる場合は、分析に使用する器具類の洗浄（たとえば、温硝酸溶液に浸漬する）及び試薬の精製（たとえば、キレート樹脂カートリッジに通す）を十分行い、MDL 未満にする。

表 6 操作ブランク試験結果

対象物質名	銀
試料	精製水
試料量 (mL)	100
最終液量 (mL)	25
結果 1 (ng/mL)	0.000443
結果 2 (ng/mL)	0.000464
結果 3 (ng/mL)	0.000369
結果 4 (ng/mL)	0.000471
結果 5 (ng/mL)	0.000394
結果 6 (ng/mL)	0.000416
結果 7 (ng/mL)	0.000383
結果 8 (ng/mL)	0.000486
結果 9 (ng/mL)	0.000488
結果 10 (ng/mL)	0.000495
平均値 (ng/mL)	0.0004409
標準偏差 (ng/mL)	0.0000470
MDL ^{*1} (ng/mL)	0.00017
MQL ^{*2} (ng/mL)	0.00047
CV (%)	11

*1: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*2: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

〔添加回収試験〕

標準物質の添加回収試験結果を表 7 に示す。

表 7 添加回収試験結果

試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	検体数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	CV (%)
精製水	100	0	2	0.0008	—	—
	100	1.0	5	0.0090	88	7.2
河川水	100	0	2	0.0012	—	—
	100	1.0 ^{*1}	5	0.0085	73	1.9
海水 ^{*2}	100	0	2	0.013	—	—
	100	10	5	0.089	76	4.3

*1：河川水には添加後の濃度が無添加試料の約 10 倍となるよう検量線用標準液を添加した。

*2：海水については、精製水で 5 倍希釈を行い、キレート樹脂カートリッジを 2 個繋いで銀を捕集した。

〔保存性試験〕

保存性試験の結果を表 8 に示す。

表 8 保存性試験結果

試料	条件 ^{*1}	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)		
			1 日後	7 日後	1 ヶ月後
河川水 ^{*2}	硝酸無添加	0.0047	102	96	—
	硝酸添加	0.0047	115	119	—
海水 ^{*3}	硝酸無添加	0.012	79	74	—
	硝酸添加	0.012	119	92	—
標準液	MDL × 10 濃度	0.005	—	—	105
	検量線最高濃度	1.0	—	—	101

*1：試料は PP 製容器に密栓して冷暗所 (4℃) に保存し、硝酸添加については試料 100 mL あたり硝酸 1 mL を添加した。

*2：河川水については、MDL の 10 倍程度になるよう標準溶液を添加した。

*3：海水については、10 倍希釈を行い測定した結果である。

〔環境試料の分析〕

岩手県内の河川水及び海水の分析結果を表 9 に示す。

表 9 環境試料の分析結果

試料	地点	Ag 濃度(ng/mL)
河川水※	久慈川（鳶の巣橋）	0.0012
	和賀川（広表橋）	0.0035
	千厩川（松形橋）	0.0026
海水	大船渡湾	0.013

※：川、湖、汽水域での銀濃度は、非汚染地域で～10 ng/L、都市部および工業地域で～100 ng/L との報告がある³⁾。

【評価】

本法における、銀およびその化合物の MDL は 0.00055 µg/L、MQL は、0.0014 µg/L であり、環境試料を用いた添加回収試験の回収率は、河川水 73%、海水 76% であった。また、河川水及び海水からは、0.0012～0.012 µg/L の銀およびその化合物が検出された。以上より、本法は、環境試料中に含まれる銀およびその化合物を、0.0006 µg/L レベルで検出することが可能である。なお、操作ブランクが高いことから、分析に使用する器具類は十分に洗浄するとともに、使用試薬についても精製する必要がある。

【参考文献】

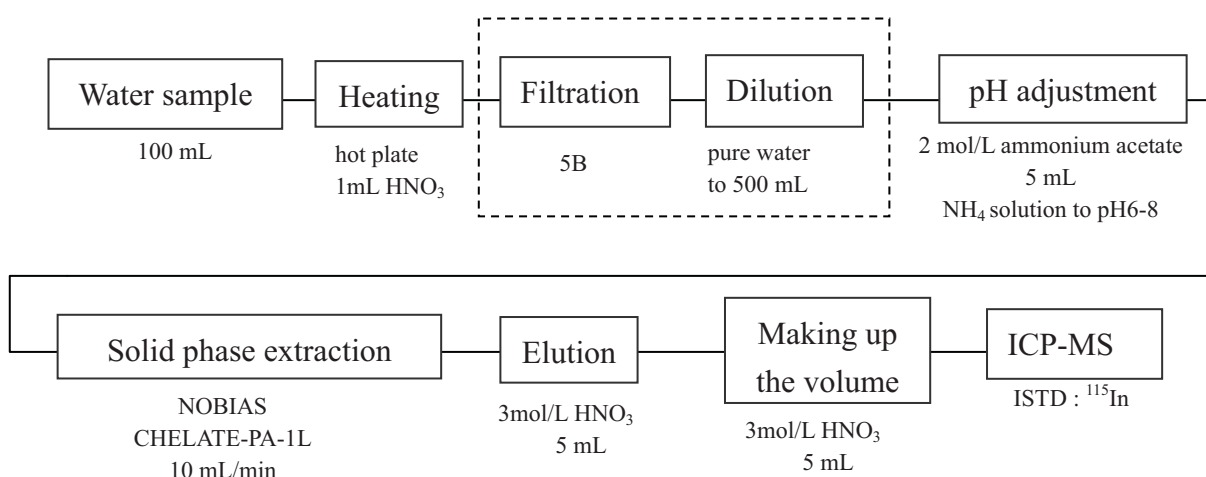
- 1) 日本水道協会：上水試験法(2011)
- 2) 日本規格協会：JIS K 0102 工場排水試験法(2013)
- 3) H. Ratte (1999): Bioaccumulation and Toxicity of Silver Compounds: A Review, Environ. Toxicol. Chem., 18, 89-108.

【担当者連絡先】

所属先名称：岩手県環境保健研究センター
所属先住所：〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡 1-11-16
TEL：019-656-5666 FAX：019-656-5667
担当者名：奈良裕佳子
E-mail：yukako-n@pref.iwate.jp

Silver and its compounds

An analytical method has been developed for the determination of silver and its compounds in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). A sample (100 mL) added with 1 mL of HNO_3 (61.4%) is heated for about 10 min on a hot plate. After cooling, 5 mL of 2 mol/L ammonium acetate solution is added to the solution, and then is adjusted pH between 6 and 7 by adding ammonium solution. The prepared solution is passed through a cartridge packed with chelating resin particles to trap silver ions. Then the silver ions are eluted with 5 mL of 3 mol/L HNO_3 and the eluate is filled to 25 mL with purified water. Finally, the sample is analyzed by ICP-MS using ^{115}In as an internal standard. Quantification limit of this method (MQL) is 0.0014 ng/mL and recoveries of river water and seawater were 73% and 76%, respectively.



 *It is filtered when there is an influence in the solid phase extraction.

物質名	分析法フローチャート	備考
銀及びその化合物 Silver and its compounds	【水質】 <pre> graph LR A[水質試料 100mL] --> B[加熱 ホットプレート 硝酸1mL] B --> C[ろ過 5種B (必要に応じて)] C --> D[希釈 精製水で500mL] D --> E[pH調整 酢酸アンモニア溶液5mL アンモニア水でpH6~8に] E --> F[固相抽出 NOBIASCHELATE-PA-1L] F --> G[溶出 3mol/L 硝酸 5mL] G --> H[定容 精製水で25mL] H --> I[ICP-MS イジウム内標準液] </pre>	分析原理： ICP-MS 検出下限値： 【水質】(μg/L) 0.00055 分析条件 機器 ICP-MS: Agilent 7700x