

## 海水中における鉄の分析法の検討

— XAD-2 樹脂を用いての濃縮法 —

Studies on Analytical Method of Iron in Sea Water  
— Concentration Method with XAD-2 Resin —

多田 薫  
Kaoru TADA

海水中における鉄の分析法を検討する目的で、フミン酸-鉄錯体、オキシソ-鉄錯体の XAD-2 樹脂に対する吸着・脱離の最適条件を求め次のような結果を得た。

錯 体	吸 着	脱 離
フミン酸-鉄錯体	PH 3.0	PH 12.0
オキシソ-鉄錯体	PH 5.0	2.0 規定-硝酸

またフミン酸-鉄錯体の吸着・脱離に対する安定性についても検討した。

### はじめに

赤潮の原因となるある種のプランクトンは、鉄・マンガンの添加によって増殖が促進されることが知られている<sup>1)</sup>。しかしながら海水中の鉄の分析法についてはあまり報告されていない。そこで海水中の鉄は80%以上が有機態として存在している<sup>2),3)</sup>という報告にもとづき、フミン酸-鉄錯体の XAD-2 樹脂に対する吸着・脱離の最適条件を求め、濃縮方法を検討した。その結果をここに報告する。

### 試薬および装置

#### 1. 試 薬

メタノール・水酸化ナトリウム・塩化アンモニウム・酢酸ナトリウム・酢酸アンモニウム・O-フェナントロリン塩酸塩・8-キノリノールは和光純薬特級を使用した。

過塩素酸・アンモニア水は和光純薬精密分析用を使用した。

塩酸・硝酸・塩酸ヒドロキシルアミンは和光純薬有害金属測定用を使用した。

XAD-2 樹脂: Rohm and Haas (20~50メッシュ) をメタノールで、洗液の吸光度が0.01になるまで洗浄した。その後3規定の塩酸で洗浄し、イオン交換水中に

保存した。<sup>4)</sup>

ゲルクロマトグラフィー用ゲル: ファインケミカル社製セファデックスG-50を0.01規定塩酸で洗浄したものを使用した。

鉄標準溶液: 原子吸光用標準溶液 1,000 ppm を10倍に希釈して使用した。

#### 2. 装 置

pHメーター計: 日立堀場F-7SS  
フラクションコレクター: 東洋SF-200A  
分光光度計: 日立分光光度計124型  
ロータリー・エバポレーター: 柴田SPC型  
を使用した。

### 実 験 方 法

#### 1. フミン酸-鉄錯体画分の分離

1) フミン酸の抽出<sup>5)</sup>

香川県高松市内の詰田川河口の底質1kgに1規定の水酸化ナトリウム1,500mlを加え沸騰水浴上で4時間加熱した。室温に冷却した後、カラス繊維口紙GFP-25にて吸引口過した。そのロ液を塩酸でpH1に調整し、GFP-25にて吸引口過した。その沈殿物を真空乾燥した。

2) フミン酸溶液の調整

1.1)で得たフミン酸6.4gを1規定水酸化ナトリウム

に溶解し、塩酸でpHを8.0にした後、イオン交換水で1,000 mlに定容した。

### 3) フミン酸+鉄添加溶液の調整

1.2)で得たフミン酸溶液200mlに鉄標準溶液20ml添加し、0.1規定水酸化ナトリウムにて、その溶液のpHを8.0に調整した後、イオン交換水で250mlに定容した。なおその溶液は1週間4℃で放置した後、実験に供した。

### 4) フミン酸溶液のゲルろ過

1.2)で得た溶液10mlを3%塩化ナトリウムで平衡化したセファデックスG-50カラム(26 $\phi$ ×900mm)にのせ3%塩化ナトリウムで溶離し、各フラクション5mlずつ分取した。各フラクションにつき吸光度 $E_{280}$ および鉄イオン濃度を測定した。鉄イオン濃度は、過塩素酸-硝酸分解後0-フェナントロリン吸光度法<sup>6)</sup>を用いた。 $E_{280}$ はフミン酸の定量の為に用いた。鉄イオン濃度およびフミン酸は以下同様の方法で測定した。

### 5) フミン酸+鉄添加溶液のゲルろ過

1.3)で得た溶液10mlを1.4)と同様に分画した。フラクションナンバー21~31を合わせ、イオン交換水で250mlとし、フミン酸-鉄錯体画分とした。

## 2. フミン酸-鉄錯体のXAD-2樹脂に対する吸着・脱離

### 1) 吸着における最適条件の検討

1.5)で得たフミン酸-鉄錯体画分20mlを、pH 1.0から10.0に順次調整し、XAD-2樹脂カラム(19 $\phi$ ×100mm)にのせ流速3ml/minで流した。その後樹脂を同じpHに調整したイオン交換水60mlで洗浄した。吸着残液と洗浄液を合わせ、エバポレーターで20mlに濃縮後、 $E_{280}$ 、鉄イオン濃度を測定した。吸着したフミン酸および鉄量は、樹脂に吸着させる前の錯体画分中のフミン酸および鉄量より、エバポレーターで濃縮後の吸着残液と洗浄液の含量中のフミン酸および鉄量を差し引いて求めた。

### 2) 脱離における最適条件の検討

pH 3.0に調整した錯体画分20mlを、XAD-2樹脂カラム(19 $\phi$ ×100mm)にのせ流速3ml/minで流した。その後樹脂をpH 3.0に調整したイオン交換水60mlで洗浄した。脱離にはpHを1.0から12.0に調整したイオン交換水120mlを使用した。その脱離液120mlを、エバポレーターで20mlに濃縮した後、その溶液中のフミン酸および鉄量を求めた。

## 3. フミン酸-鉄錯体の安定性の検討

### 1) XAD-2樹脂処理前

1.5)で得たフミン酸-鉄錯体画分2mlをG-50カラム(9 $\phi$ ×570mm)で分画し、2mlずつ分取し、その各フラクションの $E_{280}$ 、鉄イオン濃度を求めた。

### 2) XAD-2樹脂処理後

1.5)で得たフミン酸-鉄錯体画分2mlを、イオン交換水で20mlに希釈し、pH 3.0に調整後XAD-2樹脂に流速3ml/minで流した。その後樹脂をpH 3.0に調整したイオン交換水で洗浄した。脱離にはpH 12.0に調整したイオン交換水120mlを用いた。その脱離液をエバポレーターで蒸発乾固後、3%塩化ナトリウムで2mlにした。その2mlを3.1)と同様に分画し、各フラクションの $E_{280}$ 、鉄イオン濃度を求めた。

## 4. オキシソ-鉄錯体のXAD-2樹脂に対する吸着・脱離

### 1) 吸着における最適条件の検討

1.5)で得たフミン酸-鉄錯体画分20mlを硝酸:過塩素酸=1:1を用いてホットプレート上で加熱分解した。蒸発乾固後、イオン交換水20ml、緩衝溶液2mlを加えた後、オキシソ溶液(10%)2mlを加えた。その後溶液のpHを1.0から10.0に調整し、XAD-2樹脂カラム(19 $\phi$ ×100mm)にのせ流速3ml/minで流した。樹脂を同じpHに調整したイオン交換水60mlで洗浄した。吸着した鉄量は、樹脂に吸着させる前のフミン酸-鉄錯体画分中の鉄量より、エバポレーターで濃縮後の吸着残液と洗浄液の含量中の鉄量を差し引いて求めた。なお緩衝溶液としては、1Mの酢酸-酢酸ナトリウムを用いた。

### 2) 脱離における最適条件の検討

4.1)と同様にして形成させたオキシソ-鉄錯体のpHを5.0に調整後、XAD-2樹脂カラム(19 $\phi$ ×100mm)にのせ流速3ml/minで流した。樹脂をpH 5.0に調整したイオン交換水60mlで洗浄した。脱離液は、0.2規定から3.0規定の硝酸120mlを使用した。脱離液をエバポレーターで蒸発乾固後、20mlに定容し、鉄イオン濃度を測定した。

## 結果及び考察

### 1. フミン酸-鉄錯体画分の分離

#### 1) フミン酸のゲルろ過

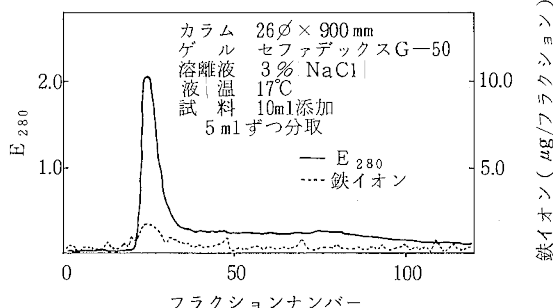


図1. フミン酸溶液のゲルろ過

図1にフミン酸溶液のゲルろ過パターンを示した。E<sub>280</sub>はフラクシオンナンバー20~31に1つの大きな山が形成され、その他にはピークは見られない。鉄イオン濃度は吸光度E<sub>280</sub>に相当するフラクシオンナンバー21~30に1つの小さな山が見られた。平田もG-50を用いてフミン酸を分離し鉄イオン、吸光度E<sub>280</sub>についても同様のゲルろ過パターンを報告しており<sup>7)</sup>フラクシオンナンバー20~30における鉄イオンはフミン酸と錯体を形成していると思われる。

## 2) フミン酸+鉄添加溶液のゲルろ過

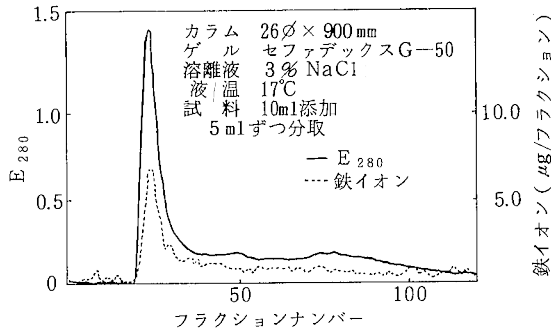


図2. フミン酸+鉄添加溶液のゲルろ過

図2にフミン酸+鉄添加溶液のゲルろ過パターンを示した。図1と同様にE<sub>280</sub>・鉄イオン濃度共にフラクシオンナンバー20~30において1つの山が形成されており、ナンバー25において極大値を示し、その極大値は図1におけるナンバー25の鉄イオン濃度の約3倍に増加している。錯体を形成していなかった遊離のフミン酸が鉄イオンと錯体を形成した結果であると思われる。そこでフミン酸+鉄錯体が一番多いと思われるフラクシオンナンバー21~30を以下の実験に供した。

ところで低分子領域に過剰に加えた無機鉄イオンによる山が表われてもいはいはずであるが認められない。これは展開前の試料溶液がpH 8.0であるため無機鉄イオンが水酸化物として沈殿し、G-50をつめたカラム上のフィルターにろ過されたためと考えられる。Russellらは、硫酸アンモニウム鉄をG-25を用いて蒸留水でゲルろ過している<sup>8)</sup>が、低分子領域に無機鉄イオンによる山が表われていない。

## 2. フミン酸-鉄錯体のXAD-2樹脂に対する吸着・脱離における最適条件の検討

図3にフミン酸-鉄錯体画分をXAD-2樹脂に通した時のフミン酸の吸着率とpHとの関係および、樹脂から溶離させた時におけるフミン酸の脱離率とpHとの関係を示す。吸着率は、XAD-2樹脂に流す前の試料中のフミン酸に対する吸着したフミン酸の割合で示している。pH 3.0

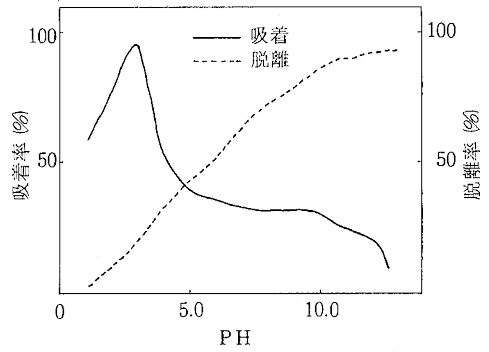


図3. フミン酸-鉄錯体中のフミン酸のXAD-2樹脂に対する吸着・脱離におけるpHの影響

において96%の吸着率を示し、pHの上昇とともに吸着率は急速に低下する。脱離率はpH 3.0においてXAD-2樹脂に吸着させたフミン酸に対する脱離したフミン酸の割合で示している。pH 10.0までは脱離率とpHの間には直線的関係があり、それ以上のpHでは、横ばい状態である。

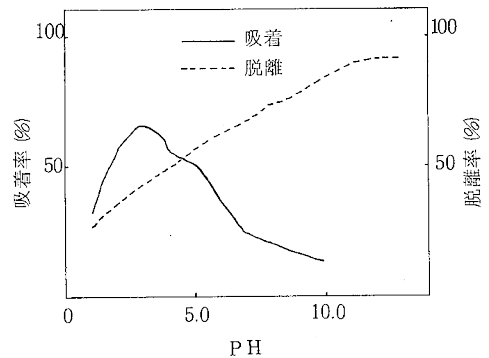


図4. フミン酸-鉄錯体中の鉄イオンのXAD-2樹脂に対する吸着・脱離におけるpHの影響

図4にフミン酸-鉄錯体をXAD-2樹脂に通し、その吸着した錯体中における鉄イオンとpHとの関係および、樹脂から溶離させた時における鉄イオンとpHとの関係を示す。吸着率は、XAD-2樹脂に流す前の試料中の鉄イオン濃度に対する吸着した鉄イオンの割合で示している。pH 3.0において最大の吸着率を示すが、66%しか吸着しない。この吸着率の低下は、錯体画分のpHを、XAD-2樹脂に流す前に8.0から3.0に調整する段階においてフミン酸-鉄錯体の1部が解離し、解離した無機鉄イオンが吸着しないためと考えられる。脱離率はpH 3.0においてXAD-2樹脂に吸着した錯体中の鉄イオンに対する脱離した錯体中の鉄イオンの割合で示している。pH 11.0までは、脱離率とpHは直線関係にあり、それ以上のpHでは横ばい状態である。

### 3. フミン酸-鉄錯体の安定性の検討

上述の結果では、フミン酸-鉄錯体を脱離させる時に、その錯体がこわれずに XAD-2 樹脂よりはずれるのか、それともその錯体がフミン酸と鉄イオンに解離して溶離するのかという点が明らかにされていない。そこで次のような検討を行なった。

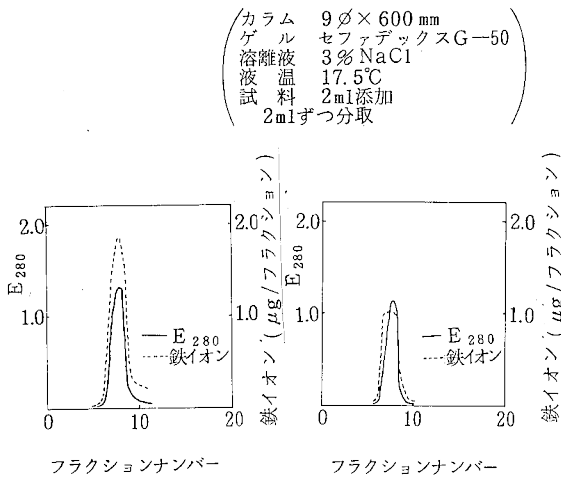


図5. XAD-2 樹脂による処理前

図6. XAD-2 樹脂による処理後

図5にフミン酸-鉄錯体画分の XAD-2 樹脂による処理前のゲルろ過を示し、図6にその画分の処理後におけるゲルろ過を示している。両図を比較するとフミン酸のゲルろ過パターンに変りはないが、鉄イオン濃度において、フラクションナンバー8の減少の割合が他のフラクションナンバーに比べて大きい。このことよりフラクションナンバー8の錯体が他のフラクションにおける錯体よりも不安定であると思われる。XAD-2 樹脂濃縮後の G-50ゲルろ過パターンにおいても、フミン酸と同じフラクションに鉄イオンが溶出している。

この結果はフミン酸-鉄錯体を XAD-2 樹脂から脱離させる時、大部分の錯体はフミン酸-鉄錯体として脱離しているのであって、フミン酸と無機鉄イオンに解離して脱離しているのではないことを示している。

### 4. オキシニ-鉄錯体の XAD-2 樹脂に対する吸着・脱離における最適条件の検討

杉村らは海水中の全鉄を定量する為に、海水を過硫酸カリウムで分解後オキシニ錯体を形成させ、pH 5.3 で XAD-2 樹脂に吸着させた後、2 規定の硝酸で脱離させ、エバポレーターで濃縮後、0-フェナントロリン吸光度法で鉄を定量している。しかし吸着における最適 pH、脱離における最適硝酸濃度の検討はなされていない。そ

こで次のような検討を行なった。

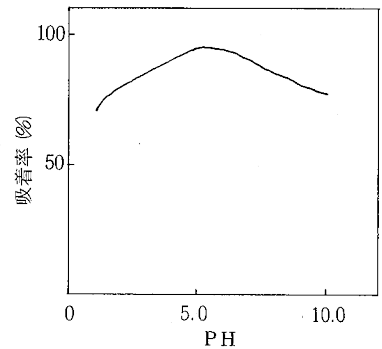


図7. オキシニ-鉄錯体の XAD-2 樹脂への吸着における pH の影響

図7にオキシニ-鉄錯体の XAD-2 樹脂吸着における pH 依存性を示している。なお吸着率は、XAD-2 樹脂に流す前の試料中の鉄イオンに対する吸着したオキシニ-鉄錯体中の鉄イオンの割合で示している。なだらかな山型を示しており pH 5.0 において、吸着率は最大値をとっている。

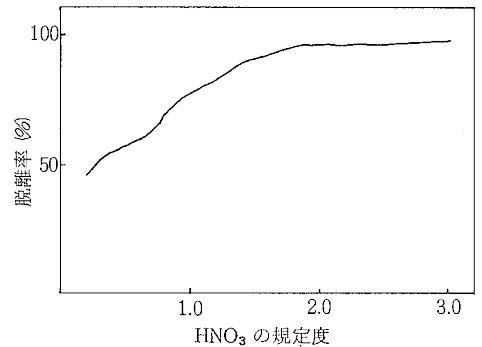


図8. オキシニ-鉄錯体の XAD-2 樹脂からの脱離における HNO<sub>3</sub> の濃度の影響

図8にオキシニ-鉄錯体の XAD-2 樹脂に対する脱離における硝酸の濃度依存性を示している。なお脱離率は、pH 5.0 で吸着させたオキシニ-鉄錯体中の鉄イオンに対する脱離したオキシニ-鉄錯体中の鉄イオンの割合で示している。硝酸の規定度 2.0 で 95% の脱離率を示し、それ以上規定度をあげても脱離率は横ばい状態である。

## ま と め

底質より抽出したフミン酸をもとにして生成したフミン酸-鉄錯体、オキシニ-鉄錯体の XAD-2 樹脂に対する吸着・脱離条件を求め次のような結果を得た。

またフミン酸-鉄錯体の吸着・脱離に対する安定性についても検討した。

1) XAD-2 樹脂に対する吸着・脱離の最適条件は次の通りである。

錯 体	吸 着	脱 離
フミン酸-鉄錯体	pH 3.0	pH 12.0
オキシソ-鉄錯体	pH 5.0	2.0 規定-硝酸

2) フミン酸-鉄錯体画分を XAD-2 樹脂処理後ゲルクロマトグラフにかけたが、処理前のゲルクロマトグラムと比較して、フミン酸および鉄イオンの位置のずれは認められなかった。よってこの錯体画分の大部分がかなり安定な錯体であると思われる。

杉村らの報告<sup>2),3)</sup>では海水中の溶存性有機化合物を XAD-2 樹脂を用いて pH 3 で吸着し、pH 10 で脱離しており、吸着条件は妥当と思われるが、脱離条件としては pH 12.0 の方が良いと思われる。なおオキシソ-鉄錯体については杉村らの報告<sup>2),3)</sup>と一致した結果が得られた。

本検討で得られた結果をもとにして、海水中の鉄の分析を行ない、赤潮発生原因解明の一助としたい。

なおこの分析法の検討に際しまして、御指導くださった国立公衆衛生院の藤田昌彦先生に深く感謝します。

## 文 献

- 1) 岩崎英雄：内湾赤潮の発生機構 IV 章
- 2) Y. Sugimura, Y. Suzuki, Y. Miyake :  
J. Oceanology Soc. Jpn., **34**, 93 (1978)
- 3) Y. Sugimura, Y. Suzuki, Y. Miyake :  
Deep Sea Research, **25**, 309 (1978)
- 4) 杉村行勇：ふんせき, **75**, 148 (1981)
- 5) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析, 第3版,  
P. 371 ~ 374
- 6) 日本規格協会：JIS K0102, (1974)
- 7) 平田静子：日本化学会誌, **10**, 1316 (1979)
- 8) Russel H. Plumb Jr., G. Fredlee :  
Water Research, **7**, 581 (1973)