

共同沈殿法と海洋化学研究

杉山 雅人*

[要旨] 海洋化学の研究を進めるうえで共同沈殿についての知識は極めて重要である。この現象は海水中の様々な化学成分の分離濃縮法に応用されていて、いまや海水分析に共沈濃縮法は欠くことができないまでになっている。また、この現象は海水中からの微量元素の有力な徐掃機構でもある。

本稿では共同沈殿の現象を用いた海洋化学の研究について概説した。まず、海水分析への応用を中心に、分離濃縮法としての共同沈殿法について述べた。次に、共同沈殿の一形態である吸着反応を説明するものとして表面錯体生成モデルを解説した。そして同モデルとの関連に基づきながら、海水からの微量元素の徐掃機構の研究についていくつかの例を紹介した。

1. はじめに

多種多様な高感度分析法が数多く開発された現在でもなお、海水中の化学成分、とくに微量の成分を直接に測定することは困難である。たいていの場合、感度の不足や共存塩による妨害のために、測定の前に何らかの分離や濃縮の操作が必要とされる。このことは、今や究極の超高感度分析法とまで称されるようになった誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)においてさえ例外ではない。このために海洋化学や分析化学の研究者たちは長年に渡って、高感度な測定法とともに定量的な分離濃縮法の考案と改良に多大な力を注いできた。その結果として、今日、共同沈殿法を始め溶媒抽出法、イオン交換法、キレート樹脂法、電解法、浮選法、機能性膜法など様々な方法が利用されるに至っている。これらの中で共同沈殿(共沈)法は、極めて高い倍率での濃縮が可能で、処理操作も簡便であるとい

う利点から、海洋化学研究の最も初期の時代から海水の分析に頻繁に用いられてきた。例えば、Haberはすでに1927年に硫化鉛共沈法を用いて海水からの金の捕集を試みているし、1940年には石橋らが硫化ニッケルを担体とした銅の共沈濃縮法を報告している。そして今や、この方法は金属元素だけにとどまらず、有機物質の捕集にまでも応用の広がりを遂げて、海水分析には欠くことのできない方法となっている。

飽和溶解度に達していないために本来なら水中で安定に溶存しているはずの化学成分が、他の難溶性塩の析出にもなって、その沈殿の中に取り込まれる共同沈殿の現象は、海水からの微量成分の徐掃機構にも深く関わっている。海洋化学の研究に共同沈殿についての知識が重要となるもうひとつ理由がここにある。

海水中に溶存している様々な化学成分の中で、みずから沈殿を生成して水

* 京都大学総合人間学部 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

相から固相に移るものはほんの数例にすぎない。大部分の成分、なかでも微量の元素は海底の堆積物や海水中の懸濁物に対する固溶体の生成や表面吸着によって水相から固相に除去されている。海洋での変成の過程で生物に取り込まれる元素が多いことは確かであるが、海水相からの除去を最終的に律しているのは、固溶体生成や吸着すなわち共沈反応とされる。

共同沈殿の現象が微量成分の除去機構としていつごろから有力視され始めたのか。このことについて著者は詳しい知識を欠くが、1933年にはPiggotが、海底土中へのウランの濃縮は鉄やマンガンの酸化物への海水中ウランの共同沈殿によると提唱している。爾来、幾多の研究者が海水から堆積物への溶存成分の移行の有力な要因として共沈反応をとりあげてきた。その反応の機構については、現在でもさまざまに議論の分かれるところであるが、広義な意味でのこの現象が海洋での物質除去を支配する重要な機構であることは衆目の一致するところであろう。

本稿では共同沈殿の現象を基礎にした海洋化学の研究について述べる。まず、実例を挙げながら、海水成分の分離濃縮法としての共同沈殿法に触れる。なかでも、応用例の多い水酸化鉄共沈法については詳しく述べる。

周知のように、海水の分析値、とくに微量元素のその確からしい値が定まってきたのは、ここ二、三十年のことである。それ以前の値には、試薬や容器からの不純物の混入、あるいは試料の採取や分析の過程での汚染のため

に、信頼性を欠くものも少なくない。ここに紹介する報告の中にも、そのようなものが散見される。しかし、このことが分離濃縮法としてのそれらの論文の価値を損なうものではない。それは、試料の汚染に対して現在と同じ注意を払いさえすれば、それらの方法が今も十分に信頼にたる前処理法として利用しうるからである。

本稿の後半では、共同沈殿の一形態である表面吸着をとりあげ、その機構を説明するモデルとして近年注目を集めている表面錯体生成モデルについて述べる。次に、海水中からの微量元素の徐掃機構の研究について同モデルとの関連に基づきながら幾つかの例を紹介する。

2. 共同沈殿による無機成分の捕集

目的成分の濃縮に用いる担体(沈殿)によって共同沈殿法は有機共沈法と無機共沈法の二つに分けられる。両者はともに微量元素を始めとする種々の無機成分の捕集に頻繁に用いられる(Minczewski *et al.*, 1982)。

有機共沈法は、目的成分を金属キレートなどの有機化合物として共沈させる。無機共沈法と同様、この方法も海水分析への応用は古く、Haendler and Thompsonは1939年にオキシン共沈法によるアルミニウムの捕集を報告している。共沈担体(共沈剤)には目的成分と結合する有機試薬そのものを用いる場合もあれば、水に難溶な全く別の有機物を使用することもある。前者としては、上述のアルミニウム-オキシン法のほか、銀をチオナリドに共沈させ

る方法が挙げられる (Lai and Weiss, 1962)。また、鉄-クペロン沈殿でバナジウムを捕集する例 (Ishibashi *et al.*, 1951b) のように、有機試薬単独ではなくて金属の有機錯体沈殿を担体に用いることもある。ジチオカルバミン酸 (Hudnik *et al.*, 1978; Collier, 1984) やオキシシ (Lyle and Southern, 1964; Bailey and Lyle, 1965) の金属塩、シュウ酸カルシウム (Shigematsu *et al.*, 1962 and 1964; 重松ら, 1963; Matsui, 1966) などがこのような目的によく利用される。

後者の例としての有機共沈法にはキレート試薬にジベンゾイルメタン、担体に *o*-フェニルフェノールを用いるウランの濃縮法が挙げられる (Shigematsu *et al.*, 1968)。キレート試薬にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを、担体にジベンジリデン-D-ソルビトールゲルを使用して鉛、鉄、銅、亜鉛、マンガン、カドミウム、クロム、アンチモンを同時に濃縮する方法もある (竹本ら, 1976)。チオナリド錯体をポリピロリドンに共沈させる系でも鉄、銅、亜鉛などの9元素の同時濃縮ができる (Panayappan *et al.*, 1978)。様々な有機物がこの方式の共沈担体として用いられているが、Matsui *et al.* (1967) によればコバルトや亜鉛、スカンジウムなどの金属-オキシシ塩の共沈には α -ナフトールや *o*-フェニルフェノールなどが有効であるとされる。

有機共沈法はX線ケイ光分析法の前処理によく用いられる (Grieken, 1982)。同法に供される試料は、薄くて均質で

あること、マトリックスがX線吸収の少ない軽元素から構成されていることが望ましい。この点で、炭素、水素、窒素、酸素が測定試料の主成分であって (ときに金属配位子として硫黄を含む場合もあるが)、沈殿のろ過により均一な薄膜を容易に調製できる有機共沈法は、X線ケイ光分析のための前処理法に最適である。前述のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム/ジベンジリデン-D-ソルビトールゲル系やチオナリド/ポリピロリドン系の共沈法もこの方法での定量を目指してのものである。これらの例に見られるように有機共沈法をX線ケイ光分析法の前処理に用いる際には、多元素同時定量が可能であるという分析法としての特徴を生かして、複数の元素を一括濃縮して同時に測定する機会が多い。例えば Vanderstappen *et al.* (1978) は1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) を共沈剤に用いてクロム (Ⅲ)、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛の5元素の一括濃縮-同時定量を行なっている。ジベンジルジチオカルバミン酸のナトリウム塩とジベンジリアンモニウム塩の混合系を担体に用いた場合には、銅、鉄、マンガン、ニッケルなど22の元素を同時に定量できる (Moore, 1982)。

無機共沈法には、金属の水酸化物や酸化物あるいは硫化物が担体に用いられる。それぞれの担体によって共沈捕集される元素を図1に示した。一般的に無機共沈法は有機共沈法に比べて選択性に劣るが、同図から分かるように担体によって捕集可能な元素に若干の違いが現われている。イオン結晶性沈

殿への各種イオンの共沈に対する選択性については Paneth-Fajans-Hahn 則 (注1) が成立することが多い (Hahn, 1976; 藤永ら, 1994)。また、担体の表面電荷の違いも共沈の選択性を左右する。溶液の pH とともに表面電荷は変化して、 pH_{zpc} (表面電荷がゼロとなる pH) 以下では正の、以上では負の値をもつ。電荷が正の領域では陰イオンが、負の領域では陽イオンが共沈しやすい。したがって、 pH_{zpc} が小さい水和マンガン酸化物 (2.8) は、陽イオンの分離濃縮に適している。一方、水酸化第二鉄は 8.5 という高い pH_{zpc} を持つので (Stumm and Morgan, 1981)、陰イオンの共沈剤に用いられることが多い。

無機共沈法は吸光光度法、ケイ光光度法、原子スペクトル分析法、ポーラログラフ法などの測定法の前処理によく用いられる。しかし、これらの方法では測定試料が溶液であることが求められるので、測定に先だって沈殿を塩酸溶液などに溶かすことが必要となる。この場合、共沈担体に用いた金属元素が測定溶液中に多量に共存することになり、これが定量の妨害を引き起こすことがある。このため測定法によっては、共沈濃縮の操作ののちに、目的成分と共沈担体を分離することが必要となる。例えば、水酸化第二鉄共沈法によれば海水中のクロム (III) を濃縮できるが、鉄は黒鉛炉原子吸光法でのクロムの定量を妨害する。このため同法によりクロムを定量する際には水酸化第二鉄沈殿を塩酸に溶かしたのち、トリイソオクチルアミンのキシレン溶液によって鉄が抽出除去される (Nakayama

et al., 1981)。

このような煩わしさを軽減するために、最近では従来とは異なる化合物が共沈担体を使用されるようになってきた。誘導結合プラズマ発光分析法 (ICPAES) は多元素の同時分析が可能なこともあって、海水に限らず多くの環境試料の分析に用いられている。しかしこの方法では、発光線を数多く持つ鉄やマンガンが測定試料中に多量に共存すると、微量元素の定量が妨害される。このため水酸化鉄やマンガン酸化物に代わってインジウム (Hirade *et al.*, 1980) やジルコニウム (Akagi *et al.*, 1985a) あるいはガリウム (Akagi *et al.*, 1985b) の水酸化物が共沈剤に用いられるようになった。これらの元素の発光線の本数は鉄やマンガンの比べて格段に少ないので、沈殿を溶解した液をそのまま測定できるからである。いずれの方法でも複数の微量元素が同時に測定されている。例えば水酸化ガリウム共沈-ICPAES 法ではアルミニウム、コバルト、クロム、鉄、ランタンなど 12 の元素の同時定量が可能である。

無機共沈法の中で最もよく用いられているのは、水酸化第二鉄共沈法であろう。この沈殿がもつ $300 \text{ m}^2/\text{g}$ という広い比表面積と高い飽和吸着容量 ($10\text{--}25 \text{ meq}/100 \text{ g}$)、そして前述した中性領域の pH_{zpc} (8.5) が (Singh and Subramanian, 1984)、この方法の定量的な濃縮能と広範な応用性につながっている。水酸化第二鉄は、他の硫化物や酸化物あるいはアルミニウムのような両性金属水酸化物に比べて沈殿の作製が極めて容易であることも同法の利

表 1. 水酸化第二鉄共沈法の海水分析への応用。

| 元素 | pH | 担体量 mg-Fe | 試料海水量 l | 測定法 | 文献 |
|--------------------|-------------------|--------------|------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Al | * | 10 | 1 | ポーラログラフィー | 石橋ら (1952) |
| | 6 | 11 | 0.2 | 放射化分析法 | Weisel et al. (1984) |
| As | * | 20 | 1 - 2 | 吸光光度分析法 (Gutzeit) | Ishibashi et al. (1951a) |
| Be | * | 50 - 100 | 80 | ケイ光光度分析法 (モリン) | Ishibashi et al. (1956) |
| ^{9,10} Be | * | 500 | 100 - 250 | 質量分析法 | Kusakabe et al. (1987) |
| Cd | 9.5 - 9.9 | 11 | 0.5 | 原子吸光分析法 | Cabezon et al. (1984) |
| Ce | 9 - 9.5 | 50 | 20 | ケイ光光度分析法 (Ce (III)) | 重松ら (1971) |
| Co | * | 200 | 40 - 60 | 吸光光度分析法 (チオシアン酸) | Ishibashi et al. (1951c) |
| | 9.5 - 9.9 | 11 | 0.5 | 原子吸光分析法 | Cabezon et al. (1984) |
| Cr (III) | 8.2 | 10 | 0.4 | 黒鉛炉原子吸光分析法 | Nakayama et al. (1981) |
| Cu | 9.5 - 9.9 | 11 | 0.5 | 原子吸光分析法 | Cabezon et al. (1984) |
| Eu | 8 - 9 | 50 | 5 - 10 | 放射化分析法 | Shigematsu et al. (1967) |
| Ga | * | 56 | 5 | 吸光光度分析法 (ローダミン B) | Burton et al. (1959) |
| Ge | * | 56 | 5 | 吸光光度分析法 (フェニルフルオロン) | Burton et al. (1959) |
| Hf | 8 | 1 | 1 | 質量分析法 | Boswell and Elderfield (1988) |
| La | 8 - 9 | 50 | 5 - 10 | 放射化分析法 | Shigematsu et al. (1967) |
| Mo | 3.8 | 5 | 0.5 | 吸光光度分析法 (チオシアン酸) | 石橋ら (1958) |
| Mn | 9 - 9.5 | 10 | 0.3 - 1 | 放射化分析法 | Rona et al. (1962) |
| Ni | * | 200 | 40 - 60 | 吸光光度分析法 (ジメチルグリオキシム) | Ishibashi et al. (1951c) |
| P | 4 - 7.9 | 20 - 50 | 0.5 - 1 | 吸光光度分析法 | 石橋ら (1959) |
| Pb | 6 | 11 | 0.2 | 黒鉛炉原子吸光分析法 | Weisel et al. (1984) |
| REE** | 6.5 | 2000 | 100 | 誘導結合プラズマ発光分析法 | 大道寺ら (1985) |
| Se | * | 700 | 20 | 吸光光度分析法 (チオウレア) | Ishibashi (1953) |
| | 5.5 | 30 | 5 | ケイ光光度分析法 (2, 3-ジアミノ ナフタレン) | 平木ら (1973) |
| Se (IV) | 5.0 | 7 | 200 | ガスクロマトグラフィー | Michael Siu et al. (1984) |
| Th | * | 10 | 1 | 吸光光度分析法 (o-アルソノフェニル- アゾ-クロモトフ酸) | 東 (1959) |
| | ²³² Th | * | 10 | 0.25 - 1 | 質量分析法 |
| Ti | 8.5 - 9.5 | 20 | 5 - 10 | 吸光光度分析法 (チロン) | 重松ら (1964) |
| V | * | 20 | 5 - 10 | 吸光光度法 (リン-タングステン酸) | Ishibashi (1953) |
| | 6 | 11 | 0.2 | 放射化分析法 | Weisel et al. (1984) |
| | 3.1 - 9.8 | 50 - 200 | 5 - 20 | 吸光光度分析法 (オキシシ) | Sugawara et al. (1953) |
| W | * | 200-300 | 60 | 吸光光度分析法 (ジチオール) | Ishibashi (1953) |
| Zn | 9 - 9.5 | 10 | 0.3 - 1 | 放射化分析法 | Rona et al. (1962) |
| Zr | 8 | 1 | 1 | 質量分析法 | Boswell and Elderfield (1988) |

*pHについて明確な記載がないもの。 **REE: 希土類元素。

点となっている。鉄 (III) の酸性溶液をアンモニア水で中和して生じた沈殿を、蒸留水で数回洗浄するだけで、この共沈担体は容易に調製できる。海水分析の前分離濃縮法として水酸化第二鉄共沈法が用いられた例を表 1 にまとめた。多種多様な元素と測定法の前処理法として利用されてきたことが分かる。

3. pH - 共沈率曲線

共同沈殿法による定量的な濃縮条件の設定にあたっては、pH - 共沈率曲線 (以下、共沈率曲線と略記) が参照される。水酸化第二鉄法は共沈濃縮法として最も頻繁に用いられていることもあって、多くの元素についてこの曲線が求められている。それらを図 2 に示

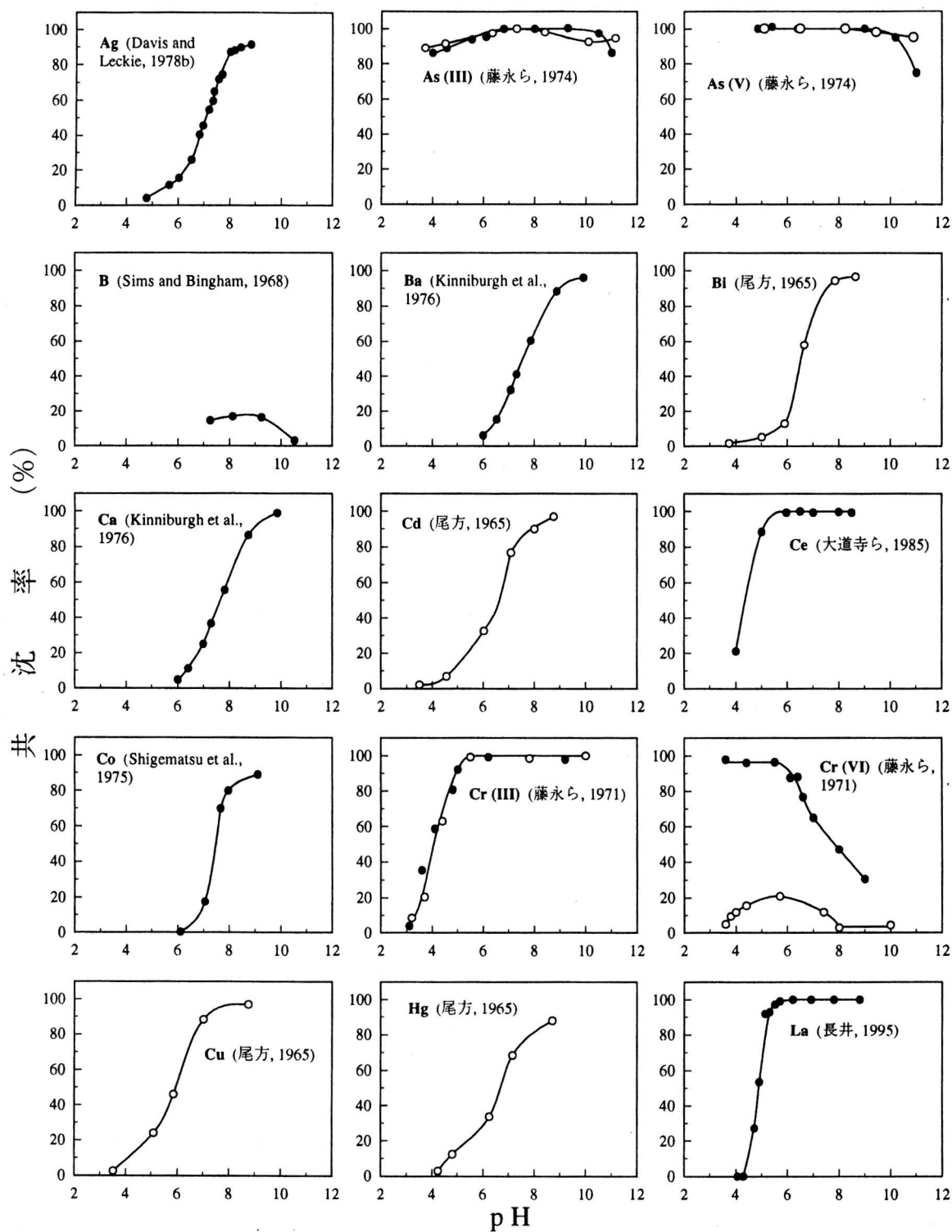


図2. 水酸化第二鉄共沈による pH-共沈率曲線。●: 緩衝溶液、○: 海水または人工海水。

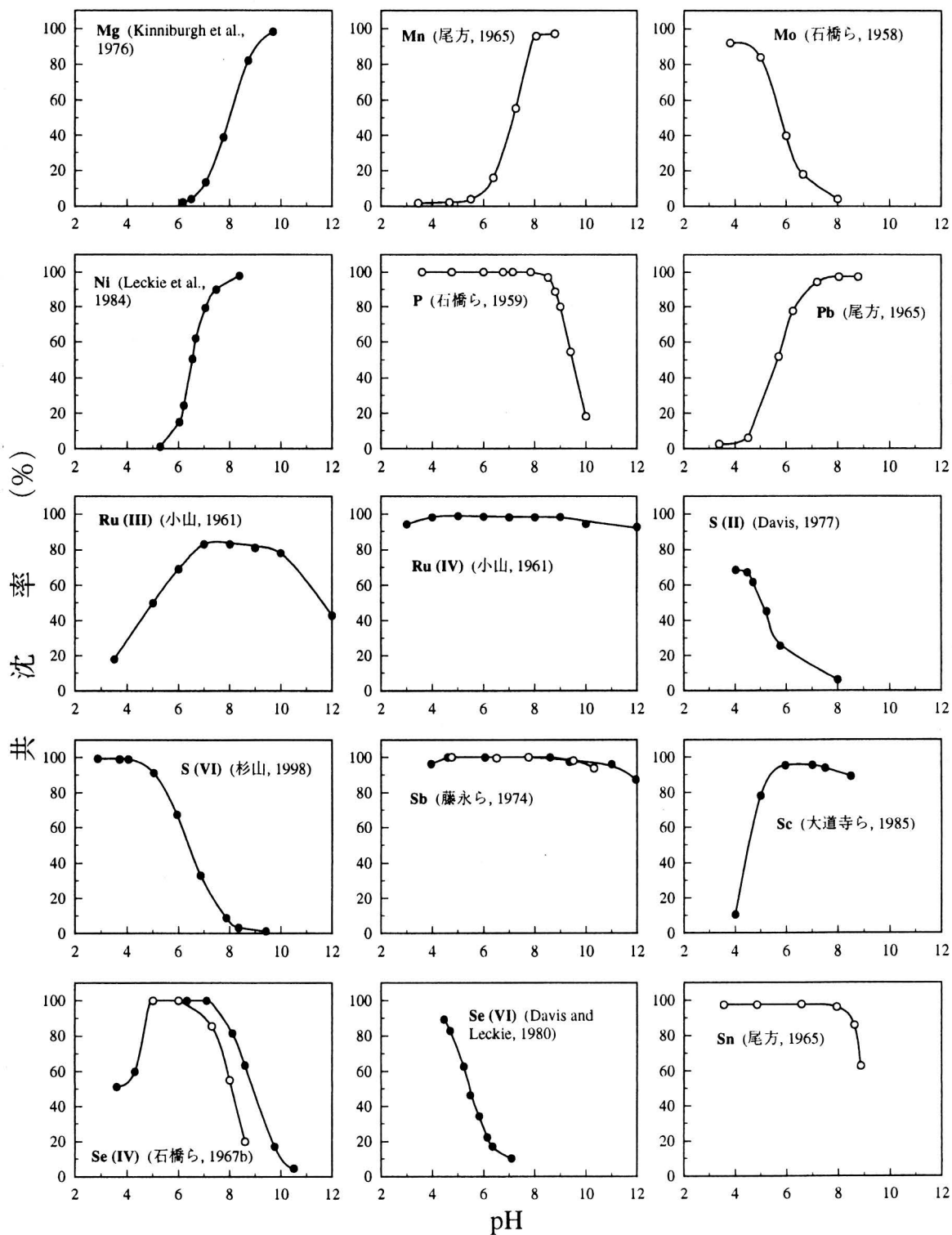


図2. 続き。

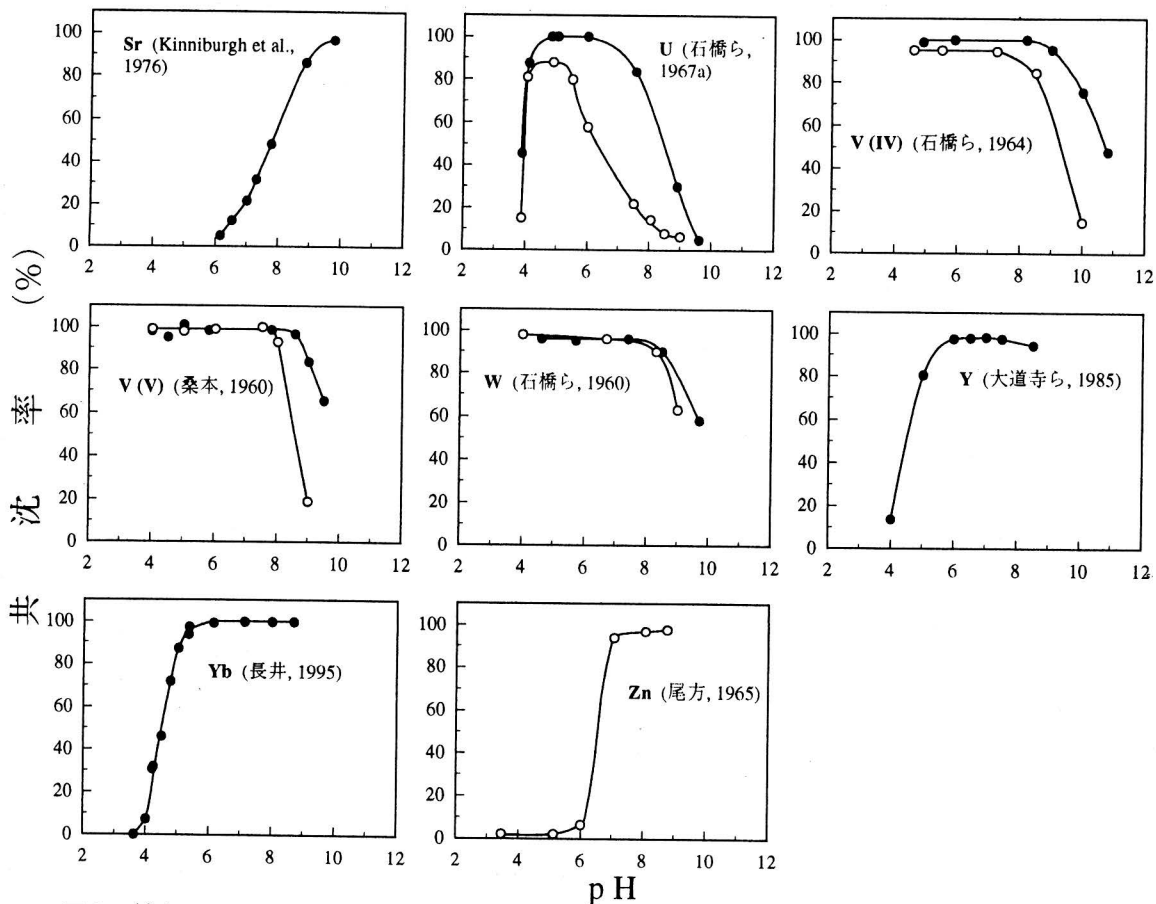


図2. 続き。

した。この図から例えば、海水中のリンを濃縮する場合には、pHを7.9以下に保てばよいことが分かる。複数の元素（あるいは同一元素ではあるが酸化数の異なるイオン）について共沈率曲線を描いてそれらを比較するならば、元素相互の分離条件を導き出すことができる。クロム(Ⅲ、Ⅵ)の分離を例にとるならば、海水のpHを8以上に調節して共沈させると、クロム(Ⅵ)と分離してクロム(Ⅲ)のみを濃縮することができる(藤永ら, 1971)。図に示されているようにこれは海水中のクロム(Ⅲ)はpH6以上で定量的に共沈するが、クロム(Ⅵ)はアルカリ領域では殆ど共

沈しないことによっている。

図2に示した共沈率曲線は様々に異なる条件の下で描かれている。また、共沈率は共沈する化学種と担体の双方の濃度に依存するとされる。したがって、すべての曲線を同一の視点の下で議論するわけにはいかないが、これらの曲線からいくつかの興味深い事実が引き出される。

アルカリ土類元素(Mg, Ca, Sr, Ba)や希土類元素(La, Yb)の結果に見られるように同族元素の共沈率曲線は互いによく似た傾向を示す(これらの曲線は、同一条件の下、同一の研究者によって得られたものである)。

前述したように、陰イオンの曲線は一般に酸性領域で最大一定の値を示し、アルカリ領域になるとpHの上昇とともに共沈率が低下する。陽イオンはこの逆になる。これは酸性領域では H^+ が、アルカリ領域では OH^- が沈殿表面に多量に吸着して、表面電荷が pH_{zpc} である $pH8.5$ を境にプラスからマイナスに変わるためである。

しかし、ウラン、ルテニウム、スズについては上述の共沈挙動とは違って、それらが陽イオンであるのにアルカリ領域で共沈率が減少している。ルテニウム、スズの理由については不明であるが、ウランの共沈率は炭酸イオンとの錯陰イオンの生成によるものとされる(石橋ら, 1967a)。海水中でのウランの共沈率が緩衝溶液中でのそれより小さいのもこの理由によっている。ウラン以外にも共存イオンによる影響のために共沈率が低下する元素が見られる。クロム(VI)、セレン(IV)、バナジウム(IV、V)の共沈率が緩衝溶液中よりも海水中で低下しているのは、海水に含まれる HCO_3^- や $H_2BO_3^-$ のイオンとの競争反応による(桑本, 1960; 石橋ら, 1964と1967b; 藤永ら, 1974)。

共沈反応の間にイオンの酸化還元が起こって、本来の化学種の共沈率曲線を得ることが困難な場合も多い。例えばルテニウム(VI)、ルテニウム(VIII)ではルテニウム(VI)の不均化やルテニウム(VIII)の還元が起こって一部はルテニウム(IV)として共沈する(小山, 1961)。バナジウム(IV)、ヒ素(III)の場合にもそれぞれバナジウム(V)、ヒ素(V)への酸化が起こっている可能

性がある。

4. 有機成分の捕集

共同沈殿法は無機成分だけでなく有機物の濃縮にも効力を発揮する。鉄や銅あるいはピスマスの水酸化物にはアミノ酸が共沈する(Davis and Leckie, 1978a; 石野ら, 1982と1983; 青木ら, 1983)。例えばアスパラギン酸やグルタミン酸は酸性領域で水酸化第二鉄沈殿に定量的に捕集される。このことを利用して水酸化第二鉄共沈法は海水中のアミノ酸分析にも用いられている(Tatsumoto *et al.*, 1961; Park *et al.*, 1962)。鉄と銅の混合水酸化物を共沈剤に用いればグリシンやチロシンの共沈率がそれら単独の場合に比べて増加することも報告されている(石野ら, 1982)。

カルボン酸や糖そして有機リン化合物も水酸化第二鉄沈殿に共沈する。カルボン酸の共沈は分子内の $-COOH$ 基や $-OH$ 基の数に左右される(堀ら, 1994)。糖についてはオリゴ糖や多糖類の共沈率が高く、単糖類のそれは糖の種類によって大きく異なる(Yokoi *et al.*, 1991)。有機物を構成する官能基の種類と立体配置がその共沈特性に大きな影響を及ぼしていることが分かる。なかでも有機リン化合物の共沈挙動は、このことを反映して特徴的である(Hori *et al.*, 1985 and 1992)。無機態も含めて、リン化合物の共沈率曲線は分子中の解離可能な $P-OH$ 基の数によってその形態が左右される。一分子中の $P-OH$ の数が多いほどリン化合物は水酸化第二鉄沈殿によく共沈し、定量的な共沈

pH領域はアルカリ側に拡大する。最も広い共沈pH領域をもつものはピロリン酸とトリリン酸である。次がアデノシン三リン酸であり、リン酸、アデノシン二リン酸、アデノシン一リン酸、モノメチルリン酸の順に定量的共沈pH領域は次第に狭まり、ジメチルリン酸になると殆ど共沈することはない。この挙動の差を利用すれば、リン化合物の相互分離も可能となる。

5. 表面錯体生成モデル

共同沈殿の形式は、固溶体生成・吸着・表面吸着の3つに大別される。それぞれの形式について、反応の機構を説明するモデルがいくつか提案されている(重松, 1973)。例えば、固溶体生成は、均一分配則と対数分配則の二つによって表わすことができる(重松ら, 1975)。

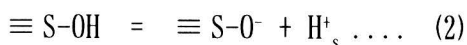
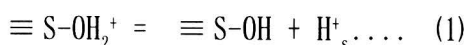
三つの形式のうち微量元素の分離と濃縮に用いられる共同沈殿には表面吸着が関与したものが多い。この形式は海水中の微量元素が堆積物中に除去される最終的な機構を説明するものとしても重要である。

表面吸着の反応性は元素の種類に依存する化学的な項と沈殿の表面電荷が影響する静電的な項の二つから成るとされる。近年、これらの相異なる寄与をうまく説明するものとして表面錯体生成モデルが提唱された(Schindler, 1975; Schindler *et al.*, 1976; Davis *et al.*, 1978; Davis and Leckie, 1978b and 1980; Dzombak, 1990)。ここではそのモデルについて紹介する。

表面錯体生成モデルでは吸着反応は

固液界面における配位反応と捉えられる。この配位反応における反応性の大小が吸着の化学的な項を表している。静電的な項は、界面での液相中の濃度が界面電位と溶液バルク中の濃度に依存するとして説明される。

水中では金属の水和酸化物は表面に水酸基をもつ。それらは次のような反応によって酸と塩基の双方の性質を示す。



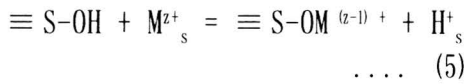
ここで $\equiv \text{S-OH}_2^+$ 、 $\equiv \text{S-OH}$ 、 $\equiv \text{S-O}^-$ は酸化物の表面化学種を表している。Sは金属原子(例えばマンガン酸化物の場合にはMn)を意味する。添え字のsは酸化物表面の極く近傍に存在する化学種であることを示している。式(1)、(2)のそれぞれの反応の平衡定数(表面水酸基解離定数) K_{a1}^{int} 、 K_{a2}^{int} は次式で表される。

$$K_{a1}^{int} = \frac{\{ \equiv \text{S-OH} \} [\text{H}^+]_s}{\{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \} \dots (3)}$$

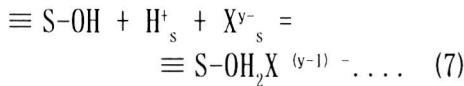
$$K_{a2}^{int} = \frac{\{ \equiv \text{S-O}^- \} [\text{H}^+]_s}{\{ \equiv \text{S-OH} \} \dots (4)}$$

ここで $\{ \}$ 、 $[\]$ はそれぞれ固相、水相での濃度を示している。

酸化物の表面に陽イオン M^{z+} または陰イオン X^{y-} が吸着する反応はそれぞれ $\equiv \text{S-O}^-$ 、 $\equiv \text{S-OH}_2^+$ による次のような配位反応と考えられる。



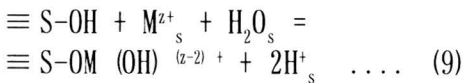
$$*K_M^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OM}^{(z-1)+}] [\text{H}^+]_s}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{M}^{z+}]_s} \dots \quad (6)$$



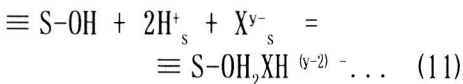
$$*K_X^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OH}_2\text{X}^{(y-1)-}]}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{H}^+]_s [\text{X}^{y-}]_s} \dots \quad (8)$$

もちろん複数の $\equiv \text{S-O}^-$ 、 $\equiv \text{S-OH}_2^+$ が M^{z+} 、 X^{y-} に配位して、それぞれ $(\equiv \text{S-O})_n$ 、 $\text{M}^{(z-n)+}$ 、 $(\equiv \text{S-OH}_2)_n \text{X}^{(y-n)-}$ のような表面化学種を形成することもある。

陽イオンに水酸化物イオンが、陰イオンに水素イオンがそれぞれ付加して吸着する場合には



$$*K_{\text{MOH}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OM}(\text{OH})^{(z-2)+}]}{[\text{H}^+]_s^2 [\equiv \text{S-OH}] [\text{M}^{z+}]_s} \dots \quad (10)$$



$$*K_{\text{HX}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OH}_2\text{XH}^{(y-2)-}]}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{H}^+]_s^2 [\text{X}^{y-}]_s} \dots \quad (12)$$

と表される。

拡散二重層に関する理論から、二重層中の位置*i*での化学種、例えば M^{z+} の濃度 $[\text{M}^{z+}]_i$ はボルツマン分布によって溶液バルク中の濃度 $[\text{M}^{z+}]$ と次のように関係づけられる。

$$[\text{M}^{z+}]_i = [\text{M}^{z+}] \exp(-zF\psi_i/RT) \quad \dots \quad (13)$$

ここで*F*はファラデー定数、 ψ_i は位置*i*と溶液バルクとの電位差、*R*は気体定数、*T*は絶対温度である。それゆえ、 K_{a1}^{int} 、 K_{a2}^{int} 、 $*K_M^{\text{int}}$ 、 $*K_X^{\text{int}}$ 、 $*K_{\text{MOH}}^{\text{int}}$ 、 $*K_{\text{HX}}^{\text{int}}$ の式は溶液バルク中の平衡濃度を用いるとそれぞれ次のように表される。

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OH}] [\text{H}^+] \exp(-F\psi_0/RT)}{[\equiv \text{SOH}_2^+]} \dots \quad (14)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-O}^-] [\text{H}^+] \exp(-F\psi_0/RT)}{[\equiv \text{S-OH}]} \dots \quad (15)$$

$$*K_M^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OM}^{(z-1)+}] [\text{H}^+] \exp[(zF\psi_1 - F\psi_0)/RT]}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{M}^{z+}]} \dots \quad (16)$$

$$*K_X^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OH}_2\text{X}^{(y-1)-}] \exp[(F\psi_0 - yF\psi_1)/RT]}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{H}^+] [\text{X}^{y-}]} \dots \quad (17)$$

$$*K_{\text{MOH}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OMOH}^{(z-2)+}] [\text{H}^+]^2 \exp[(zF\psi_1 - 2F\psi_0)/RT]}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{M}^{z+}]} \dots \quad (18)$$

$$*K_{\text{HX}}^{\text{int}} = \frac{[\equiv \text{S-OH}_2\text{XH}^{(y-2)-}] \exp[(2F\psi_0 - yF\psi_1)/RT]}{[\equiv \text{S-OH}] [\text{H}^+]^2 [\text{X}^{y-}]} \dots \quad (19)$$

ここで ψ_0 は酸化物表面での電位差、 ψ_1 は M^{z+} 、 X^{y-} の吸着位置での電位差である。(14)～(19)式中の ψ_0 、 ψ_1 を実測することは難しいが、表面電荷密度や二重層の容量からそれらを推定す

ることは可能である。また、酸化物へのイオンの吸着率が測定できるので、pH-吸着率曲線を求め、それを用いて回帰分析により平衡定数を決定することができる。Davis and Leckie (1978b and 1980) はこの方法によって銅、銀、セレン酸、クロム酸それぞれと水和酸化鉄の間での表面錯体生成定数を求めた。その結果、どの系においても単一の化学種のみが吸着しているのではなく、例えば銅では Cu^{2+} と CuOH^+ 、セレン酸では SeO_4^{2-} と HSeO_4^- の二つの化学種が同時に吸着していることが明らかになった。また、吸着イオンはすべて $\equiv\text{Fe}-\text{O}^-$ あるいは $\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ と 1:1 錯体を形成していることも分かった。

表面錯体生成定数は、陽イオンの場合にはその加水分解定数と、陰イオンの場合にはそれが形成する酸の解離定数と結びつけられる。これは例えば式 (5) および (7) で示される陽イオンの吸着反応は、 $\equiv\text{S}-\text{OH}$ を水分子に置き換えることによって加水分解の反応に擬せられる、すなわち、基本的には $\equiv\text{S}-\text{OH}$ の水酸基の反応性の大小は $\equiv\text{S}$ の存在によって左右されないことになっている。Schindler (1975) ならびに Schindler *et al.* (1976) はシリカに対する Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} などの陽イオンの表面錯体生成定数の対数値と加水分解定数の対数値が直線関係にあることを報告している。

6. 海洋での微量元素の徐掃機構

ー共沈反応に基づくアプローチ

海水中に含まれている元素が一体どのような過程によって系外に除去され

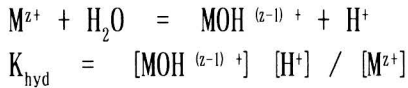
ているのか。この疑問は海洋化学者の興味を引き付けてやまない。

前述したように Piggot (1933) は海底土へのウランの濃縮は鉄やマンガンの酸化物の生成に伴って海水中のウランが共沈することにあると述べた。浜口 (1938) はその考えを一步進めて、吸着反応が海底土へのラジウムの濃縮を支配しているとした。Evans *et al.* (1938) も同様の考えを提出している。Goldschmidt (1937) はセレン、ヒ素、鉛、アンチモン、ビスマスなどが水酸化鉄沈殿への吸着によって海水から除かれるとしている。このように海洋研究のかなり初期の時代から、広義の意味での共沈現象が海水からの微量元素の除去過程に関わっていると考えられてきた。しかし、その反応の機構については意見が分かれるようである。例えば、Sillen (1961) は微量元素の除去の機構は吸着ではなく固溶体生成であるとしているし、陽イオン元素の場合には担体 (酸化物) 構成元素との置換が重要であるとも考えられている (竹松, 1994)。

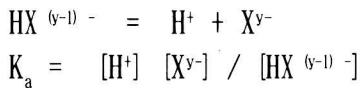
本節では前述した表面錯体生成モデルに基づいた解析について、いくつかの研究を紹介する。Schindler (1975) は、彼自身が求めたシリカへの表面錯体生成定数を用いて、各種の元素の滞留時間を計算して、測定値との比較を行なった。ここでは海水中の溶存元素はそこに懸濁するケイ酸塩物質によって除去されると仮定された。ニッケルやマグネシウムでは計算値と測定値の間によい一致が見られた。すなわち、これらの元素の海水中濃度は吸着に

よって制御されているとみられる (注 2)。

前述したように表面錯体生成定数は金属陽イオンの加水分解定数 (K_{hyd})



や陰イオンが形成する酸の解離定数 (K_a)



と関係づけられる (議論を簡単にするためにここでは M^{z+} 、 X^{y-} の吸着のみを考える)。すなわち

$$\log *K_M^{int} = a \log K_{hyd} + b \dots (18)$$

あるいは

$$\log *K_X^{int} = a' \log K_a + b' \dots (19)$$

という関係が成り立つ (Schindler, 1975; Schindler *et al.*, 1976)。

表面錯体生成定数は (16)、(17) 式から次のように表される。

$$\log *K_M^{int} = \log ([\equiv S-OM^{(z-1)+}] / [M^{z+}]) + \log [H^+] + (zF\psi_1 - F\psi_0) \log e/RT - \log [\equiv S-OH] \dots (20)$$

$$\log *K_X^{int} = \log ([\equiv S-OH_2X^{(y-1)-}] / [X^{y-}]) + (F\psi_0 - yF\psi_1) \log e/RT - \log [\equiv S-OH] - \log [H^+] \dots (21)$$

いま、海水の pH が一定であると仮定すると、海水-堆積物間の吸着反応に関しては (20)、(21) 式の $[H^+]$ 、 $[\equiv S-OH]$ 、 ψ_0 、 ψ_1 が一定とみなせる。また、 $[\equiv S-OM^{(z-1)+}] / [M^{z+}]$ 、 $[\equiv S-OH_2X^{(y-1)-}] / [X^{y-}]$ は海水と堆積物の間での元素の濃度比、すなわち分配比とおくことができる。従って表面錯体生成定数は

$$\log *K_M^{int} = \log D_M + c + zF\psi_1 \log e/RT \dots (22)$$

$$\log *K_X^{int} = \log D_X + c' - yF\psi_1 \log e/RT \dots (23)$$

となる。ここで D_M 、 D_X はそれぞれ M、X の分配比

$$D = \text{堆積物中の元素濃度 (mol/g)} / \text{海水中的元素濃度 (mol/ml)}$$

と表される。また、 c 、 c' はそれぞれ

$$c = \log [H^+] - F\psi_0 \log e/RT - \log [\equiv S-OH] \dots (24)$$

$$c' = F\psi_0 \log e/RT - \log [\equiv S-OH] - \log [H^+] \dots (25)$$

と表され一定の値をとる。(18)、(19)、(22)、(23) 式から

$$\log D_M = a \log K_{hyd} + b - c - zF\psi_1 \log e/RT$$

$$\log D_X = a' \log K_a + b' - c' + yF\psi_1 \log e/RT$$

となる。これらの式から分かるように、海水-堆積物間の元素の分配が吸着反

応によって支配されている、言い換えれば吸着反応が海水中の元素濃度を律しているとする、同電荷のイオンの分配比（対数値）は加水分解定数あるいは酸解離定数（対数値）と直線相関にあることになる。Li (1981) はこの考えに基づいて海底堆積物への分配比に対して加水分解定数あるいは酸解離定数をプロットし、それらの対数値が直線関係にあることから、微量元素の除去は堆積物への吸着によって支配されていると提案した。

同様のプロットは海洋底に産出する鉄-マンガン団塊についても行なうことができる。その結果を示したのが図3である（注3）。鉄やマンガンの酸化物を主成分とする鉄-マンガン団塊は海底のいたる所に存在していて、コバルトやニッケル、銅などの重金属を高い割合で濃縮している。この酸化物へ

の元素の濃縮機構が吸着によって支配されていて、その反応が海水からの元素の徐掃に深く関与しているのなら、上述と同じ議論が鉄-マンガン団塊の分配比にも成り立つことになる。

図3に示す実線は $\log D - \log K_{\text{hyd}}$ プロット（マンガンと鉄を除く）の一次回帰式との偏差が ± 1 にあることを示している。 $\log D$ と $\log K_{\text{hyd}}$ は基本的に直線関係にあることが分かる。中山 (1986) も同様の関係を指摘している。酸素酸陰イオンについても分配比と酸解離定数のそれぞれの対数値が直線相関にあることが報告されている（竹松, 1985 と 1998）。鉄-マンガン団塊への元素の濃縮が吸着反応によっていることが示唆される。

海成のものに比べるとはるかに小さいものの湖沼にも鉄-マンガン塊が存在する。図4は琵琶湖の鉄-マンガン

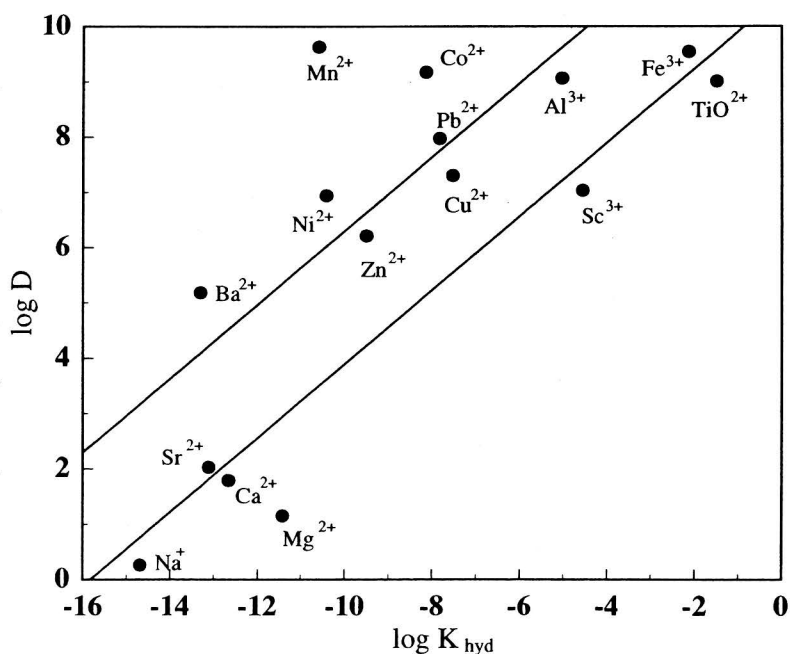


図3. 海洋における鉄-マンガン塊への金属の分配比 (D) と加水分解定数 (K_{hyd})。

塊について $\log D - \log K_{\text{hyd}}$ をプロットしたものである(注3)。図3と同様、 $\log D$ と $\log K_{\text{hyd}}$ は直線相関にある。湖沼でもやはり吸着反応によって元素の徐掃が起きていることが分かる。

一次回帰直線の傾きが海洋に比べて琵琶湖で小さくなっているのは、元素の水中溶存濃度の違いによっている。加水分解定数が小さいナトリウム、マグネシウム、カルシウムといった主要元素の濃度は海水で高く琵琶湖で低い。一方、加水分解定数が大きいアルミニウム、コバルト、鉛などの微量元素の濃度は主要元素とは逆の関係にある。加えて、鉄やマンガンの酸化物への分配比は水相中の平衡濃度に依存していて、濃度が高くなると分配比が減少することが知られている(Posselt *et al.*, 1968; Gray and Malati, 1979)。このため図の左下に位置するマグネシウム、

カルシウム、ストロンチウム、ナトリウムの分配比は海水よりも琵琶湖で高くなり、右上に位置するアルミニウム、スカンジウム、鉛などの分配比は逆に琵琶湖で小さくなる。こうして図3と図4で回帰直線の傾きが違うことになる。もちろん分配比には海水と湖水のpHの差も影響しているであろうが、上述の現象と議論は淡水湖と海洋の比較研究を試みるうえで極めて興味深い。

表面錯体生成モデルからの取扱ではないが、石橋ら(1967b)並びにIshibashi(1968)は海水中でのタンゲステン、バナジウム、モリブデンの存在量の違いを水酸化第二鉄沈殿への吸着挙動の相違から説明しようとした。これらの元素のクラーク数あるいはTaylorによる地殻存在量は表2のようになっている(石橋ら, 1967b)。それゆえ、地殻から海洋への供給量がク

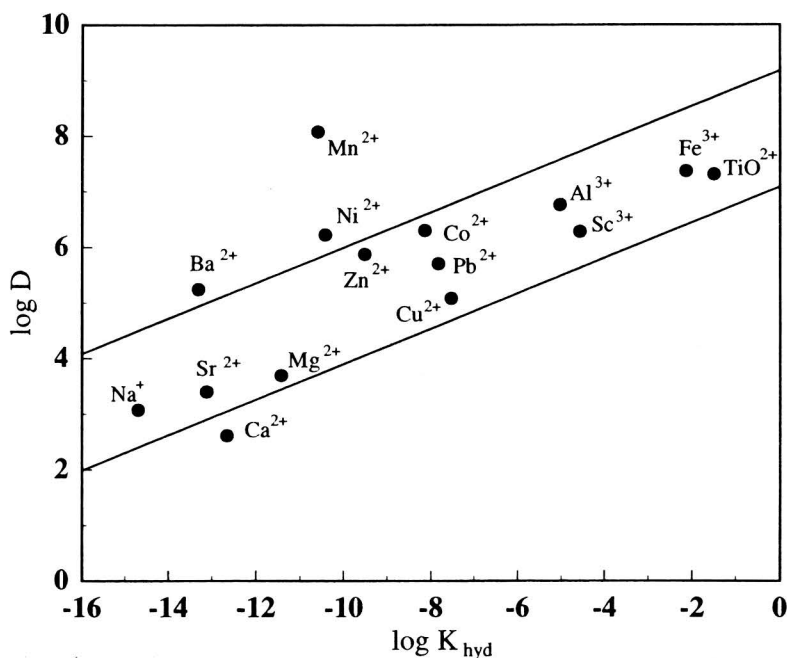


図4. 琵琶湖における鉄-マンガン塊への金属の分配比(D)と加水分解定数(K_{hyd})。

表2. バナジウム、タングステン、モリブデンのクラーク数、Taylorの地殻存在度、共沈率および海水溶存量（石橋ら、1967b）。

| | V | W | Mo |
|--------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| クラーク数 (%) | 1.5×10^2 | 6×10^3 | 1.3×10^3 |
| Taylorの値 (ppm) | 135 | 1.5 | 1.5 |
| 共沈率 (pH 8) (%) | 100 | 95 | 10 |
| 海水溶存量 (μ g/l) | 1.0 | 0.1 | 13 |

ラーク数（あるいはTaylorの値）の順序と同じであると仮定すると、海水中での溶存量は $V > W \geq Mo$ の順になるはずである。しかし実際の海水中での濃度は $Mo > V > W$ となっていて（表2、注4）、地殻存在量の順序とは一致しない。石橋らは、この相違が水酸化第二鉄沈殿への共沈によるものであるとした。図2に示すようにバナジウム、タングステンは海水中で（一般的なpHを8とすると）水酸化第二鉄沈殿にほぼ100%共沈する。一方、モリブデンの共沈率は10%程度にすぎない。したがって、海水中に供給されたバナジウム、タングステンの大部分は水酸化第二鉄のような水中懸濁物あるいは堆積物によって吸着除去されるがモリブデンは除去されず、海水中の濃度順序はクラーク数の順序とは逆転して表2のようになる。このような考え方は鉄-マンガン団塊への分配比からも支持される（Sorin *et al.*, 1987）。モリブデン、バナジウム、タングステンの分配比はそれぞれ 2.2×10^4 、 2.0×10^5 、 5.5×10^6 ml/g であって、鉄-マンガン団塊によってもタングステンが3つの元素の中で最も吸着除去されやすい。

7. おわりに

分離濃縮法としての共同沈殿法は、

古くてかつ新しい。この方法は海洋化学研究の最も初期の時代から頻りに利用されていて、水酸化第二鉄共沈法による無機成分の捕集にみられるように基礎から応用にいたるまでの数多くの詳しい研究がなされた。一方で、溶存有機物の分別に対する無機共沈法の応用や、ICPAESやICPMSなどの高感度同時分析法の出現に伴う新規な共沈担体の利用に見られるように、前処理法としての共同沈殿法には今も新たな展開が続いている。確かに共沈担体が濃縮試料の主構成物となるという不利はあるが、放射性核種のような超微量物質の捕集にも威力を発揮するという高濃縮性は他のいかなる方法と比べてもずいぶん魅力的である。

海水中の元素濃度を支配しているのは一体どんな機構なのか。共沈現象に基づく微量元素の除掃機構についての研究は、表面錯体生成モデルの出現によって新たな側面を見いだしたようにみえる。海洋という極めて複雑な系をこのモデルのみで解釈することはできないだろうが、これからますます議論が昂まっていくことを期待したい。

最後に各種の高性能機器があふれる現在とは違い、信頼にたつ方法が少なかった時代にありながら、共沈濃縮法を駆使するなどの優れた創意と工夫に

よって海洋化学における微量元素の研究の幕を開いた諸先達の努力に敬意を表したい。

注1：イオン結晶性沈殿への他イオンの共沈に際しては、沈殿中の格子イオンと溶液中の反対荷電イオンとによる化合物が難溶であればあるほど、その反対荷電イオンはよく共沈する。

注2：原著ではコバルト、銅、亜鉛、スズについても計算値と測定値はよく一致している。しかし、これらの元素については、計算に用いられた海水中濃度が、現在確からしいと考えられている値よりもはるかに高い。したがって計算が妥当であるかどうか疑わしい。

注3：図3、4に示した分配比Dは、各元素についての水中濃度と鉄-マンガン塊中濃度の報告値をもとに著者によって計算された。海水中濃度：野崎(1985と1992)。湖水中濃度：小山(1974)、Nojiri *et al.* (1985)、松井ら(1987)、Sugiyama *et al.* (1992)。海成の鉄-マンガン塊中濃度：Cronan(1976)。湖成の鉄-マンガン塊中濃度：Takamatsu *et al.* (1985)。加水分解定数 K_{hyd} はHogfeldt(1982)の値によった。

注4：表2での海水中のタンゲステン濃度は、現在確からしいと考えられている値より10倍ほど高いが、この議論に支障を来たすわけではない。

参 考 文 献

Akagi, T., Y. Nojiri, M. Matsui and H. Haraguchi (1985a) Zirconium coprecipitation for simultaneous multielement determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, **39**, 662-667.

Akagi, T., K. Fuwa, and H. Haraguchi (1985b) Simultaneous multi-element determination of trace metals in sea water by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with gallium. *Anal. Chim. Acta*, **177**, 139-151.

青木豊明, 宗森信 (1983) 水酸化鉄(III)へのアミノ酸の吸着. 日化誌, p. 1267-1270.

Bailey, T. H. and S. J. Lyle (1965) Coprecipitation of iron(III) and zinc ions with aluminum tris-(8-hydroxyquinolate). *Talanta*, **12**, 563-566.

Boswell, S. M. and H. Elderfield (1988) The determination of zirconium and hafnium in natural waters by isotope dilution mass spectrometry. *Mar. Chem.*, **25**, 197-209.

Burton, J. D., F. Culkin and J. P. Riley (1959) The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **16**, 151-180.

Cabezón, L. M., M. Caballero, R. Cela and J. A. Perez-Bustamante (1984) Simultaneous separation of copper, cadmium and cobalt from sea-water by co-flotation with octadecylamine and ferric hydroxide as collectors. *Talanta*, **31**, 597-602.

Chen, J. H., R. Lawrence Edwards and G. J. Wasserburg (1986) ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **80**, 241-251.

Collier, R. W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, **309**, 441-444.

Cronan, D. S. (1976) Manganese nodules and other ferro-manganese oxide deposits. J. P. Riley and R. Chester ed. *Chemical Oceanography* 5, p. 217-263, Academic Press.

大道寺英弘, 田村正平, 松原道夫 (1985) 誘導結合プラズマ発光分析法による海水中の希土類およびトリウム の定量. 分析化学, **34**, 340-345.

Davis, J. A. (1977) Adsorption of trace metals and complexing ligands at the oxide/water interface. Ph. D. thesis, Stanford University, Stanford, Calif.

Davis, J. A., R. O. James, and J. O. Leckie (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface 1. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Coll. Interface Sci.*, **63**, 480-499.

- Davis, J. A., and J. O. Leckie (1978a) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1309-1315.
- Davis, J. A., and J. O. Leckie (1978b) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Coll. Interface Sci.*, **67**, 90-107.
- Davis, J. A., and J. O. Leckie (1980) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface 3. Adsorption of anions. *J. Coll. Interface Sci.*, **74**, 32-43.
- Dzombak, D. A., and F. M. M. Morel (1990) Surface complexation modeling. John Wiley & Sons, New York.
- Evans, R. D., A. F. Kip and E. G. Moberg (1938) The radium and radon content of Pacific Ocean water, life and sediments. *Am. J. Scxi.*, **36**, 241-259.
- 藤永太一郎, 桑本融, 村井重夫, 木原壯林, 中山英一郎 (1971) クロム (III), クロム (VI) の水酸化鉄 (III) 沈殿による共同沈殿. 日化誌, **92**, 339-344.
- 藤永太一郎, 小山睦夫, 伊豆津公佑, 姫野貞之, 川嶋宗継 (1974) 水酸化鉄 (III), 水酸化アルミニウム沈殿によるヒ素 (V), ヒ素 (III), アンチモン (III) の共沈. 日化誌, p. 1489-1493.
- 藤永太一郎, 桑本融 (1976) 分析化学よりみた海水. 海洋化学研究, p. 23-28, 海洋出版.
- 藤永太一郎, 伊豆津公佑, 堀智孝, 杉山雅人, 藤永薫 (1994) 基礎分析化学, 朝倉書店.
- Goldschmidt, V. M. (1937) The principle of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.*, p.655-672.
- Gray, M. J. and M. A. Malati(1979) Adsorption from aqueous solution by δ -manganese oxide. I. Adsorption of the alkaline-earth cations. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29**, 127-134.
- Grieken, R. V.(1982) Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques. *Anal. Chim. Acta*, **143**, 3-34.
- Haber F.(1927) Das gold im meerwasser.(Gold in sea Water.) *Z. Angew. Chem.*, **40**, 303-314.
- Haendler H. M. and T. G. Thompwn(1939) The determination and occurrence of aluminum in sea water. *J. Mar. Res.*, **2**, 12-16.
- Hahn, O.(1976) Applied radiochemistry. Cornell Univ. Press.
- 浜口博 (1938) 深海底土の化学的研究 (其一) 深海底土のラヂウム含量 (第一報). 日化誌, **59**, 171-177.
- Hirade, M., T. Ito, M. Baba, H. Kawaguchi and A. Mizuike(1980) Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **52**, 804-807.
- 東慎之介 (1959) 海水中のトリウムに就て. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **15**, 65-68.
- 平木敬三, 由井収, 平山宏, 西川泰治, 重松恒信 (1973) 海水中のセレンのけい光定量. 分析化学, **22**, 712-718.
- Hogfeldt, E. (1982) Stability constants of metal-ion complexes -Part A- Inorganic ligands. Pergamon Press.
- 堀智孝, 杉山裕子, 杉山雅人 (1994) 水酸化鉄 (III) によるカルボン酸並びにその類縁化合物の捕集と構造化学的体系化. 分析化学, **43**, 965-970.
- Hori, T., M. Moriguchi, M. Sasaki, S. Kitagawa, nad M. Munakata(1985) Preconcentration of some phosphorus-containing anions by adsorption on hydrated iron(III)oxide. *Anal. Chim. Acta*, **173**, 299-303.
- Hori, T., and M. Sugiyama(1992) The use of hydrous iron(III) oxide in a concentration step for the trace analysis of organophosphorus compounds in aqueous solutions. *Analyst*, **117**, 893-897.
- Hudnik, V., S. Gomiscek and B. Gorenc(1978) The determination of trace metals in mineral waters Part 1. Atomic absorption spectrometric determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb by electrothermal atomization after concentration by coprecipitation. *Anal.*

- Chim. Acta*, **98**, 39-46.
- 石橋雅義, 倉田耕造, 廣部次夫 (1940) 海洋に関する化学的研究 (第七報) 海水及び苦汁に於ける銅含有量に就て. 日化誌, **61**, 726-728.
- 石橋雅義, 藤永太一郎 (1952) 海洋に関する化学的研究 (第28報) 多量の鉄中及び海水中のアルミニウムの定量について. 日化誌, **73**, 783-785.
- 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本融 (1958) 海洋に関する化学的研究 (第77報) モリブデンの水酸化第二鉄に対する共沈について. 日化誌, **79**, 1496-1499.
- 石橋雅義, 田伏正之 (1959) リンモリブデン酸錯体抽出法によるリン酸の吸光光度定量法. 分析化学, **8**, 588-593.
- 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本融 (1960) 海洋に関する化学的研究 (第81報) タングステンの水酸化第二鉄沈殿に対する共同沈殿について. 日化誌, **81**, 392-395.
- 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本融, 沢本博道 (1964) バナジウム (IV) の水酸化鉄 (III) 沈殿による共沈. 日化誌, **85**, 763-766.
- 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本融, 荻野善紀 (1967a) ウラン (IV) の水酸化鉄 (III) 沈殿による共同沈殿. 日化誌, **88**, 73-76.
- 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本融, 村井重夫 (1967b) セレン (IV) の水酸化鉄 (III) 沈殿による共同沈殿. 日化誌, **88**, 76-80.
- Ishibashi, M., T. Shigematsu and Y. Nakagawa(1951a) The quantitative determination of arsenic in sea-water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **24**, 68.
- Ishibashi, M., T. Shigematsu and Y. Nakagawa(1951b) The quantitative determination of vanadium in sea-water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **24**, 69.
- Ishibashi, M., T. Shigematsu and Y. Nakagawa(1951c) Quantitative determination of nickel and cobalt in sea water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **26**, 68.
- Ishibashi, M. (1953) Studies on minute elements in sea-water. *Rec. Oceanogr. Works Japan*, **1**, 88-92.
- Ishibashi, M., T. Shigematsu, and Y. Nishikawa(1956) On the amount of beryllium in sea water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **34**, 210-213.
- Ishibashi, M., T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Sugibayashi, H. Sawamoto, Y. Ogino, and S. Murai(1968) Fundamental investigation on the dissolution and deposition of some transition elements in the sea. *Rec. Oceanogr. Works Japan*, **9**, 169-177.
- 石野二三枝, 青木豊明, 宗森信 (1982) 鉄 (III) および銅 (II) 混合水酸化物を用いるアミノ酸の濃縮. 日化誌, p. 681-684.
- 石野二三枝, 宗森信 (1983) 鉄 (III) とピスマス (III) との混合水酸化物を用いる酸性アミノ酸の捕集. 日化誌, p. 380-384.
- Kinniburgh, D. G., M. L. Jackson, and J. K. Syers(1976) Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 796-799.
- Koch, O. G., and G. A. Koch-Dedic(1974) *Handbuch der spurenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin.
- 小山睦夫 (1961) 各種原子価のルテニウムの溶存条件と水酸化第二鉄への共同沈殿. 日化誌, **82**, 1182-1186.
- 小山睦夫 (1974) 化学成分の変化. 藤永太一郎編: 琵琶湖の動態, p. 109-136, 時事通信社.
- Kusakabe, M., T. L. Ku, J. R. Southon, J. S. Vogel, D. E. Nelson, C. I. Measures and Y. Nozaki(1987) Distribution of ^{10}Be and ^9Be in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **82**, 231-240.
- 桑本融 (1960) 海洋に関する化学的研究 (第84報) バナジウムの水酸化第二鉄沈殿による共同沈殿. 日化誌, **81**, 1669-1673.
- Lai, M. G. and H. V. Weiss(1962) Cocrystallization of ultramicro quantities of elements with thionalid. Determination of silver in seawater. *Anal. Chem.*, **34**, 1012-

- 1014.
- Leckie, J. O., A. R. Appleton, N. B. Ball, K. F. Hayes and B. D. Honeyman(1984) Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. EPRI-910-1, Electric Power Research Institute, Palo Alto, Calif.
- Li, Y.-H.(1981) Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1659-1664.
- Lyle, S. J. and D. L. Southern(1964) Coprecipitation studies of some trivalent metal ions with aluminum tris-(8-hydroxyquinolate). *Talanta*, **11**, 1239-1248.
- 松井正和, 木原壯林, 杉山雅人 (1987) 琵琶湖水系におけるトレース量元素の動態に関する研究. 文部省科学研究費特別研究「環境科学」研究公報, No37, 85-87.
- Matsui, M.(1966) The coprecipitation behavior of rare earth elements with calcium oxalate upon precipitation from a homogeneous system. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1114-1119.
- Matsui, M., M. Munakata and T. Shigematsu(1967) Effect of organic coprecipitants on the coprecipitation of metal chelates. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **45**, 273-281.
- Micheal Siu, K. W. and S. S. Berman(1984) Determination of selenium(IV) in sea water by gas chromatography after coprecipitation with hydrous iron(III)oxide. *Anal. Chem.*, **56**, 1806-1808.
- Minczewski, J., J. Chwastowska and R. Dybczynki(1982) Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. John Wiley & Sons, New York.
- Moore, R. V.(1982) Dibenzyl ammonium and sodium dibenzylidithiocarbamates as precipitants for preconcentration of trace elements in water for analysis by energy dispersive X-ray fluorescence. *Anal. Chem.*, **54**, 895-897.
- Murray, J. W.(1975) The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 505-519.
- 中山英一郎 (1986) 海洋における重金属元素の分布と挙動. 海洋科学, **18**, 749-757.
- Nakayama, E., T. Kuwamoto, H. Tokoro and T. Fujinaga(1981) Chemical speciation of chromium in sea water. Part 3. The determination of chromium species. *Anal. Chim. Acta*, **131**, 247-254.
- 長井正博 (1995) 水圏の自然浄化に対する溶存ケイ酸の役割とその構造化学的体系化. 京都大学大学院人間・環境学研究科修士論文.
- Nojiri, Y., T. Kawai, A. Otsuki and K. Fuwa(1985) Simultaneous multielement determination of trace metals in lake waters by ICP emission spectrometry with preconcentration and their background levels in Japan. *Water Res.*, **19**, 503-509.
- 野崎義行 (1985) 海洋化学の最近の進展. 地球化学, **19**, 59-64.
- 野崎義行 (1992) 海水中の微量元素: 平均濃度と北太平洋における鉛直分布. 地球化学, **26**, 25-39.
- 尾方昇 (1965) 凝集処理法による海水微量成分の採取におけるpHの影響について. 日海誌, **19**, 158-163.
- Panayappan R., D. L. Venezky, J. V. Gilfrich, and L. S. Birks(1978) Determination of soluble elements in water by X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with polyvinylpyrrolidone-thionalide. *Anal. Chem.* **50**, 1125-1126.
- Park K., J. M. Williams, J. M. Prescott and D. W. Hood(1962) Amino acids in deep-sea water. *Science*, **38**, 531-532.
- Piggot, C. S.(1933) Radium content of ocean-bottom sediment. *Am. J. Sci.*, **25**, 229-238.
- Posselt, H. S., F. J. Anderson and W. J. Weber, Jr.(1968) Cation sorption on colloidal hydrous manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 1087-1093.
- Rona, E., D. W. Hood, L. Muse and B. Buglio(1962) Activation analysis of manganese and zinc in sea water. *Limnol. Oceanogr.*, **7**, 201-206.

- Schindler, P. W.(1975) Removal of trace metals from the oceans : a zero order model. *Thalassia Jugoslavica*, **11**, 101-111.
- Schindler, P. W., B. Furst, R. Dick, and P. U. Wolf(1976) Ligand properties of surface silanol groups I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . *J. Coll. Interface Sci.*, **55**, 469-475.
- 重松恒信, 田伏正之, 西川泰治, 平木敬三, 合田四郎, 井上玲子 (1963) 鉱物および海水中的のスカンジウムの定量. 日化誌, **84**, 336-339.
- 重松恒信, 西川泰治, 日下部富夫 (1964) 海水中的チタンの定量. 日塩誌, **17**, 232-238.
- 重松恒信 (1968) 海水中的の微量成分. 日海誌, **21**, 221-229.
- 重松恒信, 西川泰治, 平木敬三, 合田四郎, 辻本善守 (1971) 海水中的のセリウムのけい光光度定量. 分析化学, **20**, 575-581.
- 重松恒信 (1973) 共沈殿分離. 分析化学, **22**, 618-624.
- 重松恒信, 松井正和 (1975) 液相-固相間の成分分配. 日本化学会編, 新実験化学講座1, 基本操作1, p. 311-317, 丸善.
- Shigematsu, T., M. Tabushi and M. Matsui(1962) Coprecipitation of scandium with calcium oxalate. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **40**, 381-387.
- Shigematsu, T., M. Tabushi and M. Matsui(1964) The coprecipitation of yttrium with calcium oxalate. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1610-1613.
- Shigematsu, T., M. Tabushi, T. Aoki, O. Fujino, Y. Nishikawa, and S. Goda(1967) Activation analysis of lanthanum and europium in sea water and lake water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **45**, 307-317.
- Shigematsu, T., M. Tabushi, M. Matsui and M. Munakata(1968) The coprecipitation and the spectrophotometric determination of uranium as dibenzoylmethane chelate. *Bull. Chem. Soc. Jpana.*, **41**, 1610-1614.
- Shigematsu, T., T. Omori, T. Aoki, and M. Matsui(1975) Coprecipitation behavior of zinc in the oxygenation process of ferrous irons. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **53**, 435-443.
- Sillen, L. G(1961) The physical chemistry of sea water. *Oceanography, Amer. Asso. Adv. Sci. Publ.*, p.549-582.
- Sims, J. R. and F. T. Bingham(1968) Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials. II. Sesquioxides. *Soil. Soc. Am. J.*, **32**, 364-369.
- Singh, S. K. and V. Subramanian(1984) Hydrous Fe and Mn oxides - Scavengers of heavy metals in the aquatic environment. *CRC Criti. Rev. Environ. Contr.*, **14**, 33-90.
- Sorin, Y., K. Isshiki, T. Kuwamoto and E. Nakayama(1987) Tungsten in north Pacific waters. *Mar. Chem.*, **22**, 95-103.
- Stumm, W, and J. J. Morgan(1981) Aquatic chemistry. *John Wiley & Sons*. New York.
- Sugawara, K., M. Tanaka and H. Naito(1953) New colorimetric microdetermination of vanadium in natural waters. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 417-420.
- Sugiyama, M., T. Hori, S. Kihara, and M. Matsui(1992) A geochemical study on the specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 597-605.
- 杉山雅人 (1998) 未発表.
- Takamatsu, T., M. Kawashima, M. Matsushita and M. Koyama(1985) General distribution profiles of thirty-six elements in sediments and manganese concretions of Lake Biwa. *Japanese J. Limnol.*, **46**, 115-127.
- 竹松伸 (1985) 海水中的の酸素酸濃度はどのようにして決まるか. 海洋科学, **17**, 558-563.
- 竹松伸 (1994) 海産の鉄-マンガン団塊およびクラストの化学組成. 海の研究, **3**, 277-290.
- 竹松伸 (1998) 海洋に産する鉄-マンガン団塊およびクラストの化学組成 (2): 希土類元素, 酸化され易い元素および酸素酸元素. 海の研究, **7**, 305-321.
- 竹本修明, 北村秀樹, 久下芳生, 中川茂, 村田勝夫, 池田重良 (1976) ジベンジリデン-D-ソルビトールゲル共沈法を

- 利用する水中微量元素のけい光X線分析. 分析化学, **25**, 40-44.
- Tatsumoto M., W. T. Williams, J. M. Prescott and D. W. Hood(1961) Amino acids in samples of surface sea water. *J. Mar. Res.*, **19**, 89-95.
- Vanderstappen, M.G., and R. E.V. Grieken (1978) Co-crystallization with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, and X-ray fluorescence for trace metal analysis of water. *Talanta*, **25**, 653-658.
- Weisel, C. P., R. A. Duce and J. L. Fasching (1984) Determination of aluminum, lead, and vanadium in north Atlantic seawater after coprecipitation with ferric hydroxide. *Anal. Chem.*, **56**, 1050-1052.
- Yokoi, H., T. Tsutsui, Y. Mori and T. Mitani(1991) Selective removal of sugars from aqueous solutions by adsorption on precipitated iron(III) hydroxide. *Chem. Lett.*, p.2231-2232.

[英文要旨]

Coprecipitation and Study of Ocean chemistry

Masahito Sugiyama

*Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University,
Yoshida-Nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan*

Information concerning coprecipitation is very important for the study of ocean chemistry. This phenomenon has been applied to many preconcentration and separation methods for various chemical components in sea water, and the coprecipitation method is essential for seawater analysis, nowadays. In addition, this phenomenon performs a very significant role as a scavenging process of trace elements in sea water.

I reviewed here, ocean chemical studies dealing with the coprecipitation phenomenon were reviewed. Firstly, coprecipitation as a pretreatment method was discussed with the regards to its application in seawater analysis. Secondly, the surface complexation model which successfully interprets the mechanism of surface adsorption, a coprecipitation reaction, was outlined. Finally, studies focusing on removal of trace elements from seawater were discussed in relation to this model.