

カソードィックストリッピングボルタンメトリーを用いた 海水中の微量鉄の分析

小 畑 元*

1. はじめに

High Nutrient, Low Chlorophyll (HNLC) 海域において、鉄が生物生産の制限因子になっている可能性が指摘されて以来 (Martin *et al.*, 1988), 海水中の鉄に関する研究は大きな発展を遂げた。この鉄に関する研究は、海水中の鉄の分析化学的研究と大きく関わり合っている (詳しい背景については「海と湖の化学」を参照されたい)。

筆者は故中山英一郎先生 (当時京都大学理学部附属機器分析センター) と京都工芸繊維大学柄谷肇先生のご指導を仰ぎ、ルミノール-過酸化水素系化学発光法とキレート樹脂カラム濃縮法を組み合わせ、海水中の極微量鉄 (数十 pM レベル) の自動分析法を開発した (Obata *et al.*, 1993; 1997)。この内容と背景については、すでにいくつかの総説に詳しく述べられている (中山, 1996; 小畑, 2003)。この分析法は、船上で自動測定ができるという点で有用であり、現在でも様々な研究機関に利用されている (例えば西岡, 2006)。しかしながら、この方法はかなりトレーニングを積んだ人間しか上手く使うことが出来ず、誰もが簡単に扱えるというわけにはいかなかった。今後の海洋研究の発展を考えると、生物生産に関わる他の栄養塩などと同様に、モニタリングという形で常に測定を継続できるシステムが必要であった。

2. カソードィックストリッピングボルタンメトリー

船上で海水中の鉄を測定するための方法を表 1 に示した。その中で吸着カソードィックストリッピングボルタンメトリー (Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry: ACSV) は比較的簡便で、誰にでも使える方法である。海洋化学の分野でよく利用される ACSV は、市販の吊り下げ水銀電極を用いた方法である。まず海水試料に配位子を添加することで金属錯体を生成させ、水銀電極表面へ吸着濃縮する。その後、電位を負に掃引する際に検出される還元電流を測定する。この還元電流と海水中の金属イオン濃度が比例することを利用して定量を行う (詳しくは「海と湖の化学」参照)。10以上の元素について、実際の外洋水レベルの濃度が測定可能である (図 1)。筆者は大学院生時代に ACSV を使った経験はなかったが、海水中のチタンを高感度に測定できる方法が大阪教育大学の横井邦彦先生によって開発されており、興味を持っていた (Yokoi and van den Berg, 1991)。海洋における鉄の挙動を解析する時、比較する金属元素としてチタンが有効ではないかと考えたからである。そこで、滋賀県立大学で日本学術振興会特別研究員をしていた時、横井先生の研究室に出入りし、測定法を教えてください。マンデル酸と塩素酸ナトリウムを用いる方法であるが、極めて高感度な方法である (検出限界 7pM)。また、よく手入れされた装

*東京大学海洋研究所海洋化学部門海洋無機化学分野講師

第25回石橋雅義先生記念講演会 (平成17年4月28日) 講演

置を用いれば、比較的簡単に海水中の微量金属元素を定量できるという印象を持った。結局、外洋表層水レベルのチタン（～2pM）を測定することはできなかったが、この貴重な体験が後の研究で生かされることになった。

その後、海水中の微量鉄の測定を時系列モニタリングできるくらいに簡便化する方法を真剣に考え始めた。しかし、そもそも船上で利用できる方法は限られており（表1）、化学発光法以外ではACSVしか考えられなかった。そこで、ACSVによる鉄分析法にフロー系を導入して自動化するという申請書を書き、1999年度日本学術振興会海外特別研究員に応募した。行き先は英国リバプール大学である。横井先生が海水中のチタンや鉄の分析法を研究されたのがリバプール大学であり、C.M.G. van den Berg教授が精力的にACSVを用いた分析法を開発中であった。リバプール大学では、ACSVとフロー系を組み合わせた分析法も開発しており（Colombo *et al.*, 1997）、自動化することも可能だと聞いていた。van den Berg教授とは1997年にフランスのプレストで行われたMARC' MOR (Marine Analytical Chemistry

for Monitoring and Oceanographic Research) という Workshop で話をしたことがあった。面識があったせいか、快く受け入れ先を引き受けていただいた。海外特別研究員にも何とか採用され、2000年2月から渡英することになった。

3. ACSVによる海水中の微量鉄の分析

多くの外洋表層では鉄が欠乏しており、最も低いところで20pM程度であるという報告もあった（Martin, 1991）。我々の開発したルミノール-過酸化水素系化学発光法とキレート樹脂濃縮法によっても、表層で10pM以下の濃度になる海域が報告されている（Obata *et al.*, 1997）。そのため、外洋域を対象とする分析法であれば、少なくとも50pM程度まで測定できる方法を開発することが望ましい。一方、海洋化学の分野でACSVが注目されていたのは、海水中の微量金属元素のスペシエーションに利用できるからであった。銅をはじめとして、亜鉛、鉄、コバルトのスペシエーションに現在でも応用されている（横井, 2005）。このスペシエーションは、目的とする金属イオンを海水試

1	H																He	
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8		1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図1. ACSVによって外洋水レベルの濃度が測定可能な元素

表 1. 海水中の微量鉄の船上分析法

detection method	detection reagent	preconcentration method	iron species determined	reported limit of detection (pM)	reference
LC & colorimetry Colorimetry	Ferrozine	C ₁₈ column	dissolved iron(II)	100	Yi et al., 1992
	Ferrozine	C ₁₈ column	dissolved iron(II) and iron(III)	Fe(II) 100 (3s), Fe(III) 300 (3s)	Blain and Treguer, 1995
Chemiluminescence	brilliant sulfoflavin/H ₂ O ₂	Vinyl polymer immobilized 8-HQ	iron(II)	450	Elrod et al., 1991
Chemiluminescence	Luminol/H ₂ O ₂	Alkoxide glass immobilized 8-HQ	dissolved iron(III)	10 (3s)	Obata et al., 1993, Obata et al., 1997
Chemiluminescence	Luminol	Vinyl polymer immobilized 8-HQ	total dissolvable iron	Not reported	Powell et al., 1995
Chemiluminescence	Luminol/H ₂ O ₂	Vinyl polymer immobilized 8-HQ	total dissolvable iron	40 (3s)	Bowie et al., 1998
Chemiluminescence	Luminol/H ₂ O ₂	Vinyl polymer immobilized 8-HQ	dissolved iron	21 (3s)	de Jong et al., 1998
Catalytic spectrophotometry	N,N-dimethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride (DPD)/H ₂ O ₂	Vinyl polymer immobilized 8-HQ	total iron	25 (3s)	Measures et al., 1995
ACSV	ACSV	1-nirtoso-2-naphthol	iron(II) and iron(III)	30 (3s)	Yokoi and van den Berg, 1992
		1-nirtoso-2-naphthol	iron(II) and iron(III)	Fe(II) 120 (3s), Fe(III) 77 (3s)	Gledhill and van den Berg, 1994
ACSV	ACSV	salicylaldoxime	organic iron speciation	Not reported	Rue and Bruland, 1995
ACSV	ACSV	2-(2-thiazoylazo)-p-cresol (TAC)	organic iron speciation	100 (3s)	Croot and Johansson, 2000
ACSV	ACSV	2,3-dihydroxynaphthalene (DHN)	total iron	13 (3s)	Obata and van den Berg, 2001

料に添加するという金属滴定法に基づいており、「反応性のある (labile)」画分と溶存総金属濃度の差から、天然有機配位子濃度と有機金属錯体の安定度定数を求めるという方法である。海水中の鉄に関しても多くの研究が行われているが、人工的に鉄を添加した海水を測定することが多く、ACSV で50pM 程度の濃度を測定することは、あまり想定されていなかった。いくつかの方法を調べてみたが、最も高感度な方法は横井先生がリバプール大学で開発された1-nitroso-2-naphthol(1N2N) を用いる方法であった (検出限界30pM; Yokoi and van den Berg, 1992)。この方法では通常の 1N2N による ACSV に過酸化水素を酸化剤として添加し、接触反応を利用して高感度に鉄の測定を行う。海水中の pM レベルの微量金属元素を ACSV で測定する上で、接触反応は強力な手法である。

リバプールに着いて、まず ACSV を用いて数十 pM オーダーの鉄を測定する手法を確立しようと考えた。そこで van den Berg 教授に相談したところ、横井先生が過酸化水素を酸化剤として使っているところを、臭素酸カリウムに変えてもよい (Aldrich and van den Berg, 1998) という話を聞いた。ただ 1N2N 法にもやや問題があった。それはブランク値が鉄200-300pM 相当から下がらないということであった。このブランク値について、1N2N に含まれる不純物に起因するピークが、鉄-1N2N 錯体の還元電流のピークと重なり、測定を妨害しているという報告もあった (Wu and Luther, 1994)。Wu らは、接触反応を使わなければ不純物のピークと鉄-1N2N 錯体のピークを分離できるとしていたが、リバプール大学では再現できておらず、van den Berg 教授はむしろ鉄の汚染に起因しているのではないかと疑っていた。試料の接する器具、試薬、操作、あらゆる

ところから鉄は汚染する可能性があり、このような場合もブランク値が高くなってしまふ。そこで、筆者はブランク値を下げるべく、試薬の精製、器具の洗浄などを開始した。この実験を1-2ヶ月続け、ある程度までブランク値を下げることはできたが、いくらクリーン技術を用いても、200pM 以下には決して下がらなかった。どうも Wu らの言うように、このブランク値は 1N2N の不純物に起因しているような直感を得たが、実証はできなかった。Wu らは EG&G 社の装置を用い、リバプール大学は Methrom 社製の装置を用いているという違いもあったため、なかなか結果を再現できなかった。最終的には Square wave mode の10Hz で掃引するという極端な条件で測定することにより、この妨害ピークを何とか分離することに成功した (図2)。しかし、この条件ではとても数十 pM のレベルは測定できなかった。その後、1N2N の不純物を除くべく、精製を試みたが、これも上手くいかなかった。そこで、1N2N 法は断念し、pM レベルの鉄を測定する

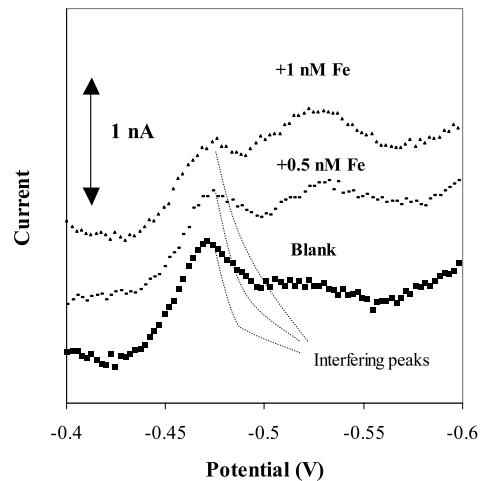


図2. CSV scans for iron in seawater in presence of 20 μ M 1N2N and PIPES (pH7.0) using 180 s deposition time.

ための方法をまた新たに探し出すことにした。振り出しに戻ってしまった。

4. 新しい測定系の模索

既存の方法をもう一度見直すため、過去の文献をいろいろと調べ、鉄の分析に利用可能な配位子を探した。新しい配位子を探すコツはないかと van den Berg 教授に尋ねてみたところ、錯体の安定度定数が大きいこと、 π 電子系を有する有機物などを条件として挙げられたが、結局のところは「empirical」と言われてしまった。それならばと、30種類くらいの配位子を試したが、実際に鉄を検出できたものはそれほど多くはなかった。感度はともかく鉄を検出できた配位子を表 2, 3 に示す。ACSV では主に、吸着した錯体のうち 1) 金属元素そのものの選

元電流を検出する場合と、2) 配位子の還元電流を測定して間接的に金属イオンを検出する場合の 2 通りがある (van den Berg, 1991)。表 3 に挙げた TAC や PAN などの比色試薬は 2) の場合が多い。2) の場合は接触反応を使えないなど不利な点も多いが、どの程度まで測定できるかを調べる意味で、条件の最適化を行った。この中では表 3 に示したように、2-(2-thiazoylazo)-p-cresol (TAC; Croot and Johansson, 2000) が比較的高感度であることが分かった。最適条件を検討し、なんとか 100 pM 程度までの分析が可能となった (図 3)。しかし、鉄のピークの直前に錯生成していない TAC に起因するピークが存在し、このピークが 100 pM 以下の鉄の定量には問題となった。また、これらの比色試薬は、試料を入れるテフ

表 2. ACSV による鉄分析のために用いたリガンド及びその感度 (その 1)

Compound	Abbreviation	Oxidant (if any)	pH	Sensitivity (nA*nM ⁻¹ *min ⁻¹)
2-nitroso-1-naphthol	2N1N		7	0.047
Salicylaldoxime	SA		8	0.051
1-amino-2-naphthol	AN		8	0.065
Cupferron			7	0.13
Catechol			7	0.14
Pyrogallol			7	0.47
Mandelic acid			8	0.5
N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine	BPA	hydrogen peroxide	8	0.14
1-nitroso-2-naphthol	1N2N	bromate	8	1.6
2,3-dihydroxynaphthalene	DHN	bromate	8	7.9

表 3. ACSV による鉄分析のために用いたリガンド及びその感度 (その 2)

Compound	Abbreviation	pH	Sensitivity (nA*nM ⁻¹ *min ⁻¹)
Solochrome violet RS	SVRS	5	0.029
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	PAN	5	0.21
4-(2-pyridylazo)resorcinol	PAR	7	0.67
2-(2-thiazoylazo)-4-methylphenol	TAC	8	2.2

ロンセルの壁面にも吸着しやすく、セルの洗浄にも十分注意する必要があった。将来的にフロー系にするには困難が予想されるため、ここでは利用することを諦めた。しかし、nMレベルの鉄を測定するには便利な方法であるため、陸水学や沿岸海洋学においては十分利用できる。

吸着した錯体の金属イオンを還元する1)の場合、接触反応を利用できる可能性があり理想的である。これまでに報告のある方法は一通り最適化を試みた(表2)。スペシエーションではサリシルアルドキシムを用いる方法が最も適していると言われていたが(Rue and Bruland, 1995)、微量鉄の測定には感度が足りなかった。その後4ヶ月ほど、毎日試行錯誤を

続けたが、これはといった結果は全く得られなかった。あまりに研究が進展しないので、見かねた van den Berg 教授からは、「テーマを変えてみてはどうか」と勧められた。しかし、途中でやめるのはどうも嫌だったので、あと「1ヶ月やってみます」と言ってそのまま研究を続けた。こうして当てもなくひたすら実験を続けていたが、そのうちに何となく鉄を検出できる試薬のパターンが見えてきた。その中で有望に思えたのが、カテコールである。カテコールによる鉄の分析法はすでに存在したが、高感度ではなかった(van den Berg and Huang, 1984)。カテコール自身が分解しやすく、使いづらい試薬であると聞かされており、接触反応による増

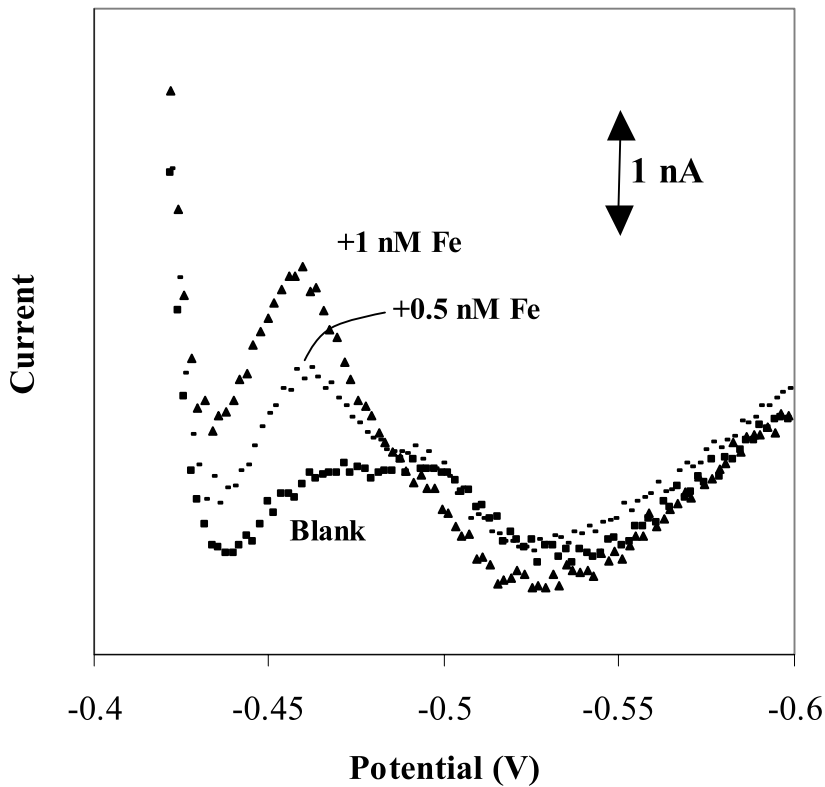


図3. CSV scans for iron in seawater in presence of $10\mu\text{M}$ TAC and HEPPS (pH8.0) using 60 s deposition time.

感作用も見つかっていなかった。ただ、「カテコールに似た試薬で、もう少し安定な試薬があれば上手くいくのではないか」という直感をえたので、Pyrogallol などカテコールに似た試薬をいくつか試してみた。こうして、最終的に見つけたのが 2, 3-dihydroxynaphtohol (DHN) である。水に溶けにくいので、メタノールに入れて保存したが、冷蔵庫に入れておけば 1 ヶ月くらいは安定に使えることも明らかになった。また、過酸化水素、臭素酸カリウムを添加すると感度が飛躍的に上昇することも分かってきた。さらに DHN は再結晶により容易に精製でき、ブランク値も 10pM 以下のレベルまで下

げることができた (図 4)。ようやく理想的な測定系が見つかったのはリバプールに来て半年ほど経った時であった。

5. フロー系

この DHN と臭素酸カリウムを用いる方法により、検出限界は 13pM となった (Obata and van den Berg, 2001)。ACSV で鉄を測定する方法としては現在のところ最も高感度である (表 1)。この研究の最終目標はフロー系を導入して自動化することであったが、途中で中断することになった。海外特別研究員の任期途中で東京大学海洋研究所の故野崎義行先生から声を

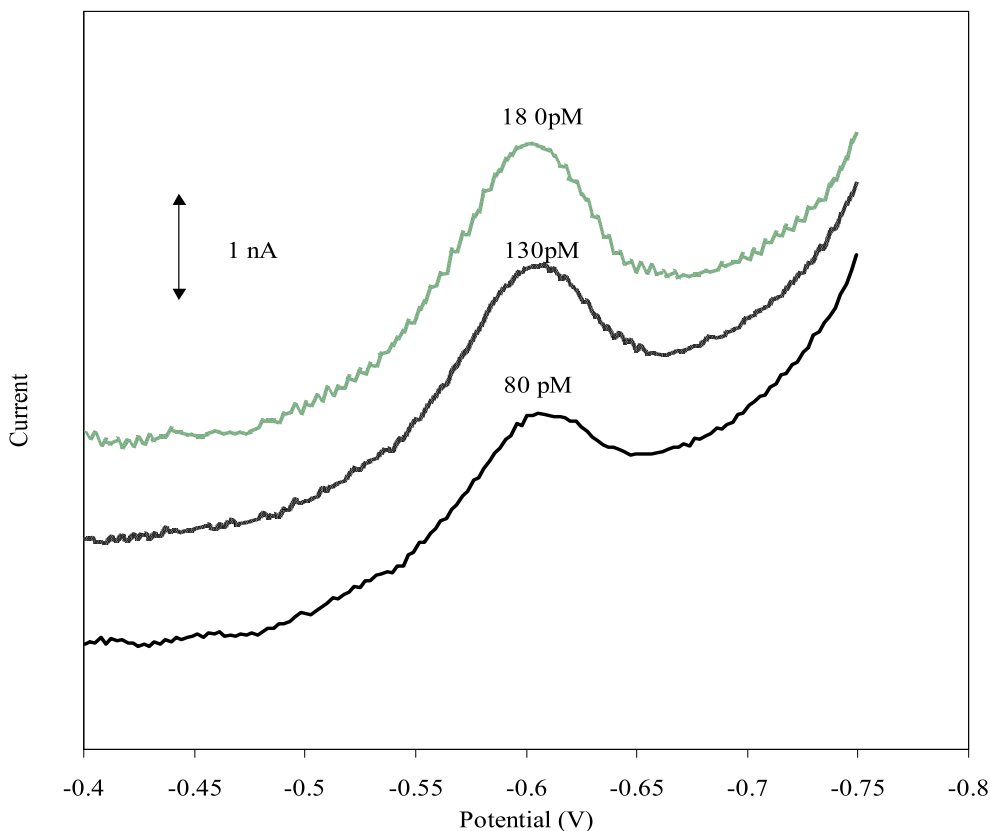


図 4. CSV scans for iron in seawater in presence of 20 μ M DHN, HEPPS (pH8.0) and 20mM bromate using 60 s deposition time.

掛けていただき、2001年5月に帰国したからである。リバプール大学に滞在中、フロー系の導入も試みたが、上手くいかなかった。フロー系の配管一つとっても、当時リバプール大学で使っていたものでは、鉄の汚染を受けてしまうからであった。中山先生と共に選定したフロー系の部品と同じレベルのものを一から英国で探し始める時間は残されていなかった。フロー系の導入は日本へ帰ってから続けようと思いつつ、あまり仕事が進んでいない点については、大いに反省しているところである。

6. 汎用性について

日本に帰国後は、使い慣れた化学発光法を再び使い始めたので、DHN法は時々使う程度であった。しかし、誰にでも使える方法をという目標を立てていたもので、世界的にどの程度認知されているのか気になっていた。そんなとき、

2004年にアメリカ Monterey Bay Aquarium Research Institute (MBARI) の Ken Johnson 教授が主催する研究航海に乗る機会を得た (Sampling and Analysis of Fe cruise: SAFE)。世界中で海水中の鉄を測定している研究者が、各自の装置を持ち寄り、同じサンプルを測定して相互検定を行うという珍しい航海であった。日本からは、筆者と東京大学海洋研究所大学院生の土井崇史君 (当時博士後期課程2年) が乗船した。我々のグループは化学発光法を用いた鉄自動分析装置 (紀本電子製; Obata *et al.*, 1997) を持ち込み、測定を行った。この航海にはリバプール大学から van den Berg 教授も乗船されていた。また他にも、アメリカ、カナダの ACSV を用いる研究グループから何人か乗船していた。彼らと話をしてみたところ、DHN法は非常に高感度であるという評価を得ていた。ただ、どうやら試薬の精製

表4. 試薬の精製法マニュアル

-
- 1) 2,3-dihydroxynaphthalene (DHN, Fluka)
~10g of DHN was dissolved in 20 mL of methanol.
3 mL of conc. HCl was added to the methanolic solution.
200 mL of MQ water was poured to the solution.
After stirring, the DHN was deposited
The precipitate was filtered using acid-washed filter paper (Whatman),
and residue was dried in a vacuum desiccator.

 - 2) Potassium bromate (BDH)
MQ water was heated in a microwave oven.
50g of potassium bromate was added to 200 mL of hot MQ water.
The solution was stirred.
The supernatant was filtered using acid-washing membrane filter (3- μ m Isopore, Millipore).
2 mL of conc. nitric acid was added to the solution, and the solution was stirred
(The solution has stimulating smell, probably caused by bromine).
The solution was kept in a refrigerator for one night (~4 °C).
MQ water in washing bottle was also kept in the refrigerator.
The precipitate was filtered through acid-washed filter paper, and washed with cold MQ water.
(*Caution! Wash with MQW until the pH of washed water becomes neutral*)
Residue was dried in a vacuum desiccator.
-

が上手くいかず、ブランク値が下がらないようであった。筆者は中山先生から、鉄の汚染を受けないように試薬を精製する方法をいろいろと教わっており、DHN法で用いる試薬も比較的簡単に精製できたが、誰にでもできる技術ではなかったようである。そこで、試薬の精製法を書いたマニュアル(表4)をあげたところ、喜ばれた。ただ、そのマニュアルを読んで本当に彼らが精製できるようになったかどうかはまだ分からないが、この航海を通じて、中山先生が考案された技術が世界の最高水準にあることを再認識した。このような話を直接中山先生に報告できなかったのは残念である。

「誰にでも使える方法」という目標に立ち戻れば、DHN法が広く使われ始めたというのは幸先の良いニュースである。その後、このDHN法を用いて海水中の鉄のスペシエーションに成功したという話を van den Berg 教授から伺った(van de Berg, 2006)。ただ、DHN法を広く普及させるためには、試薬の精製といった細かい技術も広めなければいけないということを痛感した。本研究はまだ始まったばかりなのかもしれない。

7. おわりに

2000年2月から2001年5月までに英国リバプール大学で開発した、ACSVによる海水中の微量鉄の分析法が本稿の中心となっています。大阪教育大学の横井邦彦先生、リバプール大学のC.M.G. van den Berg 教授にはACSVの基本的な手ほどきをしていただくと共に、快く装置を使わせていただきました。この場を借りて感謝いたします。また、英国特有の雨が寒い冬から研究を開始し、何とか鉄の分析法を開発できたのは「頭を使うより、手を動かせ」という中山先生の教えがあったからこそだと思いま

す。今の時代、このような非効率的なやり方は流行らないかもしれませんが、手を動かさなければ分からないことは未だに多いと思います。近頃は雑用にかまけて、めっきり実験をする時間が減ってしまいましたが、何とかしなければと思う日々です。

参考文献

- Aldrich, A.P., and van den Berg, C.M.G.: Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Electroanal.*, **10**, 369-373 (1998).
- Blain, S., and Treguer, P.: Iron(II) and iron(III) determination in sea-water at the nanomolar level with selective online preconcentration and spectrophotometric determination. *Anal. Chim. Acta*, **308**, 425-432 (1995).
- Bowie, A.R., Achterberg, E.P., Mantoura, R.F.C., and Worsfold, P.J.: Determination of sub-nanomolar levels of iron in seawater using flow injection with chemiluminescence detection. *Anal. Chim. Acta*, **361**, 189-200 (1998).
- Colombo, C., van den Berg, C.M.G., and Daniel, A.: A flow cell for on-line monitoring of metals in natural waters by voltammetry with a mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta*, **346**, 101-111 (1997).
- Croot, P.L., and Johansson, M.: Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing logand 2-(2-thiazoylazo)-p-cresol (TAC). *Electroanal.*, **12**, 565-576

- (2000).
- de Jong, J.T.M., den Das, J., Bathmann, U., Stoll, M.H.C., Kattner, G., Nolting, R.F., and de Baar, H.J.W.: Dissolved iron at subnanomolar levels in the Southern Ocean as determined by ship-board analysis. *Anal. Chim. Acta*, **377**, 113-124 (1998).
- Elrod, V..A., Johnson, K.S., and Coale, K.H.: Determination of subnanomolar levels of iron(II) and total dissolved iron in seawater by flow-injection analysis with chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **63**, 893-898 (1991).
- 藤永太一郎 (監修), 宗林由樹, 一色健司 (編): 海と湖の化学 — 微量元素で探る —, (京都大学学術出版会, 2005).
- Gledhill, M., and van den Berg, C.M.G.: Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.*, **47**, 41-54 (1994).
- Martin, J.H. and Fitzwater, S.E.: Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, **331**, 341-343 (1988).
- Martin, J.H.: Iron still comes from above. *Nature*, **353**, 123 (1991).
- Measure, C.I., Yuan, J., and Resing, J.A.: Determination of iron in seawater by flow injection-analysis using in-line preconcentration and spectrophotometric detection. *Mar. Chem.*, **50**, 3-12.
- 中山英一郎: 海洋の化学的キャラクタリゼーションのための新方法論 (1986~1996). 海洋化学研究, **9**, 65-73 (1996).
- 西岡純: 北太平洋における鉄の存在状態と鉄が生物生産におよぼす影響に関する研究 (2005年度日本海洋学会岡田賞受賞記念論文), *海の研究*, **15**, 19-36 (2006)
- Obata, H., Karatani, H., and Nakayama, E.: Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **65**, 1524-1528 (1993).
- Obata, H., Karatani, H., Matsui, M., and Nakayama, E.: Fundamental studies for chemical speciation of iron in seawater with an improved analytical method. *Mar. Chem.*, **56**, 97-106 (1997).
- Obata, H. and van den Berg, C.M.G.: Determination of picomolar levels of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, **73**, 2522-2528 (2001).
- 小畑元: 海水中の微量金属 (とくに鉄) に関する海洋分析化学的研究 (2002年度日本海洋学会岡田賞受賞記念論文), *海の研究*, **12**, 449-460 (2003).
- Powell, R.T., King, D.W., and Landing, W.M.: Iron distribution in surface waters of the South Atlantic. *Mar. Chem.*, **50**, 13-20.
- Rue, E.L., and Bruland, K.W.: Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.*, **50**, 117-138 (1995).
- van den Berg, C.M.G., and Huang, Z.Q.:

- Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 269-280 (1984).
- van den Berg, C.M.G.: Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, **250**, 265-276 (1991).
- van den Berg, C.M.G.: Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene. *Anal. Chem.*, **78**, 156-163 (2006).
- Yi, Z., Zhuang, G.S., Brown, P.R., and Duce, R.A.: High-performance liquid-chromatographic method for the determination of ultratrace amounts of iron(II) in aerosols, rainwater and seawater. *Anal. Chem.*, **64**, 826-830 (1992).
- Yokoi, K., and van den Berg, C.M.G.: Determination of titanium in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **245**, 167-176 (1991)
- Yokoi, K. and van den Berg, C.M.G.: The determination of iron in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Electroanal.*, **4**, 65 - 69 (1992).
- 横井邦彦：ストリッピングボルタンメトリー。ふんせき, **3**, 141-146 (2005).
- Wu, J.F. and Luther, G.W.: Size-fractionated iron concentrations in the water column of the western North-Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 119-129 (1994).