

## 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

堀 智 孝, 杉山 裕子\*, 杉山 雅人®\*\*

(1994 年 6 月 21 日受理)

自然水中の微量生理活性有機化合物を捕捉し、同定が可能となる濃度まで予備濃縮する方法として、水酸化鉄沈殿 (hydrous iron oxide, HIO) への吸着現象に着目した。生理活性有機化合物のモデルには、分子構造の相違を考慮して、34 種のカルボン酸及びその類縁化合物を選んだ。これらの各々について吸着率-pH 曲線を描き、各分子中の  $\text{HOOC-}$  基の数と置換位置並びに  $\text{HOOC-}$  基以外の置換基が吸着曲線に及ぼす影響を系統的に比較した。(1)  $\text{HOOC-}$  基を 2 個以上有するカルボン酸は pH 4.5~5.5 で定量的に吸着捕集される。(2)  $\text{HOOC-}$  基とともに  $\text{HO-}$  基が含まれていると、この化合物の吸着は促進されるが、逆に  $\text{Cl-}$  基は吸着を抑制する。(3) いずれの場合も置換基が  $\text{HOOC-}$  基に対して立体的に近接した位置にあるとその効果は大きくなる。(4)  $\text{H}_2\text{N-}$  基による効果は芳香族カルボン酸では目立たないが、脂肪族では吸着を抑制する。(5) 化合物全体についてみると、 $\text{HOOC-}$  基の酸解離定数 ( $\text{pK}_a$ ) と吸着率が 50% となる pH 値 ( $\text{pH}_{1/2}$ ) の間には、 $\text{pH}_{1/2} = -\text{pK}_a + 9$  の関係が認められる。この知見を援用すると、HIO による有機化合物捕集法の成否を予見することができる。

### 1 緒 言

海水・湖水・河川水といった天然水中の微量化学成分を同定しその濃度を精度よく定めるには、これらを主要成分から分離し、併せて、計測可能な濃度領域にまで濃縮する必要がある。予備濃縮と総称されるこの操作は機器分析の高感度化が実現している今日でも、地球化学並びに環境化学的試料の分析には不可欠である。

本研究は、環境中の微量生理活性有機化合物定量法の確立を目指すものであって、まずその基礎条件を検索するために、水酸化鉄 (hydrous iron oxide; 以下、HIO と略記する) による有機化合物の吸着に着目したものである。すなわち、生理活性有機化合物のモデル化合物として一群のカルボン酸並びにその類縁化合物を取り上げて、それらの化学構造と HIO への吸着挙動を系統的に比較したものである。

HIO を捕集剤とする微量化学成分濃縮法の初期の、そして、最も効果的な適用例は、石橋とその協同研究者らによる海水中の微量元素の定量法である<sup>1)~12)</sup>。彼ら

は種々の金属水酸化物の中で、とりわけ HIO の吸着特性に注目し、天然水中の各種元素の捕集法を体系化した。この一連の研究の中にあつて藤永らは、HIO への吸着現象が試水の pH に強く依存することを指摘し、吸着時の pH を厳密に調整することを提案、そして HIO による吸着捕集率の再現性を理想的と言えるまでに改善した<sup>3)</sup>。言い換えれば、吸着率-pH 曲線 (以下、吸着曲線と略記する) を基本とする HIO 吸着濃縮法が分析化学的に確立されたことになる。吸着曲線を比較するというこの提案は、水圏を循環する微量元素を化学形態別に定量するという分析手法を新しく開いた。すなわち、Cr(III) は HIO に吸着されるのに対して Cr(VI) は吸着されないこと<sup>11)13)</sup>、又、 $\text{UO}_2^{2+}$  は HIO に吸着されるが  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  は吸着されないこと<sup>9)</sup>、などである。実際、Nakayama らはこの成果を援用して外洋海水中の微量金属元素の分布を化学形態別に観測した<sup>14)</sup>。

無機成分のみならず HIO 吸着法は、有機化合物に適用可能である。Davis らはグルタミン酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸の吸着挙動を比較している<sup>15)</sup>。宗森らは一群の必須アミノ酸について、HIO 及びその混合水酸化物への吸着挙動を系統的に比較し、アミノ酸の  $\text{pK}_a$  値を用いて吸着曲線の形状の説

\* 京都大学大学院人間・環境学研究科: 606-01 京都市左京区吉田近衛町

\*\* 京都大学総合人間学部自然環境学科: 606-01 京都市左京区吉田二本松町

明に成功した<sup>18)</sup>. Yokoi らは HIO による糖類の吸着率を比較し<sup>19)</sup>, 又, Hori らは有機リン化合物の吸着曲線がその化合物の化学構造上の特徴を反映することに着目し, 有機リン化合物の予備濃縮法を試みた<sup>20)21)</sup>.

以下に述べる本論は, 分子内にカルボキシル基(以下, HOOC-基)を有する有機化合物の HIO に対する吸着挙動をそれらの吸着曲線にもとづいて系統的に比較し, 予備濃縮法の基礎条件を定めるとともに, 本濃縮法の成否を被吸着種の化学構造をもとにして予見する方法を考察した結果である.

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

有機化合物(被吸着化合物)とその溶液: HIO に対する吸着曲線を描いた有機化合物は, 次の 34 種である.

benzoic acid(1), phthalic acid(2), trimellitic acid(3), trimesic acid(4), pyromellitic acid(5), isophthalic acid(6), terephthalic acid(7), homophthalic acid(8), salicylic acid(9), *m*-hydroxybenzoic acid(10), *p*-hydroxybenzoic acid(11), *o*-aminobenzoic acid(12), *m*-aminobenzoic acid(13), *p*-aminobenzoic acid(14), *o*-chlorobenzoic acid(15), *m*-chlorobenzoic acid(16), *p*-chlorobenzoic acid(17), maleic acid(18), fumaric acid(19), succinic acid(20), malic acid(21), citric acid(22),  $\alpha$ -hydroxypropionic acid(23),  $\beta$ -hydroxypropionic acid(24), aspartic acid(25),  $\alpha$ -alanine(26),  $\beta$ -alanine(27), monochloroacetic acid(28), dichloroacetic acid(29), trichloroacetic acid(30), formic acid(31), acetic acid(32), propionic acid(33), octanoic acid(34). この中で, 1~17 については市販特級試薬の計算量を希 NaOH 溶液に, 又, それ以外のものは蒸留水に溶解し, いずれも 2 mM 濃度とした.

HIO (吸着剤) の分散液: 計算量の市販特級試薬  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 1 M HCl に溶解して 1 mg-Fe/ml とした後, この溶液の 20 ml に対して同容の 2 M  $\text{NH}_3$  水溶液を混和した. 生成した HIO は遠心沈降法で回収し, 続いて, 蒸留水 20 ml で 5 回洗浄した. この HIO を蒸留水約 15 ml に分散させた後, 全量を 20 ml にした. HIO 分散液はアモルファス状態を保つように使用のつど新しく調製し, 特記しないかぎり以下の吸着実験には, この分散液の 4 ml (Fe に換算して 4 mg に相当する量の HIO) を用いた.

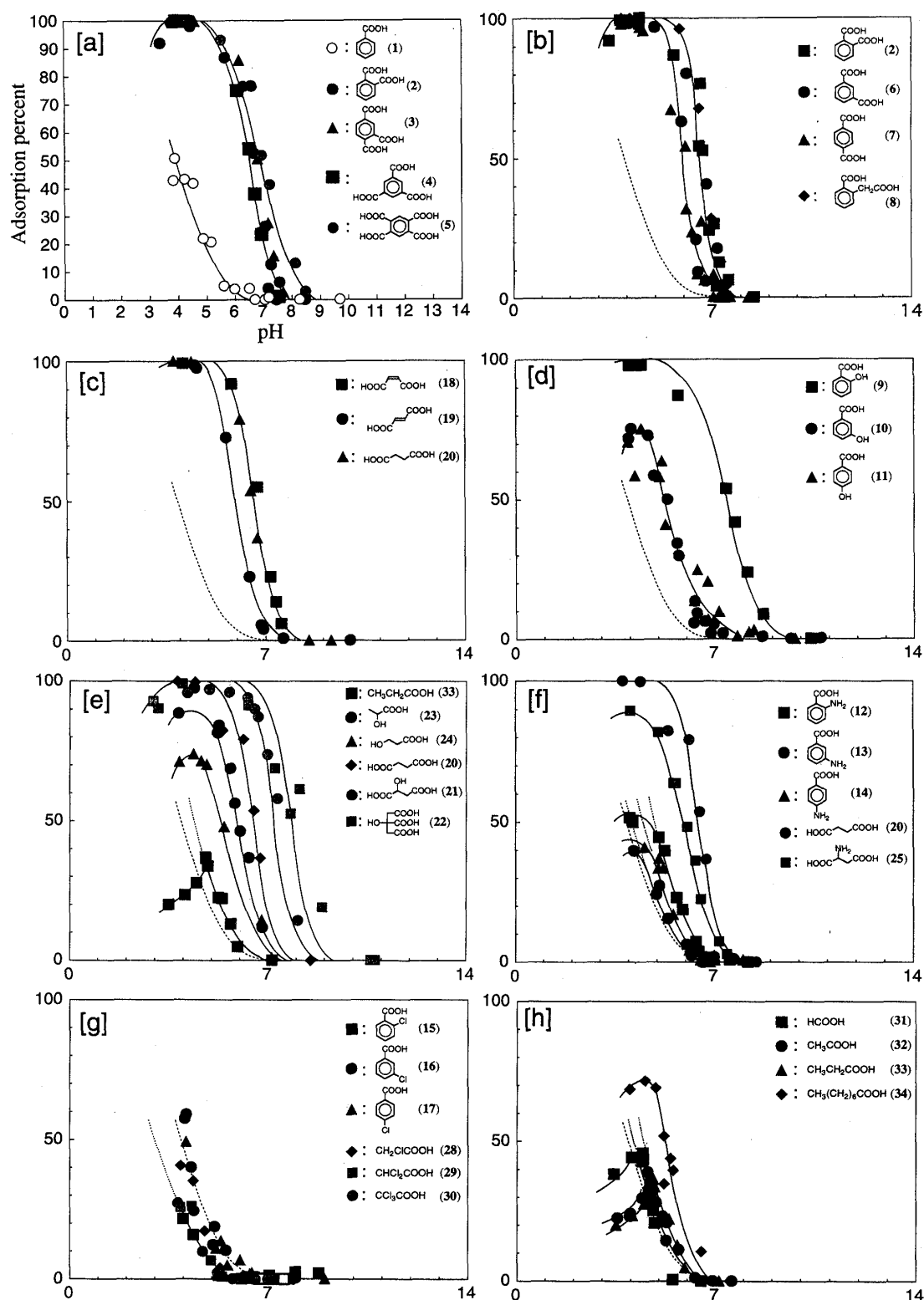
### 2.2 実験操作

共栓付き遠沈管 (50 ml 用) の各々に有機化合物溶液 (いずれも 2 mM 濃度) 2 ml を取り, 蒸留水で 34 ml に希釈した後, HIO 分散液 (吸着剤) 4 ml を混和した. 試料の容積変化を無視しうる程度の少量の HCl あるいは NaOH 溶液を加えて試料の pH を所定の値とし, これを室温で 5 時間 (代表的なカルボン酸 1, 2, 9 を用いた予備実験から 4 時間振り混ぜると吸着平衡に達し, それ以降は吸着率に変化がないことを確かめた) 振り混ぜた. 吸着平衡後の試料は遠沈し, 更に孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター (Nuclepore filter<sup>®</sup>; フィルターからの有機炭素の混入を防ぐために, あらかじめ 0.5 M HCl-1 M  $\text{HNO}_3$  混酸中で加熱して十分に洗浄した) で汙過をして HIO の除去を完全にし, その上澄み液について, pH を測定するとともに残存する有機化合物の濃度を測定した. 有機化合物の定量と吸着率の算出は次の方法に従った. すなわち, (i) 芳香環を有する化合物 (1~17) は, pH 10 の下で 240 nm における吸光度を測定し, あらかじめ用意した検量線と比較して濃度を定めた. (ii) 炭素鎖に  $\text{H}_2\text{N}$ -基を有する化合物 (25~27) はニンヒドリン法<sup>22)</sup>で, (iii) その他, 脂肪族カルボン酸は, 全有機炭素計 (島津製作所製 TOC-5000) により有機炭素として定量した. 最初に添加した有機化合物量と HIO との吸着平衡後に残存する有機化合物量から吸着率を算出し, この値を吸着平衡時の pH 値に対してプロットし, 吸着曲線 (Fig. 1) を描いた. なお, (2) と (25) を用いて HIO からの溶離回収実験を行ったが, いずれの化合物も pH 7 以上の水溶液中に定量的に回収された. HIO に吸着した化合物が分解を受けずに保存されていることが分かった.

## 3 結果と考察

### 3.1 カルボキシル基(HOOC-基)の数と置換位置の効果

化合物 1, 2, 3, 4, 5 はいずれも官能基として HOOC-基のみを有する芳香族カルボン酸であって, 分子内の HOOC-基の数は順に 1, 2, 3, 3, 4 個である. 各々の化合物の吸着曲線を Fig. 1(a) に重ねて示した. 分子内に HOOC-基を 1 個有する 1 の吸着率は pH 7 付近では無視しうる程度であるが, pH の低下とともに増大し始め, pH 5~4 の間で急激に上昇して, HIO の溶解が始まる直前の pH 3.5 では 60% に達する. 又, この吸着曲線から  $\text{pH}_{1/2}$  値 (吸着率が 50% となる pH 値) として 4.0 を読み取ることができる. HIO の使用量を多くすると, それに伴って吸着率は増



**Fig. 1** Systematic comparison of the adsorption behaviors of 34 kinds of organic materials cited as (1)~(34) in the text

The adsorption curves were measured under the uniform conditions: concentration of an organic material in each 40-ml sample solution=0.1 mM; amount of HIO used for each=4 mg as iron; shaking time for the samples to attain adsorption equilibrium at an ambient temperature=5 h. The broken line is the adsorption curve for benzoic acid (1), which was taken as a reference. The curves for materials (26) and (27) are not given because they showed little tendency to be adsorbed in the pH range examined.

大するので、**1**の予備濃縮はHIOを増量することによって実質的に可能となる。以下の考察では、この化合物の吸着曲線を基準に選び、これを参照しながら各化合物の吸着性の強弱を論ずることとする。すなわち基準の吸着曲線に比べて、それより高いpH領域に吸着曲線が描かれる場合、従って $pH_{1/2} > 4.0$ となる場合、その化合物はHIOによって効果的に予備濃縮されると判定した。

分子内に2個のHOOC-基を有する**2**は、より強くHIOに吸着される。図に示すように、**2**の吸着曲線は**1**に比べてpHの高い領域に向かって約3pHユニット移動し、 $pH_{1/2} = 6.8$ である。分子内に複数のHOOC-基を有する化合物に対してHIOは効果的な吸着捕集剤となる。

Fig. 1(b)は、芳香族ジカルボン酸**2**, **6**, **7**を用いて、HOOC-基の置換位置の効果を確かめた結果である。この三者の間に目立った差異はないが、詳しく比較すると、分子内の2個のHOOC-基がメタあるいはパラ位にある**6**と**7**では吸着曲線がほぼ一致し $pH_{1/2} = 6.2$ を与えるのに対して、オルト位の**2**はやや強い吸着性( $pH_{1/2} = 6.8$ )を示している。又、**2**の化学構造においてHOOC-基の一方をHOOCCH<sub>2</sub>-基に置き換えると**8**となるが、この両者の吸着曲線は一致する。分子内でHOOC-基が互いに近接している場合(**2**と**8**)には、離れている場合(**6**と**7**)に比べて、吸着性が増大する効果が現れることになる。

芳香族カルボン酸に関する上述の議論はほぼそのまま脂肪族カルボン酸にも適用できる。Fig. 1(c)はこのことを示すものであって、3種類のジカルボン酸**18**, **19**, **20**の吸着曲線を重ねている。曲線が示すようにこれら三者の $pH_{1/2}$ はそれぞれ6.7, 6.1, 6.7であって、いずれもHIOに強く吸着されること、加えて、2個のHOOC-基がシス型(**18**)のものがトランス型(**19**)より強く吸着されること、つまり2個のHOOC-基が空間的により近接しうような構造が吸着を有利にすることが分かる。化合物**20**の吸着曲線が**19**(トランス型)よりも**18**(シス型)の曲線に重なることも、同じ要因であると考えられる。

### 3・2 水酸基(HO-基)の効果

分子内にHOOC-基と併せてHO-基が導入されると吸着は著しく強くなる。又、HO-基の置換位置も重要である。Fig. 1(d)は、HOOC-基を1個有する芳香族化合物のオルト、メタ、パラ位のそれぞれにHO-基を導入した場合の吸着曲線を比較したものである。

HO-基を含まない場合(**1**)の吸着曲線が $pH_{1/2} = 4.0$ であるのに対して、メタ位(**10**)あるいはパラ位(**11**)にHO-基が導入されると、吸着が促進されて $pH_{1/2} = 5.2$ となる。この効果はオルト位(**9**)のHO-基で更に促進されて、 $pH_{1/2} = 7.2$ となる。

同様の傾向は脂肪族カルボン酸でも認められる。Fig. 1(e)はその結果である。HO-基が導入されていない**33**で $pH_{1/2} = 4.7$ となるのに対して、HO-基が導入された**23**と**24**ではそれぞれ $pH_{1/2} = 6.0$ 及び5.6となり、HOOC-基とHO-基を併せ持つ化合物がHIOに有利に吸着することを的確に示している。ジカルボン酸**20**と**21**の比較も同様であって、前者の $pH_{1/2} = 6.7$ はHO-基によって後者の $pH_{1/2} = 7.4$ へ移る。一般的に言って、HOOC-基に近接してHO-基が導入されると、 $pH_{1/2}$ はほぼ1pHユニット増大する。又、3個のHOOC-基と1個のOH-基を併せ持つ**22** [Fig. 1(e)]は、**21**に比べて $pH_{1/2}$ が更に1pHユニット増大する。

官能基としてHO-基のみを有する有機化合物(糖類)をHIOに吸着させたYokoiらの研究結果<sup>19)</sup>と比較すると分子中にHOOC-基とHO-基を併せ持つ化合物(ヒドロキシカルボン酸)の吸着が目立って強いことが分かる。構造化学的解釈を得るには至っていないが、この現象はHIOを用いて有機化合物を吸着捕集する際に有効に利用されてよいものである。

### 3・3 アミノ基(H<sub>2</sub>N-基)の効果

H<sub>2</sub>N-基が芳香族カルボン酸に導入されても、その効果は目立たない。すなわちFig. 1(f)は、**1**に対してH<sub>2</sub>N-基がオルト(**12**)、メタ(**13**)、パラ位(**14**)に導入された場合の吸着曲線を比べたものであるが、図に示すように三者の吸着曲線は相互に類似し、吸着率はpH 4近辺で50%に近づいた後、これを最高値としてpHの低下とともに下降する。**12**, **13**, **14**の吸着曲線をpH 5から4に向かって外挿するとそれぞれ $pH_{1/2} = 5.0$ , 4.2, 4.6が求まる。これまでに論じてきたその他の官能基の場合と同様に、H<sub>2</sub>N-基がオルト位に導入されるとその効果は最大となるが、それでもその効果は吸着曲線を約1pHユニット移動させる程度の小さなものである。

脂肪族カルボン酸にH<sub>2</sub>N-基を導入するとこの効果はむしろ吸着を妨げるように現れる。H<sub>2</sub>N-基を持たない**33** {プロピオン酸の吸着曲線はFig. 1(h)参照}は $pH_{1/2} = 4.7$ を与えるのに対して、この化学構造にH<sub>2</sub>N-基が $\alpha$ 位(**26**:  $\alpha$ -アラニン)あるいは $\beta$ 位(**27**:  $\beta$ -ア

ラニン) に導入されると, 吸着現象はほとんど認められなくなる. Davis と Leckie はこのことをアミノ酸の HIO への吸着現象の研究の中で認めており, アミノ酸で形成される zwitterion は HIO 吸着にあまり活性ではないと記している<sup>15)</sup>. 宗森らは同様のことを確めたうえで, この種のアミノ酸の吸着捕集に対して, HIO を単独で用いるより HIO に  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  や  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  の混合した水酸化物が優れた吸着剤となることを発見している<sup>16)17)</sup>.

一方, 脂肪族ジカルボン酸 **20** は前述のように  $\text{pH}_{1/2}=6.7$  [Fig. 1(f)] であるが, これに  $\text{H}_2\text{N}$ -基を導入した **25** では  $\text{pH}_{1/2}=6.2$  となる.  $\text{H}_2\text{N}$ -基によって化合物の吸着は抑制されるが, それでも分子内に 2 個の  $\text{HOOC}$ -基を有する化合物 (酸性アミノ酸) は, HIO による吸着捕集が可能であることが分かる.

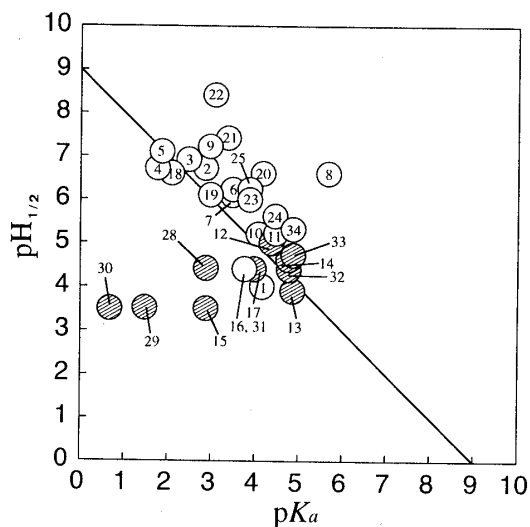
### 3・4 クロロ基 (Cl- 基) の効果

Fig. 1, g は芳香環に Cl- 基が導入された場合の効果である. オルト位に Cl- 基が入ると (**15**), HIO への吸着は **1** より弱くなり, この化合物の吸着捕集は実際上不可能となる. メタ (**16**) とパラ (**17**) の Cl- 基はほとんど効果がなく, これらの吸着曲線は **1** の吸着曲線と重なる.

脂肪族カルボン酸 **32** ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) のメチル基に Cl- 基を順に 1, 2, 3 個導入すると, Fig. 1(g) に描いたように, **28** ( $\text{pH}_{1/2}=4.0$ ), **29** (同 3.5), **30** (同 3.5) となる. いずれの場合にも Cl- 基の存在は HIO への吸着を抑制するように作用し, しかもその効果は Cl- 基の数とともに強くなる. Cl- 基を有する有機化合物の捕集が容易でないことが予見される.

### 3・5 脂肪族カルボン酸における炭素鎖の効果

Fig. 1(h) は, 4 種の脂肪族モノカルボン酸 **31**~**34** を選んで炭素鎖の長さによる吸着曲線の変化を調べた結果である. これによると, アルキル基の炭素数が 0 と 1 個の場合はほとんど変わらないが, 3 から 7 個になると吸着が有利になるような効果が現れる. これらの 4 種の化合物の吸着は共通して pH 7 近傍から始まり, pH 5~4 の間で最大の吸着率を示した後, より酸性側で下降する. 各々の吸着曲線を pH の低いほうに向かって外挿して  $\text{pH}_{1/2}$  値を求めると, 炭素数に応じて 4.4 (**31** と **32**), 4.7 (**33**), 5.3 (**34**) となる. これらはいずれも, 基準に選んだ **1** の吸着 ( $\text{pH}_{1/2}=4.0$ ) を上回っていて, HIO による予備濃縮が可能であると考えてよい.



**Fig. 2** Relationship between the  $\text{pH}_{1/2}$  value, which is the pH where 50% adsorption occurs and can be read off the corresponding adsorption curve (Fig. 1), and the  $\text{pK}_a$  value for the dissociation of the  $\text{HOOC}$ -residue in the organic material inspected. The  $\text{pH}_{1/2}$  values evaluated by extrapolating the adsorption curves are indicated by shaded circles.

### 3・6 $\text{HOOC}$ -基の解離定数と $\text{pH}_{1/2}$ 値の相関について

これまでの議論で取り上げた 34 種の有機化合物の中で 32 種のものが HIO に吸着性を示し, 各々の吸着曲線から  $\text{pH}_{1/2}$  値を読み取った. これらの値は, その化合物が HIO で予備濃縮されるかどうかを判定するための有用な数値である.

Fig. 2 は, 32 件の  $\text{pH}_{1/2}$  値をその化合物の  $\text{HOOC}$ -基の酸解離定数 (複数個の  $\text{HOOC}$ -基が含まれるときには, その第一酸解離定数  $\text{pK}_a$ ) に対してプロットしたものである. 先述したように,  $\text{HOOC}$ -基に近接して Cl- 基が存在する場合 (**15**, **28**, **29**, **30**) には目立って吸着の抑制が起こり, 又逆に,  $\text{HO}$ -基が近接する場合 (**9**, **21**, **22**, **23**, **24**) には吸着の促進が起こるが, その他の場合には図に示すように 2 件の例外 (**8**, **20**) はあるが,  $\text{pH}_{1/2}$  と  $\text{pK}_a$  の間に  $\text{pH}_{1/2} = -\text{pK}_a + 9$  の関係が近似的に成り立っている. 吸着機構に関する議論は十分ではないが, Fig. 2 に描いた経験的な直線関係をもとにすると, 着目する有機化合物の  $\text{pK}_a$  値からその化合物の  $\text{pH}_{1/2}$  値を見積もることが可能となる. HIO による予備濃縮法の成否を予見するうえで, 効果的な規則性が見いだされたと考える.

本研究は、(財)島津科学技術振興財団による助成の下に行なったものであることを付記し、謝意を表します。

(1993年10月、日本分析化学会)  
(第42年会において一部発表)

### 文 献

- 1) 石橋雅義, 藤永太一郎: 日化, **73**, 783 (1952).
- 2) M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Nishikawa: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **34**, 210 (1956).
- 3) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融: 日化, **79**, 1496 (1958).
- 4) 石橋雅義, 田伏正之: 分析化学, **8**, 588 (1959).
- 5) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融, 小山睦夫, 杉林進治: 日化, **81**, 392 (1960).
- 6) 桑本 融: 日化, **81**, 1669 (1960).
- 7) 小山睦夫: 日化, **82**, 1182 (1961).
- 8) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融, 澤本博道: 日化, **85**, 763 (1964).
- 9) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融, 荻野善紀: 日化, **88**, 73 (1967).
- 10) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融, 村井重夫: 日化, **88**, 76 (1967).
- 11) 藤永太一郎, 桑本 融, 村井重夫, 木原壯林, 中山英一郎: 日化, **92**, 339 (1971).
- 12) 藤永太一郎, 小山睦夫, 伊豆津公佑, 姫野貞之, 川嶋宗継: 日化, **1974**, 1489.
- 13) E. Nakayama, T. Kuwamoto, H. Tokoro, T. Fujinaga: *Anal. Chim. Acta*, **131**, 247 (1981).
- 14) E. Nakayama, T. Kuwamoto, H. Tokoro, T. Fujinaga: *Nature (London)*, **290**, 768 (1981).
- 15) J. A. Davis, J. O. Leckie: *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1309 (1978).
- 16) 石野二三枝, 青木豊明, 宗森 信: 日化, **1982**, 681.
- 17) 石野二三枝, 宗森 信: 日化, **1983**, 380.
- 18) 青木豊明, 宗森 信: 日化, **1983**, 1267.
- 19) H. Yokoi, T. Tsutsui, Y. Mori, T. Mitani: *Chem. Lett.*, **1991**, 2231.
- 20) T. Hori, M. Moriguchi, M. Sasaki, S. Kitagawa, M. Munakata: *Anal. Chim. Acta*, **173**, 299 (1985).
- 21) T. Hori, M. Sugiyama: *Analyst (London)*, **117**, 893 (1992).
- 22) S. Takahashi: *J. Biochem.*, **38**, 57 (1978).



**Systematic comparison of adsorption behaviors of carboxylates and their analogues onto hydrous iron(III) oxide.** Toshitaka HORI, Yuko SUGIYAMA\* and Masahito SUGIYAMA\*\* (\*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Yoshidakonoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-01; \*\*Department of Natural Environment Sciences, Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, Yoshidanihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-01)

To develop a preconcentration method for organic traces occurring and circulating in natural waters, the usefulness of hydrous iron oxide (HIO) as an adsorbent was examined by measuring the percent adsorption of 34 carboxylates and their analogues (spiked to 0.1 mM concentration in a 40 ml-sample solution) onto HIO (a constant amount of 4 mg as iron) as a function of the pH of the solution. The adsorption characteristics were discussed in reference to the chemical formulae of the organic molecules tested. (1) Those molecules with more than two HOOC-residues are adsorbed quantitatively onto HIO from solutions with pH 4.0~5.5. (2) The presence of a HO-residue with the HOOC-residue facilitated the adsorption, but that of a Cl-residue suppressed the adsorption. (3) The effect of the HO- or Cl-residue was enhanced when it was located adjacent to the HOOC-residue in the molecule. (4) The H<sub>2</sub>N-residue on aromatic rings had little effect on the adsorption, but that on alkyl chains suppressed the adsorption. (5) As a whole, the pH<sub>1/2</sub> values, read off the respective adsorption curves as the pH where 50% adsorption occurred, were inversely proportional to the pK<sub>a</sub> values for the dissociation of the HOOC-residue. According to these empirically obtained rules, the success of adsorption preconcentration of a family of organic materials by HIO can be anticipated.

(Received June 21, 1994)

### Keyword phrases

preconcentration of organic materials; hydrous iron oxide; carboxylic acid; amino acid.