

鉄鉱石中の鉄 (第1鉄, 第2鉄) の1, 10-フェナントロリンによる吸光光度定量

伊勢國男*

(1991年6月27日受理)

1. 緒言

鉄鉱石中の鉄 (II, III) の定量は, 試料を分解し, 溶液化する際に生起する鉄 (II) の酸化を防止するために, 一般には二酸化炭素気流中で試料を溶液化して定量するという方法が行われている。しかしながらこの方法は操作が繁雑で, その上鉄 (II) の酸化防止自体にも若干問題がある。

ところで, ケイ酸塩岩石中の鉄 (II, III) の定量において, 石橋¹⁾らは鉄 (II) とバナジウム (V) の酸化還元を利用して試料中の鉄 (II) の間接的定量を行っており, また Wilson²⁾は, バナジウム (V) 共存の下で試料を分解し, 分解時に当量のバナジウム (IV) として保存した鉄 (II) を定量時に溶液中に再生させて, 1, 10-フェナントロリンで比色定量する方法を実施しており, さらに内田³⁾らは, Wilson の方法を改良して, 操作の迅速性と精度の良好さを報告している。

これらはいずれも鉄含量の比較的に少ないケイ酸塩岩石についての報告であり, 鉄鉱石に実施した報告はない。

本研究は, 空気中で不安定な鉄 (II) を, 試料の溶解時にバナジウム (V) で強制的に酸化するという同手法を, 鉄含量の多い鉄鉱石について試みたものである。

すなわち試料溶解時の条件, および1, 10-フェナントロリンで比色定量するための種々の条件を検討したのでその結果を報告する。

2. 試薬・装置

2-1 試薬

(1) 第1鉄標準液 ($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$): 硫酸第1鉄アンモニウム, 6水和物を 0.1 mol dm^{-3} 硫酸に溶解し, 使用時には適宜希釈して用いた。

(2) 第2鉄標準溶液 ($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$): 硫酸第2鉄アンモニウム, 12水和物を 0.1 mol

* 岩手大学教育学部

dm⁻³硫酸に溶解した。

(3) フェナントロリン溶液 (0.15% 溶液) : 1, 10-フェナントロリンの塩酸塩 0.15 g を 100 ml の水に溶解した。

(4) pH 4 酢酸緩衝溶液 : 0.1 M 酢酸と 0.1 M 酢酸ナトリウム溶液の等量混合溶液を用いた。

(5) 酢酸ナトリウム溶液 (1 mol dm⁻³) : pH 5 にして使用した。

(6) リン酸水素二ナトリウム溶液 (0.5 mol dm⁻³) : pH 4 にして使用した。

(7) バナジウム (V) 溶液 (0.1 mol dm⁻³) : メタバナジン酸アンモニウムを 9 mol dm⁻³硫酸に溶解した。

(8) ヒドロキシルアミン溶液 (4% 溶液) : 塩酸ヒドロキシルアミン 4 g を 100 ml の水に溶解した。

上記以外の試薬は市販の特級品をそのまま使用した。また、水は再蒸留水を用いた。

2-2 装置

吸光度の測定には、日立分光光度計 U-3400 と 124 を使用し、pH 測定には東亜電波製 HM-20 を用いた。なお試料の加熱には全てホットプレートを使用した。

3. 実験操作

3-1 試料の溶液化

粉末鉄試料約 0.05 g を精秤したのち 100 ml のビーカーに移し、バナジウム (V) 溶液 5 ml と 3 mol dm⁻³硫酸 10 ml を加えてよく振り混ぜる。次に濃リン酸 5 ml 加えてホットプレート上で加熱する。黒色固形物の消失後、水で溶液を希釈してろ過し、100 ml のメスフラスコで正確に 100 ml とする。

鉄 (II) および鉄 (III) を定量するときには、この鉄試料溶液 5 ml を分取し、50 ml のメスフラスコで正確に 50 ml にしたものを使用する。

3-2 鉄 (II) の定量法

鉄試料溶液を 10 倍に希釈した溶液からホールピペットで 5 ml 分取し、25 ml のメスフラスコに移す。フェナントロリン溶液 2 ml を加え、pH 4 緩衝溶液 5 ml と酢酸ナトリウム溶液で pH を 3.5 にする。5 分後にリン酸水素二ナトリウム溶液 2 ml を加え、水で正確に 25 ml とする。

30 分後、この溶液の吸光度を波長 512 nm で測定し、予め用意した検量線より鉄 (II) の量を求める。

3-3 鉄 (III) の定量法

鉄試料溶液を 10 倍に希釈した溶液からホールピペットで 5 ml を分取し、25 ml のメスフラスコに移す。ヒドロキシルアミン溶液を 2 ml 加え約 10 分間放置する。次にフェナントロリン溶液を 2 ml 加え、pH 4 緩衝溶液 5 ml と酢酸ナトリウム溶液で pH を 3.5 にする。水で正確に 25 ml とし、30 分後、この溶液の吸光度を波長 512 nm で測定し、予め用意した検量線より全鉄の量を求め、

3-2で定量した鉄（II）の量をこの値から引いて，鉄（III）の量とする。

3-4 鉄の検量線作成

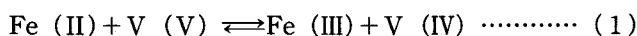
鉄（II）標準溶液を10倍に希釈した溶液（鉄として0.1 mg/ml）10 mlをビーカーにとり，バナジウム（V）溶液1 mlと濃リン酸1 mlを加えて5分間加熱する。次にこの溶液を正確に100 mlとしたのち，2~10 mlの量を25 mlのメスフラスコにとり，以下3-2と同様に行って吸光度を求め検量線を作成した。

ここで得られた錯体のモル吸光係数は， 1.138×10^4 となり，鉄（II）とフェナントロリン錯体のモル吸光係数 1.173×10^4 に近い値が得られた。

4. 結果と考察

4-1 リン酸の使用量

鉄試料の溶液化に際して，バナジウム（V）溶液と硫酸では溶解があまり進行しない。しかしこの溶液にリン酸を添加することにより溶解時間の短縮が図られた。なおリン酸の存在は，下記の化学反応式で示される鉄（II）とバナジウム（V）の酸化還元反応に支障を与えない。



リン酸の使用量は，鉄（II）とフェナントロリンとの錯体生成時のpH調整を考慮して，鉄試料0.1 g以下では濃リン酸5 mlとした。

4-2 バナジウム（V）溶液の使用量

鉄（II）とバナジウム（V）の酸化還元反応の式（1）において，強酸性では反応は右に進行し弱酸性では左に進む。この反応における鉄（II）とバナジウム（V）の関係は理論上モル比で1：1であるが，鉄試料の溶解時にはバナジウム（V）は鉄（II）の1.3~1.5倍必要である。ただし，必要以上に過剰に加えると鉄（II）の定量値にプラスの誤差を与える傾向が認められる。よって鉄試料0.1 g以下の溶液化には，バナジウム（V）溶液1 mlを使用した。

4-3 フェナントロリン溶液の使用量

鉄（II）・1，10-フェナントロリン錯体の組成はモル比で1：3である³⁾。一般的に呈色錯体を定量的に生成させるためには，試薬は当量より過剰に加えることが必要である。特に可視域に吸収を示さない無色のフェナントロリン溶液では，呈色の安定性を目的に当量以上加えている。これは溶液中に存在する鉄の大部分が鉄（II）の場合であって，鉄（III）が共存する場合にはフェナントロリンによる鉄（III）の還元が生起することを考慮しなければならない。

本研究は多量の鉄（III）共存中の鉄（II）の定量であるので，フェナントロリンによる鉄（III）の還元反応をできるだけ抑える目的で，0.15%のフェナントロリン溶液を2~3 ml使用した。

なお，鉄（II）・1，10-フェナントロリン錯体生成後の放置時間によって，徐々に鉄（II）の値が増加する傾向が認められるので，錯体生成後，全鉄の吸光度が最大を示す30分後に吸光度を測定した。

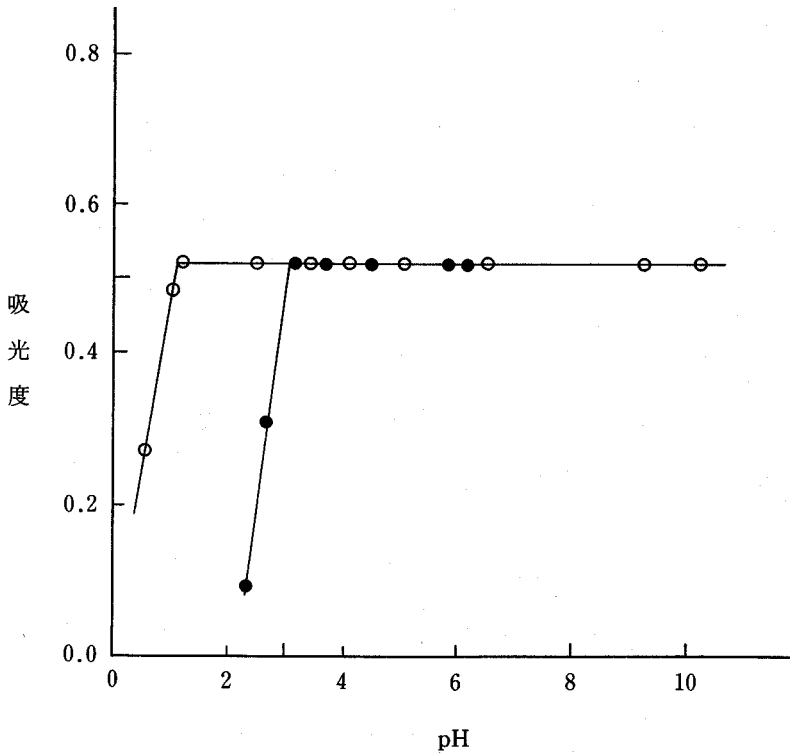


図 鉄(II)・1,10-フェナントロリン錯体の吸光度
に対する pH の影響

—●—●—：鉄(II)-バナジウム-フェナントロリン系

—○—○—：鉄(II)-フェナントロリン系

4-4 鉄(II)・1,10-フェナントロリン錯体生成の pH

図に 512 nm における鉄(II)・1,10-フェナントロリン錯体の吸光度と pH との関係を示した。細い線に白い丸で示してある系は、溶液に存在する鉄イオンを還元剤で鉄(II)としたのち、フェナントロリンと錯体を生成したのもで、この場合には pH 1 から pH 10 までの広い範囲で一定値を示している。これに対して、太い線に黒丸の方は鉄試料の溶解時に、鉄(II)を、バナジウム(V)によって酸化して鉄(III)として保存していたものを、定量的に溶液中に放出させるための pH の検討を行ったものである。

本研究ではこの pH が重要であり、図より pH 2.8 から pH 6 の範囲で鉄(II)は定量的に溶液中に放出されるものと考えられる。従って、共存している鉄(III)の影響を考慮して、pH 3.5 で鉄(II)・1,10-フェナントロリン錯体の生成を行った。

4-5 鉄(III)のマスキング剤

溶液中に存在する鉄(III)が、フェナントロリンによって還元されることを防ぐためと、pH の上昇にともなって生じる鉄(III)の沈澱生成を防止するために、EDTA、酒石酸、クエン酸およ

びリン酸水素二ナトリウムについて，鉄（II）のマスクング剤としての検討を行った。

その結果これらの中でマスクング剤としての効果が，多少認められたのはリン酸水素二ナトリウムであった。よって pH を 4 に調整した 0.5 M 溶液 1~2 ml を使用した。

リン酸水素二ナトリウムについて行った結果を第1表に示す。

第1表 リン酸水素二ナトリウムによる鉄（III）のマスクング

| Fe(II) (mg) | Fe(III) (mg) | phen (ml) | Na ₂ HPO ₄ (mg) | 放置時間と吸光度 | | | |
|----------------|-----------------|--------------|--|----------|-------|-------|-------|
| | | | | 30 min | 1 hr | 2 hr | 6 hr |
| 0.00 | 0.000 | 1 | 1 | 0.050 | | | |
| 0.05 | 0.000 | 1 | 1 | 0.437 | 0.438 | 0.438 | 0.444 |
| 0.05 | 0.000 | 2 | 1 | 0.437 | 0.437 | 0.444 | 0.444 |
| 0.05 | 0.025 | 1 | 0 | 0.445 | 0.448 | 0.450 | 0.464 |
| 0.05 | 0.025 | 2 | 0 | 0.456 | 0.462 | 0.480 | 0.520 |
| 0.05 | 0.025 | 1 | 2 | 0.442 | 0.444 | 0.448 | 0.460 |
| 0.05 | 0.025 | 2 | 2 | 0.445 | 0.448 | 0.453 | 0.468 |
| 0.00 | 0.025 | 2 | 0 | 0.062 | 0.070 | 0.080 | 0.120 |
| 0.00 | 0.025 | 2 | 2 | 0.055 | 0.058 | 0.068 | 0.090 |

phen : 1, 10-フェナントロリン 2.34% のもの, Na₂HPO₄ : 1 mol dm⁻³ 溶液
pH 4 酢酸緩衝溶液とリン酸水素二ナトリウムとで pH を 4 にし, 25 ml とした。

第1表よりリン酸水素二ナトリウムによる鉄（III）のマスクング効果が，錯体生成後1時間以内ではその効果が認められている。ただし，放置時間が1時間を過ぎた場合には，鉄（III）のフェナントロリンによる還元作用を無視出来ない。

なお試薬のブランク値と鉄（III）のみの吸光度の差 0.005 は，鉄（III）標準溶液中に最初から含まれている鉄（II）と考えられる。したがって鉄（II）・1，10-フェナントロリン錯体生成後30分に，測定することが望ましいと思われる。またこの表にみられる鉄（II，III）の共存量は比較的少ない場合である。共存量が多くなった場合には 4-4 で指摘したように，出来るだけ低い pH 域での錯体生成が必要であると思われる。

4-6 鉄試料溶液の安定性

3-1 で調製した鉄試料溶液の pH は 1 以下である。調製直後に測定した鉄（II，III）の値と，5日間放置しておいた試料の鉄（II，III）の測定値に差異は認められなかった。なお，この鉄試料溶液を 10 倍に希釈した溶液（pH 1.8）でも，48時間後の鉄の測定値に大きな差は生じない。

4-7 鉄鉱石の鉄（II，III）の定量

秩父鉱山の磁鉄鉱，柵原鉱山の黄鉄鉱および仙人鉱山の赤鉄鉱について実施した結果をそれぞれ，第2表，第3表および第4表に示す。

第2表 磁鉄鉱中の鉄(II)および鉄(III)の測定値

| 試料番号 | 秤量値(mg) | FeO(mg) ^{a)} | Fe ₂ O ₃ (mg) ^{b)} | a/(a+b)(%) |
|------|---------|-----------------------|---|------------|
| 1 | 48.8 | 15.7 | 26.0 | 37.6 |
| 2 | 50.0 | 16.2 | 26.9 | 37.6 |
| 3 | 52.5 | 16.2 | 28.3 | 36.4 |
| 4 | 54.4 | 17.4 | 28.5 | 37.9 |
| 5 | 56.5 | 18.0 | 29.7 | 37.7 |
| 6 | 60.3 | 17.8 | 29.5 | 37.6 |

第3表 赤鉄鉱中の鉄(II)および鉄(III)の測定値

| 試料番号 | 秤量値(mg) | FeO(mg) ^{a)} | Fe ₂ O ₃ (mg) ^{b)} | a/(a+b)(%) |
|------|---------|-----------------------|---|------------|
| 1 | 52.6 | 1.0 | 43.5 | 97.8 |
| 2 | 55.5 | 1.3 | 47.5 | 97.3 |
| 3 | 66.7 | 1.7 | 53.7 | 96.9 |
| 4 | 67.1 | 1.4 | 54.1 | 97.5 |

第4表 黄鉄鉱中の鉄(II)および鉄(III)の測定値

| 試料番号 | 秤量値(mg) | FeO(mg) ^{a)} | Fe ₂ O ₃ (mg) ^{b)} | a/(a+b)(%) |
|------|---------|-----------------------|---|------------|
| 1 | 51.6 | 11.3 | 0.1 | 99.1 |
| 2 | 53.2 | 12.8 | 0.2 | 98.5 |
| 3 | 65.5 | 14.0 | 0.2 | 98.6 |
| 4 | 69.7 | 17.5 | 0.3 | 98.4 |
| 5 | 106.7 | 23.1 | 0.6 | 97.5 |
| 6 | 107.6 | 25.5 | 0.3 | 98.8 |
| 7 | 112.1 | 24.8 | 0.3 | 98.8 |

なお試料の粒度は、すべて JIS のフルイで 149μ (100 mesh) 全通のものを用いた。

全般的に分析値は取り扱う試料の量から考えても良好である。

第3表および第4表の、赤鉄鉱の大部分は鉄(III)であり、黄鉄鉱の大部分は鉄(II)である。これらの試料の鉄(II, III)の定量には鉄(III)の還元反応は認められない。

なお、個々の試料間には少し不均一性がみられるが、これは試料の粒度を小さくすることによって解決できるものである。

5. 結 言

磁鉄鉱を中心に鉄（II，III）を含む試料について，バナジウム（V）による酸化還元反応を利用した鉄（II）の定量を試みた結果次のことが分かった。

- 1) 試料の分解・溶解に際して，リン酸を添加することによって溶解時間を大幅に短縮することが出来た。
- 2) 鉄（III）の影響を考慮して，鉄（II）・1，10-フェナントロリン錯体の生成はpH 3 台で行い，使用するフェナントロリンも低濃度のものを用いる必要がある。
- 3) 吸光度の測定は錯体生成後 30 分に行う。
- 4) 鉄（II）・1，10-フェナントロリン錯体の吸光度が，放置時間によって多少増加する要因が何か，ただ単に鉄（III）フェナントロリンによる還元によるものだけなのか，検討する必要がある。

謝辞：この研究を進めるにあたり，バナジウム（V）の酸性溶液中での存在状態，およびその酸化ポテンシャル等について，御助言を戴いた岩手大学教育学部武井隆明講師に深く感謝致します。

注

- 1) 石橋雅義・日下 譲：日本化学雑誌，71，160（1950）。
- 2) A.D.Wilson：Analyst（London），85，823（1960）。
- 3) 内田哲男・光松正人・小島 功・飯田忠三：分析化学，35，42（1986）。
- 4) 無機応用比色分析編集委員会：無機応用比色分析 2，共立出版，P 334（1974）。