

EDTA-H₂O₂ 吸光光度法によるケイ酸塩及び アルミナ質ケイ酸塩試料中の全鉄定量方法

岡井貴司* 藤貫 正*

OKAI, T. and FUJINUKI, T. (1986) Determination of total iron in silicate and aluminous silicate by EDTA-H₂O₂ spectrophotometric method. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37(2), p. 67-75.

Abstract: A simple and accurate spectrophotometric method has been developed for the determination of total iron in silicate and aluminous silicate.

Method is based on the fact that addition of hydrogen peroxide to an ammoniacal solution containing ferric iron and EDTA shows a distinct purple color. Only cobalt is found to react similarly with the reagents and indicates a blue color. Chromium and nickel could interfere significantly if their concentration were considerably higher than those naturally found in silicate and aluminous silicate.

A 0.5 g of pulverized sample was decomposed by the sodium carbonate fusion, then dissolved with hydrochloric acid. After the solution was evaporated to dryness, the residue was digested with diluted hydrochloric acid. The solution was filtered to remove major part of silica and made it up to constant volume, from which a suitable portion was transferred into 100 ml of volumetric flask. 20 ml of EDTA solution (5 w/v%), 15 ml of ammonium hydroxide (25 w/v%) and 5 ml of hydrogen peroxide (35 w/v%) were added and the solution was diluted up to 100 ml with water. The absorbance was measured at 515 nm, using a spectrophotometer with a 1 cm absorption cell.

The analytical results for eight GSJ reference rock samples and NBS basalt are compared to the recommended values showing they are in good agreement.

This method is also applicable to manganese and chromite ores.

要 旨

ケイ酸塩及びアルミナ質ケイ酸塩試料中の比較的含有率の高い全鉄を、EDTA-H₂O₂ 吸光光度法で、迅速かつ正確に定量する方法を確立した。

従来、ケイ酸塩試料中の全鉄の定量には、1,10-フェナントロリン吸光光度法が用いられてきたが、この方法は感度が良いため2%以上の全鉄(酸化第二鉄として)の定量に際しては、試料溶液の希釈、または別試料を取って容量法で求める必要があった。そこで、感度の低い吸光光度法として知られているEDTA-H₂O₂ 吸光光度法の適用を試みた。

定量の基礎的条件と妨害成分の検討を行い、試料の定量を行ったが、妨害成分による影響はケイ酸塩及びアルミナ質ケイ酸塩試料ではほとんどなく、正確さ、繰り返し測定における精度ともに良好な結果を得た。これにより、全鉄含有率2%未満の場合は1,10-フェナントロリン

吸光光度法、2%以上の場合はEDTA-H₂O₂ 吸光光度法を採用することによって、0.1%から10数%の範囲の試料中の全鉄を、正確かつ精度よく定量することが可能である。

1. 緒 言

ケイ酸塩及びアルミナ質ケイ酸塩試料の化学分析方法は、従来の系統分析では、二酸化ケイ素、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを順次沈殿分離し、重量法若しくは容量法で定量を行っていた。最近では、二酸化ケイ素をろ過したろ液で試料溶液を調製し、一定量を分取して各成分(酸化第二鉄、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、五酸化リン)を主に吸光光度法で定量する方法が用いられている。後者の方法は、前者に比べて複数成分の定量を平行して行うことができるので迅速であり、更に優れている点は、沈殿分離など誤差要因を多く含むと思われる単位操作をできるだけ少なくしていることである。JIS M 8855(ろう石分析方法)及びJCRS-

* 技術部

第1表 おもな鉄の吸光光度法

	試薬	感度* (波長nm)	範囲**	pH	溶媒	妨害
Fe(II)	4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン	0.39 (533)	0.13~1.3	2~9	イソアミルアルコール	Cu, Co
	2, 4, 6-トリス-(2-ピリジル)-s-トリアジン	0.40 (593)	0.12~1.2	3.8~5	水	Cu, Co, Ni, Ag, Hg, Bi, CN, C ₂ O ₄ , など
	フェニル-(2-ピリジル)-ケトオキシム	0.28 (550)	0.18~1.8	<5M NaOH	イソアミルアルコール	Cu, Co, Mn, Ni, Pt, AsO ₄ , C ₂ O ₄ , など
	4, 7-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン	0.27 (520)	0.19~1.9	濃 NaOH	水	Cu, Co, 酒石酸, など
	1, 10-フェナントロリン	0.20 (508)	0.25~2.5	2~9	水	Cu, Ni, Co, Sn, Cr, CN, P ₂ O ₇ , PO ₄ , など
	2-2'-ジピリジル	0.15 (522)	0.32~3.2	3~9	水	Ag, Hg, Ni, Cu, Co, C ₂ O ₄ , MnO ₄ , など
Fe(III)	チオシアン酸	0.16 (480)	0.31~3.1	0.05~1M HNO ₃	水	Cu, Bi, Ti, Ag, Hg, HF, C ₂ O ₄ , など
	8-ヒドロキシキノリン	0.10 (470)	0.50~5.0	2~12	クロロホルム	V, Cu, Mo, W
	EDTA-H ₂ O ₂	0.039(520)	1.3~13	約11	水	Co, Cr, など
	5-スルホサリチル酸	0.025(549)	2.0~20	1~3	水	Cu, Co, Ni

* 1 cm セルを用いた場合 1 μg/ml 溶液の示す吸光度

【無機応用比色分析2(1974)より抜粋し一部追加】

** 吸光度0.05~0.5に相当する鉄の ppm

103(高アルミナ質窯業原料分析方法)¹⁾などでも後者の方法が採用されている。

試料を炭酸ナトリウムで融解し、塩酸を加えて蒸発乾固させ、希塩酸に溶解して大部分の二酸化ケイ素を除いたろ液から調製した試料溶液の一部を分取して全鉄を定量する方法としては、その含有率からみて吸光光度法が適している。鉄の吸光光度法のおもな例を第1表に示す。Fe(II)での呈色は感度が高く、特に1.10-フェナントロリンは、多くのJIS分析方法にも採用されている。Fe(III)での呈色は感度が低く、中でもチオシアン酸鉄錯体は、生成定数が小さいため不安定である。

ケイ酸塩試料では、全鉄含有率(定量は元素態で行われるが、慣例的に酸化物の形で表示しているので本文では総じてFe₂O₃として表示する)範囲は0.1%から10%に及ぶが、JIS M 8855やJCRS-103に準じて操作した場合、1.10-フェナントロリン吸光光度法では2%未満の試料にしか適用できず、2%以上の場合は希釈操作(希釈誤差が倍率により拡大される)を行うか、又は別試料を取って二クロム酸カリウム滴定法で求める必要がある。

そこで、鉄含有率の高い試料に対してSCHWARZENBACH and HELLER (1951), CHENG and LOTT (1956)らが提唱した。EDTA-H₂O₂吸光光度法の適用を試みた。この方法は、EDTA存在下、アンモニア塩基性で過酸化水素を加えて生じるパーオキシ錯体の紫色を測定するもので、感度は低いが非常に安定で、妨害元素が少ない点が優れ

ており、粘土・石灰石(LOTT and CHENG, 1957), 銅合金(CLULEY and NEWMAN, 1963)などに応用されている。

また、ボーキサイト鉱(JIS M 8361)にも採用されている。

今回、EDTA-H₂O₂吸光光度法の呈色条件、妨害成分など基礎的検討を行い、全鉄含有量2%以上の試料に対して、簡便な操作で迅速・正確かつ精度のよい定量方法を確立したので報告する。

2. 基礎的条件の検討

EDTA-H₂O₂吸光光度法における、吸収スペクトル・pHの影響及び呈色の安定性などについて検討した。

2.1 標準溶液及び試薬の調製

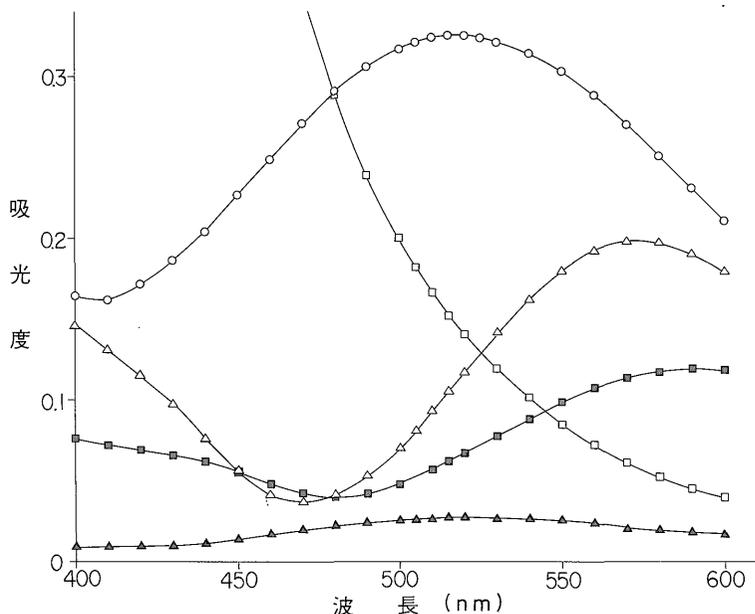
1)鉄(III)標準溶液(1 mg Fe₂O₃/ml): 鉄粉(レアメタリック製99.99%)0.6955 gをはかり取り、ピーカー(200 ml)に入れ、硝酸(1+1)30 mlを加え時計皿でおおい、加熱して溶解した後時計皿を水洗して除き、硫酸(1+1)20 mlを加えて引き続き加熱し白煙を十分に発生させる。冷却後、水を加えて鉄塩を溶解し、1000 mlメスフラスコに入れ、水で定容とした。

2)コバルト(II)標準溶液(1 mg Co/ml): 和光純薬製コバルト(II)標準溶液(1 N 塩酸性)をそのまま使用した。

3)クロム(III)標準溶液(1 mg Cr/ml): 金属クロム(レアメタリック製99.99%)0.5001 gをはかり取り、ピーカー(200 ml)に入れ、塩酸30 mlを加え加熱して溶解し、500 mlメスフラスコに入れ、水で定容とした。

4)EDTA溶液(5 W/V%): エチレンジアミン四酢酸

1) 窯業協会規格で、日本規格協会に団体規格として登録されている。



第1図 EDTA 錯体吸収スペクトル

○: Fe(III)-EDTA-H₂O₂, ▲: Co-EDTA, △: Co-EDTA-H₂O₂, ■: Cr-EDTA,
□: Cr-EDTA-H₂O₂

二ナトリウム 2 水和物 50 g を水に溶解して 1000 ml とし、プラスチック容器に保存した。

5) アンモニア水 (25 V/V%) : 和光純薬製特級試薬をそのまま使用した。

6) 過酸化水素水 (35 V/V%) : 和光純薬製特級試薬をそのまま使用した。

2.2 Fe(III)-EDTA-H₂O₂ の吸収スペクトル

Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液、並びに妨害成分とされているコバルト及びクロムの溶液について、吸収スペクトルを測定した。結果は第 1 図に示した。

なお、測定溶液は下記のように調製した。

Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液: 鉄(III)標準溶液 5 ml (Fe₂O₃ として 5 mg) を 100 ml メスフラスコに取り、EDTA 溶液 20 ml、アンモニア水 15 ml 及び過酸化水素水 5 ml を加え、水で定容とした。

Co-EDTA 溶液: コバルト(II)標準溶液 5 ml (Co として 5 mg) を 100 ml メスフラスコに取り、EDTA 溶液 20 ml 及びアンモニア水 15 ml を加え、水で定容とした。

Co-EDTA-H₂O₂ 溶液: コバルト(II)標準溶液 5 ml (Co として 5 mg) を 100 ml メスフラスコに取り、Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液と同様に調製した。

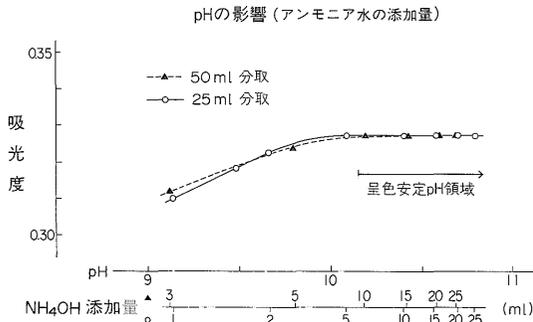
Cr-EDTA 溶液: クロム(III)標準溶液 5 ml (Cr として 5 mg) を 200 ml ビーカーに取り、EDTA 溶液 20 ml を

加え、アンモニア水(1+1)を加えて pH 約 4 にした後、加熱して数分間穏やかに煮沸した。冷却後、アンモニア水 15 ml を加え 100 ml メスフラスコに移し入れ、水で定容とした。

Cr-EDTA-H₂O₂ 溶液: クロム(III)標準溶液 5 ml (Cr として 5 mg) を 100 ml メスフラスコに取り、Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液と同様に調製した。

第 1 図からわかるように、Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液は、510~520 nm で最大吸光度を示している。なお、Fe(III)-EDTA 錯体は淡黄色を呈するが、510~520 nm ではほとんど吸収を示さないで、スペクトルの測定は行わなかった。Co-EDTA 溶液は、Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液と似た吸収スペクトルを示したが吸収は小さい。Co-EDTA-H₂O₂ 溶液は、570~580 nm 付近に最大吸収があり、Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 溶液を測定する 510~520 nm 付近でもかなりの吸収が認められた。Cr-EDTA 溶液の吸収は、Co-EDTA-H₂O₂ 溶液にかなり似ており、590~600 nm 付近に最大吸収がある。Cr-EDTA-H₂O₂ 溶液は、400 nm 以下に最大吸収があると思われるが、510~520 nm でも吸収はかなり認められた。これら Co 及び Cr の影響の原因については、妨害成分の項で詳しく述べる。

Co 及び Cr は、510~520 nm から赤外側又は近紫外



第2図 pHの影響(アンモニア水添加量)

側のどちらにずらしても影響を除くことはできないので、Fe(III)-EDTA-H₂O₂溶液は、最大吸収を示す515 nmで吸光度を測定することとした。

2.3 pHの影響(アンモニア水添加量)

後述する4.1分析操作に従って試料溶液を調製し、これから25及び50 mlを数個ずつ100 mlメスフラスコに分取し、各々にEDTA溶液20 ml、アンモニア水3~25 ml及び過酸化水素水5 mlを加え、水で定容とした。これらについて、515 nmで吸光度を測定した後、残りの呈色溶液のpHを測定し、pHと吸光度の関係調べた。

結果は第2図に示した通りで、pH 10.2付近で最高吸光度を示し、それ以上のpHでは一定の値であった。アンモニア水の添加量としては、最大分取量である50 mlの場合でも、10 mlを加えればpHは約10.2となり呈色安定領域に入っているため、安全を見て15 mlを添加すれば十分である。また、25 mlを分取した時は、15 mlのアンモニア水を添加した場合にpHとして0.2ほど高くなっている。分取量を更に少なくした場合(例えば10 ml)には、当然更に少ないアンモニア水の添加でpH 10.2以上が得られるが、何れの場合でも、アンモニア水25 mlを加えても、pHが11以上になることはなく呈色安定領域に入っているため、アンモニア水の添加は、15 mlを目安としてあまり厳密な量でなくても差支えない。

2.4 EDTA添加量

EDTA溶液の濃度は、10 W/V%を用いると、分取した試料溶液に添加した際EDTAの一部が析出してしまう場合があるので、5 W/V%とした。

EDTAの必要量は、理論的には分取した試料溶液中に含まれる成分の当量である。EDTA添加量が不足した場合には、アンモニア水の添加によって水酸化物として沈殿するものもあり、沈殿した後にEDTA溶液を追

第2表 EDTA溶液(5W/V%)の各成分相当量

成分名	EDTA溶液1 ml相当量(mg)
TiO ₂	10.73
ZrO ₂	16.55
Al ₂ O ₃	6.85
Fe ₂ O ₃	10.73
MnO	9.53
CaO	7.53
MgO	5.41

第3表 H₂O₂添加量と放置時間

H ₂ O ₂ 添加量(ml)	1	3	5
pH	10.67	10.57	10.51
放置時間(分)	吸光度		
0	.222	.228	.228
15	.222	.228	.228
45	.222	.228	.228
65	.221	.228	.228
90	.221	.228	.228
120	.222	.228	.228
180	.221	.228	.227
240	.221	.228	.228
300	.219	.229	.228
360	.192	.228	.229
1260	.003	.230	.229

加しても溶解しにくいので、十分な量を加えることが必要である。なお、EDTAは大過剰存在しても吸光度に影響を与えることはないため、実際には当量の2倍以上を加えたほうがよい。ケイ酸塩試料中の主な成分に対するEDTA溶液(5 W/V%)1 mlの相当量は第2表に示す通りであり、仮りに、酸化アルミニウム35%、酸化第二鉄20%、二酸化チタン・酸化カルシウム及び酸化マグネシウム各5%、酸化マンガン1%の場合、試料溶液50 ml分取(試料100 mgに相当)したとして、EDTA溶液必要量は9.13 mlなので、約2倍量の20 mlを添加すれば十分である。もし、EDTAを消費する成分が多く、EDTAが不足すると思われる場合は、更に過剰に加えてやればよい。

2.5 過酸化水素水添加量及び放置時間

鉄(III)標準溶液3 ml(Fe₂O₃として3 mg)に、EDTA溶液20 ml及びアンモニア水15 mlを加え、これに過酸化水素水1, 3及び5 mlを加えて水で100 mlとし、515 nmにおける吸光度の経時変化を測定した。

結果は第3表に示した通りで、過酸化水素水1 mlの添加では明らかに不足しているが、3 ml以上加えれば十分であることがわかる。また、経時変化をみると、3

第4表 共存成分許容量(呈色溶液 100 ml 中)

共存成分名	許容量 (mg)
NaCl(Na)	10000
Na ₂ SO ₄ (SO ₄)	4440
NaNO ₃ (NO ₃)	2740
KCl(K)	1000
H ₃ BO ₃	1000
CaO	60
MgO	60
MnO	60
Al ₂ O ₃	25
P ₂ O ₅	5
SiO ₂	5
Cu	5
Pt	5
TiO ₂	3
Ni	3
ZrO ₂	1
Co	0.05
Cr	0.05

ml 以上添加してあれば、少なくとも 21 時間以内安定な呈色を示しているが、安全をみて 5 ml の添加とした。ただし、呈色後直ちに吸光度を測定しても差支えないが、実際には、定容として振り混ぜた直後は過酸化水素の分解による発泡が認められるので、1~2 分間静置後吸光度を測定するようにする。

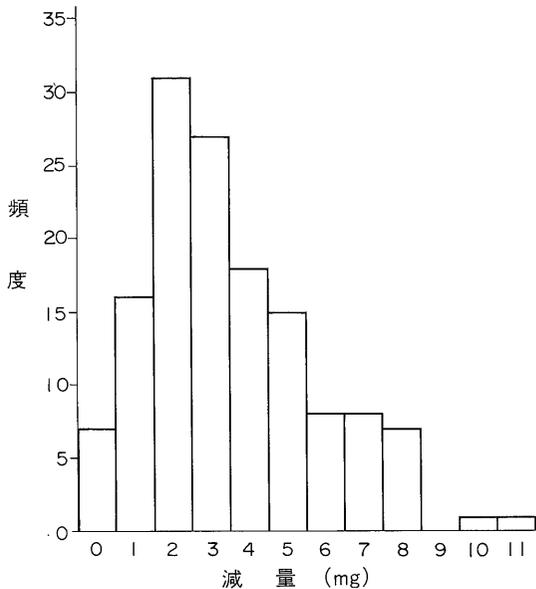
3. 共存成分の影響

鉄(III)標準溶液 5 ml (Fe₂O₃ として 5 mg) を 100 ml メスフラスコに取り、これにケイ酸塩及びアルミナ質ケイ酸塩に含まれると思われる共存成分の各量を段階的に加え、EDTA 溶液 20 ml、アンモニア水 15 ml 及び過酸化水素水 5 ml を加えて水で定容とし、515 nm で吸光度を測定して共存成分の許容量を求めた。

結果は第 4 表に示す通りで、ケイ酸塩及びアルミナ質ケイ酸塩試料から大部分の二酸化ケイ素を除いて調製した試料溶液を用いると、これに含まれる範囲内では妨害成分はほとんど認められなかった。なお、共存成分の添加は各々元素態で行ったが、カルシウム・マグネシウム・マンガン・アルミニウム・リン・ケイ素・チタン及びジルコニウムについては便宜上酸化物の形で表示した。

本法に対する妨害成分としては、コバルト・クロム・ニッケル・二酸化チタン及び白金が考えられる。

コバルトは、Co(II)として加え、EDTA 及びアンモニアを加えた時点では Co(II)-EDTA 錯体の淡赤色を呈したが、第 1 図の Co-EDTA 溶液吸収スペクトルを見てもわかるとおりさほど影響を与えなかった。しか



第3図 白金減量頻度

し、過酸化水素を加えると Co(III)-EDTA-OH 錯体の青色を呈し(RINGBOM *et al*, 1957), 第 1 図の Co-EDTA-H₂O₂ 溶液吸収スペクトルからわかるように大きな正の誤差を与えた。

クロムは、Cr(III)として加えたが、Cr(III)-EDTA 錯体の青色は、第 1 図の Cr-EDTA 溶液吸収スペクトルからわかるように測定波長の 515 nm 付近ではあまり大きな吸光度を示さなかったし、この錯体は、錯体を生成する反応速度が常温では非常に遅いため、アンモニアを加えた時点では Cr(OH)₃ の淡緑灰色の沈殿を生じた。これに過酸化水素を加えると、この沈殿は溶解し、Cr(III)が酸化され CrO₄²⁻ になり、更にこれが過酸化水素と反応して CrO₅³⁻ のパーオキシクロム酸を生じ、この赤色によって、第 1 図の Cr-EDTA-H₂O₂ 吸収スペクトルからもわかるように大きな正の誤差を与えたものと考えられる。

ニッケルは、Ni(II)-EDTA 錯体の青色によりわずかに正の誤差を与えたが、コバルト及びクロムに比べると吸光度が小さく、その影響は小さい。

二酸化チタンは、酸性で過酸化水素と反応し、過チタン酸の黄色を呈することが知られており、塩基性でもわずかに淡黄色が残る場合もあるが、酸性の場合と比べると、はるかに呈色は弱く、その影響は小さい。

試料溶液分取量を最大の 50 ml とした場合、前記 4 元素の呈色溶液 100 ml 中の許容量は、コバルト・クロム各 0.05 mg、ニッケル・二酸化チタン各 3 mg であり、

試料中の含有率に換算すると、コバルト・クロム各0.05%、ニッケル・二酸化チタン各3%に相当する。ケイ酸塩及びアルミナ質ケイ酸塩試料中では、二酸化チタンを除いて、これらの元素が許容量以上に存在することはほとんど考えられないので、これらの影響は総じて無視できる。二酸化チタン3%を越える試料はまれであるが、もしこのような試料の場合は、吸光度は1/2になるが、分取量を25 mlにすれば、二酸化チタンの呈色溶液中存在量も1/2になるので6%まで存在しても可能である。

白金は、呈色溶液100 ml中5 mg以上存在すると正の誤差を与える。白金は試料中にはほとんど含まれていないが、試料溶液調製時に使用する白金皿からの白金の溶出があり、本法の分析操作に従って行った場合通常2~10 mg程度の白金が試料溶液中に溶出している(第3図)。しかし、試料溶液の分取量が最大の50 mlの場合でも呈色溶液100 ml中には0.4~2 mg程度しか含まれないので、実際にはその影響はない。

銅は、EDTAと淡青色錯体を作るが、この錯体は吸光度が小さいうえに450 nm付近に吸収極小があり、515 nm付近では吸光度がほぼ0になるため(RINGBOM *et al.*, 1957)多量に含まれていても全く影響しない。一般に鉄の吸光度法では、銅は妨害成分であることが多いのに(第1表参照)、多量の銅を含んでも差支えないという点もこの方法の特長のひとつである。

酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び酸化マンガンは、EDTAと錯体を形成するが、いずれも無色の錯体であり、妨害は示さず、石灰石及びボーキサイトでもこれら成分を全く除去することなくこの方法が用いられていることを考えても、ここに示した許容量を越えて存在しても、EDTAが過剰に存在する限り、影響はないものと考えられる。

二酸化ケイ素は、試料中には多量に含まれるが、試料溶液調製の過程で大部分がろ別されるので試料溶液中に存在するのは通常5 mg程度(250 ml中)であるため、量の多い場合についての検討は行わなかったが、呈色溶液100 ml中5 mgまでは影響を与えない。

試料中に含まれる成分ではないが、試料溶液調製時に用いられる試薬の影響も調べた。

ナトリウムは、試料中にも Na_2O として数%程度存在する場合もあるが、融剤として用いる炭酸ナトリウム(無水)からの添加量のはるかに多いため、多量に添加して影響を調べた。炭酸ナトリウムは、融解後、塩酸を加えて乾固するため塩化ナトリウムの形になっているので、 NaCl として添加したが、100 ml中10 gまで存在しても

影響は見られなかった。

カリウムも、試料中に K_2O として数%程度存在する場合もあるが、炭酸ナトリウムとの混合融剤として炭酸カリウムを使用することもあるので、多量に添加してその影響を調べた。炭酸カリウムも、塩酸を加えての乾固後塩化カリウムの形となっているため、 KCl として添加したが、100 ml中1 gまで存在しても影響は見られなかった。

ホウ酸は、試料融解の際に、炭酸ナトリウムとの混合融剤として使用されることがあるためその影響を調べたが、100 ml中1 gまで存在しても影響は認められなかった。

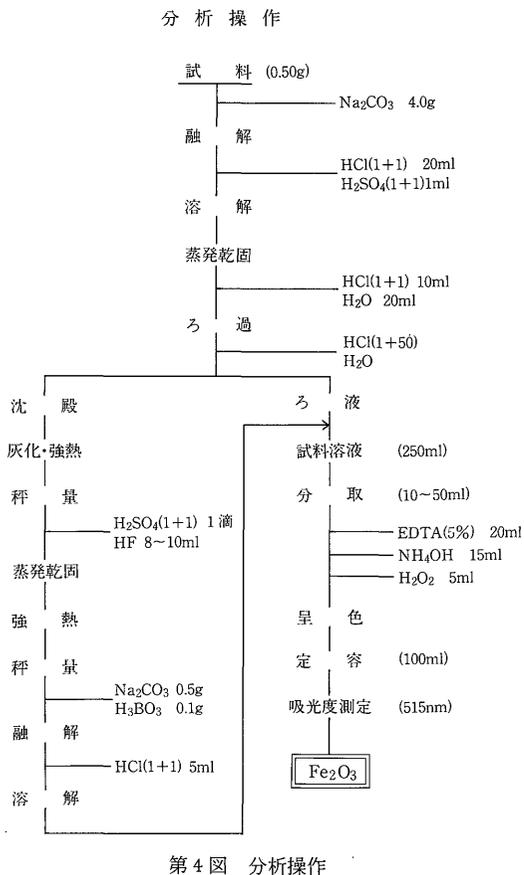
硫酸は、試料溶液調製の際に(1+1)として1 ml加えるためその影響を調べた。硫酸ナトリウムとして添加したが、100 ml中4.44 g(SO_4^{2-} として3 g)まで存在しても影響は見られなかった。また、JIS M 8361ボーキサイト鉱分析方法では硫酸酸性の溶液を用いており、ここに示した許容量を越えて存在しても影響はないものと考えられる。

硝酸は、硝酸酸性で行う場合を考えてその影響を調べた。硝酸ナトリウムとして添加したが、100 ml中2.74 g(NO_3^- として2 g)まで存在しても影響は認められなかった。また、銅合金への応用(GLULEY and NEWMAN, 1963)では硝酸酸性で行っており、影響はないものと考えられる。

4. 分析方法

4.1 分析操作

JIS M 8855及びJCRS-103を若干変更した操作で試料溶液の調製を行った。すなわち、試料0.5 gを白金皿(90番)にはかり取り、炭酸ナトリウム(無水)4 gを加えて融解する。塩酸(1+1)20 mlに溶解した後、硫酸(1+1)1 mlを加えて水浴上で加熱し蒸発乾固する。これに塩酸(1+1)10 ml及び水20 mlを加えて加熱溶解し、ろ紙(5種B)でろ過する。温塩酸(1+50)及び温水で洗浄し、ろ液及び洗液は保存する。沈殿はろ紙ごと白金るつぼ(30番)に移し入れ、徐々に加熱して灰化し、電気炉中1100°Cで強熱する。放冷後重さをはかり(二酸化ケイ素を定量しない場合は不要)、硫酸(1+1)1滴で沈殿を湿らせ、フッ化水素酸8~10 mlを加えて砂浴上で加熱し乾固させる。これを再び強熱し、放冷後重さをはかる。これに融剤として炭酸ナトリウム:ホウ酸3:1の混合物を0.5 g加え融解した後、塩酸(1+1)5 mlを加え融成物を溶解し、前に保存したろ液及び洗液と合わせ250 mlメスフラスコに入れ、水で定容とし、試料溶液とす

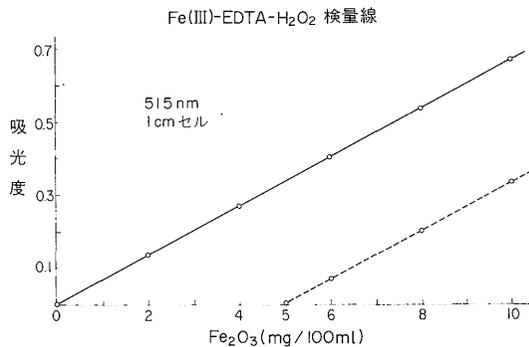


る。これから一定量(10~50 ml)を100 ml メスフラスコに分取し、EDTA 溶液 20 ml、アンモニア水 15 ml 及び過酸化水素水 5 ml を加えて、水で定容とする。515 nm で試薬ブランクを対照液として吸光度を測定し、同時に作成した検量線より酸化第二鉄含有量を求める。ここに述べた分析操作を第4図に示す。

4.2 検量線の作成

鉄(III)標準溶液 0~10 ml (Fe₂O₃ として 0~10 mg) を 100 ml メスフラスコ数個に分取し、これに EDTA 溶液 20 ml、アンモニア水 15 ml 及び過酸化水素水 5 ml を加え、水で定容とする。これを 515 nm で鉄 0 mg の溶液を対照液として吸光度を測定し、鉄含有量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。その一例を第5図に示した。

検量線は、酸化第二鉄 15 mg までは直線性があり、酸化第二鉄 5 mg 以上の場合は、酸化第二鉄 5 mg の溶液を対照液として、示差法により求めてもよい。この場合でも酸化第二鉄 15 mg までは直線性のある検量線が



第5図 Fe(III)-EDTA-H₂O₂ 検量線
-○-: Fe₂O₃ 5 mg を対照液とした示差法

第5表 試料分析結果(%)*

試料	EDTA-H ₂ O ₂ 吸光度法	平均	二クロム酸カリウム滴定法	平均	備考
JG-1a	2.01 2.00	2.00	2.00 2.00	2.00	2.02
JG-2	0.96 0.95	0.96	0.94 0.96	0.95	0.97
JB-1a	9.05 9.05	9.05	9.02 9.02	9.02	9.10
JB-2	14.39 14.37	14.38	14.35 14.37	14.36	14.36
JB-3	—**	11.83	11.80 11.82	11.81	11.79
JA-1	7.00 6.98	6.99	6.97 6.96	6.96	7.00
JA-2	6.16 6.19	6.18	6.14 6.13	6.14	6.17
JGb-1	15.28 15.27	15.28	15.25 15.26	15.26	15.14
NBS No. 688	10.35 10.34	10.35	—	—	標準値 10.35

* 全鉄含有量を Fe₂O₃ で表示

** 各測定値は第6表参照

備考欄のGSJ試料の値は実験参加分析所の報告値の平均(異常値を除く)

得られる。

また、鉄の標準溶液は鉄(III)を用いたが、鉄(II)標準溶液でも、アンモニア水添加前に少量(あるいは全量)の過酸化水素水を加え、あらかじめ酸化してから後の操作を行えば影響はない。

5. 分析結果

5.1 正確さの検討

4.1の方法を用いて各種標準試料中の全鉄を定量した結果を、二クロム酸カリウム滴定法による結果とともに第5表に示した。本法で求めた値は、滴定法で求めた値や標準値と非常によく一致し、良好な結果が得られた。JG-2は、酸化第二鉄が1%程度で、本来なら1.10-フ

第6表 繰り返し測定精度(%)*

試料	測定値	試料	測定値
JB-3	11.82	岩手粘土 (IW-207C)	4.40
	11.92		4.42
	11.76		4.40
	11.82		4.42
	11.85		4.41
	11.73		4.43
	11.76		4.39
	11.87		4.38
	11.90		4.42
			4.43
平均	11.83		4.41
標準偏差	0.07		0.02
変動係数	0.56		0.42

* 全鉄含有量を Fe_2O_3 で表示

第7表 他種鉱石類分析結果(%)*

試料	標準値	測定値	平均	備考
BCS No. 395 ボーキサイト鉱	16.3	16.27 16.27	16.27	
BCS No. 176/2 マンガン鉱	9.81	9.86 9.88	9.87	
BCS No. 308 クロム鉱	15.3	15.38 15.39 15.38	15.38	残留 Cr 0.092 0.113 0.092

* 全鉄含有量を Fe_2O_3 で表示

エナントロリン吸光光度法を適用すべき試料であるが、本法でも良好な結果が得られた。しかし、この程度の含有率の試料では、分取量を最大の 50 ml にしても吸光度は小さく 0.1 以下にしかならないので誤差を大きくする恐れがあるため、本法より 1.10-フェナントロリン吸光光度法を使用するほうが好ましい。

5.2 繰り返し精度

JB-3 と岩手鉱山産赤色硬質粘土(IW-207C)を用いて、4.1の方法で繰り返し測定を行った結果を第6表に示した。JB-3は、酸化第二鉄含有量が多いため変動係数もやや大きくなったものの、1%以下であり、繰り返し精度も極めて良好な結果を得た。

6. その他の鉱石試料への応用

EDTA- H_2O_2 吸光光度法を用いた他の試料への応用として、ボーキサイト鉱(BCS No. 395)、マンガン鉱(BCS No. 176/2)及びクロム鉱(BCS No. 308)について、ボーキサイト鉱は JIS M 8361 に、マンガン鉱は JIS M 8234 にそれぞれ従って、クロム鉱は JIS M 8266 に準じて、それぞれ試料溶液を調製し、これから

一定量を分取して、本法に従って吸光度の測定を行い、酸化第二鉄含有量を求めた。結果は第7表に示した通りで、それぞれ良好な結果を得た。

クロム鉱は、大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させたが少量は試料溶液中に残る。そこで、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いてこの残留クロム量を求め、その結果も第7表に示した。この結果からみると、試料溶液中のクロムの量は、最大のものでも約 0.57 mg であり、全鉄の定量の際には試料溶液 10 ml を分取したので、呈色溶液に含まれるクロム量は 0.023 mg となり、第4表に示す許容量以下であるため、クロムによる影響はなかった。

7. まとめ

以上述べてきたように、EDTA- H_2O_2 吸光光度法を用いた全鉄の定量方法は次のような利点を持っている。1) 定量範囲が広い(約 1~10数%)、2) 操作が簡便で迅速である、3) 妨害成分がほとんどない、4) 正確さ及び繰り返し精度とも優れている。なお、留意すべき点としては、1) 器具が汚染されていると過酸化水素が分解し発泡する。従って使用するメスフラスコ及びセル等は清浄にしておく必要がある。2) EDTA 濃度が高いので廃液処理が特殊になる。などである。

EDTA- H_2O_2 吸光光度法の採用により、従来 1.10-フェナントロリン吸光光度法のみだった全鉄の定量法を、全鉄含有率に応じて、2%未満は従来通り 1.10-フェナントロリン吸光光度法、2%以上は EDTA- H_2O_2 吸光光度法で行うことにより、より正確に鉄の定量を行うことが可能となった。

文 献

- CHENG, K. L. and LOTT, P. F. (1956) Reaction of hydrogen peroxide with complexes of (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid and nitrilotriacetic acid. *Anal. Chem.*, vol. 28, p. 462-465.
- CLULEY, H. J. and NEWMAN, E. J. (1963) The determination of small amounts of iron. *Analyst*, vol. 88, p. 3-17.
- LOTT, P. F. and CHENG, K. L. (1957) Spectrophotometric determination of iron in clay and limestone. *Anal. Chem.*, vol. 29, p. 1777-1778.
- 無機応用比色分析編集委員会(1974) 鉄吸光光度法. 無機応用比色分析 2, 共立出版, 東京, p. 323-343.

RINGBOM, A., SIITONEN, S. and SAXÉN, B. (1957)

The Fe(III)-EDTA-H₂O₂ complex and its analytical use. *Anal. Chim. Acta*, vol. 16, p. 541-545.

SCHWARZENBACH, G. and HELLER, J. (1951) Kom-

plexone XVIII. Die eisen (II)- und eisen (III)-komplexe der athylendiamin-tetraesigsäure und ihr redoxgleichgewicht. *Helv. Chim. Acta*, vol. 34, p. 576-591.

引用規格

- JIS M 8234-1982 マンガン鉱石中の酸化アルミニウム定量方法
JIS M 8266-1982 クロム鉱石中の酸化アルミニウム定量方法
JIS M 8361-1968 ボーキサイト鉱分析手法
JIS M 8855-1977 ろう石分析方法
JCRS 103-1984 高アルミナ質窯業原料の分析方法

(受付：1985年7月22日；受理：1985年9月30日)