

## 鉄(III)と共存する鉄(II)の1,10-フェナントロリン 吸光光度定量法

大倉 与三郎\*

(1977年12月27日受理)

これまで主として全鉄の定量に用いられていた1,10-フェナントロリン吸光光度法を、多量の鉄(III)と共存したままで、微量の鉄(II)の定量に適用する方法を確立した。鉄(II)と共存する鉄(III)を、あらかじめEDTA滴定法で定量しておき、必要に応じて適宜希釈した試料溶液に0.2% 1,10-フェナントロリン10ml, 次いで5%クエン酸水素二アンモニウム緩衝液10mlを加え、水を加えて全量を100mlとしてから、(20~90)分後に、ほぼ同量の鉄(III)を含む空試験液を対照として、510nmで吸光測定する。

本法によれば2000 $\mu$ g (20ppm)鉄(III)と共存する50 $\mu$ g (0.5ppm)の鉄(II)を定量できた。又100 $\mu$ g程度のマンガン、カドミウム、銅、マグネシウム、スズ、鉛、亜鉛が共存しても、EDTAなどでマクスしないでも妨害なく鉄(II)を定量できた。定量下限は0.2ppm, 又鉄(III)1500 $\mu$ gを含有する実試料中の200 $\mu$ g前後の鉄(II)の定量における変動係数は約5%であった。

### 1 緒 言

公害分析では鉄は一般に吸光光度法が原子吸光法と併用されている。吸光光度法としては現行の各種の規格では、国内規格<sup>1)2)</sup>でもアメリカのそれ<sup>3)</sup>でも、又一般の分析法<sup>4)~7)</sup>としても1,10-フェナントロリン(いわゆるo-フェナントロリン、以下phenと略記)によっている。これは鉄を2価に還元し、これにphenの十分量を加えると $\text{Fe(phen)}_3^{2+}$ という形のキレートイオンを生じ(以下これをフェロインと称する)、これが510nm付近に極大吸収を生ずることを利用するものである。これら上記の諸方法は発色の際の緩衝液として高濃度の酢酸塩又は酢酸塩-水酢酸のいずれかを用いている点で共通している。フェロイン法を用いる際は多くの場合あらかじめ塩酸ヒドロキシルアミンその他の適当な還元剤で鉄を2価に還元して発色するもので、従って全鉄の分析法として用いるのが大部分である。これら以外にも、フェロイン法による場合の緩衝液としては多く酢酸塩系緩衝液が用いられているが、そうでないものの例として、Snellら<sup>8)</sup>は25%クエン酸ナトリウム溶液と塩酸を用いて、pH3.5とすることを提案しているが、上記のようにこの操作は現在どの規格でも使用されていないよう

である。このように全鉄分析として用いる場合には支障はないのであるが、中にはこれを鉄(III)と共存したままで鉄(II)の分析に適用している規格もあり<sup>9)10)</sup>、この場合には共存する鉄(III)量が不明のまま酢酸塩系緩衝液を用いると、酢酸鉄の赤かっ色が妨害し、又EDTAでマスクするとフェロインの発色が弱められるなどの困難をきたす。それで鉄(III)と共存する鉄(II)を分析する場合はフェロイン吸光光度法にはよらず、鉄(III)及び過硫酸アンモニウム添加後の全鉄をpH2~3でEDTA滴定したり<sup>9)10)</sup>、鉄(III)をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、鉄(II)は過マンガン酸カリウム滴定による<sup>11)</sup>などが行われているが、これらの方法では十分な感度は得られない。

又、鉄(III)共存下での鉄(II)の定量で比色法によった例として、Clark<sup>12)</sup>は鋼のさびの中の鉄(II)と鉄(III)の分別定量のために、phenの誘導体である4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolineと鉄(II)の赤色キレートを酢酸イソアミルで抽出している。又、Fadrusら<sup>13)</sup>は鉄(II)と共存する鉄(III)の抑制にはクエン酸塩、酒石酸塩とも不十分であって、これらと鉄(III)とでキレートを生成しても、phenを加えると中心金属である鉄(III)が分子間酸化還元反応で還元されてフェロインを生成するから不可であるとして、phen、塩酸、グリシン及びニトリロ三酢酸(NTA)のmixed bufferと称

\* 日本検査(株)東京理化学試験所:東京都江東区東陽5-26-6

する発色剤を用いることを提案しているが、これについては 4.1 で後述するように、クエン酸塩を加えておけば、ある範囲内の鉄(III) 量なら十分マスキングの目的が達せられる。

著者は緩衝液としてクエン酸水素二アンモニウム溶液を用いることにより、大過剰の鉄(III) 共存のまま、EDTA などによるマスキングをせずにフェロイン吸光度法を用いて鉄(II) の定量を行う方法を確立したので報告する。

## 2 試薬及び装置

鉄(II) 標準原液 {1000 µg Fe(II)/ml} : モール塩 {硫酸鉄(II) アンモニウム 六水和物} 3.51 g を (1+1) 塩酸 2 ml を加えた水に溶かし、水で 500 ml とする。その一部を採り過硫酸カリウムで酸化し、1% スルホサリチル酸を指示薬として、M/100 EDTA 滴定により鉄含有量を標定しておく。又、使用前に 5% チオ硫酸カリウム溶液を滴下して鉄(III) への酸化の有無をチェックし、必要であればその都度調製・標定し直す。通常 (4~5) 日は変化しない。

鉄(II) 標準溶液 {100 µg Fe(II)/ml} : 上記の鉄(II) 標準原液を 10 倍に希釈する。

鉄(III) 標準原液 {1000 µg Fe(III)/ml} : モール塩 3.51 g を水約 200 ml に溶かし、塩酸 10 ml を加え、30% 過酸化水素 5 ml を加え、加熱して鉄を 3 価に酸化し {途中水酸化鉄(III) が生じたら適宜塩酸を追加する}、更に 20 分ほど煮沸を続けて過酸化水素を完全に分解してから冷却し、水を加えて 500 ml とする。

鉄(III) 標準溶液 : 鉄(III) 標準原液を水で 10 倍に希釈する。

1,10-フェナントロリン溶液 (0.2%) : 1,10-フェナントロリン一水和物 0.2 g を 95% アルコール 20 ml に溶かし、水で 100 ml とする。

クエン酸水素二アンモニウム溶液 (5%) : クエン酸水素二アンモニウム 5 g を水 100 ml に溶かす。

酢酸アンモニウム溶液 (20%) : 酢酸アンモニウム 20 g を水 100 ml に溶かす。

これら溶液の調製に用いた試薬はすべて試薬特級を用いた。

pH メーター : 東亜電波 HM-5A, ガラス電極付き  
吸光度計 : 日立 101 型, シークエンシャルサンブライパー付き

## 3 分析操作

鉄(II), 鉄(III) の混合試料を塩酸を加えて pH 2~3 とし、1% スルホサリチル酸数滴を加え、M/100 EDTA で滴定して鉄(III) の濃度を求めておく<sup>10)</sup>。この試料を鉄(III) 量が 2000 µg 以下になるように採り、水を加えて液量を約 70 ml とする。別に空試験液として、これとほぼ同量の鉄(III) 標準液を採り、水を加えて約 70 ml としておく。両溶液にそれぞれ 0.2% phen 溶液 10 ml

を加え、5% クエン酸水素二アンモニウム溶液 10 ml を加え、水で 100 ml とする。(20~90) 分後に空試験液を対照として 10 mm セルを用いて 510nm で吸光度を測定し、あらかじめ (50~500) µg の鉄(II) を段階的に含む標準液について同様に操作して得られた検量線 (純水に同様の操作を行ったものを対照とする) を用いて、試料中の鉄(II) 濃度を求める。

## 4 実験

### 4.1 緩衝液の影響

フェロイン吸光度法の緩衝液としては酢酸塩 (20% 又は 50%) 又は酢酸塩-水酢酸が用いられていたが、鉄(III) 共存量の増減による 510nm 付近での吸収の変動が大きく、補正が困難である。これに対してクエン酸水素二アンモニウムを用いると補正が容易である。この関係を Table 1 に示す。Table 1 は共存鉄(III) 量が 0~3000 µg に対して鉄(II) 0~350 µg を添加し、緩衝液をクエン酸水素二アンモニウムと酢酸アンモニウムとし

Table 1 Comparison of the influence of buffer solutions on the ferroin absorption

Fe(III) (µg)	Fe(II) (µg)	-log T			
		Diammonium citrate		Ammonium acetate	
		Fe(III)+ Fe(II)	Fe(II)	Fe(III)+ Fe(II)	Fe(II)
0	0		0.001		0.002
0	50		0.096		0.096
0	100		0.193		
0	200		0.386		0.384
0	300		0.576		
0	350		0.673		0.673
0	400		0.771		
0	500		0.963		
50	0	0.039		0.003	
50	50	0.136	0.097		
50	200	0.425	0.386	0.434	0.431
50	350	0.712	0.673		
500	0	0.040		0.019	
500	50	0.136	0.096		
500	200	0.425	0.385	0.473	0.454
500	350	0.712	0.672		
1000	0	0.042		0.040	
1000	50	0.137	0.095		
1000	200	0.426	0.384	0.483	0.443
1000	350	0.715	0.673		
2000	0	0.050		0.084	
2000	50	0.145	0.095		
2000	200	0.436	0.386	0.524	0.440
2000	350	0.723	0.673		
3000	0	0.055		0.093	
3000	50	0.148	0.093		
3000	200	0.432	0.377	0.513	0.420
3000	350	0.718	0.663		

Reference solutions used for all the above measurements were water.

て、3に従って操作した場合の吸光度を比較したものであるが、これで見ると20%酢酸アンモニウム10mlを緩衝液として用いると(この場合はpHは6.5前後になる)、共存する鉄(III)量による空試験液の吸光度は低い、かなり大きく変動するばかりでなく、鉄(II)のみによる吸光度が鉄(III)を含まない場合より概して大きくなり、しかも一定しないから鉄(III)のみの吸光度を空試験値として差し引いても定量できない。

これに反して5%クエン酸水素二アンモニウム10mlを用いると、鉄(III)のみの吸光度は酢酸塩の場合より高いが変動は少なく、鉄(III)(50~2000) $\mu\text{g}$ 共存の範囲では、その吸光度を空試験値として差し引けば鉄(II)のみの吸光度と等しくなり、定量可能であることが分かる。なお鉄(III)の添加量0の場合の鉄(II)の吸光度は、どちらの緩衝液を用いても検量線の傾きは同じである。又、クエン酸塩の場合鉄(III)が3000 $\mu\text{g}$ 以上になると鉄(II)のみの吸光度は減少の傾向を示すが、これはphenの添加量を増しても発色を定量的に安定させることは困難であった。

#### 4.2 pHの影響と経時変化

鉄(II)50 $\mu\text{g}$ (A)及び200 $\mu\text{g}$ (B)を含む標準溶液を3に従って操作し、クエン酸塩溶液の添加量を変えることでpHを変化してから100ml定容として吸光度を測定した。結果はFig. 1に示すようにpH 2.9~9.6の広範囲にわたって一定である。なおpH 8, 9.6としたのは、5%クエン酸水素二アンモニウム溶液自体のpHが4.9程度であるから、緩衝液を加えてから水酸化ナトリウム溶液を加えて所定のpHに上げたものである。

次にA, B両溶液を放置して間欠的に吸光度を測定すると、両者とも、pH 3~9.6のいずれについても、発色後(20~90)分にわたって呈色は安定である。

#### 4.3 共存イオンの影響

マンガン、銅、マグネシウム、カドミウム、スズ、亜鉛及び鉛について検討した。これら重金属類の妨害を除去するためにEDTAを用いる例を散見するが<sup>4)5)</sup>、マス

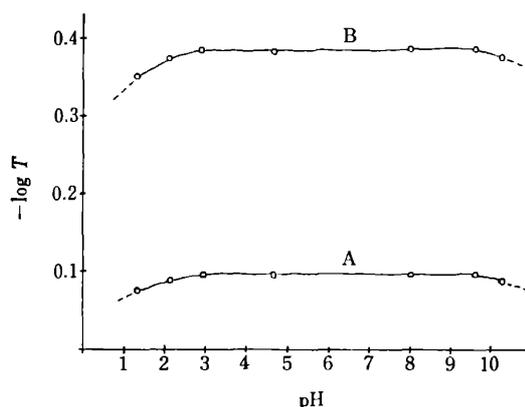


Fig. 1 Influence of pH with 5% diammonium citrate

Curve A : Fe(II) 50  $\mu\text{g}$ ; Curve B : Fe(II) 200  $\mu\text{g}$

キング効果のためにEDTAをphenに先立って加えると、加熱煮沸してもフェロインの発色は冷却後数時間を要するので、ここではEDTAは用いなかった。

鉄(II)100 $\mu\text{g}$ と鉄(III)2000 $\mu\text{g}$ の混合溶液に上記金属イオンの100 $\mu\text{g}$ 及び500 $\mu\text{g}$ を添加し、3に従って操作して吸光度を測定したが、Table 2に示すように、いずれも100 $\mu\text{g}$ 程度の共存は妨害しない。

#### 4.4 検量線

Table 1において、クエン酸水素二アンモニウム緩衝液使用で鉄(III)添加量0の場合の鉄(II)の吸光度から、その空試験液の吸光度0.001を差し引いたものを、鉄(II)添加量に対してプロットすれば検量線が得られる。その傾きは $m=c(\mu\text{g})/(-\log T)=520$ であった。

### 5 実試料の分析

工場排水等の実試料について、3に従って操作した結果をTable 3に示す。それらの主な共存成分も付記したが、いずれも分析のための希釈試料中では問題にならなかった。

### 6 定量下限及び再現性

鉄(III)のみの吸光度は(50~2000) $\mu\text{g}$ まで0.039~0.050となっているので(Table 1)、その差0.011の

Table 2 Influence of various metal ions

Fe(II) ( $\mu\text{g}$ )	Fe(III) ( $\mu\text{g}$ )	Mn		Mg		Cu		Cd		Pb		Zn		Sn	
		Added ( $\mu\text{g}$ )	$-\log T$												
100	2000	100	0.244	100	0.244	100	0.246	100	0.246	100	0.244	100	0.244	100	0.243
100	2000	500	0.253	500	0.248	500	0.265	500	0.284	500	0.266	500	0.282	500	0.250

Table 3 Analytical results of iron(III) in actual samples

Sample No.	Fe(II) (ppm)	Coexisting ions (ppm)			
		Fe(III)	Cu	Zn	Free acid
I†	345	224000	—	—	5850
II†	228	223000	—	—	5970
III	0.8	17.5	0.6	<0.01	—
IV	5.3	2.5	2.9	0.16	—
V	1.1	4	<0.1	<0.01	—

† Before each run, the sample solution was diluted to 150 times with water.

約2倍の0.02を下限吸光度とすれば、試料70mlを採る場合 $(0.02 \times 520) / 70 = 0.15 \approx 0.2$  ppmを定量下限とした。

次にTable 3の実試料I及びIIをそれぞれ150倍に希釈したものを4回ずつ分析し、その結果鉄(III)約1500 µg共存下の鉄(II)200 µg前後の実試料について、変動係数約5%が得られた(Table 4)。

Table 4 Coefficient of variation for the determination of diluted samples I and II in Table 3

Exp. No.	Sample No.	
	I† (ppm)	II† (ppm)
1	2.4	1.6
2	2.2	1.4
3	2.3	1.5
4	2.4	1.4
Mean	2.3 <sub>2</sub>	1.5 <sub>2</sub>
Standard deviation	0.096	0.096
Coefficient of variation	4.1(%)	6.3(%)

† Each sample was diluted to 150 times with water.

### 文 献

- 1) JIS K 0102.
- 2) JIS K 0101.  
JIS K 0202.
- 3) 1974 Annual Book of ASTM Standards, Part 31, D. 1068.  
APHA, AWWA, WPCF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14th Ed., p. 310 (1975).
- 4) 服部只雄, 黒羽敏明: 本誌, **11**, 727 (1962).
- 5) 大貫佐一郎, 綿抜邦彦, 吉野論吉: 同上, **13**, 23

(1964).

- 6) 園 欣弥, 渡辺寛人, 光上義道, 中島辰夫: 同上, **14**, 213 (1965).
- 7) 日色和夫, 田中 孝, 沢田俊彦: 同上, **21**, 635 (1972).
- 8) F. D. Snell, C. T. Snell: "Colorimetric Methods of Analysis", Vol. I, p. 316 (1958).
- 9) 星川玄児: 本誌, **4**, 582 (1955).
- 10) 新版鉄鋼化学分析全書, 第8巻, p. 283 (1963).
- 11) JIS K 1447.
- 12) L. J. Clark: *Anal. Chem.*, **34**, 348 (1962).
- 13) H. Fadrus, J. Malý: *Analyst*, **100**, 549 (1975).

☆

**Absorptiometric determination of ferrous iron coexisting with ferric iron with 1, 10-phenanthroline.** Yosaburo OKURA (Physical and Chemical Testing Laboratory, Japan Inspection Co., Ltd., 5-26-6, Toyo, Koto-ku, Tokyo)

The absorptiometric method for the determination of iron with 1, 10-phenanthroline has hitherto been applied to total iron after reduction to ferrous state at an optimum pH in acetate buffer solution. The author applied this reagent to the determination of ferrous iron in the presence of a large excess of ferric iron. The procedure is as follows. Dilute a sample solution containing ferric and ferrous iron to approximately 70 ml with water. Add 10 ml of 0.2% 1, 10-phenanthroline and 10 ml of 5% diammonium citrate, and make up to 100 ml with water. After 20 to 90 min measure the absorbance of ferroin developed in the solution at 510 nm against a reference solution containing approximately the same amount of ferric iron as in the sample, previously determined by EDTA titration. According to the recommended method, 50 µg ferrous iron coexisting with up to 2000 µg ferric iron can be determined, and approximately 100 µg each of manganese, magnesium, copper, lead, cadmium, zinc, and tin did not interfere with the ferrous determination without adding EDTA or other masking agent. The lower limit of determination was 0.2 ppm and the reproducibility was 5% for 100 µg ferrous iron coexisting with 1500 µg ferric iron in actual samples.

(Received Dec. 27, 1977)

### Keywords

Absorptiometry  
Diammonium citrate  
Ferrous iron  
1, 10-Phenanthroline