

ケイ酸塩中の鉄(II, III)の迅速吸光光度定量

内田哲男[®], 光松正人, 小島 功, 飯田忠三*

(1985 年 8 月 9 日受理)

少量のケイ酸塩試料(～25 mg)をバナジウム(V)の共存下でフッ化水素酸と硫酸により、テフロン製密閉容器と家庭用電子レンジを用いて迅速に分解する。分解時に当量のバナジウム(IV)として保存された鉄(II)は試料溶液の pH を約 5 にするとバナジウム(IV)から完全に再生される。この鉄(II)を 1,10-フェナントロリンにより吸光光度定量する方法を確立した。又、アスコルビン酸還元後に全鉄を同様に定量する。本法を酸性岩から超塩基性岩までの各種の標準岩石試料に応用した。得られた鉄(II)と全鉄の定量値の相対標準偏差はそれぞれ 2% 以下及び 1% 以下であり、正確さも良好であった。本法は操作が簡単なため、1 日当たり 20～40 試料の分析が可能である。

1 緒 言

鉄の高感度吸光光度定量法は広く研究され、多数の報告があるが¹⁾、その多くは鉄の原子価を 2 価あるいは 3 価に統一した後、全鉄として定量する方法である。しかしケイ酸塩中に共存する鉄(II と III)を別々に定量する場合、これらの方法を単純に応用することはほとんど不可能である。

ケイ酸塩中の鉄の分別定量においては試料を分解して溶液化する際に起こる鉄(II)の酸化を防ぐため種々の方法^{2)～4)}があり、次の 4 種に大別される。

1) Pratt の方法⁵⁾: 試料を不活性ガス気流中でフッ化水素酸と硫酸で加熱分解し、溶出した鉄(II)を酸化還元滴定により定量するが、同時に多数の試料を迅速に分解できず、試料分解時に鉄(II)の酸化のおそれがある。

2) 石橋らの方法⁶⁾: 過剰のバナジウム(V)の共存下で試料をフッ化水素酸と硫酸で分解し、残った過剰量のバナジウム(V)をジフェニルアミンを指示薬として鉄(II)で酸化還元滴定により定量するが、微量の試料には適用できない。後に Wilson により再検討された⁷⁾。

3) Shapiro の方法⁸⁾: 1,10-フェナントロリン共存下でフッ化水素酸と硫酸で試料を加熱分解し、生成した鉄(II)-フェナントロリン錯体の吸光度を直接測定するが、有機試薬と鉄(III)錯体から鉄(II)錯体生成のおそれがある。

4) Wilson の方法⁷⁾: 過剰のバナジウム(V)共存下で試料をフッ化水素酸と硫酸で分解する。この過程で当量のバナジウム(IV)として保存された鉄(II)を溶液の pH を調節して再生させ、ジピリジル⁷⁾あるいは 1,10-フェナントロリン⁹⁾により吸光光度定量するが、特殊な FIA 装置を必要とする。

従来の定量法には正確さと簡便迅速性に難点があるので、本報告では少量のケイ酸塩試料の電子レンジによる多数同時迅速分解法の開発と Wilson の方法を改良した吸光光度法との組み合わせにより、1 日に 20～40 検体を分析できる方法を確立した。本法を標準岩石試料中の鉄(II と III)の分析に応用し、良好な結果が得られたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

(1) 鉄(II)標準溶液 (50 mol m^{-3}): 硫酸鉄(II)アンモニウム・六水和物(モール塩)を 0.1 mol dm^{-3} 硫酸に溶解し、使用時適宜希釈した。

(2) 鉄(III)溶液 (10 mol m^{-3}): 塩化鉄(III)を 0.1 mol dm^{-3} 塩酸に溶解した。

(3) フェナントロリン溶液 (100 mol m^{-3}): 1,10-フェナントロリンを 0.1 mol dm^{-3} 塩酸に溶解した。

(4) 酢酸ナトリウム溶液 (2.5 mol dm^{-3})

(5) ホウ酸溶液 (4 w/w%)

(6) テトラフルオロホウ酸溶液: フッ化水素酸 2.5 ml とホウ酸溶液 (5) 60 ml とを混合し水で 100 ml とした。

(7) ニリン酸ナトリウム溶液 (100 mol m^{-3}): ニリン酸ナトリウムを水に溶解しその pH を硫酸で 5.0 に調節した。

* 名古屋工業大学: 466 愛知県名古屋市昭和区御器所町

(8) バナジウム(V) 溶液 (100 mol m^{-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. 硫酸, 塩酸, アンモニア水は精密分析用を, その他の試薬はすべて特級品をそのまま使用した. 水は再蒸留水を脱ガスすることなく用いた.

2.2 装 置

島津製ダブルビーム分光光度計 UV-200S, 10 mm 石英セル, タケダ理研製デジタルマルチメーター TR-6824 を用いて吸光度を, ラジオメーター製 PHM 22 型 pH メーターにより pH を測定した. 内容量 7 ml のテフロン製密閉容器 (タフテナーバイアル, TV-7, ガスクロ工業製) と三菱電機製 RO-2500 型 (出力 500 W) 家庭用電子レンジにより試料を加熱分解した.

3 標準操作法

3.1 試料分解法

粉末試料 25 mg をタフテナーバイアルに直接量り取り, バナジウム(V) 溶液 0.5 ml を加えて試料をよく湿らせ, フッ化水素酸 0.25 ml を加えて密栓し, 一晩室温で放置するか, あるいは電子レンジによる 1 分間加熱を 5 分間隔で 3 回行う. 開栓後, ホウ酸溶液 6 ml を加え, ポリエチレン製広口瓶中に水で洗い込み, 全量を 50 g の試料溶液とする.

3.2 鉄(II) の定量法

重量既知の 25 ml ガラス測容器 (三愛科学製, メスボトル) に試料溶液 2~6 g を量り取り {鉄(II) として $0.5 \sim 2 \mu\text{mol}$ }, 鉄(III) 溶液 0.5 ml, 水 12 ml, フェナントロリン溶液 1 ml, 酢酸ナトリウム溶液 1 ml を加え, アンモニア水で pH を 4.7~5.2 に調節する. 5 分間放置した後二リン酸ナトリウム溶液 2 ml を加え, 水で全量を 25 g とする. 512 nm における吸光度を 1 時間後に測定する. あらかじめ作成した検量線より鉄(II) の含有量を求める.

3.3 全鉄の定量法

重量既知の 25 ml メスボトルに試料溶液 1~6 g を量り取り (全鉄として $0.5 \sim 2 \mu\text{mol}$), アスコルビン酸粉末を少量 (約 30 mg, スパチュラ 2 杯) 加え, 10 分間放置する. フェナントロリン溶液 1 ml, 酢酸ナトリウム溶液 1 ml を加え, 水で全量を 25 g とする. 1 時間放置後, 512 nm における吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線より全鉄の含有量を求める.

3.4 鉄(II) の検量線

タフテナーバイアルにモール塩 20.00 mg を正確に量

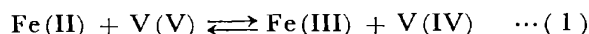
り取り, バナジウム(V) 溶液 1 ml, フッ化水素酸 0.5 ml を加え, 電子レンジで加熱溶解する. ホウ酸溶液 12 ml を加え, 水で全量を 100 g とする. この溶液 0~6 g を分取し, 3.2 に従って試料溶液と同様に発色させ, 512 nm における吸光度を測定し検量線を作成する. ここで得られた錯体のモル吸光係数は, 直接鉄(II) とフェナントロリンとの反応で得られた錯体のモル吸光係数と一致した.

3.5 全鉄の検量線

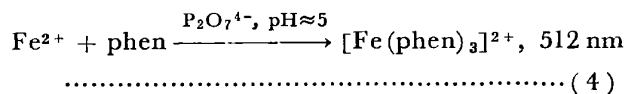
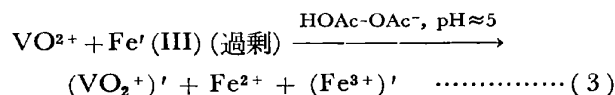
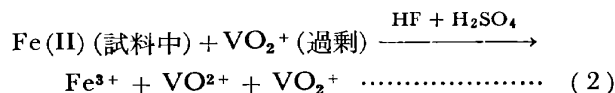
重量既知の 25 ml メスボトルに希釈した鉄(II) 標準溶液 (2.5 mol m^{-3}) 0~1 g を量り取り, バナジウム(V) 溶液 0.03 ml, テトラフルオロホウ酸溶液 0.4 ml を加え, 3.3 の定量法に従って試料溶液と同様に発色させ, 512 nm における吸光度を測定して検量線を作成する.

4 結果と考察

本法は石橋ら⁶⁾により初めて用いられ, Wilson⁷⁾により発展させられた可逆反応



を用いる方法である. この反応は強酸性では右側に, 弱酸性では左側に進行する. この反応に基づく分解から発色までの過程は次の 3 段階に分けられる.



ここで $(\text{VO}_2^+)'$ と $(\text{Fe}^{3+})'$ は各々すべてのバナジウム(V) と鉄(III) を含む化学種を示している. これら各反応に必要な諸条件を詳細に検討した.

4.1 フェナントロリン添加量

最終鉄(II)濃度 40 mmol m^{-3} に対し, フェナントロリン濃度を $0.25 \sim 40 \text{ mol m}^{-3}$ と変えても吸光度の変化は全くなかったが, 最大吸光度に到達するまでの時間は, フェナントロリン濃度の増加とともに減少し検量線の直線濃度範囲も増大した. ここではフェナントロリン濃度を 4 mol m^{-3} としたので, 完全発色には 5 分間を必要とし 120 mmol m^{-3} までの鉄(II) の検量線は直線であった.

4.2 バナジウム(V) 添加量

まず、鉄(II) フェナントロリン錯体の生成に及ぼすバナジウム(V) 濃度の影響を調べた結果、発色時 400 mmol m⁻³ までの共存は全く妨害しなかった。次いで試料分解時におけるバナジウム(V) 濃度を検討した結果、鉄(II) に対しモル比で 1.5 倍以上共存すれば鉄(II) の保存には十分であった。従って、分解時に 50 μmol のバナジウム(V) を加えることにしたので発色時のバナジウム濃度は 80~240 mmol m⁻³ であった。

4.3 鉄(III) 添加量

反応段階(3) でバナジウム(IV) から鉄(II) を再生させるのに、過剰の鉄(III) の共存が必要となる。バナジウム(IV) 40 mmol m⁻³ に対する鉄(III) の添加量を検討した結果、100 mmol m⁻³ 以上の鉄(III) が共存すれば吸光度の変化は全くみられなかった。しかし、過剰に添加すると、時間とともに鉄(III)-フェナントロリン錯体より鉄(II) 錯体が生成することと、ケイ酸塩中には鉄(III) が存在することを考慮して、5 μmol の鉄(III) を添加することとした。

4.4 pH の影響

一般に鉄(II) はフェナントロリンとかなり広い pH 範囲で安定な錯体を生成する(Fig. 1, ○印)。しかし、本法では反応過程(2) により、分解時に鉄(II) をバナジウム(IV) として保存し、反応過程(3) と(4) により溶液の pH を上げたときに鉄(II) を完全に再生させる必要がある。この pH 調節は非常に重要であり Fig. 1,

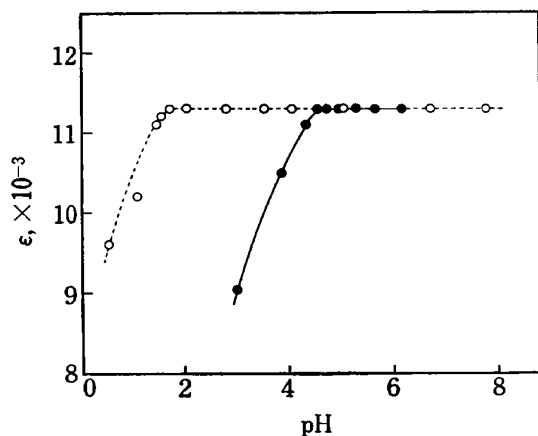


Fig. 1 Effect of pH on complex formation of iron(II) with 1,10-phenanthroline

Absorbance was measured after 1 h coloration.
○: Fe(II)-phen system; ●: Fe(II)-VO₂⁺-phen system

○印から明らかなように、鉄(II) の再生及びフェナントロリン錯体の生成は pH 4.6~6.2 の範囲で確実に行われる。

4.5 ニリン酸ナトリウム添加量

発色時鉄(II)の数倍量以上の鉄(III)が共存すると、この鉄(III) はフェナントロリンと反応し徐々に鉄(II) 錯体へと移行し、正誤差を与える要因となる。これを避けるために鉄(III) のマスキング剤としてニトリロ三酢酸、EDTA、酒石酸、クエン酸などを検討した結果、ニリン酸ナトリウムが最も有効であった。しかし発色前にニリン酸ナトリウムを加えると、鉄(II)-フェナントロリン錯体の生成も妨害されるので、溶液の pH を約 5 とし、鉄(II) 錯体を生成させた後、このマスキング剤を添加した。Fig. 2 に示したように 4~12 mol m⁻³ のニリン酸ナトリウム共存下では、発色後 30~120 分間は一定かつ安定な吸光度が得られ、それ以上の濃度では吸光度の減少が認められた。

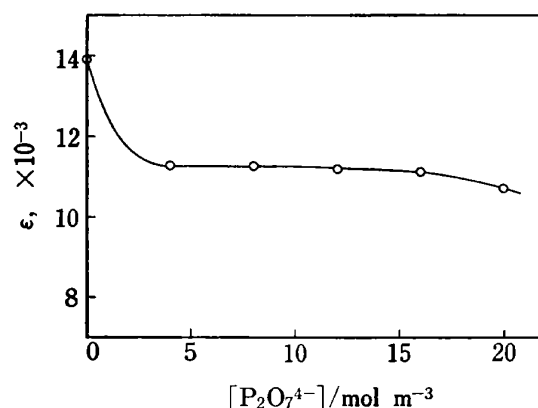


Fig. 2 Effect of sodium diphosphate concentration on complex formation of iron(II) with 1,10-phenanthroline

Absorbance was measured after 1 h coloration.

4.6 試料溶液の安定性

試料を室温で分解した場合、分解時間が 5 日間に及んでも、又、分解後ホウ酸を添加した試料溶液は 2 週間放置しても分析結果に差は認められなかった。電子レンジによる加熱分解の場合、分解時間が長くなるにつれてから試験値がわずかに上昇し、連続加熱ではタフテナーバイアルの変形のおそれがあるので、1 分間加熱を 5 分間隔で 3 回行った。この操作により超塩基性岩でも完全に分解できた。

以上の検討結果から発色条件としてフェナントロリン

Table 1 Analytical results for iron(II) and total iron in GSJ standard rocks

Sample	FeO, %		Fe ₂ O ₃ (total), %	
	Found	Reported ^{b)}	Found	Reported ^{b)}
JR-1 (Rhyolite)	0.50	0.50	0.87	0.96
JR-2 (Rhyolite)	0.43	0.43	0.75	0.86
JG-1 (Granodiorite) ^{a)}	1.69	1.63	2.15	2.14
JG-1a (Granodiorite)	1.39	1.46 ^{c)}	1.97	2.01~2.05 ^{c)}
JB-1 (Basalt)	6.04	6.00	9.01	8.97
JB-2 (Basalt)	10.37	10.09	14.22	14.34
JB-3 (Basalt)	8.10	7.90	11.87	11.83
JB-1a (Basalt)	6.11	5.92 ^{c)}	8.83	8.96~9.10 ^{c)}
JA-1 (Andesite)	4.32	4.08	7.10	6.95
JA-1 (Andesite) ^{a)}	4.33	4.08	7.27	6.95
JGb-1 (Gabbro)	11.10	9.24	15.44	15.16
JP-1 (Peridotite)	6.75	—	8.17	—

a) Decomposition was carried out at room temperature; b) Ref. 10; c) Ref. 11

4 mol m⁻³, pH 4.6~6.2, ニリン酸ナトリウム 8 mol m⁻³, バナジウム(V) 80~240 mmol m⁻³, 鉄(III) 200 mmol m⁻³ の各濃度が最適であった。

4.7 再現性と正確さ

地質調査所より配布された標準岩石試料である, 酸性岩 (JG-1) と塩基性岩 (JB-2) に本法を応用し, 再現性及び正確さを検討した. 鉄(II) の定量における再現性 (分析個数 13) は, JG-1 で相対標準偏差 1.90%, JB-2 で 0.53%, 正確さは JG-1 で 103.7%, JB-2 で 102.8% と非常に良好であった. 又, 全鉄の分析結果の再現性 (分析個数 9) は JG-1 で相対標準偏差 2.20%, JB-2 で 0.79%, 正確さは JG-1 で 97.7%, JB-2 で 99.2% と鉄(II) と同様に非常に良好であった.

本法は当然試料中に共存する酸化あるいは還元性物質により妨害されるが, 通常のケイ酸塩試料には有機物はなく, 低原子価のバナジウムの含有量は鉄(II) に比較して少なく分析値には影響しない.

4.8 標準岩石試料への応用

本法を酸性岩から超塩基性岩までの標準岩石試料に応用した結果を Table 1 に示した. 最近調製された標準試料 (JG-1a, JB-1a, JA-1, JGb-1) を除き, 鉄(II) と全鉄の分析値は文献値と良く一致した. 上記 4 試料中の全鉄は文献値と良く一致したが, 鉄(II) では多めの結果が得られた. 低めの文献値は従来法における試料の未分解のおそれと分解時における鉄(II) の酸化防止に問題があると思われる. なお, 酸性岩から塩基性岩までの試料については, 室温分解でも電子レンジによる加熱分解でも分析値に差は認められなかったが, 超塩基性岩

(JGb-1) では加熱分解が不可欠であった.

4.9 実試料への応用

重要な造岩鉱物であり, 化学組成が (Mg, Fe)₂SiO₄ であるオリビン及びカンラン岩, プレートテクトニクスとの関連において非常に興味を持たれている太平洋海嶺の玄武岩の本法による分析結果を Table 2 に示した. 分析結果より計算したオリビン中の鉄(II)/全鉄のモル比はほぼ 1.00 に近い値であることから, 本法での試料分解時には鉄(II) の酸化はないことの確証となる. カンラン岩及び海嶺の玄武岩についても, 鉄はほとんど 2 価の状態が存在していることが分かった.

Table 2 Analytical results for some special rocks

Sample	FeO, %	Fe ₂ O ₃ (as total), %	Molar ratio of Fe(II)/total Fe
Olivine (Ichinomegata)	10.86	11.86	1.018
Olivine (Hawaii)	12.30	13.82	0.989
Olivine (Hawaii)	10.98	12.25	0.996
Peridotite (Horoman)	8.67	9.84	0.979
Oceanic basalt	10.67	12.11	0.979

貴重な実試料を提供していただいた東京大学海洋研究所酒井 均教授, 地質調査所松久幸敬博士及び青山学院大学理工学部平尾良光講師に感謝します.

(1984 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 33 年会において一部発表)

文 献

- 1) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, No. 2, p. 315 (1974), (共立出版).
- 2) H. N. S. Schafer: *Analyst* (London), **91**, 755

- ★

(Received August 9, 1985)

ferrous and total irons; rapid decomposition of silicates; spectrophotometry with 1,10-phenanthroline; standard rocks.