

報 文

フローインジェクション分析法による鉄鉱石中の
鉄の精密定量渡辺 邦洋^{®1}, 今里 直樹¹, 板垣 昌幸¹Precise Spectrophotometric Determination of Iron in Iron Ores by
Flow Injection AnalysisKunihiro WATANABE¹, Naoki IMAZATO¹ and Masayuki ITAGAKI¹¹ Department of pure and applied chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 8 February 2005, Accepted 22 June 2005)

A precision determination method of iron based on the formation of a stable iron complex was investigated by flow injection analysis (FIA). Four significant figures on the Fe content (%) could be obtained as the result of analysis by the present method, which was applied to the determination of iron in iron ores. Besides high precision, the results of Fe determination in standard iron-ores samples showed good agreement with certified values. The precision of the present method was equal to that of titration as the conventional method. The Fe complex formed in a line reaction tube with 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid (Tiron) was detected by spectrophotometry at 667 nm. Tiron as the optimum detection reagent was selected based on the complex stability examined by using a stopped flow-meter, which could measure the absorbance with 6 significant figures, from among 4 kinds of conventional detective reagents. The absorbance obtained by UV-Vis spectrophotometry was recorded with 6 significant figures by Chromatomonitor with a personal computer. The channel flow system was examined concerning 4 kinds of manifold on the precision of the signal peak height and area. As a result, a single flow system was selected as the optimum manifold. A calibration curve was constructed by measuring the peak height of the absorbance signal. The optimum conditions of iron determination by the present method were as follows: sample solution (29.4 μ l), pH 1.0; Tiron, 8.0×10^{-3} M, pH 5.0; flow rate, 0.5 ml/min; reaction coil length, 10 m; pump, double-plunger pump. A damper was used between the pump and the sample injector. The iron was determined over the range of 10 to 300 ppm by measuring a 1 : 1 complex of iron-Tiron. The RSD was 0.07% in the range of 150 to 300 ppm. The present method could be applied to iron ores containing above 55% iron. The throughput per hour was 6 for the sample solution.

Keywords : precision determination ; iron ore ; Tiron ; single flow system ; flow injection analysis.

1 緒 言

鉄鋼産業では一度に 20 万トンもの鉄鉱石が取り引きされているため、鉄の含有量を有効数字 4 けたまで正確に測定する方法が求められている。しかし、原子吸光法や誘

導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES) などの機器分析において有効数字 4 けたまで正確に測定することは困難である。現在、4 けたの精度を有する方法として JIS 法があり、これらは塩化スズ(II)還元二クロム酸カリウム滴定法、塩化チタン(III)還元二クロム酸カリウム滴定法、そして銀還元滴定法の 3 つの滴定法である¹⁾。銀還元滴定は ISO にも採用されており、よく知られた方法である。

¹ 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

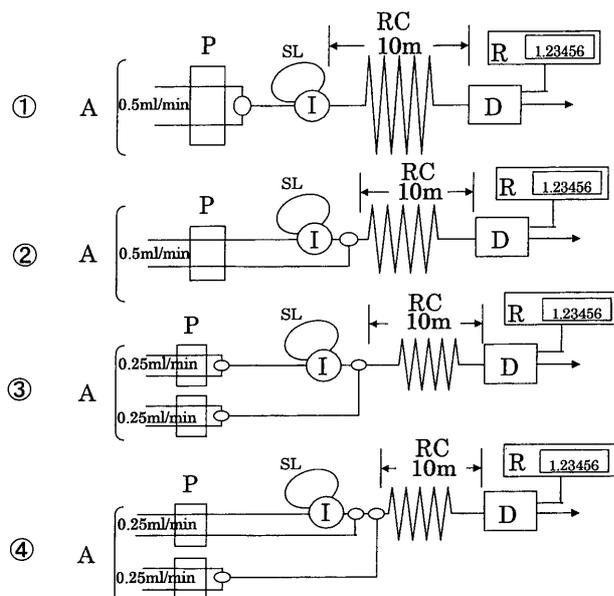


Fig. 1 Schematic diagrams of FIA

A: reagent or carrier solution; P: double plunger pump; I: injector; SL: sample loop (29.4 μ l); RC: reaction coil; D: UV-VIS detector; R: recorder; W: waste

しかし、これらの公定分析法では終点の検出に熟練を要し²⁾、操作が煩雑であり迅速性に欠けるのが問題とされている。そのため迅速かつ簡便で、鉄鉱石中の鉄の含有量を正確に測定する方法の開発が強く求められている。

一方、迅速、簡便でスキルフリー分析法としてフローインジェクション分析法 (FIA) の利用が注目され、最近では鉄鋼中の微量分析に利用されるようになってきている。更に、FIA は反応時間をポンプの流量とコイル長の調節によって、また恒温槽の利用により反応温度をそれぞれ厳密に制御することができるため、再現性に優れている^{3,4)}。これらの利点に着目し、本研究では、滴定分析法に代わる FIA を利用する鉄鉱石中の全鉄の精密分析法の開発を試みた。FIA には、ポンプ、流路、検出器等からくる測定値のばらつきと反応コイル内で起こる化学反応による生成錯体のばらつきがある。第一に前者のばらつきをできるだけ抑えるために安定着色化合物を用いて流路を中心に検出システムについて検討した。次に後者のばらつきの改善のために、安定な鉄(III) 錯体を生成する呈色試薬について検討した。得られた測定値は 6 けたを読み取れるレコーダーを使用することにより、従来安定とされてきた錯体の微小な変化を検出した。結果として、FIA による迅速、簡便、高精度な鉄鉱石中の鉄の定量法が確立できたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

2.1.1 試薬 鉄標準溶液 (1000 ppm): 和光純薬製のものを使用し、使用の都度蒸留水で希釈して用いた。この溶液は基礎的条件の検討に使用された。

タイロン水溶液: 1,2-ジヒドロキシ-3,5-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム一水和物 (同仁化学研究所製) を使用の都度蒸留水に溶解させて用いた。

硝酸及び水酸化ナトリウム溶液: 和光純薬製のものを用い、pH の調整に使用した。

Co(III)-5-Cl-PADAP メタノール溶液: ビス[2-(5-クロロ-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノラト]コバルト(III)クロライド (同仁化学研究所製) を使用の都度メタノールに溶解させて使用した。

5-Br-PSAA 水溶液: 2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-[N-n-プロピル-N-(3-スルホプロピル)アミノ]アニリン (同仁化学研究所製) を使用の都度蒸留水に溶解させて使用した。

その他の試薬は、すべて市販の分析試薬特級のものを用いた

2.1.2 装置 吸光度の測定は島津製液体クロマトグラフ用 UV-VIS 検出器 SPD-10AV Vp 及び島津製紫外可視分光光度計 UV-1600PC、恒温槽はアズワン製 THERMAL-ROBO TR-2A を使用した。送液ポンプは日本精密科学製 NP-KX-110U 型、pH 測定には東亜電波製 HM-20E 型 pH メーターを使用した。記録には日本フィルコン製クロマトモニター及び島津製クロマトパックを使用した (測定値の有効数字は 6 けた)。試料のひょう量は Sartorius 製 CP224S、及び Sartorius Micro M3P 電子マイクロてんびんを使用した。なお、流路はすべてニチアス製テフロン (PTFE、四フッ化エチレン樹脂) チューブ (内径 0.5 mm) を用いた。また、ICP-AES は島津製シーケンシャル型プラズマ発光分析装置 ICPS-7500 を用いた。ストップフローはユニソク製ストップフローラピッドスキャン分光光度計 RSP-601S を用いた。

2.2 基本操作

2.2.1 ストップフロー ストップフローでは鉄イオン水溶液と pH 調整した呈色試薬水溶液を調製し、これらの反応について 1 秒ごとに計 300 秒測定した。測定波長は吸収スペクトルをあらかじめ測定し、それぞれの吸収極大波長を使用した。

2.2.2 FIA フローシステムは Fig. 1 に示した①の流路でポンプとインジェクターの間にダンパー、インジェクターと検出器の間に恒温槽を用い、A から呈色試薬であるタイロン水溶液を送液した。インジェクター I のサンプルループ SL の中に鉄(III) の溶液を充填し、流路に導入

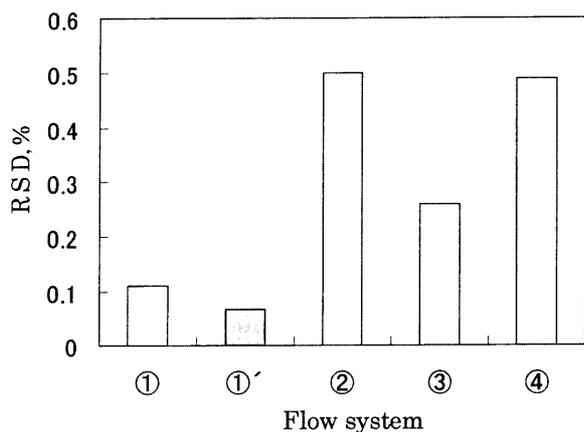


Fig. 2 Comparison of precision among flow systems
Carrier (A): methanol; Colored compound: Co(III)-5-Cl-PADAPaq. (29.4 μ l), 1.1×10^{-4} M; Wavelength: 560 nm; Total flow rate: 0.5 ml/min; Flow cell volume: 8 μ l. ①~④: Flow systems in Fig. 1; ①': Flow system ① with a damper, $n = 7$

した。錯形成によって発色した鉄イオンを検出器により波長 667 nm で測定した。

2.3 標準溶液の調製

純鉄 99.9999% 1 g を 0.01 mg まで正確にひょう量する。これを 300 ml ビーカーに移し、HCl 30 ml で加熱溶解し、放冷後、 H_2O_2 (1 + 1) 5 ml で酸化する。更に加熱し過剰の H_2O_2 を分解させ、放冷後、100 ml メスフラスコに移し、定容する。この溶液を 200 ml メスフラスコに 3 から 7 ml までをホールピペットで採取した。更に HCl 濃度を調整するために 2.90 ml から 4.10 ml まで 0.3 ml ずつ段階的に HCl を添加した。標線にあわせて定容し、検量線作成用の標準溶液とした。

2.4 鉄鉱石試料溶液の調製

各々の鉄鉱石試料約 0.4 g を 0.1 mg まで正確にひょう量する。これを 300 ml ビーカーに移し、HCl 20 ml で加熱溶解する。溶解後、JIS 8212 に準じて¹⁾⁵⁾、汙過、残渣処理、残渣回収を行う。母液を 80 ml に濃縮し、100 ml メスフラスコに移し、定容する。この溶液 10 ml をメスフラスコで 100 ml とし、鉄鉱石試料溶液とした。

3 結果及び考察

3.1 流路の選択

FIA におけるポンプ、検出器等の測定機器による測定値のばらつきを含めた流路の影響について調べるために Fig. 1 に示すように 4 つの流路について検討した。ここでは、メタノールをキャリアー溶液として、安定な着色化合物である Co(III)-5-Cl-PADAP メタノール溶液を流路に注

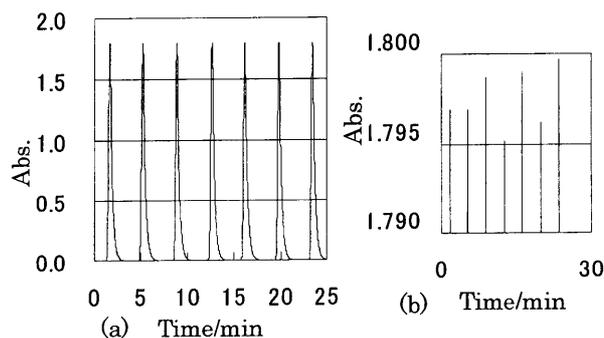


Fig. 3 Detection curve of Co(III)-5-Cl-PADAP by flow system of ① in Fig. 1

(a) sample: Co(III)-5-Cl-PADAP, 1.1×10^{-4} M; sample volume: 29.4 μ l, carrier: methanol; (b) (a) by expanded scale on vertical axis

入した。それぞれの流路に対して、7 回の連続注入を行った。流路による精度への影響を調べた結果を Fig. 2 に示す。それぞれの流路で精度が異なっているものの、ダブルプランジャーポンプ 2 台を使用した流路③と 1 台の流路②に注目してみると、次のように考えられる。ダブルプランジャーポンプは、二つのプランジャーが交互に溶液を送り出すことによって結果的に脈流が相殺され、一定の流れを保持している。しかし、②のシステムではインジェクターの後にメタノールがパルス波として合流するため、サンプル帯に不均一さを与える。それに対し、③のシステムでは、合流によるサンプル帯の不均一さはメタノールがパルス波で合流しないため、②に比べ大幅に脈流は軽減され、②よりも③のほうが精度において優れていると考えられる。また、③と同様にダブルプランジャーポンプ 2 台を使用したにもかかわらず④では着色試料溶液にメタノールがパルス波で合流するため、精度の改善は見られなかった。一方、Fig. 2 に示すように、①の流路が最も精度が良い。これは、②から④のような流路の合流による試料帯の混合の不均一さが無いためである。精度を比較したこれらの結果は化学反応の影響を無視した場合のものであるが、化学反応が高精度で行われた場合の結果と一致するものと推定される。したがって、今後の実験には、①の一流路を選択した。なお、Fig. 2 における①'は①の流路にダンパーを取り付けた際の相対標準偏差 (RSD) である。これは後述するように、ダンパーの使用の有効性を示している。また Fig. 3 及び Table 1 には精度の比較のため、ピーク高さの他にピーク面積での結果について示した。一般的にピーク高さと同様にピーク面積の測定値ではピーク面積のほうが精度に優れていると考えられるが、本実験では面積よりピーク高さのほうが精度において優れている。しかし、その理由は明らかではない。実験ではピーク高さを主として採用した。Fig. 3 の (a) の縦軸を拡大し

Table 1 Comparison of precision between peak height and area by flow system ① in Fig. 1

Peak No.	Area/mm ²	Height of signal peak/mV
1	1141.93	17.9695
2	1143.00	17.9696
3	1141.99	17.9880
4	1142.61	17.9526
5	1141.74	17.9905
6	1138.02	17.9621
7	1140.85	17.9969
RSD, %	0.15	0.09

Wavelength: 560 nm; Sample volume: 29.4 μ l; Flow rate: 0.5 ml/min; Sample: Co(III)-5-Cl-PADAP solution (1.1×10^{-4} M)

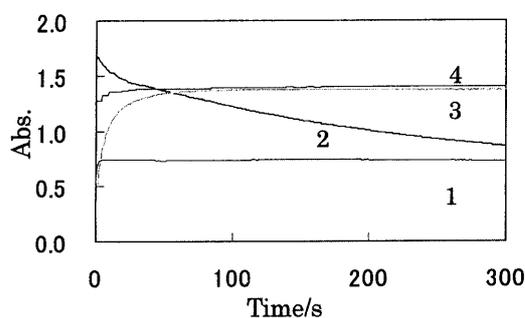


Fig. 4 Stability of iron complexes on absorbance

Stopped flow conditions; 1—5-Br-PSAA, iron conc.: 2 ppm; 5-Br-PSAA conc.: 0.16 mM; ascorbic acid conc.: 4 mM; reaction temperature: 30°C; wavelength: 716 nm; reaction pH: 6.0. 2—Ammonium thiocyanate, iron conc.: 20 ppm; ammonium thiocyanate conc.: 0.5 M; reaction temperature: 30°C; wavelength: 480 nm; reaction pH: 1.7. 3—Tiron, iron conc.: 100 ppm; tiron conc.: 2 mM; reaction temperature: 30°C; wavelength: 667 nm; reaction pH: 1.7. 4—2,2'-Bipyridyl, iron conc.: 20 ppm; 2,2'-bipyridyl conc.: 0.36 mM; ascorbic acid conc.: 2.0×10^{-4} M; reaction temperature: 30°C; wavelength: 520 nm; reaction pH: 2.7

たものが (b) である。この図を見ると、4けた目が ± 3 の値で、ほぼ有効数字4けたの精度であることが分かる。なお、試料体積は 29.4 μ l を使用し、流量は①に示したとおりである。

3.2 ダンパーの効果

実試料で有効数字4けたの精度を実現するためには、装置自身の測定値のばらつきは有効数字4けた以上の精度であることが不可欠である。そのため、ポンプの脈流をダンパーで抑制することにより、精度の向上を試みた。一流路においてポンプとインジェクターの間にダンパーを挟むことによる精度の影響について3.1と同様に着色化合物を注入することにより精度を比較した。方法は前述のと

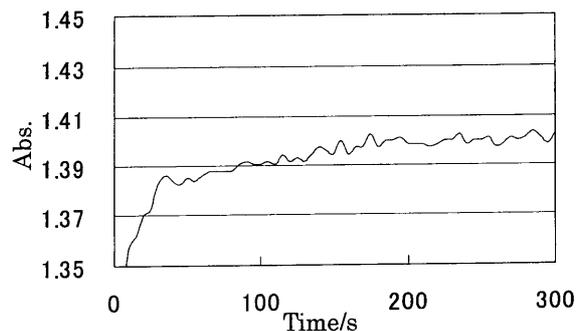


Fig. 5 Reaction curve between Fe and 2,2'-bipyridyl in Fig. 4 by expanded scale on absorbance

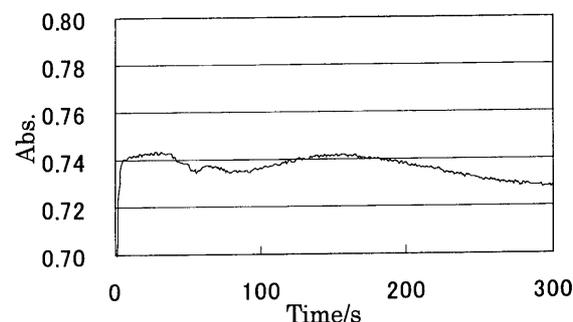


Fig. 6 Reaction curve between Fe and 5-Br-PSAA in Fig. 4 by expanded scale on absorbance

おり、7回の測定結果よりRSDを求めた。その結果、ダンパーを付けない場合、RSD = 0.11% (ただし、Table 1では0.09%)であったが、ダンパーを付けることによりRSD = 0.068%と精度が向上した。これはダンパーを付けることにより、ポンプの脈流が抑えられたためであると考えられる。山根らは精度に最も大きく影響するのはポンプの脈流である⁶⁾と報告している。以後、特に断らない限り一流路、かつダンパーを使用したものを本研究のフローシステムとして用いた。

3.3 呈色試薬の選択

本研究では、鉄の呈色試薬として代表的なチオシアン酸アンモニウムをはじめ、2,2'-ビピリジル、タイロン、5-Br-PSAAについてストップフローにより生成錯体の安定性を中心に検討を行った。その結果をFig. 4, 5, 6, 7に示す。またFIAに適用した場合の精度についてTable 2に示す。なお、Table 2でのRSDの値は各々FIAにおける最適条件を検討した上での結果である。チオシアン酸アンモニウムに関してはFig. 4に示すように、錯形成反応終了後も吸光度が安定せず、FIAに適用した場合においても、他の3種の試薬に比べて大きく精度が劣っていた。これは生成錯体がFe(III)によるものであり、時間変化に

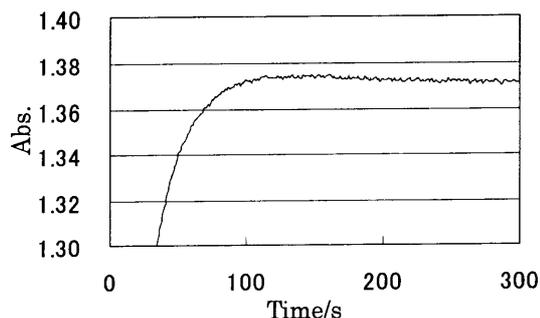


Fig. 7 Reaction curve between Fe and Tiron in Fig. 4 by expanded scale on absorbance

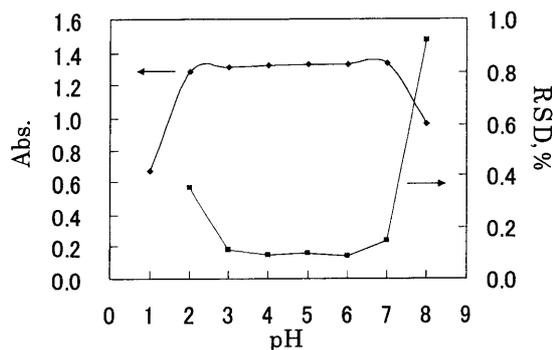


Fig. 8 Effect of pH of reagent on absorbance
 Fe^{3+} : 200 ppm; Tiron: 4×10^{-3} M; wavelength: 667 nm; reaction coil length: 10 m; flow rate: 0.8 ml/min; sample loop volume: 29.4 μl ; $n = 7$

Table 2 Precision of Fe analysis with each reagent by FIA

	RSD, % ($n = 10$)
Ammonium thiocyanate	0.91
2,2-bipyridyl	0.17
5-Br-PSAA	0.16
Tiron	0.07

5-Br-PSAA (1.2 mM); iron conc.: 2 ppm; ascorbic acid conc.: 4 mM; reaction temperature: 30°C; wavelength: 716 nm; reaction pH: 6.0. Ammonium thiocyanate (0.5 M); iron conc.: 20 ppm; reaction temperature: 30°C; wavelength: 480 nm; reaction pH: 1.7. Tiron (2 mM); iron conc.: 100 ppm; reaction temperature: 30°C; wavelength: 668 nm; reaction pH: 1.7. 2,2'-Bipyridyl (1 mM); iron conc.: 50 ppm; ascorbic acid conc.: 0.2 mM; reaction temperature: 30°C; wavelength: 520 nm; reagent pH: 4.0. FIA conditions—Flow rate: 0.5 ml/min; Flow cell volume: 8 μl ; Sample volume: 29.4 μl ; Flow system: ① in Fig. 1; Carrier: reagent solution

より Fe(II) に還元されることが原因と考えられる⁷⁾.

Fig. 5~7 は Fig. 4 中に示した 3 種の試薬に関して縦軸のレンジを拡大したものである。これらを見ると、タイロン、2,2-ピピリジル、5-Br-PSAA の 3 つの試薬の間にも錯形成反応終了後の吸光度の安定性に違いが見られる。2,2-ピピリジルは一般的に安定とされているが、一定吸光度に達するまでに 200 秒以上を必要とし時間がかかる。データ (Fig. 5) は 1 回の測定によるものであり、Fig. 6 及び 7 に示すような数回測定し、その平均として得られたものではない。Fig. 6 に示した 5-Br-PSAA は 5 回測定の平均値である。最初の 5~10 秒で最大吸光度に達し、その後、減少する。100 秒以上経過後に再上昇し、150 秒からわずかではあるが吸光度は再度減少する。これらの再現性はよく、ランダムに見られる現象ではない。発色は Fe(II) によるものであり、チオシアン酸アンモニウムと同様に酸化還元反応が関与しているものと予想されるが、正確なところは不明である。タイロンは他の試薬に比べて錯体の分解反応も見られず安定している。このことから、従来まで安定とされてきた鉄錯体の不安定性がストップフローを用

いることによって明らかとなり、FIA の精度を向上させるために重要な呈色試薬の選定に貴重な知見を得ることができた。また、Table 2 の結果よりこのストップフローから予想される精度と FIA の精度とが対応しているということが分かった。また、5-Br-PSAA の鉄錯体は PTFE チューブに吸着しテーリングが激しく、1 回当たりの測定に時間がかかった。以上より、本研究ではタイロンを鉄の呈色試薬として選択した。なお、それぞれの反応条件は最適なものを使用し、FIA における条件とほぼ類似したものが使用された。

3.4 測定化学種

鉄(III) はタイロンと反応し、錯体を形成する。生成する錯体の組成は pH によって異なり、1 から 4 では緑青色の 1:1 錯体 ($\log K = 20.4$)、4 から 6 では赤色の 1:2 錯体 ($\log K = 15.1$)、7 以上では紫色の 1:3 錯体 ($\log K = 10.8$) を形成する⁸⁾。本研究では精度向上を目的とするため、錯体の安定性を重要視しており、更に迅速分析のために反応速度も重要な要素としている。そのため 1:3 錯体では高い pH を利用することから感度と反応速度の点では適しているものの錯形成後の安定性に問題があり、鉄(III) が加水分解を起こさない pH 3 における 1:1 錯体を利用することにした。

3.5 タイロンによる鉄(III) の定量

3.5.1 試薬 pH の影響 鉄(III) は pH 3 以上になると加水分解が起こるため、注入する鉄(III) 試料溶液は pH をすべて 1 に統一した。ここではキャリアーである試薬 (タイロン水溶液) の pH について緩衝液を使用せずに変化させて検討した。その結果を Fig. 8 に示す。試薬 pH を 1~8 まで変化させて検討したところ、pH 2~7 で吸光度が一定となった。よって相対標準偏差の小さな pH 5 を

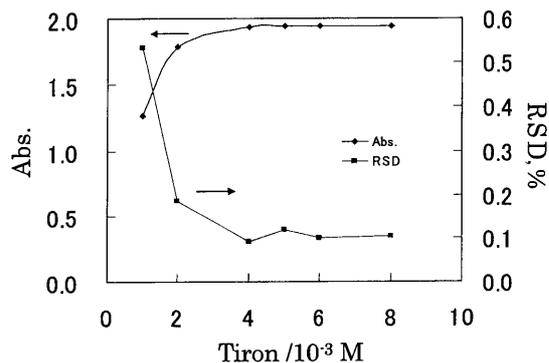


Fig. 9 Effect of tiron concentration on Absorbance

Fe³⁺: 300 ppm; wavelength: 667 nm; reaction coil length: 10 m; flow rate: 0.7 ml/min; sample loop volume: 29.4 μ l; $n = 7$

最適試薬 pH とした。このとき、反応コイル中の pH は約 3 であり、Fig. 8 から試薬溶液 pH が 2~7 であれば反応溶液 pH は 1~4 の範囲にあるものと推定される。

3.5.2 試薬濃度の影響 タイロン濃度を 1×10^{-3} ~ 8×10^{-3} M まで変化させて検討したところ、 4.0×10^{-3} M 以上で吸光度が一定となり、かつ RSD が最も小さくなった (Fig. 9)。しかし、本研究では鉄鉱石を実試料としており、その鉄鉱石中にはタイロンと呈色はしないが錯体は形成する元素が多く存在している。それらが試薬を消費し試薬不足となるため、試薬濃度は過剰量である 8.0×10^{-3} M とした。ところで、Fig. 9 で使用した Fe(III) は 300 ppm (5.4×10^{-3} M) であり、 4.0×10^{-3} M のタイロンは共存イオンが存在しない場合でも不足しているように見える。しかし、後述するように、分散度を考慮すると 8.0×10^{-3} M はほぼ必要量を満たしているものと考えられる。

3.5.3 試料の採取量 試料導入量は 29.4 μ l (内径 0.5 mm, 長さ 15 cm のサンプルループを使用) であり、安定着色溶液の測定結果は Fig. 3 に示したとおりである。本反応系では試薬溶液の流路に注入した鉄イオンを含む溶液が、栓流となり反応コイルを流れる間に界面での拡散により、鉄イオンとタイロンが反応するものと推定される。しかし、サンプルループを 3 m として一定吸光度を求め (Co-5-Cl-PADAP を使用)、15 cm で得られた吸光度との比として求めた分散度 D は 4.54 であった。ただし、反応コイルは 20 cm とし、サンプル溶液を流路導入直後に測定できるようにした。分散度は試料体積によって変化するものではあるが、この 4.54 という結果は栓流と見なすのは困難なものであり、層流というより乱流の状態で見ると見える。FIA の分散には試料体積とシステムの形状に由来するものや、反応チューブの形状と流量、またフローセルの形状に由来するものがある。測定に使用したフローセルは 8 μ l であり、反応コイルを 20 cm と短くし測定し

Table 3 Effect of diverse ions on recovery

Ion	Conc. of ion/ppm	Recovery, %
Ca(II)	40	100.4
SiO ₃ ²⁻	20	100.3
Na(I)	20	100.3
Al(III)	20	100.1
Mg(II)	20	100.1
Ti(IV)	20	100.3
VO ₃ ⁻	20	100.7
Pb(II)	5	100.4
PO ₄ ³⁻	5	99.9
Ni(II)	5	100.3
Zn(II)	5	100.3
Cr(VI)	5	100.5
Co(II)	5	100.5
Mo(VI)	5	100.1
Bi(III)	5	99.9
Sb(III)	5	99.8
Cu(II)	5	100.2

Fe(III): 300 ppm

ているので、フローセル体積による分散も大きなものがあると考えられる。

有効数字 4 けたの実現を志向する本研究では、精度を決定する要因が分散にあるのか、それとも化学反応にあるのか見極める必要がある。しかし、Fig. 3 に示したとおり、ダンパーの利用により RSD は 0.068% を実現しており、分散度の大きさは有効数字 4 けたの精度実現に影響しないと考えた。なお、本フローシステムで反応コイルに 0.2 m のものを使用した場合、分散度 $D = 1$ にするためにはサンプルループの長さを 2 m にする必要があった。

3.5.4 共存元素の影響 鉄鉱石中には鉄を主成分として様々な金属が含まれている。それらが鉄(III) とタイロンの反応に及ぼす影響について検討した結果を Table 3 に示す。表から分かるように、Fe(III) 300 ppm に対し、1~40 ppm の共存では回収率において、VO₃⁻ が 0.7% と少し高いものの大部分は 0.5% 以下で、妨害が 1% 以下となり、各金属イオンとも実際の鉄鉱石に適用する際には影響しないと考えられる。

3.5.5 検量線 本法により作成した検量線及び ICP-AES による検量線の特性を Table 4 に示す。この二つを比較すると、精度の指標となる RSD は本法によるものの方が ICP に比べて約 8 倍優れていることが分かる。ただし、検量線作成に用いた実験条件は次のとおりである。

試料溶液: 体積 29.4 μ l, pH 1.0, タイロン溶液: 濃度 8.0×10^{-3} M, pH 5.0, 流量: 0.5 ml/min, 反応コイル長さ: 10 m, ポンプ: ダブルプランジャー。

3.6 鉄鉱石標準試料による分析法の評価

本分析法の実用性を的確に評価するために、鉄鉱石標準試料として代表的な 5 種類を選択した。それらは JSS

Table 4 Comparison of calibration curves between ICP-AES and proposed method

	Range of conc./ppm	R ²	RSD, %	Frequency (samples/h)
ICP-AES (Batch method)	0~20	0.9979	0.55	40
Proposed method (FIA)	0~300	0.9999	0.07	6

RSD(%): Average measurement results of Fe in the range of 150 to 300 ppm (Proposed method), Fe in the range of 5.0 to 10.0 ppm (ICP-AES)

Table 5 Results of analysis for iron ore in standard reference materials

	Certified value, %	Proposed method, % (n = 7)
JSS 801-4	66.18 ± 0.072	66.34 ± 0.11
JSS 820-2	57.00 ± 0.153	56.87 ± 0.06
JSS 812-3	59.95 ± 0.074	60.08 ± 0.08
JSS 851-4	56.16 ± 0.037	56.19 ± 0.10
JSS 850-4	65.67 ± 0.073	65.68 ± 0.11

Proposed method: RSD (reproducibility- within- laboratory)

801-4 (インド赤鉄鉱), JSS 820-2 (ローブリバー褐鉄鉱), JSS 812-3 (茂山磁鉄鉱), JSS 851-4 (焼結鉄), JSS 850-4 (マルコナベレット) であり, その分析結果を Table 5 に示す. Table 5 より精度の面では JSS 820-2 以外は滴定法にわずかに及ばなかったが, 従来の分析精度が 3 けたの有効数字であることが多い中で, 本法は精度向上に大きな成果が得られたと考える. また, 正確さの面では保証値と良好な一致が見られた. このことから本法において, 全鉄の定量範囲は 55% 以上の鉄鉱石で十分, 適用可能である

と考えられる.

(株)日鐵テクノロジーの三戸谷暁生氏に有意義な助言をいただき, また調製が困難であった鉄鉱石標準試料溶液を提供していただきました. 記して感謝します.

(2003 年 10 月, 日本鉄鋼協会第 146 回秋季講演大会第 18 回学生ポスターセッションにおいて一部発表)

文 献

- 1) JIS M 8212, 鉄鉱石—全鉄定量方法 (1994).
- 2) 日本分析化学会編: “分析所認定ガイドブック”, p. 79 (1999), (丸善).
- 3) J. Ruzicka, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 4) 黒崎和夫, 小西文弥: “微量成分分析”, p. 220 (1988), (講談社).
- 5) JIS M 8202, 鉄鉱石—分析方法通則 (2000).
- 6) 山根 兵, 槌屋由美, 田中康浩, 藤本京子: 鉄と鋼, **89**, 943 (2003).
- 7) E. B. Sandell: “*Colorimetric Determination of Traces of Metals*”, 3rd Ed., p. 60 (1959).
- 8) G. Schwarzenbach, A. Willi: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 528 (1951).

要 旨

多量の鉄鋼原料の取引時には鉄成分の純度を有効数字 4 けた以上の精度で求められることが多い. 従来はその要求にこたえるために滴定法で分析を行ってきた. しかし, 滴定法による分析法は熟練を要し, 簡便な方法が求められている. そこで, 比較的精度の高い結果が得られるフローインジェクション法による鉄鉱石中の鉄を有効数字 4 けたの精度で分析する方法を開発した. 最適フローシステムとして一流路を選択し, 安定着色成分測定ではダンパーの使用により相対標準偏差 (RSD) 0.068% を確認した. また, 化学反応のばらつきによる精度低下を避けるために, 最適呈色試薬の選定に 6 けたの測定精度をもつストップフロー法を利用した. これにより, 従来安定とされていた鉄錯体の不安定性が比較され, 結果として呈色試薬にタイロンが選定された. 試薬濃度, pH, 反応コイル長さ等の条件を選定し, 鉄鉱石標準試料に本法を適用した結果, 一部の試料では滴定法の精度に勝る結果が得られた. 全体としては滴定法に若干劣るものの, 有効数字 4 けたの精度を有する精密分析法を確立できた.