

# 鉄定量分析の信頼性

長 船 忠 夫\* 吉 田 慎\*

(昭和47年9月30日受理)

## Reliability of Quantitative Analysis of Iron.

Tadao OSAFUNE and Makoto YOSHIDA

(Received September 30, 1972)

Volumetric analysis, gravimetric analysis, spectrophotometry and polarography of iron were investigated from the point of view of sensibility, accuracy, precision and procedure.

As a result, it was found that volumetric analysis was reliable and easy in procedure but was not suitable for micro analysis. On the other hand, gravimetric analysis was lacking in rapidity. Farther, spectrophotometry and polarography were good methods for ultramicro analysis but were unsatisfactory in reliability.

### 1 緒 言

金属の性質は、その組成によって大きく影響を受ける。したがって、金属の各種成分の分析は重要である。ここでは、鉄についての各種分析法の再検討を行なった。著者らは、 $Fe_2O_3$ のAlによる還元、いわゆるテルミット法によって得られた還元金属の試料を分析するにあたり、それを迅速に分析する必要に迫られた。そこで、鉄のさまざまな分析法を行ない、その精度、正確度、感度、簡便さを検討した。重量分析法、容量分析法は基本的な分析法であり、今日でも広く採用されているし、また一方では、ポーラログラフ法、比色法(分光光度法)などの機器分析法は、最近進歩のはなはだしい分析法であり、JIS<sup>1)</sup>にもかなり載せられている。著者らは、1)よく用いられる機器分析法と、容量および重量分析法の比較—特に精度について、2)分析にかかるまでの操作の比較と、簡便さを比較検討した。

### 2 各種分析法の理論的背景

#### 2.1 試料の分解について

鉄鋼、その他の金属合金の溶解には、一般に塩酸、硫酸、硝酸、あるいはこれらの混酸を用いる、分析方法によっては、妨害となる酸もあるので、これらの酸の使用について

\* 金属工学科

は、よく考慮しなければならない。例えば、オキシソを用いた吸光光度法では硫酸酸性にするし、Zn—アマルガム還元法においては、塩素イオンが含まれることは滴定量が増大する。しかし、大体においては次のことが言える。

重量法	硝酸、塩酸
容量法	
酸化還元滴定	硫酸、塩酸
キレート滴定	硝酸
ポーラログラフ法	硝酸、硫酸、塩酸
比色法	硝酸、硫酸、塩酸

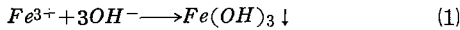
試料の溶解において、試料が溶解しにくい場合が多多ある。この場合、混酸を用い蒸発乾固が普通用いられるが、これは長時間かかる。このため、分析法を工夫する必要がある。また、できるだけ試料を小さくし、表面積を大きくして溶解速度を増すことは、時間を短縮するよい方法であろう。さらに試料を熱して溶解速度を大きくすることも考えられる。普通の試料では、王水または塩酸溶解するのがよいと思われる。

#### 2.2 重量分析法

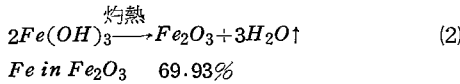
重量分析においては次の二点に基礎をおいている<sup>2)</sup>。

- 1)試料物質を完全に溶液から取り去ること。すなわち、沈澱が完全であること。
- 2)沈澱を化学的組成のはっきりした純物質として、秤量すること。

すなわち、試料物質を、溶液から溶解度の小さい沈澱の形で採取し、(例えば下式)



これを組成のはっきりした物質にして秤量し、その重量から試料物質の量を知る。(例えば、上の例では次のようになる。)



重量法においては、1) 試料の溶解、2) 分離(沈澱、濾過、洗浄) 3) 乾燥(灼熱) 4) 冷却、5) 秤量の各過程を通るが、2)の分離と3)の灼熱がむずかしく、誤差もここで見ることが多い。例えば、2)において鉄のように、コロイド状の沈澱が生じる場合には、よく熟成して沈澱粒子を大きくし、濾紙の目を通らないようにする必要がある。<sup>3) 4)</sup>

### 2.3 容量分析法(酸化還元滴定)

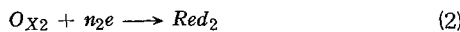
容量法の必要操作は、1) 試料の重量測定、2) 滴定剤のフクターの決定、3) 滴定の3つの操作である。

3)においての理論的なものは、次の通りである。<sup>5)</sup>

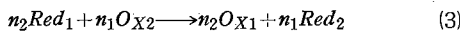
酸化剤  $O_{X_2}$  による滴定を考える。試料を物質  $Red_1$  とすると、物質  $Red_1$  については



物質  $O_{X_2}$  については



ここで、 $Red$ 、 $O_X$  はそれぞれ還元型、酸化型を意味し、右下の添字は物質を表わす。したがって次式が成り立つ。



(1)の酸化還元電位は

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{[O_{X_1}]}{[Red_1]} \quad (4)$$

同様に(2)の場合は

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{[O_{X_2}]}{[Red_2]} \quad (5)$$

これが平衡状態にあるから、 $E_1 = E_2$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{n_1n_2F} \ln \frac{[O_{X_1}]^{n_1} [Red_2]^{n_2}}{[Red_1]^{n_1} [O_{X_2}]^{n_2}} \quad (6)$$

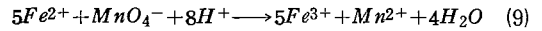
濃度が等しいとすると、当量点では

$$\begin{aligned} [O_{X_1}] &= [Red_2] \\ [Red_1] &= [O_{X_2}] \end{aligned} \quad (7)$$

したがって当量点では、 $n_1 \times (4) + n_2 \times (5)$ より

$$E = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (8)$$

となるわけである。しかし、2価の鉄を過マンガン酸で滴定するとき、反応は次のように<sup>6)</sup>



であって、水素イオンが関与する。そこで平衡定数は、

$$K_{Fe-Mn} = \frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 [MnO_4^-] [H^+]^8} \quad (10)$$

で与えられ、一定  $pH$  における条件平衡定数は

$$K'_{Fe-Mn(H)} = K_{Fe-Mn} [H^+]^8 = \frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 [MnO_4^-]} \quad (11)$$

となる。滴定開始後は  $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$  であり、

$$K'_{Fe-Mn(H)} = \frac{[Fe^{3+}]^6}{5[Fe^{2+}]^5 [MnO_4^-]} \quad (12)$$

となり、化学量論的關係は

$$C_{Fe} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] \quad (13)$$

$$C_{Mn} = [Mn^{2+}] + [MnO_4^-] \quad (14)$$

となるから、

$$a = \frac{5C_{Mn}}{C_{Fe}} = 1 - \frac{[Fe^{2+}]}{C_{Fe}} + \frac{5[MnO_4^-]}{C_{Fe}} \quad (15)$$

が得られ、(15)に(11)を代入して変形し、 $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  を  $X_{Fe}$  とおけば

$$a = \left( 1 - \frac{1}{X_{Fe}} \right) + \frac{X_{Fe}^5 C_{Mn}}{K'_{Fe-Mn(H)} C_{Fe}} \quad (16)$$

が得られる。

当量点においては(16)式からは

$$6 \log X_{Fe} = \log K'_{Fe-Mn(H)} \quad (17)$$

過マンガン酸と  $Fe(II)$  の当量混合物であるから、その電位は

$$Ee.p = \frac{5E^0_{Mn} - E^0_{Fe}}{6} - 0.079pH \quad (18)$$

そして変曲点を終点とした場合の誤差は

$$\text{滴定誤差(\%)} = -1.6(K'_{Fe-Mn(H)})^{-1/6} \times 100 \quad (19)$$

となる。(16)を滴定量に対しプロットすれば Fig. 1 のような曲線となる。当量点の直前で曲線は大きく立ち上がるので、このとき何らかの変化を観測して、それを終点と決めればよい。それは電位でもよいし、指示薬を入れて、色調の変化を見てもよい。過マンガン酸カリウムによる場合は、無色から赤色に変化するもので、この性質を用いて終点を決定できる。

しかし、この場合、この当量点は(18)式で与えられるような電位となり、この電位を満足させられるほどの  $MnO_4^-$  が

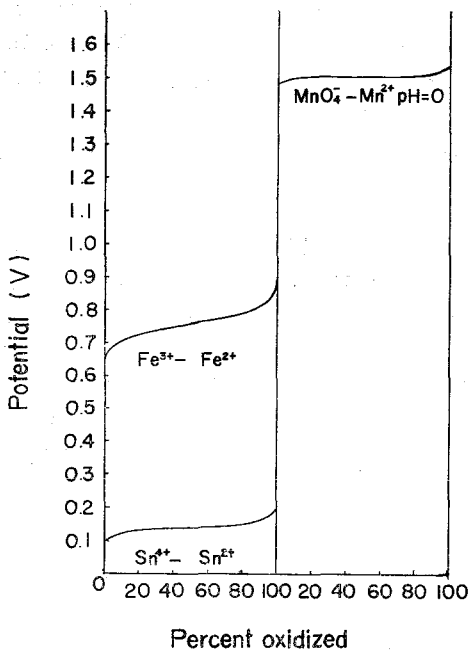


Fig. 1 Titration curve.  
Variation of potential with percent oxidized.

当量点で存在するが、これは肉眼では識別できない。そこで過剰に加えた過マンガン酸イオンの色によって終点を決定するわけである。過マンガン酸イオンの色は $10^{-5}\text{M}$ 程度で明らかに認められるから、 $10^{-3}\text{M}$ 以上の $\text{Fe}(\text{II})$ を滴定すれば1%以下の誤差で滴定でき、この誤差は常に正である。したがって過剰の過マンガン酸イオンの色が認められる最低限の点を終点としなければならない。<sup>7)</sup>

$\text{Fe}^{2+}$ は直接に、 $\text{Fe}^{3+}$ は還元して酸化滴定することが古くから用いられ、標準的な方法となっている。また $\text{Fe}^{3+}$ でヨウ素法<sup>8)</sup>による滴定も用いられる。実際、著者らは硝酸第二鉄を試料として、通常のヨウ素法で良好な結果を得た。通常、 $\text{Fe}$ は過マンガン酸カリウムを用いる酸化滴定法が、古くから用いられ、これを大きくわけて、二つの方法<sup>9)</sup>—硫酸酸性中の $\text{Fe}$ の定量、塩酸性中の $\text{Fe}$ の定量—がある。

これらはどちらも、 $\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Fe}^{2+}$ にしておいて $\text{KMnO}_4$ で酸化滴定するわけであるが、 $\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Fe}^{2+}$ にする方法が前者は金属亜鉛または亜鉛アマルガムであり、後者は塩化第一錫 $\text{SnCl}_2$ であるという相違にある。さらに、後者においては、塩素イオンが $\text{KMnO}_4$ で酸化されるので、すなわちFig. 1の $\text{Mn}^{2+}-\text{MnO}_4^-$ の曲線に位置するので、これを防ぐために、 $\text{Mn}^{2+}$ を添加して $\text{Mn}^{2+}-\text{MnO}_4^-$ の電位を下げてやる。その結果、当量点の立ち上がり“Jump”が小さくなるので、リン酸を入れて、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ の電位を下げ

ることと余分の錫を $\text{HgCl}_2$ で還元し、反応に関与しないものに加えることが加わる。ここにおいて $\text{Mn}^{2+}$ とリン酸は、同時に加えた。これは硫酸酸性となっており、防止溶液と呼ばれる。

以上の各方法は、 $\text{KMnO}_4$ で $\text{Fe}^{2+}$ を $\text{Fe}^{3+}$ に還元し、その $\text{KMnO}_4$ の量により、鉄の量を求めるということでは同一である。問題は試料溶液を作るに際して、硫酸酸性においては、塩酸性よりも試料が溶解しにくいことである。

#### 2.4 比色分析<sup>10)</sup>

比色分析は、Lambert-Beerの法則を基礎としており、入射光 $I_0$ が溶液を通過するとき、そのうちのいくらかが吸収されるということを利用して、透過光 $I_t$ は入射光 $I_0$ 、液層の長さ $l$ 、溶液中の溶質濃度 $c$ と関連し、次のように表わされる。

$$\log(I_0/I_t) = \epsilon c l \quad (1)$$

$\epsilon$ はその溶媒におけるその溶質の吸光係数である。これは入射光の波長によっても変化し、例えば、鉄—オキシソルム錯塩のクロロホルム溶媒の吸光度定数は、 $390\text{m}\mu$ では $\epsilon_{390}\text{Fe} = 0.0081^{11)}$ 、 $470\text{m}\mu$ では $\epsilon_{470}\text{Fe} = 0.0105^{11)}$ である。そこで $I_0$ を一定とし、液層を入れたセルを同一なものを用いると $I_t$ と $c$ の関係が出る。これから検量線を描いて、その範囲内で溶液中に含まれる未知の濃度の試料の量を知ることができる。

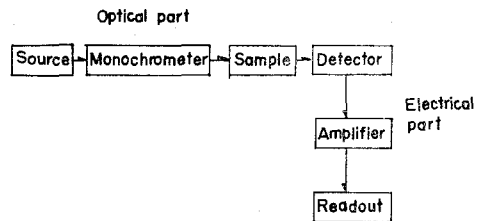


Fig. 2 Block diagram of single beam spectrophotometer.

Fig. 2は装置の概略をBlock Diagramにしたものである。タングステンランプから出た光は、スリットとプリズムによって分光され、指定された波長の光だけが試料系にあるセルを通過し、検出器に光り、そこで電流に変えられて増幅され、目盛りになってでてくる。

#### 2.5 ポーラログラフィー<sup>1), 12), 13), 14), 15)</sup>

ポーラログラフィーは水銀滴下極を陰極として、陽イオンを還元し、その際に分極現象を利用する。陰極が非常に小さいために濃度分極がおこり、その時系に流れる電流はイオンの拡散だけによる限界電流となる。そのため、電流はそのイオン濃度 $C$ に關係する。このことは、その他の条

件も組み合わせた Ilkovic の式に表現されており

$$i_d = 607n \cdot D^{1/2} \cdot m^2/3 \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (1)$$

ここで  $i_d$  は限界電流,  $n$  は電極反応で1個の陽イオン当たり消費される電子の数,  $D$  は陽イオンの拡散定数 (cm<sup>2</sup>/sec),  $m$  は水銀の毎秒流出量 (mg/sec),  $t$  は一滴が落ちるのに要する時間,  $C$  は陽イオンの濃度 (mM) である。ここにおいて,  $D, m, t, C$  がすべてわかれば, その拡散電流が求まるのであるが,  $D$  がわからないことが多いので, 検量線を用いて, 未知の試料の分析に用いられる。また半波電位を用いて試料の定性分析もできる。

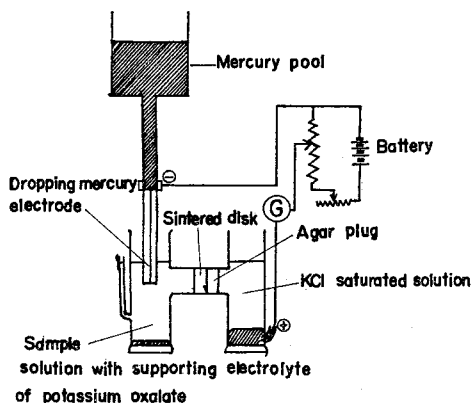


Fig. 3 Apparatus for polarography using H-cell with dropping electrode.

Fig. 3 は最も基本的なポーラログラフの装置図である。実際には, 電流の代わりに直流安定化電源, 抵抗の代わりに, 時間とともに電圧を変えてゆくポテンシオドラム, 検流計の代わりに増幅器と, 自記記録計を用いてある。

### 3 鉄の各種分析方法

常量の鉄の定量<sup>8)</sup>には, 容量法 (酸化滴定中の  $KMnO_4$  滴定法または EDTA 滴定法) が用いられる。微量の  $Fe$  の定量<sup>8)</sup>には吸光光度法が用いられる。ここでは, 鉄の分析を  $Fe-Al$  合金中の  $Fe$  の分析などに適用する目的で考察した。

#### 3.1 重量法

重量分析の方法としては, オキシソ法, リン酸法, クペロン法等があるが, 本実験では水酸化第二鉄沈澱法をとった。

試料としては,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  硝酸第二鉄試薬特級を用い, これを 28,9705 g とり, 500ml のメスフラスコに入れ, その 25ml を取った。この中の鉄は 200.23mg/25ml である。これをアンモニアを用いて pH9~10 にし, 沈澱を加

温して, 大きくした後, 濾過した。これをアンモニアの少量を含む純水 (イオン交換水) でよく洗浄した後, エアバス中で乾燥し, ルツボ中で焼き, デシケーター中で冷却後,  $Fe_2O_3$  として秤量した。

また試料を 29,9384 g とって同様の操作を行なった。

#### 3.2 容量法

試薬は, 特級の硫酸第一鉄アンモニウム, シュウ酸カリウム, 一級の過マンガン酸カリウムを用い,  $KMnO_4$  は 0.1 N になるように, およその量をとって水に溶かし, 光が直接当たらないような場所に保存し, 2~3 日後に取り出して, シュウ酸カリウムでファクターを決定した。モル塩は, 0.1 N の溶液になるように水に溶かし, 塩酸を 1 N になるように加えた。そして 25ml をピペットで取り使用に供した。そしてこれを 0.1 N  $KMnO_4$  溶液で滴定した。滴定は塩酸性中の  $KMnO_4$  滴定法によった。

#### 3.3 ポーラログラフ法

装置は東亜電波 PGA-1 A 型を用いた。作図より, 半波電位と拡散電流を求めるために, 交点法<sup>1), 12)</sup>を用いた。第一鉄, 第二鉄イオンの酸化還元標準電位は, +0.51V (vs SCE)<sup>16)</sup> であるので, 水銀電極では半波電位が測定できない。そのため, 錯イオンを作って電位を負方向へずらす。シュウ酸錯イオンなどはその好例である<sup>16)</sup>。また, -1.3V (vs SCE)<sup>16)</sup> に第二波があるが, これは水素の抑制が困難である。そこでシュウ酸カリウムを用いて第一波の波形をみてやった。この半波電位は -0.26V (vs SCE) である。極大抑制剤としてゼラチン 0.01%, 支持電解質としてシュウ酸カリウム 1/2 M となるように溶液を調製した。

#### 3.4 比色法<sup>11)</sup>

装置としては分光光度計日立 101 型を用いオキシソによる鉄の比色分析を行なった。試料は試薬特級の硝酸第二鉄を用い, 10ml 中に 50 $\mu$ g の鉄を含む溶液を作り使用に供した。オキシソ溶液は試薬特級のオキシソ 2 g を氷醋酸の 5 ml に加温して溶解し, 200ml に稀釈した。クロロホルムは試薬特級を用い, セルは 1 cm のガラス製を用いた。また pH の測定は, ガラス電極の pH メーター (東洋科学産業) を用いた。

## 4 結果

各種分析法について, 同一試料について 10 回同一分析を行なった。その結果を, Table 1.2.3.4. に示す。これらの分析値より, 各分析法の精度, 信頼度を下式により算出した。Table 1 は重量分析の秤量形の重量, Table 2 は容量分析の滴定値, Table 3 は比色の吸光度, Table 4 はポーラの限界電流値である。

Table 1 Weights of ferric oxide

	First ( $x_i$ )		Second ( $x_i$ )	
	g	%*	g	%*
No.1	290.0	(98.02)	279.3	(97.56)
2	292.1	(98.73)	280.0	(97.81)
3	288.8	(97.61)	275.4	(96.20)
4	288.7	(97.58)	277.8	(97.04)
5	290.3	(98.12)	276.3	(96.51)
6	287.4	(97.14)	265.8	(92.85)
7	287.8	(97.28)	272.0	(95.01)
8	289.8	(97.75)	277.5	(96.93)
9	289.2	(97.75)	280.0	(97.81)
10	287.3	(97.11)	280.0	(97.81)
Average	289.14 g		276.41 g	
Calculated weight ( $x_{calc}$ )	295.86 g		286.28 g	
Sample in the form of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	29.9384 g		28.9705 g	
Accuracy	97.73%		96.55%	
Precision	0.486%		1.552%	

$$* \dots \dots \frac{x_i}{x_{calc}} \times 100$$

Table 2 Titration volumes of  $\text{KMnO}_4$ 

	First $x_i$		Second	
	ml	%*	ml	%*
No.1	25.22	(100.73)	24.97	(100.86)
2	25.29	(101.01)	25.00	(100.99)
3	25.28	(100.97)	24.96	(100.82)
4	25.24	(100.81)	25.01	(101.03)
5	25.26	(100.89)	25.00	(100.99)
6	25.30	(101.05)	25.00	(100.99)
7	25.25	(100.85)	25.02	(101.07)
8	25.27	(100.93)	24.98	(100.90)
9	25.20	(100.65)	25.03	(101.11)
10	25.26	(100.89)	25.05	(101.19)
Average	25.257ml		25.002ml	
Calculated volume $x_{calc}$	25.038ml		24.756ml	
Sample weight in the form of $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19.8957 g		19.6975 g	
Normality of $\text{KMnO}_4$	0.10132N		0.10145N	
Accuracy	100.88%		100.99%	
Precision	0.116%		0.104%	

$$* \dots \dots \frac{x_i}{x_{calc}} \times 100$$

Table 3 Absorbance values

Wave length	390m $\mu$	470m $\mu$
No.1	.5910	.5585
2	.5765	.5395
3	.5665	.5550
4	.5380	.5500
5	.6000	.5610
6	.5275	.5410
7	.5675	.5535
8	.5425	.5380
9	.5425	.5465
10	.5270	.5300
Average	.5579	.5473
Precision	4.438%	1.738%

Table 4 Diffusion current values

	First	Second
No.1	5.30 $\mu\text{A}$	33.0 $\mu\text{A}$
2	5.25	31.8
3	5.25	32.0
4	4.90	32.0
5	5.05	32.0
6	5.25	32.0
7	5.25	31.7
8	5.25	31.8
9	5.50	32.6
10	5.60	31.6
Average	5.26 $\mu\text{A}$	32.05 $\mu\text{A}$
Precision	3.551%	1.273%
potassium oxalate	1/2 M	1/2 M
gelatin	0.01%	0.01%
half wave potential	-0.28V. vs. SEC	0.04V. vs. SEC
Fe	0.1000mg/ml	0.5211mg/ml

今、データを  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  とするとその平均値  $\bar{x}_n$  は

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

で表わされる。またその標準偏差  $S^{17)}$  は各データと平均値との差の2乗の和をデータ数で割り、その平方根を取ったものである。そこで  $S^2$  は

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 + \bar{x}_n^2 - \frac{2}{n} \bar{x}_n \sum_{i=1}^n x_i \\ = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}_n^2 \quad (2)$$

従って

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}_n^2} \quad (3)$$

ここで4つのDataを比較検討する意味で、標準偏差を平均値で割って比較することとし、それで精度を検討した。これは変動係数  $C.V$  と呼ばれる。

$$C.V(\%) = \frac{s}{\bar{x}_n} \times 100 \quad (5)$$

また、正確度は、理論値  $x_{calc}$  で、測定値の平均値  $\bar{x}_n$  を割り、%で表わした。

$$\text{正確度}(\%) = \frac{\bar{x}_n}{x_{calc}} \times 100 \quad (6)$$

またポーラログラフ法、比色法については検量線図 Fig.4 および Fig.5 を示す。

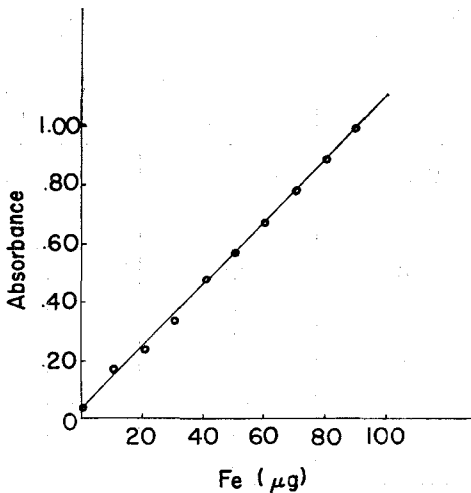


Fig.4 The calibration curve.  
Plot of absorbance vs. Fe concentration.

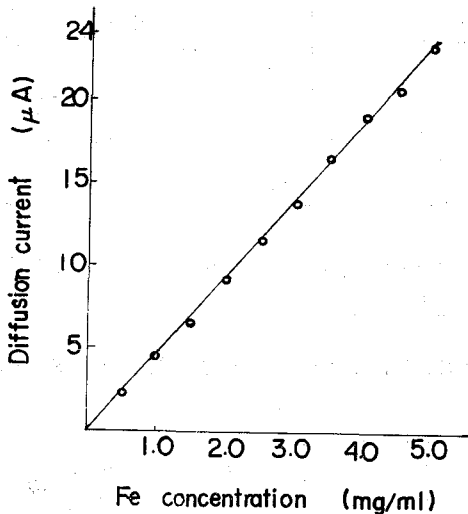


Fig.5 The calibration curve.  
Plot of diffusion current vs. Fe concentration.

ポーラログラフ法と比色法については正確度が出ないので、検量線によって得られる吸光度と拡散電流の読みを理論値  $x_{calc}$  として用いた。

こうして得られた精度、正確度の結果を Table 5 に示す。

Table 5 The comparison of accuracy and precision.

	Accuracy (%)	Precision (%)
Gravimetry	97.73 96.55	0.486 1.552
Volumetry	100.88 100.99	0.116 0.104
Spectrophotometry	95.7	1.738 4.438
Polarography	113.6	3.551 1.273

測定条件は、比色が  $50\mu\text{g}/10\text{ml}$ 、ポーラログラフ法が  $0.1$  と  $0.5\text{mg}/\text{ml}$  容量が  $5\text{mg}/\text{ml}$  程度であった。ポーラログラフ法はさらに希薄な溶液を用いて行なうことが可能であろう。

このことから、次のことが結論できる。

1) 精度的にも、正確度も容量法が最もすぐれており、重量法がそれに続く。

2) 重量法の正確度は少し低めに出了が、これは過剰のミスよりも灼熱において、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が出来たためだと思われる。

3) ポーラログラフ法、比色法とともに、検量線はきれいにのっているが、精度はよくない。また正確度はかなりずれている。また、感度はどちらもすぐれている。

4) 特にポーラログラフ法における正確度がかなり+の方にずれたのは、温度の影響等があったと思われる。

5) 分析において、操作が最も簡単なものは、容量法でそれ故、分析に要する時間が短い。すなわち、迅速定量に適している。

6) 容量において、正確度の正の誤差が出ているが、これは理論、2.3と一致している。

## 5 考 察

一般に、ポーラログラフ法、比色法は微量成分の分析にすぐれており、重量法、容量法は多量成分の定量用である。この相違は、前者が高感度で、目的成分が微量でよいことに依存し、後者は化学分析であるので試料を多量に必要とするところにある。実験の結果、精度は容量法、重量法が機器分析よりもすぐれており、感度としては、機器分析がすぐれていることが再確認できた。

また迅速さの比較のため、操作図を Fig.6 に示した。

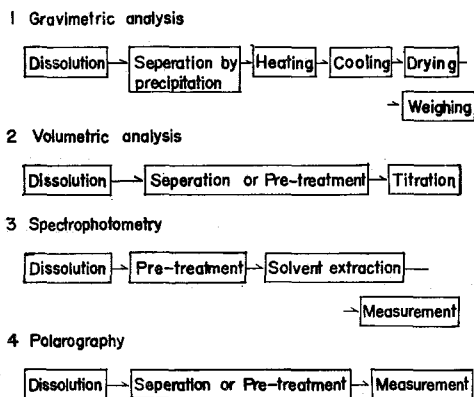


Fig.6 Procedure process of various analytical methods.

これは、操作法の通常の方法を図示したもので、当然これ以外の方法もあるが、Fig.6から容量法が操作が少なくて済むことがわかる。そのため、常量の分析を数多く行なうには、容量法が最も適していることがわかる。

### 5.1 重量法

最も基本的な分析法であり、操作が比較的簡単であり、誤差も入り込む余地が少ない。しかし、操作が簡単な割には、比較的時間がかかる。また現象としては、沈澱分離の複雑さ、条件のむずかしい灼熱という操作を内在しているため、ここで誤差の入る可能性が多い。近年、重量法は、電解重量法、ガラスフィルターを用いる方法等を用いて、これらの困難を取り除く工夫がなされているが、新たに別の問題点が生じる。

金属イオンを沈澱剤のキレート試薬等によって沈澱させガラスフィルターで濾過後そのまま $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 位の温度で乾燥するという方法は、操作の省力化ということで、かなりの意義も持っているが、秤量形の正確さ、沈澱の正確さという点で問題がある。

さらに、吸湿性の大きい物質を秤量形として選んだときは、その冷却、乾燥に注意を要する。<sup>19)</sup>特に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等はそのようである。

沈澱分離は、試料溶液に沈澱剤を加え、目的のものを、溶解度の小さい物質として沈澱分離し取り出すものであるが、時として、溶解度積の大きい共存物質が、同時に沈澱することがあるのでその実験条件に注意を要する。また、濾紙の目をぬけるコロイド状の沈澱ができることもあるので、注意を要する。これらは、溶液の過飽和度をあまり大きくせず、 $60^{\circ}\text{C}$ 位で熟成することによって誤差を小さくする。

灼熱は、その温度が試料によって異なる。鉄の場合は、完全な $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は生成しにくく、一部 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ができてい

ではなかろうか。

また重量法においては、ルツボの恒量、またはそれと同等の操作が必要で、これもまた、迅速定量を行なう上での障害となっている。

### 5.2 容量法

容量法は、試料溶液と添加する試薬の間に、化学反応を行なわすことを根本原理としているため、この反応は生成定数が大きく、反応速度が大きいものが望ましい。誤差はこの反応の平衡に関するものと、試薬の純度によるものまたは用いる器具によるもの等である。

この分析法は操作が簡便であるので、迅速に分析したい場合は、滴定剤の濃度を知るだけで、あとは連続して分析できる。

また、硝酸の方が溶解しやすい試料とか、混酸で処理しなければならぬ試料などは、蒸発乾酒するよりも、キレート滴定の方が便利であろう。

### 5.3 比色分析

金属イオンのキレート物質が、可視領域の光を吸収することを利用して、Lambert-Beerの法則を用いて検量線を描きそれより分析できる。これも溶媒抽出の誤差、計器によるもの等から、精度はよくない。これは光源の安定性、セルの清浄さ等が非常に重要なポイントとなってくる。

比色が感度がよいのは、金属キレート物質のモル吸光係数に依存しており、この係数が大きい程よい。

### 5.4 ポーラログラフ法

ポーラログラフ法は、試料溶液の目的イオンを酸化または還元することによる拡散電流をもって分析するために2.5の(1)式におけるさまざまな因子の影響により、1%ぐらいの誤差は見込まれるだろう。例えば、温度が $1^{\circ}\text{C}$ 異なると、それだけで1%の誤差は出てくるし、また水銀の落ち方も関係する。

半波電位が $0.2\text{V}$ ぐらいづつ異なるイオンがあるときはこれで同時分析できることもあるので、使用法によっては便利であろう。しかし、誤差が大きいため精度をよく知ることにはできない。また、鉄とアルミの混合溶液のように、2つの波が合波となったり、波形が乱れたりすることがある。

## 6 結 論

鉄について各種分析法を比較検討した結果、次のような点がわかった。

1) 常量の鉄の分析には、迅速さ、精度とも、容量法がすぐれている。

文 献

2) 微量成分の鉄の分析は感度がよいのでポーログラフ法、比色法で行なうのが適当である。

3) 微量分析において、成分の同時定量ができる点において、ポーログラフ法は有力であるが、精度はあまりよくなく、分析できるものがかぎられるし、実験条件が比較的難しい。

4) 比色分析は、特に感度がよいので超微量分析にも適している。

5) 重量分析法は、精度、正確さはともに容量法について良好であるが、操作手順の煩雑さの点で劣る。

- 1) JIS ポーログラフ分析法通則 KO111 1961
- 2) W.C.Piere "Quantitative Analysis" 4th edition. (1958) 337 Wiley & Sons.
- 3) 同上 (1958) 350
- 4) Day & Underwood "Quantitative Analysis" 4th edition. (1967) 380 Prentice Hall
- 5) 石橋雅義 定量分析実験法 (1950) 354 富山房
- 6) 実験化学講座続7 (1966) 130 丸善
- 7) 同上 (1966) 133
- 8) 分析化学便覧改訂2版 (1970) 99 丸善
- 9) 石橋雅義 容量分析実験法 (1960) 277 富山房
- 10) 山本勇麓 比色分析 (1971) 54 共立出版
- 11) 本島健次 日本化学雑誌 75 903 1955
- 12) 武者宗一郎 ポーログラフイー (1969) 139 東京化学同人
- 13) 石橋雅義ら, 定量分析実験法 "機器篇,, (1967) 103 富山房
- 14) 高木誠司 定量分析の実験と計算 3 (1967) 241 共立
- 15) 品川睦明 ポーログラフ分析法 (1969) 64 共立
- 16) 同上 (1969) 261
- 17) 十代田三知男 品質管理 (1960) 8 コロナ社