

第一鉄イオン(Fe^{2+})の分析 (水の分析より)

概要

Fe の比色分析法として *o*-フェナントロリン法が有る。一般的には全可溶性 Fe を分析する目的として実施されるため、第二鉄イオンは塩酸ヒドロキシルアミンにより還元し、フェナントロリンとキレートできる形態の第一鉄にした後に発色される。第一鉄のみを定量するには、この還元過程を省略すればよい。

試薬

・ 第一鉄イオン標準液

硫酸第一鉄アンモニウム六水和物 0.7022 g を水に溶解し、6 N 塩酸 0.2 mL を加え、100 mL に定容する。この溶液は 1000 ppm の Fe^{2+} を含む。このストック液から適当に標準液を作る (5 ppm を作成し、水 : 5 ppm 液を 2.5 : 0、2 : 0.5、1.5 : 1、1 : 1.5、0.5 : 2、0 : 2.5 として直接試験管に入れる)。光路が 1 cm の場合、直線性は終濃度 5 ppm ぐらいまで (つまりサンプル濃度は 10 ppm まで)。

・ *o*-フェナントロリン溶液

o-フェナントロリン塩酸塩一水和物 0.024 g を 20 mL の水に溶かす。

(塩酸塩で無い場合は 0.02 g とする)

この作成は測定直前に行った方がいいと思われる。

・ 緩衝液(pH4.6)

酢酸ナトリウム 13.6 g (多分無水) を約 100 mL の水にとかし、氷酢酸 (一般の酢酸は氷酢酸) 5.76 g (比重 1.05 なので、5.5 mL) を加え、200 mL に定容。マニュアルでは pH4.6 となっているが、4.9 になったので、酢酸ナトリウムは水和物なのかもしれない。

・ 塩酸ヒドロキシルアミン溶液

塩酸ヒドロキシルアミン 1 g を水 10 mL に溶かす。

この作成は測定直前に行った方がいいと思われる。

・ 3 N 塩酸

濃塩酸を 4 倍希釈

・ 6 N アンモニア水

30%アンモニア水は 17.6 N ぐらいなので、2.9 倍希釈すれば約 6 N

基本操作

・ Fe^{2+} の測定

o-フェナントロリン溶液 0.25 mL、緩衝液 0.25 mL を入れておき、試料溶液を 2.5 mL 加え、更に水 2 mL を加える (全部で 5 mL)。攪拌して 30 分放置した後、510 nm で吸光度を測定する。

Fe²⁺の測定においては、空気中の酸素による酸化を抑えるため、速やかに発色を済ませる（キレート形成を済ませる）必要がある。

・全 Fe（酸可溶性 Fe）の測定

原法によると酸可溶性 Fe は試料（ろ過）に塩酸を加え、加熱することにより沈殿した（懸濁状の）Fe を溶解、ろ過後、さらに塩酸ヒドロキシルアミンで Fe³⁺を還元して比色定量するとなっている。しかし、中和等の操作も必要になり、面倒くさいため迅速に定量するには溶解後に原子吸光で測定する方法を提案する。ただし、原子吸光光度法を利用する場合は、比色法による測定結果と原子吸光光度法による測定結果を比較する必要がある。基本操作は以下の通り。

試料 2.5 mL に 0.5 mL の 3 N 塩酸を加え、約 5 分間加熱（沸騰水中でいいか）、冷却する。濁りがある場合は冷却後にろ過する。これに 0.1 mL の塩酸ヒドロキシルアミン溶液、o-フェナントロリン溶液 0.25 mL を加え、攪拌、pH を 3.5 にできる量の 6 N アンモニア水を添加する。アンモニア水の添加量は、前もって多めの試料（25 mL とか）で決めておいて、後はそれを利用していくとよい。塩酸ヒドロキシルアミン溶液の添加を緩衝液添加の前に行う理由は、還元を速やかに行うためである。pH を調整後、緩衝液 0.25 mL を添加し、水を加えて全量 5 mL とする。攪拌して 30 分放置した後、510 nm で吸光度を測定する。

・溶存 Fe（Fe²⁺、Fe³⁺）の測定

採取後、速やかにろ過した試料に塩酸を加え、上記と同様に操作する。同様の理由でろ過後、酸を加えて加熱した試料を原子吸光で測定することを提案する。