

報 文

示差紫外吸光光度法によるアースカラー中の鉄分迅速定量

石 黒 昌 孝 天 満 照 郎

アースカラーを過塩素酸で加熱溶解し、過酸化水素水で酸化し、塩素をおいだし純水で稀釈して160ppmの試液を調製する。標準鉄50ppm液を対照液として271nmで吸光度を測定し、標準鉄の検量線より鉄含有量を知ることができた。試料を完全に溶解するために酸の使用条件や共存イオン、pH、酸化剤等実験に必要な条件について検討した。溶解には塩酸および硝酸の使用、アルカリ熔融は影響なく、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SiO_2 の共存も影響なく、pHは3.5以下であれば、正確にアースカラーの鉄分を定量できることがわかった。実験の誤差は0.2%であった。

1 緒 言

関税率表においてアースカラーは酸化第二鉄として計算した鉄の含有量が、70%を超えるか超えないかによって、税率税番を異にしている。多量の鉄は、重量法や酸化還元法によって精度よく定量できるし、JIS等に規定されている。しかしアースカラーのように共存する元素の多い場合、分離操作が少なくても紫外外部における吸収を利用する鉄分の定量法が迅速分析という目的に適するものと考え、種々の条件について検討した。硫酸による場合¹⁾は300nmで測定し、塩酸による場合²⁾には340~360nmで測定するが、いずれも鉄イオンと硫酸イオン又は塩素イオンとより生成する錯イオンの吸収を利用するため、酸の濃度を一定にしなければならな

いという不便さがある。しかし石橋氏等³⁾が発表した過塩素酸による方法は、この欠点をおぎない、酸濃度が一定でなくても等吸収点において定量できることが報告されている。すなわち、3価の鉄は過塩素酸酸性において紫外部に著しい吸収を示し、271nmにpHが3.5以下ではpHに関係しない等吸収点を有する。この場合妨害するイオンが比較的少なく、分離操作を省略できるし、試薬も過塩素酸と過酸化水素水しか使用しないので経済的で分析所要時間の短縮ができる点に著目した。筆者らは、この石橋氏等の方法について若干の追試と検討を行ない、アースカラーの分析に税関分析室で応用し適用できるよう測定条件の検討を行なった。なお、アースカラーの成分はTable 1.⁴⁾⁵⁾のように報告されており、共存イオンの影響が充分考えられるのでこの点を重視して検討を行なった。

Table 1. Composition of Earth Colour

	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MnO_2	MgO
Raw Umber	50.0%	13.0%	3.0%	5.0%	15.5%	2.0%
Burnt Umber	54.0	18.0	6.0	1.5	9.5	3.5
Raw Sienna (Italia)	51.5	22.5	13.0			
Burnt Sienna	72.0	19.0	2.5	1.0		
Raw Sienna	45.8	22.6	2.3	1.0	1.2	
Raw Sienna (Germany)	70.4	11.5	2.0	5.5	0.7	
Ochre	54.0	27.0	4.5	0.1		0.5
Ochre (France)	20.0	52.5	18.0	0.25		0.25
Spanish Red Oxide	85.0	6.5	1.0	3.0		1.0
Hæmatite Red	56.5	17.0	7.0	8.0		3.5

東京税関分析室：東京都品川区品川埠頭

大蔵省関税中央分析所：東京都千代田区霞ヶ関

2 実 験

2.1 装 置

日立分光光度計 EPU - 2A 型を使用し、1 cm 石英セルを使用した。

2.2 試 薬

過塩素酸 (70%) 試薬特級又は(60%) 特級
過酸化水素水(30%) 試薬一級 その他試薬一級
使用

2.3 実験方法

2.3.1 標準液及び試料液の調製

標準鉄(含有量のはっきりしているもの)1.000g を 200~300ml 容のビーカーに精秤する。次に 60% 程度の過塩素酸を 30~40ml 加え、砂皿上にて静かに加熱し溶解させる。溶解が完全に行なわれたところで、過酸化水素水を数 ml 加えて 2 価の鉄を 3 価の鉄に変える。そして殆んど乾固するまで濃縮する。濃縮物に稀過塩素酸を少量加えて再び加熱濃縮し、殆んど乾固するまで濃縮する。この操作を繰返して数回行ない、完全に塩素や硝酸を除去する。この乾固に際しては、こげて褐色がひどくならないように留意する。数回繰返し、完全に塩素を除去し 2 価の鉄が 3 価に酸化されたならば冷却する。薄紫色の結晶が得られる。この残渣を純水に溶解し 1l に定容する。これをろ過し標準液(1,000ppm)として用いる。

試料液の調製も同様な方法で溶解し定容して調製するが、アースカラーについては、1.000g 若しくは 0.500g を秤量して試料液(1,000ppm と 500ppm)を調製した。ただ過塩素酸のみでは通常溶解が完全に行なわれないので、塩酸、硝酸等で処理したのち過塩素酸を加えて加熱し、前述の方法に従って調製する必要がある場合が多い。硅酸が多くて鉄が解離しにくい場合は、炭酸ソーダ・炭酸カリによるアルカリ熔融が必要になる。いずれにしても濃縮を十分に繰返し、塩素を完全に駆逐する必要がある。

2.3.2 検量線

鉄標準液の 50ppm, 55ppm, 60ppm, 65ppm, 及び 70ppm を正確に純水で希釈して調製する。次に 50ppm の標準液を対照液として分光光度計を用い、波長 271m μ で吸光度を測定し、検量線を作成する。

2.3.3 測定方法

アースカラーの試料液を純水で希釈して 150ppm 乃至 160ppm の試料液を作り、鉄標準液 50ppm を対照液として同じく 271m μ で吸光度を測定し、2.3.2 の検量線から鉄の含量を求める。

3. 実験結果及び考察

3.1 pH による影響

鉄標準液及びアースカラー試料液を用いて過塩素酸の添加量を変え、pH を変えた同一 ppm の試料の吸収を 220m μ から 300m μ まで測定した。Fig.1 はアースカラー(Terra Rosa)の 25ppm 液を調製し、水を対照液として吸収を測定したものである。pH は pH

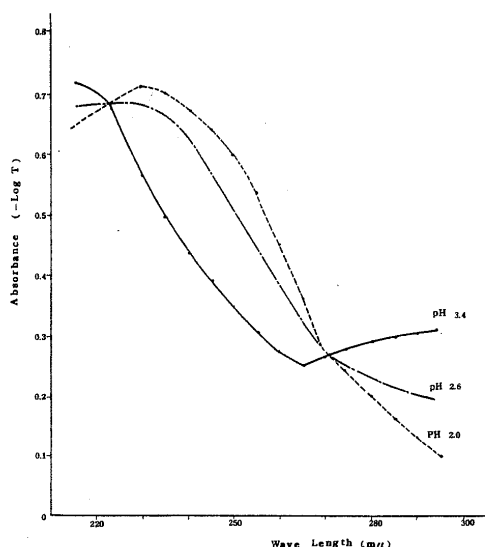


Fig.1 Absorption Curve of Ferric perchlorate, in earth colour (Terra Rosa) solution at various acidity.

メーターで測定した。この図で明らかなように pH 2.0, 2.6, 3.4 の試液は 271m μ (272m μ でもそれほど変わらない) と 223m μ に等吸収点を有する。これは鉄標準液の場合も全く同じであり、更に 50ppm 標準鉄液を対照液としたアースカラー液、標準鉄液の場合も同じ結果がえられた。以上の結果より、石橋氏等³⁾の指摘した等吸収点において pH に関係なく同一の吸収がえられることが明らかになった。なお、前述の 2.3.1 の方法で作成した標準液及び試料液は通常 50~150ppm に希釈しても pH は 2.5~3.2 位の間があるので pH の

影響は受けないことがわかった。

3.2 検量線の作成

3.2.1 標準鉄 (50ppm 以下)

標準鉄溶液を希釈して 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm, 30ppm, 35ppm および 40ppm の溶液をつくり水を対照液として波長 271nm で吸収を測定したのが Fig.2 である。0~20nm までの濃度では、完全に Beer の法則にしたがうが、25ppm 以上では僅かに下向する。この結果、0.5~20ppm の間では僅かに利用できることがわかった。

3.2.2 標準鉄 (5.0ppm 以上)

標準鉄試液を希釈して 50ppm, 55ppm, 60ppm, 65ppm, 70ppm, 75ppm, 80ppm, 85ppm および 90ppm の各試液をつくり、標準鉄 50ppm 液を対照液として 271nm で吸光度を測定したのが Fig.3 である。50ppm~70ppm の間では完全に Beer の法則にしたがい、85ppm 位まではほとんど直線になるが僅かに下降している。したがって、2.3.2 の検量線によって示差法により定量することは可能である。なお、アースカラー Terra Rosa の数種の濃度の溶液をつくり、それらの吸光度を上と同様の方法で測定した結果、やはり直線関係がられた。

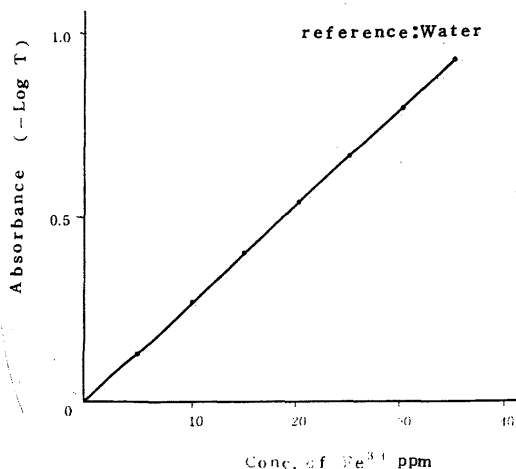


Fig.2 Calibration Curve for iron(III) in aqueous Solution

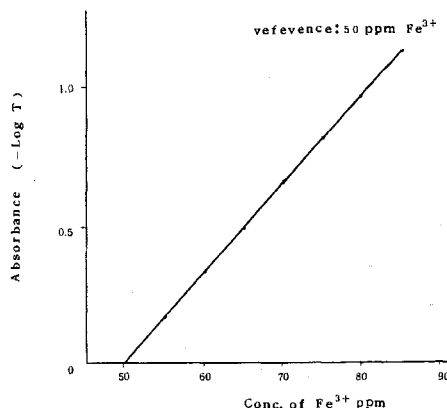


Fig.3 Calibration Curve for Fe(III) in aqueous Solution

3.3 アースカラーの溶解方法の検討

アースカラーは Table 1. のような成分であり、珪酸を相当含んでいるほか、鉄以外の元素も多数含んでいる。分光写真により検出すると Table 2. のような元素が検出される。そのため溶解が簡単ではなく、過塩素酸のみにて完全に溶解しない場合が多い。溶解を完全に行ない、実験を迅速に行なうために、溶解の際の酸等の使用について検討を行なった。Table 3. は標準鉄について濃塩酸、濃硝酸及び燐酸を使用して溶解した場合及びアルカリ熔融の場合と、過塩素酸のみを使用した場合とを対照比較したものである。過塩素酸のみによって溶解したものを 100 とした場合、塩酸、硝酸、アルカリ熔融については、いずれも 99.9 以上の指数を示し、使用の影響がないことが明らかである。一方、硫酸、燐酸の使用は避けなければならないことが明らかとなった。したがって、溶解には塩酸、硝酸またはアルカリ熔融で行ない、硫酸、燐酸は使用しないことが必要である。

なお、Table 4. はアースカラー Terra Rosa について各種の酸を使用した場合の鉄の定量値であるが、標準鉄の場合と同様の結果が見られる。したがってアースカラーの溶解は塩酸、硝酸又はその混合物もしくはアルカリ熔融により行なうことが適当である。Table 4. にみられる過塩素酸のみによる鉄の定量が少なくでているの

Table 2. Composition of Earth Colour by Emission Spectrum

	Fe	Al	Ca	V	Ca	Na	Ti	Si	Mg	Mn	Ba	In
Raw Umber	+++	++	+	+	+++	+	+	++	++	+	+	+
Burnt Umber	+++	++	+	+	+++	+	+	++	++	+	-	+

は、溶解不充分のためと考えられる。

Table 3. Effect of Acid Using for dissolving Standard Iron

Acid	Result of Fe determination (as HClO_4 use only=100)
HClO_4 only	100
HCl	99.92
HNO_3	99.94
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	99.89
H_2SO_4	141.2
H_3PO_4	126.2
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$	99.90

Table 4. Effect of Acid Using for Terra Rosa dissolving

Use	Percentage of Fe
HClO_4 only	34.3
HCl	37.6
HNO_3	37.6
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	37.5

3.4 共存イオンによる影響

アースカラーは Table1, Table2 のように Fe のほか Al, Si, Mg, Ca, Mn を相当量含有している。これら共存イオンの影響について実験した結果が Table 5.である。標準鉄に対して 40%の割合で二酸化マンガン、メタケイ酸ソーダ、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩

Table 5. Effect of Diverse Ion With

Diverse Ion	for Fe Concentration	factor for Standard
Mn	40 %	99.86
Si	40	99.59
Al	40	99.88
Mg	40	99.94
Ca	40	99.89
SO_4	40	131
PO_4	40	122

化カルシウムを加えて溶解し前述の方法で定量し、添加しないブランクを 100 として指数で示した。なお陰イオンとして硫酸カリ、燐酸ソーダを 40%添加して同様な実験を行なった。Si について若干ひどいデータがえられるが、洗滌を繰返してろ過することによってデータとして 99.9 まで高めることができた。Mn, Si, Al, Mg, Ca の共存については、以上の結果からみて、妨害しないことがわかった。たゞ硫酸塩、燐酸塩の陰イオンは量が少なければ良いが、多くなると妨害が大きいので、適当な方法で除去しなければならない。アースカラーの場合はそれらの含有量が少ないのでほとんど影響しない。たゞ珪酸塩は Fe^{3+} を吸着する可能性が十分考えられ、

ろ過に際して十分な洗滌をする必要がある。

3.5 酸化剤についての検討

2.3の実験方法において Fe^{2+} Fe^{3+} の酸化剤として過酸化水素水を使用しているが、臭素水を用いた場合について検討した実験結果が Table 6.である。これから明らかにように、臭素水でも同様の結果がえられた。

Table 6. Effect of Bromine Water using for oxidation

Oxidation Material	Percentage Ratio
H_2O_2 -Water	100
Br_2 -Water	99.93

一般的には過酸化水素水で充分であるが、臭素水の使用が良好な結果をもたらす場合も考えられる。

3.6 実験の標準偏差

Table 7.に示したのがアースカラー Raw Sciena について本法で同一条件で分析を行なった結果とその偏差である。なお、均一沈澱法⁶⁾により分析した結果は Fe_2O_3 として 61.29%, Fe に換算すると 42.84%であ

Table 7. Analysis of Raw Sciena Sample

Sample No	Fe Found
A	42.81
B	42.75
C	42.68
D	42.87
E	42.82
Average	42.78

= 0.0653

Table 8. Analysis of Earth Colour by Ultra violet Spectrophotometric Determination

Cargo	Country	Fe	Fe_2O_3
Raw Umber	England	37.3 %	53.4 %
Raw Umber	"	29.2	41.8
Burnt Umber	"	41.5	59.3
Burnt Umber	"	42.4	60.6
Burnt Umber	"	40.4	57.7
Burnt Umber	"	39.3	56.1
Raw Sienna	"	42.8	61.2
Burnt Sienna	"	47.4	67.7
Terra Rosa	"	37.6	53.8

った。ほとんど正確で、最高最底の分析値の差は0.19%、標準偏差は0.065%で比較的良好な結果が得られた。再現性もありアースカラーの分析法として適当であると考えられる。

3.7 アースカラー等の分析結果

本法により分析を行なった結果を Table 8.に示す。いずれも顔料として本邦に輸入されたもので、重量法により分析した結果ともよく一致した。

4. お わ り に

示差紫外吸光光度法によりアースカラー中の鉄分の定量が迅速にでき、税関分析室での本法の採用が可能であることを確信する。

なお、実験を行なうに当って御世話を戴いた東京税関の安池分析官ならびに同分析室の各位に厚く感謝します。

〔本研究は昭和41年1月、第2回税関分析研究発表会で講演した。〕

文 献

- 1) 石橋雅義, 重松恒信, 山本勇麓, 田伏正之, 北川豊吉: 日化 76,758 (1955)
- 2) M.A.Desesa, L.B.Rogers: Chim.Acta 6,534 (1952)
- 3) 石橋雅義, 重松恒信, 山本勇麓, 田伏正之, 北川豊吉: Bull,Chem,Soc.Japan 29,57(1956)
- 4) Sydney J.Johnstone: Minerals for the chemical and Allied Industries p.366 ~ 379 (1954)
- 5) 桑原利秀, 安藤徳夫; 顔料及び絵具 p.101,107
- 6) 天満照郎; 税関分析月報 11号 26頁(1965)
- 7) 日本分析化学会近畿支部編; 機器分析実験法 P.140 ~ 144

Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Iron in Earth Colour

MASATAKA ISHIGURO (Tokyo Customs Laboratory, Shinagawaku, Tokyo)

TERUO TEMMA (The Central Customs Laboratory, Kasumigaseki, Chiyodaku, Tokyo)

The Earth color dissolved by perchloric acid (free from chlorine) is oxidised by hydroperoxide. At 271m μ the absorbance of dilute sample solution (ab.160 ppm) is measured by spectrophotometer, using 50ppm Fe() solution as reference.

Some experimental conditions ie. influences of adding acids, co - exist ions, pH and oxidising agents were studied. Al(), Mn(), Mg(), Ca() and SiO₂ do not interfere. Dissolving method by HClO₄, HCl+HNO₃ or alkali fusion comes to the same thing.

The contents of iron in Earth color are obtained exactly, if pH of solutions are only under 3.5.

Analytical error was within 0.2%.