

岡山大学温泉研究所報告

第 17 号

昭和 31 年 3 月 発行

o-Phenanthroline による天然水中の鉄の定量法について

岡山大学温泉研究所 化学部

田 中 重 男

緒 言

天然水中に存在する鉄を、第一鉄イオン、第二鉄イオン、及びコロイド状に懸濁している鉄と各々分けて正確にそして簡単に定量する目的を以て、o-Phenanthroline による比色定量法を取り上げ検討した。

o-Phenanthroline は pH 3~9 にわたって完全に Fe^{++} と内部錯塩を作り橙赤色に発色する。此の試薬は M. G. Mellon 等¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾により鉄の定量に使用せられて以来、多くの研究者によつて他の試薬を用いる方法より優れていることが報告されている。

実験結果並びに考察

1. 吸収曲線

島津製光電分光光度計の 1.00cm のセルを用いて、4.35mg/l の Fe^{++} を o-Phenanthroline で発色させたものの吸収曲線をとると Figure 1. のようになり、508 μ に吸収の極大を有する。図中の曲線 II は試薬のみの吸収を示す。此の場合、508 μ に於ける Fe^{++} の o-Phenanthroline 錯塩の分子吸光係数 (molecular absorption coefficient) は 11.13×10^3 である。

2. 試薬及び測定装置

0.5% o-Phenanthroline 水溶液

10% 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液

使用した試薬はすべて再蒸溜水によつて調製し、容器は十分洗滌後上記試薬で何回も処理したものをを用いた。

吸光度の測定はプルフリツヒの光度計で行い、フィルターは S50 を選び、15cm のセルを使用した。

3. 検量曲線

標準としてメルク社製鉄線を秤量、硫酸及び硝酸にて煮沸溶解し、それを各濃度に稀釈、10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1~2ml にて完全に還元して後、0.5% o-Phenanthroline 溶液 1ml を加えて発色させ、全容を 100ml にして比色した。最終 pH は 6.2~6.7 に調節した。

各点 3 回繰返し測定 of 平均値を取つて検量曲線を描くと Figure 2. のようになり、その範囲では完全に Lambert-Beer の法則を満足する。横軸の Fe^{++} の濃度は調製した比色時の溶液の濃度で示してある。又統計学的検定の結果、直線は原点を通らず少し上方にずれ

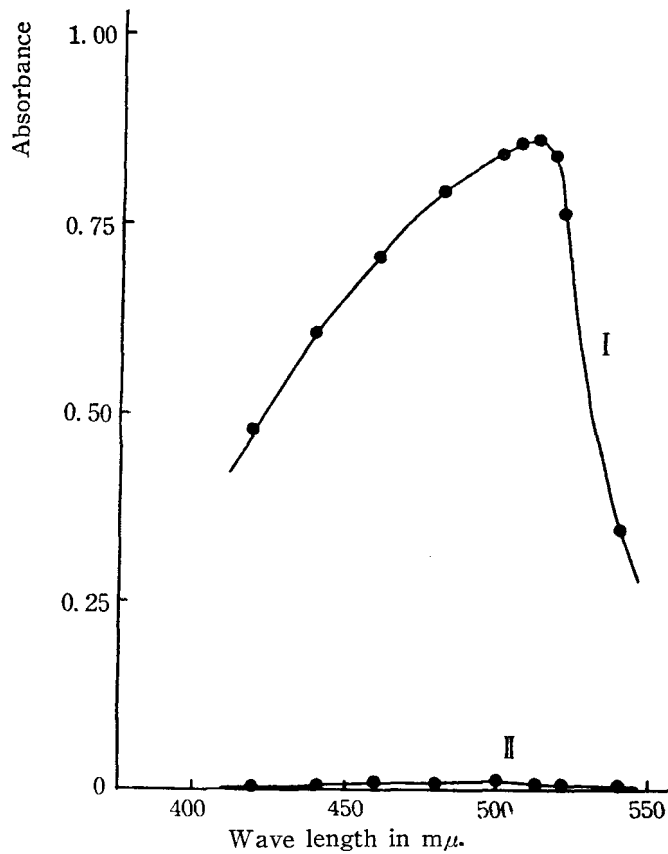


Figure 1. Absorption Curves

- I o-Phenanthroline ferrous complex (4.35mg/l, 1.00cm cells)
 II o-Phenanthroline

ている。これは容器試薬その他よりの鉄の混入をこの程度にしか防ぎ得なかつた結果と思われる。

4. 共存イオンの影響

鳥取県三朝温泉で最も普通な陰イオン、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- の三種を温泉水中の存在量と同程度とり、三元配置法によりそれらの影響を調べた。その結果は Table 1. に示す通りであり、表中の数字はプルフリツヒ光度計の吸光度の読みの平均で示してある。なお使用した塩は各々塩化ナトリウム、硫酸ナ

トリウム、重炭酸ナトリウムである。

Table 1. の結果を分散分析すると Table 2. のように総括される。これによると各イオン及びそれらの交互作用ともすべて有意ではない。即ち700mg/lの Cl^- 、150mg/lの SO_4^{2-} 、200mg/lの HCO_3^- が単独或は同時に存在していても、全く o-Phenanthroline 法に影響を与えない。

5. 状態別分析の検討

A₀ pH2に於て塩酸ヒドロキシルアミンを加えて還元状態にある Fe^{++} の溶液

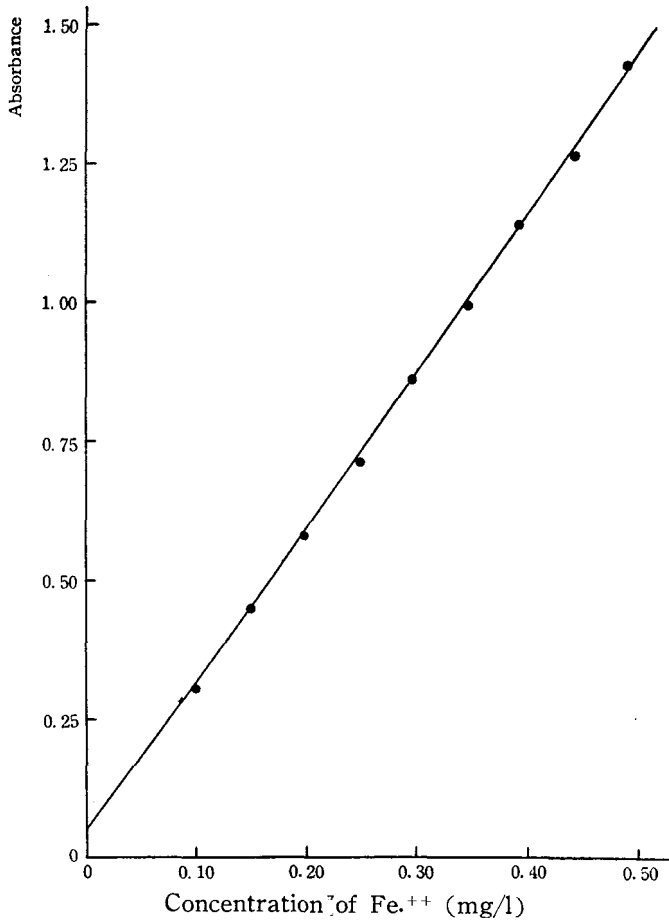


Figure 2. Calibration Curve

Table 1. Effect of Coexisting Anions, Three-way Table
Concentration of Iron (Absorbance)

| Cl ⁻ present (mg/l) | HCO ₃ ⁻ present (mg/l) | | | |
|--------------------------------------|--|-------|-------|-------|
| | 0 | | 200 | |
| | SO ₄ ⁻ present (mg/l) | | | |
| | 0 | 150 | 0 | 150 |
| 0 | 0.863 | 0.863 | 0.862 | 0.856 |
| | 0.864 | 0.866 | 0.866 | 0.854 |
| | 0.866 | 0.859 | 0.866 | 0.852 |
| | 0.856 | 0.864 | 0.854 | 0.869 |
| 700 | 0.863 | 0.874 | 0.850 | 0.859 |
| | 0.869 | 0.856 | 0.859 | 0.870 |
| | 0.866 | 0.854 | 0.852 | 0.862 |
| | 0.860 | 0.844 | 0.853 | 0.860 |

Table 2. Variance Analysis Summary Table,
Effect of Coexisting Anions

| Source of Variance | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | Variance Ratio |
|--|--------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| Cl ⁻ | 1 | 69.0 × 10 ⁻⁶ | 69.0 × 10 ⁻⁶ | 1.67 |
| SO ₄ ⁼ | 1 | 3.8 " | 3.8 " | 0.09 |
| HCO ₃ ⁻ | 1 | 19.5 " | 19.5 " | 0.47 |
| Cl ⁻ × SO ₄ ⁼ | 1 | 0.3 " | 0.3 " | 0.01 |
| Cl ⁻ × HCO ₃ ⁻ | 1 | 8.1 " | 8.1 " | 0.20 |
| SO ₄ ⁼ × HCO ₃ ⁻ | 1 | 132.0 " | 132.0 " | 3.20 |
| Cl ⁻ × SO ₄ ⁼ × HCO ₃ ⁻ | 1 | 56.4 " | 56.4 " | 1.37 |
| Residual | 24 | 988.3 " | 41.2 " | |
| Total | 31 | 1370.7 " | | |

$$F_{24}^1 \begin{cases} (0.05) = 4.26 \\ (0.01) = 7.82 \end{cases}$$

- B₀ pH 2 に於ける Fe⁺⁺⁺ の溶液 を加え pH を NH₄OH で 6.2~6.7 に
 C₀ pH 10 に於てコロイド状に懸濁させた 調節し、全容を 100ml にしたもの
 鉄の溶液
- 上記 A₀, B₀, C₀ 三種の同一濃度の鉄の溶 液より出発して各々
- A A₀ に 0.5% o-Phenanthroline 0.5ml を加え pH を 6.2~6.7 に調節し、全容
 B B₀ に 10% 塩酸ヒドロキシルアミン 1 ml と 0.5% o-Phenanthroline 0.5ml を加え pH を 6.2~6.7 に調節し、全容
 を 100ml にしたもの

Table 3. Concentration of Iron (Absorbance)

| A | B | C |
|-------|-------|-------|
| 0.865 | 0.863 | 0.876 |
| 0.867 | 0.859 | 0.874 |
| 0.864 | 0.864 | 0.869 |
| 0.866 | 0.870 | 0.873 |
| 0.868 | 0.866 | 0.872 |
| 0.861 | 0.862 | 0.869 |
| 0.863 | 0.856 | 0.872 |
| 0.865 | 0.860 | 0.870 |
| 0.859 | 0.862 | 0.868 |
| 0.870 | 0.866 | 0.865 |

Starting from

- (A) Fe⁺⁺ solutions
 (B) Fe⁺⁺⁺ solutions
 (C) Colloidally dispersed iron solutions having
 the same iron concentrations as (A) and (B)

C Co に硝酸或は塩酸を加え湯煎器上で10分間温浸し、それにBと同一操作を加えたものについて吸光度を測定したところ Table 3. の結果を得た。表中の数字はプルフリツヒ光度計の吸光度の読みの平均で示してあり、10回繰返し実験を行つた。

状鉄を含めた全体の鉄の1.3%以上存在する場合は、此の方法で10回以上測定することにより、コロイド状に懸濁している鉄をイオン状の鉄と区別して定量出来る。

6. 温泉水への応用例

鳥取県三朝温泉“田中の湯”について、還元剤を加えない場合と加えた場合の鉄を本法

Table 4. Variance Analysis Summary Table,

| Source of Variance | Sum of Squares | Degrees of Freedom | Mean Square | Variance Ratio |
|---------------------|------------------------|--------------------|------------------------|----------------|
| Between A, B, and C | 346.7×10^{-6} | 2 | 173.4×10^{-6} | 14.06** |
| Within A, B, and C | 332.8 " | 27 | 12.3 " | |
| Total | 679.5 " | 29 | | |

$$F_{72}^2 \begin{cases} (0.05) = 3.35 \\ (0.01) = 5.49 \end{cases}$$

Table 3. の結果を分散分析すると Table 4. のように総括される。これによると A, B, C 間の差は有意であり、A, B, C 間に差があることを示す。

次に平均値に対する信頼限界を求めると

$$0.867 > m_A > 0.863$$

$$0.865 > m_B > 0.861$$

$$0.873 > m_C > 0.869$$

となり、平均値の差の検定を行うと AC 間、BC 間が有意であり AB 間は有意でない。即ち A, C 及 B, C の平均値間には差があり、A, B の平均値間には差がない。

更に BC 間の平均値の差の推定を行うと

$$0.0112 > (m_C - m_B) > 0.0048$$

となり、その差は測定値に対して少くとも 0.005 多くとも 0.011 を超えないということが 95% の信頼度を以て言える。因に 0.011 は全測定値の 1.3% を超えない。

即ちコロイド状に懸濁している鉄がイオン

で測定した。

(a) 0.5% o-Phenanthroline 溶液 0.5ml
蒸溜水 10ml

(b) 0.5% o-Phenanthroline 溶液 0.5ml
10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1ml
蒸溜水 10ml

(a), (b) を予め加えた各々 6 個の 100ml メスフラスコを用意し、湧出口より温泉水 70ml を採つて加えた。発色後実験室に持ち帰り、全容を 100ml にして比色した。次に発色させたまま 1 日、4 日、6 日、と放置して各々繰返し測定した。その結果は Table 5. であり、それを分散分析すると Table 6. のように総括される。

Table 6. より測定日間に有意の差は認められない。即ち 6 日間発色したまま放置して置いても何等褪色の心配はないので、現地で発色させてからゆつくり研究室に持ち帰り測定しても差支えない。これが本法の大きな利

Table 5. Concentration of Iron (Absorbance)

| Reducing Agent | | Duration of Standing (day) | | | |
|----------------|-----|----------------------------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 1 | 4 | 6 |
| Not Added | I | 0.836 | 0.849 | 0.848 | 0.849 |
| | II | 0.876 | 0.865 | 0.870 | 0.867 |
| | III | 0.909 | 0.911 | 0.914 | 0.905 |
| | IV | 0.919 | 0.902 | 0.909 | 0.910 |
| | V | 0.879 | 0.916 | 0.918 | 0.917 |
| | VI | 0.867 | 0.849 | 0.843 | 0.840 |
| Added | I | 0.930 | 0.924 | 0.921 | 0.925 |
| | II | 0.909 | 0.894 | 0.904 | 0.907 |
| | III | 0.915 | 0.915 | 0.920 | 0.916 |
| | IV | 0.923 | 0.909 | 0.921 | 0.922 |
| | V | 0.918 | 0.916 | 0.921 | 0.922 |
| | VI | 0.922 | 0.915 | 0.924 | 0.918 |

Table 6. Variance Analysis Summary Table

| Source of Variance | Sum of Squares | Degrees of Freedom | Mean Square | Variance Ratio |
|----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|----------------|
| Duration of Standing | 108×10^{-6} | 3 | 36×10^{-6} | 0.07 |
| Reducing Agent | 14805 " | 1 | 14805 " | 26.92** |
| Interaction | 119 " | 3 | 40 " | 0.07 |
| Residual | 21998 " | 40 | 550 " | |
| Total | 37030 " | 47 | | |

$$F_{1/40}^{1/3}(0.05) = 4.08$$

$$F_{1/40}^{1/3}(0.01) = 7.31$$

$$F_{40/3}^{3/1}(0.05) = 2.84$$

$$F_{40/3}^{3/1}(0.01) = 4.31$$

点である。

次に還元剤を加えない場合と加えた場合との差は明らかに有意であり、 Fe^{++} と Reducible iron とを分離定量出来ることを示す。但し試みに5回の測定値をとると、その差は有意ではない。故に少なくとも10回は測定すべきである。

結 語

o-Phenanthroline 法により天然水中の

Fe^{++} と Reducible iron とが正確且つ簡単に分離定量出来ることが確かめられた。又コロイド状に懸濁している鉄がイオン状鉄を含めた全体の鉄の1.3%以上存在する場合は、此の方法で10回以上測定することにより、夫々を区別して定量出来る。なお Fe^{++} の o-Phenanthroline 錯塩は長期間放置しても腿色せず、鉄定量の現地法として優れている。

本研究に関し御校閲を賜った坪井誠太郎博士並びに御指導御鞭撻を賜った梅本春次博士に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) W. B. Fortune and M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 60~64, (1938).
- 2) J. T. Woods with M. G. Mellon, *ibid.*, **13**, 551~554 (1941).
- 3) M. L. Moss with M. G. Mellon, *ibid.*, **14**, 931~934 (1942).
- 4) F. J. Hallinan, *ibid.* **15**, 510~512 (1943).
- 5) L. K. Reitz, A. S. O'Brien, and T. L. Davis, *Anal. Chem.*, **22**, 1470~1473 (1950).
- 6) W. J. Youden; *Statistical Methods for Chemist* (1951).

o-PHENANTHROLINE METHOD APPLIED TO THE DETERMINATION OF IRON IN NATURAL WATERS

by Shigeo TANAKA

Division of Chemistry, Balneological Laboratory,
Okayama University

The o-phenanthroline method was tested as to its applicability to the separate determination of iron in natural water: ionic ferrous iron, reducible iron, and colloiddally dispersed iron.

In connection with this, the results of the following experiments are given in this paper.

1. Determination of the absorption curve of o-phenanthroline ferrous complex. (Figure 1.)
2. Construction of the calibration curve for a Purfrich's photometer with filter S 50, 15 cm cuvettes. (Figure 2.)
3. Examination of the effects of coexisting anions on the determination of iron by the method of three way layout. (Table 1., Table 2.)
4. Trial determinations of iron in three different states in solution. (Table 3., Table 4.)
5. Test of the applicability of this method to the determination of ionic ferrous iron and reducible iron in thermal water. (Table 5., Table 6.)

From the above, it was revealed that ionic ferrous iron and reducible iron in natural water are separately determinable with sufficient accuracy by the o-phenanthroline method, and that ionic iron and colloiddally dispersed iron are also separately determinable, when the dispersed iron is present in amount more than 1.3% of the total iron.