

論 文

UDC 543.79 : 622.341.1 : 546.72 : 543.21

三塩化チタン還元, 有機指示薬判定法による
鉄鉱石中の全鉄定量方法*佐伯正夫**・西坂孝一**
岩本元繁**・安達晃**Determination of Total Iron in Iron Ores by Titanium
Trichloride Reduction-Organic Redox Indicator MethodMasao SAEKI, Kōichi NISHIZAKA,
Motoshige IWAMOTO, and Akira ADACHI

Synopsis:

In order to prevent the pollution of the drain-age from a chemical laboratory by Hg, the authors proposed two new methods for the determination of total iron in iron ores in place of JIS method in which Fe(III) is reduced with SnCl₂ and the excess of reductant is oxidized HgCl₂. Those method are as follows:

For the purpose of verification analysis we established TiCl₃ reduction-ITS indicator method in which the most part of Fe(III) is reduced with SnCl₂, the remaining reduced with TiCl₃ and the excess of TiCl₃ is oxidized with K₂Cr₂O₇ using indigo tetrasulfonic acid as the indicator. Dissolution of sample and titration of Fe(II) are the same as JIS method.

Cu (<2mg) and V (<3mg) do not interfere. Analytical results of iron ores by this method agreed closely with those by JIS method. ($d_{\max} = 0.04\% \text{Fe}$)

For the purpose of rapid analysis was established TiCl₃ reduction-NR indicator method in which main reagents used are H₃PB₄+H₂SO₄, metallic Al and neutral red indicator in place of HCl, SnCl₂ and ITS indicator in the former method, respectively. Sn and V (>1.2mg) interfere. Analytical results of iron ores without interfering elements by the later are similar to the former.

(Received March 6, 1974)

1. 緒 言

環境汚染の問題はここ数年来社会の重大な関心と呼び企業の公害対策は企業存立の最大要素として定着されるようになった。製鉄所における化学分析も例外ではありえず、それぞれ大きな努力を注いでいるものの、最大の関心事は、水銀塩問題であろう。すなわち現行のJISによる鉄鉱石の全鉄定量方法¹⁾には塩化第二水銀の使用が定められており、全鉄定量後の廃液処理については、各分析所とも、少なくない負担となっている。

今回、当所において、水銀塩不使用の鉄鉱石中の全鉄定量方法について検討を行ない、Fe(III)の還元でTiCl₃を用い、Fe(II)を酸化せずにTi(III)のみを定量的に酸化するために有機系の酸化還元指示薬を用い、以降の操作を現行JISと同じ重クロム酸カリウム滴定法により良好に定量できることに成功したのでここに報告する。

2. 定量方法の選択

JIS 鉄鉱石中全鉄定量法には水銀塩を使用しない、硫化水素還元法²⁾も決められている。この方法は有害なH₂Sを使用するため操作が複雑となり、分析に長時間を要することなどから国内ではほとんど用いられていない。その他水銀塩を使用しない鉄の定量方法としては、Fe(III)を還元滴定する方法³⁾、Fe(III)をSO₂または、亜鉛アマルガムで還元後酸化滴定する方法⁴⁾、およびEDTAにより錯滴定する方法⁵⁾、などがある。しかしこれらの方法は妨害成分が多いか、または操作が複雑なことなどから特別な目的以外には実用されていない。畑ら⁴⁾、は脇野ら⁵⁾、のAl還元法におけるTiの妨害を防

* 昭和48年10月本会講演大会にて一部発表
昭和49年3月6日受付

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

止するため、Al で還元された Ti をタングステン酸を指示薬として酸化した。この方法はタングステン酸が変色する酸化還元電位が低く、ほかの共存元素の妨害が多い。

われわれは、畑ら⁴⁾の方法をもとに、試料溶液中の Fe(III) を過剰の還元剤で還元し、還元剤の過剰分を指示薬を用いて定量的に酸化後、Fe(II) を酸化滴定する方法に着目した。そして、この過剰の還元剤および酸化電位の比較的低い共存物質を、できるだけ定量的に酸化し、しかも Fe(II) を酸化しない電位で変色する指示薬を見出すため、おもな酸化、還元剤および指示薬の電位を調査した。すなわち、酸化剤および還元剤の電位については化学便覧⁶⁾および H. FREISER⁷⁾のデータを用い、指示薬については石橋⁸⁾、吉村⁹⁾、および宗森¹⁰⁾の記事を参考に、NERNST の式を用いてそれぞれの濃度と電位の関係を計算した。その結果を Fig. 1 に示す。

試料を JIS 法にしたがつて分解した場合の酸化還元電位は Fig. 1, (2) および (8) 式の電位が近似でき、指示薬としてはインジゴテトラスルホン酸 (以後 ITS と略す) が適している。この場合指示薬の変色電位 0.36V では、 $-\log [Fe(III)/Fe(II)] = 5.5$ となり Fe(II) を酸化することなく、Sn(II), Ti(III) および指示薬の変色電位より低い共存物質を酸化することができる。また Fe(III) の還元に、Sn(II) または Ti(III) のいずれも使用できることになるが、Ti は加水分解して沈殿を生

じるので多量には使用することができない。また後述するように Sn(II) は酸化速度がおそい。そこで大部分の Fe(III) を Sn(II) で還元したのち、残りの Fe(II) のみを Ti(III) で還元することとした。

JIS の試料分解法は長時間かかるため、工程管理分析としては旧 JIS¹¹⁾ の H₂SO₄ と H₃PO₄ による分解法がよく用いられる。ここでは、Fe の酸化還元電位は Fig. 1(6) および (9) 式が近似でき、指示薬としてニュートラルレッド (以後 NR と略す) を使用することができる。この場合指示薬の変色電位 0.24V における $-\log [Fe(III)/Fe(II)] = 3.5$ となり、Fe の酸化は前述の ITS 指示薬法にくらべていくぶん増加する。鉄の還元剤として Sn(II) を使用した場合は指示薬が変色しないので、金属 Al を使用することとした。そして還元後滴定までに Fe(II) が空気酸化されるので補助還元剤として Ti(III) を使用することとした。

3. ITS 指示薬による全鉄定量法

3.1 定量法の概要

試料は JIS¹¹⁾ にしたがって HCl で分解し、末分解残渣は K₂S₂O₇ で融解する。この試料溶液に SnCl₂ 溶液を加えて大部分の Fe(III) を還元し、残りの Fe(III) を小過剰の TiCl₃ 溶液で還元する。ITS を指示薬として過剰の TiCl₃ を酸化後、N/10 K₂Cr₂O₇ 標準溶液で Fe(II) を酸化滴定する。

3.2.1 主要試薬

(1) 混酸: H₂SO₄ 3, H₃PO₄ 3, 水 14 の割合で混合する。

(2) ITS 指示薬: インジゴテトラスルホン酸カリウムの 0.1 W/V% 溶液。

(3) Fe(III) 溶液: 試薬 1 級の鉄粉 (Mn, Cu, As 各 0.001% 以下) 26g を HCl 300 ml に溶解し H₂O₂ で Fe(II) を Fe(III) に酸化後、加熱して H₂O₂ を分解してから全量を 2.5 l にうすめた。この溶液の Fe(III) 含有量は、JIS¹¹⁾ で定量した結果、

$$25.00 \text{ ml} = \text{Fe(III)} 241.12 \text{ mg} = \text{N/10 K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

45.50 ml 相当であつた。

(4) ジフェニルアミンスルホン酸溶液: ジフェニルアミンスルホン酸 Na 塩 0.2 W/V% 水溶液。

(5) N/10 K₂Cr₂O₇ 標準溶液: 110°C で乾燥した標準試薬 K₂Cr₂O₇ 4.9034 g を水で溶解して正確に 1 l とする。

(6) MnSO₄ 4% 溶液: 硫酸マンガン 40g を H₂SO₄ (1+1) 5 ml と水で溶解し 1 l とする。

(7) SnCl₂ 溶液: 結晶塩化第一すず、100g を塩酸

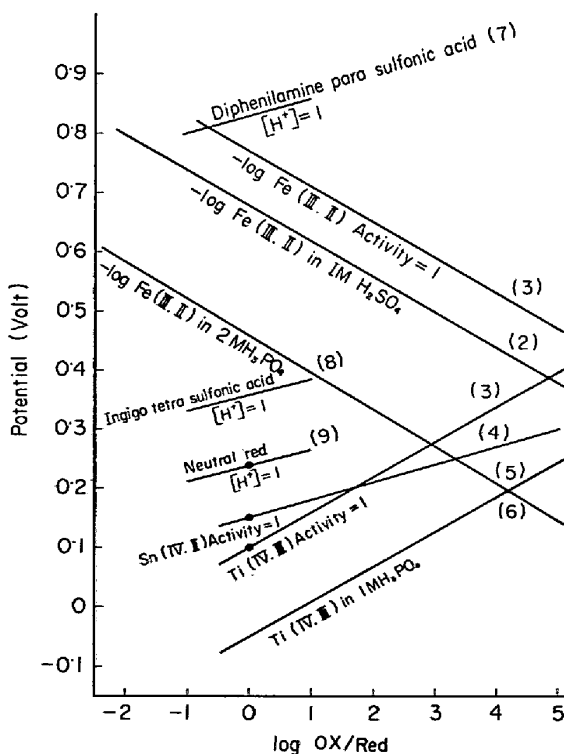


Fig. 1. Equilibrium diagram of Fe(III, II), Sn(IV, II), Ti(IV, III) and organic indicators.

Table 1. Effect of Mn (I) and other elements.

Added elements	Non added	Mn (I)				Ca (II)		Al (III)	
		0.2	1.0	5.0	50.0	1.0	5.0	1.0	5.0
Added mg									
Difference ml (N/10 K ₂ Cr ₂ O ₇)	+0.08 +0.10	0	0	0	0	+0.08	+0.08	+0.08	0.10

200 ml に溶解し少量の金属すずを加えて水で 1 l にうすめる。

(8) TiCl₃ 溶液 A : 三塩化チタン溶液 (JIS K 8401 相当品) を HCl(1+1) で約 10 倍にうすめる。

(9) TiCl₃ 溶液 B : TiCl₃ 溶液 A を使用のつど水で約 10 倍にうすめる。

3.2.2 Mn の効果

溶液中の Mn が酸化還元滴定に微妙な影響をおよぼすことがよくあるので, その影響を検討するため実験した。Fe(III) 溶液 25.00 ml に HCl 10 ml を加え水で液量 50~60 ml とする。約 90°C に加熱しわずかに Fe(III) の黄色が残る程度に SnCl₂ 溶液を加える。ITS を指示薬として加え, TiCl₃ 溶液を滴加して Fe(III) を還元し, 過剰の Ti(III) を, K₂Cr₂O₇(0.1 W/V%) で酸化する。以下 JIS にしたがって, N/10 K₂Cr₂O₇ で Fe(II) を滴定した。その結果つねに 0.1 ml 近辺の過大な滴定値が生ずる。この原因として ITS の発色時において未酸化の Ti(III) が残っていると推定された。

そこで鉄鉱石に含まれる金属元素数種を Fe(III) 溶液に加え, 同じく操作し, T. Fe を定量してみた結果 Mn(II) の添加により正確な定量値がえられた。このことから Mn(II) が Ti(III) の酸化を促進したものと考えられる。Mn は少量の添加で効果があり, 多量の存在も支障とはならない。Ca, Al などは効果がなかった。これらの結果を Table 1 に示す。

3.2.3 V の影響とその妨害除去対策

V の酸化還元電位は酸濃度によつて大きく変化する¹⁾。Fe(II) の還元以後の操作における V の影響について酸濃度および Mn 添加量を変えて検討した結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より HCl 濃度が高い場合は V の影響が大きい。HCl 0.3N ではその影響が少なく, Mn 2mg の添加で 2.0mg までの V が, Mn 50mg の添加で 3.0mg までの V が妨害しないことがわかった。

3.2.4 Cu の影響とその妨害除去対策

JIS 法¹⁾ では Cu は負誤差生成の原因となり, 滴定時液温が高いほど妨害度合いは大きくなることが知られている。われわれはこの原因について検討し Cu の負誤

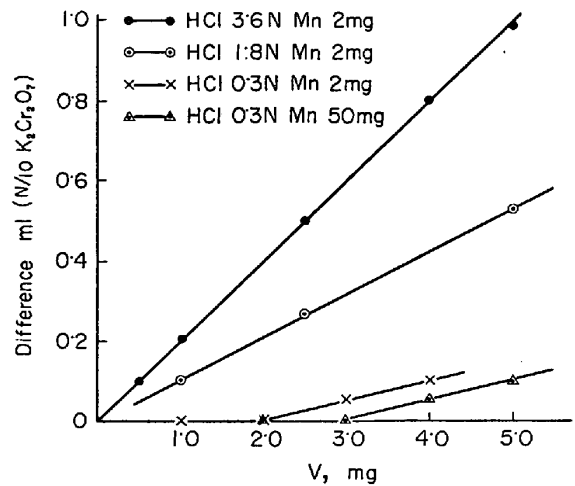


Fig. 2. Effects of V and HCl concentration.

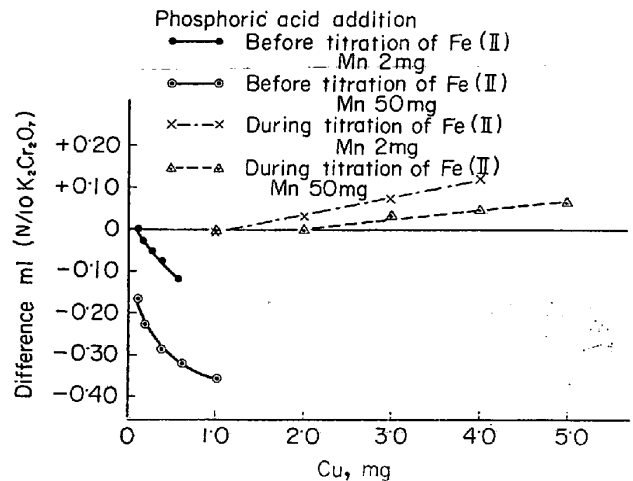


Fig. 3. Effects of Cu, Mn and timing of H₃PO₄ addition.

差妨害は, Cl⁻ の共存を必須とし液の電位の低い場合において生成すること, および P₂O₇ イオンの添加はその傾向を増大させる作用があることを確めた。そうして Fe(II) の酸化滴定開始時に H₃PO₄ を加えず滴定が全体の 1/10 以上進行したのち H₃PO₄ を加えると Cu による負誤差を生じないことを知った。(未発表)

今回は, Cu の妨害と Mn の添加量および混酸の添加時期の関係について検討し, その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より, Fe(II) を滴定する前に混酸を加えた場合

は、Cu の妨害が負誤差として大きく現われるが、Fe (I) の滴定途中で混酸を加えた場合は、Cu はわずかに正誤差を示ししかも Mn 共存量の多いほうが Cu の妨害が小さいことがわかった。また混酸の添加時期は N/10 $K_2Cr_2O_7$ 全消費量の 1/10 が滴加されたのち、終点までの間でよい。

3.2.5 その他の物質の影響

最近の鉄鉱石には、本法の妨害となる成分を含むことは少ないが、鉄鉱石に含まれ、鉄の定量を妨害しそうな

物質および分析過程で添加または混入する機会のある物質について検討し、その結果を Table 2 に示す。

JIS 法では As の妨害がないとされているが、本法では Mn (I) の共存が多くなると妨害する。W および Mo も同じ傾向を示し、Pt は JIS 法と同じく妨害となる。

3.2.6 その他の検討

本法において、 $SnCl_2$ による Fe (II) の還元操作から過剰 Ti (II) の酸化操作までは HCl 濃度 3.6N~0.3N

Table 2. Effects of various elements on ITS method.

Added elements	Added (mg)	Mn Added (mg)	Difference (ml) (N/10 $K_2Cr_2O_7$)	Note	
As (I)	0.5	2	0		
	0.75	2	0		
	1.00	2	0		
	0.5	50	+0.05		
	0.75	50	+0.10		
	1.00	50	+0.18		
Mo (VI)	1.0	2	0		
	5.0	2	0		
	1.0	50	+0.10		
	5.0	50	+0.35		
	1.0	2	0		
	5.0	2	-0.03		
W (VI)	1.0	2	0		
	5.0	2	-0.03		
	1.0	50	0		
	5.0	50	+0.30		
	1.0	2	—		Titration of Fe (I) is impossible
	5.0	2	—		
Pt (IV)	1.0	2	+0.10		
	2.0	2	+0.20		
	5.0	2	+0.50		
Ni (II)	5.0	2	0		
Cr (VI)	5.0	2	0		
NaCl	1000	2	0		
	5000	2	0		
NH_4HF_2	500	2	0		
	1000	2	-0.02		
H_3PO_4	5.0	2	0		
	10.0	2	0		
H_3BO_3	200	2	—	Oxidation of Ti (II) is very slow	
	500	2	—		
$HClO_4$	1.0 (ml)	2	0		
	2.0 (ml)	2	0		
KI	5.0	2	—	The titration of Fe (I) is impossible	
KBr	5.0	2	—		

で分析値に影響しないが、塩酸濃度が低いほど Ti(III) の酸化速度は早いようであった。また V の妨害を防止するために、塩酸 0.3N 近くで上記操作を行なった場合は滴定時沈殿物が生成するので硫酸を加え酸濃度を高くする必要があった。また SnCl₂ による Fe(III) の還元操作から過剰の Ti(III) の酸化終了までの行程は液温が高いほど反応が早く、50°C 以下では操作がしにくくなる。

Sn(I) で Fe(III) の全量を還元したかつたのはつぎの理由による。Fig. 1 の酸化還元電位でみると、Sn(I) は ITS 指示薬を無色化できるはずであるが、実際には Fe(III) の還元を終り過剰の SnCl₂ を加えた状態でも ITS 指示薬は、青色～黄緑色となり無色とはならない。Ti(III) は ITS 指示薬に対し鮮明な変色がある。また Fe(III) の全量を Sn(I) で還元し少過剰を加え、さらに TiCl₃ 液で ITS 指示薬を無色としたのち、K₂Cr₂O₇ 溶液を加え ITS を青色とし、この液について Fe(II) の酸化滴定を K₂Cr₂O₇ で行なうときは、Sn(II) に原因すると思われる過大滴定値がつねに生ずる。

試料の分解に NH₄HF₂ を使用する方法は¹²⁾ 工程管理分析などによく用いられる方法である。この方法はビーカーからの Fe の溶出、および試料の不完全分解による誤差が考えられる。そこでこれらについて実験した結果を Table 3、および Table 4 に示す。この結果より上記のふたつの Fe は大きな誤差原因とはならないが、精密を要求される分析では、これらの誤差を無視することはできない。なお NH₄HF₂ の使用により、内面がザラザラになったビーカーは Fe(III) の損失が多いが、SnCl₂ で Fe(II) に還元しておけば Fe の損失を防止できるこ

Table 3. Amount of dissolved from glass-beaker with HCl and NH₄HF₂.

Beaker maker	A	B	C
Fe mg	0.044	0.032	0.060
	0.032	0.060	0.040
	0.036	0.040	0.060

Table 4. Results of acid-insoluble Fe with HCl and NH₄HF₂.

Sample	Fe %	Sample	Fe %
Marcona	0.010	Brazilian	0.019
Marcona pellet	0.007	Swaziland	0.014
Hamersley	0.007	Argalobo	0.010
Bandey	0.014	Goldsworthy	0.010
Santa barbara	0.033	Port Redi	0.009
Romeral	0.025	Santa Fe	0.015~0.03
Bairadila	0.008	Mt. Newman	0.007

とを経験している。

3.3 確立した定量方法

3.3.1 定量操作

以上検討の結果、ITS 指示薬法による鉄鉱石中の全鉄定量法をつぎのように定めた。

(1) 試料 0.4000 g をビーカーにはかりとり、HCl O₄(1+1) 5 ml を加え加熱乾固させる。冷却後 HCl (2+1) 30 ml を加え熱溶解する。溶解後温水 50 ml でうすめ、ろ紙 (NO 5B) を用いてろ過、洗浄する。ろ液および洗液は加熱濃縮して保存する。残渣は乾燥、灰化後 HF により SiO₂ を分解し K₂S₂O₇ で融解後 HCl (1+100) に溶解し、NH₄OH で Fe を水酸化物として沈殿させ、Pt と分離して HCl (1+10) に溶解し主液に加える。

(2) この試料溶液に KMnO₄ (3%) 2~3 滴加え、約 50 ml に濃縮する。液温約 90°C で SnCl₂ 溶液を滴加して Fe(III) の黄色がわずかに残る程度まで Fe(III) を還元する。

ITS 指示薬 2~3 滴加え、無色となるまで TiCl₃ 溶液 A を滴加する。つぎに ITS が青色を呈するまで過剰の Ti(III) を K₂Cr₂O₇ (0.1 W/V%) をビューレットを用いて加え、酸化する。

(3) 水を加えて全液量を約 300 ml にうすめ、混酸 30 ml およびジフェニルアミンスルホン酸溶液 3~4 滴加え N/10 K₂Cr₂O₇ 標準溶液で鉄を滴定する。

備考 1. この方法の適用範囲は V 0.2mg 以下、Cu 0.1mg 以下、As 1mg 以下でかつ Mn 2mg 以下の試料に適用する。

備考 2. この方法は、試料の分解に SnCl₂ を用いる方法¹⁾ および、NH₄HF₂ を用いる方法¹²⁾ を併用して行なってもよい。このとき NH₄HF₂ の添加量は 10 W/V% とし、5 ml 以下とする。試料の分解が終つたのち、過マンガン酸カリウム溶液 (3 W/V%) 2~3 滴加え、必要に応じて過酸化水素水 (5%) を加え、黄色を呈させる。

水を加えて液量約 50 ml とし、加熱して 90°C とし SnCl₂ 溶液を滴加して淡黄色を呈するまで Fe(III) を還

元する. ITS 指示薬を 2~3 滴加え無色となるまで $TiCl_3$ 溶液 A を滴加し, 以下主文の方法により操作する.

備考 3. V 共存量 0.2~2mg の試料にあってはつきのように操作する. 試料溶液を NH_4OH 水で水酸化鉄の沈殿を生成させ, つぎに $HCl(1+1)$ を滴加して, わずかな濁りが残る程度までの酸性として過剰に 5 ml 加える. 水で 100 ml にうすめ, 沸点近くまで加熱する. $SnCl_2$ で淡黄色となるまで $Fe(III)$ を還元し, ITS 指示薬を 2~3 滴加え, $TiCl_3$ 溶液 B を滴加し青色がうすれはじめたならば滴加をやめ, $K_2Cr_2O_7$ 溶液 (0.1 W/V%) を滴加し青色を呈させる. $H_2SO_4(1+1)$ 10 ml を加え水で 300 ml にうすめ混酸 30 ml を加え以下主文の方法により滴定する.

V 共存量 2~3mg の試料については, 上記操作のほか, $SnCl_2$ による $Fe(III)$ の還元開始以前に $MnSO_4$ 溶液 5 ml を加えなければならない.

備考 4. Cu 共存量 0.1~1mg の試料では, $Ti(III)$ の酸化を終わったのち, 水で約 300 ml にうすめ N/10 K_2

Cr_2O_7 を用い $Fe(II)$ を滴定し, 約 1/10 の滴定後, 終点までに混酸 30 ml およびジフェニルアミンスルホン酸溶液を 3~4 滴を加える. Cu 1~2mg の試料では上記操作のほか $SnCl_2$ による $Fe(III)$ の還元開始以前に $MnSO_4$ 溶液 5 ml を加えなければならない.

3.4 実際試料の分析結果

確立した分析法 (しかし, Mn の添加ははぶいた) により実際試料を分析し, JIS¹⁾法と比較した結果を Table 5 に示す. また各種標準試料を分析した結果を Table 6 に示す.

これらの結果から本法は JIS¹⁾法とよく一致することがわかる. また, たいていの鉱石は不純物として含有する量の Mn 量で $Ti(III)$ の酸化促進の効果はあつた. しかし, JSS 802 酸化鉄のような試料も考えられるから Mn の添加は常に行なったほうがよい.

Table 6 の結果では標準値とよく一致しており 3.3.2 備考 4 の Cu 妨害除去対策も効果あることを確認した.

Table 5. Comparison of analytical results by ITS method to JIS method.

Sample	Fe %			Note
	JIS method A	ITS method B	Error	
Kiruna pellet	64.80	64.80	0	
Marcona Slurry	69.78	69.78	0	
Marcona pellet	65.72	65.72	0	
Goldswarthy	63.61	63.65	0.04	
Goa	60.98	60.98	0	
Hamersley	66.20	66.24	0.04	
Hamersley pellet	63.49	63.45	-0.04	
Chowgle	59.34	59.31	-0.03	
Bailadila	65.65	65.65	0	
Bandecar	63.00	63.03	0.03	
Brazilian	67.88	67.91	0.03	
Marampa	63.25	63.25	0	
Algarrobo	61.25	61.25	0	
Mt. Newman	65.15	65.18	0.03	
Miferma	58.40	58.43	0.03	
Swaziland	63.61	63.61	0	
Salgaoncar	59.00	59.00	0	
Wabuska	62.20	62.24	0.04	
Whyalla	64.85	64.85	0	
Lamco	66.32	66.28	-0.04	
Krivoyrog	64.30	64.30	0	
Port Redi	60.00	60.00	0	
Robe River pellet	62.77	62.77	0	
Foment	60.80	60.77	-0.03	
Geraldton	60.04	60.04	0	
Agrawol	62.05	62.08	0.03	
Savage River pellet	67.40	67.36	-0.04	V 1.2mg
JSS 802-1	69.95	70.09	0.14	*Mn free
IRON OXIDE	69.95	69.95	0	Mn 1mg added
N=28	Eliminate *data $\bar{d}=0.0033\%$			

A: Oxidation by $HgCl_2$ B: Indicator (Indigo tetra Sulufonic acid)

Table 6. Results of standard samples ITS method.

Sample	Standard value T. Fe %	T. Fe %	Method	Error
JSS 800-1 LOMPIN Iron ore	62.85 (Cu 0.064)	62.77 62.80	A	-0.08 -0.05
		62.85 62.82	B	0 -0.03
JSS 810-1 TEXADA Iron ore	64.87 (Cu 0.046)	64.81 64.81	A	-0.06 -0.06
		64.84 64.88	B	-0.03 +0.01
JSS 801 INDIAN Iron ore	64.66	64.65 64.68	A	-0.01 +0.02
BCS 175/ LIBELIAN Iron ore	63.15	63.19 63.14	A	+0.04 -0.01

Method. A; H_3PO_4 is added before titration of Fe(II) Method. B; H_3PO_4 is added during titration of Fe(II)

3.5 作業性

試料分解法を標準的方法で行なうときは特に大きなメリットはない。備考2の簡便分解法では約10分間の加熱で十分に分解する試料が少なくない。また難分解性の試料(Santa Fe)でも労働負荷の軽減には大きな効果がある。SnCl₂添加以降Fe(I)の酸化滴定終了までには約5分間を要する。この所要時間は、脇野⁵⁾、畑⁴⁾の方法にくらべてきわめて短時間であるのみならず、JIS法¹⁾の18分にくらべてもすこぶる短時間である。

妨害成分に対する処理方法も畑⁴⁾の方法にくらべてもはなはば簡単であり、Cuに対してはJIS法¹⁾にくらべても許容限度が大きいこと、その操作の単純なことなど作業性にすぐれている。

4. NR 指示薬による全鉄定量法

4.1 定量法の概要

試料をH₂SO₄、H₃PO₄およびHFで分解し、酸濃度を調節したのち金属Alを用いてFe(III)を還元する。冷却後NR指示薬を加えてからTiCl₃溶液でFe(II)を還元する。さらにNRを指示薬として過剰のTi(III)をK₂Cr₂O₇で酸化後、N/10 K₂Cr₂O₇標準溶液でFe(I)を酸化滴定する。

4.2 定量法の検討

4.2.1 主要試薬

(1) TiCl₃溶液A：三塩化チタン溶液(JIS K 8401相当品)をHCl(1+1)で10倍にうすめる。

(2) 金属Al：粒度10~20 meshのフレーク状Alで、Fe 0.1~0.2%含むものがよい。しかしCuを含むものは使用できない。この試薬に含むFeは空実験で補

正しなければならない。

(3) NR指示薬：ニュートレルレッド0.05 W/V%の水溶液、この溶液はかつ色びんに保存する。

(4) その他この実験に用いた試薬は3.2.1と同じものである。

4.2.2 Mn(II)の効果

ITSの場合はMn(II)が存在しないと過剰のTi(III)を完全に酸化できなかった。そこでNR法についても同様なことがありうるか検討してみた。Fe(III)溶液(3.2.1に示したもの)25.0 mlを採取しこれにHCl 5 ml H₂SO₄(1+1) 15 ml H₃PO₄ 10 mlを加え水で約100 mlにうすめ、これに金属Al 1.5 gを加えてFe(III)を還元する。Alの溶解が終わったのち冷却し、NRを指示薬とし少過剰のTiCl₃溶液を加えて残るFe(III)を還元する。過剰のTi(III)をK₂Cr₂O₇溶液(0.1 W/V%)で酸化しこれを約200 mlにうすめ、JIS法に準じて、N/10 K₂Cr₂O₇で滴定した。

その結果約0.1 ml近辺の過大滴定値となった。この原因として3.2.2と同じようにTi(III)の酸化未了と考えられた。Fe(III)溶液にMn(II)を添加することにより正確な結果がえられた。以上の結果をTable 7に示す。

以下の実験では試料溶液の準備はすべてJSS 801-1イ

Table 7. Effect of Mn(II).

Mn(II) Added (mg)	0	0.2	1.0
Difference N/10 K ₂ Cr ₂ O ₇ (ml)	+0.10	0	0
	+0.10	0	0

ンド鉄鉱石その他の鉄鉱石を用いており、これらの鉄鉱石中には多少なりとも Mn を含むので、とくに Mn を加える操作はおこなっていない。

4.2.3 金属 Al による Fe の還元

金属 Al による Fe(III) の還元条件について検討するため、JSS 801-1 インド鉄石 0.4000 g をビーカーにはかりとり、これに H₂SO₄(1+1) 10 ml, H₃PO₄ 10 ml を加え後述の加熱条件に注意して分解し H₂SO₄(1+10) 30 ml, HF(1+4) 2 ml を加え 2 時間加熱したのち、HCl 添加量を変化させ金属 Al 1.5 g で Fe(III) を還元する。Al の分解が終わったら、NR 指示薬 2~3 滴と小過剰の TiCl₃ 溶液を加える。さらに NR を指示薬として過剰の Ti(III) を K₂Cr₂O₇ (0.1 W/V%) で酸化する。これを約 200 ml にうすめてから JIS 法にしたがつて、N/10 K₂Cr₂O₇ 標準溶液で Fe(III) を酸化滴定した。その結果 HCl は 2~25 ml ではいずれも正しい値として定量された。また HCl を添加しない場合は Al の分解が非常におそかった。

4.2.4 試料分解時の加熱方法

H₃PO₄ は加熱濃縮するとピロリン酸などの縮合りん酸を生成し、これは Fe(III) と安定な錯体を形成するので Fe(III) の還元が困難となる。この影響を検討するため実験した。JSS 801-1 インド鉄石を 0.400 g をビーカーにとり、H₂SO₄(1+1) 10 ml および H₃PO₄ 10 ml を加えて加熱し液温が所定の温度になってからその温度で一定時間加熱を続ける。加熱が終わったら H₂SO₄(1+10) 30 ml, HCl(1+1) 10 ml, HF(1+4) 2 ml および水 50 ml を加え 80~90°C で 2 時間加熱し、以下 4.2.3 にしたがつて Fe を定量した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 の結果から、加熱温度が 210°C 以上になると低値となり、加熱時間が長くなるとその傾向が増加することがわかった。

4.2.5 縮合りん酸の分解時間

縮合りん酸の分解時間を検討するために、4.2.3 と同様に H₂SO₄ および H₃PO₄ を添加したのち、210°C で 30 分間加熱してから HF(1+4) 2 ml 添加後の縮合

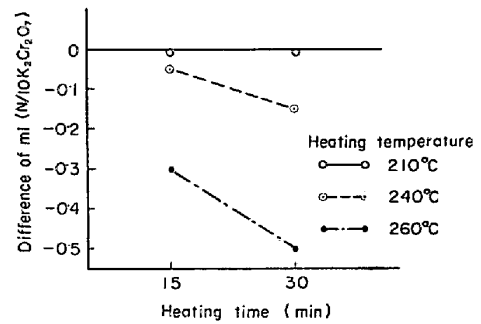


Fig. 4. Effects of heating temperature and heating time of iron ore with H₂SO₄ and H₃PO₄ JSS-801 (INDIAN IRON ORE).

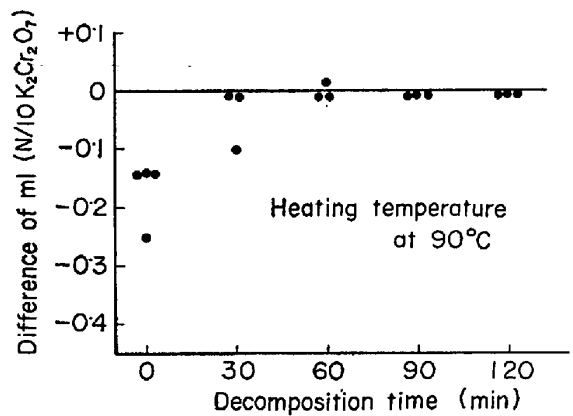


Fig. 5. Effect of decomposition time for phosphoric acid condensed (JSS 801-1 INDIAN).

りん酸分解時間を変化させて実験した。

その結果は Fig. 5 に示すように加熱時間が長くなるにしたがつて負誤差が小さくなり 60 分間以上の加熱で、正確な分析値がえられることがわかった。

4.2.6 未分解鉄量の定量

H₂SO₄ と H₃PO₄ および HF では試料が完全に分解できないおそれがある。これについて検討するため、80 メッシュ以下に粉碎した試料に H₂SO₄ と H₃PO₄ を加え、4.2.3, 4.2.4 の条件のもとで試料を分解する。分解後うすめて未分解残分をろ別し、K₂S₂O₇ で融解してからニトロソR塩吸光度法で Fe を定量した。その結果を Table 8 に示す。

Table 8. Amount of insoluble iron with H₂SO₄ and H₃PO₄.

Sample	Fe %	Sample	Fe %	Sample	Fe %
Santa Fe	0.033	Swaziland	0.008	Sinter	2
Savage River	0.050	Adrianitas	0.020	Hirohata pellet 1	0.012
Mt. Newman	0.022	Goa	0.009	" "	0.025
Marcona	0.012	Lallap	0.012	" "	0.020
Dungun	0.007	Sinter Feed 1	0.017	" "	0.022
Santa Barbara	0.017	Sinter Feed 2	0.012	" "	0.015
Foment	0.026	Sinter	1	" "	0.018

Table 9. Effects of various elements on NR method.

Elements	Added mg	Added as	Fe %	Difference %	Note
V	0.8	NH ₄ VO ₃	64.65	-0.01	
	1.2		64.65	-0.01	
	1.6		64.72	+0.06	
	2.0		65.00	+0.34	
	3.0		65.51	+0.85	
	4.0		66.38	+1.72	
Cu	0.15	CuSO ₄	64.58	-0.08	
	0.30		64.64	-0.02	
	0.45		64.51	-0.51	
	0.60		64.65	-0.01	
	1.50		65.00	+0.34	
As	0.125	As ₂ O ₃	64.62	-0.04	
	0.250		64.65	-0.01	
	0.375		64.62	-0.04	
	0.500		64.65	-0.01	
Cr	20	K ₂ Cr ₂ O ₇	64.68	+0.02	
Ni	5	NiSO ₄	64.65	-0.01	
Co	5	Co(AC) ₂	64.65	-0.01	
Bi	1	Bi(III)H ₂ SO ₄	64.72	-0.06	*
	5		64.65	-0.01	
Mo	1	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	67.44	+2.74	
	5				
W	1	Na ₂ WO ₄	64.58	-0.08	
	5		64.51	-0.15	
Sb	1	Sb(III) HCl	65.21	+0.56	
	5		64.93	+0.27	
Se	1	Se(IV) H ₂ SO ₄	65.15	+0.49	*
	5		—	—	
H ₃ BO ₃	2000	Solid	64.65	-0.01	
F-	330	NH ₄ HF ₂	64.65	-0.01	
	660		64.65	-0.01	
HClO ₄	0.5 (ml)		64.51	-0.15	
	1.0 (ml)		64.15	-0.51	

* Titration is impossible

実験に用いた鉱石では，末分解の Fe が 0.05% をこえるものはなく，工程管理用の分析法としては無視できることがわかった。

4.2.7 共存物質の影響

試料中に含まれるか，または定量操作中に添加される機会があり，本法の妨害になりそうな物質について検討した結果を Table 9 に示す。

この結果から，1.2mg までの V，0.3mg までの Cu，0.5mg の As，20mg の Cr，5mg の Ni，Co，Bi，2g の H₃BO₃ および 0.66g の F イオンは実用上妨害としないことがわかった。本法で As が妨害しないのは

H₃As となって揮散するものと考えられる。

4.3 確立した定量方法

4.3.1 定量操作

(1) 試料 0.4000 g をピーカーにはかりとり，水 10 ~ 15 ml を加えて振りまぜ，かたまりをほぐし H₂SO₄ (1+1) 10 ml および H₃PO₄ 10 ml を加え，はじめはおだやかに加熱し，硫酸白煙がかすかに発生する程度で試料を分解する。冷却後，H₂SO₄ (1+10) 30 ml，HCl (1+1) 10 ml，および HF (1+4) 2 ml を加え，80~90 °C に約 2 時間加熱して縮合りん酸を分解する。

(2) これに水 50 ml を加え，うすめたのち，金属

Al 1.5 g を加え Fe(III) を還元する。加熱して Al が完全に溶解したならば冷却する。NR 指示薬 2~3 滴加え TiCl₃ 溶液 A を無色になるまで加える。(試料中に Ti を含み、最初から無色の場合は TiCl₃ を添加する必要がない。) NR を指示薬として K₂Cr₂O₇ (0.1 W/V%) を滴加してふりまぜ青紫色を呈した点で止める。

(3) 水で約 200 ml にうすめてジフェニルアミンスルホン酸 3~4 滴を加え、N/10 K₂Cr₂O₇ 標準溶液で Fe(II) を滴定する。

4.4 実際試料の分析結果

確立した方法により各種標準試料を分析した結果を Table 10 に示す。また各種鉄鉱石を用い JIS 法と比較した結果を Table 11 に示す。

Table 10. Results of standard samples by NR method.

Sample	Standard value T. Fe %	T. Fe %	Error
JSS 800-1 LOMPIN Iron ore	62.85 (Cu 0.064)	62.83 62.90	-0.02 +0.05
JSS 801-1 INDIAN Iron ore	64.66	64.65 64.65	-0.01 -0.01
JSS 801-1 TEXADA Iron ore	64.87 (Cu 0.046)	64.86 64.86	-0.01 -0.01
JSS 850-1 MARCONA PELLET Iron ore	66.77	66.78 66.74	+0.01 -0.03
NSS 801-1 HAMERSLEY Iron ore	67.45	67.44 67.58	-0.01 +0.13
NSS 801 SANTA FE Iron ore	59.21	59.20 59.20	-0.01 -0.01
ISS 830-1 PHILIPPINE SAND Iron ore	60.53 (V 0.31)	60.53 60.46	0 -0.07

Table 11. Comparison of analytical results by NR method to JIS method.

Sample	JIS method %	NR method %		Error %	
Marcona Slurry	69.34	69.44	69.37	+0.10	+0.03
Goldsworthy	62.90	62.81	62.81	-0.09	-0.09
Sase Goa	64.18	64.25	64.25	+0.07	+0.07
Dempe	63.25	63.28	63.21	+0.03	-0.04
Savage River pellet	67.32	67.24	67.31	-0.08	-0.01
Bailadila	64.65	64.52	64.57	-0.13	-0.08
Hammersley pellet	63.62	63.60	63.64	-0.02	+0.02
Yampi Sound	67.19	67.17	67.24	-0.02	+0.05

この結果から、標準試料の標準値および JIS 法とよく一致しており、工程管理分析法として十分使用できることがわかる。なお、JSS 801-1 インド鉄を用い $n=20$ の繰返し精度を測定した結果、 $\sigma=0.04\%Fe$ であつた。

4.5 作業性

工程管理分析を目的としたときは、操作上の緩急の度合はあるものの、標準的操作によるならば 1 回の所要時間は約 3 時間であり、1 日 (8 時間) では 25 ケの定量ができる。ただ多数試料の並行処理に際しては加熱板の温度分布に十分な注意をむけ、過熱しないようにすることが大切である。

5. 結 言

水銀塩を用いない鉄鉱石中の全鉄定量方法の開発を目的として検討を行ない実用性に富む方法としてまとめることに成功した。Fe(III) を還元し過剰還元剤の定量的酸化の判定に有機系酸化還元指示薬を応用し、実用しうることが認められた。Fe(II) の酸化滴定方法は JIS と同じ重クロム酸カリウム滴定法とした。全操作を通じ大気雰囲気で行うことができるのを特色とする。

HCl で分解した試料溶液では、SnCl₂ を用いて大部分の Fe(III) を還元し、少量の Fe(III) は TiCl₃ を用いて還元する。過剰の Ti(III) はインジゴテトラスルホン酸を指示薬として酸化する。Ti(III) の酸化時には、Mn(II) の存在が不可欠であるとともに、Cu、V の妨害度合も Mn 量と関係することがわかった。

この定量方法では、As の 1mg は通常妨害せず、Cu の 2mg、V の 3mg までは簡単な手段で妨害を除くことができる。

この方法の正確さは、28 種の鉄鉱石について JIS 法¹⁾ と新方法との定量結果の差、 $\bar{d}=0.0033\%Fe$ で新方法がわずかに高目であつたが、個々のデータの照合では、0.04% をこえる差は生じなかつた。鉄鉱石標準試料を定量した結果では $\pm 0.04\%$ 以内で一致した。作業性は良好で試料液の準備ができた時点より 5 分間で定量は終る。

Table 12. Effect of particle size of iron ores on dissolution.

Particle size (mesh)	60> Sample>100 n=5			Sample>200 n=2			
	Dissolution method	JIS method (A)	Dissolution with H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ (B)	d (B)-(A)	JIS method (A)	Dissolution with H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ (B)	d (B)-(A)
Iron ores							
Marcona		66.28	66.36	0.08	69.59	69.69	0.10
Swaziland		62.37	62.32	-0.05	63.93	63.85	-0.08
Dempo		62.29	62.19	-0.10	63.26	63.14	-0.12
Yampi Sound		66.92	66.06	0.14	65.87	65.92	0.05
Mt. Newman		64.72	64.67	-0.05	64.98	65.04	0.06
Hammersley		64.93	64.80	-0.13	64.94	64.80	-0.14
Santa Fe		*63.46	*62.98	-0.48	56.72	56.56	-0.16

* n=12

別法として試料を硫酸とりん酸とを用いて分解するときは，Al を還元剤として用い，残る Fe(III) を TiCl₃ を用いて還元する。過剰の Ti(III) はニュートラルレッドを指示薬として酸化する。

この方法では，As は妨害せず V 1.2mg 以下も妨害しない。鉄鉱石標準試料の定量結果では ±0.13% 以内で一致した。同一試料の 20 回のくり返し定量結果では $\sigma=0.04\%$ であった。この方法での処理能力は 1 人 1 日 25 定量である。

文 献

- 1) JIS M 8212-(1971) 鉄鉱石中の全鉄定量方法，塩化第一すず還元重クロム酸カリウム滴定法
- 2) 同上，硫化水素還元重クロム酸カリウム滴定法
- 3) 日本分析化学会編：分析化学便覧，(1961)，p. 343，(丸善)
- 4) 畑，萩原，鷺見：分析化学，22 (1971)，p. 886
- 5) 脇野，村田，尾松：分析化学，20 (1971)，p. 395
- 6) 日本化学会編：化学便覧，(1965)，p. 1309 (丸善)

- 7) H. FREISER, Q. FRENANDO (藤永太郎，関戸栄訳)：イオン平衡，(1971)，p. 261, 263, 264 (化学同人)
- 8) 石橋雅義：定量分析実験法，普通編，(1950)，p. 360 (富山房)
- 9) 吉村寿人：PH の理論とその測定法，(1950)，p. 103, 462 (丸善)
- 10) 分析化学辞典編集委員会：分析化学辞典，(1971) p. 1744 (共立出版)
- 11) JIS M 8212 (1958) 鉄鉱石中の鉄分析法
- 12) 富士製鉄(株)広畑製鉄所：鉄共研 化学分析分科会，CA-97 (1969)

討 論

[質問] 住友金属中研，新見敬古
H₃PO₄ を用いる試料分解法では試料粒度が粗大になると，全鉄定量値に低目の傾向がでるといわれているがどうか。

[回答] この点につき実験を行なった結果を Table 12 に示す。指摘のとうり，粗粒試料では標準的な方法¹⁾にくらべて低目に定量される試料があつた。試料分解時の加熱条件によるものと考えている。