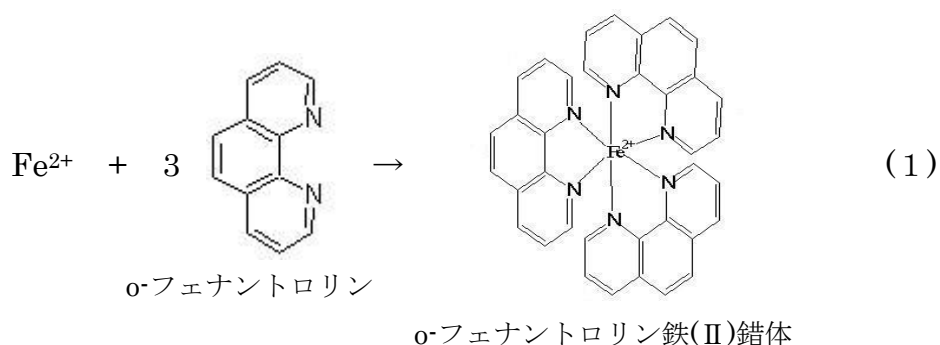


吸光光度法による鉄の定量^{1, 2)}

1. はじめに

過マンガン酸カリウム(KMnO_4)標準溶液を希釈して検量線を作成し、未知試料の濃度を決定する。過マンガン酸カリウムは赤紫色の鮮やかな色をしている。まず過マンガン酸カリウムの実験により比色法の原理を理解する。

鉄(II)と α -フェナントロリン $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ との反応によって生成する赤橙色のキレート錯体の濃度をランベルト・ベールの法則に従って、吸光光度法(absorption spectrophotometry, absorptiometry)により求め、モール塩中の鉄を定量する。



2. ランベルト・ベールの法則³⁾

光が物質の中を通過していくとき、散乱、吸収などにより光の強さは次第に弱くなっていく。いま、光吸収物質を含む溶液が入った図1のような透明な容器(セル cell)に強度 I_0 の単色光(入射光 incident light)をあてたとき、セルから出てくる透過光(transmitted light)の強度が I_t になったとする。入射光

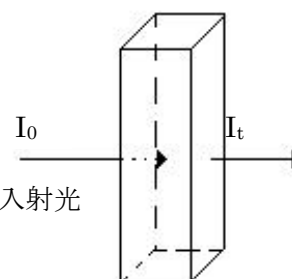


図1 溶液による光の吸収

$$T = I_t / I_0 \times 100 \quad (2)$$

と定義すると、

$$2 - \log T = \log(I_0 / I_t) = A \quad (\text{吸光度 absorbance}) \quad (3)$$

がセルの厚さ(光路長 optical path length) l (cm) に比例する(ランベルト(Lambert)の法則またはブーゲ(Bouguer)の法則)こと。また同様に、溶質の濃度 C (mol dm^{-3})に比例することが知られている(ベール(Beer)の法則)。これら二つの法則を組み合わせると、

$$A = \epsilon l C \quad (4)$$

となり、これがランベルト・ベール(Lambert-Beer)の法則である。 $\epsilon(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ は比例定数でモル吸光係数とよばれ、 1 mol dm^{-3} の溶質を含む溶液を光路長 1cm のセルで測定したときの吸光度に相当し、光吸収物質に関する固有値となる。2 種以上の光吸収物質を含む場合には、得られる吸光度はそれぞれの成分による吸光度の和となり加成性が成立する。

3. 実験

3.1 溶液調製

(1) 4 % 硫酸ヒドロキシルアミン ($(\text{H}_3\text{NOH})_2\text{SO}_4 (=164.1)$) 水溶液

硫酸ヒドロキシルアミン 2.08g をはかり、50ml の純水に溶かす。

(2) 0.002M α -フェナントロリン $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 (=180.21)$ 溶液

α -フェナントロリン 0.036g を精秤し、100ml メスフラスコを用いて純水に溶かす。

(3) 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液(0.1M 等容積混合溶液、pH4.6~4.7)

酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH} (=60.05)$ 0.6005g を精秤し 100ml メスフラスコを用いて純水に溶かす。

酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa} (=82.03)$ 0.8203g を精秤し 100ml メスフラスコを用いて純水に溶かす。

酢酸 0.1M と酢酸ナトリウム 0.1M を 1 : 1 の体積比で混合する。

(4) 0.01 N KMnO_4 標準溶液

$\text{KMnO}_4 (=158.04)$ 0.03g を 100 ml メスフラスコに調製する。

3.2 吸収スペクトルの測定

(1) 市販特級モール塩 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (=392.14)$ 0.19g 付近を精秤し、50ml メスフラスコを用いて濃硫酸 1 ~ 2 滴を含む純水に溶かし、0.01M 鉄(II)標準溶液とする。

この標準溶液 0.1ml をメスピペットで 25ml メスフラスコにとり、次に還元剤として 4 % ヒドロキシルアミン水溶液 3ml、0.002M フェナントロリン溶液 5ml、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液約 5ml の順に加えてよく振り混ぜ、純水で全量を 25ml とする。時々振り混ぜながら発色が最大強度になるまで 10~30 分放置する。

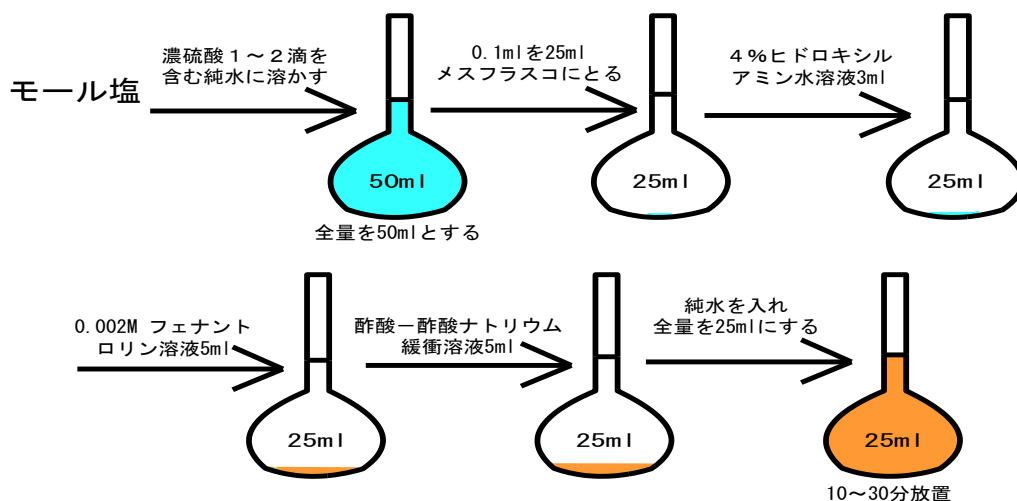


図 2 溶液の発色操作

発色させた溶液はセルに入れ、取扱説明書に従い分光光度計(U-1500 日立ハイテクノロジー社製)にセットし、波長 500nm での透過率 T を測定して 20～70%の範囲にあるか確かめよ。

この範囲に収まっていれば波長範囲 350～600nm について 5～10nm の波長間隔で吸光度 A を測定し、可視吸収スペクトル(図 3)を測定して最大吸収波長($\lambda_{\max}$)を決定せよ。波長 500nm での透過率 T が 20～70%の範囲から著しく外れていれば、鉄(II)標準溶液の添加量を適当に増減させ目的の範囲に収まるように調節した溶液を再調製せよ。

なお吸光度測定のための対照溶液には鉄(II)標準溶液だけを添加しないで発色操作した溶液を用いよ。

(2) 3.1-(4)で調製した溶液を 1 から 10 ml 試験管に取り、それぞれ純水を加えて全量を 10 ml とし、検量線を作成せよ。波長 525nm で吸光度を測定せよ。

3.3 検量線の作成と自作モール塩中の鉄の定量

(1) 3.2 と同じ方法で鉄(II)標準溶液の添加量を例えば、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30ml と変化させた発色溶液 4～5 種類を調製し、3.2 で決定した最大吸収波長での吸光度をそれぞれ測定し、検量線(図 4)を作成せよ。このときの鉄(II)標準溶液の添加量は 3.2 の結果を参考にして吸光度の上限～下限が 0.7～0.15 になるように調整するのが望ましい(フェナントロリン鉄(II)錯体では $2 \sim 8 \times 10^{-5} \text{M}$ 程度の濃度が最適とされている)。

(2) 各自合成した自作モール塩を用いて、3.2 の標準鉄(II)溶液と同じやり方で、自作試料鉄(II)溶液を調製せよ。次に 3.2 の実験結果を参考にしながら検量線上の吸光度範囲に収まる量の自作試料鉄(II)溶液を鉄(II)標準溶液の代わりに添加したものを調製する。これを図 2 と同じようにして発色させ、吸光度を測定せよ。求められた吸光度から(1)の検量線を利用して自作モール塩の鉄の含有量と純度を求めよ。

(3) 3.2(2)で作成した検量線により、未知の濃度の過マンガン酸カリウムの濃度を決定せよ。

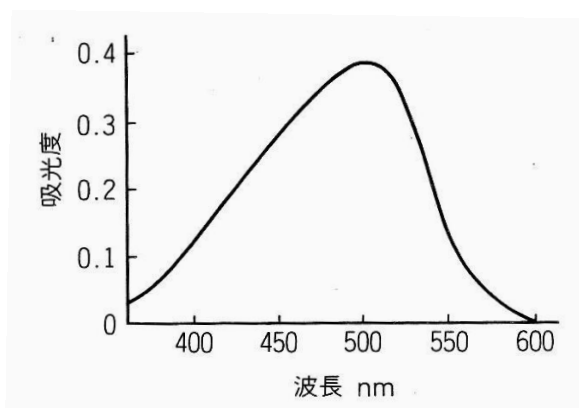


図 3 吸収スペクトル

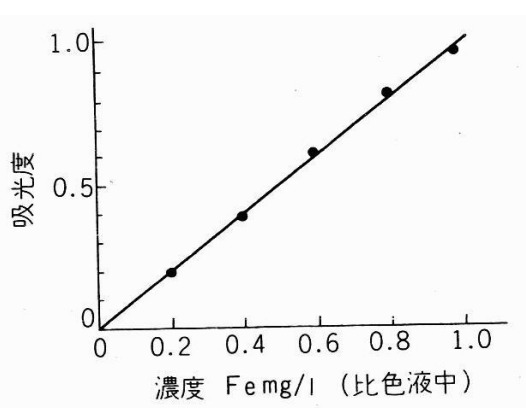


図 4 検量線

4. 考察

・実験より求めた自作モール塩中の鉄の含有量と純度を理論値と比較し検討せよ。

5. 参考文献

- 1) 基礎分析化学講座 15 「比色分析」 共立出版
- 2) 日本分析化学会北海道支部編 「水の分析」 化学同人
- 3) 熊丸尚宏 「基礎からの分析化学」 朝倉書店