



# 私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

## 鉄鉱石中の全鉄分析法における熟練技術に 隠されている溶液化学反応の可視化\*

Visualization of Solution Chemistries Bidden behind Sophisticated Techniques  
for Determination of Total Iron Content in Iron Ores

上原伸夫 宇都宮大学  
工学部  
教授  
Nobuo Uehara

### 1 はじめに

この論文は、日鉄テクノロジーとの共同研究の一部を共著者である門脇氏(当時、宇都宮大学大学博士前期課程院生)の修士論文のテーマとし、得られた成果の一部をまとめたものです。鉄鋼湿式分析の中でもありふれた手法である滴定法に関する検討結果を評価して頂いた協会の深遠な見識に敬意を表するとともに、ご関係の皆様にご感謝申し上げます。この度、「私の論文」に寄稿させて頂く機会を得ましたので、共著者である門脇氏(日本珪瑯釉薬)、柳原木綿子氏(日鉄テクノロジー)、そして稲川有徳氏(宇都宮大学助教)を代表いたしまして、研究の背景・目的、論文内容の解説、展望などについて紹介させていただきます。なお、この論文は、当時大学院生であった門脇氏が筆頭著者であったこと、国内の鉄鋼分析技術者の方々に直接読んで頂きたかったこと、といった理由から、日本語で執筆し「鉄と鋼」に投稿しました。

### 2 研究の背景・目的

鉄鉱石中に含まれる全鉄分の定量はJIS M 8212<sup>1,2)</sup>に採用されている“鉄鉱石-全鉄分析法”によって行われています。この方法の概要をFig.1に示します。簡単に説明しますと、鉄鉱石の酸分解液に含まれる鉄イオンを塩化スズ(II)と過剰の塩化チタン(III)で鉄(II)イオンに還元し、余剰の塩化チタン(III)をニクロム酸カリウムで処理します。これにより、

鉄イオンの価数を二価に揃えます。その後、鉄(II)イオンをニクロム酸カリウムの標準液を用いて酸化還元滴定します。

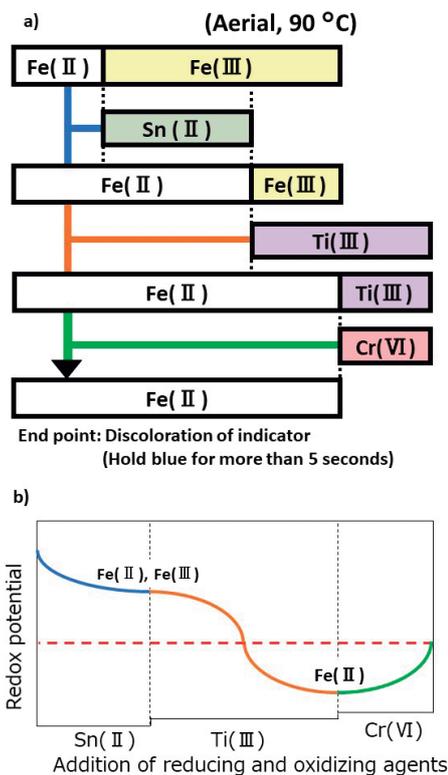


Fig.1 a) Reduction scheme of iron (III) in JIS M 8212, b) Profile of redox potential. (Online version in color.)

\* [今回の対象論文]

門脇優人, 柳原木綿子, 稲川有徳, 上原伸夫: 「ニクロム酸カリウム滴定のための窒素雰囲気下における定量的な鉄の還元」, 鉄と鋼, Vol.107 (2021), No.7, pp.566-576, (2021年俵論文賞受賞)

この方法の基礎となる研究は1974年に佐伯氏らによって“鉄と鋼”に発表されています<sup>3)</sup>。それから半世紀の間、この方法はいくつかの改良を受けながら現在に至っており、確立された方法となっています。それでもこの方法で正しい分析値を得るには熟練した操作が求められます。一連の操作において、どの工程に熟練した操作が求められるのか、また、なぜその操作には熟練が必要なのか、ということについて溶液化学的に明らかにする。これが私たちの共同研究のゴールの一つでした。

### 3 研究を始めにあたり

私どもは研究を開始するのにあたり、JIS M 8212に記されている分析スキームを精査し、また、鉄鋼分析技術者の方々にもいろいろと相談しました。その結果、次の二項目が難しい操作であり、熟練技術を要すると考えられていることがわかりました。

1) およそ90℃以上の温度において塩化スズ(Ⅱ)を添加する。

2) 鉄イオンの還元が完了する際の指示薬の変色を正しく見極める。

この二項目をさらに突き詰めると、鉄鉱石分解液中に含まれる鉄イオンを定量的に二価にするための操作条件とはどのようなものなのか、ということになるかと思えます。ところが、JIS M 8212をよく読んでも、佐伯氏の論文<sup>3)</sup>を読んでも、この“鉄イオンを定量的に二価にするための操作条件”について、溶液化学の視点に基づく記載は見当たりませんでした。おそらく、溶液化学について知見を得るには当時の計測機器の性能が十分ではなかったことが原因の一つではないかと推測されます。

そこで最初に、塩化スズ(Ⅱ)を用いて鉄(Ⅲ)イオンを還元する工程について調査しました。結論からいうと、鉄(Ⅲ)が過剰に存在する条件では液温には関係なく、塩化スズ(Ⅱ)による鉄(Ⅲ)の還元はよく進むということがわかりました。およそ90℃以上の温度に注意する必要はあるものの、複雑な反応が起こっているわけではありません。しかしながら、この塩化スズ(Ⅱ)の添加が後段の工程において、伏兵として甚大な影響を及

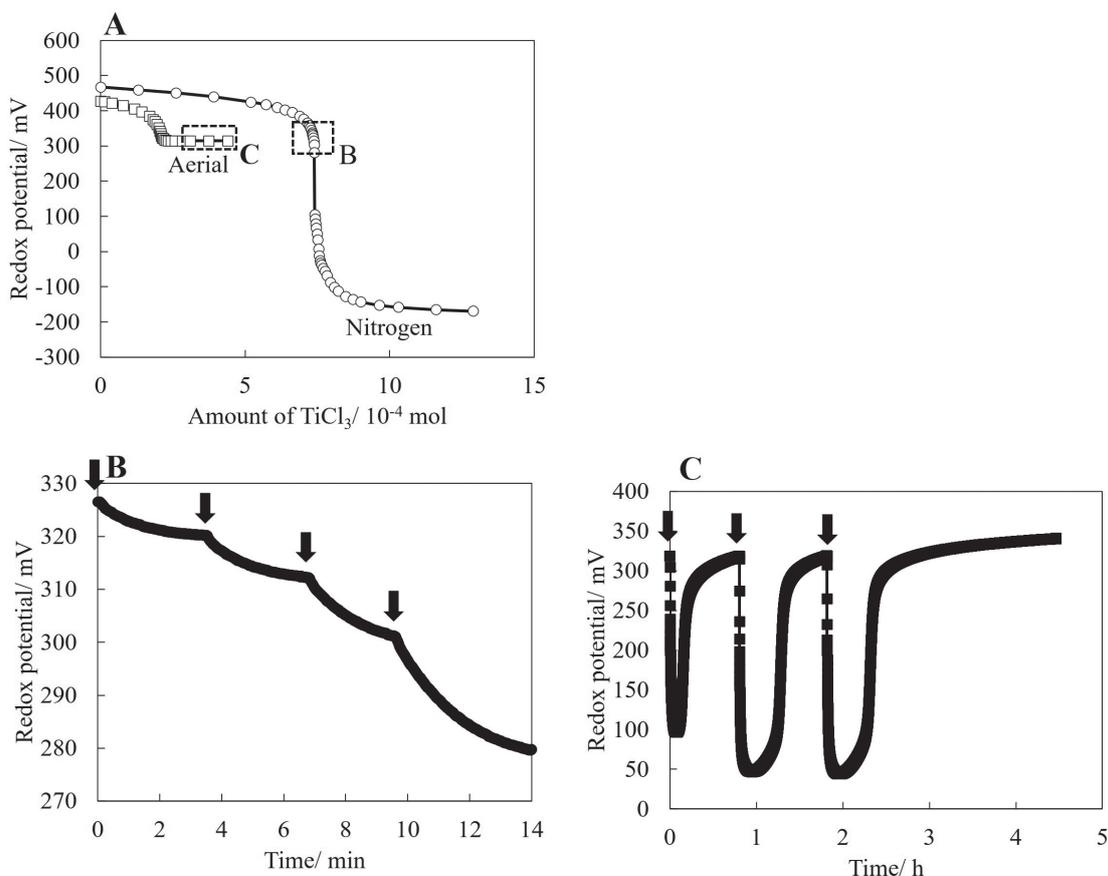


Fig.2 (A) Plots of redox potential of Fe (Ⅲ) solution after addition of  $\text{SnCl}_2$  vs. amounts of  $\text{TiCl}_3$  added under aerial atmosphere. (B, C) Change in redox potential with time course of Fe (Ⅲ) solution after addition of aliquots of a  $\text{TiCl}_3$  solution under nitrogen atmosphere at (B) 25°C and (C) 90°C. Arrows denote injection points of  $\text{TiCl}_3$  solutions. Experimental conditions: 70 mL of 0.3 mol/L hydrochloric acid solution containing  $4.6 \times 10^{-3}$  mol Fe (Ⅲ),  $2.2 \times 10^{-3}$  mol Sn was used to measure redox potential under nitrogen atmosphere. Aliquots of a 0.13 mol/L  $\text{TiCl}_3$  solution containing 6 mol/L HCl were injected.

ぼしているとはこの時点では全く知る由もありませんでした。

次に、塩化チタン (III) による鉄 (II) の還元について検討しました。Fig.2 (A) に示すように、大気雰囲気下では塩化チタン (III) を添加しても見かけの液電位は300 mV以下には低下していません。塩化チタン (III) 滴下における電位時間変化を追跡したのがFig.2 (B) (窒素雰囲気) およびFig.2 (C) (大気雰囲気) です。Fig.2 (B) からわかるように、窒素雰囲気下で塩化チタン (III) を滴下すると、塩化チタン (III) と鉄 (II) との酸化還元反応だけが起こるため、塩化チタン (III) の滴下直後から速やかに電位は低下します。これに対して、大気雰囲気下で塩化チタン (III) を滴下した場合には、直後に電位は低下するものの直ぐに戻りはじめ、300 mVまでゆっくりと上昇します (Fig.2 (C))。これらの結果から、塩化チタン (III) の滴下に伴う電位の動きは溶存酸素に強く影響されていることがわかりました。しかしながら、この溶存酸素による影響についてはJIS M 8212では触れられていません。後々わかったことなのですが、JIS M 8212では還元反応を沸点に近い温度で行うことによって酸素の溶解度を下げ、その影響を抑えています。これに加え、高い温度は酸化還元反応の促進にも一役買っています。先人の智慧には感服するばかりです。

## 4 滴定装置の組み立て

溶存酸素の影響を抑えて実験するために、窒素雰囲気下において90℃で液電位をモニターできる滴定装置を組み立てました。ポイントは、90℃での窒素通気による反応液の蒸発をいかに抑えるか、という点でした。当初は脱酸素した窒素をそのまま滴定装置に通気していました。ところが、90℃の飽和水蒸気を含んだ窒素が系外に出ていくため、数時間に渡る測定の間溶液の体積がどんどん減ってしまい、反応物がど

ンドン濃くなってしまいました。結局、計測している電位の変化が何を意味しているのかわからない状態になってしまいました。そこで、飽和水蒸気を含ませるように、あらかじめ90℃の水中を通した窒素を通気するようにしました。ところが、今度は窒素ラインのいたるところに水滴がつくようになってしまいました。結局、これでも溶液の体積を一定に保つことが出来ませんでした。その後、試作を重ね、ようやくFig.3の装置に落ち着きました。この装置ではバブリングにより反応液を通過した窒素は冷却管を通り系外に排出されます。この際、水蒸気は冷却管により水滴となり反応槽に戻ります。この装置により、液電位を安定してモニターできるようになりました。蛇足ですが、Fig.3には示していませんが、還流管の上端には、三角ロートがシリコンゴム栓を介して取り付けられており、三角ロートにはビー玉が乗せてあります。ビー玉が弁の役割を果たして、還流管の上端からの空気の入りを抑えています。窒素ガスはビー玉をわずかに押し上げて抜けていきます。

## 5 窒素雰囲気下で見えてきたこと

さて、溶存酸素の影響を除去できるようになると、溶存酸素が関与する酸化還元反応に隠れてこれまで見えてこなかったスズ (II) / (IV) の酸化還元反応が見えてくるようになりました。Fig.4 (A) では室温に近い25℃と90℃において塩化チタン (III) 溶液を添加した際の電位の変化を示しています。また、Fig.4 (B) とFig.4 (C) では、塩化チタン (III) 溶液を一滴加えるごとに、電位の変動をモニターした結果です。滴定液中では、前段の工程において鉄 (III) の還元に使われたスズが4価となって共存しています。この溶液に塩化チタン (III) 溶液を過剰に加えて鉄 (III) を完全に二価に還元します。

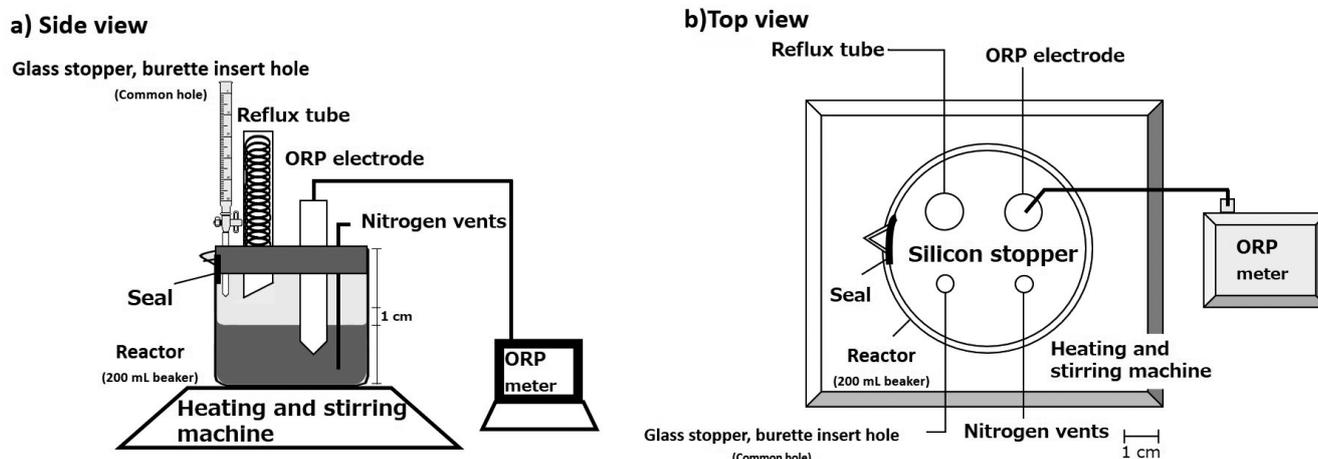


Fig.3 Apparatus of redox titration under nitrogen atmosphere.

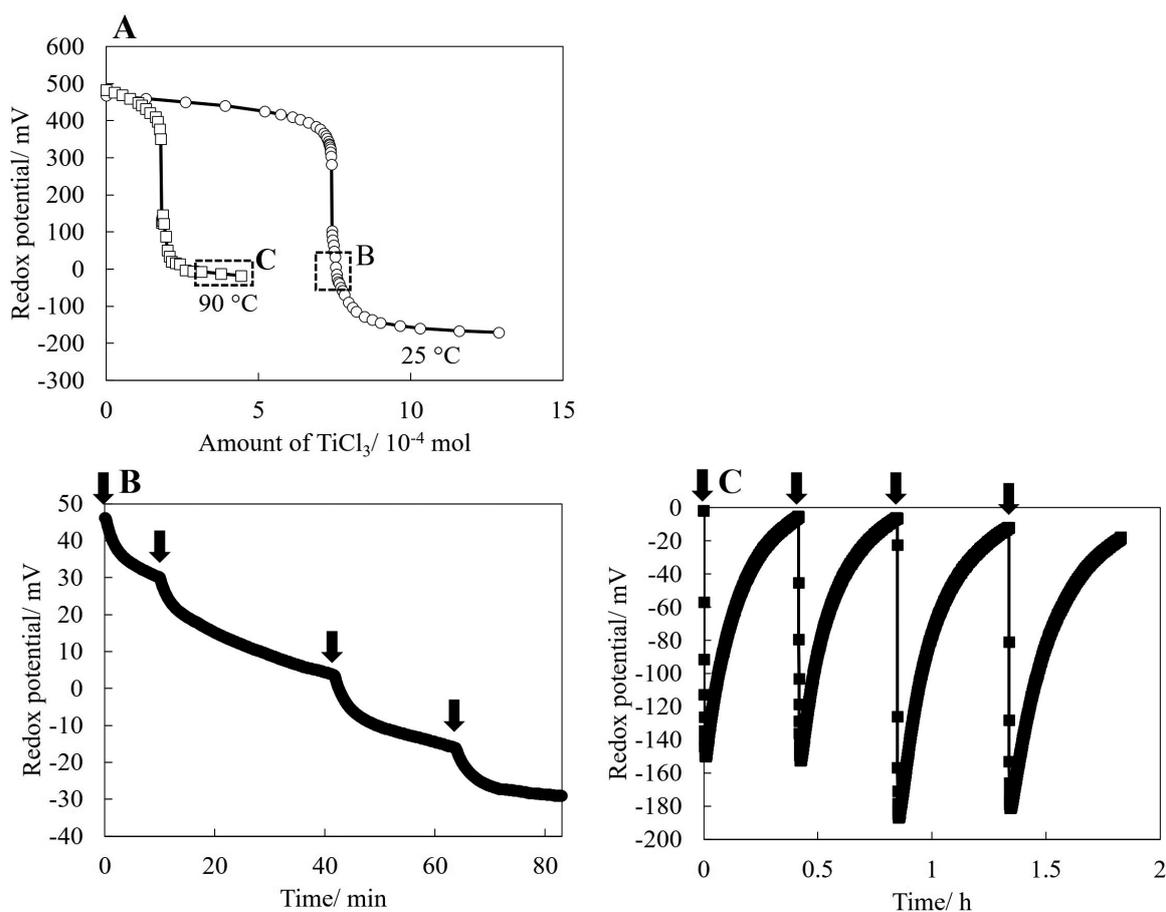


Fig.4 (A) Plots of redox potential of Fe (III) solution after addition of SnCl<sub>2</sub> vs. amounts of TiCl<sub>3</sub> added under nitrogen atmosphere. (B, C) Change in redox potential with time course of Fe (III) solution after addition of aliquots of a TiCl<sub>3</sub> solution under nitrogen atmosphere at (B) 25 °C and (C) 90 °C . Arrows denote injection points of TiCl<sub>3</sub> solutions. Experimental conditions: 70 mL of 0.3 mol/L hydrochloric acid solution containing  $4.6 \times 10^{-3}$  mol Fe (III) ,  $2.2 \times 10^{-3}$  mol Sn was used to measure redox potential under nitrogen atmosphere. Aliquots of a 0.13 mol/L TiCl<sub>3</sub> solution containing 6 mol/L HCl were injected.

液温25°Cの条件ではスズの酸化還元反応がほとんど進行しません。このため、スズ(IV)と塩化チタン(III)との酸化還元反応は実質的に進行しません。スズ(IV)と塩化チタン(III)とが共存した状態となり、電位が低下します。これに対して、90°Cで加熱するとスズの酸化還元反応が進行するようになり、スズ(IV)が塩化チタン(III)溶液を酸化することによる電位の戻りが観察されるようになりました。見かけの液電位はスズ(II)/IVの電位緩衝帯(酸化剤や還元剤を加えても、電位の変化が少ない領域)まで最終的に戻ります。

Fig.4 (C) から、塩化チタン溶液を1滴滴下した後、電位が十分に戻るまでに25分ほどを要することがわかります。還元過程と同様、Fig.5 (B) およびFig.5 (C) に示すように、このスズ(II) → (IV) の酸化反応も非常に遅い反応です。Fig.4 (A) やFig.5 (A) の滴定曲線を作成するのに、それぞれ丸一日を要します。実は、モニターした電位はPCへ自動的に格納されますが、滴定するためのピュレットまでは自動化していなかったため、測定を行った門脇君は二三日連続で実験す

ることが何度もありました。彼の驚異的な頑張りによって綺麗なデータが得られました。

溶存酸素の影響を除去することによって見えてきたのは、スズ(II)/IVの酸化還元反応だけではなく、バナジウムが共存する場合に引き起こす酸化還元反応についても見えるようになりました。佐伯氏の論文<sup>3)</sup>でもバナジウムの影響については言及されているものの、その挙動にまでは言及されていません。Fig.6からは、塩化チタン溶液の滴下物質質量 $0.8 \times 10^{-4}$  molから $1.4 \times 10^{-4}$  molの範囲にわたり、液電位200mV付近に電位緩衝帯が観察されます。それと同時に、この図からこの滴下物質質量の範囲ではバナジウム(IV)の吸収波長である766 nmの吸光度が直線的に低下していることがわかります。この結果から、この電位緩衝帯はバナジウム(III)/IVの酸化還元反応に帰属されることがわかりました。このように吸光度法と電位測定を組み合わせることにより、塩化チタンがバナジウムを三価にまで還元していることを初めて明らかにしました。なお、バナジウム(III)の吸収

バンドはFig.6 (A) において580 nm付近に現れます。なっていることがわかりました。注目すべき点は、Fig.6の縦軸吸光度の最大値は0.03となっていることです。吸光度計の高性能化により、このような微小の吸光度を定量的に議論できる

ようになったのは有難いことです。三価にまで還元されたバナジウムが後段のニクロム酸カリウム滴定に持ち込まれると、還元性物質として振舞うため、滴定結果に重大な妨害を与えてしまいます。

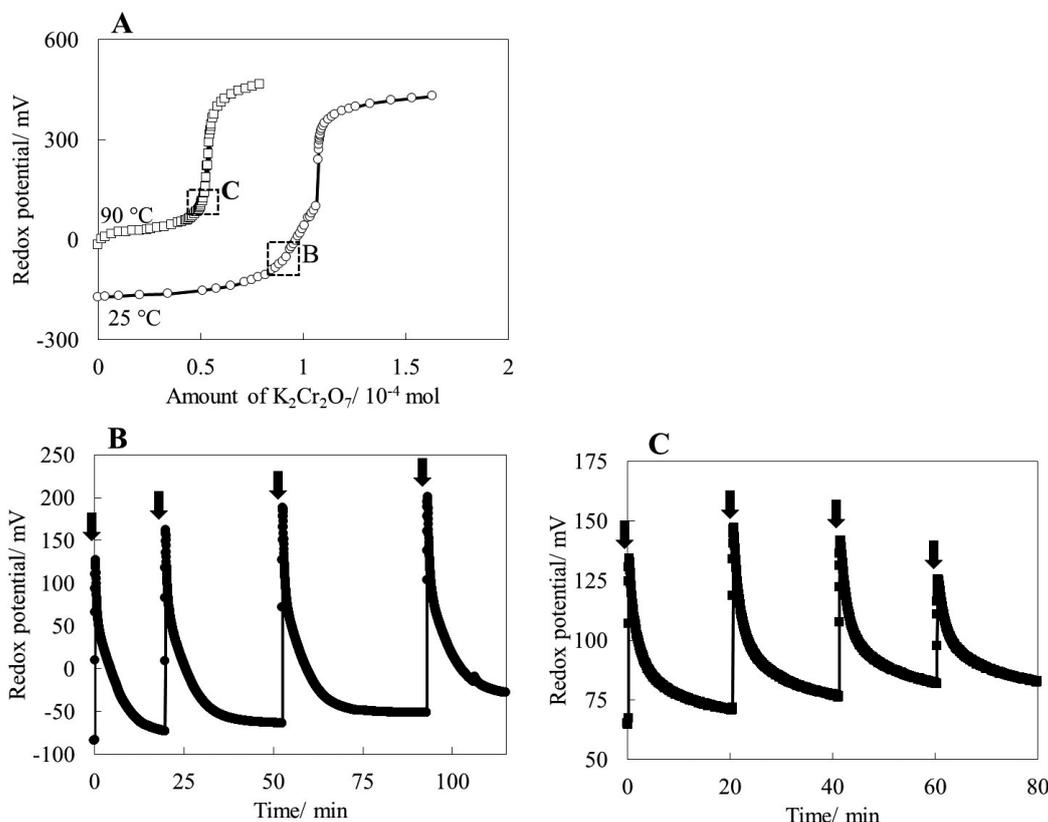


Fig.5 (A) Plots of redox potential of sample solution vs. amounts of  $K_2Cr_2O_7$  added under nitrogen atmosphere. (B, C) Change in redox potential with time course of Fe (III) solution after addition of aliquots of a  $K_2Cr_2O_7$  solution under nitrogen atmosphere at (B) 25°C and (C) 90°C. Arrows denote injection points of  $TiCl_3$  solutions. Experimental conditions: 70 mL of 0.3 mol/L hydrochloric acid solution containing  $4.6 \times 10^{-3}$  mol Fe (III),  $2.2 \times 10^{-3}$  mol Sn was used to measure redox potential at room temperature. Aliquots of a  $3.40 \times 10^{-3}$  mol/L  $K_2Cr_2O_7$  solution were injected.

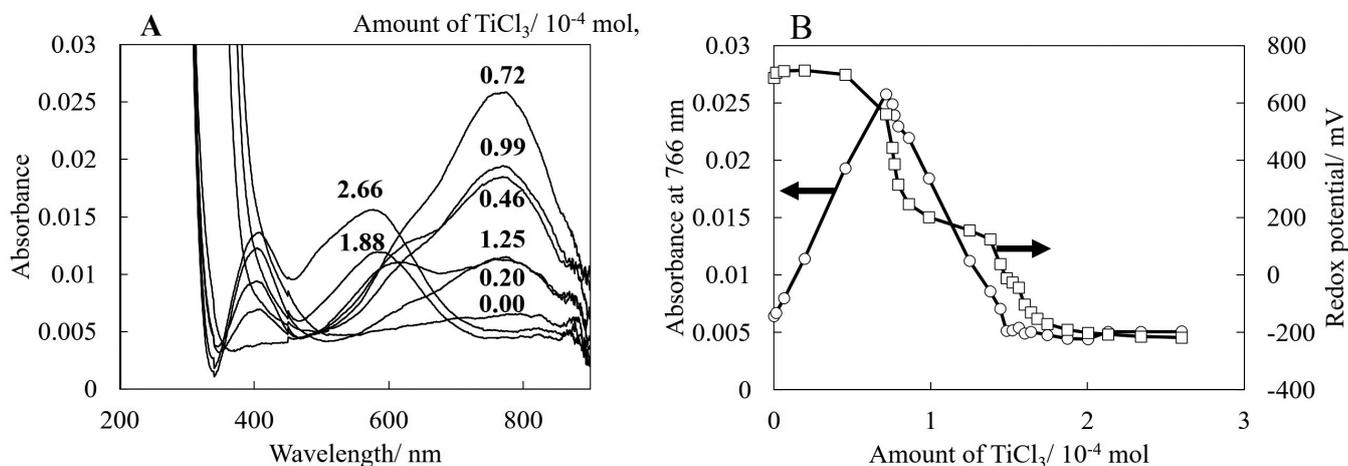


Fig.6 (A) Absorption spectra of V(V) solution after addition of  $TiCl_3$ . (B) Plots of absorbance (○) at 766 nm and redox potential (□) of V(V) solution vs. amounts of  $TiCl_3$  added. Experimental conditions: 70 mL of 0.3 mol/L hydrochloric acid solution containing  $9.2 \times 10^{-5}$  mol  $NH_4VO_3$  was used to measure redox potential at room temperature under nitrogen atmosphere. Aliquots of a 0.13 mol/L  $TiCl_3$  solution containing 6 mol/L HCl were added. Reference solution used was a 0.3 mol/L hydrochloric acid solution.

## 6 過不足なく塩化チタンを添加する還元

さて、Fig.1に示したJIS M 8212のスキームをもう一度見直してみましょう。鉄鋼分解液中の鉄イオンの大部分をスズ(II)で二価に還元した後、過剰のチタン(III)を加えて全ての鉄を二価に還元します。その後、余剰となったチタン(III)をクロム(VI)で処理します。この時の液電位の変化はFig.7中の鉄のみのプロファイルに相当します。鉄の還元が完了すると、液電位は鉄(II)/(III)の電位緩衝帯からチタン(III)/(IV)の電位緩衝帯へと一気に低下します。このとき液電位は、Fig.7に示したセレン、バナジウム、マンガン、および銅の電位緩衝帯を横切ります。Fig.7には示していませんが、チタン(III)の添加に伴って低下する液電位は上述したスズ(II)/(IV)の電位緩衝帯も横切ります。このことは、チタン(III)の過剰な添加により、これらの元素の一部も還元されてしまい還元状態となることを意味しています。余剰のチタン(III)をクロム(VI)で処理する際に、還元状態となった上記の元素も完全に酸化処理されれば、後段のニクロム酸カリウム滴定に妨害を与えません。しかしながら、上述したスズ(II)のように、酸化還元反応が遅い場合には、酸化処理されなかったスズ(II)がニクロム酸カリウム滴定に持ち込まれてしまう恐れがあります。

幸いなことに、鉄鉱石に共存する元素の中で、鉄(II)/

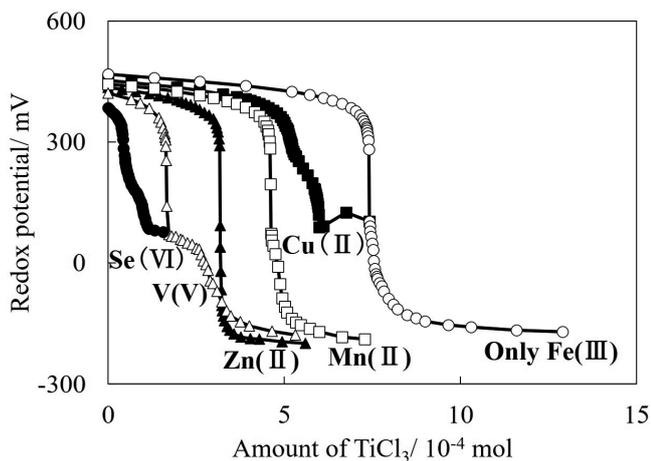


Fig.7 Plots of redox potential of Fe(III) solution containing a 2 mol% diverse element vs. amounts of  $\text{TiCl}_3$  added at  $25^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere. Experimental conditions: 70 mL of 0.3 mol/L hydrochloric acid solution containing  $4.6 \times 10^{-3}$  mol Fe(III),  $2.2 \times 10^{-3}$  mol  $\text{SnCl}_2$  containing  $9.2 \times 10^{-5}$  mol of each diverse element except selenium was used to measure redox potential at  $25^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere.  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , and  $\text{MnCl}_2$  were examined as a salts of diverse elements.  $4.6 \times 10^{-5}$  mol of  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  was added as a selenium salt. Aliquots of a 0.13 mol/L  $\text{TiCl}_3$  solution containing 6 mol/L HCl were added.

(III)の酸化還元電位に近い酸化還元電位を持つものはありません。従って、過不足なく鉄を還元しきりだけの塩化チタン(III)溶液を加えた段階で還元を完了すれば、夾雑する元素を還元状態にすることなく予備還元を終了することが出来ます。この時のスキームをFig.8a)に示します。残念ながら、この操作を大気雰囲気下で酸化還元指示薬(JIS M 8212ではインジゴカルミンが使用される)を用いて行うことが困難です。これに対して、Fig.3に示した滴定装置を用いれば、窒素雰囲気下で液電位をモニターできるので、誰でも容易に行うことが出来ます。実際、この方法で鉄鉱石の標準試料中の鉄含有量を定量したところ、定量値と認証値は一致しました。

ここでコメントしておかなければならないことが二つあります。一つ目は、この研究で提案する滴定法は必ずしも現行のJIS M 8212にとって代わるものではないということです。この滴定法では、液電位をモニターすることで鉄の還元を的確に完了することができ、それには特段熟練記述を要しません。しかし、この滴定装置は $90^\circ\text{C}$ の恒温装置(冷却水も必要)と窒素ラインが必要とすることから、鉄鋼分析の現場に設置

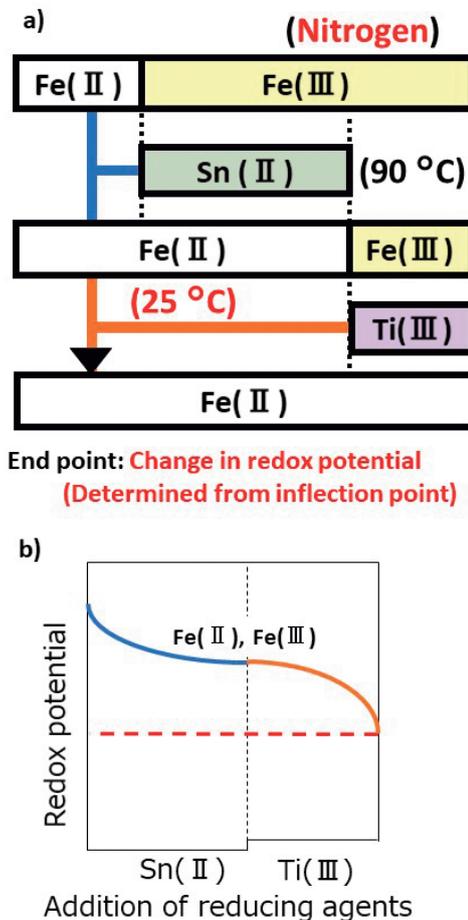


Fig.8 a) Proposed scheme of iron reduction, b) Profile of redox potential. (Online version in color.)

には制限があります。鉄含有量が未知の鉄鉱石試料の分析値をクロスチェックするといった用途において、威力を発揮するものと期待されます。二つ目は、JIS M 8212で行っている沸点近くでの予備還元では、様々な元素の酸化還元反応が進行しており、反応液はある種のブラックボックスとなっています。液温の低下を意識しながら大気雰囲気下において鉄の還元が完了したことを指示薬の色の変化だけで行うことに熟練の技術を要するというこのようです。

## 7 おわりに

「私の論文」ということで、「二クロム酸カリウム滴定のための窒素雰囲気下における定量的な鉄の還元」の論文中では記載しきれない部分について解説いたしました。実のところ、この論文は「私の論文」ではなく「私たちの論文」といったほうがしっくりときます。共著者同士の議論やほかの方々との議論など関係する沢山に方々の協力でこの論文が出来上がりました。

先日、気が置けない友人（質量分析法の専門家です）に、今回の受賞の話をしたところ、「“化石”の研究ですね。」と言われてしまいました。古くて埋もれていたものを掘り起こしてきていじくりまわす研究のことを揶揄しているようです。「上手いことをいうなー」と妙に感心しました。でも、今どきの化石の研究では動物の化石をそのままMRIにかけるようなことを行っているそうです。これにより骨だけではなく内臓の位置までわかるようになったそうです。それから、遺跡から発掘された古代人の骨をゲノム解析することだって、今ではできるようになりました。

湿式鉄鋼分析が確立したのは今からおよそ60年前のことです。日刊工業新聞社から“鉄鋼化学分析全書”の初版が刊行されたのは、昭和38年（1963年）のことです。ちょうど、筆者が生まれた年に当たります。当時の機器では測定できなかったがために、条件検討が不十分なままに今に至っていると思われる記述がJISには散見されます。化石や発掘された骨から新たな知見が得られるように、現在の分析機器を駆使すれば、確立された鉄鋼湿式分析法の中にもきっと新たな知

見を見出せるものと思います。

さて、鉄鋼湿式分析は、“難しく、熟練技術を要する。”とよくいわれます。一方、量子ビームを用いる機器分析は迅速かつ簡便そして高感度に鉄鋼中に含まれる元素に関する情報を与えてくれます。ややもすれば、どちらが優れているかという択一的な議論になりがちです。でも、両者は車の両輪のような関係だと思えます。量子ビームを用いる機器分析では、多くの場合、標準品のシグナル強度との比較により定量が行われます。標準品の値付けは最終的に鉄鋼湿式分析によらなければなりません。

鉄鋼湿式分析が“難しく”感じられるのは、その原理となっている溶液中での化学反応について深い知識を必要とするためです。鉄鋼湿式分析には、酸化還元反応だけでなく、酸塩基反応、抽出反応、イオン交換反応、沈殿生成反応、および錯生成反応といった多くの化学反応が駆使されています。溶液化学的に未解明な部分についてはどうしても、経験に頼らざるを得なくなります。ここに難しさを覚えるのかもしれない。

鉄鋼分析に関わる熟練技術者が減少の一途をたどっていると言われて久しい現在、鉄鋼湿式分析を研究する大学教員も絶滅の危機に瀕しているように思えます。知的基盤の整備という観点からも、鉄鋼湿式分析の基礎となっている溶液化学反応についてもう一度目を向ける時期に来ているように思います。そういう意味でも、今回の受賞につきましては、協会の高い見識に改めて敬意と謝意を表したいと思います。

## 参考文献

- 1) JIS M 8212 : 2014, Iron ores - Determination of Total Iron Content (in Japanese) .
- 2) ISO 9507 : 1990, Iron ores - Determination of Total Iron Content - Titanium (III) Chloride Reduction Methods.
- 3) 佐伯正夫, 西坂孝一, 岩本元繁, 安達晃 : 鉄と鋼, 60 (1974), 2045. [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.1955.60.13\\_2045](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.1955.60.13_2045)

(2023年1月31日受付)