鉄鋼および純鉄中のニッケル吸光光度法

前川 静弥， 加藤 清敏*

(1969 年 11 月 7 日受理)

1 緒 言

鉄鋼中のニッケルをジメチルグリオキシム錯体として吸光光度分析する際、発色時にマンガン、銅、クロムおよびコバルトを含むと妨害するので除去している。これらの分離は JIS 法¹⁾によれば操作が繁雑で所要時間は長く、かつニッケルの回収率は満足とはいえない。また、微量ニッケルでは鉄(III)を水酸化物分離しているため、ごく微量ニッケルの分析は不可能である。よって、これら妨害元素の除去ならびに微量ニッケルを正確かつ簡単迅速に分析する目的で検討を加えた。実験の結果、ニッケル(II)-ジメチルグリオキシム錯体を四塩化炭素を用いて抽出し、過塩素酸で逆抽出する方法を確立したが、それによって、すべての鉄鋼試料や純鉄中の 0.002~約 4% 範囲のニッケルを約 25 分間で正確に分析することができた。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

標準ニッケル溶液(50 μ g/ml): 金属ニッケル(99.99%) 0.50 g を硝酸(1+1)で分解し、過塩素酸で白煙処理したのち、水で正確に 1 l に希釈した。

鉄溶液(20 mg/ml): 純鉄 2.00 g を塩酸と過酸化水素水(15%)で分解し、鉄を 8N の塩酸性溶液中で MIBK 抽出し、水で逆抽出する。過塩素酸を加えて約 5 分間白煙処理し、冷却したのち、水で正確に 100 ml に希釈した。

ジメチルグリオキシム溶液(0.5%): 微粉にした特級試薬 5 g をアンモニア水(1+1) 1 l に加温して溶解した。

クエン酸アンモニウム溶液(25%): クエン酸 250 g を水で溶解して 500 ml に希釈し、これにアンモニア水 500 ml を加えた。

2.2 装 置

平間式 IIB 型分光光度計、日立場製 M5 型 pH 計およびイワキ製 KM 式シェーカー(300 rpm)を用いた。

3 分析方法

試料 0.2~0.5 g を過塩素酸 10 ml で加熱分解し(分解困難な試料では王水 10 ml で分解したのち、過塩素酸を加える)、濃厚な白煙を 2~3 分間発生させる。冷却後水を用いて 200 ml の分液漏斗に移し、クエン酸アンモニウム溶液 25 ml およびジメチルグリオキシム溶液 15 ml (コバルト 5% 以上のときは 30 ml を加える)を加え、水を加えて液量を約 80 ml にする。四塩化炭素 10 ml を加えて約 1 分間振とうし、有機相は別の分液漏斗に移し、水相に四塩化炭素 5 ml を加え振とうしてニッケルを完全に抽出し、前の有機相に合する。0.9N 過塩素酸 20 ml を加え(抽出時に分液漏斗の脚部にニッケルが付着したときは、脚部を 0.9N 過塩素酸で洗浄しながらニッケルを回収し、有機相に合し、0.9N 過塩素酸で液量を 20 ml にする)、30 秒間振とうしてニッケルを逆抽出する。有機相は捨て、水相を 100 ml のビーカーにとり、加熱して 5~6 分間煮沸する。流水中で冷却したのち、100 ml のメスフラスコに移し、水を標線まで加え、これより 10 ml を正確に 100 ml のメスフラスコに分取する。N/10 ヨウ素溶液 3 ml、クエン酸アンモニウム溶液 25 ml、ジメチルグリオキシム溶液 10 ml をこの順に加え、水を標線まで加える。溶液の一部をセルにとり、波長 530 m μ 付近の吸光度を測定し、検量線を用いてニッケル含有率を求める。ニッケル 0.1% 以下の試料ではニッケルを抽出したのち、水相は液量約 5 ml になるまで加熱濃縮し、少量の水で 50 ml のメスフラスコに移し冷却する。N/10 ヨウ素溶液 3 ml、アンモニア水 15 ml およびジメチルグリオキシム溶液 5 ml をこの順に加え、水を標線まで加える。溶液の一部を乾燥濾紙(5種A)を通してセルにとり、波長 440 m μ 付近の吸光度を測定する。

4 実験結果

4.1 検量線

標準ニッケル溶液の各量を 50 ml および 100 ml のメスフラスコにとり、3 の分析方法に従って発色させ、作成した検量線図を Fig. 1 に示す。なお、検量線は NBS および JSS の鉄鋼標準試料を用いて比較したが、同一値であった。

4.2 発色条件

発色は JIS 法¹⁾を準用し、操作の一部を改良して簡易迅速化をはかった。すなわち、発色には 2.1 のようなクエン酸アンモニウム溶液とジメチルグリオキシム溶液を

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所: 室蘭市茶津町

Fig. 1 Calibration curve for nickel

Wavelength : —○— 440 mμ (cell 10 mm); —●— 532 mμ (cell 10 mm)

用いたが、前者は 15~30 ml、後者は 3~15 ml の使用量でよかったので、3 の分析方法を定めたが、この操作で発色時の pH は 9.8 となり、発色もじゅうぶんであった。また、微量ニッケルでは抽出分離の際、試料 0.5 g について鉄が約 0.5 mg 混入して妨害するので、水酸化鉄 (III) として分別した。

4.3 ニッケル (II)-ジメチルグリオキシム錯体の抽出条件

ニッケルをジメチルグリオキシム錯体としてクロロホルムで抽出分離²⁾、鉍石³⁾や非鉄合金⁴⁾のニッケル吸光光度分析に適用した例は多い。しかし、鉄鋼試料についての分析例⁵⁾は少なく、かつ鋼種に制約を受け実用性が乏しいので検討を加えた。抽出溶媒の選定について、四塩化炭素、クロロホルムおよびベンゼンを用いて調べたが、抽出率がよいことや分離層の明りょうなことから四塩化炭素を用いることにした。四塩化炭素を用いてニッケル (II) を抽出する際の pH は Fig. 2 から、7.3~9.6 の広い pH 範囲で 98% 以上の抽出率を示すことがわかった。最適 pH を得るためと鉄 (III) のマスクを同時にするため、クエン酸アンモニウム溶液を用いて検討したが、試料 0.2 g では 5~30 ml、0.5 g のときは 20~35 ml の使用量でよかった。よって、いずれの場合

も 25 ml に添加量を統一し、抽出時の液量を 80 ml に定めたが、この条件で抽出時の pH は 8.9~9.4 になる。

Fig. 2 Effect of pH on nickel(II)-dimethylglyoxime complex formation

また、ジメチルグリオキシム溶液の添加量は 3~20 ml がよかったので 15 ml と定めたが、この使用量でニッケル (II) 10 mg まで完全に抽出することができた。なお、四塩化炭素によるニッケル (II) の抽出は 1 回の抽出操作では四塩化炭素 30 ml を用いても抽出率は 90% であったが、はじめは 10 ml、次に 5 ml の 2 回に分けて抽出すればよかった。

4.4 ニッケル (II) 錯体の逆抽出

四塩化炭素相のニッケル (II) を過塩素酸、硫酸および塩酸を用いて逆抽出を試み、その際の酸濃度の影響を調べた。抽出時の酸濃度を 0.1~6N の範囲で実験した結果、いずれの酸も 0.3N 以上でよいが、酸濃度が低いと完全抽出に長時間を要することがわかった。それゆえ、ニッケル (III) の発色を考慮して 0.9N 過塩素酸 20 ml を用いて逆抽出することにした。

4.5 共存イオンの影響

過塩素酸塩とした各量の金属イオンにニッケルを添加して抽出分離し、その影響を調べたが、鉄 (III) 500 mg、マンガン 100 mg、クロム 100 mg、銅 20 mg およびコバルト 10 mg まで抽出時に共存してもさしつかえないことがわかった。なお、ジメチルグリオキシム溶液を 30 ml 用いると銅 100 mg およびコバルト 20 mg まで影響なく、妨害は緩和される。

5 分 析 例

本法を用いて鉄鋼および純鉄中のニッケルを分析した結果を Table I に示したが、定量値は標準値とよく一致することがわかった。

Table I Analytical results on standard and actual samples

Sample	Sample taken (g)	Standard value (%)	Absorbance	Ni found (%)	Composition (%)
Pure iron (1)	0.5	—	{ 0.150 0.160	{ 0.0060 0.0062	Fe 99.9
Pure iron (2)	0.5	—	{ 0.485 0.475	{ 0.022 ₂ 0.022 ₀	Fe 99.5
C steel (NBS 170A)	0.5	0.026	{ 0.575 0.565	{ 0.026 ₄ 0.026 ₀	C 0.035
C steel (NBS 55C)	0.5	0.038	{ 0.860 0.850	{ 0.038 ₀ 0.037 ₆	C 0.011
Cast iron (NBS 5K)	0.2	0.051	{ 0.450 0.445	{ 0.051 ₅ 0.051 ₀	T. C 2.71 G. C 1.99
Mn-Cr steel	0.2 × $\frac{20}{100}$	0.28††	{ 0.245 0.250	{ 0.28 0.28	Mn 17.52 Cr 5.31
Ni-Cr-Cu steel	0.2 × $\frac{10†}{100}$	4.08††	{ 0.820 0.825	{ 4.08 4.09	Cr 12.75 Cu 4.08
W-Cr-V steel (NBS 50C)	0.2	0.069	{ 0.610 0.600	{ 0.070 ₀ 0.069 ₅	W 18.44 Cr 4.13 V 1.16
High speed steel (JSS 610-1)	0.2†	0.072	{ 0.630 0.635	{ 0.072 ₀ 0.072 ₅	W 11.02 Mo 3.28 Co 11.20

† Dimethylglyoxime solution added : 30 ml; †† JIS method¹⁾

終わりに、本研究の発表を許可された株式会社日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役館野万吉氏に感謝の意を表す。

(昭和44年10月3日、本会第18年会において講演)

文 献

- 1) JIS G 1216 (1968).
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 665 (1959).
- 3) 磯野 清: 本誌, **6**, 577 (1957).
- 4) W. Z. Nielsch: *Z. anal. Chem.*, **150**, 114 (1956).
- 5) 北川 公, 柴田則夫: 本誌, **7**, 284 (1958).

☆

Photometric determination of nickel in iron and steel, and in pure iron. Shizuya MAEKAWA and Kiyotoshi KATO (Muroran Plant, The Japan Steel Works Ltd., Chatsu-machi, Muroran-shi)

A simple and accurate photometric method for the determination of 0.002~ about 4% of nickel in iron and steel, and in pure iron with dimethylglyoxime has been established. The sample (0.2~0.5 g) is decomposed by 5~10 ml of perchloric acid, and it is evaporated to vigorous fumes of perchloric acid. After being cooled, 10~25 ml of ammonium citrate solution (25%) and 10 ml of dimethylglyoxime solution (0.5%) are added and mix. The interfering elements

are removed by extraction with carbon tetrachloride and back extraction of nickel with 0.9N perchloric acid. The aqueous layer is boiled to expel carbon tetrachloride off, and the separated nickel is colored as nickel(III)-dimethylglyoxime complex by an oxidizing agent such as iodine. The absorbance is measured at 530 mμ or 440 mμ (for smaller amount of nickel) against water. The time required for an analysis is about 25 min.

(Received Nov. 7, 1969)

チオシアン酸塩による酸の検出

椿 勇, 中西 務*

(1969 年 9 月 27 日受理)

1 理 論

酸を検出する方法には、その水素イオンがヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウム混合液から生じさせるヨウ素を検出する方法¹⁾、水素イオンと亜硝酸ナトリウムから亜硝酸を生じさせ、これを *p*-ジアゾニウムベンゼンスルファニル酸ナトリウムと α -ナフチルアミンでかっ色のアゾ化合物として検出する方法²⁾ および水素イオンをアンモニアによりアンモニウム基とし、ついでネスラー試薬で検出する方法³⁾ などがある。

著者らはチオシアン酸塩はエーテル、ベンゼンなどに抽出されないが、チオシアン酸には抽出されることを利用し、プロトン酸をエーテルに抽出し鉄(III)-チオシアン酸の着色により酸の検出を行なった。

上記反応により、酸の検出法を手近な試薬で最もよく行なわれる鉄の検出法に結びつけることができたので、以下に述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

- (1) チオシアン酸カリウム溶液 (10%)
- (2) エチルエーテル
- (3) 硫酸鉄(III) アンモニウム溶液 (0.1M)

* 大阪電気通信大学：大阪府寝屋川市初町