（住友金属鉱山株式会社別子鉱業所*）（昭和29年6月24日受理）

金属ニッケル分析法の研究（第3報）マグネシウム定量法

横 須 賀 繁

Studies on Analysis of Metallic Nickel III.
Determination of Magnesium

SHIGERU YOKOSUKA

(Besshi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

Colorimetric method of quantitative determination of a small amount of magnesium in nickel metal by use of titan yellow is investigated. Fundamental studies are made on increasing the limit of the amount of detection with the selection of protective colloids, stability of color and the effect of the presence of other metals, as well as the rapid separation of a large amount of nickel by use of electrolysis with mercury cathode and a satisfactory method for industrial analysis is established. The limit of determination by this method is 0.0002 % and the time required for estimation is 10 hours.

(Received June 24, 1954)

I ま え が き

高純度ニッケルに対する純分定量法は JES 並に AS TM 等による直接電解法¹⁾では不適當で正しい結果が得難く、鉛、亜鉛地金等と同様に不純分の総量から算出する間接分析法が至當と考えられるので、マグネシウムの定量法を検討した。

マグネシウムの定量形としては通常磷酸塩、オキシソル等による重量法が用いられるが、国産ニッケル中のマグネシウム含有率は極めて微少であり、地金としての制限もない程度なのでチタン黄による比色法²⁾が最適であると考え、母体元素との分離法並に共存イオンの影響とその処理対策等の基礎研究を行い工業分析法として略々満足すべき定量法を得たので報告する。

II 基礎実験

1. 試 薬

チタン黄によるマグネシウムの比色法についての各種報文の結果には相當の差異が認められ、その主な原因は使用試薬（チタン黄）にあるものと考えられているが³⁾、本実験に使用したチタン黄はメルク製分析用試薬である。

Mg 標準溶液：金属 Mg を HCl に溶解し、50 γ/cc とした。

チタン黄溶液：0.15 % の水溶液として調製後1週間以内に使用する。

KCN 溶液：1 % 水溶液

澱粉溶液：澱粉 2 g を熱湯に溶解し 1 l とする。

NaOH 溶液：1 N

NH₂OH·HCl 溶液：5 % 水溶液を使用の都度調製する。

2 濃度と吸光度との関係

2.1 保護膠質を用いない場合

Mg として 0, 25, 50, ……300 γ となるように Mg 標準溶液をメスフラスコにとり 40 cc に希釈後 NH₂OH·HCl 溶液 1 cc, チタン黄溶液 1 cc, NaOH 溶液 5 cc を

* 愛媛県新居浜市金子乙1の1

順次に加えてその都度ふりまぜ正しく 50 cc としたのち光电光度計を用いて緑色光 (535 mμ) により吸光度を測定した。その結果は第1図の如く 3 p.p.m. 迄は直線関係が得られたが、それ以上では沈澱を生じ濃度と吸光度の間に一定の関係が得られなかった。

第 1 図

2.2 保護膠質を用いる場合

保護膠質としてゼラチン、アラビヤゴム、澱粉、アルギン酸ナトリウム等を種々濃度の溶液として加え 2.1 に準じて濃度と吸光度との関係について実験した結果は第2図の通りである。これらの添加剤を比較すれば、ゼラチンは泡立ちが多く、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムは関係線の傾角が小さいが、澱粉は傾角も大きく、曲線ではあるが再現性のある、比較的スムーズな関係線が得られたのでこれを採用した。第3図は、Mg として 0, 25, 50, ……300 γ となるように、Mg 標準溶液をメスフラスコにとり、30 cc に希釈後、澱粉溶液 5 cc, NH₂OH

OH・HCl 溶液 1 cc, KCN 溶液 1 cc, チタン黄溶液 1 cc, NaOH 溶液 5 cc を順次に加えてその都度ふりまぜ、正しく 50 cc とし (Mg として 0, 0.5, 1.0, ……6 p.p.m.). 光電光度計を用い緑色光 (535 mμ) により吸光度を測定して作成した濃度吸光度関係線図である。但し, NH₂O H・HCl は褪色防止の為, KCN は共存イオンの影響除去の為加えたものである (後記)。

第 2 図

(1)	ゼ	ラ	チ	ン	(1g/l)	5 cc
(2)	ゼ	ラ	チ	ン	(1g/l)	2 cc
(3)	ゼ	ラ	チ	ン	(1g/l)	1 cc
(4)	濃			粉	(2g/l)	5 cc
(5)	濃			粉	(2g/l)	5 cc
(6)	ア	ラ	ビ	ア	ゴ	(1g/l)
	アルギン酸ナトリウム				(0.1g/l)	5 cc

第 3 図

3. 色の安定度

第 3 図の場合と同様の操作を行って吸光度を測定し、時間の経過による吸光度の変化を調べた結果第 1 表の如く通常の実験室の温度 15~20°C では 3 p.p.m. までは約 2 時間、3 p.p.m. 以上でも約 1 時間は安定であるが 80 分後には 5 p.p.m. 附近で約 5% の吸光度の減少が認められる。ただし NH₂OH・HCl を加えない場合は発色後直ちに褪色する。

4. 共存元素の影響

Ca, Cu, Pb, Zn, Fe, Cd, Sn, Ni, Al, Mn の各元素

第 1 表

Mg (ppm)	吸 光 度 (-log T)			
	直 後	40分後	80分後	180分後
0.	0.061	0.061	0.061	0.061
0.5	0.076	0.076	0.076	0.075
1.0	0.094	0.094	0.094	0.092
1.5	0.105	0.106	0.105	0.100
2.0	0.131	0.131	0.130	0.125
2.5	0.155	0.152	0.152	0.148
3.0	0.174	0.174	0.170	0.161
3.5	0.199	0.193	0.185	0.176
4.0	0.219	0.215	0.201	0.190
4.5	0.236	0.230	0.224	0.203
5.0	0.248	0.240	0.232	0.212
5.5	0.259	0.252	0.240	0.222
6.0	0.267	0.259	0.252	0.230

第 2 表

Mg (ppm)	共存元素名	共存元素量				
		10 ppm	4 ppm	2 ppm	1 ppm	0.8 ppm
2	Cu	—	0.137	0.136	—	—
"	Fe	—	0.149	0.135	—	—
"	Al	—	0.119	0.125	0.136	—
"	Mn	—	0.161	0.152	0.149	0.137
"	Zn	—	0.137	0.133	—	—
"	Cd	—	0.139	0.137	—	—
"	Sn	—	0.136	0.136	—	—
"	Pb	—	0.136	0.135	—	—
"	Ni	—	0.139	0.139	—	—
"	Ca	0.139	—	—	—	—

を共存させて Mg の呈色 (吸光度) に及ぼすこれ等元素の影響を調べた結果 KCN 1% 溶液 1 cc の添加が影響抑制に最も有効であることが判った。第 2 表は KCN 溶液 1 cc を添加した場合の共存元素の影響を示したものであり, Ca は 10 p.p.m. でも影響なく, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Ni は 4 p.p.m. まで, Fe は 2 p.p.m. まで, Al は 1 p.p.m. までは何れも影響なく, Mn は 0.8 p.p.m. 以下ならば影響がない。ただし KCN を添加しない場合は Cu, Fe, Al, Zn 等各 1 p.p.m. の共存でも 10% 以上減色される。

5. 母体元素並に共存元素の分離

5.1 水銀陰極電解法によるニッケルの分離

母体元素の分離には水銀陰極電解法⁴⁾を採用する事とし、電解装置については種々の報文⁵⁾があるが本実験には最も簡単なものを使用した。電流密度、電解液の組成、攪拌の効果、液温等の諸条件について実験検討した結果、次を採用した。

2 g の Ni を NiSO₄ 溶液としたのち電解用ビーカー (容量 250 cc) に移入し、約 60 cc に稀釈後、pH 1~2 において電圧 4 V、電流密度 5~6 A/20 cm²、陰極には水銀約 20 cc、陽極には渦巻状白金電極を用い極間約 1 cm として約 60 分間電解する。この際液温は自然上昇によ

り 70~80 °C となる。攪拌用としてはスターラーを用いず電解中に発生するガスによるものとし、pH の調整は電解前に行うのみで電解中には行わない。Ni の色は約 40 分間で消失し、45 分後にはジメチルグリオキシムによる反応がなくなる。また 10 g の Ni を 100~150 cc の NiSO_4 溶液とし pH 1~2 において Hg 約 100 cc を用い前記同様に電解を行えば約 3 時間で電解は完了する。電解完了後電流を通じたまま電解残液をサイフォンでとり常法によって洗滌する。（残留 Ni 量は Mg の定量に影響を与えない程度であった。）電解後の Ni アマルガムとなった Hg は KBrO_3 によって精製⁹⁾を行う。この精製法は甚だ迅速かつ簡便である。

5.2 水銀陰極電解における各元素の動向

Mg : Mg として 0~300 γ を含む溶液をとり電解後チタン黄により定量した結果電解による Mg の損失は認められなかった。

Fe, Cu, Zn, Pb : Fe, Cu, Zn, Pb の各 1 mg ずつを含む溶液をとり電解した結果電解残量はどれも 50 γ 以下であり、Mg の比色に支障がないことが判った。

Al, Mn : Al はこの電解法では除去されない。Mn は電着除去される元素の一つに数えられている報文⁷⁾もあるが、著者の実験では部分的には電着除去されるが Mn 量が多いときは一部残留し、Mg の比色に影響を及ぼした。

Sn, Cd : Sn, Cd 各 1 mg ずつを Mg 溶液に加えて電解後 Mg を比色した結果、Sn, Cd の電解後の残量は Mg の比色に影響を与えない程度であった。

5.3 Al, Mn, Ca の除去

Al : Al は常法により NH_4Cl を含む溶液をアンモニア性とし少く煮沸後濾別することにより分離した。

Mn : Mn は次の方法によって分離した。Al を濾別後の濾液に 2~3 滴の NH_4OH および $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 g/l 溶液 1 cc を加え約 80 °C に加温後 KMnO_4 5 g/l 溶液 1 cc を添加して激しく攪拌しアルコール（95%）2 cc を加え約 80 °C で 15~20 分間加温を続けしばらく静置後チ

ミツな定量濾紙を用いて濾別し、沈澱は要すれば稀 HCl に溶解し再沈澱を行い温湯を用いて洗滌する。

Ca : Ca は常法により酢酸塩として分離し得るが次の方法によって Ca 共存のままで Mg を定量した。Mg の 0, 0.5, 1.0……6.0 p.p.m. に Ca を各々 200 p.p.m. 400 p.p.m. 共存させたときの濃度吸光度関係線を求めた結果第 4 図の如く Mg 4 p.p.m. のときの吸光度は Ca 200 p.p.m. の共存により約 10 % 低下し、400 p.p.m. の共存により約 13 % 低下するが、この呈色の減少は 0~6 p.p.m. 間を通じて比例的であった。従って検量線として Ca 200 p.p.m. を加えた場合のものを使用し、各試料にはあらかじめ Ca 200 p.p.m. を添加して Mg を定量すれば試料中に含まれる Ca の影響は無視し得る。

III 定 量 法

試料 2 g を硝酸（1:1）30 cc に溶解し硫酸（1:1）5 cc を加えて蒸発乾固し、30 cc の水に溶解する。これを電解用ビーカー（容量 250 cc）に移入後、全量を 60 cc とし（pH 1~2）水銀約 20 cc を加え白金封入ガラス陰極リードおよび渦巻状白金陽極を装着し、4 V、5~6 A で約 60 分間電解する。電解終了後サイフォンオフ法により電解残液をビーカーに移し入れ加熱して蒸発乾固させる。放冷後塩酸（1:1）2~3 cc と水約 20 cc を加えて溶解後塩化アンモニウム 10 % 溶液 5 cc を加えアンモニア水（1:2）を滴加してアルカリ性とし少く煮沸後濾過洗滌する。濾液にアンモニア水 2~3 滴および硫酸マンガン 1 g/l 溶液 1 cc を加え約 80 °C に加温後過マンガン酸カリウム 5 g/l 溶液 1 cc を添加して激しく攪拌しアルコール 2 cc を加え約 80 °C で 15~20 分間加温後濾過洗滌し沈澱は要すれば再沈澱を行い濾液は合併して蒸発乾固し数滴の塩酸で溶解後蒸発皿に移し蒸発乾固後 500~600 °C で約 10 分間加熱しアンモニウム塩を完全に揮散させる。これに数滴の塩酸と熱湯を加えて溶解後濾過し濾液は蒸発して軽く乾固し水に溶解後メスフラスコ（容量 50 cc）に移入し澱粉 2 g/l 溶液 5 cc、塩酸ヒドロキシルアミン 5 % 溶液 1 cc、シアン化カリウム 1 % 溶液 1 cc、チタン黄 0.15 % 溶液 1 cc、水酸化ナトリウム 1 N 溶液 5 cc を順次に加えてその都度ふりまぜ正しく 50 cc としたのち光電光度計を用いて緑色光（535 m μ ）により吸光度を測定し検量線によってマグネシウムの定量を行う。

検量線は同種のニッケル試料 2 g ずつを数個とりこれにマグネシウムとして 0, 25, 50, ……300 γ を加え前記の操作を行って吸光度を測定しマグネシウムの濃度吸光度関係線を作り原点よりこれに平行線を引いて作成する。ただし試料が多量のカルシウムを含む場合は II の 5.3 によってその影響を防止する。

IV 定 量 結 果

第 3 表は Cu, Fe, Pb, Zn, Ni 各 1 mg に Mg を加えた試料を分析した結果である。

第 4 表は金属ニッケルに種々量の Mg を加えて作った試料を分析した結果である。

V 結 び

金属ニッケル中の微量マグネシウム定量法としてチタ

第 4 図

第 3 表

Cu, Fe, Pb, Zn, Ni	添加 Mg (ppm)	定量値 (ppm)
各 1 mg	0.	0.
"	0.5	0.5
"	1.0	0.9
"	1.5	1.6
"	2.0	2.1
"	2.5	2.5
"	3.0	3.2
"	3.5	3.6
"	4.0	4.0
"	4.5	4.5
"	5.0	4.9
"	5.5	5.5
"	6.0	6.3

第 4 表

試 料 (g)	Mg 含有率 (%)	定 量 値 (%)
2	0.0003	0.0008
"	0.0021	0.0020
"	0.0033	0.0030
"	0.0046	0.0045
"	0.0058	0.0060
"	0.0076	0.0070
"	0.0083	0.0085
"	0.0096	0.0095
"	0.0108	0.0105
"	0.0121	0.0118
"	0.0133	0.0135
"	0.0146	0.0150
"	0.0165	0.0165

ン黄による比色法を検討し比較的操作簡単な工業分析法を確立した。本法の検量線は曲線ではあるが満足すべき再現性を持ち、試料 2g での定量下限は 0.001 %, 10g では 0.0002 %, 分析所要時間は約 10 時間である。

終りに本研究につき、種々御教示を頂いた東京大学工学部宗宮尚行教授に対し深甚の謝意を表すると共に本報の発表を許可された馬田勇所長並に実験を担当された白川彰一君に感謝する。

文 献

- 1) 斯波之茂, 西腹鹿蔵: 東京工試報告. 27 (1932).
- 2) I. M. Kolthoff: *Biochem. Z.*, **128**, 344 (1922), *Chem. Weekblad*, **24**, 254 (1927).
- 3) Sundell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 2nd. Ed.
- 4) W. Gibbs: *Am. Chem. J.* **13**, 571 (1883).
- 5) A. D. Melaven: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 180 (1930), M. H. Steinmentz: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 109 (1942). J. R. Cain, J.: *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 476 (1911). E. J. Center, R. C. Overback, O. L. Chase: *Anal. Chem.*, **23**, 1134 (1951). H. O. Johnson, J. R. Weaver, L. Lykken: *Anal. Chem.*, **19**, 1181 (1947).
- 6) 桐山静男, 岸俊也: 住友金属工業製研報. No. 2772.
- 7) Smith: *Electro-Analysis*, P. Blakiston's Son & Co., 1907.

(日立製作所中央研究所*) (昭和 29 年 6 月 30 日受理)

吸光光度法による銅合金中の微量クロム定量法

北 川 公・相 本 吉 人

[Spectrophotometric Determination of Chromium in Copper Alloys using Diphenylcarbazide as a Color reagent

HIROSHI KITAGAWA and YOSHITO AIMOTO
(Hitachi Central Research Laboratory)

This paper is concerned with the photometric determination of chromium, 0.005~0.10 per cent, in the presence of large amount of copper using diphenylcarbazide as a color reagent. The red-violet oxidized compound of diphenylcarbazide by chromate is stable under the proper condition and the compound is found to have a fairly broad absorption band in the green. (maximum absorption at 545 mμ). Absorption spectrum bands of copper salts are in 580 mμ~1000 mμ. Then, for spectrophotometric determination 545 mμ must be used, and for filter type photometric determination highly selective green light filter must be selected. In this method, large amounts of copper do not interfere. This procedure is simple and rapid.

(Received June 30, 1954)

I 緒 言

銅合金中にクロムを微量添加すると特に耐蝕性が改善されることはよく知られていることであるが、含有量が僅かであるためその定量には、試料採取量が多くなり、また銅の分離に長時間を要する等の欠点がある¹⁾。そこ

* 東京都北多摩郡国分寺町

で著者等は銅の分離を行わずに直接クロムを吸光光度法により定量する方法を確立すべく本研究を試みた。

クロム及びクロム酸の発色試薬として文献に発表されている有機試薬は第 1 表の如くであるが、著者等の目的の銅を分離しないで光度定量するためには赤〜黄に発色するものがよいと考えられる。かかる見地からみるとク