論 説

高ニッケル合金中 Ni の定量

茂木文吉*, 成田正尚*

Analysis of Ni in High Ni Alloys

Fumikichi Mogi and Masanao Narita

Synopsis

Nickel in alloys is analyzed by the EDTA titration after separation as nickel dimethylglyoxime according to JIS G 1216. But this method is not applicable to determine Ni contents precisely in high Ni alloys for electronic devices or shape memorable elements. Authors reviewed the above as follows.

1. Precipitates of W, Nb and Ta in a primary solution are filtrated out after the particle size refining.
2. Both of Cu and Co are eliminated from the solution through the anion exchange resin bed.
3. Addition of tartaric acid and later ammonia prevents Mn, V and Fe from co-precipitating with Ni dimethylglyoxime.
4. The secondary solution of the Ni compound precipitates is analyzed with a photometric titrator more accurate than visual or potentiometric ones.
5. The Ni in the filtrate of the primary solution is analyzed with an atomic absorption spectrometer.
6. The Ni content in the alloy are derived from the sum of two values obtained at 4 and 5.

The standard deviation of the new Ni analysis was reduced to 0.034% from the conventional 0.08% for an alloy with 54.5%Ni.

1. 緒 言

近年特定の化学成分含有率を厳しく規制する機能材料の開発が多く行われ、これらは化学成分の分析精度の良否が特性評価の鍵となっている。特に電子材料、形状記憶合金などでは高含有率 Ni

のワンポイント狙い（例えば $80.5 \pm 0.1\%$ (m/m)）が必須であり^{1),2)}、従来の高含有率 Ni 定量法として用いられているジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法あるいはジメチルグリオキシム分離重量法^{3)~9)}では、前者の場合共存元素の分離・滴定による誤差が大きく、後者では共存元素の分離・秤量による誤差⁹⁾が大きく分析精度が不十分で機能特性解析に適用できない。そこで、Ni の高精度定量法として共存元素の分離が確実で、高滴定精度が期待できるジメチルグリオキシム分離あ

1993年7月14日受付

*大同特殊鋼(株)研究開発本部

日本鉄鋼協会第125回講演大会にて一部発表

るいはイオン交換分離^{10)~13)}・ジメチルグリオキシム分離併用の EDTA 光度滴定法^{14)~17)}を検討し、高精度で定量できる方法を確立したのでその内容を報告する。

2. 実 験

2.1 装置・測定

光度滴定は平沼産業製電位差計光度滴定ユニット付 COMTITE-8 型を用い、測定溶液に過剰の EDTA 標準溶液と酢酸アンモニウム溶液を加えアンモニア水で pH を調節後、指示薬としてキシレノールオレンジを添加し亜鉛標準溶液で行った。また、ジメチルグリオキシム分離後ろ液・洗液に溶存した Ni の定量では、原子吸光光度法に日立製作所製原子吸光光度計 Z6000 型を用い、空気-アセチレンフレームで波長 232.0nm で測定、吸光光度法に島津製作所製分光光度計 UV2200 型を用い、ニッケルジメチルグリオキシム錯体をクロロホルムで抽出し、波長 375nm で測定した。

2.2 試 薬

(1) Ni 分離用

酒石酸溶液は 500g/l を使用、ジメチルグリオキシム溶液はジメチルグリオキシム 10g をエタノール (99.5v/v %) 1000ml に溶解して調製した。またイオン交換樹脂は強塩基性陰イオン交換樹脂ゲウエックス 1 × 8 74~149 μ m, 149~297 μ m を使用した。

(2) 滴定用試薬溶液

0.02mol/l, 0.04mol/l EDTA 標準溶液と 0.02mol/l 亜鉛標準溶液の調製は JIS K8001 (試薬試験方法通則) に従った。酢酸アンモニウム溶液は 200g/l を使用、指示薬キシレノールオレンジ溶液は 1g/l を使用した。

なお、EDTA 標準溶液濃度は Ni 含有量により 0.02mol/l と 0.04mol/l を使い分けた。

(3) 標準溶液

Ni は純度 99.999% の金属を、Mn, Cu, Cr, Mo, V, Co, Ti, Al, Zr, W, Nb, Ta, Fe は純度 99.99% 以上の金属を必要量はかり取り、塩酸、硝酸、過酸化水素、ふっ化水素酸を用いて溶解し調製した。

2.3 定 量 操 作

試料 0.1g を塩酸 20ml, 硝酸 5 ml で分解し共存元素の種類により、① Ni をジメチルグリオキシム

ム分離した溶液、② 分解後蒸発乾固により硝酸除去、塩類を 9mol/l 塩酸 10ml で溶解し陰イオン交換法で Cu, Co と分離後、Ni をジメチルグリオキシム分離した溶液、③ 分解後 W, Nb, Ta 沈殿とろ別分離、Ni をジメチルグリオキシム分離した溶液をそれぞれ調製し、過剰の EDTA 標準溶液を添加した後、酢酸アンモニウム溶液を添加、アンモニア水で pH 6.0 $\pm$ 0.1 に調節、指示薬キシレノールオレンジを添加し、光度滴定装置を用いて亜鉛標準溶液で逆滴定を行い Ni 量を求めた。次にニッケルジメチルグリオキシム分離後のろ液を加熱蒸発し液量約 100ml まで濃縮して冷却、塩酸 50ml を添加し水で 200ml に定容とし原子吸光光度計で Ni を測定、先に求めた Ni に含量して定量値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 滴定における測定精度

高精度定量法の大きな課題は滴定における測定精度であり、この精度を左右する要因は亜鉛標準溶液滴定における終点付近での最少滴下量と終点判定の感度及び再現性にある。そこで、滴定方法を選定するため JIS 目視滴定法、電位差滴定法、光度滴定法それぞれにおける滴定の測定精度を比較検討した。

結果を Fig. 1 に示すが 3 法の内、光度滴定法の精度が優れておりこの方法を採用した。この優れた

Fig. 1. Comparison of precision on titration methods.

ている原因は、終点付近での最少滴下量及び終点判定がJIS目視滴定法では手動滴定0.02mlおよび目視判定依存することに対して光度滴定法では自動滴定で最少滴下量が0.002mlと少なく、終点判定は感度の高い光度測定によった点にある。また、光度滴定時の試料溶液条件を検討した結果、緩衝液酢酸アンモニウム溶液(200g/l)添加量15ml, pH6.0, 指示薬キシレノールオレンジ(1g/l)添加量0.1mlが最適であった。

3.2 共存元素の影響とその除去

滴定時共存元素が測定溶液に共存した場合、Mn, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Al, Zr, FeはEDTA標準溶液と定量的に反応して正誤差となり、W, Nb, Taは試料分解時の沈殿物がNiを巻き込み低値となり滴定終点判定を困難とするなどの問題がありNiと分離する必要があった。この共存元素の分離方法として、Mn, Cr, Mo, V, Ti, Al, Zr, Feはジメチルグリオキシム分離時での酒石酸マスキング法、Cu, Coは陰イオン交換法をまた試料分解時に沈殿を生成するW, Nb, Taについては沈殿除去法を含めた分解酸について検討した。

(1) Mn, Cr, Mo, V, Ti, Al, Zr, Feの酒石酸マスキング法

JIS法³⁾では、これら元素の酒石酸マスキング法

として酒石酸添加後アンモニア水を用いてアルカリ性とし、90℃以上に加温しているが、この方法ではMn, V, Ti, Al, FeがFig.2に示すようにNi定量値に0.02~0.14%(m/m)の正誤差を与えた。この原因はこれら元素が酒石酸との錯体が完全に生成されずニッケルジメチルグリオキシム沈殿へ巻き込まれたり吸着されることによるものと考えられる。そこで巻き込まれと吸着を防止するため、共存元素と酒石酸との錯体を十分に生成させるべく酒石酸添加後70℃に加温したのちアンモニア水を添加する方法とした。その結果Fig.2に示すように正誤差を防止することができた。

(2) Cu, Coの陰イオン交換樹脂分離法

Cuは金属アルミニウム還元法または電解法で分離できるが、Cu, Coが同時に共存した場合操作が複雑で誤差を生じやすい。そこで操作が容易でJIS法³⁾に採用されているCuのアスコルビン酸(1w/v%, 20ml), Coの臭素酸カリウム(3g)マスキング分離法について確認実験を行った。その結果Fig.3, Fig.4に示すようにCu 2%, Co 4%含有までその影響量は抑制できるが、それ以上は効果がなかった。さらにアスコルビン酸、臭素酸カリウムの増量を試みたが効果は認められなかった。これらのことからCu, Coの高含有域については他の分離法が必要となり、Cu, Coが同時に

Fig. 2. Influence of co-existence elements on Ni with different process after tartaric acid addition.

Fig. 3. Influence of Cu on Ni content by EDTA titration.

Fig. 4. Influence of Co on Ni content by EDTA titration.

分離できる可能性のある陰イオン交換法を検討した。この陰イオン交換分離法は、試料溶液中のNiはクロロ錯イオンを生成しないが、Cu, Coはクロロ錯イオンを形成することから、樹脂に $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CoCl}_2]^-$ として吸着させ Ni^{2+} を流出させる仕組みを応用したものである。

陰イオン交換分離に適用する試料溶液中に試料分解に用いた硝酸が残留するとNiとCu, Coとの分離が不十分となったので、試料分解後蒸発乾固を行い硝酸を完全に除去調製した。初めにイオン交換樹脂の粒径および洗浄液として用いる8 mol/l 塩酸量と樹脂吸着Cu, Coの溶離量を調べた。その結果をFig. 5に示すが、粒径149~297 μm ではCuは洗浄液量が少なくても溶離量が多く、

Fig. 5. Effect of resin size of anion exchange and volume of wash solution on Cu, Co in eluate.

Fig. 6. Effect of wash solution volume on Ni recovery.

Coは80ml以上になると増加した。これに比べ74~149 μm ではCu, Co共洗浄液量に影響されず、その溶離量を0.001% (m/m)以下にできた。またNiを流し出す洗浄液量、濃度とNi回収率の関係を調べた。Fig. 6に洗浄液量の影響、Fig. 7に洗浄液濃度の影響を示すが、洗浄液量は80ml以上

Table 1. Comparison of Ni recovery on the separation technique of W, Nb and Ta.

	Acid of sample dissolution: HCl+HNO ₃	Procedure for precipitate to make finely			Filtration of precipitate	Wash solution		Washing times	Ni recovery (%)			Valuation
		HClO ₄	HF	Tartaric acid* ¹		HCl* ²	Tartaric acid* ³		Sample: Ni-40%W	Sample: Ni-40%Nb	Sample: Ni-40%Ta	
A	○	—	—	—	—	—	—	—	* 4	* 4	* 4	×
B-0	○	—	—	25ml	○	○	—	10	99.72	99.75	99.76	×
C-0	○	20ml	—	—	○	○	—	10	99.52	99.58	99.64	×
B-1	○	—	—	25ml	○	○	○	10	99.87	99.86	99.87	△
C-1	○	20ml	—	25ml	○	○	○	10	99.84	99.81	99.89	△
D-1	○	20ml	3ml	25ml	○	○	○	10	99.91	99.81	99.92	△
B-2	○	—	—	25ml	○	○	○	15	99.97	99.95	99.97	○
C-2	○	20ml	—	25ml	○	○	○	15	99.98	99.96	99.98	○
D-2	○	20ml	3ml	25ml	○	○	○	15	100.01	100.01	99.99	◎

* 1 : 500g/l

* 2 : 2+100

* 3 : 1g/HCl(2+100)100ml

* 4 : Analysis is impossible

Fig. 7. Effect of HCl molality of wash solution on Ni recovery.

(流速0.5~1.0ml/min)で洗浄液濃度は7.5~9.0 mol/lの範囲で十分な回収率が得られた。以上の結果から陰イオン交換分離条件は次のように定めた。イオン交換樹脂ダウエックス1×8、粒径74~149 μ m、使用量20ml、洗浄液濃度8mol/l塩酸、液量100ml、流速0.5~1.0ml/min。

(3) W, Nb, Ta 沈殿物の影響防止法

高 W, Nb, Ta は、試料分解時に沈殿を生成する。この沈殿物はジメチルグリオキシム分離では分離困難であり、それが滴定終点判定を不可能とする。また一般的な沈殿ろ別分離では沈殿に Ni を巻き込み Ni 回収率を低下させる。この巻き込み量は沈殿塊が大きいほど多いことが知られている^{18),19)}。この沈殿ろ別分離法を改善すべく過塩素酸、ふっ化水素酸による沈殿物の微細化、酒石酸による沈殿への Ni 吸着防止、ろ過洗浄液の種類と洗浄回数効果について検討した。結果を Table 1 に示すが、Ni 回収率向上への効果は前述した要因それぞれに有るが特に洗浄回数を増すことによる効果が大きく分離方法を次のように定めた。すなわち試料0.1g を塩酸、硝酸で分解、過塩素酸20 ml で白煙処理しふっ化水素酸 3ml を添加して沈殿を微細化後過塩素酸の白煙を 3~4 分間発生させ放冷後酒石酸 (500g/l) 25ml と温水50ml を加えろ紙 5 種 C+パルプでろ別、洗浄液塩酸 (2+100) と酒石酸 1%/塩酸 (2+100) で交互に15回洗浄することにより Ni をほぼ100%回収できた。

3.3 ニッケルジメチルグリオキシム分離後のろ液中 Ni の定量

Ni をジメチルグリオキシムで100%分離回収することは困難であり未回収溶存 Ni が0.1~0.2% (m/m)あるといわれている⁹⁾、このため少量の溶

存 Ni を定量し含量する必要がある。この定量法として吸光度法と原子吸光度法が考えられ、両者について測定条件と測定精度、ニッケルジメチルグリオキシム分離操作に使用した試薬あるいは共存元素の影響とその除去法を比較検討した。

吸光度法は、試薬の酒石酸、酢酸、臭素酸カリウム、ふッ化水素酸が正誤差となり検量線にも同量添加する必要がある、共存 Cu, Co, V, Nb, Ta が正誤差、W が負誤差となった。

一方原子吸光度法は、試薬のジメチルグリオキシム溶解用エタノールが負誤差となるが Ni 分離後のろ液を加温してエタノールを揮散することで影響を除去できた。共存元素の影響は Fe が負誤差となる。その影響量は Fig. 8 に示すように Ni 含有率と共存 Fe 含有率で異なり、Ni と Fe の含有率が増えると共に影響量も増加する。しかしこの影響量は Fig. 9 に示すように測定条件のアセチレンガス流量を 1.7~2.0 l/min にすることにより影響を防止できることが分かった。また分析精度は両者共 σ 0.004~0.006% (m/m) で差はなかった。これらのことから原子吸光度法を適用することにした。

3.4 定量方法

以上の検討結果を基に確立した定量方法を Fig. 10 に示す。

Fig. 8. Influence of Fe on Ni content by AAS.

3.5 分析値の再現精度と正確さ

精度、正確さを求める試料として、精度は合成溶液試料、標準試料、実用試料を、正確さは合成溶液試料、標準試料を用いた。この含有率範囲を Table 2 に示す。

求めた精度を Fig. 11 に、正確さを Fig. 12 に示す。精度 (σ 0.034% (m/m))・正確さ (σd 0.036% (m/m)) とも良好であり高 Ni 狭成分規格試料に適用しても問題のない精度が得られた。なお、この時のニッケルジメチルグリオキシム分離後のろ液中 Ni 量は 0.03~0.12% (m/m) であった。

また Fig. 11 には JIS フェロニッケル分析法⁵⁾での精度を併記したが、同法での Ni 55% (m/m) 付近の精度は σ 0.08% (m/m) でありフェロニッケルの場合主要共存元素が Fe のみであるのに対し、本検討試料群は Cu, Co など Ni 定量値に誤差を生じ易い元素を多量に共存していることを考慮するとかなり良好な精度といえる。

4. 結 言

機能材料である電子材料、形状記憶合金などの高 Ni 狭成分規格試料中の Ni 定量法としてジメチルグリオキシム分離あるいはイオン交換分離・ジメチルグリオキシム分離併用の EDTA 光度滴定法を適用し、滴定における測定精度、共存元素

Fig. 9. Effect of acetylene gas flow rate on influence of Fe.

Table 2. Chemical composition of test samples.

Element	% (m/m)													
	Ni	Mn	Cr	Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	Zr	Nb	Ta	Fe
Content range	15/90	0/10	0/50	0/20	0/70	0/15	0/10	0/70	0/45	0/10	0/10	0/15	0/30	0/63

Fig. 10. Procedure for determination.

Fig. 11. Precision.

Fig. 12. Accuracy.

の影響とその除去法、ニッケルジメチルグリオキシム分離後のろ液中 Ni 定量法などを検討、高 Ni 狭成分規格試料に適用できる高分析精度の定量方法を確立した。得られた知見は次のとおりである。

(1) 滴定における測定精度は JIS 目視滴定法、電位差滴定法、光度滴定法の内、光度滴定法が優れていた。

(2) 滴定時に共存する元素は、ほとんどが EDTA と定量的に反応し誤差となるため分離する必要があった。この分離方法は次のとおりとした。

(イ) Mn, V, Ti, Al, Fe のジメチルグリオキシム沈殿分離時の吸着防止として酒石酸添加後 70℃ に加温したのちアンモニア水

を添加する方法とした。

(ロ) Cu は、金属アルミニウム還元法または電解法で分離できるが、Cu, Co 同時に共存した場合操作が繁雑で誤差を生じやすい。そこで Cu, Co の同時分離法として陰イオン交換法を適用。その結果イオン交換樹脂ダウエックス 1×8、粒径 74~149 μm、使用量 20ml、洗浄液 8mol/l 塩酸、液量 100ml で Cu, Co を正誤差の出ない 0.001% (m/m) 以下に分離できた。

(ハ) W, Nb, Ta 沈殿物への Ni の巻き込みを防止するため分解に塩酸、硝酸、過塩素酸、ふッ化水素酸を用い沈殿物を微細化し別した。またその洗浄回数は 15 回必要であった。

(3) Ni をジメチルグリオキシムで 100% 分離回収することは困難であることから、未回収溶存 Ni (0.03~0.12% (m/m)) を定量し含量する必要があった。この定量法として吸光光度法と原子吸光光度法を比較した結果、後者の方が試薬、共存元素の影響が小さく有用であった。

(4) 分析精度は、精度 σ 0.034% (m/m)、正確さ σd 0.036% (m/m) と良好であった。

(文 献)

- 1) 加藤哲男, 高野正吉, 矢萩慎一郎: 電気製鋼, 48 (1977) 265
- 2) 清水孝純: 工業材料, 34 (1986) 11, 49
- 3) JIS G 1216-1981
- 4) JIS G 1281-1977
- 5) JIS G 1326-1987
- 6) ISO 4938-1988 Steel and iron—Determination of Nickel Content Gravimetric or Titrimetric Method
- 7) ASTM E 353-89
- 8) ASTM E 354-89
- 9) 日本原子力研究所編 JAERI 1249: 原子炉用ニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析 (1977), 157
- 10) 無機応用比色分析編集委員会編 無機応用比色分析 4 (1980), 38 [共立出版]
- 11) 無機応用比色分析編集委員会編 無機応用比色分析 6 (1980), 451 [共立出版]
- 12) 水池 敦: トレースアナリシス—微量成分元

- 素の分離と定量 (1968), 113 [東京化学同人]
- 13) 今北 毅, 田口克徳, 諸岡鍊平: 分析化学, **39** (1990), 513
- 14) 上野景平: キレート滴定法 (1969), 84 [南江堂]
- 15) 日本学術振興会製鋼第19委員会編 鉄鋼化学分析全書 5 (1963), 64
- 16) 田中誠之, 飯田芳男: 機器分析 (1976), 43 [裳華房]
- 17) JIS K 0113-1990
- 18) 日本学術振興会編 鉄鋼迅速分析法 続編 (1966), 89 [丸善]
- 19) JIS G 1220-1980