

# 微量金属の吸光光度法に依る定量分析

## —第二報、苛性ソーダ中のニッケルの定量法—

年 光 盛 人

### I 緒 言

苛性ソーダ中の微量ニッケルは苛性化液の濃縮工程中蒸発缶にニッケル材が使われていることから混入してくるものと思われる、現在このニッケルが苛性の品質の点に於て問題となることはないが、ニッケル材の腐蝕といふか損耗する量を推定し又他社の蒸発缶の材質等を探知できることなどからしばしば苛性ソーダ中のニッケルを定量する必要に迫られ、定量法にはニッケル呈色試薬としてヂメチルグリオキシム (K<sub>2</sub> C<sub>2</sub> O<sub>2</sub> S<sub>2</sub>) を使って 525m $\mu$  で比色する方法がある。(米国 DIAMOND ALKALI, Columbia Chemical Co.) この呈色試薬の入手が甚だ困難でありこれに代る方法として本法を考案したものである。

ヂメチルグリオキシムはニッケルの重量分析に大いに利用されているが、比色分析に於ても重要なものである。即ちニッケルが微量の際は臭素水で酸化してアンモニア性でヂメチルグリオキシムを加えると可溶性の4価のニッケル錯塩をつくり橙色～赤色を呈する。この発色は非常に鋭敏であり、呈色液を分光光度計で測定する事に基き種々研究して定量法を得たのでここに報告する。

### II 定 量 法

(1) 試料 (液体苛性 50gr, 固体苛性 25gr) に水を加えて溶解し 12N 塩酸で中和し更に 2 cc 過剰に加える。これにクエン酸溶液 (10%) 5 cc を加えた後強アンモニア水で僅かにアンモニア性とする。若しこの際沈澱物 (SiO<sub>2</sub> の多い試料はしばしば起る) が生ずれば濾過して除き沈澱は少量のアンモニア水で洗い洗液は濾液と共に 250cc 分液ロート中に入れる。

(2) これにヂメチルグリオキシムのアルコール溶液 (0.1%) 2 cc を加え冷後抽出混液 (四塩化炭素 2 : クロロホルム 1) 20cc を加えて激しく 5 分間振盪した後下層部を別の分液ロートに移し水層部には更にヂメチルグリオキシム及び抽出混液を加え再び振盪する。この操作を普通 3 回位繰返して微量のニッケルを完全に抽出する。

(3) ニッケル抽出液を集めた分液ロートに水 35cc,

N 塩酸 2 cc を加えて激しく 5 分間振盪する。水層液が透明になるまで放置した後下層部を廃出して水層液を小ロート及び濾紙を用いて 50cc メスフラスコ中へこし入れロート及び濾紙は極少量の水で洗う。

(4) 濾液及び洗液を入れた 50cc メスフラスコに飽和臭素水 0.5cc を加えよくまぜ強アンモニア水を滴々加えて臭素の着色を消し尙 1 cc を加える。これにヂメチルグリオキシムのアルコール溶液 (0.1%) 2 cc を加え発色さし水で標線に合わせ。

(5) 呈色液を分光光度計で波長 450m $\mu$ , ガラス長吸収管 50mm を用いて水を基準として 5 分～30 分間に透過率或は吸光度を測定して予め作製してある検量線よりニッケル量を求める。

### III 基礎実験

#### 1. ニッケル標準液

市販品の Ni SO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O を重量法で Ni 量を測定し、必要量のニッケル塩を秤取し稀硫酸 (1 : 15) 10cc 及び水でとかし 1000cc にうすめこれより 25cc をとり更に水で 250cc に稀釈して 1cc = 0.01mgNi の標準液を調製した。

#### 2. 発色液の安定度

ヂメチルグリオキシムによる発色感度は非常に鋭敏であるが呈色はかなり不安定であると云われており文献にも種々と安定化の方法が述べられている。即ち発色液の安定度は PH, 呈色試薬の添加量, アルコールの量等に大いに影響し、発色 1 分後に NaOH 溶液を加える, 或はアルコール 55% 前後の溶液で発色さす, 呈色試薬は大過剰 (50 倍～100 倍) に加える, 又飽和臭素水より稀薄な臭素水を加えて, PH を高めて錯塩 I (Ni : DH<sub>2</sub> = 1 : 2) より錯塩 II (Ni : DH<sub>2</sub> = 1 : 3) へ迅速に転移さす等が推奨されている。(分析化学講習会テキストより)

本実験に於ては発色液の PH は臭素の色が強アンモニア水を加えて消えた後尙 1 cc 過剰に加える程度に調整した。又呈色試薬添加量はヂメチルグリオキシムのアルコール溶液 1% 及び 0.1% の二種について、ニッケル標準液より呈色試薬添加後の呈色の状況を光電比

色計を使用して観察した。

その結果は Tab. 1 及び Fig. 1 に示す様に呈色試薬 0.1% のものは添加後 1 時間余 安定しており以後漸時増色し 1 夜後最高となり，約 30 時間以後は褪色する。これに対し呈色試薬 1% のものは添加後約 3 時間まで極僅かづつ増色し以後 1 昼夜位安定しそれ以後褪色する。この結果より特別に安定化の方法を採らなくても

呈色試薬 0.1% のものを使用すれば添加後かなり安定を持續しており比色するのに充分な時間がある。何故 1% のものより 0.1% の方が添加後安定しているのかは未だ究明までに至らないが恐らく錯塩 I より錯塩 II への転移に関係があると思われる。文献にある種々な安定化の方法はこの転移を迅速に行わしめて最高発色さすことであろうが本実験では反対に転移が起る前の

Tab. 1 呈色試薬添加後の呈色安定度測定表 (光電比色計による吸光度)

呈色試薬 Ni 濃度 フィルター m $\mu$		0.1% (2 cc)				1% (2 cc)			
		20 $\gamma$ /50cc		10 $\gamma$ /50cc		20 $\gamma$ /50cc		10 $\gamma$ /50cc	
		500~530	420~500	500~530	420~500	500~530	420~500	500~530	420~500
経過時間									
3	分	0.222	—	—	—	—	—	—	—
5	//	0.222	—	0.110	0.144	0.244	0.310	0.114	0.143
7	//	0.222	—	—	—	—	—	—	—
10	//	0.220	—	0.111	0.143	0.252	0.314	0.116	0.149
15	//	0.220	0.282	—	—	0.252	0.317	0.116	0.149
20	//	0.222	—	0.108	0.143	0.253	0.319	0.119	0.152
30	//	0.218	—	0.111	0.143	0.264	0.328	0.119	0.155
45	//	0.222	0.282	0.110	0.144	0.272	0.337	0.125	0.161
1	時間	0.222	0.282	0.108	0.146	0.291	0.352	0.130	0.161
2	//	0.226	0.288	0.110	0.143	0.337	0.398	0.146	0.181
3	//	0.229	0.292	0.114	0.149	0.347	0.403	0.164	0.201
5	//	0.256	0.312	0.119	0.155	0.347	0.409	0.174	0.204
19	//	—	—	—	—	0.342	0.407	0.174	0.208
22	//	0.305	0.367	0.146	0.177	—	—	—	—
24	//	—	—	—	—	0.337	0.406	0.174	0.206
27	//	0.301	0.356	0.149	0.182	—	—	—	—

- ① 呈色試薬 1% 溶液 フィルター 420~500 $\text{m}\mu$
- ② " " " " 500~530 "
- ③ 呈色試薬 0.1% 溶液 " 420~500 "
- ④ " " " " 500~530 "

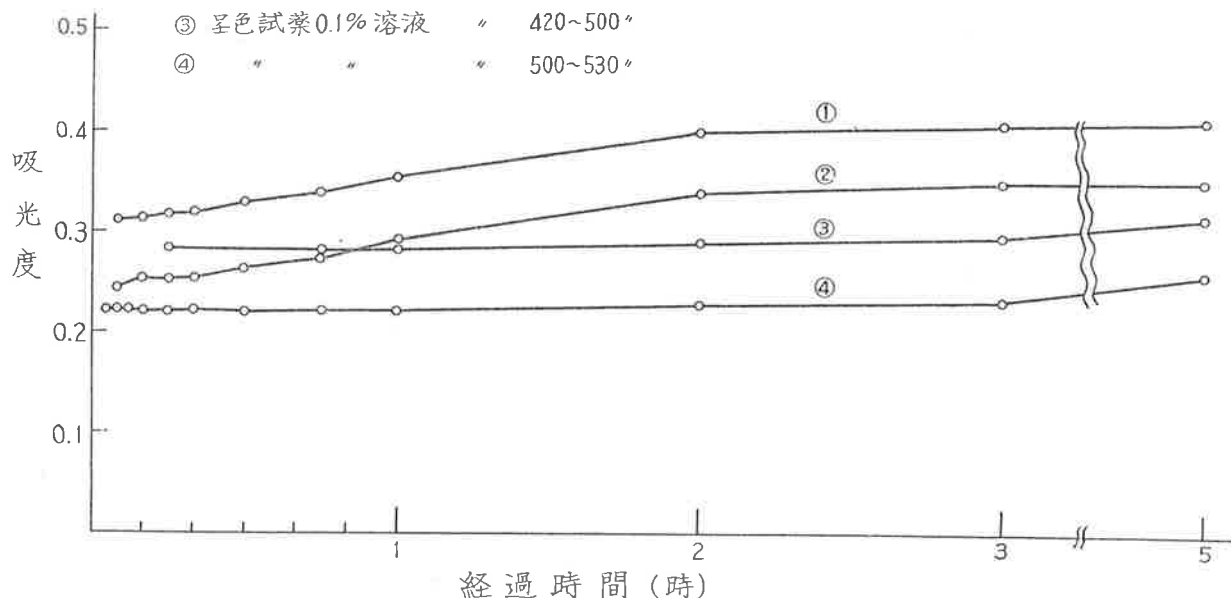


Fig. 1 呈色試薬添加後の呈色安定度 (光電比色計)

安定な状態を選んだわけである。

3. 呈色液の吸収曲線

2の実験で安定な呈色液が得られたので分光光度計を使用して吸収曲線を作製し比色に最も有効な測定波長を求めた。その結果440~450m $\mu$ で最大吸収を示し従って感度良好であり、530m $\mu$ に於ても小さな山が出来測定波長として稍、有効であると思われる。これらは他の文献と殆ど一致した。Fig 2に吸収曲線を示す。

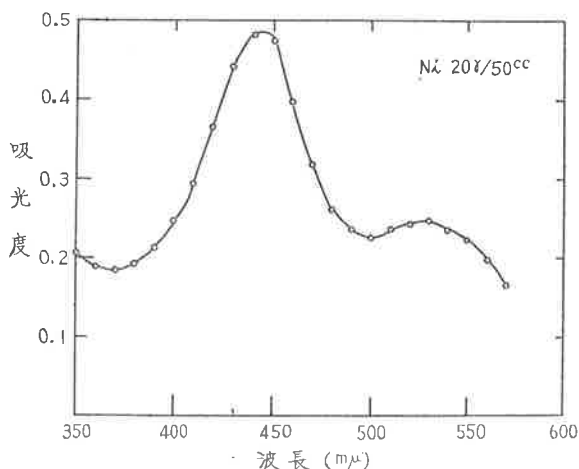


Fig. 2 吸収曲線

4. 検量線

ニッケル標準液を使用して2.5, 5, 10, 20, 30, 40 $\gamma$ のニッケルを採取して各50ccの呈色液をつくり分光光度計で450m $\mu$ 及530m $\mu$ にて吸光度を測定し検量線を作製した。その結果Fig 3に示すように原点を通り殆どバラツキなく、直線の引ける検量線を得た。尚比色の際の基準液は水を使用してブランクと比べても殆ど

器差範囲内でのフレであったので以後基準に水を使用して差支えない。

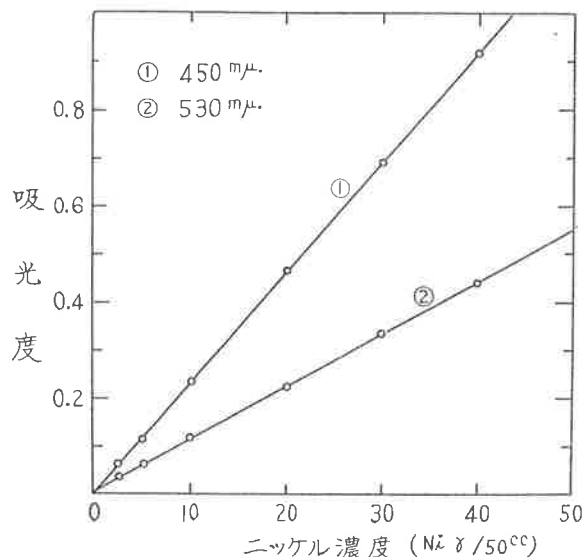


Fig. 3 検量線

5. 検体中よりニッケルの抽出率測定実験

検体中のニッケルは微量であり最後の比色を行う前操作でニッケルが完全に抽出されているか即ちニッケルの分離濃縮が完全であることを確認する為次の二つの実験を行いその抽出率を測定してみた。

(1) 検体を使用しない場合

検体の代りに水を使用してこれに既知量のニッケルを加えて操作しニッケルを検出した。その結果はTab 2に示すように明かに抽出不完全なものが7回の実験中2回生じ他は90%以上の抽出率を得たが抽出にはかなり抽出混液による振盪が必要であった。

Tab. 2 抽出率の測定(其一)

Ni 添加量 $\gamma$	450 m $\mu$			530 m $\mu$		
	吸光度	Ni $\gamma$	抽出率 %	吸光度	Ni $\gamma$	抽出率 %
2.5	0.065	2.7	108	0.041	2.8	112
5.0	0.036	1.5	※ 30	0.025	1.5	※ 30
10.0	0.236	10.2	102	0.124	10.7	107
20.0	0.455	19.9	99.5	0.229	20.3	101.5
30.0	0.492	21.3	※ 71	0.248	22.2	※ 74
10.0	0.209	9.0	90	0.109	9.2	92
20.0	0.431	18.8	94	0.211	18.7	93.5
平均 (※を除く)			98.7	102.0		

(2) 検体を使用した場合

苛性ソーダに既知量のニッケルを加えて操作しニッケルを検出した。検体中には鉄, アルミ等が含まれているので沈澱するのを抑制する為クエン酸を加えるのであるが, 検体中に鉄アルミ以外に多量のシリカを含んでいるときはクエン酸をかなり添加してもその効果なくアンモニア性とするとき沈澱 ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  が主であると思う。)が析出してくる若しこの際ジメチルグリオキシムが加えられていると Ni-ジメチルグリオキシ

ムがこの沈澱に吸着されて抽出が困難となりニッケルの検出が不能になる。Tab. 3 に示すように甚だしいのは加えた量より著しく少い値しか検出し得なかった。

そこで次にはジメチルグリオキシムを加える前にアンモニア性とし若し沈澱が生ずればこれを濾過して除きジメチルグリオキシム及び抽出混液を加えて行ったところ Tab. 4 のように全試験とも殆ど完全 (算出の不備もあるが抽出率95~96%) にニッケルを検出し得た。

Tab. 3 抽出率の測定(其二)

検体区分	Ni 添加量 $\gamma$	450 m $\mu$			530 m $\mu$		
		吸光度	Ni $\gamma$	抽出率%	吸光度	Ni $\gamma$	抽出率%
ア法 B槽液	0	0.688	30.0	—	0.351	31.5	—
	10.0	0.920	40.0	100	0.449	41.0	99
	20.0	0.757	33.0	66	0.371	34.0	66
製品(液・苛)	0	0.494	21.5	—	0.244	22.0	—
	10.0	0.699	30.5	97	0.342	31.0	97
	20.0	0.426	18.5	44	0.211	17.7	42

Tab. 4 抽出率の測定(其三)

検体区分	Ni 添加量 $\gamma$	450 m $\mu$			530 m $\mu$		
		吸光度	Ni $\gamma$	抽出率%	吸光度	Ni $\gamma$	抽出率%
製品(液・苛)	0	0.568	24.7	—	0.292	26.3	—
	10.0	0.769	33.5	96	0.397	36.0	99
	20.0	1.000	43.5	97	0.475	43.0	97
固・苛 (ドラム上部)	0	0.022	0.8	—	0.020	1.0	—
	10.0	0.229	10.3	95	0.119	10.2	93
	20.0	0.449	19.6	94	0.225	20.1	96
固・苛 (ドラム下部)	0	0.036	1.5	—	0.029	1.8	—
	10.0	0.251	11.0	95	0.136	11.7	99
	20.0	0.475	20.7	96	0.242	21.5	98

尚, 検体中のニッケルを抽出混液で抽出する操作は(1)の実験の水を使用した場合よりニッケルを抽出するのが比較的楽であった。これは(1)の実験の場合ニッケルを含む溶液に電解質が少い為であると思われ。

6. 妨害金属について

妨害金属としては鉄, 銅, コバルト, 等が一応あげられるがニッケルは検体中より抽出混液により分離濃縮して行うので特に妨害金属に対する考慮はいらない。殊に最も妨害を与える銅はアンモニア性では抽出混液の方に移行しない従って苛性ソーダ中の銅の定量はニッケルを分離した残液を使用して行われ又コバルトも

銅と同様抽出混液に移行せず若し共存してもニッケルに対し 100 倍量までは影響なしと云われる。

IV 分析精度及び分析例

(1) ア法液体苛性ソーダを使用して同一試料に対するバラツキを試験したが測定波長450m $\mu$ の方が530m $\mu$ に比べ殆どバラツキなくよい結果が得られた。Tab. 5 にその結果を示す。

(2) 分析例

以上実験に使用した苛性ソーダ並に其他他社品等について分析した値を Tab. 6 にまとめて示す。

Tab. 5 同一試料に対する精度

実験No.	実験月日	450 m $\mu$			530 m $\mu$		
		吸光度	Ni $\gamma$	Ni %	吸光度	Ni $\gamma$	Ni %
1	5月9日	0.620	26.8	0.000053	0.314	28.3	0.000056
2	〃	0.620	26.8	〃 53	0.319	28.7	〃 57
3	〃	0.606	26.3	〃 52	0.323	29.0	〃 58
4	5月10日	0.620	26.8	〃 53	0.310	27.8	〃 55
5	〃	0.611	26.5	〃 53	0.319	28.7	〃 57
6	〃	0.620	26.8	〃 53	0.321	29.0	〃 58
平均 (X)			26.6	0.000053		28.6	0.000057
バラツキ (R)			0.5	0.000001		1.2	0.000003

Tab. 6 分析例

品名	試料採取年月日	分析試料 g	450m $\mu$ 吸光度	Ni $\gamma$ ※	Ni %
B 槽 液	31. 4. 30	50.0	0.688	28.7	0.000057
シングル蒸発罐液	31. 5. 24	〃	0.102	4.3	0.000009
スウェンソン 〃	〃	〃	0.444	18.7	0.000037
液 苛, 製品 (1)	31. 4. 25	〃	0.495	20.2	0.000040
〃 〃 (2)	31. 4. 30	〃	0.569	23.4	0.000046
〃 旭 製	30. 12. 5	〃	0.015	—	0.000000
〃 徳山製	〃	〃	0.229	8.7	0.000017
固 苛, 製品	31. 4. 29	25.0	0.092	2.5	0.000001
〃 旭製 (1)	31. 3. 17	〃	0.022	—	0.000000
〃 〃 (2)	〃	〃	0.036	0.2	0.000000

※ Ni $\gamma$  は試薬のブランクを補正した値を示す。

## V 結 語

以上の実験の結果を総合して呈色試薬チチオ修酸カリを使用せずに本定量法により容易に比色定量を行うことが可能であり且つ再現性も充分あることが認められた。但しニッケル抽出率測定実験に於て、抽出率が95~96%であるのは検出が未だ完全とは云えず苛性ソーダ中のニッケルが微量であるので、大した問題ではないが、発色液を更に安定化する方法と共に今後尙検討の余地あるものと思う。

尙容易に満足な結果を求められるニッケルの量は液体苛性ソーダに於て 0.05~0.8 p.p.m. が適当であ

り、0.05 p.p.m. 以下の微量は試薬のブランクおよび器差等による誤差に大きく左右され測定は困難となる。

## 参 考 図 書

- 1) DIAMOND ALKALI Catalogue.
- 2) 内藤多喜雄 有機試薬による分析法
- 3) 武藤義一 比色分析法
- 4) 分析化学講習会テキスト (機器による化学分析)
- 5) E.B.SANDELL: colorimetric Determination of Traces of Metals.