

報 文

臭素メタノール法による酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量

加藤時信, 天満照郎*, 佐々木俊文**

臭素メタノール溶液を用いて酸化ニッケル中に含まれる金属ニッケルを分離定量する方法を研究した。

200mesh 以下に粉碎した試料 0.3~1.0 g に 4 %臭素メタノール溶液 50ml を加え、室温で 30 分間振とうする。ろ過し、1 %臭素メタノール溶液で洗浄し、ろ液に塩酸 5 ml を加え温浴上で乾固する。硝酸数滴を加え、溶解して水で定容とし、その一部を取り Ce・EDTA を用いて置換滴定を行なう。

この方法の標準偏差 (s) は ± 0.011 , 変動係数 (cv) は 0.4% 及び範囲 (R) は 0.03% であった。

臭素メタノール法で分離した後、キレート滴定法で定量する方法と塩化第二水銀法で分離した後ジメチルグリオキシムを用いる吸光光度法で定量する方法との分析精度を比較した結果、前者が優れていることがわかった。

1 緒 言

キューバ (Nicaro) 産のニッケルを含むラテライト系低品位鉱からアンモニア浸出法を経て、ばい焼して酸化ニッケルを生産する場合、いおうの含有量により加熱の程度が異なり、酸化ニッケルに含まれる金属ニッケルの量は数%から 20 数%であるといわれている。関税率表の品目分類にあたっては金属ニッケルと酸化ニッケルの含有割合が問題となる。また、還元ばい焼ニッケル鉱石中の金属ニッケル含有量はその還元率を知るための目安となっている。

従来、金属酸化物と金属元素の分離定量には塩化第二水銀法^{1), 2), 3)} 臭素メタノール法^{4), 5), 6), 7), 8), 9), 10)} よう素メタノール法^{11), 12)} 酸分解法^{4), 5), 6), 7), 8), 9), 11)} X線回折法^{10), 13)} などがある。これらの方法はいずれも酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量に応用することができる。

臭素メタノール法は操作が簡単であり、また、溶媒を容易に除去することができるため抽出した金属ニッケルを吸光光度法、キレート滴定法、原子吸光法など種類の定量方法によって定量することができる利点を持って

いる。臭素メタノール溶液は条件によって金属元素及び金属酸化物の溶解状況が異なることが知られている。

著者らは臭素メタノール法によって酸化ニッケル中の金属ニッケルを定量するための基礎的条件を検討し、その方法を確立した。また、この方法を酸化ニッケル試料の分析に応用し、塩化第二水銀法と比較検討したところ良好な結果を得たので報告する。

2. 試薬及び試料

2・1 試薬及びその調製

臭素メタノール溶液 (4 %及び 1 %) : メタノール (市販特級品) に臭素 (市販特級品) の所定量を加えて混合する。

濃塩酸、濃硝酸、アスコルビン酸及びヘキサミン : 市販特級品

セリウム・EDTA : 合成品¹⁴⁾

EDTA 溶液 (0.01M) : イオン交換水又は蒸留水 (以下水と記す。) に EDTA を所定量溶解した。力価の標定は 0.01M 硝酸鉛溶液を用いて行なった。

キシレノールオレンジ : 0.1% 水溶液。

アンモニア溶液 (1 : 1) : 26% アンモニア溶液 (市販特級品) 1 に対して水 1 の割合で混合する。

塩酸溶液 (1 : 1) : 12 規定塩酸溶液 1 に対して水 1 の割合で混合する。

* 大蔵省関税中央研究所 千葉県松戸市岩瀬 531

**大蔵省関税局 東京都千代田区霞ヶ関 3-1-1

よう素溶液：よう素（市販特級品）25g とよう化カリウム（市販特級品）48.5g を水 2l に溶解する。使用前にろ過して用いる。

酒石酸—ジメチルグリオキシム溶液：酒石酸（市販特級品）500g を 800ml の水に溶解する（溶液 A），ジメチルグリオキシム 1g を 26%アンモニア溶液 1l に溶解する（溶液 B）。はげしくかくはんしながら溶液 B に溶液 A を少量ずつ注意深く加える。

標準ニッケル溶液：ニッケル（市販，粉状，99.99%）1g を 1：1 塩酸 50ml に溶解し，水を加えて 1l に希釈する（溶液 C），10ml を分取し，定容フラスコに入れて 1l に希釈する（溶液 D），この溶液 D は 1ml 当りニッケルを 0.01mg 含む。検量線作製用にこの溶液 D を 5, 10, 15, 及び 20ml 分取する。

塩化第二水銀溶液（10%）：塩化第二水銀（市販特級品）100g を熱水 500ml に溶解し，更に水を加えて 1l に希釈する。

2・2 試料及びその調製

応用例として用いた試料はキューバ産の酸化ニッケルで，ラテライト系低品位鉱からアンモニア浸出法を経てばい焼して得たものである。この試料は灰かっ色で大小不均一なもろい塊状をしており，金属ニッケル定量に先立って 200mesh 以下に粉碎し，均一に混合して調製した。

この試料には酸化ニッケル及び金属ニッケル以外の成分として CoO 約 0.9%，ZnO 約 0.1%，Fe₂O₃ 約 0.7%，及び SiO₂ 約 0.7% などが少量含まれている。

3. 定量操作

3・1 臭素メタノール法

3・1・1 金属ニッケルの抽出

200mesh 以下に粉碎した試料約 1g を 0.1mg まで正確に 300ml 容共せん三角フラスコに取り，4%臭素メタノール溶液 50ml を加え，施せん後振とう機で 30 分間室温（約 20℃）で振とうする。ろ紙（No. 5B）を用いてろ過し，1%臭素メタノール溶液で数回洗浄する。ろ液に濃塩酸約 5ml を加え温浴上で乾固する。濃硝酸数滴を加えて溶解し，水を用いて 100ml に定容する。

3・1・2 キレート滴定法による定量¹⁰⁾

3・1・1 で得たニッケル抽出液の一部をビーカーに取り，1：1 硝酸を用いて約 pH 2 にする。アスコルビン酸粉末約 50mg を加え，セリウム・EDTA の粉末約 0.5g を加えて溶解後約 5 分間反応させる。ヘキサミン粉末を加えて pH 5.2～5.6 に調製する。指示薬としてキシレノール

オレンジ(XO)溶液を 2～3 滴加える。0.01M の EDTA 溶液で滴定する。

3・1・3 ジメチルグリオキシム吸光光度法による定量²⁾

3・1・1 で得たニッケル抽出液の一部をビーカーに取り，アンモニア（1：1）溶液を用いて中和し，更に過剰に 2ml を加え，100ml 定容フラスコに移して水で標線まで希釈する。もし，沈殿が生じたら乾燥ろ紙（No. 5B）を用いてろ過する。得られた澄明溶液画分 10ml を取り，100ml の定容フラスコに移す。1：1 塩酸をやや過剰に加え，よう素溶液 4ml 及び酒石酸—ジメチルグリオキシム溶液 20ml を加える。水で標線まで希釈し，混合し，530nm における吸光度を測定する。吸光度の測定はすべての試薬を混合した後 5 分以内に行なう。この画分のニッケルの量はニッケル標準溶液を用いて得られた検量線から読み取る。標準溶液の吸光度の測定は文中「1：1 塩酸をやや過剰に加え……」以下の操作を行なう。検量線作製のためのニッケル標準溶液の分画は，ニッケルを各々 0.05, 0.10, 0.15 及び 0.20mg 含むように取る。

3・2 塩化第二水銀法²⁾

試料約 1g を 0.1mg まで正確に 250ml 容三角フラスコに取り，塩化第二水銀（10%）溶液 75ml を加え，10～15 分間沸とうさせる。この時一定容を保つため必要なら時々少量の水を加える。ろ紙（No. 5B）を用いてろ過し，ろ液を 250ml の定容フラスコに受ける。水で数回洗浄する。水で標線まで希釈しよく混合する。以下 3・1・3 の操作を行なってジメチルグリオキシム吸光光度法により定量する。

4. 結果及び考察

4・1 臭素メタノール法の基礎的條件の検討

各種濃度の臭素メタノール溶液 50ml を用いて，その濃度及び振とう時間と金属ニッケルの回収率との関係を図 1 に示す。試料には酸化ニッケル（Green nickel oxide，市販特級品）に金属ニッケル 5% を混合したものの 0.3g を用いた。定量はキレート滴定法（3・1・2）によった。

臭素 1% 及び 2% 溶液の場合は金属ニッケルを完全に回収するためには振とう時間 30 分以上の長い時間を必要とする。臭素 4% 溶液の場合は 20 分で完全に金属ニッケルを回収できた。

束原⁸⁾ は金属銅と酸化ニッケル（焼成温度 500, 750 及び

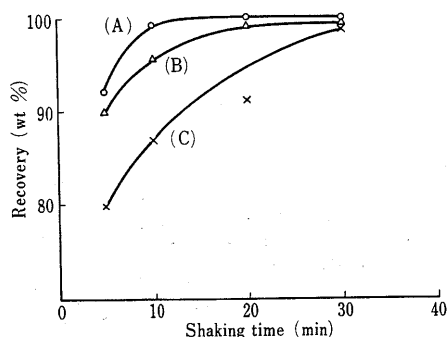


Fig. 1 Effect of bromine contents and shaking time on recovery of metallic Ni

Sample (0.3g) : 5% metallic Ni in NiO

(A) : 4% Br-CH₃OH solution, 50ml

(B) : 2% Br-CH₃OH solution, 50ml

(C) : 1% Br-CH₃OH solution, 50ml

1000℃の3種)の混合物から臭素メタノール溶液(メタノール 200ml に臭素 5, 10, 20, 40, 60ml をそれぞれ加えた溶液)を用いて酸化ニッケルの回収率を検討し, 35℃で 20 時間分解していずれの試料の場合にも臭素濃度に関係なく一定の回収率を得ている。著者らは 2 種の酸化ニッケル(焼成温度 800℃及び 1000℃, いずれも市販特級品)を用いてその臭素メタノール溶液への溶解性を検討した。

Table 1 に示したように極微量ではあるが酸化ニッケルの溶解することが認められ, 特に焼成温度 800℃の酸化ニッケルの場合振とう時間を長くするとわずかに溶解性を増す傾向が認められた。このことは酸化ニッケルに含まれる金属ニッケル抽出に際して必要以上に振とう時間を長くしない方が望ましいことを示している。また, 東原⁸⁾は臭素メタノール溶液に水を添加した場合の酸化ニッケルの溶解性について検討を加え, 水を添加した場

合も添加しない場合の酸化ニッケルの回収率と変わらないことを見出した。この結果は著者らの検討結果 (Table 1) と一致している。しかし, 酸化アルミニウムの場合⁹⁾のように臭素メタノール溶液に水を添加した場合, 酸化アルミニウムの溶解性が増すことも知られており, 臭素メタノール溶液には水分はできる限り含まない方が望ましいと考える。

これらの結果に基づいて 3・1 に示した定量法を確立した。

4・2 臭素メタノール法と塩化第二水銀法の比較

4・2・1 定量値の比較

酸化ニッケル (Green Nickel Oxide) と金属ニッケルの割合を変えて調製した試料 6 種についてそれぞれ臭素メタノール法 (キレート滴定法) 及び塩化第二水銀法 (ジメチルグリオキシム吸光光度法) を用いて定量した結果を Table 2 に示す。

いずれの方法ともその定量値は計算値とよく一致しており, 両方法の定量値に差異は認められなかった。

4・2・2 定量精度の比較

試料としてキューバ産酸化ニッケル (2・2) を用い, 臭素メタノールによる分離法 (キレート滴定定量法及びジメチルグリオキシム吸光光度定量法) 及び塩化第二水銀による分離法 (ジメチルグリオキシム吸光光度定量法) により, それぞれ 6 回のくり返し測定した結果を Table 3 に示す。

範囲(R), 標準偏差(s)及び変動係数(cv)は塩化第二水銀法 (ジメチルグリオキシム吸光光度法), 臭素メタノール法 (ジメチルグリオキシム吸光光度法), 臭素メタノール法 (キレート滴定法) の順に小さくなっており, 臭素メタノール法 (キレート滴定法) が最も測定値に

Table 1. The solubility of NiO into Br-CH₃OH solution

Conditions				Recovery of NiO as residue (%)	
Concentration of Br-CH ₃ OH (%)	Concentration of H ₂ O (%)	Added volume (ml)	Shaking time (min)	NiO (1000℃)*	NiO (800℃)*
1	0	100	40	99.91	99.80
4	0	50	15	99.90	99.84
4	0	50	40	99.90	99.78
4	4	50	15	99.93	99.88

Sample : 0.3g NiO, Temperature : Room temp. (about 25℃)

* : Roasting temperature

Table 2. Recovery of metallic Ni from mixed sample

Mixed ratio (NiO : Ni)	Specimen taken Ni (μg)	Found Ni (μg)	
		HgCl ₂ method	Br-CH ₃ OH method
100 : 0.1	4	4	4
100 : 0.9	36	36	36
100 : 1.0	40	38	40
100 : 230	920	921	919
100 : 231	926	926	923
100 : 235	940	942	943

ばらつきが小さく、分析精度が高いことがわかった。

また、有意限界5%における各分析法間のF検定を行なった結果は次のとおりである。

塩化第二水銀法と臭素メタノール法（キレート滴定法）の関係、

$$F_0 = \frac{\text{塩化第二水銀法}}{\text{臭素メタノール法(キレート滴定法)}} = 81.74 > F$$

塩化第二水銀法と臭素メタノール法（吸光光度法）の関係、

$$F_0 = \frac{\text{塩化第二水銀法}}{\text{臭素メタノール法(吸光光度法)}} = 4.61 < F$$
$$F(5, 5 : 0.025) = 7.15$$

F 検定の結果、塩化第二水銀法と臭素メタノール法（吸光光度法）の間には分析精度に差があるとはいえない。このことは両者の金属ニッケルの抽出精度はほとんど差がないことを示している。一方、塩化第二水銀法と臭素メタノール法（キレート滴定法）の間には分析精度に差があるといえることができる。キレート滴定法に比べて発色までの操作が複雑なジメチルグリオキシム吸光光度法の分析精度が悪いことによるものと推測される。

なお、塩化第二水銀法は多量の水銀を使用し、抽出液に水銀が多量に混入してくるため、その金属ニッケル抽出液をジメチルグリオキシム吸光光度法以外のキレート滴定法、原子吸光光度法及びポーラログラフ法などによる定量への適用が困難であるばかりでなく、公害の面からもその使用は望ましくない。

5. 結 語

酸化ニッケル中に含まれる金属ニッケルの分離方法として臭素メタノール法について検討し、その操作方法を確立した。更にこの方法と塩化第二水銀を用いる分離方法とを比較した結果、両者とも満足すべき分離結果を与えることがわかった。後者はジメチルグリオキシムを発色剤とする吸光光度定量法に依存しなければならないのに対し、前者は吸光光度法のほかポーラログラフ法、キレート滴定法など多くの定量手段を目的に応じて選ぶ

Table 3. Comparison of analytical precision

Exp. no.	Metallic Ni found (%)		
	HgCl ₂ method (Spectrophotometric method)	Br-CH ₃ OH method	
		Spectrophotometric method	Chelatometric titration method
1	2.71	2.97	2.87
2	2.79	2.99	2.87
3	2.61	3.05	2.89
4	2.68	3.00	2.89
5	2.93	3.10	2.88
6	2.75	3.07	2.90
Average	2.75	3.03	2.88
Range	0.32	0.13	0.03
Standard deviation	0.099	0.046	0.011
Coefficient of variance (%)	3.9	1.6	0.4

報 文 臭素メタノール法による酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量

ことができる。定量手段としては、ニッケルがごく微量でない限りキレート滴定法 (Ce・EDTA を用いる置換滴定法) が吸光光度法よりも精度の点で、また、迅速性において優れていることがわかった。

文 献

- 1) 鷺見清, 畑俊彦, 萩原敏雄: 分化誌, **21**, 94 (1972).
- 2) Private communication from the Research Center of the Cuban Ministry of Mining, Fuels and Metallurgy, (1972).
- 3) 日本学術振興会編: “鉄鋼化学分析全書” 下巻, P. 6, 日刊工業新聞 (1952).
- 4) 束原巖, 山本寿美, 外村高志: 分化誌, **18**, 1229 (1969).
- 5) 束原巖, 山本寿美, 外村高志: 同上, **18**, 1236 (1969).
- 6) 束原巖: 同上, **19**, 1496 (1970).
- 7) 束原巖: 同上, **19**, 1502 (1970).
- 8) 束原巖: 同上, **20**, 596 (1971).
- 9) 束原巖: 同上, **21**, 370 (1972).
- 10) 貴家怒夫, 加藤勝弘, 浅岡康弘: 同上, **19**, 542 (1970).
- 11) 前川静弥: 鉄と鋼, 第 55 年第 5 号, 381 (1969).
- 12) 前田富士雄, 武山主郎, 後藤秀弘: 分化誌, **16**, 54 (1967).
- 13) 貴家怒夫: 同上, **16**, 894 (1967).
- 14) 天満照郎: 本誌, No. 9, 9 (1969).

Determination of Metallic Nickel in Nickel Oxide by Bromine Methanol Method

Tokinobu KATO, Teruo TEMMA*, Toshifumi SASAKI**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-Ken, Japan

** Ministry of Finance, Customs and Tariff Bureau, Planning and Legal Division, 3-1-1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

An application of bromine-methanol method for the chemical separation of metallic nickel from nickel oxide is investigated.

The metallic nickel is quantitatively dissolved when the sample (about 200 mesh) is shaken with 50 ml of 4 % Br-CH₃OH for 20 min. at room temperature. The solution is dried on the water bath, dissolved in nitric acid and is determined by chelatometric titration method.

Reproducibility of this method is good with a range of 0.3%, a standard deviation of ± 0.011 , and a coefficient of variance of 0.4%.

Both two methods which separate metallic nickel from the green nickel oxide, the proposed one and mercuric chloride method, gave satisfactory result. After separation by the latter, the nickel ion is determined by means of spectrophotometry only, but by the former the nickel ion is determined by means of many kinds of methods, for example not only spectrophotometry but

also polarography or chelatometric titration method.

Consequently, a combination of bromine-methanol method and chelatometric titration method (substitution titration using $\text{Ce} \cdot \text{EDTA}$) is recommended for this purpose.

—Received Sept. 30, 1972—