

# FIシステムによるステンレス鋼中ニッケルの スキルフリー定量

山根 兵\*・槌屋 由美\*・田中 康浩\*・藤本 京子\*<sup>2</sup>

A Novel FI System for Chemical Analysis of Stainless Steels for Nickel Determination without  
Complicated Procedures and a Great Deal of Skill

Takeshi YAMANE, Yumi TSUCHIYA, Yasuhiro TANAKA and Kyoko FUJIMOTO

**Synopsis** : A novel flow injection (FI) system is presented for the determination of nickel as one of major constituents in stainless steel. The in-line cation-exchange separation of nickel from matrix iron and chromium utilising tartrate solution as an eluent is directly coupled with photometric detection in a continuous flow system. The photometric detection system developed here exploits the formation of water soluble complex of nickel with dimethylglyoxime in the presence of iodine as oxidizing agent in a NaOH basic media. The FI manifold and the optimum reaction conditions were established in order to achieve the simple and precise determination of nickel. A sample solution prepared by dissolving steel sample in aqua regia and diluting to the volume with water can be directly injected into the flow injection system and thus no laborious complicated manual operations for pretreatment of sample solution is needed. The present FI system offers many advantages, especially with respect to simplicity and rapidity, permitting the precise determination of nickel in a wide range of contents % with a short analysis time (<15 min) and a precision less than 1% and without a great deal of skill. The analytical results by the proposed FIA system for four Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials (JSS CRMs) agreed well with the certified values for nickel.

**Key words** : FI system; nickel; stainless steel; dimethylglyoxime; photometric detection; in-line separation.

## 1. 緒言

最近の鉄鋼関連分析ではスパーク発光分析、蛍光X線分析、ICP-AESなどの機器分析法が中心となっている。しかし、鉄鉱石中の鉄分や高合金鋼中の合金成分のように数%から数十%にわたる主成分を高精度で定量することが必要な場合には依然として化学分析に頼らざるを得ない状況も現存している。ところが、化学分析では一般に多大の労力と時間に加えて相当の知識と熟練技術が必要である。そのため、すぐれた分析化学技術者の養成には莫大な時間と費用が伴い、合理化や経費削減の影響を受けて化学分析をこなせる技術者の数は年々減少していく傾向にあるといわれ、化学分析の質的向上が望めないだけでなく、将来、その維持すら困難になるのではないかと憂慮されている。今後の鉄鋼製造の基盤技術である湿式化学分析技術の伝承・維持・発展を図るためには複雑な操作や熟練を必要としない新規な化学分析手法の開発が必要である。最近、細管中の溶液の流れの中で反応や計測を行うという新しい概念に基づいたフローインジェクション分析法 (FIAと略す)<sup>1)</sup>が化学分析の自動化や溶液系での連続計測に適したシステムとして注目され、著者らもすでにFIAシステムを用いた迅速・簡便な鉄鋼中のMn<sup>2)</sup>、N<sup>3)</sup>、B<sup>4)</sup>の定量法を報告した。

本稿ではステンレス鋼中の主成分であるニッケルの定量法について、現行の方法に比べて複雑な操作や熟練を必要としない (スキルフリーな) FIシステムに基づく新規な化学分析手法の開発の研究結果について報告する。

JISの鉄および鋼-ニッケル定量方法<sup>5)</sup>ではニッケル含有量が概して数%~30%までは0.01%の桁の精度が要求されるため重量分析と容量分析法が、それ以下ではバッチ操作によるジメチルグリオキシム吸光光度法が採用されている。重量分析と容量分析法ではジメチルグリオキシムによるニッケルの沈澱分離が含まれている。また、多量のクロムを含む場合にはクロムを6価に酸化し、二酸化二塩化クロムとして揮散除去するために過塩素酸白煙を生ずるまで長時間加熱するという根気と熟練が必要である。また、Co、Cu、Mnなどが数%共存する鋼種ではそれらの妨害対策が必要で、益々、操作が複雑になる。本研究では酸分解後の試料溶液を酸濃度の調節や複雑な前処理なしに注入でき、しかも容量分析法に近い精度が得られるような分析システムの開発を目指した。

平成15年1月20日受付 平成15年4月11日受理 (Received on Jan. 20, 2003; Accepted on Apr. 11, 2003)

\* 山梨大学教育人間科学部 (Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi, 4-4-37 Takeda Kofu 400-8510)

\* 2 JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab., JFE Steel Corp.)

## 2. 実験

### 2.1 試薬溶液

試薬は特に断らない限り和光純薬工業(株)製特級試薬を用いた。

ジメチルグリオキシム溶液(0.10 m/v%) ( $8.0 \times 10^{-3}$  M): 0.50 gのジメチルグリオキシム(DMGと略記)に6.6 mlの3.0 M NaOH溶液と少量の水を加えて溶解した。この溶液をろ紙(No. 5C)でろ過し、ろ液に10 mlの3.0 M NaOHを加え、水で全容を500 mlとした。

ヨウ素溶液(0.040 m/v%): 0.20 gのヨウ素と1.0 gのヨウ化カリウムを水に溶かし、全容を500 mlとした。

ニッケル標準溶液: ニッケル標準溶液(1000  $\mu\text{g/ml}$ , 0.1 M  $\text{HNO}_3$ )を0.1 M  $\text{HNO}_3$ で適宜希釈して用いた。

鉄溶液(500  $\mu\text{g/ml}$ ): 0.860 gの硫酸アンモニウム鉄(III)  $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を少量の硝酸と水を加えて溶解し、水を加えて全容を100 mlとした。この溶液を2~3日放置後、その50 mlを100 mlの全量フラスコに分取し、最終的な酸濃度が0.1 Mとなるように硝酸を加え、水で全容を100 mlとしたものを使用に供した。

キャリアー(溶離液)(pH 6.0): 27.5 mlの2.0 M酒石酸溶液に約300 mlの水を加えた後、3.0 M NaOHを用いて溶液のpHを $3.0 \pm 0.1$ に調整し、全容を水で500 mlとした。

キシレノールオレンジ(XO)溶液( $1.0 \times 10^{-2}$  M): ドータイト試薬0.358 gを水に溶かし、全容を50 mlとした。これをメンブレンフィルター( $0.45 \mu\text{m}$ )でろ過し、保存液とした。ポストカラム検出にはこれを水で希釈して $3.0 \times 10^{-4}$  M溶液を調製した。

### 2.2 装置およびカラム

本研究で構築したFIAシステムの模式図をFig. 1に示す。送液にはサヌキ工業(株)製DM2M-1024型、およびRX-703T型、および那珂インストゥルメント(株)製ユニフローNK-3400SY型、デガッサーには昭和電工製DEGAS、検出器は日本分光製UVIDEC-100VI型、記録計は理化電機工業(株)製R-21型を用いた。チューブはすべて外径2 mm、内径0.5 mmのテフロン製を用い、機器やジョイント類などの接液部にはテフロンまたはセラミックスの材質を用いた。

分離カラムはホウケイ酸ガラス製カラム(内径4 mm、長さ70 mm)に強酸性陽イオン交換樹脂(日立カスタマイオン交換樹脂2611、粒径 $55 \mu\text{m}$ )をスラリー充填した。

ストップフロー吸光度測定にはユニオン技研製MX-7型迅速混合器を用い、混合された反応溶液はガラスセルに送られ、オーシャンオプテクス社製S-2000型CCDマルチ検出器を用いて吸収スペクトルの時間変化を測定した。

### 2.3 試料溶液の調製および分析操作

試料(0.5 g)を王水20 mlで加熱溶解後、ろ過(No. 5C)し、主液は保存した。残さはルツボで灰化( $1000^\circ\text{C}$ , 30分)

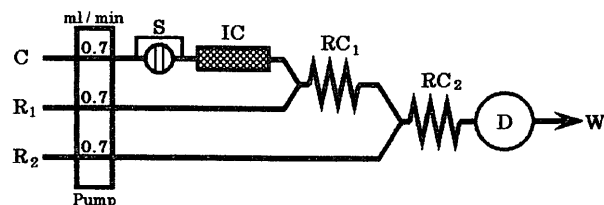


Fig. 1. Schematic diagram of FI system for nickel determination.

C: carrier (eluent: 0.11 M tartaric acid solution adjusted to pH 6.0),  $R_1$ : 0.040%  $\text{I}_2$  solution (0.012 M KI),  $R_2$ : 0.10% DMG solution (0.1 M NaOH), SL: sample loop (0.5 mm i.d., 10 cm long), IC: separation column (Hitachi #2611 strongly acidic cation-exchange resin, 4 mm i.d., 7 cm long),  $RC_1$ : reaction coil (0.5 mm i.d., 1.0 m long),  $RC_2$ : reaction coil (0.5 mm i.d., 1.0 m long), D: photometric detector (466 nm), W: waste.

した後、HF 5 mlを添加して $\text{SiO}_2$ を除去し、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (2 g)で融解後に50 mlのHCl (1+4)で抽出し、主液に合わせ250 mlとした。この溶液を適当に分取して水で全容を100 mlとしたときニッケルとして10~25 ppmの範囲になるように希釈し、その一部をFig. 1の分析システムに注入した。サンプルループ付きインジェクターにより注入された試料溶液は溶離液の連続的な流れで分離カラムに運ばれ、鉄およびクロマトリックスからニッケルの分離が行われる。カラムからのニッケルを含む流出液は下流でジメチルグリオキシム溶液(DMG)と合流、反応し、Ni-DMG錯体が生成する。試薬溶液の連続的な流れにより輸送されたこのNi-DMG錯体が検出器を通過する際に466 nmにおける吸光度が測定記録され、シグナル強度(ピーク高さ)からあらかじめ作成してある検量線(10~25 ppm Ni)をもとにニッケル濃度を算出する。上述のような試料溶液の処理に従い、仮に10倍に水で希釈した場合、固体試料中の含有率5~12.5 (m/m)%の試料に適用できる。5倍に希釈した場合にはNiとして10~25 (m/m)%の鋼種が分析対象となる。

## 3. 結果および考察

### 3.1 FIAシステムによるニッケルの高精度な検出定量

ニッケルの吸光度定量にはこれまで様々な発色試薬が報告されているが、ここでは主成分が対象となるので、感度がそれほど高くないこと(希釈倍率を大きくしない)、発色試薬自身の光吸収がなく、試薬も安定であること(ブランク値が低く、かつ安定している)などの観点からジメチルグリオキシム(DMG)を用いることとした。DMGは塩基性溶液中でNi(II)と不溶性錯体を生成するが、適当な酸化剤の存在ではより酸化数の高い水溶性のニッケル錯体を生成することが報告されている<sup>6,7)</sup>。本研究ではヨウ素を酸化試薬として流れ分析システムでニッケルを精度良く検出定量する条件について詳細な検討を行った。酸化剤共存でのニッケルの吸光度定量では、これまではNaOHとアンモ

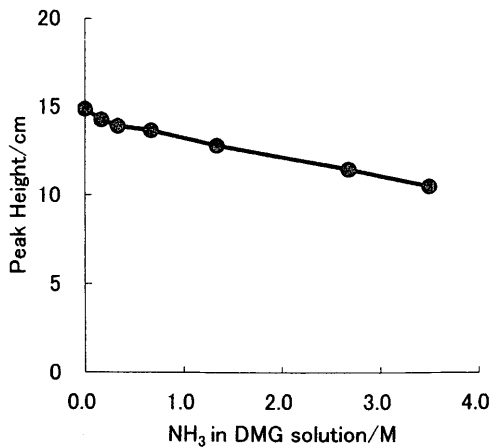


Fig. 2. Effect of ammonia concentration in the DMG solution on the complex formation (relating to the peak height) of 5.0 ppm Ni with DMG. R<sub>1</sub>: 0.030% I<sub>2</sub> solution (0.012 M KI), R<sub>2</sub>: 0.10% DMG solution (0.02 M NaOH and ammonia).

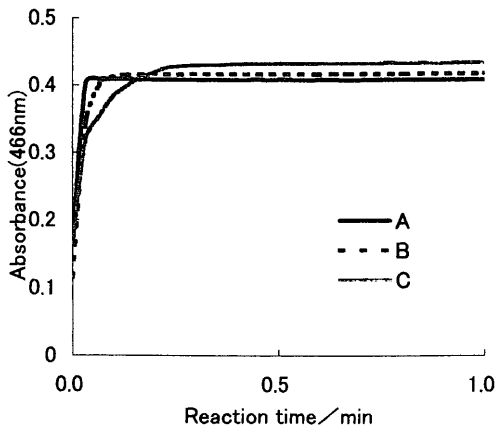


Fig. 3. Reaction curves for complex formation of Ni (5.0 ppm) with DMG containing ammonia in various concentrations; (A) 0.67 M (B) 1.34 M (C) 2.68 M NH<sub>3</sub>.

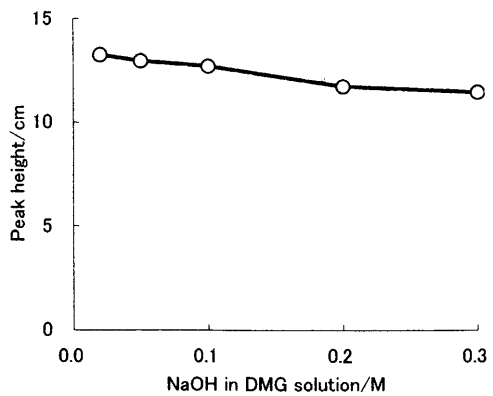


Fig. 4. Effect of NaOH concentration in the DMG solution on the complex formation (relating to the peak height) of 5 ppm Ni with DMG. R<sub>1</sub>: 0.040% I<sub>2</sub> solution (0.018 M KI), R<sub>2</sub>: 0.10% DMG solution (0.02~0.3 M NaOH).

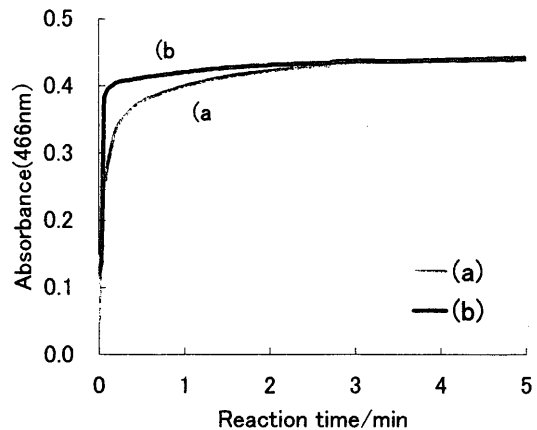


Fig. 5. Reaction curves for complex formation of Ni (5.0 ppm) with DMG containing 0.1 M NaOH (a) in the absence and (b) in the presence of 0.11 M tartaric acid (pH 6.0).

ニアの混合溶液中で錯体生成が行われているので<sup>5-10)</sup>, まず Fig. 1 の流れ分析システム (ただし, 分離カラムだけを除く) におけるアンモニア濃度 (アンモニアは DMG 溶液に加えてある) とピーク高さ (吸光度) の関係を調べた。Fig. 2 に示すようにアンモニア濃度の増加とともにピーク高さは減少し, NaOH 単独の方が高いピークが得られた。迅速混合器を用いたストップフロー吸光度測定の結果 (Fig. 3) によれば明らかにアンモニア濃度の増加とともに Ni-DMG 錯体の生成反応速度が小さくなり, このことが Fig. 3 のような結果になったと思われる。Fig. 4 は流れシステムを用いて NaOH 単独溶液での実験結果であるが, やはり NaOH 濃度の増加とともにピーク高さが小さくなった。ストップフロー吸光度測定によって, NaOH 濃度の増加とともに Ni-DMG 錯生成反応速度が小さくなることが確認された。NaOH 単独での発色では反応速度が遅く, 発色も不安定になるとの報告もあり, アンモニアアルカリ性で発色させ, その後で NaOH を添加するという方法<sup>7-9)</sup>やア

ンモニアアルカリ性での発色に触媒として四酸化オスミウムを加える方法<sup>10)</sup>などが 1940~1960 年代に試みられているが, 本研究では異なる結果となった。この相違については, 臭素やペルオキシ二硫酸塩を酸化剤とするためなのか, また, ニッケルの酸化状態の相違に起因するものなのか, 現在のところ不明である。いずれにせよ, 試薬溶液との混合から検出までの反応時間が短い FI システムにおいては反応速度が大きく, 短時間に平衡に到達することは高精度検出を目指す上で極めて好都合なため, 本研究では, NaOH 単独で錯体生成させることにした。この DMG 吸光度検出と後述の分離とのインライン結合において問題となるのが検出と分離のそれぞれの条件が異なることである。分離に用いられる 0.11 M 酒石酸溶液 (pH 6.0) との合流により塩基性の著しい低下を起こさないために, ここでは DMG 溶液には 0.10 M NaOH を用いることとした。また, 分離に用いられる酒石酸が DMG とニッケルとの錯体形成反応にどのような影響を及ぼすかをストップフロー吸光度測定法により調べたところ Fig. 5 に示すように錯体形成反応の速度

は酒石酸の共存により大きくなることが分かった。0.1 M NaOH 溶液中で生成する Ni-DMG 錯体の吸収スペクトルの測定結果は形状および極大吸収波長( $\lambda_{max}$ : 466 nm,  $\epsilon$ : 13000) とともに既報<sup>7,10,11)</sup>のものと類似しており、高次の酸化数を持つ Ni-DMG 錯体の生成が推測された。

Ni-DMG 錯体生成に及ぼすヨウ素 (0.018 M KI 溶液) と DMG (0.10% NaOH 溶液) の濃度の影響について、Fig. 1 の FI システム (ただし、分離カラムは除く) を用いて調べた。5.0 ppm の Ni(II) のピーク高さは検討したヨウ素濃度 (0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.08%) のうち 0.005% までは急激に増加するがそれ以上の濃度ではほぼ一定となった。また、DMG 濃度が 0.02% から増加するに従ってピーク高さも増加するが、0.1% 以上ではほぼ一定となった。

これらの結果から、実際の FI システムにおいてはヨウ素の濃度は 0.04%、DMG の濃度は 0.10% とした。

流れ分析システムの反応コイル長さはサンプルの試薬との混合、および分散による希釈に直接関係し、従って分析の精度や感度に係る極めて重要な因子である。そこで、反応コイル長さとピーク高さの関係を調べた結果を Fig. 6 に示す。ピーク高さは  $RC_2$  が 0.5 から 1 m の範囲で最大となり、それ以上では長さの増大とともに減少した。 $RC_2$  がゼロ (直結) でもほとんど極大に近いピーク高さが得られたが、これは上記の反応速度が極めて速いことを支持する結果といえる。

### 3.2 鉄(III)およびクロム(III)からのニッケルの分離

ステンレス鋼では主成分としてニッケルの他に鉄およびクロムがあり、数%かそれ以下ではあるが銅やコバルトの共存も考慮する必要がある。上述のニッケルの吸光度検出において Fe(III)、Cr(III)、Cu(II)、Co(II)などは Ni(II)の数倍の共存で影響するので、ニッケル定量の信頼性をより高めるために、またニッケル含有率や共存元素の許容範囲を広げて対象鋼種の幅を大きくするために主要な共存成分からのニッケルの分離を導入することにした。スキルフリーで、かつ精度の高い分析法とするためには流れシステム内でこの分離と上述の DMG 検出とのインラインでの直接結合が

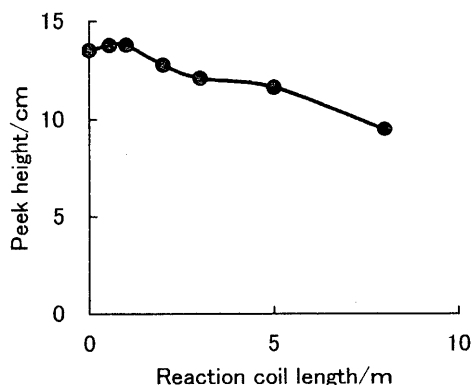


Fig. 6. Effect of reaction coil length ( $RC_2$ ) on the peak height with injection of 5.0 ppm Ni solution.

望ましい。そこで、既報<sup>12)</sup>の酒石酸を補助錯化剤として溶離液に用いる重金属のイオンクロマトグラフィー (陽イオン交換分離) で得られた知見を今回の目的に適応するような改良を加えた。一定の pH においては酒石酸の濃度が高いほど、また一定の酒石酸濃度においては pH が大きくなるほどこれら金属イオンの保持時間は小さくなる (ただし、6 付近から上はあまり pH には依存しない) ことが分かっているので、酒石酸の濃度と pH を適当に変えることにより、Fe(III)、Cr(III)、Cu(II) などから Ni(II) を分離する条件を検討した。Fig. 1 に示すような陽イオン交換カラムをインライン挿入した流れ分析システム (DMG の代わりに XO を発色試薬として用いた) での酒石酸濃度と各金属の保持時間の関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。0.11 M 酒石酸 (pH 6.0) を溶離液とすることで Fe(III) および Cu(II) から Ni(II) の分離が可能であることが分かった。Fig. 8 には実際に分離と検出を直結した Fig. 1 の流れシステムにおける Ni(II) (20 ppm) の溶出挙動と各 50 ppm の Fe(III) および Cr(III) の溶出位置を合成したものを示した。Fe(III) は XO で発色検出し、

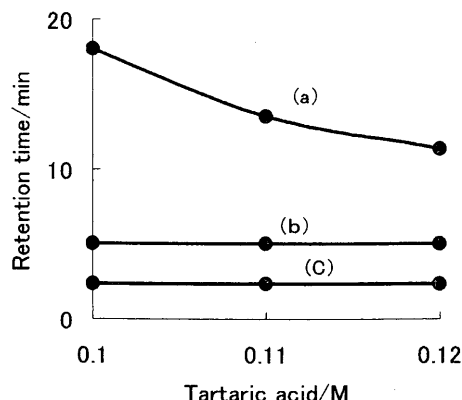


Fig. 7. Effect of tartaric acid concentration as an eluent on the retention time for (a) Ni (10 ppm), (b) Cu (10 ppm), and (c) Fe (10 ppm).

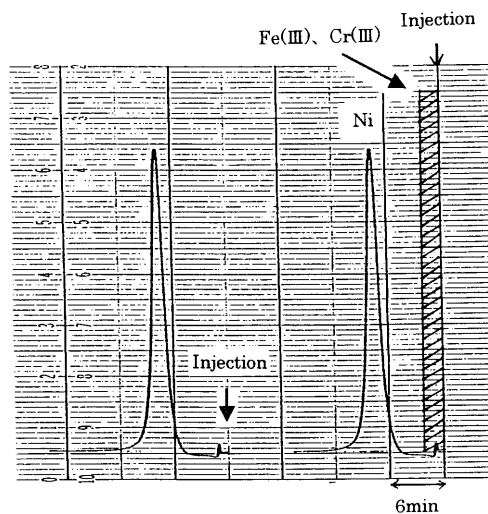


Fig. 8. Typical signal patterns for nickel (20 ppm) and elution behaviours of Fe (50 ppm) and Cr (50 ppm) obtained by the FI system shown in Fig. 1.

またCr(III)では溶出液を2.5 mlずつのフラクションに分けてICP-AESで定量した。Fe(III)およびCr(III)はFig. 8の斜線部分に溶出することを示し、主成分からのニッケルの分離とDMGによる吸光度検出が良好に行われていることが分かる。鋼種によっては少量ながらコバルトやマンガンが含まれることがあるが、それらはニッケルに比べて低含有量であり、Fig. 8においてはNi(II)の位置よりは後に溶出するので影響しない。試料溶液を注入後約15分で測定が終わり、すぐに次の試料溶液のくり返し注入が可能で、スキルフリー化に寄与できるものであった。

### 3.3 検量線

Fig. 1のシステムによれば、サンプルループ(SL)が10 cmのとき、10~25 ppmのNi(II)の範囲で直線性の良好な検量線が得られた。直線の回帰式は $Y=8.07_4 \times 10^{-1}X-1.61$  ( $X$ : Ni濃度, ppm;  $Y$ : ピーク高さ, cm) で相関係数は0.999であった。回帰式の切片がマイナスになるのは、ニッケルが5 ppm以下になると検量線は原点を通るが、下に凸の曲線になる傾向があるためである。ステンレス鋼の場合を想定して試料溶液中にFe(III)およびCr(III)をそれぞれ140 ppmおよび50 ppm共存させても検量線の傾きはほとんど変わらなかった。20 ppm Niに対して次のイオン(ppm)は共存しても影響しなかった; Mn(II) (20), K(I) (10), Cu(II) (10), Mo(VI) (10), Co(II) (2), Al(III) (0.4),  $PO_4^{3-}$  (0.4)。20 ppmのNi標準溶液をくり返し注入した場合の相対標準偏差は0.8%であった。SLを50 cmと長くした場合には1~5 ppmのNi(II)の範囲で直線性の良い検量線が得られた。この場合、2・3のような試料溶液の処理に従い、仮に10倍に水で希釈するとすれば、固体試料中の含有率1~5 (m/m)%の試料に適用できる。5倍に希釈した場合にはNiとして2~10 (m/m)%の鋼種が分析対象となる。

### 3.4 鉄鋼試料の分析結果

本研究で構築したFig. 1に示す流れ分析システムを用いて日本鉄鋼認証標準物質(日本鉄鋼連盟)を分析した結果をTable 1に示す。いずれの試料についてもほぼ認証値に近い分析結果が得られた。ただし、容量分析による定量値は小数点以下2桁の精度があるため、本法の精度はそれよりも若干劣るといえる。さらに、本流れ分析システムでは、日によって定量精度が変動することが観測された。

流れシステムを用いた本研究での精度および正確さに影響する要因として(1)検量線の直線性、(2)共存イオンの影響、(3)試料の分解と希釈(手作業による操作のバラツキの可能性)、(4)検出反応のゆらぎ、(5)カラムの存在、(6)ポンプ流速の変動、(7)温度の影響、(8)検出器の精度、などについて検討したところ、精度に最も大きく影響する可能性を持つのはポンプ流速の変動と考えられた。現在の送液システムでは長時間にわたる安定性に問題が残っており、精度の高い分析値を得るためにはポンプの精度管理が

Table 1. Results for the analysis of Japanese Iron and Steel Certified Reference Material.

Sample	Ni by this method (%)	Ni Certified (%)
JSS652-6	11.18±0.06 (0.5)* 11.15±0.05 (0.5)	11.33±0.04
JSS653-7	14.2±0.1 (0.8)	13.91±0.02
JSS654-7	20.3±0.1 (0.5) 20.0±0.2 (1.0)	20.33±0.05
JSS651-12	9.05±0.07 (0.8)	9.03

\*Parenthesis denotes the relative standard deviation (n=3~4)

特に必要と考えられる。

### 3.5 スキルフリーな分析法としての評価

本研究により開発された方法は、分離と検出がインライン直結されていること、試薬溶液の添加、反応溶液のかき混ぜ、検出、記録などがすべて自動的に行われるので、これまでのJIS分析法と違って面倒な操作と経験の積み重ねが不要となった。さらに試料溶液を注入して約15分で分析が終わり、すぐ次の試料を注入できるなど分析時間の大幅な短縮にも寄与することができた。本法はまた試料溶液の酸濃度の許容範囲が0.05~0.5 Mと広く、試料を酸に溶解後、面倒な酸濃度の調節の手間が要らないのも特色の一つである。

本研究を行うにあたり、(社)日本鉄鋼協会から研究助成金の交付を受けた。また、鋼管計測(株)の石橋耀一博士および吉川裕泰博士には貴重なご助言と御支援をいただいた。記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) J.Ruzicka and E.H.Hansen: Flow Injection Analysis, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, (1988).
- 2) T.Yamane and M.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 62.
- 3) M.Komota, A.Ono, S.Kaneko and T.Yamane: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 72.
- 4) T.Yamane, Y.Kouzaka and M. Hirakawa: *Anal. Chim. Acta*, **55** (2001), 387.
- 5) JIS G 1216: 鉄及び鋼-ニッケル定量方法, 日本規格協会, 東京, (1997).
- 6) H.Ohnishi: Photometric Determination of Traces of Metals, 4th ed., Wiley Interscience, New York, (1986), 887.
- 7) K.Yamasaki and T.Matsumoto: *Nihon Kagaku Zasshi*, **78** (1957), 833.
- 8) K.Yamasaki and T.Matsumoto: *Nihon Kagaku Zasshi*, **77** (1956), 1111.
- 9) G.R.Makepeace and C.H.Craft: *Anal. Chem.*, **16** (1944), 375.
- 10) K.L.Cheng and B.L.Goydich: *Microchem. J.*, **7** (1963), 166.
- 11) I.Kudoo: *Nihon Kagaku Zasshi*, **77** (1956), 1792.
- 12) 槌屋由美, 山根 兵: 第63回分析化学討論会, 日本分析化学会, 東京, (2002), 175.