

No. 47  
141(2)

地質調査所化学分析法

鉍石・岩石中の  
ニッケル分析法

地 質 調 査 所

昭和47年3月

543.6 : 549.26

地質調査所化学分析法

所長 小林 勇

鉍石・岩石中の  
ニッケル分析法

貴 志 晴 雄  
大 場 きみじ



## 目 次

1. 序 論	1
2. 存在および資源	1
3. 化学的性質	3
4. 分析方法概論	4
4.1 試料の分解法	4
4.2 分 離 法	4
4.3 重 量 法	5
4.4 容 量 法	6
4.5 吸光光度法	6
4.6 ポーラログラフ法	7
4.7 分光分析法	7
4.8 炎光分析法および原子吸光分析法	7
4.9 けい光X線分析法	8
4.10 そ の 他	9
5. 鉱石中のニッケル定量法	9
5.1 容 量 法 (付. 重量法)	9
5.2 吸光光度法	12
6. 岩石中のニッケル定量法	14
6.1 吸光光度法	14
6.2 けい光X線分析法	15
7. 参 考	18
文 献	18

# 鉍石・岩石中の ニッケル分析法

貴志晴雄\*  
大場きみじ\*

## 1. 序 論

ニッケルは1751年に A. F. CRONSTEDT によって紅ひニッケル鉍から発見された。しかし、ニッケルを含んだ鉄合金は古代からいん鉄を原料として製造されていた。現在ではニッケルは単体の金属として食料品工業・化学工業の機材や、電子工業の原料として、また特殊鋼やその他の合金の原料としていろいろの方面に使用されている。なお、ニッケルの化合物はめっきの材料や、化学工業の触媒などの材料として利用されている。

以上のようにニッケルは工業上非常に有用であるので、鉍石中のニッケル分析法は重要である。一方、岩石中のニッケル分析法も、ニッケルが岩石中に広く存在し、その濃度が非常に変化すること、地球化学的に似ている鉄・コバルトなどとの存在比が変化することなどから、岩石・鉍物の起源・分化などについての岩石化学・地球化学的指示元素として考えられるので重要である。

本分析法では、はじめに、ニッケルの存在および資源、化学的性質、分析法概論を記述し、鉍石中のニッケル分析法（重量法・容量法・吸光法）を第5章に、岩石中のニッケル分析法（吸光法・けい光X線法）を第6章に記述した。第7章に、鉍石、岩石中のニッケル分析値の一例を記載した。

## 2. 存在および資源

ニッケルは化学的に鉄族に属する金属元素で、鉄・コバルトに非常に似ており、地球化学的にも親鉄性元素で、また親銅性元素でもある。ニッケルの地殻中の存在順序は24番目で、平均含量は 75ppm である。

ニッケルは金属、または鉄との合金として、いん鉄中に平均8.49%存在しており、地球でも

\* 技術部化学課

中心の鉄相に存在していると考えられている。ニッケルは硫化物を形成しやすいが、いん石中のトロイライト (Fe S) 中に 0.01% しか含まれていず、石質中に 0.33% 含まれているが、これはニッケルの親銅性が弱いためではなく、トロイライトの結晶化学性によると考えられている。

ニッケルは火成岩中では一般に塩基性岩石中に濃縮し、超塩基性岩石中の平均含量は 2,000 ppm、玄武岩質岩石では 130 ppm、カルシウムの多い花崗岩で 15 ppm、カルシウムの少ない花崗岩で 4.5 ppm、閃長岩類で 4 ppm である。ニッケルは通常は化合物として存在するが、塩基性岩石、とくに超塩基性岩石では自然ニッケル鉄 (Ni 24~77%) として存在することもある (TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K.H., 1961)。

岩石・鉱物中では、ニッケルはイオン半径の相似 [イオン半径  $\text{Ni}^{2+}$  0.69 Å,  $\text{Co}^{2+}$  0.72 Å,  $\text{Fe}^{2+}$  0.75 Å,  $\text{Mg}^{2+}$  0.66 Å] から、鉄・コバルトよりもマグネシウムと置換しやすく、マグネシウムの多い岩石や、鉄マグネシウム鉱物に濃縮し、けいニッケル鉱 [ $\text{H}_4(\text{Mg}, \text{Ni})_3 \text{Si}_2\text{O}_9$ ] などの鉱物をつくる (TAYLOR, S. R., 1965)。

堆積岩については、ニッケルの平均含量はけつ岩で 68 ppm、砂岩で 2.0 ppm、炭酸塩岩石で 20 ppm である。深海洋性炭酸塩中の平均ニッケル含量は 30 ppm、深海性粘土は 225 ppm であり、これらは海水中のニッケルの沈殿によると考えられる (TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H., 1961)。

ニッケルは親銅元素であって、硫化鉱中におう、ひ素、アンチモンなどと化合して産出する。硫鉄ニッケル鉱 [ $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$  Fe : Ni = 5 : 1~6 : 7]、ポリディマイト [ $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ]、針ニッケル鉱 [ $\text{NiS}$ ]、硫コバルト鉱 [ $\text{Co}_3\text{S}_4$ ] のコバルトを一部置換した鉱物などが硫化鉱物として、紅ひニッケル鉱 [ $\text{NiAs}$ ]、ひニッケル鉱 [(Ni, Co)  $\text{As}_{3-2}$ ]、ひコバルト鉱 [(Co, Ni)  $\text{As}_{3-2}$ ]、硫ひニッケル鉱 [ $\text{NiAsS}$ ] などの鉱物が硫化物として産出する。そのほか、磁硫鉄鉱 [ $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ] などの硫化鉱中にも少量含まれる。

ニッケル鉱石は上記の磁硫鉄鉱-硫鉄ニッケル鉱などの硫化物鉱床からのものと、風化によって二次的に濃縮生成したけいニッケル鉱 [ $\text{H}_4(\text{Mg}, \text{Ni})_3 \text{Si}_2\text{O}_9$ ] や、ラテライト鉱石中に属するものがある。世界のおもな産地はカナダ、ニューカレドニア、キューバ、アメリカ合衆国などで、日本では現在採掘されていない。

ニッケルは風化の過程では大部分溶解せず、残留物中に濃縮する。しかし、一部分の溶解したニッケルは水中で安定で、鉄やマンガンのように簡単には沈殿しない。水中では一般にニッケルイオン [ $\text{Ni}^{2+}$ ] として存在し、自然水中には通常 n ppb 程度存在し、海水中には平均 5 ppb 存在する (TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H., 1961)。

またニッケルは動植物中にも微量含まれており、石炭灰や石油中にも存在する (RANKAMA, K. & SAHAMA, Th. G., 1950)。

### 3. 化学的性質

ニッケルは原子番号 28、原子量 58.71、銀白色の輝く金属で、比重8.85、融点 1,455°C、沸点 3,075°C、展性・延性がある。また、強磁性である（日本分析化学会編、1957）。

ニッケルの金属で塊状のものは、水と空気に対して常温で安定である。微粉は空气中で発火性である。塊状ニッケルは酸素中で加熱されると火花を発生して燃焼するが、空気中では表面が酸化されるだけである。希酸にはゆっくり侵されるが、濃硝酸や他の酸化剤には不動態を生じて侵されない。しかし、熱濃硝酸にはよく溶解する。水酸化アルカリ類は水溶液でも融解状態でもニッケルを侵さない。塊状の金属は水素を吸収しないが、微粉状のニッケルは多量の水素を吸着する。

ニッケルの原子価は通常正の2価である。まれには1価、または0価に還元されたり、3価、または4価に酸化されることもある。

金属ニッケルを酸に溶解したり、ニッケル化合物を溶解すると、緑色の可溶性ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) を生成する。このイオンは水酸化アルカリ溶液により薄緑色の水酸化ニッケル  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を沈殿する。この沈殿は沈殿剤の過剰に不溶であり、過硫酸塩・次亜塩素酸塩などの酸化剤で黒色の水酸化物となる。これらの水酸化物は酸に可溶であり、また2価の水酸化ニッケルは、アンモニア水・アンモニア塩溶液・シアン化アルカリ溶液に溶解する。

アンモニア塩を含まない中性溶液から、アンモニア水で緑色のニッケルの塩基性塩が沈殿する、この沈殿はアンモニア水の過剰に溶解する。炭酸アンモニウムも塩基性塩を沈殿させるが、これも過剰の試薬に溶解する。しかし、ニッケルの量が少ないときは、沈殿は生じない。炭酸アルカリ溶液は塩基性塩を沈殿する。

これらの沈殿を強熱すると酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) を生成する。この酸化物は、粉末ニッケルの燃焼や、硝酸ニッケル・炭酸ニッケル・硫酸ニッケルの強熱によっても得られ、酸に溶解してニッケル塩を生成する。

ニッケルイオンは酸性溶液中では硫化水素で沈殿しないが、アンモニア水で塩基性になると黒色の硫化ニッケル ( $\text{NiS}$ ) の沈殿を生ずる。アンモニア水の大過剰が存在すれば沈殿は生じない。中性溶液に硫化アルカリ、または硫化アンモニウムを加えても硫化ニッケルを沈殿する。この硫化物は塩酸 (1+1) に不溶であるが、熱濃硝酸や王水に溶解する。また、この沈殿を空气中に放置すると酸化されて一部分溶解する。

シアン化ニッケルは水に難溶であるが、過剰のシアン化アルカリに可溶である。しかし、酸を加えると、またシアン化ニッケルが沈殿する。

ニッケルのフェロシアン化物、フェリシアン化物、亜ひ酸塩、ひ酸塩、りん酸塩、しょう酸塩、ほう酸塩は水に不溶である。

ニッケルは種々の錯塩を形成する。無機錯塩には、アンモニア塩、シアン化物、亜硝酸塩などの錯塩があり、有機錯塩には、可溶性のエチレンジアミン四酢酸塩などのアミノカルボン酸類との錯塩、アミン類との錯塩などと、水に不溶性のグリオキシム類の錯塩や、チオカルバミン酸類の錯塩、ジチゾン塩や、オキシシアン塩などの錯塩がある。

## 4. 分析方法概論

### 4.1 試料の分解法

ニッケルを含む鉱石は通常硝酸と塩酸で分解される。残さは炭酸ナトリウム融解、またはピロ硫酸カリウム融解によって完全に分解され、炭酸塩融解物は希塩酸に、ピロ硫酸塩融解物は希硫酸に、それぞれ溶解される。硫化物、またはひ化物を含むニッケル鉱石は、硝酸と固体の塩素酸カリウムの添加によっても分解される。

けいニッケル鉱などを含むけい酸鉱は炭酸ナトリウム-カリウム合剤で融解して分解されるが、硝酸カリウムを少量添加すると融解は迅速に完全に行なわれる。また、ピロ硫酸カリウムと融解し、水または希硫酸で溶解し、析出した二酸化けい素を濾過して、濾液を分析する。

岩石の場合は、硫酸とふっ化水素酸、または過塩素酸とふっ化水素酸によって分解される。通常、加熱により乾固近くまで濃縮分解を繰り返してほとんど分解される。塩基性、または超塩基性岩石で有色の不溶解物が残るときは、炭酸ナトリウム融解か、ピロ硫酸カリウム融解で分解することもある。

### 4.2 分離法

ニッケルイオンは通常の定性分析操作では、アンモニア水の添加により沈殿しない。この溶液に硫化水素を通すことで、ニッケルは亜鉛・マンガン・コバルトと共に硫化物として沈殿する。そして硫化ニッケルは塩酸(1+1)に不溶であるため、コバルトと共に行動し、弱酸に可溶の亜鉛・マンガンを分離される。この不溶の硫化物は王水に溶解されるが、ニッケルとコバルトの分離は困難で、検出はそれぞれの特異反応で行なわれる。

けい酸塩の分析では、ニッケルは通常水酸化物の沈殿として、鉄・アルミニウムと一部分が共沈するだけで、残りはカルシウムともマグネシウムとも共沈しない。

ニッケルと他元素との分離方法はいろいろあるが、一番利用されているのはジメチルグリオキシム  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$  による沈殿法である。この試薬は微酸性～弱アルカリ性溶液で、ニッケルとパラジウムの錯塩を沈殿するが、これはニッケルだけの反応と一般に考えられる。この分離方法を行なうには共存する鉄・アルミニウムなどの水酸化物の沈殿を防ぐため、酒石酸塩か、くえん酸塩を加えて、弱アンモニア性溶液、または微酸性酢酸溶液からニッケルの紅色沈殿を生成させる。パラジウム・白金・金・多量の銅・ひ素・モリブデンの存在は沈殿を不純にする。またコバルト・マンガン・亜鉛の相当量が存在するときは酢酸性溶液からの沈殿分離が望ましい。多量の銅は酸性で硫化水素で分離し、多量のコバルトは  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールで沈殿分離することもある。また、コバルト・クロムなどは酸化剤により、酸化しておけば妨害はなくなる。ジメチルグリオキシム-ニッケルの沈殿は塩酸に溶解して再沈殿することにより、妨害元素を除去できる。

ジメチルグリオキシムのほか、 $\alpha$ -ベンジルジオキシム  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ 、 $\alpha$ -フリルジオキシム  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ 、1,2-シクロヘキサンジオンジオキシム  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{NOH})_2$

(1,2) などが同様にニッケルの分離、重量分析、吸光分析に使用されている。

また、ジメチルグリオキシムニッケル錯塩はクロロホルムに可溶であり、 $\alpha$ -フリルジオキシムニッケルもクロロホルムに可溶であるので、微量のニッケルを溶媒抽出で他の元素から分離できる。そのほか、ジチゾン  $C_6H_5 \cdot NH-NH-CS-N=N-C_6H_5$ 、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム  $(C_2H_5)_2-N-CSS-Na$  によってクロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒に抽出され、他元素との分離濃縮が行なわれるが、特異的な分離反応ではない。

イオン交換もニッケルと他元素との分離に利用される。陽イオン交換クロマトグラフもニッケルとアルカリ金属、アルカリ土類金属との分離に利用される。陰イオン交換クロマトグラフ法は、塩酸を錯イオン形成剤とする方法が行なわれている。これは塩化物形とした強塩基性陰イオン交換樹脂カラムに、ニッケル(II)、コバルト(II)、銅(II)、鉄(III)、亜鉛のイオンを含む塩酸溶液(12N)を通すとニッケルは吸着されずに流出し、他のイオンから分離される。チタン(IV)、ジルコニウム、鉄(II)、バナジウム(V)、ウラン(IV)、ゲルマニウム、ヒ素(III)、ガリウム、アンチモン(V)、モリブデン(VI)、カドミウムなども塩酸溶液(12N)から吸着されるのでニッケルとは分離される。ただし、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、アルミニウム、鉛などとは分離できない。このイオン交換による分離は、液状イオン交換体(高分子量アミン)を利用しても行なわれる。

### 4.3 重量法

4.2 で述べたようにジメチルグリオキシムによる沈殿法が広く用いられているが、沈殿の体積が大きいので、50 mg 以上のニッケルの定量には適していない。また、この沈殿は鉱酸、強アルカリ性溶液、シアン化物を含む溶液、有機溶媒に可溶である。ジメチルグリオキシムは水に難溶(溶解度0.04g)なので、この試薬は1%アルコール溶液として使用されるが、過剰の試薬の添加によって、その一部が析出し、沈殿とともに秤量されるおそれがある。また添加されたアルコールは生成した沈殿を一部分溶解するおそれがある。このジメチルグリオキシムニッケル錯塩は250°Cで昇華するため、加熱灰化するのはすすめられない。沈殿は通常ガラス濾過器を使用して濾過し、110~150°Cで乾燥秤量する。この方法はニッケルが微量で鉄などの妨害元素の多いときはすすめられない。

$\alpha$ -ベンジルジオキシム、1,2-シクロペンタンジオキシム  $C_7H_{10}(NOH)_2$ —(1,2) による重量分析も行なわれている。

電解による重量分析は以前からよく行なわれ標準分析法とされていたが、あまり正確でないことが判明した(JIS M 8126, 1971)。通常ジメチルグリオキシム分離したニッケルを過剰の硫酸アンモニウムを含んだ強アンモニア性溶液から白金電極で電解する。電解条件は常温で2~3 V, 0.1A/dm<sup>2</sup>で1夜間行なう方法と、60~75°Cで2~3 V, 1~2 A/dm<sup>2</sup>で数時間行なう方法があり、電極には通常円筒状白金陰極とらせん状白金陽極を使用する(JIS M 8126, 1962)。



#### 4.4 容量法

ニッケルの容量法としては、シアン化カリウム滴定法とキレート滴定法が一般に行なわれている。そのほか、しゅう酸塩として沈殿し、過マンガン酸カリウムで滴定する方法と、オキシソル塩として沈殿し、臭素滴定する方法があるがあまり行なわれていない。

シアン化カリウム法では、微アンモニア性溶液中のニッケルイオンはシアンイオンにより錯イオンを形成し、シアンイオンを消費する。この溶液により化銀を加えておけば、シアンイオンがニッケルイオンより過剰になると、よう化銀の沈殿を溶解して溶液が透明になることから終点を判定する。この方法は銀、銅がなく、コバルトがニッケルにくらべて少なく、ニッケル含量の多いときは分離操作なしで直接滴定できる。硫化水素分離、ジメチルグリオキシム分離後滴定してもよく、他元素の妨害がなければ、ムレキサイド（プルプル酸アンモニウム ( $C_8H_4O_6N_5(NH_4) + H_2O$ ) を指示薬としても使用できる。

キレート滴定法は、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩（以下EDTAと略記）を滴定溶液として、ムレキサイド、ピロカテコールバイオレット ( $C_{19}H_{14}O_7S$ ) などを指示薬として直接滴定する方法や、エリオクロームブラックT（以下EBTと略記）を指示薬としてマグネシウム標準溶液で逆滴定する方法がある。Cu-PAN〔1-ピリジルアゾ-2-ナフトール (PAN) と銅-EDTAの混合物〕を指示薬として加熱滴定する方法が行なわれている。

キレート滴定のときはジメチルグリオキシム分離を行なう必要がある。なお、終点の決定に電圧・電流の変化を利用する電圧滴定、電流滴定なども行なわれる。

#### 4.5 吸光光度法

ニッケルの吸光光度法で、簡単な方法はアンモニア水によるニッケルアンミン錯塩の青色の比色であるが、妨害元素が多く通常は利用されない。ニッケルは、アルカリ性溶液で酸化後、ジメチルグリオキシムにより、赤色または褐色の発色をする。酸化には、臭素、よう素、または過硫酸アンモニウムなどが使用される。赤色の発色は不安定でしだいに褐色に変化するが、分析には445nmの吸収（赤色）を利用する方法と、500nmの吸収（褐色）を利用する方法がともに行なわれている。第1図は445nmに吸収極大を有する赤色溶液の吸収曲線である。

この吸光分析を行なうとき、前処理として、ジメチルグリオキシムニッケル錯塩のクロロホルムによる抽出を行なう方法や、アンモニア性で発色後、鉄・アルミニウムなどの水酸化物を汙過して吸光度を測定する方法や、くえん酸を加えて、鉄・アルミニウムなどの沈殿を防止して発色させる方法（鉄鋼のみに適用）などもある。

$\alpha$ -フリルジオキシムのニッケル錯塩はクロロホルムや、ジクロールベンゼンに抽出される。この錯塩は435nmに吸収極大を有し、感度はジメチルグリオキシムによる吸光光度法とほとんど同じである。

そのほか、ジエチルジチオカルバミン酸ニッケルをイソアミルアルコールで抽出し、その黄緑色の発色を385nmの吸光度で測定する。銅などの発色は妨害する。

#### 4.6 ポーラログラフ法

ニッケルは、ポーラログラフ法によっても定量される。ただ、多くの支持電解質中で不可逆波を生ずるため、主として直流ポーラログラフ法で定量される。普通の支持電解質塩溶液（たとえば0.1M塩化カリウム溶液）では、ニッケルの半波電位は $-1.1\text{V}$ （飽和カロメル電極に対し：以下同じ）コバルトは $-1.2\text{V}$ であり、1つの波になってしまう。また、りん酸溶液でも亜鉛の波と重なる。ただ、1Nチオシアン酸カリウム溶液では、ニッケルの半波電位は $-0.70\text{V}$ 、コバルトは $-1.03\text{V}$ で、2つの波に分離できる。工業用水中のニッケルの分析では、ジチゾン四塩化炭素溶液で抽出し、希塩酸で洗浄して亜鉛を分離し、硝酸、過塩素酸で蒸発乾固し、りん酸溶液として半波電位 $-1.4\text{V}$ で定量する。

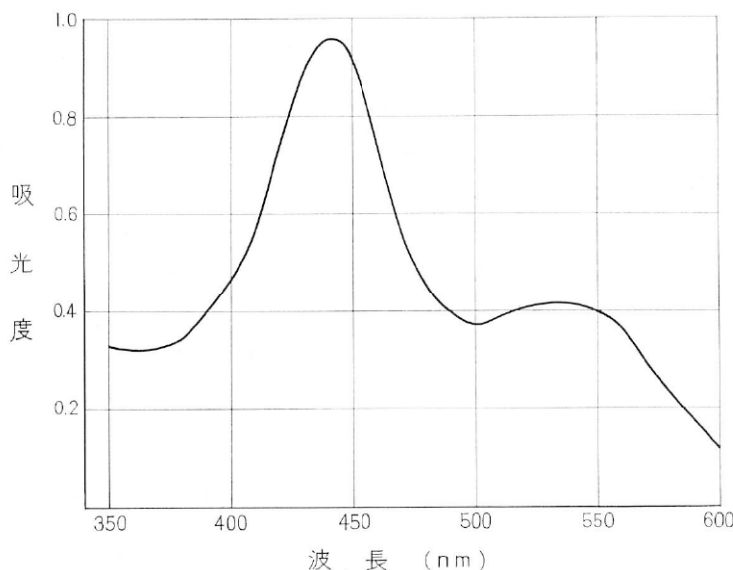
#### 4.7 分光分析法

通常、定性および微量のニッケルの分析に利用される。使用される波長線は多いが、アークでの最強線は $341.48\text{nm}$ である。検出感度は2ppm程度である。パラジウムなどを内部標準として加えたり、鉄を定量して、可変の内部標準とする方法も行なわれている。

#### 4.8 炎光分析法

##### および原子吸光分析法

ニッケルは酸素—アセチレン炎で $341.5\text{nm}$ 、 $352.4\text{nm}$ の発光を生じ分析に利用される。た



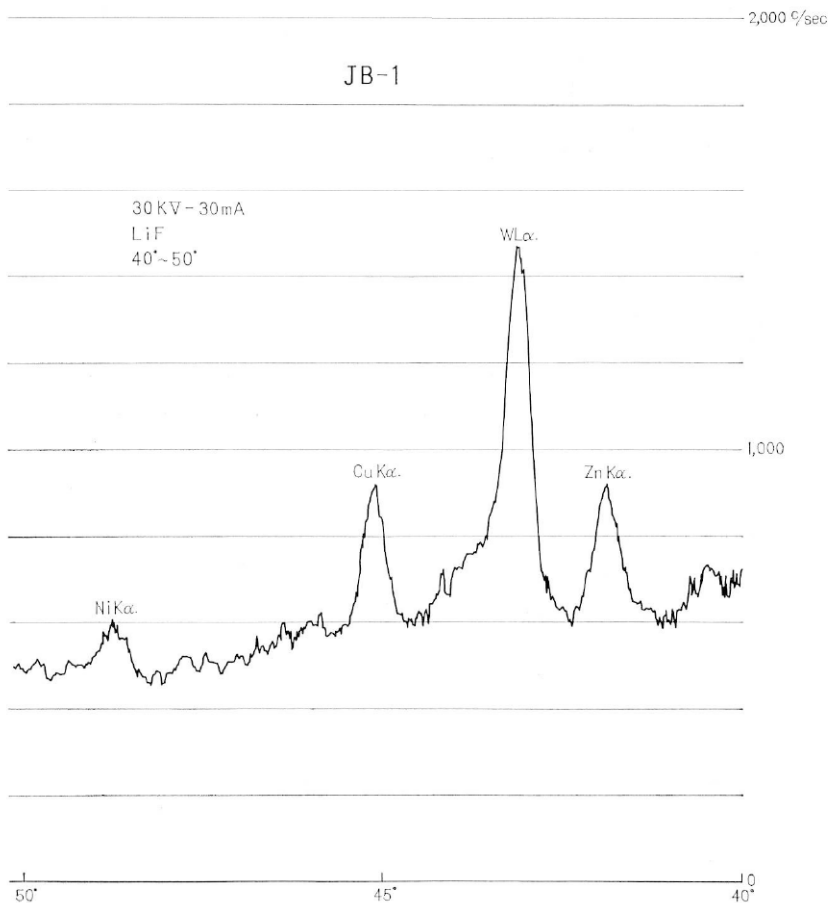
第 1 図 アンモニア—臭素法によるニッケルジメチルグリオキシム錯塩の吸収曲線

だ、バックグラウンドの補正が必要であり、また感度もあまりよくない。

原子吸光分析は酸素—アセチレン炎を使用して232.0nmの吸収を測定する。共存元素の妨害はあまりなく、ただ、カルシウムなどの元素の分子吸収が微量のニッケルの定量を妨害する程度である。鉱石などの定量には塩化カルシウム、塩化バリウムを加えて硫酸の妨害を除去する方法(齋加実彦 他, 1970)、けい酸塩岩石の定量には塩化カルシウムを加える方法(寺島 滋, 1971)がある。水中の微量のニッケルの定量にはピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムを使用して有機溶媒抽出し、原子吸光分析する方法や、イオン交換樹脂を利用して濃縮し、原子吸光分析する方法もある。

#### 4.9 けい光X線分析法 (DALE, J. M. & BANKS, C. V., 1964 ; 日本分析化学会編, 1971)

鉱石、とくにあまり高品位でない鉱石中のニッケルの定量が散乱X線の補正を行なうことによって実用化され、岩石中のニッケルが吸収係数の補正を行なうことによって分析されている。また、有機試薬で抽出して少量成分を分析する方法がある。なお、第2図はJB-1のけい光X線分析チャートである。



第 2 図 けい光X線によるNiの分析

#### 4.10 その他 (浜口 博, 1970)

特殊な方法として放射化分析法が岩石、海底土、いん石中のニッケルの分析に利用され、同時にコバルト、銅も分析されている。分析感度、精度はよい。また、スパークソースによる岩石・鉱物などの質量分析法によっても、他の多くの元素と同時にニッケルも定量される。

### 5. 鉱石中のニッケル定量法

鉱石中のニッケル分析法としては、日本工業規格（以下 JIS とする）に、JIS M 8126—1971 鉱石中のニッケル定量方法、JIS M 8223—1964 鉄鉱石のニッケル分析方法、および国際標準機構（以下 ISO とする）に ISO R 315—1963 マンガン鉱石中のニッケル定量方法が定められている。

鉱石中のニッケル定量法（JIS M 8126, 1971）には、ジメチルグリオキシム重量法、ジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法、シアン化カリウム直接滴定法、ジメチルグリオキシム吸光光度が定められ、それまで採用されていたジメチルグリオキシム分離電解重量法は廃止された。鉄鉱石のニッケル分析方法にはジメチルグリオキシム吸光光度法とジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法が定められている。マンガン鉱石中のニッケル定量方法にはジメチルグリオキシム重量法とジメチルグリオキシム吸光光度法が定められている。

本章には、容量法（EDTA 滴定法—Cu-PAN 指示薬）（JIS M 8126, 1971；JIS M 8223, 1964）と吸光光度法を主として記述した。

#### 5.1 容量法（付. 重量法）

##### 5.1.1 要 旨

試料を塩酸、硝酸、硫酸で分解し、硫酸白煙を発生させ、水に溶解する。残さは硫酸、ふっ化水素酸処理後、ピロ硫酸カリウムで融解して溶解し、前の溶液に加える。酒石酸を加えて鉄などの沈殿をマスクングし、アンモニア水で中和後、酢酸で微酸性とし、臭素酸カリウムを加えてコバルトを酸化する。弱アンモニア性として、ジメチルグリオキシム溶液を加えてニッケルを沈殿させ、他元素と分離する。沈殿を濾過後、硝酸に溶解し、酢酸アンモニウムを加えて pH を約 4～5 に調節し、Cu-PAN を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定し、ニッケルを定量する。

##### 5.1.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 硝酸、および硝酸 (1+1, 1+2)
- 3) 硫酸 (1+1, 1+4)
- 4) ふっ化水素酸
- 5) 酢酸、および酢酸 (1+2)
- 6) アンモニア水 (1+2)
- 7) 塩化アンモニウム
- 8) 臭素酸カリウム ( $\text{KBrO}_3$ )

- 9) 酒石酸溶液 (50W/V%)
- 10) ピロ硫酸カリウム
- 11) 酢酸アンモニウム溶液 (50W/V%, 25W/V%)
- 12) 臭素水 (飽和)
- 13) アルミニウム板
- 14) エチルアルコール
- 15) ジメチルグリオキシムアルコール溶液 (1W/V%) : ジメチルグリオキシム  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2]$  1g をエチルアルコール (95V/V%) 100ml に溶解する。
- 16) M/50エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 標準溶液 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7.444g/l) : EDTA  $\cdot 2$  水塩 7.44g を水に溶解して 1,000ml とする。この溶液のファクターはつぎのようにして標定する。

M/50 亜鉛標準溶液 10ml を正確にとり、塩化アンモニウム約 2 g、およびアンモニア水 10ml を加え、水で液量を約 100ml とする。これにエリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、M/50 EDTA 標準溶液で滴定し、赤色が消失して青色となった点を終点とする。この滴定量から M/50 に対する力価をつぎの式によって求める。

$$f = \frac{10.0}{V}$$

ここに f : M/50EDTA 標準溶液のファクター  
V : M/50EDTA 標準溶液滴定量 (ml)

- 17) M/50亜鉛標準溶液 (1.3076 g Zn/l) : 標準試薬金属亜鉛 (99.99%) 1.308 g を正しくはかりとってビーカー (300ml) に入れ、水約 20ml を加え、時計ざらでおおい、塩酸 (1+1) 30ml を加えて加熱溶解し、常温まで冷却したのち、1,000 ml のメスフラスコに移し、水で標線までうすめてふりまぜる。
- 18) エリオクロムブラック T (EBT) 溶液 (1W/V%) : エリオクロムブラック T [(1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ)-6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム塩  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$ ] 0.2g をトリエタノールアミン(1+1) 100ml に溶解し、かっ色びんに保存する。
- 19) Cu-PAN溶液 (1W/V%) : Cu-PAN [1-ピリジルアゾ-2-ナフトール (PAN) と Cu-EDTA 塩との約 1 : 11 の混合物、市販品] 1g をイソプロピルアルコール (50V/V%) 100ml に溶解する。
- 20) リトマス試験紙 (赤)

### 5.1.3 操 作

- 1) 試料 0.5 ~ 2 g<sup>注1)</sup> を正しくビーカー (200ml) にはかりとる。
- 2) 少量の水で湿めし、時計ざらでおおい、塩酸 20 ~ 30ml を加えて砂浴上で徐熱し、硫化物中のいおうを硫化水素として揮散させる。
- 3) 激しい反応が終わったのち、硝酸約 5 ml および硫酸 (1+1) 10ml<sup>注2)</sup> を加え加熱して硫酸白煙をじゅうぶんに発生させる。

注 1) 試料はニッケルとして 10 ~ 50mg になるようにはかりとる。

注 2) 試料が多量の硫化物を含む場合は、硝酸約 20ml、硫酸 (1+1) 約 15ml を加える。

- 4) 冷却後、水約 50ml を加え、加温して可溶性塩を溶解したのち、沝紙（5種B）を使ってピーカー（300ml）に沝過し、温水で数回洗浄する<sup>注3）注4）</sup>。
- 5) 沝液と沝液に<sup>注5）</sup>、酒石酸溶液約10ml を加え<sup>注3）</sup>、リトマス試験紙（赤）を使い、アンモニア水（1+2）で中和する。つぎに酢酸（1+2）を滴加して微酸性とし、臭素酸カリウム約1g を加え<sup>注7）</sup>、約10分間50～80°Cに加熱してコバルトを酸化するとともに、試薬の過剰を分解する。
- 6) アンモニア水（1+2）を滴加して微アルカリ性とし、温水を加えて液量を200～250ml とする<sup>注8）</sup>。
- 7) この溶液に、ニッケルの含有量に応じて、ジメチルグリオキシムアルコール溶液の適量<sup>注9）</sup>をかきまぜながら注意して加え、約30分間50～80°Cに加温して<sup>注10）</sup>、沈殿の熟成を行なったのち、沝紙（5種A）を使用して、沈殿を沝別し、温水で約5回洗浄する<sup>注11）</sup>。
- 8) 沝紙上の沈殿を元のピーカー（300ml）に洗い落とし、硝酸（1+2）30ml を加えて加熱溶解し、この液を元の沝紙に注いで沝紙上に残った沈殿を溶解し、さらに温水でじゅうぶん洗浄する。沝液と沝液はピーカー（500ml）に集め、数分間煮沸してジメチルグリオキシムを分解する。
- 9) 水を加えて液量を約250ml としたのち、常温まで冷却し、Cu-PAN溶液約5滴を加え、ふりまぜながら酢酸アンモニウム溶液（50W/V%）を徐々に加え、溶液が黄色から赤紫色に変わってからさらに10ml 加える。溶液を煮沸直前まで加熱し、ただちに M/50 EDTA 標準溶液で滴定し、最後の1滴で黄色を示す点を終点とする。
- 10) ニッケルの含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{ニッケル (\%)} = \frac{V \times f \times 0.001174}{W} \times 100$$

ここに V：M/50EDTA標準溶液滴定量（ml）

f：M/50EDTA 標準溶液のファクター

W：試料はかりとり量（g）

## 備考 重量法

重量法では、操作 5.1.3 7) の途中の沈殿の作成までを同様に行なう。この沈殿を前もって、恒量としたガラス沝過器（1G4）を用いて沝別し、温エチルアルコール（1+9）で1～2回、つぎに温水でじゅうぶんに洗浄する。ガラス沝過器と沈殿は 110～120°Cで恒量になる

注3）残さが着色したり、鉱石中にけい酸鉱がある場合は、残さを沝紙とともに白金るつぼに入れ、徐熱して灰化する。冷却後、硫酸（1+1）数滴とふっ化水素酸の適量（通常約5ml）を加えて砂浴上で加熱し、蒸発乾固する。白金るつぼにピロ硫酸カリウム約3gを加えて徐々に加熱して完全に融解する。冷却後、白金るつぼに温水を加え、加熱して融成物を溶解し、ピーカー（200ml）に入れ、白金るつぼを温水で洗浄し、溶液と合わせ、5.1.3 4)の沝液と沝液に合併する。

注4）鉱石が鉛を含むときは、残さに硫酸鉛が存在するから、温酢酸アンモニウム溶液（25%）で残さを洗浄して、注3）の残さ処理を行なう。

注5）多量の銅を含む場合は、溶液を約100mlにして硫化水素で銅を分離する。沈殿がニッケルを含むおそれがあれば、沈殿を温硝酸（1+1）10mlと臭素水（飽和）10mlで溶解し、硫酸白煙をあげたのち、硫化水素で再沈殿する。金属アルミニウムで銅を還元して金属銅として分離してもよい。

注6）多量の亜鉛、マンガンを含むときは、塩化アンモニウム1～2gを加える。

注7）多量のコバルト、クロムが共存するときは、臭素酸カリウムの添加量を増加する。

注8）このとき、過剰のアンモニアが多すぎると沈殿は完成しにくい。

注9）ジメチルグリオキシムアルコール溶液の量は、ニッケル0.01gに対し約6mlで、少なくとも10ml以上を加える。コバルト、亜鉛、マンガンの共存する場合は添加量を増加する必要がある。

注10）ニッケルの量の少ない試料、または沈殿の生成が不完全な場合は数時間～1昼夜間放置する。

注11）この沈殿の色がはっきりした桃色でないなど、不純物を含むおそれのあるときは、塩酸（1+4）5～10mlに溶解し、ジメチルグリオキシム溶液とアンモニア水（1+2）で再沈殿を行なう。

まで乾燥する。試料中のニッケル含有率は次の式で算出する。

$$\text{ニッケル (\%)} = \frac{(w_1 - w_2) \times 0.2032}{W} \times 100$$

ここに  $w_1$  : ニッケルジメチルグリオキシムおよびガラス濾過器の重量 (g)

$w_2$  : ガラス濾過器の重量 (g)

$W$  : 試料はかりとり量 (g)

## 5.2 吸光光度法

### 5.2.1 要 旨

試料を 5.1.1 12) に準じて分解し、溶液とする。その溶液の一部を分取し、くえん酸を加えたのち、アンモニア性とし、ジメチルグリオキシムを加え、クロロホルムでニッケルを抽出する。クロロホルム相を塩酸で処理してニッケルを逆抽出し、塩酸溶液に臭素水を加えたのち、アンモニア性とし、ジメチルグリオキシム水酸化ナトリウム溶液を加えて発色させ、吸光度を測定する。

### 5.2.2 試 薬

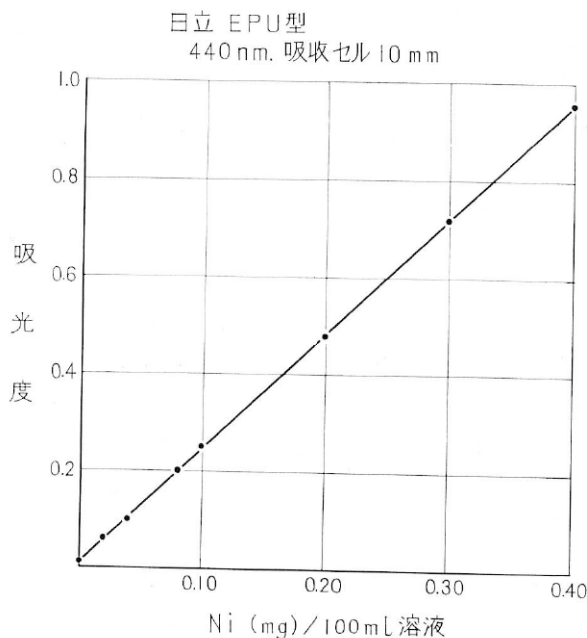
- 1) 塩酸、および塩酸 (1+20)
- 2) 硝酸
- 3) 硫酸 (1+1)
- 4) ふっ化水素酸
- 5) アンモニア水 (1+1, 1+50)
- 6) 臭素水 (飽和)
- 7) ピロ硫酸カリウム
- 8) 塩化アンモニウム溶液 (20W/V%)
- 9) くえん酸溶液 (50W/V%)
- 10) ジメチルグリオキシム-アルコール溶液 (1W/V%) : ジメチルグリオキシム 1 g をエチルアルコール (95V/V%) 100ml に溶解する。
- 11) ジメチルグリオキシム水酸化ナトリウム溶液 (1W/V%) : ジメチルグリオキシム 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (1W/V%) 100ml に溶解する。
- 12) クロロホルム
- 13) ニッケル標準溶液(1.00mg Ni/ml) : 金属ニッケル (純度99.9%以上) をニッケルとして 1.0g になるように正確にビーカー(300ml) にはかりとり、硝酸(1+1) 20ml 加え注意して加熱溶解し、室温に冷却後、メスフラスコ (1,000 ml) に移し入れ、水で定容とし、よくふりまぜる。通常正しく20倍にうすめて使用する。
- 14) リトマス試験紙 (青)

### 5.2.3 操 作

- 1) 試料0.5~2 g<sup>注12)</sup>をビーカー (200ml) にはかりとり、5.1.3 1)~4) の操作を行なって溶液とする。
- 2) 溶液をメスフラスコ (250ml) に移し、水を標線まで加え、よくふりまぜる。

注12) 試料は、通常 0.5g をはかりとる。ニッケル量が、0.1~2.5 mg になるように試料をはかりとり、量を加減した方がよい。

- 3) この溶液から正確に25ml<sup>注13)</sup>を分液漏斗(50ml)に分取し、くえん酸溶液(50W/V%) 2mlを加え、リトマス試験紙の小片を入れ、アンモニア水(1+1)で中和し、過剰に1mlを加える。
- 4) ジメチルグリオキシムアルコール溶液(1%) 2ml、つぎにクロロホルム 5mlを加え、流水中に冷却後約30秒間振りまぜ、しばらく静置する。下層のクロロホルム相を別の分液漏斗(50ml)に移しとり、残った水相にはクロロホルム 3mlずつを加えて、この抽出操作を2回繰り返す。このクロロホルム相は全部分液漏斗中のクロロホルム相に合わせる。残液は捨てる。
- 5) クロロホルム相にアンモニア水(1+50) 10~20mlを加え、約30秒間振りまぜ、しばらく静置してクロロホルム相を別の分液漏斗(50ml)に移す。残った水相は捨てる。
- 6) この分液漏斗に塩酸(1+20) 10mlを加え、30秒間振りまぜる。下層のクロロホルムを別の分液漏斗に移し、これにまた塩酸(1+20) 5mlを加えて同様の操作を行ない、静置してクロロホルム相を分離し、塩酸の逆抽出液を全部メスフラスコ(100ml)中に移し入れる。
- 7) 水を加えて液量を約80mlとし、つぎに塩化アンモニウム溶液(20W/V%) 10mlと臭素水(飽和) 2mlを加えて振りまぜ、約1分間放置する。つぎにアンモニア水(1+1)を溶液をふりまぜながら、臭素の着色が消えるまで滴加し、さらに2ml過剰に加える。冷却後、ジメチルグリオキシム水酸化ナトリウム溶液(1W/V%) 2mlを加え、水を標線まで加え、よく振りまぜたのち、20分間放置する。溶液の一部を光度計の吸収セル



第 3 図 ニッケルの検量線の一例

注13) このとき、分液される溶液中のニッケル量が、0.01 ~ 0.25 mg になるように分液量を10~25ml に変えてもよい。



(10mm)に取り、波長450nm付近の吸光度を測定し、あらかじめ測定してある検量線を用いてニッケルを定量する。

#### 5.2.4 検量線の作り方

ニッケル標準溶液(0.05mg Ni/ml)をそれぞれ0.5~20ml (Ni 0.025~1.0mg)ずつメスフラスコ(100ml)に正確に取り、塩酸(1+20)15ml、塩化アンモニウム溶液(25W/V%)10ml、つぎに水を加えて約90mlとし、臭素水(飽和)2mlを加え、以下5.2.3 7)の操作を行なって検量線を作成する。第3図は検量線の一例である。

## 6. 岩石中のニッケル定量法

岩石中のニッケルの分析には吸光光度法(ジメチルグリオキシム法、フリルジオキシム法)がよく使用されているが、最近、原子吸光法、けい光X線法、放射化分析法なども多く使われるようになってきた。原子吸光法は今回は記述しなかった。

### 6.1 吸光光度法(ジメチルグリオキシム法)(日本分析化学会編, 1971; SANDELL, E. B., 1959)

この方法は岩石中の数ppmから数100ppmのニッケルの定量に適している。

#### 6.1.1 要 旨

岩石を過塩素酸とふっ化水素酸で分解し、塩酸溶液とする。5.2.1に準じてニッケルをクロロホルム抽出、塩酸逆抽出を行ない、臭素で酸化し、アンモニア性でジメチルグリオキシムで発色させる。

#### 6.1.2 試 薬

- 1) 塩酸、および塩酸(1+1, 1+100)
- 2) 過塩素酸
- 3) ふっ化水素酸
- 4) アンモニア水(1+1, 1+50)
- 5) 臭素水(飽和)
- 6) 炭酸ナトリウム
- 7) くえん酸ナトリウム溶液(10W/V%)
- 8) ジメチルグリオキシムアルコール溶液(1W/V%): 5.2.2 11)に同じ
- 9) ジメチルグリオキシム水酸化ナトリウム溶液(1W/V%): 5.2.2 12)に同じ
- 10) クロロホルム
- 11) ニッケル標準溶液(Ni 1mg/ml): 5.2.2 14)に同じ。
- 12) リトマス試験紙

#### 6.1.3 操 作

- 1) 塩基性岩では0.2g、酸性岩では0.5~1gの試料を白金ざらにはかりとる。
- 2) 過塩素酸1~3ml、ふっ化水素酸5~20mlを加えてよく混合し、過塩素酸白煙の発生するまで砂浴上で加熱する。この操作を繰り返す。残留物に塩酸2mlと水少量を加え、加熱して溶液とする。不溶解物があれば通過して白金るつぽに取り、加熱灰化する。炭酸ナトリウム0.1gを加えて融解し、塩酸(1+1)1mlに溶解し、前の溶液に加える。

- 3) この溶液を分液漏斗 (50ml) に移し、くえん酸ナトリウム溶液 (10W/V%) 5 ml を入れ、リトマス試験紙を使ってアンモニア水 (1+1) で中和する。さらにアンモニア水 (1+1) を過剰に2~3滴加える。
- 4) ジメチルグリオキシムアルコール溶液 (1 W/V%) 2 ml, クロロホルム 2~3 ml を加えて約30秒間振りまぜる。静置してクロロホルム相を別の分液漏斗に取る。この抽出操作を2~3回繰り返す。抽出したクロロホルム相を一緒にして、分液漏斗 (50 ml) 中でアンモニア水 (1+50) 5 ml を加えてよく振りまぜ、静置する。
- 5) クロロホルム相を別の分液漏斗に取り、さらに水相にクロロホルム 2 ml と振りまぜ、クロロホルム相を分取し、前のクロロホルムと一緒にする。
- 6) 分液漏斗 (50ml) 内でクロロホルム相に塩酸 (1+20) 5 ml を加えて1分間振りまぜて、ニッケルを塩酸相に抽出、塩酸相をメスフラスコ (25ml) に入れ、この操作を繰り返す。メスフラスコに水を加え、液量を約 20ml とする。
- 7) 臭素水 (飽和) 1 ml を加え、振りまぜながらアンモニア水を滴加し、臭素の色を消す。さらにアンモニア水を過剰に 1 ml 加える。冷却してジメチルグリオキシム水酸化ナトリウム溶液 (1 W/V%) 1 ml を加え、水を標線まで加え、よく振りまぜて5分後 450 nmで吸光度を測定する。あらかじめ測定してある検査線により、ニッケルを定量する。

#### 6.1.4 検量線の作り方

ニッケル標準溶液 (0.05mgNi/ml) をそれぞれ 0.5~10ml をメスフラスコに正確に取り、塩酸 (1+20) を加え、水を加えて液量を約 20ml とする。以下 6.1.3 7) の操作を行なって検量線を作成する。

## 6.2 けい光X線分析法

岩石中のニッケルの分析には直接測定法と分離後測定する方法がある。ここには溶媒抽出後、測定する方法を述べる。

### 6.2.1 要 旨

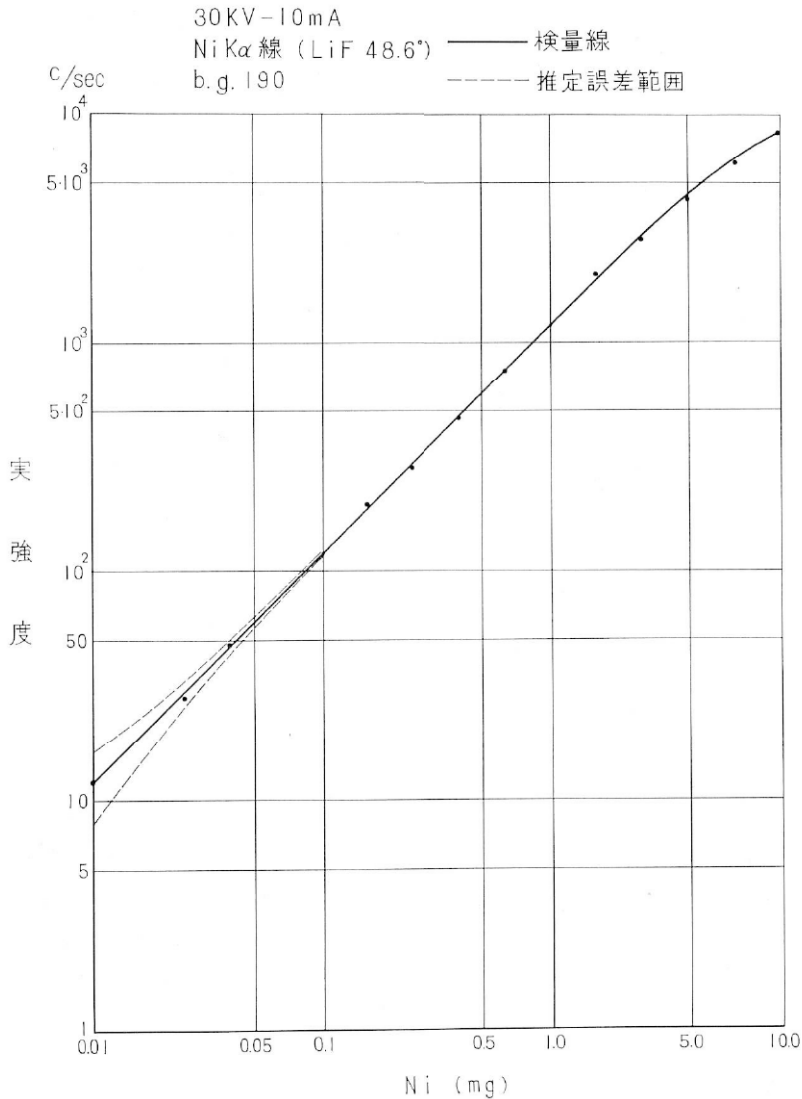
岩石を 6.1.1 に準じて操作し、塩酸溶液とする。これにくえん酸アンモニウム溶液を加えて、水酸化物の沈殿を防止し、アンモニア水で pH を 8~9 に調節する。ジチゾン四塩化炭素溶液でニッケルをその他の銅、亜鉛、コバルトなどの微量元素と抽出する。四塩化炭素相に硝酸、過塩素酸を加えて蒸発乾固し、有機物を分解する。希硝酸に溶解し、界面活性剤の存在でセルローズ粉末一定量と蒸発乾固後加圧成型し、けい光X線の強度を測定し、ニッケルを定量する。

### 6.2.2 試 薬

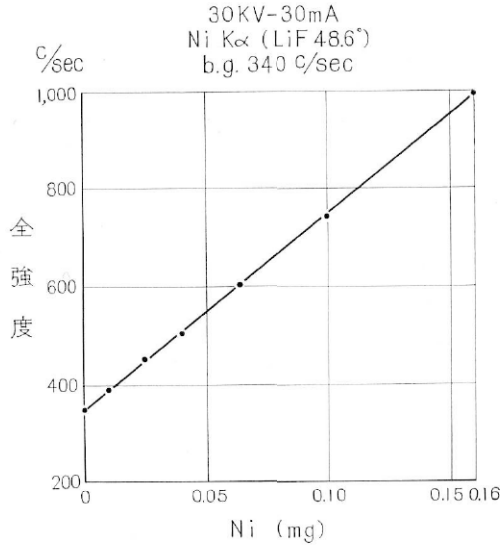
- 1) 塩酸
- 2) 硝酸、および硝酸 (1+9)
- 3) 過塩素酸
- 4) ふっ化水素酸
- 5) アンモニア水：等温蒸留などで精製するのが望ましい。
- 6) 炭酸ナトリウム
- 7) くえん酸アンモニウム溶液：くえん酸二アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_2\text{H C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$  100g を水に溶解して500mlにする。これにジチゾン溶液少量を加えてよく振りまぜて不純物とし

て含まれている微量元素を分離精製する。

- 8) ジチゾン溶液 (0.04%) : 精製したジチゾン0.2gを四塩化炭素500mlに溶解し、不溶解物を濾過する。この溶液を分液漏斗(2l)に移し、アンモニア水(1+100) 800mlを加え、振りまぜてジチゾンの水相に移し、四塩化炭素相を分離し、四塩化炭素を加え、振りまぜて洗浄し、四塩化炭素相が緑色となるまで繰り返す。水溶液相に四塩化炭素 200mlと塩酸(1+10) 100mlを加えて振りまぜ、ジチゾン四塩化炭素相に移す。静置後四塩化炭素相を分離する。さらに四塩化炭素 200mlを加えて振りまぜ、残ったジチゾンを抽出し、静置後四塩化炭素相を分離し、前の四塩化炭素と一緒にし、四塩化炭素を



第 4 図 けい光X線分析によるニッケルの検量線(1)



第 5 図 けい光X線分析によるニッケルの検量線(2)

加えて 500ml とする。

- 9) 四塩化炭素
- 10) フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 0.1g をエチルアルコール (95V/V%) 100ml に溶解する。
- 11) モノオレイン酸ソルビット溶液 (0.1V/V%)：東京化成製 Span #80 0.5ml を水に溶解して 500ml とする。
- 12) セルローズ粉末 (100~200メッシュ)
- 13) ニッケル標準溶液 (0.05mgNi/ml)：5.2.2 14) に同じ。

### 6.2.3 機 器

- 1) けい光X線分析装置：理学電機製 DF-2 型
- 2) 電動プレス：JACO 製

### 6.2.4 操 作

- 1) 試料0.5~1g<sup>注14)</sup>を取り、6.1.3 1)~2) の操作で分解し、塩酸溶液とする。
- 2) 分液漏斗 (100ml) に移し入れ、くえん酸二アンモニウム溶液 (20W/V%) 10ml を加える。フェノールフタレイン溶液 2~3 滴を加え、アンモニア水を加えて溶液を中和し、さらにアンモニア水を 1ml 加える。ジチゾン溶液 10ml を加え、振とう機で 2 分間振とうし、四塩化炭素相をビーカー (50ml) に分取する。この抽出操作を四塩化炭素相がうす緑色になるまで繰り返し、四塩化炭素相を前のビーカーに加える。
- 3) ビーカーに過塩素酸 2ml、硝酸 3ml を加え、水を加えて表面をおおい、水浴上で加熱し、四塩化炭素を蒸発後、砂浴上で蒸発乾固する。放冷後硝酸 1ml を加え、ふたたび蒸発乾固する。

注14) 塩基性岩石は 0.5 g、酸性岩石は 1~2g とるのが望ましい。2g とった時は分解試薬は、それに応じて増加させる。

- 4) 冷却後、硝酸 (1+9) 1 ml を加えて加温し、ビーカー内の硝酸塩を溶解し、モノオレイン酸ソルビット溶液 1 ml, セルローズ粉末を正確に 1.00g 加え、水を加えて、セルローズ粉末全部が水を含むようにする。水浴上で蒸発乾固する。
- 5) 乾固した粉末は電動プレスで径 1 インチ (2.54cm), 圧力 2,000 psi で 30 秒加圧成型する。
- 6) けい光 X 線装置で W 管球, 励起電圧 30kV, 電流 30mA で励起し、ふっ化リチウム (LiF) で分化し、48.65° のニッケル K $\alpha$  線の強度を測定し、標準ペレットのけい光 X 線強度と比較して分析する。

#### 6.2.5 標準ペレットの作成

ニッケル標準溶液 (0.05mgNi/ml) をビーカー (50ml) にそれぞれ、0.1~4 ml 正確に取り、硝酸 1 ml を加えて蒸発乾固する。6.2.4 4) 以下の操作で標準ペレットを作成する。

## 7. 参 考

参考として、標準岩石や、硫化鉱中のニッケルの分析値の一例を掲げる。

試料 カナダ硫化鉱 (標準値 1.51%)

分析方法	Ni (%)		平均
容量法	1.49	1.50	1.50
吸光光度法	1.48	1.48	1.48

試料	吸光光度法	けい光 X 線法	標準値 (ppm)
G-1	—	0	1~2
W-1	75	80	78
JG-1	5	5	6.1
JB-1	135	128, 120	148
Syenite	40, 38	42, 36	43

## 文 献

3. 化学的性質 4. 分析方法概論の文献としては、DALE, J. M. & BANKS, G. V. (1964), HILLEBRAND, W. F. et al. (1954) を主として参考とした。

公定分析法

- JIS M 8126—1971: 鉱石中のニッケル定量方法
- JIS M 8126—1962: 鉱石中のニッケルの分析方法
- JIS M 8223—1964: 鉄鉱石中のニッケル分析方法

- JIS K 0101—1966 : 工業用水試験方法, p. 86
- JIS K 0102—1971 : 工場排水試験方法, p. 118
- ISO R 315—1963 : Determination of Nickel in Manganese Ores.
- その他
- AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R., (1961) : *Spectrochemical Analysis* (2nd ed.), p. 227, Addison-Wesley Publishing Co.
- DALE, J. M. & BANKS, C. V., (1964) : *Nickel*, "Treatise on Analytical Chemistry" (Ed., Kolthoff, I. M., & Elving, P. J.), Part II, vol. II, p. 377, Interscience Publishing Co.
- 遠藤芳秀 他 (1969) : 原子吸光分析法による鉄鉱石中の酸化チタン, バナジウム, ニッケル, クロム, 鉛, ビスマスの定量, 分化, vol. 18, p. 833
- 浜口 博 (1970) : 超微量成分分析 1 —地球化学的試料, p. 280, 産業図書
- HILLEBRAND, W. F. et al. (1954) : *Applied Inorganic Analysis* (2nd ed.), p. 404, John Wiley & Sons.
- 齋加実彦 他 (1970) : 原子吸光分析法による鉱石, 硫酸銅, および粗銅中のニッケルの定量, 分化, vol. 19, p. 1282
- 磯野 清 (1963) : 鉱石中のニッケル分析法, 地質調査所化学課資料 (141) No. 28
- 磯野 清 (1957) : 吸光光度法による鉱石中の微量ニッケル定量法, 分化, vol. 6, p. 557
- メイソン, B. (1970) : 一般地球化学 松井義人 他 訳, 岩波書店
- 武者宗一郎 (1960) : 吸光光度分析—微量光分析法 (日本分析化学会編集新分析化学講座 3), 共立出版
- 日本分析化学会編 (1971) : 分析化学便覧 改訂二版, 丸善
- 日本分析化学会編 (1957) : 分析化学 (下) 実験化学講座 15, p. 325, 丸善
- 日本化学会編 (1966) : 化学便覧 基礎編 I, II, 丸善
- 名倉正人・飯田忠三 (1968) : 原子吸光分析法によるけい酸塩中のニッケルの定量, 分化, vol. 17, p. 17
- RANKAMA, K. & SAHAMA, Th. G. (1950) : *Geochemistry*, University of Chicago Press.
- SANDELL, E. B. (1959) : *Colorimetric Determination of Traces of Metals* (3rd ed.), p. 665, Interscience Publishing Co.
- スレーヴィン (1970) : 原子吸光分析, 下村 滋 他 訳, 広川書店
- SNELL, F. D. et al. (1959) : *Colorimetric Methods of Analysis*, vol. IIa, D. Van Nostrand Co., Inc.
- TAYLOR, S. R. (1965) : The application of trace element data to problems in petrology, *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 6, p. 133.
- 寺島 滋 (1971) : 原子吸光分析法によるけい酸塩中のコバルト, クロム, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロントリウム, 亜鉛の定量, 地調月報, vol. 22, p. 245

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析方法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 けい酸塩，よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(8)), 1967: 通則

General Rules.

No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.

No. 40 (201(8)), 1968: 石灰石，ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969: ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄

Gas Chromatography.

No. 42 (301(8)), 1969: けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子

Total Analysis of Silicate Rocks.

No. 43 (051(2)), 1969: 金属鉱床の地化学探査分析法(1) —東野徳夫

Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal Ores.

No. 44 (102(8)), 1970: 鉱石中の銅分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Copper in Ores.

No. 45 (104(2)), 1970: 鉱石中の亜鉛分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Zinc in Ores.

No. 46 (151(4)), 1970: 岩石中のウラン分析法—望月常一・大場きみじ

Chemical Analysis of Uranium in Rocks.

KISHI, H.  
OBA, K.

鉱石・岩石中のニッケル分析法

貴志晴雄・大場きみじ

地質調査所化学分析法, No. 47, p.1~19, 1972

5 illus.

鉱石・岩石のニッケル分析法を記述した。鉱石中のニッケル分析法は、ジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法 (Cu-PAN 指示薬) とジメチルグリオキシム抽出—ジメチルグリオキシム吸光光度法を、備考にジメチルグリオキシム重量法を記載した。岩石中のニッケル分析法は、吸光光度法と、ジチゾン抽出—けい光 X線分析法を記載した。

543.6 : 549.26



昭和 47 年 3 月 18 日 印刷

昭和 47 年 3 月 25 日 発行

## 工業技術院地質調査所

---

印刷者 小 林 銀 二

印刷所 泰成印刷株式会社

東京都墨田区両国3-1-12

METHODS OF  
CHEMICAL ANALYSIS IN  
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Isamu KOBAYASHI, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF  
NICKEL IN ORES AND ROCKS

By

Haruo KISHI

Kimiji ŌBA

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

地質調化学分析  
Chem. Anal. Geol.  
Surv.J., No.47, 1972