

原子吸光法によるニッケルの測定

Ni analysis by Atomic Absorption

はじめに

Introduction

Niは、珪ニッケル鉱や紅砒ニッケル鉱、硫鉄ニッケル鉱などの鉱石を焙焼して酸化物としたものを炭素で還元することで得られます。Niは展性、延性に富む銀白色の金属ですが、常温で極めて安定なことからメッキとして広く用いられます。Niの合金には、ステンレス鋼（Ni8%、Cr18%、主成分はFe）、硬貨に使用される白銅（Ni25%、Cu75%）、工芸品や楽器、食器等に用いられる洋銀（Ni10~20%、Cu40~70%、Zn20~30%）、発熱体としての用途のニクロム（Ni60~80%、Cr10~20%、Mn1~2%）などがあります。また、Ni-Zn電池やNi-Cd電池の電極材料、有機合成の触媒など、幅広い分野で利用されています。

Niは、人体中に約143 μg/kg存在しており、骨に最も多

く含まれています。腸からの吸収がほとんどないため、経口毒性は低いとされていますが、硫化ニッケルや酸化ニッケル等は、発ガン性を持ち、アレルギーの原因ともなります。アクセサリーに用いられるニッケル合金は、皮膚と接触してイオンとなり、生体物質と結合すると、ハプテン（弱い抗原）として働いて、強い抗原性を示します。これにより体内で免疫反応が起こり、皮膚炎などを生じさせる原因となります。

Niは、高融点・高沸点の金属であり、原子化しにくく、ファーンズ測定においても感度を得ることが難しい元素の一つですが、ここでは、炉内濃縮を用いた高感度分析をご紹介します。

M.Takasaka

ニッケルの基礎データ

Basic data of Ni

原子量 58.69

融点 1453 (NiSO₄ 99)

沸点 2732

酸化数 - 1 [Ni₂(CO)₆]²⁻
 0 [Ni(CO)₄]
 + 1 [Ni(PPh₃)₃Br]
 + 2 NiO, NiCl₂
 + 3 Ni₂O₃
 + 4 NiO₂
 + 6 K₂NiO₄

溶解度 NiCl₂・6H₂O 67.8g/100g水 (26)Ni(NO₃)₂・6H₂O 94.2g/100g水 (25)NiSO₄・7H₂O 39.7g/100g水 (20)

参考 元素111の新知识, 理化学辞典等

ニッケルの測定波長

Wavelength of Ni

nm	感度比
232.0	1.0
341.5	0.51
352.5	0.5
231.1	0.2
351.5	0.09

ファーンズ測定例

Furnace analysis of Ni

ファーンズ測定における感度向上の方法の一つに炉内濃縮があります。グラファイトキュベットへの試料注入量を増やすことで感度の向上が図られますが、注入量はキュベットの内容積によって制限を受けるため、通常、最大でも80 μL程度が1回の注入の限界量となります。また、加熱されたキュベットに試料を注入しながら同時に乾燥を行う、ホットインジェクション法がありますが、注入量を増やした場合、チューブの温度低下を招いて、乾燥が不十分なままでの測定となるおそれがあります。炉内濃縮は、一定量の試料をキュベットに注入し、乾燥と再注入を繰り返すことで炉内の試料量を増やす方法です。共存物の少ない試料の場合には、乾燥が終了後、再注入を行います。共存物を多く含む試料では、妨害成分をできるだけ取り除くため、灰化まで終了した後に再注入を行う方が望ましいです。炉内濃縮は、オートサンブラの繰り返し動作が多い、分析時間が長い等の理由で、1回注入による測定と比較した場合、コンタミネーションを受ける可能性が高まる点に留意する必要があります。反面、例えばホットプレートでの加熱濃縮など、器具や雰囲気からの汚染に注意を払う通常の濃縮操作よりも、むしろ、汚染源が少ない濃縮法とも言えます。

今回、炉内濃縮を用いてNiのファーンズ測定を行いました。キュベットにはパイロリ化チューブを使用し、

Table 1の加熱条件で分析しました。1回の注入量は80 μ Lとし、繰返し5回の濃縮を行いました。従って、400 μ Lの試料注入を行った場合とほぼ同等の感度が得られます。具体的には、まず80 μ Lを注入した後Table 1の一行目（乾燥ステップ）を実行し、一旦加熱をストップ、次に80 μ Lを注入し一行目の実行を繰り返し、5回目の注入後は最後のステップまで加熱しました。

5回濃縮による検量線をFig.1に、0.1ppb, 1ppbのピークプロファイルをFig.3, 4に示します。参考に、1回注入による検量線をFig.2に示します。5回濃縮した場合の定量下限は、およそ0.02ppbとなります。

Table 1 加熱条件
Heat Condition

温度 ()	時間 (秒)	加熱モード	ガス流量 (L/min)
150	20	RAMP	0.1
250	10	RAMP	0.1
800	10	RAMP	1.0
800	10	STEP	1.0
2500	3	STEP	0.0
2600	2	STEP	1.0

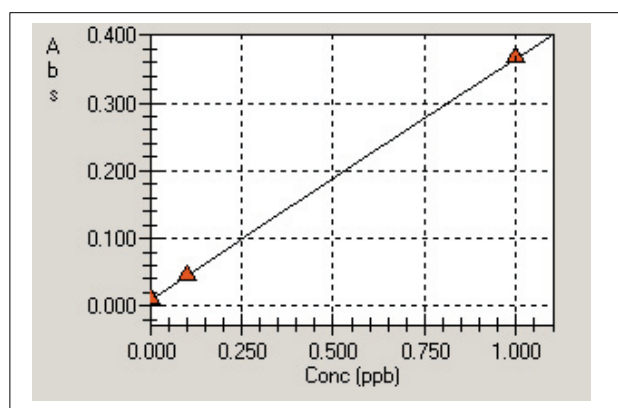


Fig.1 検量線(5回注入)
Calibration Curve (5times injection)

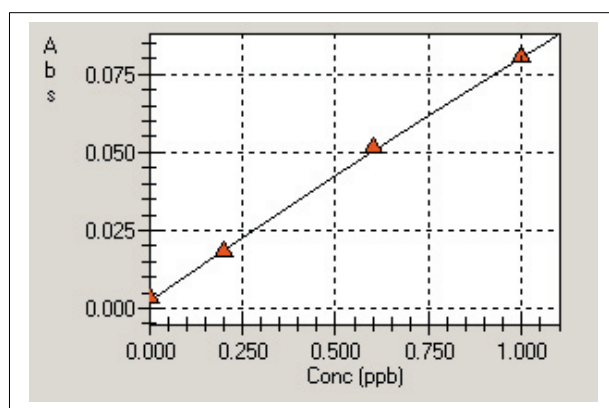


Fig.2 検量線(1回注入)
Calibration Curve (1time injection)

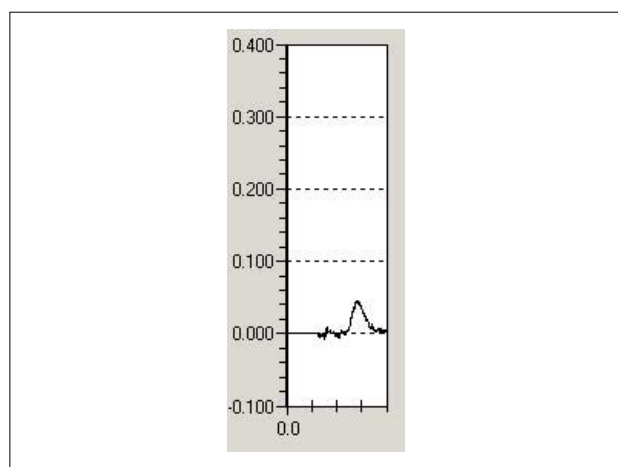


Fig.3 ピークプロファイル(0.1ppb)
Peak Profile (0.1ppb)

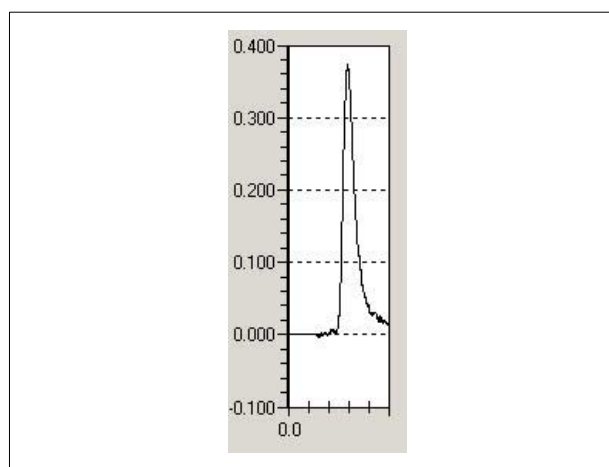


Fig.4 ピークプロファイル(1ppb)
Peak Profile (1ppb)

まとめ

Conclusion

Niは、土壌に約0.004%、海水に0.002mg/L程度存在していますが、濃度が低いため、環境からの汚染の影響を比較的受けにくい元素と言えます。Niには触媒作用があり、合金を生成し易いことから、ファーンズ測定では、Pdと同様、マトリックスモディファイアとして用いられています。反面、Niは吸収線を多く持つため、分光干渉の原

因となることがあります。例えば、Cdの測定波長228.80nmに対し、Niの228.84nmはバックグラウンドの原因となります。これは、D₂法による補正が難しい、近接線に起因するバックグラウンドの代表的な組合せですが、SR法の使用により精度の高い補正が可能です。