

原子吸光法によるナトリウムの測定

Na analysis by Atomic Absorption

はじめに

Introduction

ナトリウムは地殻中に酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウムに次いで多く存在しており、主に岩塩（NaCl）やチリ硝石（NaNO₃）、天然ソーダ（Na₂CO₃）等の鉱石として産出されます。また、海水には約34g/Lの塩類が含まれますが、ナトリウムイオンは塩化物イオンに次いで多く、11g/L程度溶存しています。

金属ナトリウムは、塩化ナトリウム（NaCl）及び塩化カルシウムの混合融解塩の電気分解により得られます。ナトリウムは、銀色の非常に柔らかい金属で、銀、銅、金に次いで大きな電気伝導度を持ちます。また、反応性に富み、水と激しく反応し、熱と水素ガスを発しながら水酸化ナトリウム（NaOH）に変わります。空気中において融点以上に加熱すると燃焼し淡黄色の過酸化ナトリウム（Na₂O₂）へと変化します。高温・高圧では、更に反応が進み、白色の超酸化ナトリウム（NaO₂）になります。

ナトリウムは、強い還元性を持ちますが、これを利用して、植物油の炭素二重結合部分に水素を添加したものがマーガリンです。また、融点が低く液体になり易い、熱伝導率が大きい、等の性質を有するため、原子炉から熱を取り出すための冷却材に用いられます。

ナトリウムからは種々の有用な塩類がつくられます。例えば、水酸化ナトリウムは、紙・パルプや石鹼などの化学工業分野で用いられます。なお、水酸化ナトリウムは吸湿しやすく潮解性を持つため、取扱いに注意が必要です。炭酸水素ナトリウム（NaHCO₃）は、中和剤や胃の制酸剤、重曹（ふくらし粉）などに使用されています。塩化ナトリウムは、調味料としての用途以上に、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、金属ナトリウム等の原料になります。

生体のナトリウムに関して、植物がナトリウムよりもカリウムを多く含有するのに対し、動物ではナトリウムが多く含まれます。人体には約1.5g/Kgのナトリウムが存在しており、その中で血液に0.9g/100mL含まれる塩化ナトリウムは、赤血球の形態の維持や細胞のイオンバランスの維持に関係しています。

ナトリウムの測定は、環境をはじめ、栄養表示の関連から食品の業界、また、ナトリウムは環境中に多く存在する元素であるため、汚染の指標として、半導体や電子材料等の工業分野でも広く行われています。

M.Takasaka

ナトリウムの基礎データ

Basic data of Na

原子量	22.99
融点	97.8 (NaCl 800.4, NaNO ₃ 308)
沸点	882.9 (NaCl 1413, Na ₂ SO ₄ 1429)
酸化数	- 1 例 液体アンモニア中の金属Na + 1 例 NaOH, NaCl, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ O + 2 例 NaO
溶解度	NaCl 35.8g/100g水 (20) NaNO ₃ 91.8g/100g水 (25)

参考：理化学辞典等

ナトリウムの測定波長

Wavelength of Na

	感度比
589.0nm	1.0
589.6nm	0.48
330.3nm	0.002

フレイム測定例

Flame analysis of Na

食品などの塩分を主体とするナトリウムの含量が多い試料の測定においては、希釈操作が不可欠です。しかし、希釈回数増加は、希釈誤差や汚染等の原因になるため、対応策として、希釈に代わり、装置感度を下げて測定を行う場合があります。フレイム分析における感度調節の簡便法に、パーナ角度を変える方法があります。角度の調整により、光路長が変わり、それに応じて感度が変化します。10cmパーナ使用時に、角度を90°へ変更した際の感度は、0°の時の約1/20になります。これは角度0°での光路長10cmと炎の厚み約5mmの比に相当します。

フレイム法によるナトリウム測定時の留意点の一つに、測定溶液への酸の添加があります。1000ppmナトリウム標準液自体には、酸は添加されていませんが、測定溶液への酸の添加は不可欠です。ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属の分析において、酸を添加せずに測定したケースでは、検量線が低濃度で下に凸になる、酸が添加されている場合と比較して感度が低目になる、等の傾向が見られます。これらの現象は、主に、イオン化干渉によるものですが、酸添加により抑制することができます。

ナトリウムの分析線はD2ランプがカバーする領域（190～430nm）より長波長側にあることから、バックグラウンド補正にD2ランプを用いることができません。通常、長波長領域においては、問題となるようなバックグラウンドが生じることはまれであるため、補正無しでの測定が行われますが、この領域でバックグラウンドが無視できない場合に有効な補正がSR（自己反転）法です。Fig.1, 2に補正なしでの、Fig.3, 4にSR法を使用した場合のプロファイルと検量線を示します。

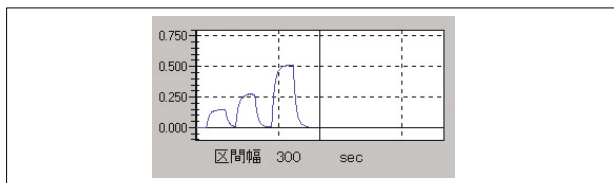


Fig.1 プロファイル(バックグラウンド補正なし)
Profile without B.G.C.

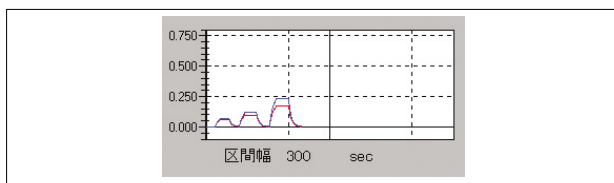


Fig.3 SR法による測定
Profile of SR method

ファーンズ測定例

Furnace analysis of Na

ナトリウムは汚染されやすい元素であると同時に、感度が非常に高いため、最高感度で測定した場合、ブランクからもナトリウムを検出してしまふことがしばしばあります。この問題は、原子化時にArガスを流し、感度を下げた測定を行うことで解消されます。ファーンズ法において、測定感度を下げる方法には、これ以外に、分析波長を変える、試料注入量を減らす、などがあります。

589.0nmと589.6nmの両波長について感度比較を行った例をFig.5, 6, 7, 8に示します。試料注入量を10 μ LとしFig.9の加熱条件で測定しました。また、グラファイトチューブはプラットフォームチューブを使用しました。いずれの分析も原子化時にArガスを0.2L/min流し感度を下げています。

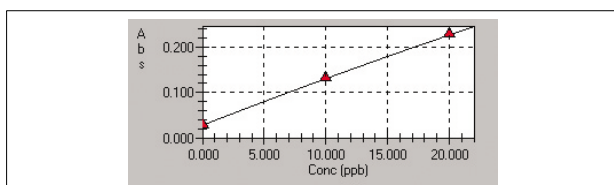


Fig.7 Naの検量線(589.0nm)
Calibration Curve of Na

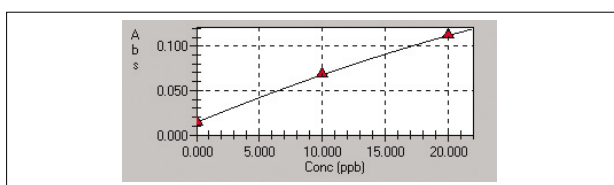


Fig.8 Naの検量線(589.6nm)
Calibration Curve of Na

	温度	加熱時間	加熱方式	Ar流量
1	250	20	RAMP	0.1
2	250	10	RAMP	0.1
3	800	10	RAMP	1.0
4	800	10	STEP	1.0
5	1800	3	STEP	0.2
6	2500	2	STEP	1.0

Fig.9 加熱条件
Heat condition

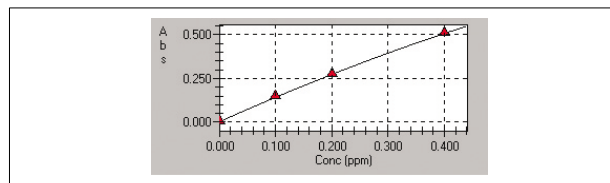


Fig.2 検量線(バックグラウンド補正なし)
Calibration Curve without B.G.C.

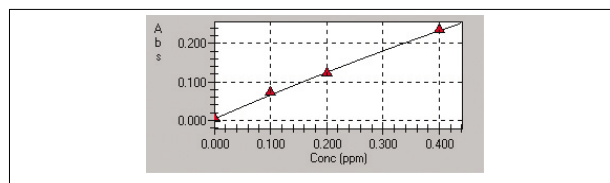


Fig.4 SR法による検量線
Calibration Curve of SR method

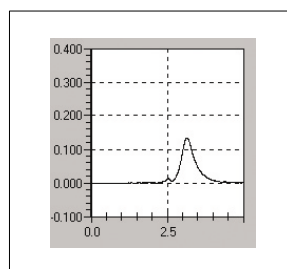


Fig.5 ファーンズプロファイル例
(589.0nm)
Profile of furnace method

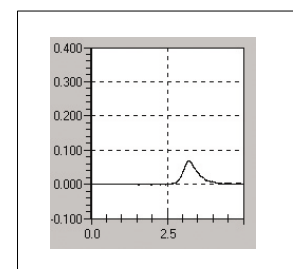


Fig.6 ファーンズプロファイル例
(589.6nm)
Profile of furnace method

まとめ

Conclusion

原子吸光分析の際には、測定元素に関わらず、試料中の共存物による干渉には充分、注意が必要です。イオン化電位の低いアルカリ金属に属しているナトリウムでは、フレイム測定において、イオン化干渉が問題となります。特に、ナトリウム同様、イオン化しやすい金属が、試料中に多く共存する場合には顕著に見られます。イオン化干渉の抑制には、更にイオン化しやすい元素を、標準液と試料に同量添加するのが効果的です。この干渉抑制剤として、カリウムやセシウムがよく用いられます。

ファーンズ測定では、試料中の塩化物イオンの存在が、塩化物生成の要因となります。一般的に、塩化物は融点が低く、揮散し易いため、塩化物生成は、感度や再現性の低下の原因となります。このため、ファーンズ測定の溶液調製では、通常、塩酸よりも硝酸が使用されます。ところが、ナトリウムの場合には、その塩化物(NaCl)と硝酸塩(NaNO₃)とでは、塩化物の融点の方が高いため、揮散抑制の点では、硝酸よりも塩酸の添加の方が効果的であるといえます。一方、硝酸は、NaClが妨害成分となるような元素を測定する際に、NaClをNaNO₃に変化させ、灰化時に揮散し易くする目的で添加される場合があり、これなどは硝酸の干渉抑制剤的な使い方といえるでしょう。

ナトリウムは、地殻中に2.63%、土壌中に0.63%程度含まれており、環境からの汚染を受け易いと言えます。電子・半導体分野などではカルシウムや亜鉛等の元素と並んで汚染の指標として用いられます。このことからナトリウムの極微量分析を行う際は、環境・器具・試薬等に配慮し、汚染に留意した測定を心がけなければなりません。