

## 原子吸光法によるカリウムの測定

K analysis by Atomic Absorption

## はじめに

Introduction

Kは、地殻中では、主にケイ酸塩として存在します。また、海水中にも400ppm程度含まれますが、Naと比較し、約1/30の濃度です。これは、風化によって岩石から遊離したNa<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>のうち、Na<sup>+</sup>がそのまま海に流出するのに対し、K<sup>+</sup>は土壌中のコロイド物質に吸着され、それを植物が吸収するため、海への流出が少ないことに起因します。KOHやKClを熔融電解することで得られるKは、銀白色の柔らかい金属で、空気中では速やかに酸化され、また、水とは爆発的に反応し発火することから、石油中に貯蔵します。Kは、超酸化物（スーパーオキシド）KO<sub>2</sub>を生成する、反応性に富む等の点で、同じアルカリ金属のNaと異なります。Kの化合物では、KNO<sub>3</sub>はマッチや花火などの酸化剤、KOHは石鹼、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>はガラス原料、KClは配合肥料などに用いられます。

Kは、蛋白質の合成や細胞内外の水分の輸送、信号の伝

達など様々な生理作用に関連しており、生物にとって必須元素です。人体中には2g/kgのKが存在し、筋肉は16000ppm、血液は2100ppmのKを含みます。食物中のKは小腸で吸収され、過剰なKの90%程度が腎臓から、その他は糞便と汗に排泄されます。ホメオスタシスの働きにより、Kの欠乏はほとんどないと考えられますが、激しい下痢や嘔吐によってKが欠乏すると不整脈等の症状が現れます。一方、尿毒症や尿路閉塞時には、高カリウム血症となることがあり、やはり不整脈など心電図上の異常が起ります。KClは、Kの補給剤やリンゲル液（1L中NaCl 8.6g, KCl 0.3g, CaCl<sub>2</sub> 0.33g）の成分、利尿剤などの医薬品としても用いられています。

今回、Kのファーンズ測定を例にピーク高さ法とピーク面積法の違いや利用法についてご紹介します。

M.Takasaka

## カリウムの基礎データ

Basic data of K

原子量	39.098
融点	63.7 (KCl 776, KNO <sub>3</sub> 339, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1069)
沸点	774 (KCl 1500)
酸化数	-1 液体アンモニア中 +1 K <sub>2</sub> O, KOH, KCl
溶解度	KNO <sub>3</sub> 31.6g/100g水 (20) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 11.1 g/100g水 (20)

参考 理化学辞典等

## カリウムの測定波長

Wavelength of K

	感度比
766.5nm	1.0
769.9nm	0.25
404.4nm	0.003

## ファーンズ測定例

Furnace analysis of K

ファーンズ測定におけるピーク信号処理には、ピーク高さ法とピーク面積法があります。ピーク高さ法が採用できる条件として、少なくとも標準液と試料のピーク形状が相似であることが挙げられます。相似であることが、そのまま分析値の正確さを保証するものではありませんが、ピーク信号処理の選択に際しては、前もって標準液と試料のピーク形状を比較しておく必要があります。形状が異なる原因には、試料中の共存物による干渉や不適切な加熱条件などが考えられます。試料中に原子化を抑制する成分が含まれる場合、ピーク幅が広がる現象が見られることがあります。逆に、ピーク形状がシャープになるケースでは、原子化を促進する成分を含んでいる可能性があります。ピーク形状に差異がある場合には、ピーク面積法の採用により、ある程度の測定精度の向上が期待できます。ただ、完全とは言えないため、最初に回収率試験を行い、その結果から検量線法と標準添加法のいずれの方法を選択するか判断します。標準液の添加濃度や加熱条件等の標準添加法における分析条件の妥当性の確認は、ピーク高さ法の結果とピーク面積法の結果を比較することで可能です。標準添加法の効用からすれば、ピーク高さ法とピーク面積法それぞれの分析値は一致するはずですが、異なる場合には、例えば、検量線の濃度範囲が、標準添加法的前提である直線領域から外れていることが、

考えられるため、試料の希釈率や標準液の添加濃度を見直すなどの条件変更が必要となります。

Kにおけるピーク高さ法とピーク面積法の比較例を示します。グラファイトキューベットには高密度チューブを使用し、試料注入量は20 $\mu$ Lとしました。表1の加熱条件で、原子化時にArガスを0.1L/min流した場合と止めた場合のピーク高さを用いた検量線 (Fig.1, 3) とピーク面積を用いた検量線 (Fig.2, 4) の例です。通常、ピーク高さ法と比較し、ピーク面積法の指示値は小さくなるため、同一濃度であっても検量線の直線範囲は異なります。また、感度調整などの目的で、原子化時にArガスを流した場合のピーク形状は、ガスを止めた場合と比較してシャープになる傾向があります。

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
2000	2	STEP	0.1 / 0
2500	2	STEP	1.0

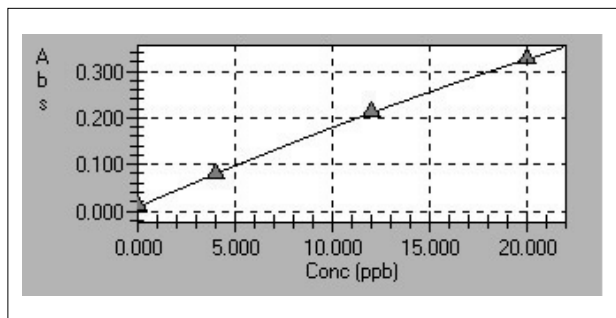


Fig.1 検量線(ピーク高さ ガス流量0.1)  
Calibration Curve (Peak Height, Gas 0.1)

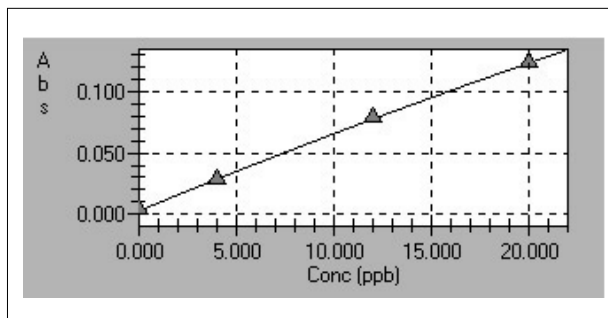


Fig.2 検量線(ピーク面積 ガス流量0.1)  
Calibration Curve (Peak Area, Gas 0.1)

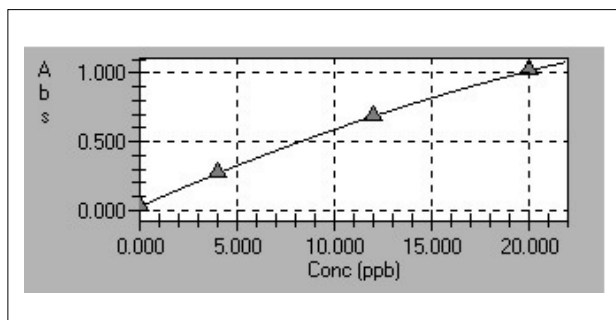


Fig.3 検量線(ピーク高さ ガス流量0)  
Calibration Curve (Peak Height, Gas 0)

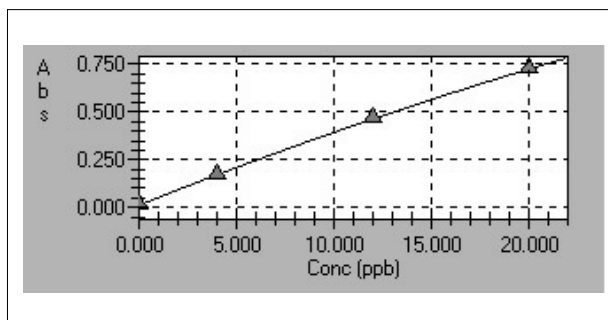


Fig.4 検量線(ピーク面積 ガス流量0)  
Calibration Curve (Peak Area, Gas 0)

## まとめ

### Conclusion

Kは地殻に2.4%、土壌に1.4%程度含まれ、NaやZnなどと同様に環境からの汚染を受け易い元素です。従って、Kの微量分析では、実験環境はもとより器具や試薬からの汚染にも留意する必要があります。また、グラファイトチューブにKが不純物として含まれるケースで、原子化温度が高すぎるとチューブ自体のKが原子化され、ブランク値が高くなる、ピークが割れる等の現象が起きることがあります。

他の元素においても同様な現象が見られる場合は、原子化温度が必要以上に高く設定されていないか確認下さい。KClやKI等のKのハロゲン化物は、他の元素の測定時には、バックグラウンドの原因成分となります。これらを灰化時に揮散しやすい形態に変えるためには、硝酸添加が有効です。これはKの硝酸塩が比較的低融点であることを利用しています。