

原子吸光法によるカルシウムの測定

Ca Analysis by Atomic Absorption

はじめに

Introduction

Caは自然界において大理石や石灰石などの炭酸塩，石膏（ CaSO_4 ），ホタル石（ CaF_2 ），リン灰石（ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ）等の様々な化合物として存在します。Caは銀白色の結晶で酸素やハロゲンと常温で反応します。また，水素や炭素，窒素，ケイ素，リンとは加熱することで結合します。Caは二価の化合物をつくり，その多くは白色を呈します。漂白剤やプールの滅菌剤として用いられるさらし粉（ $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ），胃の制酸剤として有効な CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ など，Caには様々な用途があります。

また，Caは70 Kgの成人では体内に約1 Kg存在し，その約99%は骨中にヒドロキシアパタイトとして含まれ，筋肉に140~700 ppm，血中に約61 mg/dL含有します。Caは骨の構成要素，生体膜の安定化と透過性の維持，筋肉

の収縮等，体内で様々な機能を有します。例えば骨形成にはCaとリン酸が十分供給されることと血漿中のCa濃度を約10 mg/dLに維持することが必須です。成人一日当りのCa摂取量は600~1400 mgですが，血中のCa濃度が低下すると神経の興奮によって筋肉が収縮し痙攣が起こります。

Caの欠乏症には，経口あるいは静脈注射で CaCl_2 が与えられます。一方，高カルシウム血症では尿毒症を伴って腎臓の石灰化が引き起こされます。このようにCaの過不足は人体に多大な影響を及ぼすため，昨今，体内のCaバランスを保つ様々なサプリメントや機能性食品が開発販売されています。

今回はCaのフレイム分析における干渉とその対処法についてご紹介します。

Caの基礎データ

Basic Data of Ca

原子量	40.078
融点	838 (CaCl ₂ 774 , Ca(NO ₃) ₂ 561 , CaSO ₄ 1450)
沸点	1480 (CaCl ₂ 1600)
酸化数	+2 CaO , CaO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaF ₂ , CaCl ₂ , CaC ₂
溶解度	CaCl ₂ 74.5 g/100 g水 (20) Ca(NO ₃) ₂ 129.9 g/100 g水 (20) CaSO ₄ 0.298 g/100 g水 (20)

参考 元素111の新知識，理化学辞典等

Caの測定波長

Wavelength of Ca

nm	感度比
422.7	1.0
239.9	0.005

フレイム測定例

Flame Analysis of Ca

CaはMg, Sr, Baといった他のアルカリ土類元素同様，イオン化干渉や化学干渉を受け易い元素です。化学干渉の代表的な例として，Caのフレイム測定におけるリン酸の影響がありますが，これは，フレイム中でCaとリン酸が結合し難解離性分子のリン酸カルシウムが形成されることで生じます。フレイム測定での干渉の対処法には標準添加法，干渉抑制剤， $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ フレイムの使用などがあります。標準添加法は干渉対策で広く用いられませんが，干渉が大きく，感度が著しく低下した試料では正確な分析値を得ることが困難な場合があります。の干渉抑制剤としてはLaが代表的で，試料と標準液に数1000 ppm程度を同量添加します。ただ，試料中の妨害成分が多量な場合は抑制剤の効果が十分に発揮されないケースもあります。の $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ フレイムは，その3000 の高温で難解離性化合物の結合を断ち切り，干渉を抑制します。ただ，アルカリ元素やアルカリ土類元素は高温で容易にイオン化されるため，感度低下を来たすことがあります。試料中の共存物の影響が甚大な場合は以上の対処法を組み合わせて用いることも効果的です。

Caに対する干渉物質の一つにAlがありますが，以下，La 2000ppm添加，Al 10ppm添加，Al 10 ppmとLa 2000 ppm添加の3種類の標準液系列（0, 0.5, 1, 2 ppm）について，Air-C₂H₂フレイムおよび $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ フレイムにて測定した検量線の例を図1~6に示します。いずれのフレイムでもLa添加によりAlの干渉が抑制されていることが分かります。

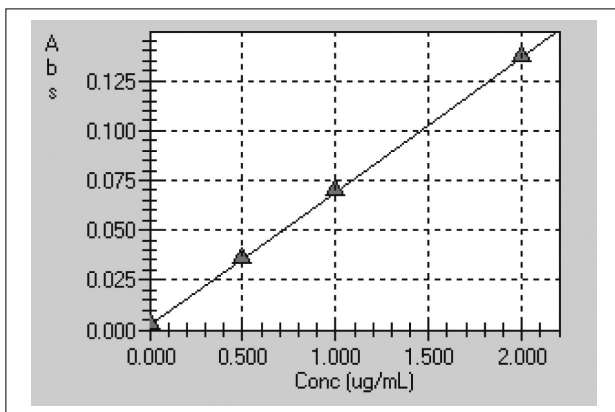


Fig.1 検量線 (La添加, 空気-アセチレン)
Calibration Curve (Add La, Air-C₂H₂)

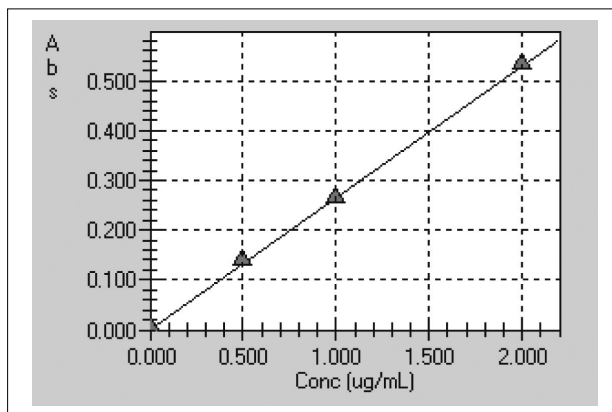


Fig.4 検量線 (La添加, 亜酸化窒素-アセチレン)
Calibration Curve (Add La, N₂O-C₂H₂)

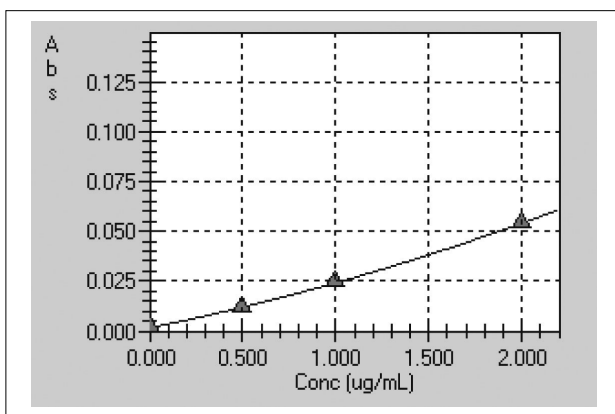


Fig.2 検量線 (Al添加, 空気-アセチレン)
Calibration Curve (Add Al, Air-C₂H₂)

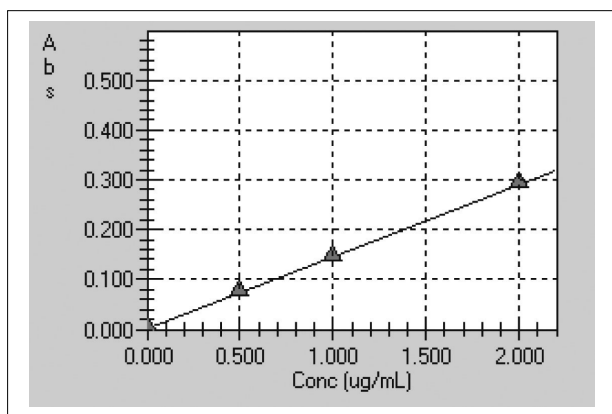


Fig.5 検量線 (Al添加, 亜酸化窒素-アセチレン)
Calibration Curve (Add Al, N₂O-C₂H₂)

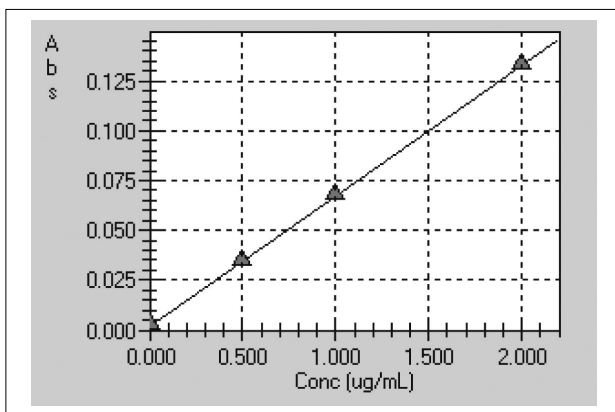


Fig.3 検量線 (Al/La添加, 空気-アセチレン)
Calibration Curve (Add Al/La, Air-C₂H₂)

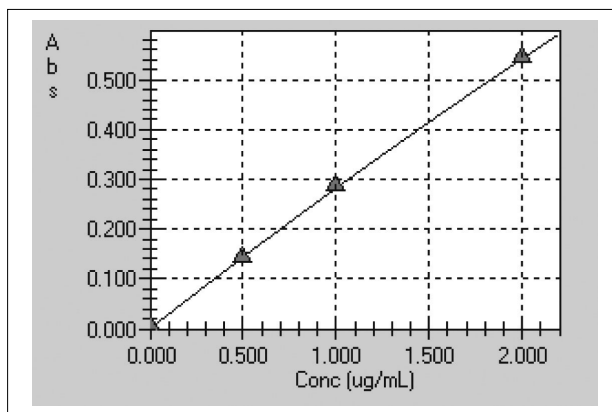


Fig.6 検量線 (Al/La添加, 亜酸化窒素-アセチレン)
Calibration Curve (Add Al/La, N₂O-C₂H₂)

まとめ

Conclusion

今回ご紹介したLa添加とN₂O-C₂H₂フレイムを併用する例として、公定法では日本薬局方のタルク中Caの測定が挙げられます。タルク(含水ケイ酸マグネシウム)には関連鉱物として、クロライト(含水ケイ酸アルミニウムマグネシウム)

やマグネサイト(炭酸マグネシウム)、カルサイト(炭酸カルシウム)およびドロマイト(炭酸カルシウムマグネシウム)を含むことがあり、これらの共存成分由来の干渉を取り除く目的で干渉抑制剤と高温フレイムが併用されています。

初版発行：2009年3月

 **島津製作所** 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。