

有害物による公害の衛生化学的研究 (第3報¹⁾)
原子吸光光度法によるカドミウム定量法の検討

菅野三郎, 福井昭三,^{2a)} 節田節子,
内藤昭治, 金子幹宏, 松崎淳三^{2b)}
神奈川県公害センター,^{2a)} 神奈川県衛生研究所^{2b)}

Hygienic Chemical Studies on Public Hazards by Harmful Substances. III.¹⁾
Some Examinations on the Atomic Absorption
Spectroscopic Determination of Cadmium

SABURO KANNO, SYOZO FUKUI,^{2a)} SETSUKO SETSUDA
SYOJI NAITO, MIKIHIRO KANEKO and JUNZO MATSUZAKI^{2b)}
*Kanagawa Prefectural Public Hazards Prevention Center^{2a)} and
Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory^{2b)}*

(Received October 16, 1970)

In the atomic absorption spectroscopic determination of cadmium, ammonium pyrrolidylidithiocarbamate (APDC) was used as the chelating reagent but it was found that sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) was better than APDC. Cadmium pyrrolidylidithiocarbamate was slightly soluble in most organic solvents and fairly soluble only in methyl isobutyl ketone, but cadmium diethyldithiocarbamate was easily soluble in most organic solvents. Therefore, extraction efficiency of cadmium complex from the aqueous solution with methyl isobutyl ketone was very good in the case of cadmium diethyldithiocarbamate. This experimental fact resulted in the simplified procedure and high recovery ratio.

まえがき

カドミウムによる環境汚染暫定対策要領(厚生省, 昭和44年9月)によれば, 水中のカドミウム濃度 0.01ppm を環境汚染調査のための目安としている. したがって, 測定法としては 0.01 ppm を正確に定量出来ることが要求される. Cd の定量法としてはピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) のカドミウム錯塩をメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出したのち, 原子吸光光度定量を行なう方法¹⁾ (以下 A PDC 法と記す) が報告されているが, 今回著者らはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 錯塩をメチルイソブチルケトンで抽出し, 原子吸光光度定量を行なう方法 (以下 DDTC 法と記す) を検討したところ, APDC 法より有利であることを知った. すなわち, DDTC を用いる方法の方が

種類は MIBK に限らない.

- (2) 塩析用の塩濃度が低くても良い.
- (3) 試料溶液量の変動が, 抽出率にそれほど影響を与えないので, かなり大量の試料溶液を使用することが可能であり, したがって相対的に感度も向上させ得る.

などの利点があることがわかった.

実験の部

定量試験法

- 試薬 1) 10% DDTC 溶液——DDTC (和光純薬製) 10g を水に溶かして 100 ml とする.
- 2) MIBK——市販試薬 (特級).
- 3) カドミウム標準溶液——金属カドミウム 0.100g を 10% 硝酸 50 ml に溶かし煮沸し, 水を加えて 1000 ml とする. この 10 ml をとり, 水を加えて 1000 ml とする.

1) 第2報: 菅野三郎, 福井昭三, 金子幹宏, 内藤昭治, 節田節子, 衛生化学, 17, 19 (1971).

2) Location: a) Nakamura-cho, Minami-ku, Yokohama (横浜市南区中村町); b) Nakao-cho, Asahi-ku, Yokohama (横浜市旭区中尾町).

カドミウム標準溶液 1 ml = 1 μg Cd²⁺

装置 島津マルチチャンネル原子吸光光度計 MAF-1 型. 光源は Westinghouse 社製のカドミウム中空陰極ランプを使用. 燃料としてアセチレン, 助燃剤として空気を用い, これをラミナーフローバーナーで燃焼させる.

試験溶液の調製 1) 河川水, 工場排水, 飲料水——試料が濁っていない場合は直ちに試験溶液とする. 試料が濁っている場合は次のように操作する. 試料 200—500 ml をとり, BTB 試液数滴を加え, 液が青色から黄色に変わるまで 10% 塩酸を加え, さらに 10% 塩酸 2 ml を追加したのち, 約 20 ml 以下になるまで蒸発濃縮する. ついで, 水を加えて 100 ml とし, 試験溶液とする. 同様に操作して空試験溶液を調製する.

2) 固体試料——細切した試料 10—30 g をケルダールフラスコにとり, 水 10—40 ml および硝酸 40 ml を加え, 硫酸 20 ml を加えたのち徐々に加熱する. 分解液が淡黄色澄明にならないときは, 冷後, 硝酸 5 ml を加えて再び加熱する. 必要があれば硝酸の添加をくり返す. 分解液が淡黄色澄明となったならば冷却する. これに水 50 ml および飽和シュウ酸アンモニウム溶液 25 ml を加えて, 硫酸の白煙が発生するまで加熱する. 冷後, 水を加えて 100 ml とし, 試験溶液とする.

同様にして空試験溶液を調製する.

試験操作 試験溶液 V ml (容量は 50 ml 以下) および空試験溶液 V ml をとり, 25% 酒石酸カリウムナトリウム溶液 10 ml を加え, BTB 試液数滴を加えて, 液が黄色から青緑色になるまで強アンモニア水を加えたのち, 水を加えて 100 ml とする.

これに, 硫酸アンモニウム 15 g を加え, つぎに 10% DDTC 溶液 5 ml を加えて数分間放置したのち, MIBK 10 ml で抽出し, 下記の条件で吸光度を測定し A および A₀ とする.

別に, カドミウム標準溶液 v ml (5—20 ml), 後記の吸光度 A_s が 0.4—0.7 程度になるように, 機種別に選ぶ) および水 v ml について同様に操作し, その吸光度を A_s および A₀ とすると, 試料中のカドミウム濃度 C (ppm) は次式から求められる.

$$C = v \times \frac{A - A_0}{A_s - A_0} \times \frac{\text{試験溶液全量 (ml)}}{V} \times \frac{1}{\text{試料採取量 (ml または g)}}$$

測定条件

波長 : 2288 Å

スリット幅 : 0.2 mm

光電管電圧 : 450 V

ランプ電流 : 10 mA

ガス圧 : アセチレン 0.2 kg/cm²

空気 1.5 kg/cm²

バーナー : 5 cm ラミナーフローバーナー

バーナー高 : 3.2 cm

結果および考察

1. 検量線

本法による検量線の 1 例を Fig. 1 に示す.

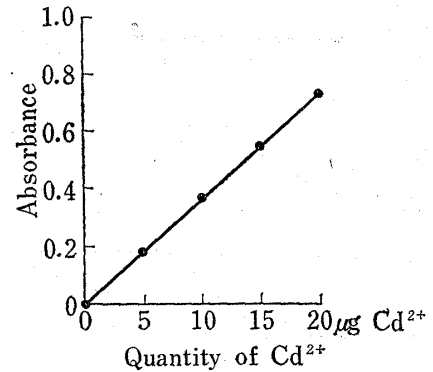


Fig. 1. Calibration Curve

2. pH の抽出におよぼす影響

カドミウム標準溶液 2 ml をとり, 水 20 ml を加え, 硫酸アンモニウム 15 g を加え, 硝酸およびアンモニア水を用いて pH 1—9 に調整し, 10% DDTC 5 ml および 10% APDC 5 ml を加え, それぞれ MIBK 10 ml で抽出したさいの吸光度を Fig. 2 に示す.

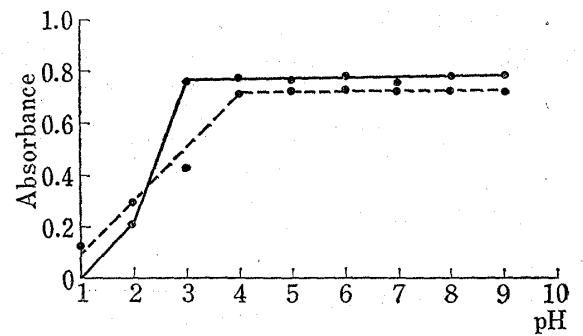


Fig. 2. Influence of pH on the Extraction of Cd²⁺

—●—: DDTC, MIBK system
 - - -●- - : APDC, MIBK system

APDC 試薬では pH 4—6 でほぼ一定の吸光度を示し, DDTC では pH 3—9 で, ほぼ一定の吸光度を示した. すなわち, 抽出に適した pH の範囲は DDTC の方がわずかに広い. 本試験操作において BPTB 試液で中和した段階の pH は約 7.0 で硫酸アンモニウムを加えると pH 約 6.5 になり, APDC あるいは DDTC のいずれを用いても pH は最適範囲に入る.

3. 塩濃度の影響

カドミウム標準溶液 2 ml に水 20 ml を加え、BPTB 試液で中和したのち、これに 1 M, 2 M, 4 M および飽和の硫酸アンモニウム溶液を加えて、全量 50 ml とし、1% APDC および 1% DDTC 5 ml ずつを加えたものをそれぞれ MIBK 10 ml で抽出し、吸光度を測定して Fig. 3 の結果を得た。

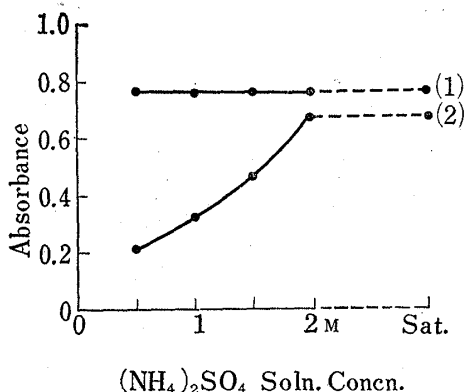


Fig. 3. Influence of Concn. of (NH₄)₂SO₄ Soln. added to the Sample Solution on the Extraction of Cd²⁺

(1) DDTC, MIBK system
(2) APDC, MIBK system

すなわち、APDC を用いた場合、硫酸アンモニウム溶液の濃度が 2 M 以下になると吸光度が低下し、抽出が不完全になるが、DDTC を用いれば硫酸アンモニウム濃度の広い範囲にわたって一定の吸光度を示した。

4. 液量と抽出率

3 M 硫酸アンモニウム溶液 25, 50, 100, 200, 500 ml とり、それぞれにカドミウム標準溶液 2 ml を加え、数分放置したのち、MIBK 10 ml で抽出する。水層を別の分液ロートにとり、さらに MIBK 10 ml で抽出した結果を Fig. 4 に示す。

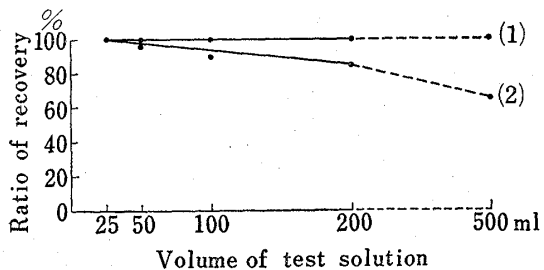


Fig. 4. Effect of Volume of Test Solution on Recovery of Cd²⁺

(1) DDTC, MIBK system
(2) APDC, MIBK system

APDC の場合は液量の増加とともに回収率が低下するが、DDTC の場合は液量が変動しても回収率はほぼ

一定であり、液量に関係なく抽出は完全であると考えられる。したがって、大量の液量をとることにより相対的に感度を高めることができる。

5. 溶媒と抽出

溶媒としてケトン系は MIBK およびメチル-*n*-アミルケトン、エステル系は酢酸エチルおよび酢酸 *n*-ブチルを選び 2 に従って操作し、吸光度を比較し Table I の結果を得た。

TABLE I. Extraction Efficiency of Cd²⁺ Complex of APDC and DDTC by Some Kinds of Solvent

Amount of Cd ²⁺ (μg)	Solvents	Absorbance	
		APDC	DDTC
20	methyl isobutyl ketone	0.50	0.61
	butyl <i>n</i> -amyl ketone	0.31	0.47
20	<i>n</i> -butyl acetate	0.06	0.50
	ethyl acetate	0.07	0.66

Table I に示したようにカドミウムの APDC コンプレックスはケトン類に抽出され、エステル類にはほとんど抽出されないが、DDTC コンプレックスはケトン類およびエステル類のいずれにもよく抽出される。

6. 試薬の安定性

2 に従って操作し、1% APDC および 1% DDTC を当日、11日前、17日前、60日前に調製したものを各 5 ml ずつをそれぞれに加え、MIBK 10 ml で抽出した結果を Fig. 5 に示す。

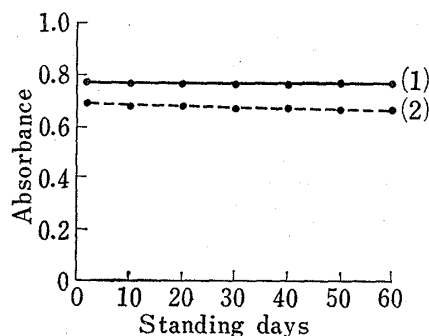


Fig. 5. Stability of the Chelate Reagent Solution

(1) DDTC
(2) APDC

APDC は 60 日すると若干吸光度が低下してきたが、DDTC は 60 日過ぎてもしっかり安定であった。

7. 共存イオンの影響

カドミウム標準溶液 2 ml に各金属イオン 200 μg を添

加し、水を加えて 25 ml とし、2 に従って操作した結果を Table II に示す。

TABLE II. Effect of Co-existing Ions

Cd ²⁺ added (μg)	Ions	Added (μg)	Absorbance
20	—	0	0.70
20	Si ⁴⁺	200	0.70
20	Cr ³⁺	200	0.68
20	Mg ²⁺	200	0.70
20	Ca ²⁺	200	0.70
20	Na ⁺	200	0.70
20	K ⁺	200	0.70
20	Zn ²⁺	200	0.68
20	Pb ²⁺	200	0.70
20	Ni ³⁺	200	0.70
20	Al ³⁺	200	0.68
20	Mn ²⁺	200	0.68
20	Cu ²⁺	200	0.70
20	Fe ³⁺	200	0.70
20	NO ₃ ⁻	1000	0.70
20	Cl ⁻	1000	0.70
20	SO ₄ ²⁻	1000	0.70
20	PO ₄ ³⁻	1000	0.70
20	CO ₃ ²⁻	1000	0.70

ほとんどの金属イオンは 200 μg 添加した場合、影響は認められなかった。Mn²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ 各 500 μg 添加した場合でも影響は認められなかった。ただし APDC では妨害しないとされている Al³⁺ が若干妨害を示した。また DDTC を用いた場合、共存陰イオンの影響はほとんど認められなかった。

む す び

APDC-MIBK 抽出系と DDTC-MIBK 抽出系を用いるカドミウムの原子吸光分析法による定量法を比較し、DDTC-MIBK を用いる抽出法は APDC を用いる定量法に比べ次のような利点をもつことがわかった。

- (1) APDC に比べ試薬が安価である。
- (2) APDC に比べ容易に水に溶ける。
- (3) APDC に比べ溶媒を選ばない。すなわち、ケトン類でもエステル類でも抽出出来る。
- (4) APDC と比較し、大量の硫酸アンモニウムを必要としない（試料液の塩濃度は 0.5 M 以上であればよい）。
- (5) APDC 法では液量が増加すると回収率が低下するが、DDTC 法では液量の変動しても抽出率はほとんど変動しない。したがって相対的に感度を高めることが出来る。
- (6) 試薬は調製後 2 ヶ月してもまったく安定である。