短 報

黒鉛炉原子吸光法による尿中カドミウムの
直接定量法の検討Determination of Cadmium in Urine
by Flameless Atomic Absorption
Spectrophotometry

Key words: cadmium; urine; flameless atomic absorption spectrophotometry

微量金属の高感度分析法である黒鉛炉原子吸光法は、再現性が悪く、また共存する金属イオンや塩類の干渉が大きいことも良く知られている。この分析法を用いて、正確な定量値を求めるためには干渉の軽減、または成分の均質化を図る必要がある。干渉を軽減する方法としては、抽出分離する方法¹⁾、分離カラムを用いる方法²⁾、干渉抑制剤を用いる方法^{3,4)}などが提唱されている。我々は、従来干渉抑制剤として1%硝酸溶液を用いて、尿中カドミウム(Cd)の定量を行ってきた。しかし、クレアチニンによる補正値をみると、クレアチニン 50 mg/dl 以下の淡い尿においては、定量値のばらつきが大きく、血中 Cd との相関も悪いことが明らかになった。すなわち、尿のマトリックス効果に基づく定量値のばらつきであると思われる。一般には、各尿サンプルに内部標準添加法を適用することにより補正できると言われている。しかし、操作が煩雑になり多数の検体処理が困難になる。そこで、我々は煩雑な操作を加えることなく、尿のマトリックス効果をできるだけ抑えるためにはどのようにしたらよいかを調べる目的で、実用性に期待のできる3種類の方法を比較検討した。すなわち、3種類の干渉抑制剤(1%硝酸、1%フッ化アンモニウム、1%リン酸水素二アンモニウム)について比較検討し、さらに、実試料への応用を試みたところ、1%フッ化アンモニウムが最適であるという結果が得られたので報告する。

方 法

尿試料は、某蓄電池製造工場のCd作業員 129 名(男子 77 名、女子 52 名)より得られた。分析には、日立ゼーマン原子吸光度計 Z-7000 形に日立グラフイトアトマイザー用オートサンプリングシステムを接続して用い、Table 1 に示した条件により測定した。定量操作としては、各干渉抑制剤で4倍希釈し、標準添加法で Cd 濃度を求めた。クレアチニンはアルカリピクリン酸法、血中 Cd は Stoeppler らによる方法⁵⁾を用いて測定した。

Table 1. Operating condition.

Lamp Current	:	7.5	mA
Wave length	:	228.8	nm
Slit	:	1.3	nm
Sheath Gas (Ar)	:	3	l/min
Carrier Gas (Ar)	:	200	ml/min
Sample Volume	:	10	μl
Heating program.			
Drying-1	40-80	(°C)	20 (Sec)
Drying-2	80-150	(°C)	40 (Sec)
Ashing	200-400	(°C)	40 (Sec)
Atomizing	1500-1500	(°C)	6 (Sec)

Fig. 1. Comparison of standard curves with different urine creatinine concentrations. 1% HNO₃ was used for the matrix solution.

結果および考察

尿成分の濃度を変えて3種類の干渉抑制剤の効果を調べた。尿の調整は、上記 129 名の尿よりクレアチニン濃度を基準として、クレアチニン濃度が低い尿 (40 mg/dl 以下)、中間尿 (40-200 mg/dl) および高い尿 (200 mg/dl 以上) の3種類の混合尿を作成した。Fig. 1 に干渉抑制剤 1%硝酸を用いて、3種類の混合尿それぞれに既知量の Cd 標準液を添加して得られた検量線を示した。高い尿と中間尿の検量線の勾配は良く一致しているが、低い尿の検量線の傾きは異なり急勾配を示した。すなわち、この方法により求められた低い尿 (クレアチニン 40 mg/dl 以下) の Cd 濃度値は、みかけ上高く定量されることを意味する。Fig. 2 に干渉抑制剤として 1%フッ化アンモニウムを用いて、Fig. 1 と同様の操作によって得られた検量線を示した。3種類の混合尿いずれにも良好な直線性および平行性がみられた。このことは共存成分の除去と成分の均質化を十分に図れたことを意味する。1%リン酸水素二アンモニウムにおいては、感度は著しく向上するが、ばらつきが大きく、安定した測定値が得られなかった。さらに、この2種類 (1% HNO₃, 1%

Fig. 2. Comparison of standard curves with different urine creatinine concentrations. 1% NH_4F was used for the matrix solution.

NH_4F) の干渉抑制剤を用いて得られた Cd 作業者の尿中 Cd と血中 Cd との相関関係を調べた。1% 硝酸を用いて得た尿中 Cd と血中 Cd との相関係数は 0.82, 1% フッ化アンモニウムを用いて得た尿中 Cd と血中 Cd との相関係数は 0.85 といずれも有意 ($p < 0.01$) な相関関係がみられたが、特に後者でより高い相関が得られた (Fig. 3)。よって、3 種類の抑制剤の中で干渉抑制効果が大いなのは 1% フッ化アンモニウムであった。

黒鉛炉原子吸光法は、少ない試料量で高感度分析が可能のため生体試料の分析に適している。しかし、いまだに種々の問題が残されているので、実試料を分析する場合には、しばしば困難を感じることがある。特に尿の組成は、水分や食物の摂取量に大きく影響され、成分の分布幅が非常に大きいと言われている。さらに、尿では個体によりマトリックスが異なり、経時的にも変化するので非常にむずかしい。しかし、今回干渉抑制剤として 1% フッ化アンモニウムを用いることにより、マトリックスの影響をほぼ完全に除去できることが認められた。この干渉抑制の効果により絶対検量線の適用が可能になり、精度が良く、かつ簡便迅速に尿中 Cd 濃度を定量することができた。

以上の結果より、本定量法は多数のサンプルを取り扱うスクリーニング検査法として有用である。

Fig. 3. Correlation between Cd-B and Cd-U in cadmium workers. 1% NH_4F was used for the matrix solution.

文 献

- 1) Allain P, Mauras Y. Micromethode de dosage du plomb et du cadmium dans le sang et l'urine par absorption atomique au four graphite. *Clin Chim Acta* 1979; 91: 41-46.
- 2) 柳沢雅明, 伊藤彰近, 北川邦行, 柘植 新. 分離カラムアトマイザーを用いた生体試料中の極微量カドミウムの直接原子吸光分析. 日本分析化学会第 33 年会講演要旨集 1984: 428.
- 3) Briesse LA, Giesy JP. Determination of lead and cadmium associated with naturally occurring organics extracted from surface waters, using flameless atomic absorption. *At Absorpt Newsl* 1975; 14: 133-136.
- 4) Lagesson V, Andrasko L. Direct determination of lead and cadmium in blood and urine by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Clin Chem* 1979; 25: 1948-1953.
- 5) Stoeppler M, Brandt K. Part V. Determination of cadmium in whole blood and urine by electrothermal atomic-absorption spectrophotometry. *Fresenius Z Anal Chem* 1980; 300: 372-380.

細田加那江, 桜井治彦

慶應大学医学部衛生学公衆衛生学教室

Kanae HOSODA and Haruhiko SAKURAI

Department of Preventive Medicine and Public Health, School of Medicine, Keio University, 35 Shinanomachi, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan

昭和 63 年 7 月 6 日受付

通信先: 細田あて, Reprint requests to K. Hosoda