APDC-クロロホルム抽出系を用いる原子吸光分析法 による精米，土壌中のカドミウムの定量

(昭和 44 年 11 月 16 日受理)

永田 正* 志村 博* 寺島 敏雄*

Determination of Cadmium in Rice and Soil by Means of Atomic Absorption Spectroscopy Using an APDC-chloroform Extraction System

Tadashi NAGATA, Hiroshi SHIMURA and Toshio TERASHIMA

(Department of Food, National Institute of Hygienic Sciences, Osaka
Branch: 6, Hoenzaka-cho, Higashi-ku, Osaka)

Determination of cadmium in rice and soil by means of atomic absorption spectroscopy was examined using an APDC-Chloroform extraction system.

An APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate)-chelate of cadmium was extracted from the sample solution into chloroform which had seemed unsuitable to a solvent for atomic absorption spectroscopy, followed by direct spraying to a air-hydrogen flame. The flame was quite stable and the background was vanishingly small at 2288 Å (resonance line of cadmium). The proposed method of determination was scarcely subjected to the interference from other metals, because of the excellent solubility of APDC-chelate in chloroform.

Experimental conditions including hollow cathode lamp current, gas pressure and pH of the sample solution etc. were examined and the calibration curve gave a straight line in the range of 0.02~1.0 ppm of cadmium. On the basis of these result, a method for determination of cadmium was established and has been proved to be simple, convenient and moreover accurate by practical application to analysis of cadmium in rice and soil.

(Received November 16, 1969)

1. 緒 言

既報¹⁾において著者らは，原子吸光分析法を用いる微量カドミウムの分析に一般に用いられている APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate)-MIBK (methyl isobutyl-ketone) 抽出系の基礎的諸条件を検討したところ，特定の金属錯塩に対する溶解性の低い欠点があった。この欠点を解決する目的で，金属錯塩の抽出溶媒に，従来原子吸光分析には不適当とされ⁴⁾文献にも見当たらないが，錯塩に対する溶解性の良好なクロロホルムを用い²⁾³⁾，抽出液をそのまま測定液としてカドミウム定量法の諸条件を検討した。この結果をもとに精米，土壌など実際の試料についてカドミウムの定量を行なったところ，迅速，簡易な方法でしかも精度のよい結果を得たので報告する。

2. 装置，測定条件および試薬

2.1. 装 置

原子吸光度計は，Nippon Jarrell Ash AA-1 E 型

* 国立衛生試験所大阪支所：大阪市東区法円坂町 6

を用いた。本装置では光束が炎の中を 5 回通過するように設計されている。光源には Westinghouse 製のカドミウム中空陰極ランプ，燃料ガスとしては水素，助燃剤として空気をを用い，これを全噴霧バーナーで燃焼させ測定条件を検討した結果，下記の条件を選んだ。なお，予混バーナーの使用はクロロホルムが燃焼しないので不可能である。

2.2. 測定条件

測定波長 Cd 2288 Å

中空陰極ランプ電流 10 mA

光電子増倍管加電圧 450 V

スリット幅 100 μm

燃料 水素圧—0.3 kg/cm²

水素流量—6.0 L/min

助燃剤 空気圧—1.0 kg/cm²

空気流量—8.2 L/min

バーナー位置 10 mm (付属する装置の目盛の読み)

2.3. 試 薬

1) APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate): 原子吸光分析用高純度特級試薬(和光純薬製)を用いた。

2) APDC 溶液 (1%水溶液): APDC 1g を水にとかして 100 ml とする。不溶物のある場合にはろ過して用いた。pH は 6.5 である。

3) クロロホルム: 市販試薬特級をそのまま用いた。

4) 硫酸アンモニウム: 市販試薬特級

5) カドミウム標準溶液: 金属カドミウム 0.100 g を 10% 硝酸 50 ml にとかし、煮沸して窒素の酸化物を除去し、水を加えて 1,000 ml とする。この 10 ml をとり水を加えて 1,000 ml とする。(Cd 1 μ g/ml)

6) 検量線作成用カドミウム標準溶液: カドミウム標準溶液を 1, 2, 5, 10, 25, 50 ml とり、それぞれ水を加えて 50 ml とする。用時作成する。

3. 基礎実験の結果および考察

3.1. 定量操作

1 M 硫酸アンモニウム溶液 (pH 5.7 となる) 25 ml を 100 ml の分液ロートにとり、カドミウム標準溶液 5 ml と APDC 溶液 3 ml を加え、ときどきふりまぜながら 5 分間放置する。つぎにクロロホルムを正確に 10 ml 加え 5 分間シェーカーでふりまぜ、静置後クロロホルム層を分取し、2.2 の測定条件に従い吸光度を測定する。

3.2. 諸条件の検討

3.1 の定量操作においてつぎの諸条件につき、検討しその結果と考察を行なった。

i) pH: 10% アンモニア水および 10% 硫酸で pH 1.5 ~ 10.5 に調整した 1 M 硫酸アンモニウム溶液を用い、3.1 の操作に従って吸光度を測定した結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 から明らかなように pH 3.0 以下では吸光度は低い値を示す。APDC 溶液を加えると APDC の白色沈殿が析出し、沈殿の生成は pH の低いほど顕著であっ

Fig. 1. Effect of pH on the extraction of Cd
Cd 5 μ g, 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ soln. 25 ml,
 CHCl_3 10 ml

てそのためにカドミウム錯塩が十分に生成しないと思われる。pH 3.0 ~ 10.5 の範囲内ではほぼ一定値を示した。

ii) 共存元素: 通常精米中に比較的多量存在すると考えられる 10 種類の金属イオンを Table 1 に示す濃度に添加しその影響を調べた結果、Table 1 に示すとおり共存元素の影響はほとんどなかった。なお APDC は、陰イオンとは錯塩を形成しないので陰イオンの影響は考えなくてよい。

iii) 塩濃度: 水層に形成したカドミウム錯塩がクロロホルム層に抽出されるとき、水層に共存する塩の塩析効果が考えられるので、塩として試料溶液調製時に生成する硫酸アンモニウムを用いた。硫酸アンモニウム溶液の濃度を 0.5 ~ 4.0 M にして、3.1 の操作にしたがって吸光度を測定した結果 Fig. 2 に示すとおり 1.0 ~ 4.0 M の範囲において一定値を示した。

Table 1. Influence of Other Metals on the Extraction of Cd
Cd 5 μ g, 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ soln. 25 ml, CHCl_3 10 ml (at 20°C)

Metals	Added μ g/ml	Found Cd μ g	Recovery %
	None	5.00	100.0
Ca	100	4.98	99.6
Mg	100	4.96	99.2
Na	100	5.00	100.0
Mn	100	4.98	99.6
K	100	5.00	100.0
Zn	100	4.94	98.8
Pb	50	4.94	98.8
Al	50	4.96	99.2
Cu	50	4.96	99.2
Fe	50	4.94	98.8

Fig. 2. Effect of the salt concentration on the extraction
Cd 5 μ g, aqueous soln. 25 ml, CHCl_3 10 ml

iv) 流量と抽出溶媒量の関係: 1 M 硫酸アンモニウム溶液の液量を 25 ml および 50 ml とし，クロロホルム 10 ml を用いたときの抽出率を調べた結果を Table 2 に示した。液量 25 ml では 1 回抽出，50 ml 用いたと

Table 2. Influence of the Volume of Aqueous Solution on the Extraction of Cd (Cd 5 μ g)

aq. soln ml	Ex-traction	Vol. CHCl ₃ ml	Absorbance	Recovery %
25	1st	10	0.179	100
	2nd	5	0	0
50	1st	10	0.174	97
	2nd	5	0.004	3

Table 3. Reproducibility for the Determination of Cd

1 M (NH₄)₂SO₄ soln. 25 ml, CHCl₃ 10 ml

Cd (μ g)	Absorbance	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
1	0.036	0.0005	1.4
	0.036		
	0.035		
	0.035		
	0.036		
5	0.179	0.0002	0.13
	0.179		
	0.177		
	0.177		
	0.179		

きもさらにクロロホルム 5 ml で抽出を行えば完全に抽出された。

v) 吸光度における標準偏差と変動係数: カドミウム標準溶液を 1 ml および 5 ml とり，3.1 の操作にしたがって吸光度を測定し，標準偏差と変動係数を求めた結果，Table 3 に示すとおりいずれも小さく定量分析には十分適用できる値であった。

3.3. クロロホルム抽出系と MIBK 抽出系との比較

クロロホルム抽出系 (クロロホルム系と略す) を用いるカドミウム定量法の基礎的諸条件の結果を，既報¹⁾ の MIBK 抽出系 (MIBK 系と略す) と比較し Table 4 に示した。

i) pH: 両抽出系とも低い pH 範囲においてはその吸光度は低い値を示すが，クロロホルム系では pH 1.5 においても吸光度の低下はわずかであるのに対し，MIBK 系では著しく低下する。

ii) 共存元素: Table 1 に示した 10 種類の金属イオンを添加した場合のカドミウムの抽出におよぼす影響は，クロロホルム系ではほとんどなかったが，MIBK 系では亜鉛，鉛，マンガンの多量共存する場合には吸光度が低下した。

iii) 塩濃度: クロロホルム系では塩濃度 1 M 以上で一定の吸光度を示すが，MIBK 系では 1.0~2.0 M の範囲では非常に低く 2.5 M 以上を必要とした。

iv) 流量と抽出溶媒量の関係: 両抽出系ともカドミウムの抽出率は液量 25 ml に対し溶媒 10 ml で 100%，液量 50 ml に対し溶媒 10 ml で 97% であった。

v) 吸光度測定における誤差: 両抽出系とも変動係数として 2.5% 以下で定量分析には満足すべきものである。

Table 4. Comparison of the APDC-CHCl₃ System and APDC-MIBK System

Item	APDC-CHCl ₃ system	APDC-MIBK system
Optimum pH	Range of 3.0~10.5	Range of 3.5~10.5
Interference of other metals	Zn : 2500 μ g Pb : 1250 μ g Mn : 2500 μ g	Zn : 750 μ g Pb : 450 μ g Mn : 625 μ g
Optimum salt concentration (NH ₄) ₂ SO ₄ soln	1 M <	2.5 M <
Volume of aq. soln (Solvent 10 ml)	aq. soln. 25 ml, Extractability 100% aq. soln. 50 ml, Extractability 97%	aq. soln. 25 ml, Extractability 100% aq. soln. 50 ml, Extractability 97%
Coefficient of variation (%)	Cd 0.1 μ g : 1.4 Cd 0.5 μ g : 0.13	Cd 0.1 μ g : 2.3 Cd 0.5 μ g : 0.67
Absorbance of Cd	0.1 μ g/ml : 0.039 0.5 μ g/ml : 0.179 Back ground : 0.009	0.1 μ g/ml : 0.052 0.5 μ g/ml : 0.268 Back ground : 0.027

vi) 抽出溶媒のバックグラウンドとカドミウムの吸光度: クロロホルム, MIBK 両溶媒のバックグラウンドと, カドミウム 1 μg , 5 μg の APDC 錯塩を両溶媒各々 10 ml で抽出し測定したチャートを図 3 に示した.

Fig. 3. Atomic absorption curve for Cd in CHCl_3 and in MIBK

カドミウムの測定波長 (2288 $\text{\AA}$) が遠紫外部領域に位置するため、カドミウムを含まないクロロホルム, MIBK を噴霧したとき、溶媒自身がカドミウムの測定波長を吸収した。Fig. 3 から明らかなように、MIBK の炎のバックグラウンドはクロロホルムのそれよりも約 3 倍高いので、微量のカドミウムを測定する場合には MIBK は信頼性において劣ると思われる。しかしカドミウム-APDC 錯塩の原子吸収は、MIBK を抽出溶媒とした方がクロロホルムを使用した場合の約 1.5 倍であった。

以上の結果から微量のカドミウムを精度よく測定するためにカドミウム-APDC 錯塩の抽出溶媒としてクロロホルムを使用して実際の試料に応用した。

4. 試料への応用

4.1. 精米中のカドミウムの定量

市販の精米 20 種類と、カドミウム汚染地区の水田における水口、中央、水尻の場所から収穫した精米 9 種類より、それぞれ 10~30 g をケルダールフラスコにとり、硫・硝酸湿式分解法で分解したのち少量の水を加え、ブロムフェノールブルー試液 2 滴を加えたのち、紫色になるまで 6 N アンモニアを加え、つぎに飽和硫酸アンモニウム溶液を加えて全量を 100 ml とし試験溶液とした。同時にカドミウムを含まないことを確認した精米 20 g にカドミウム標準溶液 4~20 ml 添加し、同様に操作して全量を 200 ml とし試験溶液とした。試験溶液をそれぞれ 50 ml とし 3.1 の操作に従い吸光度を測定し、その都度各系列の検量線作成用カドミウム標準溶液 10 ml

を用いて作成した検量線に基づいて精米中のカドミウムを定量し、その結果を市販精米については Table 5 に、汚染地区の水田で収穫した精米については Table 8 に、添加回収実験の結果は Table 6 に示した。

試料の分解に湿式法を用いた場合の添加回収率は Table 6 に示すように 96~98% で良好な結果が得られた。

4.2. 水田土壌中のカドミウムの定量

カドミウム汚染地区の 3 か所の水田における水口、中央、水尻の場所から採取した土壌計 9 種類を乾燥恒量とし、各々 1.5 g をアルカリ溶融したのち熱塩酸抽出法⁴⁾⁵⁾を用い全量 200~250 ml とし試験溶液とした。ただしこの試験溶液中には多量の鉄、その他の金属イオンが共存するので多量の APDC とクロロホルムを必要とし濃

Table 5. The Content of Cd in Rice on the Market

District	Found Cd ppm	District	Found Cd ppm
A	0.03	C	0.24
	0.02		0.03
	0.04		0.08
	0.03		0.03
	0.03		0.00
B	0.06	F	0.24
	0.04		0.10
	0.10	D	0.08
	0.29		0.10
	0.06	E	0.01

Table 6. Recovery of Cd Added in Rice

Cd added $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$	Found μg	Recovery %
1	0.97	97.0
	0.98	98.0
	0.98	98.0
2	1.95	97.6
	1.95	97.6
	1.96	98.0
3	2.97	97.3
	2.91	97.0
	2.93	98.0
4	3.86	96.5
	3.86	96.5
	3.84	96.2
5	4.81	96.2
	4.82	96.4
	4.82	96.4

縮効果に反する。したがってあらかじめクエン酸アンモニウムで鉄イオンなどを隠ぺい除去する必要がある。⁴⁾⁶⁾この操作によるカドミウムの抽出におよぼす影響を調べるために前記9種類の試験溶液中の3種類の試験溶液を選びそれぞれ20 mlにカドミウム標準溶液2 mlを添加してカドミウムの回収率を調べた。その方法は、試験溶液の適当量 (Cd 0.2 μg 以上含有) を水浴上で約10~15 mlになるまで濃縮し、溶液を分液ロートに移し、30%クエン酸アンモニウム溶液20 mlを加え、アンモニア水を用いて調整し、飽和硫酸アンモニウム溶液を加えて全量を約50 mlとし、3.1の操作に従い吸光度を測定し、同様に操作して作成した検量線に基づいてカドミウムを定量した。添加回収率はTable 7に示すように95~98%で隠ぺい剤を用いた場合でもカドミウムの抽出におよぼす影響はほとんどなかった。

実際の試料9種類についても同様に操作して定量した結果をTable 8に示した。

4.3. ジチゾンクロロホルム比色法との比較

APDC-クロロホルム抽出系を用いる原子吸光法，ジチゾンクロロホルム抽出系を用いる比色分析法（食品衛

Table 7. Recovery of Cd Added in Sample Solution from Soil

Sample solution	Cd added μg	Recovered μg	Recovery %
1	None	2.25	—
	2	4.05	95.3
2	None	2.05	—
	2	3.90	96.2
3	None	5.17	—
	2	7.05	98.3

Table 8. The Content of Cd in Rice and Soil in Rice Fields Contaminated by Cadmium

District	Position	Found Cd ppm	
		Rice	Soil
I	Inlet	0.63	7.8
	Center	0.82	9.4
	Outlet	0.92	8.2
II	Inlet	0.87	17.3
	Center	0.78	16.8
	Outlet	0.70	14.5
III	Inlet	1.40	44.1
	Center	0.83	32.6
	Outlet	0.73	27.9

Table 9. Recovery of Cd Added to Rice by Atomic absorption Analysis and Colorimetric Analysis

Method	Cd added μg	Recovered μg	Recovery %
Atomic absorption analysis	4	3.86	96.5
		3.86	96.5
		3.87	96.7
Colorimetric analysis	2	1.95	97.5
		1.94	97.0
		1.96	97.5

生検査指針一部改良法)⁷⁾とを比較する目的で、カドミウムを含まないことを確認した精米にカドミウム標準溶液をそれぞれ4 μg ，2 μg を添加して湿式分解した試料溶液について両法によるカドミウムの定量値を比較し、その結果をTable 9に示した。

両分析法による回収率は、比色法がわずかに高い値を示すが、その差は小さいので精度の点からも満足できる値であった。

5. 結 論

既報¹⁾においてAPDC-MIBK抽出系を用いるカドミウム定量法は、他の金属の定量にも広く用いられている一般的な方法ではあるが、MIBKはバックグラウンドが大きい点と、共存元素のうち特定の金属錯塩に対する溶解度の低いことがわかったので、従来原子吸光分析には不適当とされ、文献にも見当たらないが金属錯塩に対する溶解性の良好なクロロホルムを用いて基礎実験を行なった。その結果、クロロホルムは炎のバックグラウンドも小さく、金属錯塩に対する溶解度が良好で原子吸光分析法として十分使用し得ることがわかった。欠点としては、予混型バーナーの使用はできない点と、クロロホルムを燃焼させると塩化水素などが生成し、刺激臭をとまなうので環境の整備を必要とする点であった。

なお本法を用いて精米，土壤などの実際の試料についてカドミウムの定量を行なった結果は満足すべきものであった。

文 献

- 1) 永田 正，志村 博，寺島敏雄：食衛誌，10，348 (1969)。
- 2) 武内次夫，鈴木正己：“原子吸光分析法” p. 45 (1964) 南江堂。
- 3) 進藤英二，森藤 守：化学の領域 21，206 (1967)。
- 4) 財団法人日本公衆衛生協会：カドミウム等微量重金属による環境汚染に関する研究。
- 5) 熊田恭一：“分析化学講座 9-C” p. 5 (1957) 共立出版。
- 6) 日本薬学会：“衛生試験法註解” p. 303 (1957) 金原出版。
- 7) 神奈川県衛生研究所：資料 (1969)。