

## 6. 底質土壌中のカドミウム及び鉛の原子吸光分析法についての研究

Improved atomic absorption spectrophometric determination of Cadmium and Lead on the bottom deposit by extraction of the iodides with methyl isobuthyl kotone

松尾清孝 Kiyotaka MATSUO

早坂孝夫 Takao HAYASAKA

島田 要 Kaname SHIMADA

黒沢康弘 Yasuhiro KUROSAWA

### 1. はじめに

現在底質土壌中のカドミウム、鉛の定量は一般に環境庁底質調査法によるDDTCキレート溶媒抽出法(以下DDTC-MIBK法)で行われている。しかしDDTC試薬によるキレート形成は複雑なpH調整を必要とし、他の金属イオン例えば、鉄、マンガン、銅などが多量に共存する底質土壌試料ではカドミウム、鉛の抽出率の低下、<sup>1)~3)</sup>溶媒の粘度上昇によるデータのバラツキ等の問題がある。

又、カドミウム、鉛をヨウ化物としてMIBKに抽出する方法の検討(ヨウ化物-MIBK法)<sup>4)~7)</sup>が用排水、食品分析について行われているが、この方法もマトリックス元素の多い底質土壌試料に利用するのは困難である。

このように底質土壌中のカドミウム、鉛の定量は共存金属イオンの影響を受けない分析法が要求される。そこで我々はヨウ化物-MIBK抽出法で、酸濃度、妨害イオン、マスクング等を検討して底質土壌中のカドミウム、鉛の満足いく分析法(ヨウ化物-MIBK変法)を確立したので以下に報告する。

### 2. 装置及び試薬

#### 2-1 装置

日立社製508型原子吸光分光光度計を用いた。光源は日立社製カドミウム、鉛中空陰極ランプを、バーナーはワンスロット型でフレームは空気-アセチレンフォームを用いた。

#### 2-2 試薬

カドミウム、鉛標準液;和光純薬製原子吸光用標準液を用いた。

飽和ヨウ化カリウム溶液;特級ヨウ化カリウム144gを純水100mlに溶かし用いた。

DDTC-MIBK溶液;原子吸光用DDTC1gをMIBK100mlに溶かし10倍に希釈

し用いた。

ピロリン酸ナトリウム-塩酸溶液；特級ピロリン酸ナトリウム 10 g を 6 規定塩酸 100 ml に溶かし用いた。

その他の試薬；鉄，カルシウム標準液は塩化物を用い，その他の金属標準液は原子吸光用標準液を用いた。

### 3. 実験及び結果

#### 3-1 原子吸光測定条件

日立 508 型原子吸光によるカドミウム，鉛の測定条件は表 1 に示した条件で行った。

表 1 Working conditions

	Cd	Pb
Wavelength(Å)	2288	2833
Current of lamp(mA)	8	10
Slit width(mm)	10	10
Scale expansion	1	1
Air flow rate(l/min)	20	20
Acetylene flow rate(l/min)	13.5	13.5

#### 3-2 定量操作

定量操作は後述の定量条件の結果に基づき次のように設定した。

試験溶液(王水分解後ろ過液)から一定量を分取し濃縮乾固後 6 規定塩酸 30 ml で溶出し分液ロートに移す。

次に DDT C-M I B K 溶液 30 ml を加え振とう分離後，M I B K 層を 6 規定塩酸 20 ml で洗浄し元の塩酸層に合せる。次に塩酸層にピロリン酸ナトリウム-塩酸溶液 10 ml を加え軽く振とう後，飽和ヨウ化カリウム 5 ml を加え約 10 分間放置する。これに M I B K 10 ml を加え約 1 分間振とう抽出し静置後，M I B K 層を原子吸光で定量する。

#### 3-3 塩酸濃度の影響

ヨウ化物の M I B K 抽出時に対する影響を調べた。(図-1)

図 1 よりカドミウムは酸濃度が増大するに従い吸収は若干増し，鉛は酸濃度に関係なくほぼ一定の吸収を示した。これより後の除鉄操作を考えヨウ化物-M I B K 変法での抽出塩酸濃度を 6 規定とした。

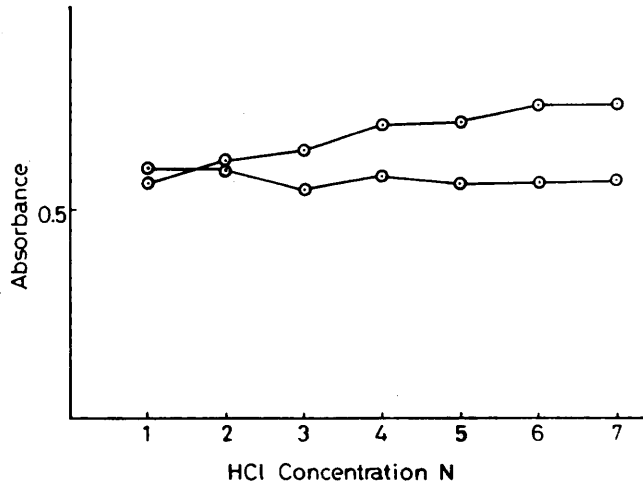


図1 Effect of HCl concentration on the extraction of Cd Pb

### 3-4 抽出に及ぼすヨウ化カリウム濃度の影響

抽出時のヨウ化カリウムの適量を知るため、各金属イオンを含む6規定塩酸溶液からヨウ化カリウム量を変化させてカドミウム、鉛濃度を測定した。結果を図2に示す。

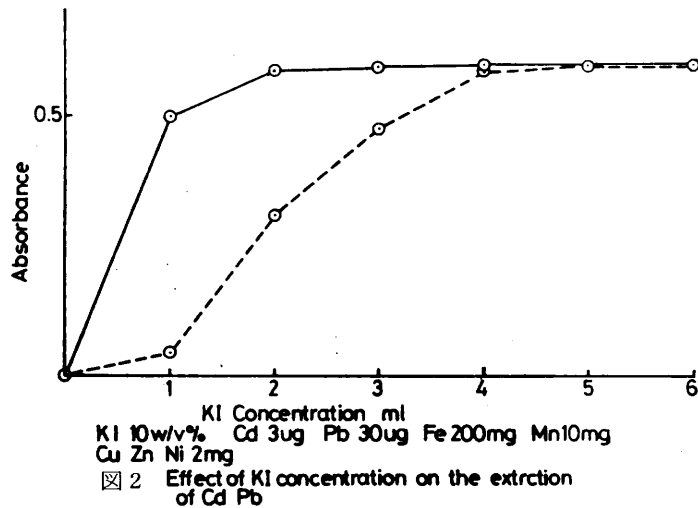


図2 Effect of KI concentration on the extraction of Cd Pb

図2よりヨウ化カリウム(10w/v%)4ml添加で回収はカドミウム、鉛共100%になった。ここで金属イオンの添加量は実際の共存濃度平均の約10分の1量であるから、飽和ヨウ化カリウム(KI 144g-純水100ml)では5ml添加で充分であるとして以下の実験を行った。

### 3-5 共存金属イオンの影響

#### 3-5-1 銅、鉄の影響

ヨウ素と反応性の高い銅と、底質土壤中に多量に存在する鉄の影響をみるためカドミウム、鉛標準液に銅、鉄をそれぞれ段階的に添加しその影響を検討した。(図3)

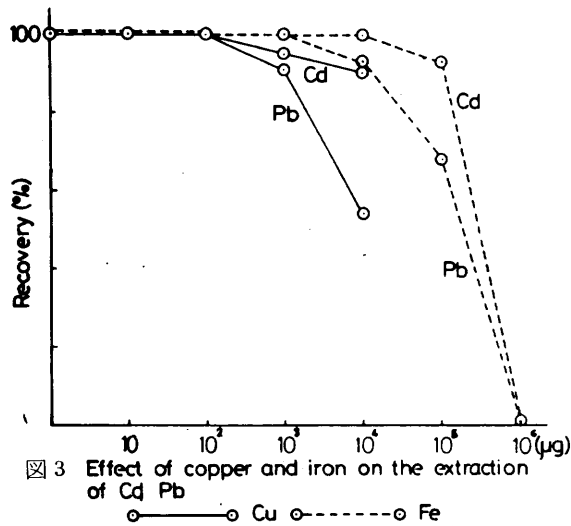


図3 Effect of copper and iron on the extraction of Cd Pb

図3より銅イオン1mg以上添加でカドミウム、鉛の吸収は負の妨害を示し、鉄100mg以上ではカドミウムに、又鉄10mg以上で鉛にそれぞれ負の妨害を示した。更に鉄の量が1000mg以上となるとカドミウム、鉛共ヨウ化物としてMIBKにほとんど抽出されなかった。

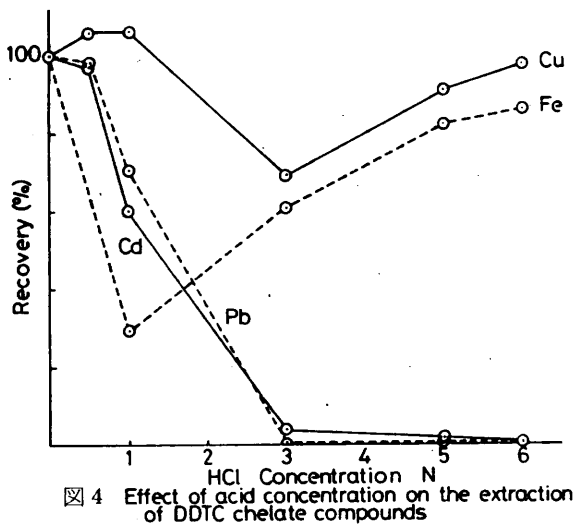


図4 Effect of acid concentration on the extraction of DDTC chelate compounds

このことは銅DDTCキレートが酸性下では比較的安定であり、しかもすばやくMIBKに抽出され、又鉄は6規定塩酸下でMIBKに抽出されたものと考えられる。ここでDDTCは強酸下で分解するためDDTCが多量に入っても後の分析操作に影響はなかった。

以上よりヨウ化物-MIBK抽出でカドミウム、鉛に影響の大きい銅、鉄イオンは6規定塩酸下でDDTC-MIBK抽出を行うことにより同時にその妨害を除去することができた。

### 3-5-2 カルシウムの影響

鉄と共に底質中に多量に共存するカルシウムの影響を測定した。結果を図5に示す。

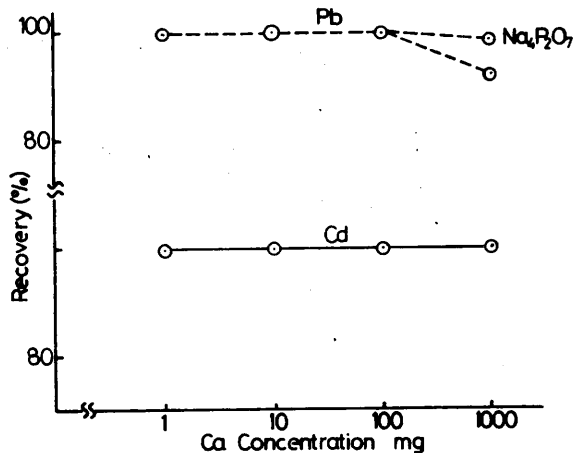


図5 Effect of calcium on the extraction of Cd Pb

図5よりカルシウム100mg以上添加で鉛に負の妨害を与えた。

そこでカルシウムの妨害を除くためマスク剤としてピロリン酸ナトリウム-塩酸溶液10mlの添加でカルシウムの妨害を約80%抑制することができた。

### 3-5-3 その他の金属の影響

カドミウム3 $\mu$ g, 鉛30 $\mu$ gにつきマグネシウム100mg, マンガン10mg, 亜鉛1mg, ニッケル1mg添加ではその影響は全く認められなかった。

### 3-6 硝酸の影響

試料分解時に王水を使用するため, ヨウ化物-MIBK抽出での硝酸の影響が考えられることからその影響について検討した。(図6)

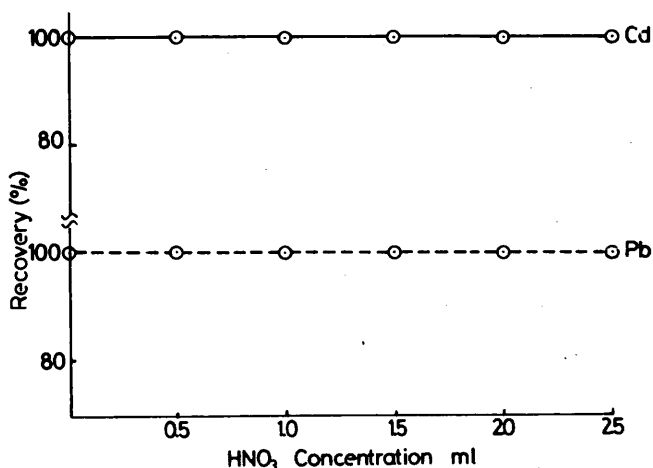


図6 Effect of HNO<sub>3</sub> on the extraction of Cd Pb

図6より濃硝酸(63%)2.5ml添加でカドミウム, 鉛とも影響はなかった。これより王水分解後充分乾固すれば試料分解時に王水の使用は可能と考える。

### 3-7 検量線

3-2の定量操作に従いカドミウム、鉛の検量線を作成したところほぼ満足いく直線を示した。

(図7)

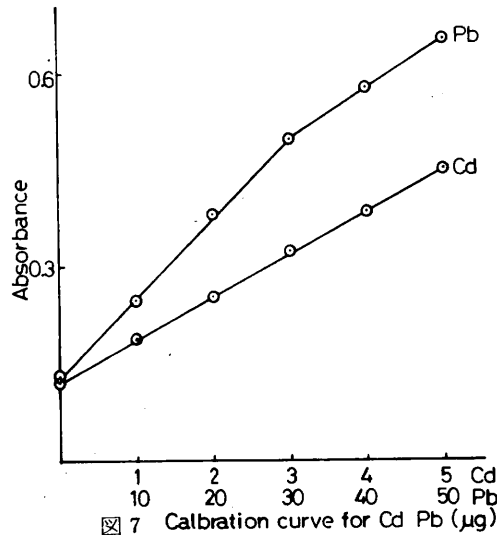


図7 Calibration curve for Cd Pb (µg)

### 3-8 回収実験

表2に示した濃度を含む模擬底質を使いヨウ化物-MIBK変法でのカドミウム、鉛共全濃度に渡り満足できる回収を得ることができた。(表2) 又、模擬試料№3の6回の測定結果の変動係数はカドミウム0.61, 鉛0.95で充分の精度も得られた。

表2 Analytical results of the standard

Samp.No µg/ml	Recovery	
	Cd (%)	Pb (%)
1. Cd 0.02 Pb 0.4	101	98.0
2. Cd 0.05 Pb 1.0	97.9	100
3. Cd 0.2 Pb 4.0	99.0	98.4
4. Cd 1.0 Pb 20	99.5	99.0

Fe 10mg/ml Mn 200µg/ml Cu 10µg/ml Ca 10mg/ml  
Zn Ni 20µg/ml

### 4. 底質土壌中のカドミウム、鉛の定量

東京湾の底質につき、ヨウ化物-MIBK変法(本法)、DDTC-MIBK法、ヨウ化物-MIBK法の三法で比較測定した。(表3, 表4)

表3 Analytical result of core sediment Cd mg/kg

method Samp. No.	This method	KI-MIBK	DDTC-MIBK
1	1.0	0.8	0.8
2	8.1	8.3	8.0
3	1.3	1.2	1.0
4	1.8	0.3	1.6
5	0.3	0.06	0.3

表4 Analytical result of core sediment Pb mg/kg

method Samp. No.	This method	KI-MIBK	DDTC-MIBK
1	19	16	16
2	61	61	55
3	310	310	300
4	27	26	21
5	43	40	31

表3, 表4よりカドミウム, 鉛の測定結果はヨウ化物-MIBK変法(本法)がDDTC-MIBK法, ヨウ化物-MIBK法に比べ各試料で若干高い数値を示した。又, カドミウム濃度の低い試料では成分比が一定ではないが, 本法に比べ他の二法がかなり低い数値を示した。このことより底質土壌試料のカドミウム, 鉛の定量は特に低濃度試料では共存イオンによるマトリックスが大きくなり, 分析法の選択によりかなり異った数値を示す危険がある。

## 5. 結 語

底質土壌汚染で有害性の高いカドミウム, 鉛の定量は王水分解後, 6規定塩酸下でDDTC, ピロリン酸ナトリウムを添加することにより妨害なくヨウ化物として定量的にMIBKに抽出することができた。このヨウ化物-MIBK変法は妨害除去操作, 抽出等が一系列になっているからDDTC-MIBK法に比べ簡便であり, 複雑なpH調整を必要としないためデーターのバラツキも少なかった。又模凝底質の回収実験でヨウ化物-MIBK変法は全濃度範囲でカドミウム, 鉛共100%近い回収を示し, 東京湾の生底質についても満足いく数値を示した。

以上より底質土壌中のカドミウム, 鉛の原子吸光分析はヨウ化物-MIBK変法で充分測定できるものとする。

## 参 考 文 献

- 1) 永田 正, 志村 博, 寺島敏雄; 食衛誌, 10, 348 (1969)
- 2) 文献1, 11, 41 (1970)
- 3) 菅野三郎, 福井昭三, 他; 衛生化学, 17, 24 (1971)
- 4) 山本勇麓, 熊野尚宏, 他; 分析化学, 20, 347 (1971)
- 5) 大楠 弘, 植田安昭, 他; 分析化学, 22, 84 (1973)
- 6) 河野隆年, 根守 章; 分析化学, 24, 419 (1975)
- 7) 堤 忠一, 小泉英夫, 吉川誠次, 分析化学, 24, 150 (1976)