

酸分解液の直接吸入法による土壌中のカドミウムの原子吸光分析

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	山崎, 慎一
巻/号	44巻10号
掲載ページ	p. 383-384
発行年月	1973年10月

ノ ー ト

酸分解液の直接吸入法による土壌中の
カドミウムの原子吸光分析

山 崎 慎 一*

土壌の Cd 濃度の定量は、現在では一般に原子吸光法によっておこなわれている。ところが、土壌の酸分解液を直接原子吸光度計に吸入させると、バックグラウンドの吸収などによって正確な結果を得ることができないとされている。そこで、溶媒抽出法によって Cd をマトリックス元素から分離したのち原子吸光法で定量する方法が採られている¹⁾²⁾。しかしこの前処理はかなり煩雑でかつ熟練を要する操作が含まれており、分析手順にはまだ改良の余地がある。

最近の原子吸光度計の進歩から、バックグラウンド吸収による誤差については、これを機械的に補正することが可能となった。そこで、土壌中の Cd を酸分解後直接原子吸光度計に吸入して定量することの可能性を検討した。

実 験

- 1) 供試土壌：Cd による汚染が明らかにされている地区より採取してきた土壌 25 点を用いた。
- 2) 土壌の分解：風乾土 10g を三混酸 (HClO₄, HNO₃, H₂SO₄ の 20 : 5 : 1 の混液) 50ml で分解後 NHCl で 100ml とした。
- 3) 溶媒抽出法：ADDC-MIBK 法によった¹⁾。
- 4) 試薬：精密分析用高純度試薬、特級試薬、原子吸光用試薬などすべて最良質のものを用いた。
- 5) 装置：実験の大部分はパーキンエルマー社製 403 型原子吸光分光光度計を用いておこなった。また参考機種として島津 MAF-1 型および日立 208 型原子吸光光度計を用いた。
- 6) 定量法：検量線法および標準添加法の両法を試みた。標準添加法の場合には、濃度はグラフ上で作図して求めることはせずに、プログラム可能な電子式卓上計算機 (キャノラ 167 P) を用いて回帰式によって算出する方法を採った。

* 北海道農業試験場農芸化学部 (札幌市豊平区羊ヶ丘 1)
昭和 47 年 9 月 5 日受理
日本土壤肥料学雑誌 第 44 巻 第 10 号 p. 383~384
(1973)

結果および論議

1) マトリックス元素のバックグラウンド吸収
土壌中の主要元素について、Cd の共鳴線 228.8nm における吸光度を Cd ホローカソードランプおよび重水素放電管 (島津製作所製) を光源に用いて測定した結果を第 1 表に示す。各元素の濃度は、土壌 10g を分解し 100 ml としたと仮定し、土壌の平均組成から考えて予想される濃度の数倍~10 数倍程度である。

第 1 表 228.8 nm における数種元素の比吸光度 (%)

元素	化合物	濃度	光源	
			Cd ホローカソードランプ	重水素放電管
Cd	CdCl ₂ ·2.5 H ₂ O	Cd として 0.5 ppm	100	0
Al	AlCl ₃ ·6 H ₂ O	Al として 5%	15	14
Fe	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	Fe として 5%	37	38
Ca	CaCl ₂	Ca として 2%	56	59
Mg	MgCl ₂ ·6 H ₂ O	Mg として 2%	7	6
K	KCl	K として 1%	4	3
Na	NaCl	Na として 1%	12	10

測定条件：

波長幅：0.7nm

酸濃度：HCl で 1N とする。

ホローカソードランプと重水素放電管との光の強度は同一にして測定した。

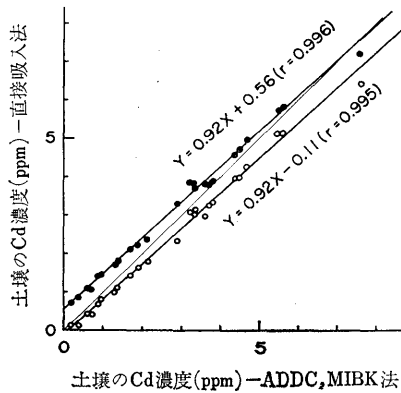
第 1 表の結果は、土壌の Cd の定量を行なう場合、バックグラウンド吸収の原因となる主要な元素は、Al, Ca, Fe であることを示している。またマトリックス元素は、Cd ホローカソードランプおよび重水素放電管の両光源に対しほぼ同一の吸光度を示すが、Cd は、ホローカソードランプを光源とした場合にのみ吸光することが知られる。以上の結果から、バックグラウンドの吸収は重水素放電管を光源に用いることで補正することが可能であるといえ、直接吸入法により定量の可能性が考えられる。

2) ADDC-MIBK 抽出法および直接吸入法による土壌の Cd 定量結果の比較

パーキンエルマー 403 型原子吸光分光光度計には、重水素放電管を用いたバックグラウンド自動補正装置が組み込まれている。以下の実験はこの装置を用いておこなったものである。

a) 検量線法によって定量した場合

得られた結果を第 1 図に示す。バックグラウンド吸収の補正をすることによって、回帰式は約 0.7 ほど下方へと平行移動し、かつ原点近くを通る直線となる。しかし、一方直線の勾配についてみると、0.92 と小さく、直接吸入法では、溶媒抽出法に比較して 8% 程度低い値となることを示している。従来は直接吸入法で定量するとバ

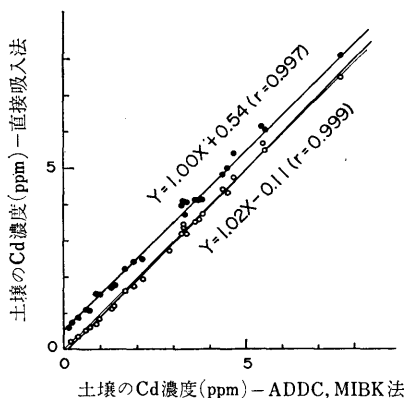


第1図 ADDC-MIBK 抽出法と直接吸入法との比較
(検量線法で定量した場合)
○ バックグラウンドの補正あり, ● バックグラウンドの補正なし
図中の細線は $Y=X$ の線を示す。

バックグラウンドの吸収によって正の誤差を生じるとされていた。しかし上記の結果は、直接吸入法では、さらに今までこの正の誤差のかげにかくれて見落されていた負の誤差の原因となる他の干渉現象も同時に起こっていることを示している。したがって、直接吸入法で無補正の場合には、この正、負の誤差の相互作用の結果、溶媒抽出法での結果とは土壤中の Cd 濃度がある値のときのみ (本実験では 7 ppm) 一致する。

b) 標準添加法によって定量した場合

上記の負の誤差の原因は、酸分解液の吸入量の測定結果から (データは省略)、物理的干渉によるものであると推定された。この種の干渉による誤差は標準添加法によって回避できるとされている。得られた結



第2図 ADDC-MIBK 抽出法と直接吸入法との比較
(標準添加法で定量した場合)
○ バックグラウンドの補正あり, ● バックグラウンドの補正なし
図中の細線は $Y=X$ の線を示す。

果を第2図に示す。両方法によって得られた結果は非常によく一致している。なお、バックグラウンドの補正をおこなわないと、回帰線は全体が上方に 0.7 ほど平行移動し、当然のことながら、この種の誤差は標準添加法では回避できないのが知られる。

結 論

土壤中の Cd を酸分解後、原子吸光法で直接吸入して定量することを目的としておこなった実験の結果から得られた結論は下記のとおりである。

1) 土壤の酸分解液を直接吸入させると、正の誤差の原因となるバックグラウンドの吸収と、負の誤差の原因となる物理的干渉が認められる。この2つの干渉現象の相互作用の結果、直接吸入法で定量すると、土壤 10 g を分解、100 ml とした場合には、土壤の Cd 濃度 7 ppm を付近を境として、これより低濃度では ADDC-MIBK 抽出法より高い値を、高濃度では低い値を得る。

2) バックグラウンド吸収の原因となるのは、おもに Al, Ca, Fe であり、いずれも重水素放電管による連続光を用いて補正することができる。

3) 物理的干渉による誤差は標準添加法を用いて分析することで回避できる。

4) したがって、土壤中の Cd の量は、バックグラウンドの補正をおこない、かつ標準添加法で定量すると、酸分解液を直接吸入しても、ADDC-MIBK 抽出法で定量した結果と同一の結果を得ることができる。

5) 本実験では、バックグラウンドの吸収は自動補正装置を用いて補正したが、重水素放電管、ホローカソードランプ両光源を用い2回に分けて測定し、引き算により補正しても同様な結果を得ることができる。

6) 標準添加法では試料の数が多くなるのが難点であるが、操作そのものは単純であり、かつ自動化も容易であり、溶媒抽出法よりすぐれているといえる。またデータ処理の煩雑さは、前記のようにプログラム可能な電卓を用いることで容易に回避できる。

謝辞 本実験に対し、御助言をいただいた北海道大学工学部、後藤克己助教授、試料の採取に御協力いただいた道立中央農試、岩淵晴郎科長、皆川 勝氏、鎌田賢一氏、電卓の使用とプログラム作製に協力いただいた北農試、家畜第2研究室の各位、原子吸光機の使用の許可をいただいた泥炭地研究室の各位に深く感謝します。

文 献

- 1) 農林水産技術会議事務局：土肥誌 43, 264 (1972)
- 2) 千葉盛人・渡辺欣愛：土壤中の Cd, Zn, Pb, Cu., 日本分析化学会関東支部編“公害分析指針”4, 1-b 共立出版株式会社, 東京 (1972)