

原子吸光法によるカドミウムの測定

Cd analysis by Atomic Absorption

カドミウムは、主に硫化カドミウムとして産出されますが、工業分野では、硫化亜鉛鉱石から亜鉛を取り出す過程での副産物として多く得られます。亜鉛鉱石には、通常、亜鉛の0.01%程度のカドミウムが含まれています。カドミウムは、その融点の低さからハンダの材料として用いられたり、ニッカド電池の電極やベアリング材料、亜鉛メッキよりもサビ止め効果に優れたメッキ、高価なハフニウムに代わる軽水炉の中性子制御棒の合金成分等、広い分野で利用されています。

一方、カドミウムは有害金属として古くから知られています。カドミウムは、人体に必須な元素である亜鉛と化学的性質が似ているため、体内に取り込まれやすく、まず、肝臓に蓄積され、その後、腎臓に輸送されます。体内に入ったカドミウムの約三分の一は腎臓に、約六分の一は肝臓に蓄積されると言われています。体内では、硫黄を含む蛋白質のメタロチオネインが、カドミウムと結合し、その毒性を抑えています。メタロチオネインの半減期は数日ですが、その分解時に遊離したカドミウムは、新たに合成されるメタロチオネインとの結合を繰り返します。この過程で遊離したカドミウムは毒性を有し、腎臓に蓄積される際、チオール基(-SH)を含む蛋白質や酵素と結合し、変性させることで腎障害を引き起こします。その結果、カルシウムとリンの代謝が異常になり、

骨からカルシウムが失われ、骨の変形など骨軟化の症状が現われます。メタロチオネインと同様に重金属を無毒化する作用を持つと考えられる物質は、植物からも見出されており、銅や亜鉛、カドミウムなどの重金属に対して耐性のある植物の中には、フィトケラチンと呼ばれる物質を持つものがあります。

昨今、有害金属を規制する動きが活発化する中、例えばRoHS指令では、2006年7月1日以降、EUで販売される電気・電子製品につき、原則として指定有害物質を非含有とすることを求めています。有害物質には有機ハロゲン化合物（臭化物難燃剤）と金属が指定されていますが、有害金属として水銀、鉛、六価クロムと並んでカドミウムが挙げられています。

カドミウムの分析は、上水や排水等の水質関連や地下水・土壌といった環境関連、食品や医薬品、工業製品等の品質管理など、広い分野で行われています。今回、フレーム法ではニッケル溶液の測定例を、ファーンズ法についてはプラスチックの測定例を紹介します。

RoHS指令：Restrictions on Hazardous Substance
(特定危険物質の使用制限指令)

M.Takasaka

カドミウムの基礎データ

Basic data of Cd

原子量	112.4
融点	321 (CdCl ₂ 568, CdSO ₄ 1000)
沸点	765 (CdCl ₂ 964)
酸化数	+1 例Cd ₂ (AlCl ₄) ₂ 等 +2 例CdO, CdS, CdCl ₂ 等
溶解度	CdCl ₂ 110.6g/100g水(18) CdSO ₄ 76.2g/100g水(18)

参考：理化学辞典等

カドミウムの測定波長

Wavelength of Cd

	感度比
228.8nm	1.0
326.1nm	0.02

注) 今回の測定では228.8nmを使用しています。

フレーム測定例

Flame analysis of Cd

ニッケルを含む試料中のカドミウムの測定においては、ニッケル由来の分光干渉に留意しなければなりません。この分光干渉は、近接線の存在によるもので、ニッケルの波長228.84nmがカドミウムの測定波長228.80nmに非常に近いために引き起こされます。この組み合わせは、重水素ランプ(D₂)法での補正が不完全になる例として代表的なものです。このような場合、バックグラウンド補正に自己反転(SR)法を用いることで、正確な補正が行われます。ニッケル1%を含有するカドミウム標準液について、D₂法とSR法でそれぞれ測定しました。D₂法によるプロファイル及び検量線をFig.1, 2に、SR法の結果をFig.3, 4に示します。D₂法では近接線の影響により検量線のy切片がマイナスになるのに対してSR法では正確な補正が行われます。

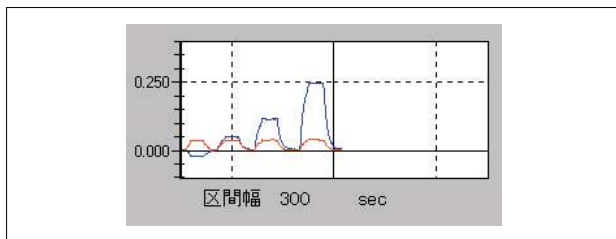


Fig.1 D2法による測定
Profile of D2 method

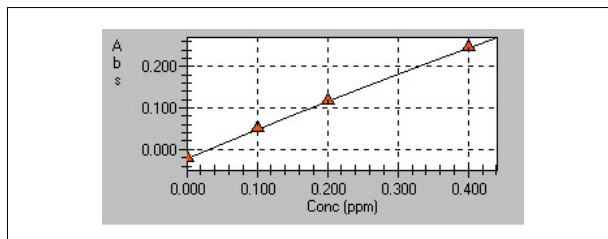


Fig.2 D2法による検量線
Calibration Curve of D2 method

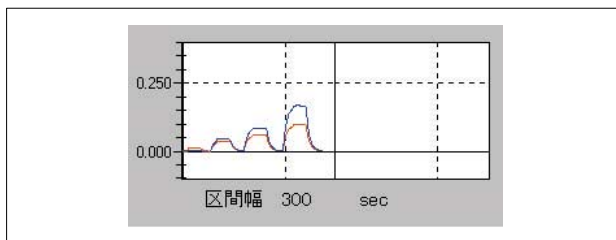


Fig.3 SR法による測定
Profile of SR method

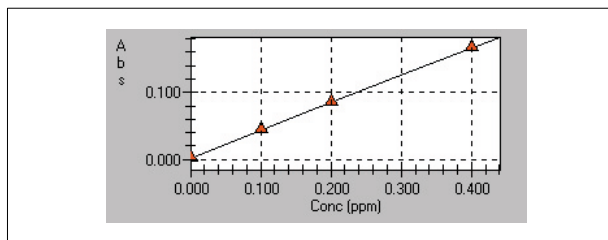


Fig.4 SR法による検量線
Calibration Curve of SR method

ファーンズ測定例

Furnace analysis of Cd

ポリエチレン標準物質BCR-681（組成Table.1）を0.1g秤量し、ホットプレート上で硝酸分解し、放冷後蒸留水で100mLにメスアップした溶液についてファーンズ測定（検量線法）を行いました。試料の注入量は2 μ Lとしました。サンプルのピークをFig.5、検量線をFig.6に示します。測定結果は21.2mg/kgとなり保証値と一致しています。今回、グラ

ファイトキュベットはプラットフォームチューブを使用しTable.2の加熱条件で分析しました。また、干渉抑制剤にはPdと硝酸マグネシウム100ppm混合液を用いました。

Table 1 BCR-681の組成
Element of BCR-681

	As	Br	Cd	Cl	Cr	Hg	Pb	S
mg/kg	3.93	98	21.7	92.9	17.7	4.50	13.8	78

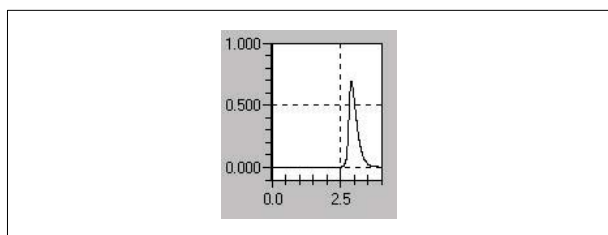


Fig.5 ファーンズ法によるプロファイル例
Profile of furnace method

Table 2 加熱条件
Heat condition

	温度	加熱時間	加熱方式	Ar流量
1	250	20	RAMP	0.1
2	250	10	RAMP	0.1
3	800	10	RAMP	1.0
4	800	10	STEP	1.0
5	2200	2	STEP	0.0
6	2400	2	STEP	1.0

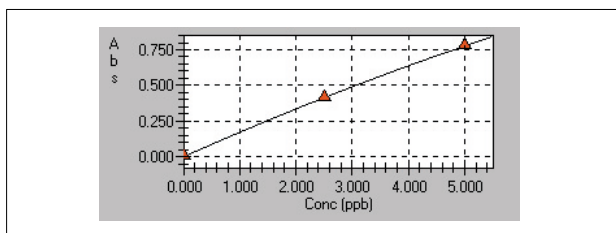


Fig.6 Cdの検量線
Calibration Curve of Cd

まとめ

Conclusion

測定元素によらず、原子吸光分析を行う際には、試料中の共存物の干渉には充分、留意する必要があります。カドミウムは、フレーム測定においては、通常、干渉を受けにくい元素とされていますが、ファーンズ測定では、塩化物イオンの存在により、カドミウムの塩化物が生成することで干渉が起きます。塩化物は一般的に低沸点であり、灰化時に揮散しやすいことから感度や再現性の低下の原因となります。これを抑制するために硝酸Pdの添加が広く行われています。Pdは白金族元素に属し、触媒としても利用されている元素

ですが、カドミウムと熱的に安定な化合物を形成することでカドミウムの揮散を抑制する効果があります。Pd添加は、JIS K 0101工業用水試験法、JIS K 0102工場排水試験法等の公定法でも用いられています。

今後、各規制値の強化等に伴い、カドミウムの高感度分析を要求される場面が増えてくると考えられます。カドミウムは比較的、汚染されにくい元素とされていますが、極微量の分析では、環境・器具・試薬等に配慮し汚染に留意した測定を心がけなければなりません。

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>
でご覧いただけます。

会員情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。