

エチルキサントゲン酸カリウム-メチルイソブチルケトン 溶媒抽出を利用するカドミウム及び銅の原子吸光分析

相原 将人, 木ト 光夫*

(1975年1月17日受理)

カドミウム及び銅の原子吸光分析に、キレート剤としてエチルキサントゲン酸カリウムを用いメチルイソブチルケトンで抽出する溶媒抽出法を利用する目的でその基礎的諸条件を調べ、実試料への応用として人体組織中のカドミウム及び銅の定量を試みた。

カドミウム-エチルキサントゲン酸錯体は pH 6.0~9.0 で、また銅-エチルキサントゲン酸錯体は pH 6.0~10.0 で定量的にメチルイソブチルケトンに抽出され、その抽出化学種は比較的安定であった。共存イオンの影響は、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、アルミニウムなどが大過剰量共存すれば影響を与えることが分かった。一方、カドミウムの定量においてヘキサシアノ鉄(II, III) 酸イオンの共存は負の干渉を与え、特にヘキサシアノ鉄(III) 酸イオンは著しい。本法と、現在多く用いられているジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムを用いた場合との比較を人体組織中のカドミウム及び銅の定量結果について行ったところ、著しい有意の差はみられなかったが、本法による結果のほうが標準偏差、変動係数ともに小さく良好であった。なお、検量線から得た本法の感度はカドミウムの場合は $0.014 \mu\text{g/ml}_{[\text{MIBK}]} / 1\%$ 吸光であり、銅の場合は $0.040 \mu\text{g/ml}_{[\text{MIBK}]} / 1\%$ 吸光であった。

1 緒 言

溶媒抽出を利用する原子吸光分析は、適切なキレート剤や有機溶媒などの選択により、試料溶液中からの目的金属元素の濃縮分離及び有機溶媒効果などにより感度の向上が期待でき、更に共存塩の影響を受けにくい点などが利点とされている。

原子吸光分析において、カドミウムは比較的定量が容易な元素であるが、より微量を精度よく定量する目的で種々の報告がある。例えば、長吸収管を使用する方法¹⁾、イオン交換法を利用する方法²⁾、また原子化部にデルベスカップを用いる方法³⁾などである。溶媒抽出を利用する報告では、ヨウ化物としてメチルイソブチルケトン(以下 MIBK と略記)で抽出する方法⁴⁾、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(以下 APDC と略記)⁵⁾やジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(以下 DDTC と略記)⁶⁾をキレート剤として用いる場合が多い。

一方、銅の原子吸光分析において溶媒抽出を利用する場合も、APDC⁵⁾や DDTC⁶⁾をキレート剤として用いた報告がある。

キレート剤としてのエチルキサントゲン酸カリウム

* 近畿大学工学部工業化学科：広島県呉市広町 1000

(以下 KEtX と略記)は、合成が実験室的に容易であり多くの金属と水に難溶性の錯体を生成し、容易に有機溶媒で抽出され、その抽出化学種は比較的安定であることから鉛¹⁰⁾、マンガン¹¹⁾については既に報告した。本報ではカドミウム及び銅について、KEtX-MIBK 溶媒抽出を利用する原子吸光分析における原子吸光測定諸条件や共存イオンの影響及び最適抽出 pH 範囲などの基礎的諸条件を調べ、併せて本法の応用例として人体組織中のカドミウム及び銅の定量において、キレート剤として DDTC や APDC を用いた場合の定量結果と比較検討した。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

原子吸光分析装置は、日本ジャーレルアッシュ社製 AA-1 Mark II 型を用い、バーナーはプレミックス型で空気-アセチレン用を用いた。光源は、浜松テレビ社製の中空陰極ランプを用いた。pH メーターは、日立-堀場製 M-5 型を、また振とう器はイワキ社製 KM 式を用いた。

2.2 試 薬

金属標準溶液：和光純薬製標準試薬のカドミウム及び

銅の純金属 1.00 g をひょう取し少量の硝酸に溶解し、水浴上で蒸発乾固近くまで濃縮後、塩酸を加え水で 1 l とした。この溶液を原液とし、使用のたびに目的の濃度に希釈して用いた。なお濃度標定は、カドミウムについては XO 指示薬を用いて、また銅は、PAN 指示薬を用いて EDTA による常法で行った。

エチルキサントゲン酸カリウム：試薬特級のエチルアルコール、水酸化カリウム、二硫化炭素を用い Price ら¹²⁾の方法に従い合成し、その精製は Fackler ら¹³⁾の方法に従った。

MIBK, その他の試薬は、和光純薬製試薬特級をそのまま用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 実験操作

50 ml のスキープ型分液漏斗にそれぞれカドミウム (5.0 μg), 銅 (40 μg) までを含む試料をとり、これに pH 緩衝液として 10% 酢酸アンモニウム溶液を 5.0 ml 加えた。試料溶液の液性により pH の調整が必要な場合は、(1+2) アンモニア水または酢酸により pH 8.5 付近に調整した。これに 5% KEtX 溶液 5.0 ml を加えた後 MIBK 10.0 ml を加え、約 3 分間振り混ぜて生成した錯体を MIBK 相に抽出した。また、カドミウム、銅を含まない空試験溶液についてそれぞれ同じく操作を行い、この両者の MIBK 相を直接原子吸光分析用試料とし、また重水素放射管を用いてバックグラウンドをも測定し、それらの吸光度の差から銅量を求めた。なお、この時の水相の容量は、MIBK が水に対して溶解性を有することを考えて一定 (40.0 ml) とした。

3.2 原子吸光測定諸条件

バーナーは空気-アセチレン用予混合バーナーを用い中空陰極ランプ作動電流値、空気-アセチレンガス圧及び流量、バーナーの光路に対する位置などについて、それぞれ測定最適条件を調べた。その結果を Table 1 に示した。

Table 1 Experimental conditions

	Cadmium	Copper
Wavelength (\AA)	2288.0	3247.5
Lamp current (mA)	10.0	7.0
Slit width (μm)	100.0	100.0
Air flow rate (l/min)	8.5	8.5
(kg/cm^2)	2.5	2.2
Acetylene flow rate (l/min)	1.0	1.0
(kg/cm^2)	0.3	0.3
Height of beam† (mm)	16.0	15.0
Scale expansion	0.0	0.0

† Above burner tip

中空陰極ランプ作動電流値はカドミウムの場合、(4~12) mA の範囲で調べたが、低電流値においては吸光度の増大がみられたが基線の安定性が悪く精度が劣るため、10.0 mA を最適電流値とした。銅の場合も同じ観点より決定した。なお、バーナーの位置は、バーナー頂を光束の中心に置いたときの高さを 0 mm とした時の値である。

3.3 KEtX 添加量の影響

カドミウムの場合、過剰の KEtX の存在により $[\text{Cd}(\text{EtX})_2]^{2-}$ の可溶性錯体を生成するとの報告¹⁴⁾があることから、KEtX 添加量の抽出に及ぼす影響について調べた。その結果、カドミウム量 4.0 μg に対して KEtX 量 500 μg 程度から一定の吸光度が得られ、KEtX 添加量 200 mg まで検討したが、同じように一定の吸光度を得たので、その影響はないものとする。また、銅の場合も、水相に対する添加濃度が 0.12 w/v% 程度から一定の吸光度を得たので、以後の操作においては水相の全容量に対して約 1.0 w/v% になるように KEtX を添加して行った。

3.4 pH の影響

カドミウム及び銅-EtX 錯体の MIBK による抽出において pH の影響を調べた結果を Fig. 1 に示した。

最大一定の吸光度を得る最適抽出 pH 範囲は、カドミウムの場合 pH 6.0~9.0 であり、銅においては pH

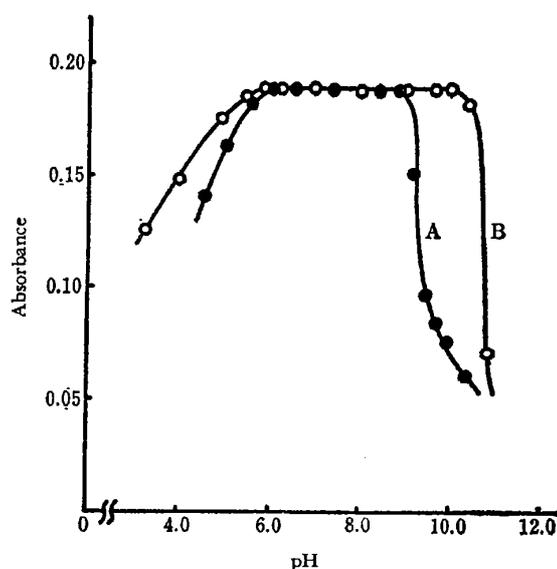


Fig. 1 Effect of pH on the solvent extraction of Cd-EtX or Cu-EtX chelate with MIBK

A: Cadmium (0.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ [MIBK]); B: Copper (1.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ [MIBK])

6.0~10.0 であった. このことから以後の操作における pH 値は, それぞれ pH 8.5 付近に調整した.

3.5 検量線

Fig. 2 はカドミウムについての検量線を示したが, EtX-MIBK 溶媒抽出系を用いた場合は, 水溶液を直接噴霧した場合の約 3 倍の増感が得られ, またキレート剤として DDTc を用いた場合と比べて有意の差はみられなかった. 一方, 抽出溶媒としては, ケトン類, エステル類が適当であるとされており, 銅の場合において検討

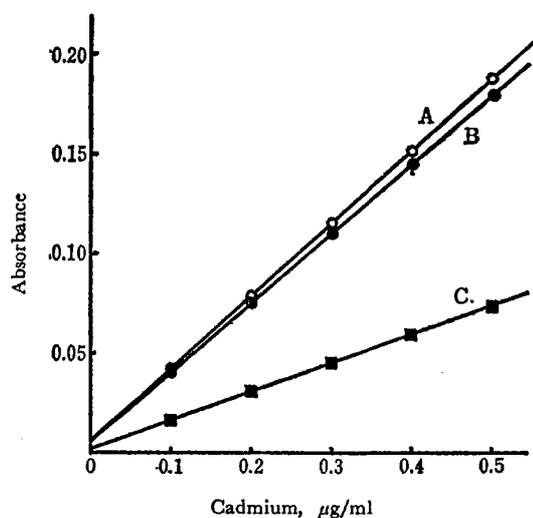


Fig. 2 Variation of calibration curve for cadmium by changing chelating agent

A : Using KEtX as chelating agent; B : Using DDTc as chelating agent; C : Aqueous solution of cadmium

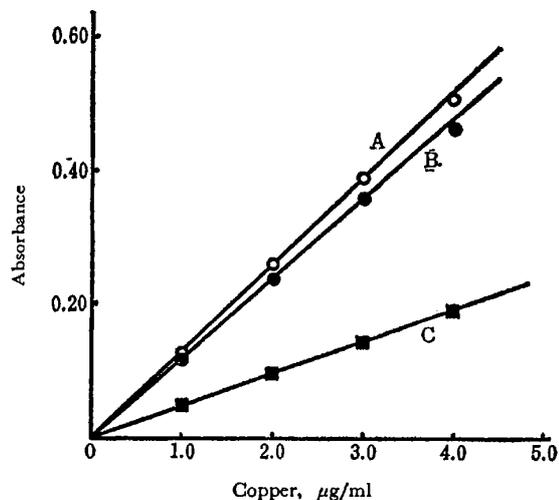


Fig. 3 Variation of calibration curve for copper by changing extracting agent

Solvent—A : Methyl isobutyl ketone; B : Ethyl acetate; C : Isoamyl alcohol

を加えたところ, Fig. 3 に示すように MIBK を用いた場合が最も感度が良い結果を得た. また, 酢酸エチルは, MIBK に比べ, 水に対する溶解度が大きいので, 抽出溶媒として不適當であると思われる.

また, カドミウム, 銅が KEtX と生成する錯体の組成を連続変化法により調べたところ Fig. 4 に示すように, それぞれモル分率 0.33 付近に屈曲点を得たことから, 本法で用いた KEtX の濃度範囲においては, カドミウムまたは銅:EtX=1:2 の反応モル比と考えられ, カドミウムの場合大過剰量の KEtX の存在は, $[Cd-(EtX)]^{2+}$ の可溶性錯体を生成するとの報告⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾があるが, 本実験で用いた濃度では, 可溶性錯体の生成は認められなかった.

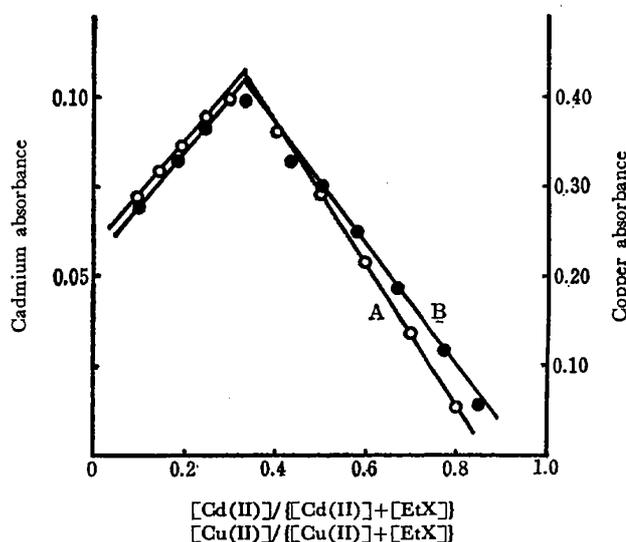


Fig. 4 Continuous variation method

A : Cadmium-ethylxanthate system (total molarity 1.25×10^{-5}); B : Copper-ethylxanthate system (total molarity 1.00×10^{-4})

3.6 共存イオンの影響

カドミウム, 銅の定量における共存イオンの影響を調べた結果を Table 2 に示した. これより, コバルト, ニッケル, 鉄, クロム, アルミニウム, カドミウム, 銅などの大過剰量の共存は負の干渉を与えることが分かる. これらの影響を与えるイオンは, 水溶液中で水酸化物を生成したり, KEtX と錯体を生成するために, 抽出系における KEtX の絶対量が減少することが原因となると考えられる. しかし, 共存量を小さくしてそれぞれ 1000 µg (カドミウム量の 200 倍量, 銅量の 50 倍量) とすれば, 共存による影響はみられない.

また, 陰イオンについては, Table 3 に示すように, 20000 µg 共存においてほとんど影響はないが, カドミウ

Table 2 Interference of diverse cations on the solvent extraction of Cd-EtX or Cu-EtX chelate

Cations†	Added as	Cadmium††		Copper†††	
		Found (μg)	Recovery (%)	Found (μg)	Recovery (%)
Ag(I)	nitrate	4.87	97.20	18.64	93.20
Cd(II)	"	—	—	17.68	88.40
Hg(II)	"	4.57	91.80	19.44	97.20
Cr(III)	"	2.75	55.00	20.02	100.10
Co(II)	chloride	4.87	95.60	17.59	87.95
Al(III)	"	3.76	75.20	19.56	97.80
Mn(II)	sulfate	4.80	96.00	19.47	97.35
Cu(II)	"	4.36	87.20	—	—
Ni(II)	"	4.81	96.20	18.69	93.45
Fe(III)	amm. salt	4.59	91.80	19.48	97.40
Zn(II)	chloride	4.93	98.60	19.06	95.30
Pb(II)	"	4.93	98.60	19.47	97.35

† Added amounts of diverse cations : 2000 μg; †† Taken amounts of cadmium : 5.00 μg; ††† Taken amounts of copper : 20.00 μg; Total volume of aqueous phase : 40 ml

Table 3 Interference of diverse anions on the solvent extraction of Cd-EtX or Cu-EtX chelate

Anions†	Added as	Cadmium††		Copper†††	
		Found (μg)	Recovery (%)	Found (μg)	Recovery (%)
Cl ⁻	sodium salt	4.97	99.40	19.65	98.25
NO ₃ ⁻	"	4.93	98.60	19.88	99.40
SO ₄ ²⁻	"	4.90	98.00	19.58	97.90
WO ₄ ²⁻	"	4.90	98.00	19.97	99.85
PO ₄ ³⁻	amm. salt	4.97	99.40	19.77	98.85
MoO ₄ ²⁻	"	4.92	99.38	19.68	98.40
Cr ₂ O ₇ ²⁻	potass. salt	4.93	98.60	20.20	101.00
ClO ₄ ⁻	"	4.93	98.60	20.00	100.00
CrO ₄ ²⁻	"	4.68	97.20	19.96	99.80
[Fe(CN) ₆] ³⁻	"	0.13	2.60	20.00	100.00
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	"	2.51	50.20	19.98	99.90

† Added amounts of salts : 20000 μg as anions; †† Taken amounts of cadmium : 5.00 μg; ††† Taken amounts of copper : 20.00 μg; Total volume of aqueous phase : 40 ml

ムにおいてヘキサシアノ鉄(II, III) 酸イオンが負の干渉を与えた。そこで共存量を小さくしてその影響を調べた結果を Table 4 に示したが、特にヘキサシアノ鉄(III) 酸イオンは、少量共存しても負の干渉を与えることが分かった。この原因は、カドミウムが難溶性化合物を生成し、これが MIBK に抽出されないためと考える。

3.7 人体組織中のカドミウム及び銅の定量

人体組織中の金属を定量する場合、組織をホルマリン中に固定することにより、固定液中へ目的金属が溶出することが分かり、既に報告した⁽¹¹⁾⁽¹⁰⁾。

従って、試料は手術または剖検により得られた新鮮な

Table 4 Interference of diverse anions ([Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻)

Ions	Added amount (μg)	Cadmium†	
		Found (μg)	Recovery (%)
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	10000	2.51	50.20
	7500	3.47	69.40
	5000	4.32	86.40
	2500	4.99	99.80
[Fe(CN) ₆] ³⁻	10000	0.13	2.60
	5000	0.20	4.00
	1000	2.06	41.21
	500	2.12	42.40
	100	3.22	64.40

† Taken amounts of cadmium : 5.00 μg; Total volume of aqueous phase : 40 ml

組織を適当な大きさの切片として、それぞれ約 5g ずつ 20 試料採取し湿重量を測定した。これを約 48 時間乾燥して再度ひょう量後、硝酸：過塩素酸 (5 : 1) で湿式分解した後水で全容量を 10 ml とした。これを試料溶液として、以後 3.1 の実験操作に従ってカドミウム及び銅を定量した。

本法による定量結果との比較を、カドミウムにおいては DDTc をキレート剤として用いた場合と行い、銅においては APDC を用いた場合と行った。Table 5, Table 6 に示した結果から分かるように、現在多く用いられている DDTc や APDC を用いた場合の結果と比べ、KEtX を用いた定量結果に有意の差は認められず、むしろカドミウムの場合は標準偏差、変動係数ともに小さい。このことから、キレート剤としての KEtX は実試料中のカドミウム及び銅の定量に用いることが可能であり、特に数多くの試料の分析を行う場合、実験室的に純度よく安価に合成できるという点で有用であると考えられる。

Table 5 Determination of cadmium in human tissues with atomic absorption spectrophotometry by using the solvent extraction

Sample No.	DDTC			KEtX			
	\bar{x} †	S. D.††	C. V.†††	\bar{x} †	S. D.††	C. V.†††	
2129 Liver	1.61	0.017	1.06	1.63	0.005	0.31	
	Pancreas	1.23	0.012	0.98	1.25	0.010	0.80
	Lung	0.26	0.008	3.10	0.26	0.007	2.69
	Kidney	13.12	0.104	0.79	13.54	0.084	0.62
2134 Liver	2.28	0.017	0.75	2.27	0.010	0.44	
	Pancreas	0.68	0.005	0.74	0.71	0.007	0.99
	Lung	0.10	0.005	5.00	0.10	0.005	5.00
	Kidney	17.72	0.078	0.44	18.35	0.055	0.30

† Mean on the determinations of ten times : (μg/g); †† Standard deviation : (μg/g); ††† Coefficient of variation : (%)

Table 6 Determination of copper in human tissues with atomic absorption spectrophotometry by using the solvent extraction

Sample	KEtX			APDC		
	\bar{x} †	S. D.††	C. V.†††	\bar{x} †	S. D.††	C. V.†††
Liver	5.26	0.04	0.76	5.27	0.03	0.57
Pancreas	1.44	0.04	2.78	1.45	0.03	2.07
Lung	1.25	0.04	3.20	1.25	0.04	3.20
Kidney	2.27	0.04	1.76	2.27	0.04	1.76

† Mean on the determination of ten times: ($\mu\text{g/g}$); †† Standard deviation: ($\mu\text{g/g}$); ††† Coefficient of variation: (%)

4 結 言

キレート剤としての KEtX は、カドミウム及び銅と MIBK で定量的に抽出される錯体を生成するので、この溶媒抽出を利用する原子吸光分析について基礎的諸条件を調べた。本法における感度は、カドミウムが $0.014 \mu\text{g/ml}_{[\text{MIBK}]} / 1\%$ 吸光で、銅が $0.040 \mu\text{g/ml}_{[\text{MIBK}]} / 1\%$ 吸光であった。この値は、原子吸光分析装置のスケール拡大を用いない値である。また、本法による結果と、現在多く用いられている DDTc や APDC をキレート剤とした場合の定量結果との比較を、標準偏差、変動係数を求めることにより試みたところ有意の差はみられず、実試料への応用として人体組織中のカドミウム及び銅を定量したところ、満足すべき結果を得た。

なお、人体組織の提供をいただきました国立呉病院研究検査科桐本孝次医長に深謝します。

(1973年4月, 日本化学会第28春季年会及び1973年11月, 日本分析化学会第22年会において一部発表)

文 献

- 1) P. Pulido, K. Fuwa, B. L. Ballee: *Anal. Biochem.*, **14**, 393 (1966).
- 2) D. G. Biechler: *Anal. Chem.*, **37**, 1054 (1965).
- 3) A. A. Cernik: *Atom. Absorp. Newsletter*, **12**, 163 (1973).
- 4) R. M. Dagnall, T. S. West: *Talanta*, **13**, 803 (1966).
- 5) 石崎有信, 福島匡昭, 坂本倫子: 日衛誌, **24**, 375 (1969); **26**, 268 (1971).
- 6) 山本勇麓, 熊丸尚宏ほか: 分析機器, **9**, 681 (1971).
- 7) E. Berman: *Atom. Absorp. Newsletter*, **6**, 57 (1967).
- 8) S. R. Koirtiyohann, J. W. Wen: *Anal. Chem.*, **45**, 1986 (1973).
- 9) H. T. Delves, G. Shepherd, P. Vinter: *Analyst*, **96**, 260 (1971).
- 10) 木ト光夫, 相原将人: 本誌, **22**, 1581 (1973).
- 11) 相原将人, 木ト光夫: 同上, **23**, 505 (1974).
- 12) C. C. Price, G. W. Stacy: *Organic Synthesis*,

- 13) J. P. Jackler, Jr., W. C. Seidel: *Inorg. Chem.*, **8**, 1631 (1969).
- 14) T. Yamasaki, M. Nanjo: *Chem. & Ind.*, **1966**, 1530.
- 15) 林 謙次郎, 佐々木義明, 古庄真喜: 本誌, **24**, 151 (1975).
- 16) 桐本孝次, 木ト光夫, 相原将人: 臨床病理, **21**, 563 (1971).

☆

Atomic absorption spectrophotometry of cadmium and copper by using solvent extraction with potassium ethylxanthate - methylisobutylketone. Masato AIHARA and Mitsuo KIBOKU (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University, 1000, Hiro-machi, Kure-shi, Hiroshima)

Potassium ethylxanthate (KEtX) reacts with many metal ions to form chelate compounds which are easily extracted with various kinds of organic solvents. The present paper is concerned with the study of the optimum conditions and the development of sensitive method for the determination of cadmium and copper with atomic absorption spectrophotometry by using solvent extraction in which KEtX is used as a chelating agent. Methylisobutylketone (MIBK) was the best solvent for the extraction of Cd-EtX and Cu-EtX complexes. The general procedure is as follows: into a 50 ml separatory funnel is taken an aliquot of sample solution containing less than $5.0 \mu\text{g}$ of cadmium or less than $40.0 \mu\text{g}$ of copper, then 5.0 ml of 10% ammonium acetate solution is added as buffer solution. If necessary, the pH of the solution is adjusted to 8.5 with (1+2) aqueous ammonia or diluted acetic acid. After the addition of 5.0 ml of 5% KEtX solution, the Cd-EtX or Cu-EtX complex is extracted with 10.0 ml of MIBK by shaking for 3 minutes. The MIBK phase is aspirated after the separation from the aqueous phase directly into the flame. With regard to the interference of diverse ions on the solvent extraction, the presence of Co(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III) and Al(III) in large excess amounts (above two hundred times as much as cadmium or fifty times as much as copper) affected. By this method, the determination of cadmium and copper in human tissues was performed successfully. Moreover, because the sensitivity and accuracy of the present method were similar to those the method using sodium diethyldithiocarbamate or ammonium pyrrolidine dithiocarbamate as a chelating agent, this method may be used satisfactorily for other practical analysis.

(Received Jan. 17, 1975)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry
Cadmium
Copper
Human tissues
Potassium ethylxanthate