

4 ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)

による液状汚泥肥料中の重金属等の測定

八木寿治¹

キーワード 液状汚泥肥料, マイクロ波分解, 一斉分析法, ICP-MS, CV-AAS

1. はじめに

汚泥肥料には公定規格¹⁾において含有を許される有害成分(カドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, ひ素, 水銀)の最大量が設定されており, 当該有害成分試験法は公定法である肥料分析法²⁾や妥当性が確認された方法が収載されている肥料等試験法³⁾に記載されている. しかしながら両分析法は固形試料の分析を想定して作成されており, 液状試料における適用・妥当性は確認されていない. また, 公定規格では現物試料を 100℃で 5 時間乾燥させた乾物試料あたりの有害成分許容量として基準が設定されているが, 液状の汚泥肥料(以下, 液状汚泥肥料という.)は水分含有量が非常に高いため, 既存の分析法を用いる場合には予備乾燥が必要となり非常に多量の供試試料を必要とする. 肥料立入検査において収去できる肥料は検査のため必要な最小量に限る⁴⁾こととされており, 供試可能な試料量には限りがある.

このため少ない試料量でより低濃度まで測定できるよう, マイクロ波分解装置による試料分解の後, カドミウム(Cd), 鉛(Pb), ニッケル(Ni), クロム(Cr), ひ素(As)の分析には誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)による測定を, 水銀(Hg)の分析には還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による測定を行い, 液状汚泥肥料中の重金属等分析法の単一試験室による妥当性確認を行ったので概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

流通している液状汚泥肥料をそのまま分析用試料とした. また, マイクロ波分解装置による試料分解性を確認するため, 真度確認用試料として Table 1 に示す混合比率で肥料認証標準物質(FAMIC-C-12)と水を加え液状汚泥肥料と組成が類似した試料を調製した.

2) 試薬等の調製

- (1) カドミウム標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS
- (2) 鉛標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS
- (3) ニッケル標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS
- (4) クロム標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS
- (5) ひ素標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

Table 1 The combination percentages of the sample used for the test

Used raw material	Content (Certified value) (mg/kg)	Amount (g)	Combination percentage (%)	The content (mg/kg) of heavy metals in the preparation sample ^{e)}					
				Cd	Pb	Ni	Cr	As	Hg
Composted sludge fertilizer ^{a)}	Cd:1.81, Pb:35.4, Ni: 73 ,Cr:82, As:21.4, Hg:0.481	0.3	1.5	0.0272	0.531	1.1	1.2	0.321	0.00722
Water ^{b)}		19.7	98.5						
Total		20.0	100						
Content (mg/kg)				0.0272	0.531	1.1	1.2	0.321	0.00722

a) Fertilizer certified reference material (FAMIC-C-12)

b) The density of the water is calculated as 1 g/mL.

c) The moisture content of the preparation sample, 98.5 % (mass fraction)

(6) 水銀標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 JCSS

上記標準液をそれぞれの標準原液として用いた。各標準原液を混合・希釈して混合標準原液(Cd: 0.5 µg/mL, Pb: 10 µg/mL, Ni: 30 µg/mL, Cr: 50 µg/mL, As: 5 µg/mL, Hg: 0.2 µg/mL)を調製した。また、混合標準原液を希釈し、硝酸濃度が5%(体積分率)になるように適宜硝酸を加え混合標準液を調製した。

(7) ロジウム標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 原子吸光分析用

(8) レニウム標準液(0.1 mg/mL): AccuStandard ICP-MS 用

上記標準液をそれぞれの標準原液として用いた。各標準原液を硝酸濃度が5%(体積分率)になるように適宜硝酸を加え混合・希釈して混合内標準液(Rh: 0.1 µg/mL, Re: 0.1 µg/mL)を調製した。

(9) 硝酸(68%): 多摩化学工業 TAMAPURE-AA100

(10) 過酸化水素(30%): 和光純薬工業 原子吸光分析用

(11) 水: 水精製装置(Elix Advantage5 及び Milli-Q Academic A-10, Millipore)で精製した JIS K 0557 に規定する A4 相当の水を用いた。

特記している以外の試薬については特級を用いた。

3) 器具及び装置

(1) 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)

: 島津製作所 ICPM-8500 (四重極型質量分析計, チャンネル型二次電子増倍管検出器)

(2) ICP 用自動希釈装置: 島津製作所 ADU-1

(3) 還元気化原子吸光度計(CV-AAS): 日本インスツルメンツ RA-3

(4) マイクロ波分解装置: Anton-Paar Multiwave 3000

(5) 遠心分離機: コクサン H-26F

(6) ポリプロピレン製ねじ口容器: ジーエルサイエンス DigiTUBEs 50mL

(7) 水分計: METTLER TOREDO HG53 ハロゲン水分計

4) 試験操作

(1) 液状汚泥肥料中の水分量及び密度の測定

液状汚泥肥料の水分含有量を確認するため、肥料分析法 3.1.1 C 4) 及び水分計による測定を行った。また、参考として密度を算出するため、分析試料を 10 mL 全量フラスコにはかりとり、重量を電子天秤にて秤量し求め

た.

(2) 試料溶液の調製

テフロン TFM 製の高压分解容器に分析試料 20.0 g(ただし, 固形物換算で 0.5 g 程度以下)をはかりとり, 硝酸 2.5 mL 及び過酸化水素 2 mL を加えた. 発泡がおさまったのち(発泡が著しい試料は消泡剤としてエタノールを数滴滴下), マイクロ波分解装置により Table 2 の分解プログラムに従い分解した. なお, 分解が不十分と認められる場合はさらに硝酸 2.5 mL 及び過酸化水素 2 mL を添加し同条件で再度分解を行った. 放冷後, 分解液をポリプロピレン製ねじ口容器に水で移し込み, 50 mL の標線まで水を加えて 3000 回転/分(約 1700 ×g)で 5 分間遠心分離した後, 上澄み液を試料溶液とした. 測定する成分濃度が検量線濃度範囲を超える場合には, 適宜希釈し, 溶液中の硝酸濃度が 5%(体積分率)⁵⁾となるように硝酸を加え定容した.

Table 2 Operating condition of microwave digestion equipment

	Electric power (W)	Time (min)	Temperature (°C)	State
step 1	0→1400	10	Room temperature→240	Heating
step 2	1400	10	240	Fixed temperature
step 3	0	20	240→Room temperature	Residual heat

(3) 重金属等の測定

(a) ICP-MS による試料溶液の測定

試料溶液及び混合内標準溶液を自動希釈装置でそれぞれ 9:1 の割合で混合した後 ICP-MS に導入し, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb, ⁶⁰Ni, ⁵²Cr, ⁷⁵As, ¹⁰³Rh, ¹⁸⁷Re を測定し Cd, Ni, Cr, As, は Rh で, Pb は Re で内標準補正した.

同時に, 混合標準液を測定し, 検量線を作成して分析試料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, ひ素濃度を算出した. 混合標準液は硝酸濃度が 5%(体積分率)⁵⁾となるように調製した.

ICP-MS の測定条件は以下のとおり.

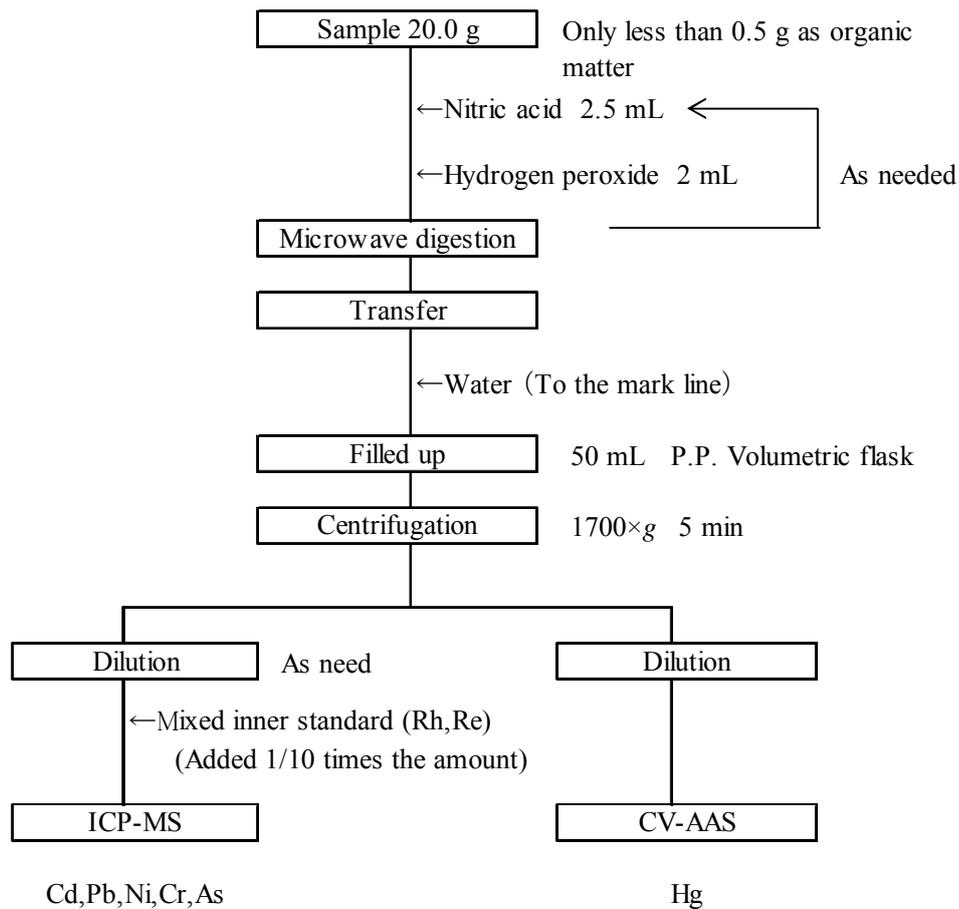
高周波出力	1.2 kW
サンプリング深さ	3.5 mm
クーラントガス流量	7.0 L/分
プラズマガス流量	1.50 L/分
キャリアガス流量	0.70 L/分

(b) CV-AAS による試料溶液の測定

肥料等試験法 5.1.a 還元気化原子吸光法 (4) 試験操作 (4.2) 測定によった.

なお, 混合標準液(Hg :0.4 ng/mL~10 ng/mL)を測定し, 検量線を作成して分析試料中の水銀濃度を算出した.

定量法の概要を Scheme 1 に示した.



Scheme 1 Analytical procedure for heavy metals in fluid sludge fertilizers

3. 結果及び考察

1) 液状汚泥肥料中の水分量及び密度の測定

汚泥肥料の有害成分の含有許容値は乾物換算あたりで評価することになる。このため現物中の当該含有量を確認した後は乾物中の含有量に換算する必要があるため、試料中の水分含有量を求めた。8種類の液状汚泥肥料の水分含有量について肥料分析法により求めた(Table 3)。水分含有量は最大で99.93%(質量分率)、最小で95.05%(質量分率)であった。また、固形の汚泥肥料における水分計による水分測定の妥当性確認結果が報告^{6,7)}されているが、液状汚泥肥料にも同測定計が適用できるかを確認するため、水分計を用いた水分の測定値も求めた(Table 3)。得られた結果に対して一対の標本による平均値の検定を行ったところ、有意水準5%で方法間に有意な差は認められなかった。

その他、物理特性の参考として、密度を測定した結果をFig. 1に示した。

Table 3 Comparison of the determination values of moisture by Methods of Analysis of Fertilizers or moisture meter

Sample	Methods of Analysis of		The difference in the measure	The comparison of the measure
	Fertilizers 3.1.1 C 4)	Moisture meter		
	A ^{a)} % ^{b)}	B ^{a)} % ^{b)}	A-B % ^{b)}	(A/B)×100 %
Industrial sludge fertilizer1	96.74	96.89	-0.15	99.8
Industrial sludge fertilizer2	95.05	95.41	-0.36	99.6
Composted sludge fertilizer1	97.12	96.92	0.20	100.2
Composted sludge fertilizer2	96.06	96.22	-0.16	99.8
Composted sludge fertilizer3	99.31	99.32	-0.01	100.0
Composted sludge fertilizer4	99.55	99.60	-0.05	99.9
Composted sludge fertilizer5	99.29	99.26	0.03	100.0
Composted sludge fertilizer6	99.93	99.98	-0.05	99.9

a) $n=1$

b) Mass fraction

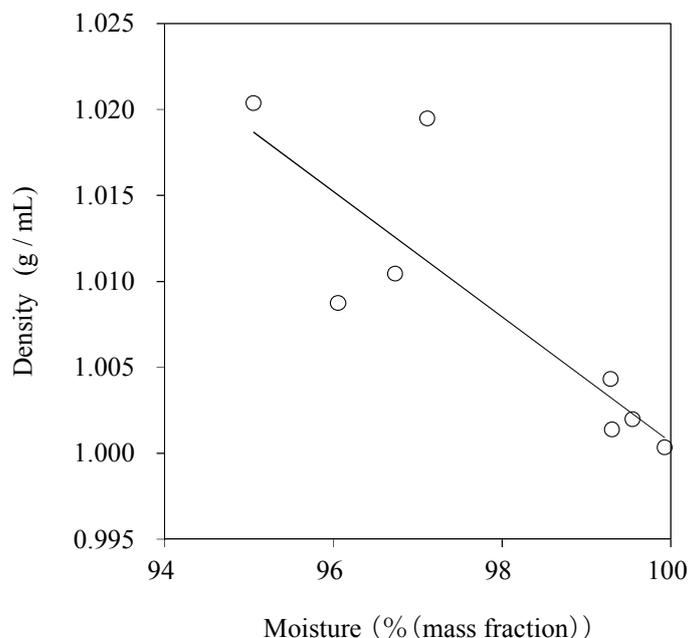


Fig. 1 The relation between moisture and density in fluid sludge fertilizers

2) 試料の分解及び測定方法の検討

妥当性が確認された方法である肥料等試験法による汚泥肥料中の重金属等の分析法の概要を Table 4 に示した。当該分析法は固形試料を想定して作成され、また、元素により分解及び測定方法が異なり、三系統に分けて分析する必要がある。液状汚泥肥料は水分を多量に含んでいるため、水銀を除く重金属等は既存の原子吸光光度計では感度が足りず定量が困難であると考えられた。このため、簡易、迅速性等を考慮し既報⁸⁾を基にマイクロ波分解装置を用いた ICP-MS による重金属等の分析方法を検討した (Table 5)。なお、既報⁸⁾は内標準法を用いていないが、汚泥肥料は高いマトリックスが予想されたことから内標準法を採用することとし、内標準として同種の汚泥肥料の分析⁹⁾や一斉分析^{10,11)}、底質分析¹²⁾に使用実績のあるロジウムやレニウムを使用した。また、水銀は ICP-MS を用いて測定されている報告¹³⁾もあるが、メモリー効果の影響により検量線を作成す

ることができず測定が困難であったため、CV-AASを用いることとした。

Table 4 Test method of each ingredient by Testing Methods for Fertilizers

Ingredient	The outline of methods	
	Sample liquid preparative procedure	Measurement method
Cd,Pb,Ni,Cr	Aqua regia digestion	Flame atomic absorption spectrometry
As	Sulfuric acid - nitric acid - perchloric acid digestion	Hydride generation atomic absorption spectrometry
Hg	Nitric acid - perchloric acid digestion	Cold vapor-atomic absorption spectrometry

Table 5 Test method of each ingredient by this consideration

Ingredient	The outline of methods	
	Sample liquid preparative procedure	Measurement method
Cd,Pb,Ni,Cr,As	Nitric acid - hydrogen peroxide digestion (Microwave use)	Inductively coupled plasma - mass spectrometry
Hg		Cold vapor-atomic absorption spectrometry

3) 検量線の直線性

2.2)に従って調製した混合標準液をICP-MSまたはCV-AASで測定し検量線を作成した。得られた検量線の傾き、切片、決定係数の数値をTable 6に示す。結果、カドミウム、鉛、ニッケル、クロム及びひ素は0.1 ng/mL～100 ng/mL、水銀は0.4 ng/mL～10 ng/mLの範囲で直線性(決定係数 $r^2=0.999$ 以上)を示した。

Table 6 Numerical values in standard curve

Ingredient	$y = ax + b$		
	a (Slope)	b (Intercept)	r^2 (Decision coefficient)
Cd	0.9972	-0.09279	1.0000
Pb	0.1218	-1.00897	0.9999
Ni	0.9561	-0.02275	0.9999
Cr	0.2363	-0.26694	1.0000
As	0.9431	0.30534	0.9999
Hg	3.1615	-0.05200	0.9998

4) 試料採取量の検討

水分含有量が最も少ない液状汚泥肥料(工業汚泥肥料)を20.0 g採取し、各重金属等として乾物換算における許容値相当量の1/2倍量を添加し、平均回収率を求めたところ、ひ素が低回収率となることが確認された。溶解しているひ素は有機物が残存すると、吸着されやすいことが報告されている¹⁴⁾。このため、分解が不十分で残存した有機物にひ素が再吸着し、低回収率を引き起こしたと考え、試料採取量を10.0 gに減らし、本法に従い回収率の確認を行った。結果をTable 7に示す。ひ素の回収率が40%以上向上したことから、試料採取量の減少は有効であると考えられた。本検討に供与した肥料の水分含有量は約95%(質量分率)であり、試料20.0 gを供与すると固形物換算で約1.0 g、試料10.0 gを供与すると固形物換算で約0.5 gを供与したことになる。このことから、固形物換算で0.5 g程度の試料供与量が本法における分解上限と考えられた。

Table 7 Influence of weighting amount

Sample	Ingredient	Moisture (%) ^{a)}	Spiked amount (dry weight) ^{b)} (mg/kg)	Recovery at the time of weighting 20.0 g ^{c)} (%)	Recovery at the time of weighting 10.0 g ^{c)} (%)
Industrial sludge fertilizer	As	95.05	25	59.4	100.4

a) Mass fraction

b) The spiked amount (actual weight) is 1.24 mg/kg.

c) Mean value ($n=3$)

5) 調製試料測定による真度の評価

液状汚泥肥料の認証標準物質は販売されていないため、自己で調製した水分含有量 98.5 % (質量分率) の真度評価用試料を用いて 2 点併行で重金属等の試験を実施した結果を Table 8 に示した。設計値に対する回収率は 92.5 % ~ 133.3 % であり、有機物が十分分解され重金属等の測定が可能であることが確認された。なお、AOAC¹⁵⁾における濃度レベルに対する回収率の許容範囲は濃度 0.01 mg/kg ~ 1 mg/kg で 70 % ~ 125 % であり、参考として比較したところクロムを除いたいずれの重金属等もこれらの許容範囲内であった。

Table 8 Test result of heavy metals in the sample

Ingredient	Design value	Measured value	Difference to the design value	Percentage of the difference	Recovery	Standard deviation	Relative standard deviation
	A ^{a)} (mg/kg)	B ^{b)} (mg/kg)	C ^{c)} (mg/kg)	D ^{d)} (%)	E ^{e)} (%)	F ^{b)} (mg/kg)	G ^{f)} (%)
Cd	0.0272	0.0296	0.0024	8.8	108.8	0.0002	0.7
Pb	0.531	0.569	0.038	7.2	107.2	0.015	2.6
Ni	1.1	1.2	0.1	9.1	109.1	0.03	2.5
Cr	1.2	1.6	0.4	33	133.3	0.1	6.3
As	0.321	0.297	-0.024	-7.5	92.5	0.003	1.0
Hg	0.00722	0.00774	0.00052	7.2	107.2	0.0005	6.5

a) Test result of heavy metals in the sample (design value)

b) $n=2$ c) $C=B-A$ d) $D=(C/A) \times 100$ e) $E=(B/A) \times 100$ f) $G=(F/B) \times 100$

Table 9 Results of spike and recovery test

		Industrial sludge fertilizer1	Industrial sludge fertilizer2	Composted sludge fertilizer1	Composted sludge fertilizer2	Composted sludge fertilizer3	Composted sludge fertilizer4	Composted sludge fertilizer5	Composted sludge fertilizer6
Moisture (%) (A)		96.74	95.05	97.12	96.06	99.31	99.55	99.29	99.93
Conversion factor (dry matter) ^{a)} (B)		30.64	20.22	34.69	25.37	144.3	222.1	140.5	1408.7
Ingredient	Spiked amount (dry matter conversion) (C) (mg/kg)	Spiked amount (actual matter conversion) ^{b)} (D)		Spiked amount (actual matter conversion) ^{b)}		Spiked amount (actual matter conversion) ^{b)}		Spiked amount (actual matter conversion) ^{b)}	
		Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}	Mean ^{c)} RSD ^{d)}
Cd	2.5	0.0816	0.124	0.0721	0.0985	0.0173	0.0113	0.0178	0.00177
		95.0	107.0	91.0	101.2	97.5	96.6	98.9	96.3
		4.9	5.5	4.7	4.1	0.7	3.1	3.0	4.4
	5	0.163	0.247	0.144	0.197	0.0346	0.0225	0.0356	0.00355
		108.5	104.7	98.6	91.4	108.8	103.9	112.0	108.5
		3.2	5.0	6.2	5.2	8.5	5.4	3.7	4.2
20	0.653	0.989	0.577	0.788	0.139	0.0900	0.142	0.0142	
	91.8	97.7	94.2	89.4	101.4	94.5	91.2	103.9	
	3.2	0.9	1.0	6.0	2.0	2.6	6.4	3.1	
Pb	50	1.63	2.47	1.44	1.97	0.346	0.225	0.356	0.0355
		100.7	111.1	85.0	98.5	103.3	105.4	104.7	106.1
		3.4	1.5	2.7	4.2	1.0	1.5	2.6	2.0
	100	3.26	4.95	2.88	3.94	0.693	0.450	0.712	0.0710
		110.6	107.2	113.9	95.8	95.9	93.2	101.7	109.8
		1.6	3.9	3.1	5.8	5.7	2.7	2.4	2.7
400	13.1	19.8	11.5	15.8	2.77	1.80	2.85	0.284	
	91.2	103.1	95.5	99.7	107.5	106.9	92.8	108.1	
	0.9	0.7	2.1	4.4	2.3	3.4	5.6	1.0	
Ni	150	4.90	7.42	4.32	5.91	1.04	0.675	1.07	0.106
		92.9	95.4	100.8	96.8	95.3	94.3	94.4	98.6
		1.8	4.6	2.3	4.2	1.1	0.8	1.5	0.5
	300	9.79	14.8	8.65	11.8	2.08	1.35	2.14	0.213
		114.7	96.1	106.6	99.2	107.6	110.2	107.9	103.7
		0.6	0.8	2.1	4.2	1.8	2.6	1.0	4.9
1200	39.2	59.3	34.6	47.3	8.31	5.40	8.54	0.852	
	93.0	95.9	94.2	89.6	91.5	108.3	98.6	96.1	
	0.8	2.3	0.6	5.1	0.7	1.3	3.7	0.9	
Cr	250	8.16	12.4	7.21	9.85	1.73	1.13	1.78	0.177
		94.3	97.2	101.1	98.3	98.7	98.7	97.9	106.8
		1.7	4.6	1.7	3.4	0.9	0.9	1.0	0.7
	500	16.3	24.7	14.4	19.7	3.46	2.25	3.56	0.355
		108.8	97.9	106.1	99.8	115.4	109.6	108.3	105.8
		1.2	0.5	2.4	2.1	6.1	2.5	1.0	3.8
2000	65.3	98.9	57.7	78.8	13.9	9.00	14.2	1.42	
	92.4	96.1	94.5	96.7	93.5	112.2	98.8	98.8	
	0.6	2.7	0.5	1.8	1.0	1.1	3.2	0.8	
As	25	0.816	1.24	0.721	0.985	0.173	0.113	0.178	0.0177
		90.6	100.4	97.8	96.9	96.3	93.4	96.1	95.0
		1.4	8.4	2.3	1.6	0.4	1.3	1.6	2.1
	50	1.63	2.47	1.44	1.97	0.346	0.225	0.356	0.0355
		105.9	95.9	96.6	91.0	110.7	105.1	108.5	95.0
		2.3	0.1	5.3	3.9	4.7	4.3	0.9	7.8
200	6.53	9.89	5.77	7.88	1.39	0.900	1.42	0.142	
	85.0	86.3	94.5	96.2	93.1	90.7	98.8	98.5	
	1.7	2.4	0.6	1.1	1.0	0.7	2.6	0.5	
Hg	1	0.0326	0.0495	0.0288	0.0394	0.00693	0.00450	0.00712	0.000710
		99.0	103.0	102.9	108.0	100.4	103.9	110.2	105.8
		1.2	0.7	0.3	0.1	0.3	0.2	1.0	1.5
	2	0.0653	0.0989	0.0577	0.0788	0.0139	0.00900	0.0142	0.00142
		114.5	101.7	105.2	107.5	114.6	113.4	113.6	102.2
		0.7	1.0	0.4	0.1	1.2	0.8	2.2	2.5
8	0.261	0.396	0.231	0.315	0.0554	0.0360	0.0570	0.00568	
	106.6	100.0	108.5	109.1	104.3	105.0	102.6	95.2	
	1.4	0.8	0.1	3.9	0.8	1.1	0.4	2.4	

a) $B=100/(100-A)$ b) $D=C/B$ c) Average recovery ($n=3$)

d) Relative standard deviation

6) 添加回収試験による真度の評価

液状汚泥肥料(工業汚泥肥料(2種類)及び汚泥発酵肥料(6種類))に、各重金属等として乾物換算における許容値、許容値の1/2倍及び許容値の4倍相当量を添加し、本法に従って3点併行分析を行い、得られたその平均回収率、併行相対標準偏差をTable 9に示した。8種類の液状汚泥肥料における各重金属等の平均回収率は85.0%~115.4%、それらの併行相対標準偏差(RSD)は0.1%~8.5%であり、いずれの回収率も肥料等試験法³⁾が示している真度(回収率)の目標以内であった。

7) 併行精度及び中間精度の評価

本法の併行精度及び中間精度を確認するため、2種類の液状汚泥肥料を用いて、2点併行で日を変えて5回分析を行った結果を基に、一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度をTable 10に示した。いずれの相対標準偏差も肥料等試験法に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安以内であったことから³⁾、本法は十分な精度を有していることが確認された。

Table 10 Statistical analysis result of repeatability test

Sample	Ingredient	Mean ^{a)} (mg/kg)	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{b)} (mg/kg)	RSD_r ^{c)} (%)	$CRSD_r$ ^{d)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{e)} (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ^{f)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)
Composted sludge fertilizer 1	Cd	0.139	0.007	5.1	11	0.010	7.0	18
	Pb	2.80	0.09	3.1	8	0.27	9.7	13
	Ni	8.60	0.44	5.1	8	0.61	7.0	13
	Cr	14.3	0.58	4.0	6	0.68	4.7	9
	As	1.43	0.07	4.6	8	0.07	4.8	13
	Hg	0.058	0.001	1.5	11	0.001	2.5	18
Composted sludge fertilizer 2	Cd	0.036	0.001	3.2	11	0.002	5.6	18
	Pb	0.74	0.01	1.9	11	0.02	2.7	18
	Ni	2.04	0.13	6.1	8	0.13	6.4	13
	Cr	3.47	0.20	5.8	8	0.20	5.8	13
	As	0.34	0.02	5.0	11	0.02	5.0	18
	Hg	0.0142	0.0002	1.7	11	0.0003	2.2	18

a) Total average (test-days (5) × parallel analysis (2))

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of Repeatability precision (Repeatability relative standard deviation)

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

g) Criteria of Intermediate precision (Intermediate relative standard deviation)

8) 定量下限等の確認

水分含有量が最も多い液状汚泥肥料(汚泥発酵肥料(1種類)、水分含有量99.93%(質量分率))を用い、本法に従って7点併行試験を実施し定量下限及び検出下限の確認を行った。定量下限は(標準偏差)×10、また、検出下限は(標準偏差)×2× $t(n-1, 0.05)$ として示される^{3,16)}ので、本法の定量下限はカドミウム 0.2 µg/kg、鉛 4 µg/kg、ニッケル 6 µg/kg、クロム 1 µg/kg、ひ素 3 µg/kg、水銀 0.2 µg/kgとそれぞれ推定された(Table 11)。

有害成分、制限成分等の定量下限は含有許容量が1000 µg/kg以上の場合ではその1/5以下であることが要求される³⁾。汚泥肥料においては乾物換算あたりの許容値が設定されているため、試料の水分含有量によって

必要とされる定量下限は異なるが、水分含有量 99.93 % (質量分率) で必要とされる現物あたりの定量下限はカドミウム 0.7 µg/kg, 鉛 14 µg/kg, ニッケル 43 µg/kg, クロム 71 µg/kg, ひ素 7 µg/kg, 水銀 0.3 µg/kg であることから、この試験法は液状汚泥肥料中の重金属等の含有量評価を得るのに十分な定量範囲を有していることが確認された。

Sample	Ingredient	Mean ^{a)}	s_r	<i>LOQ</i> ^{b)}	<i>LOD</i> ^{c)}
Composted sludge fertilizer	Cd	1.4	0.02	0.2	0.1
	Pb	18	0.4	4	1
	Ni	18	0.6	6	2
	Cr	11	0.1	1	0.4
	As	31	0.3	3	1
	Hg	0.5	0.02	0.2	0.06

a) Mean value ($n=7$)

b) Standard deviation $\times 10$

c) Standard deviation $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$

4. まとめ

マイクロ波分解を用いた ICP-MS 及び CV-AAS による液状汚泥肥料中の重金属等の測定について妥当性確認のための試験を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 8 種類の液状汚泥肥料の水分含有量について肥料分析法により求めたところ、水分含有量は最大で 99.93 % (質量分率), 最小で 95.05 % (質量分率) であった。また、水分計による測定の適否を確認したところ公定法と有意水準 5 % で方法間に有意な差は認められなかった。

(2) マイクロ波による硝酸、過酸化水素分解・抽出後、重金属等 (水銀を除く) は ICP-MS, 水銀は CV-AAS を用いて測定を行った。試料採取量を検討したところ基本採取量としては 20.0 g であり、固形物換算で 0.5 g 程度の試料供与量が本法における分解上限と考えられた。

(3) 自己で調製した水分含有量 98.5 % (質量分率) の真度評価用試料を用いて 2 点併行で重金属等の試験を実施した結果、設計値に対する回収率は 92.5 % ~ 133.3 % であり、有機物が十分分解され重金属等の測定が可能であることが確認された。

(4) 検量線を作成したところ、カドミウム、鉛、ニッケル、クロム等は 0.1 ng/mL ~ 100 ng/mL, 水銀は 0.4 ng/mL ~ 10 ng/mL の範囲で直線性 (決定係数 $r^2=0.999$ 以上) を示した。

(5) 液状汚泥肥料 (工業汚泥肥料 (2 種類) 及び汚泥発酵肥料 (6 種類)) に、本法に従って添加回収試験として 3 濃度において 3 点併行分析を行った結果、各重金属等の平均回収率は 85.0 % ~ 115.4 % であり、それらの併行相対標準偏差 (*RSD*) は 0.1 % ~ 8.5 % であった。また、いずれの回収率も肥料等試験法に示されている真度 (回収率) の目標以内であった。

(6) 本法の併行精度及び中間精度を確認したところ、肥料等試験法に示されている併行精度 (併行相対標準偏差) 及び中間精度 (中間相対標準偏差) の目安以内であった。

(7) 本法における定量下限はカドミウム 0.2 µg/kg, 鉛 4 µg/kg, ニッケル 6 µg/kg, クロム 1 µg/kg, ひ素 3 µg/kg, 水銀 0.2 µg/kg とそれぞれ推定された。

謝 辞

本検討の実施にあたり、試料の収集にご協力いただいた肥料生産業者の皆様に謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正平成 27 年 1 月 9 日, 農林水産省告示第 52 号 (2015)
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 財団法人日本肥糧検定協会, (1992)
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2014)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2014.pdf >
- 4) 肥料取締法:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改正平成 23 年 8 月 30 日, 法律第 105 号 (2011)
- 5) 環境省:無機元素の多元素同時測定法(酸分解/ICP-MS 法)
- 6) 内山 丈, 酒瀬川智代:汚泥肥料中の水分測定—加熱乾燥式水分計の適用—, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 7) 内山 丈, 白井裕治:汚泥肥料中の水分測定—共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 6~11 (2008)
- 8) 戸塚由紀, 岡本華菜, 山本重一, 中川礼子:マイクロウェーブ分解装置を用いた重金属の迅速分析法の検討, 福岡県保健環境研究所年報, **36**, 61~66 (2009)
- 9) 井塚進次郎, 及川裕美, 白井裕治, 阿部文浩, 藤田卓:汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移—抽出法の検討—, 肥料研究報告, **7**, 60~72 (2010)
- 10) 萩原輝彦, 雨宮敬, 山野辺秀夫:東京都搬入玄米中のカドミウム及び重金属について, 東京都健康安全研究センター研究年報, **61**, 185~190 (2010)
- 11) 鈴木康弘, 鈴木真一:ICP-MS によるたばこ及びたばこ吸殻中微量元素の分析と法科学的異同識別への応用, 分析化学, **61**(11), 911~916 (2012)
- 12) 環境省 水・大気環境局:底質調査方法について, 平成 24 年 8 月 8 日 環水大水発 120725002 号
- 13) 伊藤喜代志:ICP 質量分析法を用いた水銀測定の可能性について, 東京都下水道局技術調査年報, 1~7 (2008)
- 14) 土木研究所:建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版), p.10 (2010)
- 15) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2002)
- 16) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)

Determination of Heavy Metals in Fluid Sludge Fertilizers by ICP-MS and CV-AAS

Toshiharu YAGI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

An analytical method for determination of cadmium, lead, nickel, chromium, arsenic and mercury in fluid sludge fertilizers by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS) and Cold Vapor- Atomic Absorption Spectrometer (CV-AAS) with microwave digestion was developed. The fluid sludge fertilizer that contains heavy metals was digested by microwave, after nitric acid and hydrogen peroxide was added to sample. Heavy metals except mercury were measured by ICP-MS, using rhodium and rhenium as an inner standard element. Mercury was measured by CV-AAS. As a result of 3 replicate analysis of 8 fertilizer samples (6 kinds of fluid composted sludge fertilizer and 2 kinds of fluid industrial sludge fertilizer) spiked with heavy metals at the permissible values, the 1/2 of the permissible values and the quadruple permissible values, the mean recoveries and the relative standard deviations (*RSD*) were 85.0 %~115.4 % and 0.1 %~8.5 %, respectively. As a result of 5 tests on different days using two samples, repeatability relative standard deviation (*RSD_r*) were 1.5 % ~6.1 % and intermediate relative standard deviation (*RSD_{I(T)}*) were 2.2 % ~9.7 %, respectively. As a result, they were within the criteria of repeatability and intermediate precision of Testing Methods for Fertilizers. On the basis of 7 replicate measurements of naturally contained samples, the *LOQ* values were 0.2 µg/kg for cadmium, 4 µg/kg for lead, 6 µg/kg for nickel, 1 µg/kg for chromium, 3 µg/kg for arsenic, 0.2 µg/kg for mercury in the fluid sludge fertilizer at actual matter. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of heavy metals.

Key words fluid sludge fertilizer, microwave digestion, simultaneous analysis, inductively coupled plasma - mass spectrometer (ICP-MS), cold vapor- atomic absorption spectrometer (CV-AAS)

(Research Report of Fertilizer, **8**, 26~37, 2015)