

3 ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定

八木寿治¹, 佐久間健太¹, 橋本良美¹

キーワード 汚泥肥料, マイクロ波分解装置, ICP-MS, 重金属, カドミウム

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(許容値)が設定されており, 当該有害成分の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. これら試験法の中で, カドミウム(Cd), 鉛(Pb), ニッケル(Ni), クロム(Cr) (以下, 重金属という.)は, 試料を酸分解し原子吸光分析装置にて測定する方法が規定されているが, 酸分解する前に試料を炭化・灰化する必要があるなど, 試験結果を得るまでに時間を要する.

重金属の中で, カドミウムは過去の検査結果より, 水銀に次いで公定規格の許容値超過数が多く, ニッケル, クロム及び鉛の許容値超過の可能性より高いと指摘されており⁴⁾, より注意を要すると結論づけられている. また, 土壌から作物中にも移行することが知られており⁵⁾, FAMIC においても汚泥肥料の連用施用試験を実施し, 作物体への移行量を確認するなどその動態が注目され⁶⁾, 健康に影響を与える様々な事態に備えて, 食品中の迅速測定法も開発されている^{7~8)}. このため, 汚泥肥料中のカドミウムの試験法開発を第一に, さらに, その他の重金属への適用の可能性を視野に入れ, 今回, 汚泥肥料中の重金属の分析の迅速化及び省力化の観点からマイクロ波分解装置を用い試料分解した後, 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)による測定法について検討を行った. 新たな試験法として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

汚泥発酵肥料 14 点, し尿汚泥肥料 7 点, 下水汚泥肥料 2 点, 工業汚泥肥料 1 点, 焼成汚泥肥料 1 点及び混合汚泥肥料 1 点(計 26 点)を収集した. 40 °C で 60~70 時間乾燥し, 目開き 500 μm のふるいを通すまで粉碎したものを分析用試料とした.

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) (1)~(4)の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: 1 μg/mL, Pb: 10 μg/mL, Ni: 10 μg/mL, Cr: 10 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.

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

- (6) ロジウム標準液(1 mg/mL): 和光純薬工業 原子吸光分析用
 (7) レニウム標準液(0.1 mg/mL): AccuStandard ICP-MS 用
 (8) (6)~(7)の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 の水を用いた.
 (12) 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装置(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) マイクロ波分解装置: Anton-Paar Multiwave 3000
 (4) 遠心分離機: コクサン H-26F
 (5) ポリプロピレン製ねじ口容器: ジーエルサイエンス DigiTUBEs 50 mL

4) マイクロ波分解-ICP-MS による試験操作

(1) 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 0.20 g 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を用いて Table 1 の分解プログラムによって分解した. なお, 分解が不十分と認められる場合は, 更に硝酸 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)⁹⁾となるように硝酸を加え定容した(Scheme 1).

Table 1 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

(2) 試料溶液の測定

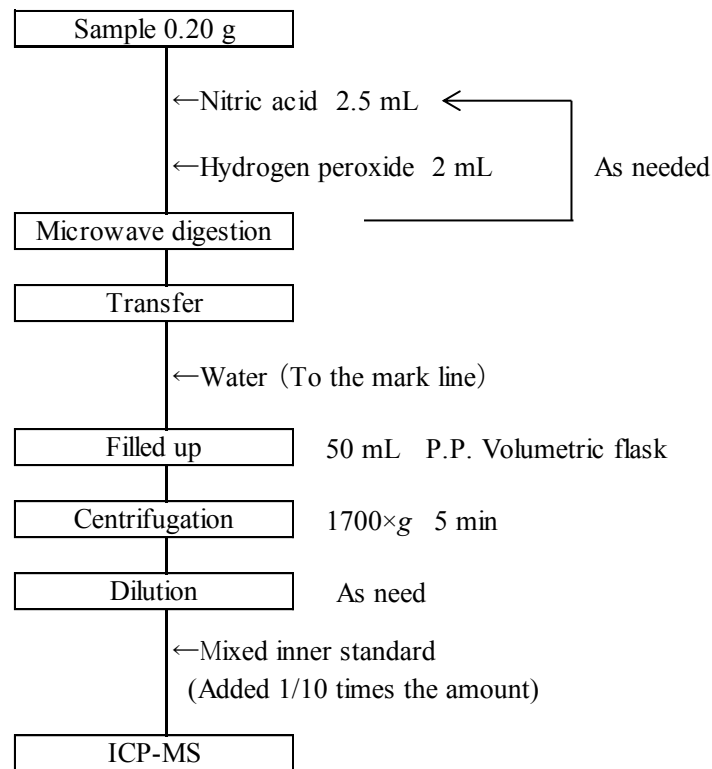
試料溶液及び混合内標準液をそれぞれ 9:1 の割合で混合した後 ICP-MS に導入し, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb, ⁶⁰Ni, ⁵²Cr, ¹⁰³Rh, ¹⁸⁷Re を測定し Cd, Ni, Cr は Rh で, Pb は Re で内標準補正した.

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, クロム濃度を算出

した. 混合標準液は硝酸濃度が5%(体積分率)⁹⁾となるように調製した.

ICP-MSの測定条件は以下のとおり.

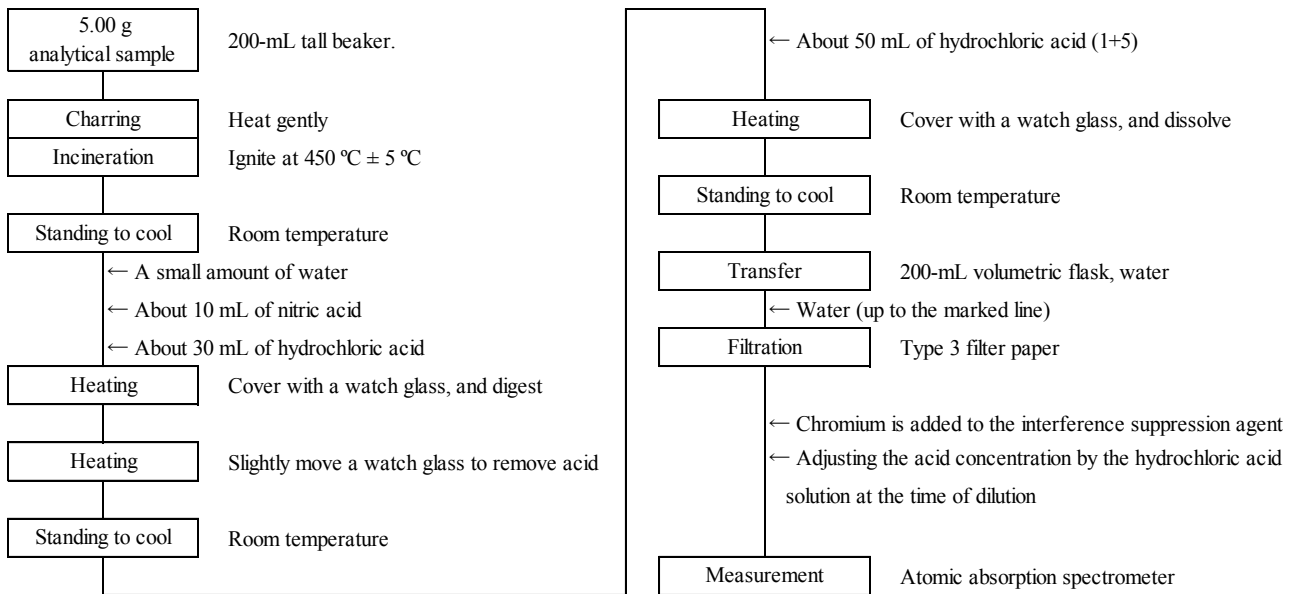
High-frequency output	1.2 kW
Sampling depth	3.5 mm
Coolant gas flow rate	7.0 L/min
Plasma gas flow rate	1.50 L/min
Carrier gas flow rate	0.70 L/min



Scheme 1 Heavy metal analysis in fertilizer by microwave digestion-ICP-MS method

5) 肥料等試験法(王水分解—原子吸光法)による試験操作

肥料等試験法³⁾に記載されている5.3.a, 5.4.a, 5.5.a, 5.6.a フレーム原子吸光法により分析試料中の重金属を測定した(Scheme 2). なお, 焼成汚泥肥料中のクロムは分析法が異なり, 硝酸・硫酸・過塩素酸分解—原子吸光法となるため試験を行わなかった.



Scheme 2 Heavy metal analysis in fertilizer by Aqua regia decomposition - atomic absorption spectrometry

3. 結果及び考察

1) 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 で測定し検量線を作成した。カドミウム、鉛、ニッケル、クロムは 0.1 ng/mL ~ 100 ng/mL の範囲で直線性(決定係数 $r^2=0.999$ 以上)を示した。

2) 既存法との比較

試料 26 点を用いて、既存法である肥料等試験法と本法におけるそれぞれの定量値を求め、2 方法の定量値の相関図を作成し、回帰直線の傾き(a)、切片(b)及び相関係数(r)を求めた(Fig.1-1~Fig.1-4)。また、回帰直線の傾き及び切片の 95 %信頼区間を算出した(Table 2)。これらを肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲(傾き(a)の 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片(b)の 95 %信頼区間に原点(0)が含まれ、相関係数(r)が 0.99 以上)と比較したところ、カドミウムのみ真度評価の推奨範囲内であった。なお、当該元素における本法の 95 %予測区間を回帰直線の周囲に描いた(Fig.1-1)。

全体として、カドミウムは肥料等試験法と同等の測定値が得られたが、鉛、ニッケル、クロムは得られなかった。また、鉛は既存法に対して低値となり、ニッケル、クロムは逆に高値となる傾向がみられた。肥料の銘柄毎に傾向が異なることから、この両方法間の測定値の違いは、使用する酸の種類、適用した分解法、肥料中の元素組成から起因する測定対象元素の分解度の違いや、測定機器の違いに起因する干渉程度の違いが複合的に影響していることが考えられた。

なお、使用する酸の種類を肥料等試験法で用いられている硝酸-塩酸(1+3)の王水にすることも考えられたが、酸の種類を同一化しても開放形分解と加圧下(最大圧:大気圧の 60 倍)分解では酸による分解度が異なることも考えられ、また、塩酸を使用すると ICP-MS に直接導入することができず、一旦酸を揮散させて置換する必要性があるので、迅速性の観点からも優位ではないと思われ検討を行わなかった。

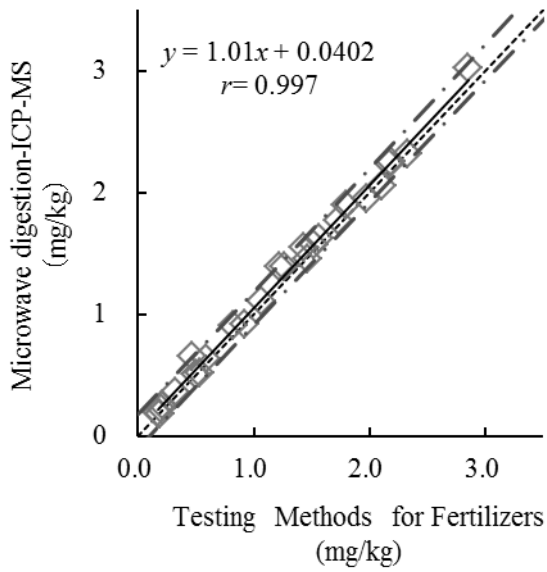


Fig. 1-1 Comparison of the cadmium measurements in between two methods

Solid line: Regression line, Dotted line: $y=x$
 Dashed lines: Upper and Lower limit of 95 % prediction interval

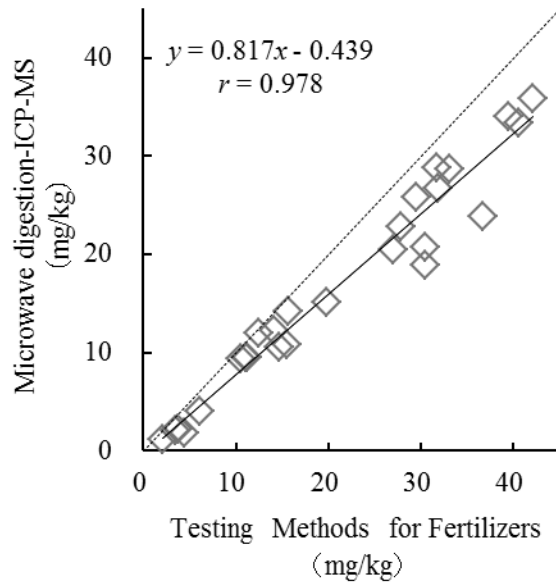


Fig. 1-2 Comparison of the lead measurements in between two methods

Solid line: Regression line, Dotted line: $y=x$

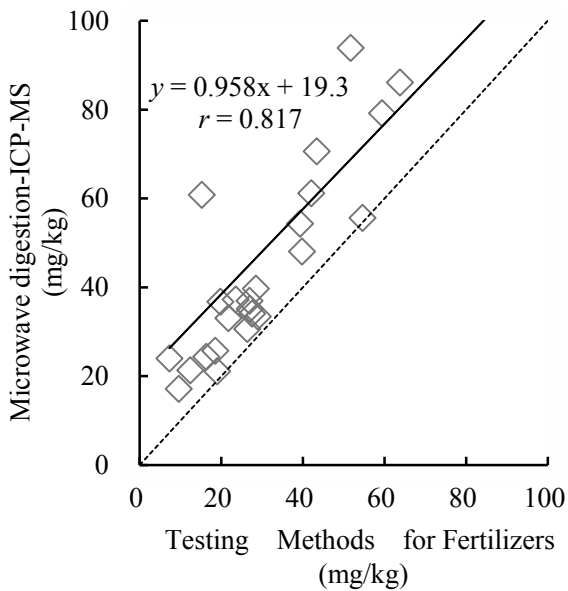


Fig. 1-3 Comparison of the nickel measurements in between two methods

Solid line: Regression line, Dotted line: $y=x$

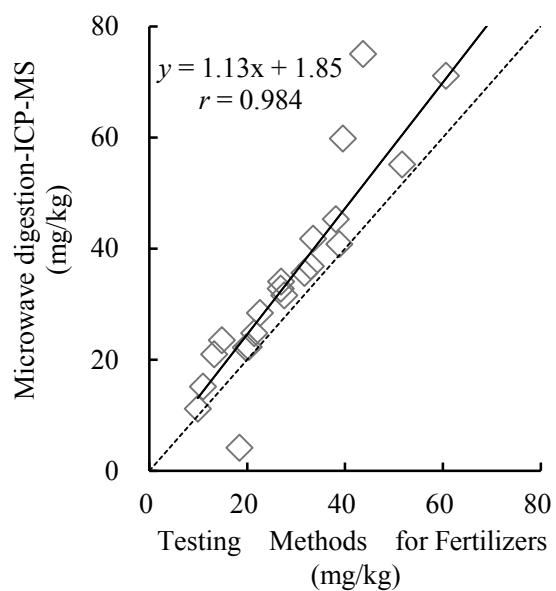


Fig. 1-4 Comparison of the chromium measurements in between two methods

Solid line: Regression line, Dotted line: $y=x$

Table 2 Confidence interval of slope and intercept of the regression line

Element	$Y = aX + b$			
	a (Slope)		b (Intercept)	
	Lower limit ^{a)}	Upper limit ^{b)}	Lower limit ^{a)}	Upper limit ^{b)}
Cd	0.976	1.044	-0.008	0.089
Pb	0.742	0.891	-2.256	1.378
Ni	0.673	1.243	5.759	32.928
Cr	1.048	1.220	-3.151	6.844

a) Lower limit of 95 % confidence interval

b) Upper limit of 95 % confidence interval

3) モニターイオンの影響

ICP-MS で測定する際にはスペクトル干渉のため測定値に影響を及ぼすことがあり、この影響を低減させるには測定質量数の変更が有効とされている¹⁰⁾。このため、汚泥発酵肥料 1 種類、混合汚泥肥料 1 種類、し尿汚泥肥料 1 種類を用いて、本法で第一選択したモニターイオンを底質調査法¹⁰⁾で選択可能とされているモニターイオンに変更し測定を行い、軽減の有無を確認した。評価を行うため、肥料等試験法で得られた値を基準として当該値に対する割合を算出した (Table 3)。

結果として、カドミウムはモニターイオン (m/z) 111 を選択したとき、割合として 97 % ~ 105 % と肥料等試験法に近い値を示したが、同 114 では割合として 127 % ~ 158 % とやや高い値となった。

鉛はモニターイオン (m/z) 208 を選択したとき、割合として 84 % ~ 95 % と肥料等試験法と比較して低い値を示したが、同 206 でもさほど変化はみられなかった。

ニッケルはモニターイオン (m/z) 60 を選択したとき、割合として 146 % ~ 205 % と肥料等試験法に対して高い値を示したが、同 58 では割合として 216 % ~ 567 % と更に高い値となった。

クロムはモニターイオン (m/z) 52 を選択したとき、割合として 129 % ~ 140 % と肥料等試験法に対して高い値を示したが、同 53 では割合として 133 % ~ 152 % とやや高い値となった。

特に質量数 80 以下の元素では干渉を受けやすいとされており⁹⁾、ニッケル及びクロムそして同質量数に近いカドミウムもモニターイオン変更時には更に高い値となった。これらはスペクトル干渉¹¹⁾の影響と考えられた。なお、参考としてスペクトル干渉の原因となる多原子イオン¹²⁾を Table 4 に示した。

これらのことからモニターイオンは ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb, ⁶⁰Ni, ⁵²Cr を本法の検討に用いることとした。

Table 3 The comparison of the determination values by the difference of the monitor ion

Sample	Ratio of this method for the existing method ^{a)}	Cd		Pb		Ni		Cr	
		* ^{b)} 111 ^{b)}	114 ^{b)}	206	208	58	60	52	53
Composted sludge fertilizer	The existing method (mg/kg)	2.33		31.7		26.3		51.6	
	This method (mg/kg)	2.25	3.05	30.3	30.2	56.8	38.4	71.3	72.1
	Ratio (%)	97	131	95	95	216	146	138	140
Mixed sludge fertilizer	The existing method (mg/kg)	2.17		27.0		19.8		26.8	
	This method (mg/kg)	2.23	2.75	22.3	22.7	52.5	40.5	34.5	35.6
	Ratio (%)	103	127	83	84	265	205	129	133
Raw sewage sludge fertilizer	The existing method (mg/kg)	1.97		19.8		26.9		33.0	
	This method (mg/kg)	2.06	3.11	16.4	16.6	152.7	48.5	46.0	50.1
	Ratio (%)	105	158	83	84	567	180	140	152

a) Testing Methods for Fertilizers

b) Monitor ion (m/z), *standard selection

Table 4 Polyatomic ions that cause spectral interference

Element	m/z	Polyatomic ion
Cd	111	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$
	114	^{114}Sn $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
Ni	58	^{58}Fe
	60	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$
	53	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$

4) 分解法の影響

肥料等試験法では硝酸・塩酸による開放形王水分解を行い、本法では硝酸・過酸化水素によるマイクロ波分解を行っている。3.2) 既存法との比較で確認されたように鉛、ニッケル及びクロムは肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲外となり、これらが、分解度の違いによるものなのか、スペクトル干渉等の影響によるものなのか判然としなかったため、確認のため試験を実施した。試料 15 点について、肥料等試験法(王水分解-原子吸光法)と、本法、本法で得られた分解液を原子吸光分析装置にて値を求め、各方法の平均値と、試料をブロックとみなして算出した標準偏差及び相対標準偏差を基本統計量とした。各方法の平均値間の多重比較には、試料をブロックとみなした二元配置分散分析を行い、その誤差分散を用いた Tukey 法により検定を行った (Table 5)。

なお、測定時は検量線作成用標準液と測定試料溶液との酸種・酸濃度を合わせるようにし、また、クロムは原子吸光法で測定する際には干渉抑制剤を添加し測定することとなっているが、マイクロ波分解で得られた試料溶液に対して干渉抑制剤を添加し測定したところ半数程度の試料に対して測定データが得られなかったことから、この原因は最終試料溶液の酸種と干渉抑制剤との組み合わせによる影響と考え、干渉抑制剤を添加せず測定を行った。

結果として、鉛は、分解法間と測定法間の両方で有意差が認められた。一般に硝酸・過酸化水素に比べて王水の方が分解力は大きいですが、密閉容器系マイクロ波による分解は高圧下で試料に対して酸が作用するため、開放系王水分解よりも分解力が高まることが考えられた。また、同溶液を ICP-MS で測定すると王水分解で得られた値よりも低い値となった。このことからマイクロ波による分解は王水分解よりもより分解されているが、非スペクトル干渉¹¹⁾と思われる測定系の干渉の影響を受け低い値となることが示唆された。

ニッケルは、分解法間では有意差は認められず測定法間で有意差が認められた。先の鉛では分解法間で有意差が認められたがニッケルでは認められなかったことから、元素によっても分解度が異なることが示唆された。その他、同溶液を ICP-MS で測定すると 1 試料を除いてすべて高い値となった。このことからスペクトル干渉¹¹⁾と思われる測定系の干渉の影響を受け高い値となることが示唆された。

クロムは、分解法間では有意差は認められず測定法間で有意差が認められた。また、マイクロ波分解で得られた値は王水分解で得られた値と比較して割合として 63 %~136 %となりばらつきが大きかった。既報では干渉抑制剤を添加しないと値のばらつきがみられる¹³⁾とあり、干渉抑制剤添加前の最終溶液の酸種が異なるが、今回も同傾向であった。

底質調査方法¹⁰⁾にも、マイクロ波分解を用いた方法が圧力容器法(参考法)として記載されており、使用する加圧装置・分解条件によっては、湿式分解法と異なる測定結果が得られる可能性があるとの記述がある。今回、カドミウムは既存法との良好な相関性が得られたが、その他の重金属は得られなかったことから、検討に用いた全重金属の一斉分析は困難と見込まれた。よって、以降はカドミウムに特化して分析法を検討していくこととした。

Table 5 Basic statistics and results of analysis by Tukey test

Element	Method	Average ^{d)}	SD ^{e)}	RSD ^{f)}	Significant difference test for B	Significant difference test for C
		(mg/kg)	(mg/kg)	(%)		
Pb	A ^{a)}	25.9	1.5	5.9	* ^{g)}	*
	B ^{b)}	20.8	1.8	8.8	—	*
	C ^{c)}	29.9	0.9	3.2	—	—
Ni	A	44.3	2.7	6.1	*	n.s. ^{h)}
	B	57.3	4.7	8.2	—	*
	C	47.2	2.9	6.1	—	—
Cr	A	53.2	5.1	9.6	*	n.s.
	B	62.2	4.3	6.9	—	*
	C	52.7	2.1	3.9	—	—

a) Aqua regia decomposition-atomic absorption method

b) Microwave digestion-ICP-MS

c) Microwave digestion-atomic absorption method

d) The total average value of the 15 sample

e) SD was calculated using a value obtained by subtracting the average value from each analysis value, after obtaining the average value of the analysis of the three test methods for each sample.

f) $((SD \text{ of e}) / \text{the total average value of d}) \times 100$

g) There is significant difference between methods (significance level 5 %)

h) There is no significant difference between methods (significance level 5 %)

5) 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種類の汚泥発酵肥料を用いて、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 6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 6 Statistical analysis result of repeatability test

Sample	Element	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	0.263	0.022	8.5	11	0.031	12	18
Composted sludge fertilizer 2		2.39	0.04	1.6	8	0.10	4.1	13

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)

6) 定量下限等の確認

汚泥発酵肥料を用い、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¹⁴⁾ので、本法の定量下限はカドミウム 0.1 mg/kg 程度と推定された(Table 7)。有害成分、制限成分等の定量下限は含有許容量が 1 mg/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⁾。カドミウムの含有許容量は 5 mg/kg であることから、本法は汚泥肥料中のカドミウム含有量の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。

なお、当該結果は肥料等試験法における原子吸光法のカドミウムの定量下限 0.1 mg/kg と同等であった。一般的に ICP-MS の検出感度は原子吸光装置の検出感度よりも高いと言われており ICP-MS 法のほうがより低い定量下限を得られるものと期待したが、試料採取量が 200 mg と少なかったためばらつきが大きくなり試験法の定量下限は高くなったと考えられた。

Table 7 Calculated LOQ and LOD values

Sample	Element	Mean ^{a)}	s_r	LOQ ^{b)}	LOD ^{c)}
Composted sludge fertilizer	Cd	0.235	0.008	0.08	0.03

a) Mean value ($n=7$)

b) Standard deviation×10

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

4. まとめ

マイクロ波分解-ICP-MSによる汚泥肥料中の重金属の試験法について単一試験室による妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 検量線を作成したところ、カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムは 0.1 ng/mL～100 ng/mL の範囲で直線性(決定係数 $r^2=0.999$ 以上)を示した。

(2) 試料 26 点を用いて、既存法である肥料等試験法と本法との測定値の比較を行ったところ、カドミウムのみ肥料等試験法が定める真度評価の推奨範囲内であり、適用が可能と判断された(傾きの 95%信頼区間は 0.976～1.04, 切片の 95%信頼区間は -0.0085～0.0889)。なお、鉛は既存法に対して低値となり、ニッケル、クロムは逆に高値となる傾向がみられた。

(3) 各元素 2 種類のモニターイオンを比較し、 ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{60}Ni , ^{52}Cr を本法の検討に用いた。(2)で高値となったニッケル等の値の低減を試みたが、改善はみられなかった。

(4) 鉛、ニッケル及びクロムについて硝酸・過酸化水素によるマイクロ波分解と、開放系王水分解との分解度の比較をしたところ、鉛では有意差が認められたが、ニッケル及びクロムでは有意差は認められなかった。

(5) カドミウムについて、併行精度及び中間精度の確認を行った結果、併行相対標準偏差は 1.6 %～8.5 %、中間相対標準偏差は 4.1 %～12 %であり、肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしていた。

(6) カドミウムについて、定量下限等の確認を行った結果、本法における定量下限は 0.1 mg/kg 程度、検出下限は 0.03 mg/kg 程度と推定された。

以上のことから、本法は固形の汚泥肥料中のカドミウム含有量を測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

謝 辞

本試験の取りまとめに際し、解析手法等についてご指導いただきました国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所 安井明美博士及び内藤成弘博士に深謝いたします。

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(2015)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2015.pdf >
- 4) 農林水産省:汚泥肥料中の重金属管理手引書 改訂第 1 版 平成 27 年 3 月, p.2~6 (2015)
- 5) 農林水産省 消費・安全局 農産安全管理課 肥料企画班:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書 平成 21 年 3 月, (2009)
< http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei_hiryo/pdf/honnbun.pdf >
- 6) 廣井利明, 恵智正宏, 山西正将, 阿部文浩:カドミウムの土壌蓄積及び作物吸収における汚泥肥料連用の影響(続報), 肥料研究報告, 6, 43~60 (2013)

- 7) 博多幸子, 中野憲, 神尾典子, 高野美紀子, 安部幸雄, 片平大造, 伊藤岩夫: マイクロウェーブ分解法と誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法) を用いた食品中の金属多元素迅速一斉分析法の検討, 福島県衛生研究所年報 **20**, 75~80 (2002)
- 8) 芦塚由紀, 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) 環境省: 無機元素の多元素同時測定法 (酸分解/ICP-MS 法)
- 10) 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
- 11) 社団法人日本分析化学会関東支部: ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際 - 装置を使いこなすために -, オーム社, p.146~160 (2008)
- 12) 毛利孝明: トレースアナリシスにおける問題点, 香川県環境保健研究センター, 創刊号, 35~40 (2002)
- 13) 榊原良成, 井上智江: 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 - 測定操作の評価 -, 肥料研究報告, **2**, 130~136 (2009)
- 14) Codex: "Guideline on Analytical Terminology", CAC/GL 72-2009 (2009)

Determination of Heavy Metals in Sludge Fertilizers using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)

Toshiharu YAGI¹, Kenta SAKUMA¹ and Yoshimi HASHIMOTO¹

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

The proper applicability to the analytical method for the heavy metals (Cd, Pb, Ni, Cr) in sludge fertilizers was studied. The sludge fertilizer that contains heavy metals was digested by microwave, after digestion nitric acid and hydrogen peroxide was added to sample. Heavy metals were measured by ICP-MS, using Rh and Re as an internal standard substance. 26 samples were compared in measurement values with existing method (aqua regia decomposition-atomic absorption method) and this method. Only Cd was within the recommended range of trueness evaluation criteria (95% confidence interval of slope: 0.976 ~ 1.04, 95 % confidence interval of intercept: -0.0085 ~ 0.0889) defined in The Testing Methods for Fertilizers provided by the Food and Agricultural Materials Inspection Center. In addition, Pb was low values against the existing method, Ni, Cr were high values against the existing method. The degree of digestions were compared between the aqua regia decomposition-atomic absorption method (open system), the microwave digestion-ICP-MS and the microwave digestion-atomic absorption method. Degree of digestion for Cd was equivalent in the both digestion systems and methods. However, with respect to Pb, it was realized significant differences between digestionsystems and methods. The values of Ni differ significantly in both methods, but not in digestion systems. As to Cr, it was shown the significant differences in both methods, but not in both digestion systems. According to the above results, an ICP-MS method for the determination was validated as a single-laboratory validation specialized in Cd. As a result of duplicate test per 5 tests on different days using two analytical samples, repeatability relative standard deviations (RSD_r) were 1.6 % ~ 8.5 % and intermediate relative standard deviations ($RSD_{(T)}$) were 4.1 % ~ 12 %, respectively. As a result, they were within the criteria of repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. On the basis of 7 replicate measurements of naturally contained samples, the LOQ values were 0.1 mg/kg for Cd in the sludge fertilizers. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of Cd.

Key words sludge fertilizer, microwave digestion, inductively coupled plasma - mass spectrometer (ICP-MS), heavy metal, cadmium, single-laboratory validation

(Research Report of Fertilizer, 9, 21-32, 2016)