

## 4 ICP-MS 法による肥料中の有害成分の測定

坂井田里子<sup>1</sup>, 大島舞弓<sup>2</sup>, 青山恵介<sup>3</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>

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

### 1. はじめに

汚泥肥料には公定規格<sup>1)</sup>において含有を許される有害成分(ヒ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛)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<sup>2)</sup>や妥当性が確認された方法が肥料等試験法<sup>3)</sup>に記載されている. これら試験法の中で, カドミウム(Cd), ニッケル(Ni), クロム(Cr), 鉛(Pb) (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.

そこで汚泥肥料中の重金属の分析の迅速化及び省力化を目的として 2016 年にマイクロ波分解装置及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて有害成分を測定する方法の検討が行われた. しかしカドミウム以外は共存元素の影響等を受けたため, 満足する結果が得られなかった<sup>4)</sup>. この要因として ICP-MS 測定時のスペクトル干渉の影響が示唆されていた. スペクトル干渉とは測定対象元素以外の元素等による質量スペクトルの重なり起因する干渉であり, ICP-MS の測定において大きな影響を与える. この干渉を低減させる方法としてコリジョン・リアクションセルを用いることが広く知られているが, 2016 年の検討では使用した ICP-MS にコリジョン・リアクションセルが搭載されていなかった. そこで, 今回はコリジョンセルを使用した ICP-MS を用いて汚泥肥料中の重金属の測定法について検討を行い, 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 10 点, し尿汚泥肥料 3 点, 焼成汚泥肥料 3 点及び工業汚泥肥料 1 点(計 17 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砕したものを分析用試料とした. なお, 高濃度汚染試料を入手することが困難であったため, 任意の濃度となるよう自然汚染試料に試薬を添加したのも併せて分析用試料とした.

#### 2) 試薬等の調製

- (1) カドミウム標準液(Cd 1 mg/mL): AccuTrace™ ICP-MS 用カドミウム標準液(Cd 1000 µg/mL) (AccuStandard)
- (2) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): JCSS 鉛標準液(Pb 100) (富士フイルム和光純薬)
- (3) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): JCSS ニッケル標準液(Ni 100) (富士フイルム和光純薬)

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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(現)農林水産省 関東農政局

<sup>3</sup> 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(現)神戸センター

(4) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): JCSS クロム標準液 1 (Cr 100) (関東化学)

これら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: 10 ng/mL, Ni: 500 ng/mL, Cr: 500 ng/mL, Pb: 50 ng/mL)を調製した。また、混合標準原液を希釈し、硝酸濃度が試料溶液と同濃度になるように適宜硝酸を加え混合標準液を調製した。

(5) スカンジウム標準液(Sc 1 mg/mL): 原子吸光分析用スカンジウム標準原液(Sc 1000) (関東化学)

(6) コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL): JCSS コバルト標準液(Co 100) (関東化学)

(7) イットリウム標準液(Y 1 mg/mL): AccuTrace™ ICP-MS 用イットリウム標準液(Y 1000 µg/mL) (AccuStandard)

(8) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): AccuTrace™ ICP-MS 用ロジウム標準液(Rh 1000 µg/mL) (AccuStandard)

(9) インジウム標準液(In 1 mg/mL): JCSS ニッケル標準液(Ni 100) (富士フイルム和光純薬)

(10) レニウム標準液(Re 0.1 mg/mL): AccuTrace™ ICP-MS 用レニウム標準液(Cd 100 µg/mL) (AccuStandard)

(11) タリウム標準液(Tl 1 mg/mL): JCSS タリウム標準液(Tl 1000) (関東化学)

(12) ビスマス標準液(Bi 1 mg/mL): JCSS ビスマス標準液(Bi 100) (富士フイルム和光純薬)

上記標準液をそれぞれの内標準原液として用いた。各内標準原液を混合・希釈して硝酸濃度が試料溶液と同濃度となるように適宜硝酸を加え、混合内標準液(Sc: 100 ng/mL, Co: 100 ng/mL, Y: 100 ng/mL, Rh: 50 ng/mL, In: 50 ng/mL, Re: 10 ng/mL, Tl: 10 ng/mL, Bi: 10 ng/mL)を調製した。

(13) 硝酸: TAMAPURE-AA-100 硝酸(濃度 68 % (質量分率)) (多摩化学工業)

(14) 過酸化水素: 原子吸光分析用試薬(濃度 30.0 % ~ 35.5 % (質量分率)) (関東化学 原子吸光分析用)

(15) 水: 超純水製造装置(Direct-Q UV5, Millipore)で精製したJIS K 0557に規定するA4の水を用いた。

### 3) 器具及び装置

(1) 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)

: Thermo Fisher Scientific iCAP RQ (四重極型質量分析計, デュアルモード二次電子増倍管検出器)

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

(3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000

(4) ポリプロピレン製ねじ口容器: ジーエルサイエンス DigiTUBEs 100 mL 50 mL

### 4) マイクロ波分解-ICP-MS 法による試験操作

(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 10 mL 及び過酸化水素 1 mL を加えた。発泡がおさまったのち、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。分解最高温度は約 140 °C ~ 180 °C, 分解最高圧力は 6 MPa であった。なお、分解が不十分と認められる場合は、更に硝酸 2 mL 及び過酸化水素 1 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、100 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。上澄み液 5 mL をポリプロピレン製ねじ口容器にとり、水 5 mL を加え、硝酸(1+19)<sup>5)</sup>で 50 mL に定容した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硝酸(1+19)と同濃度となるように硝酸を加え定容した(Scheme 1)。

なお、肥料等試験法(2018)のカドミウム ICP 質量分析法においては、硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を添加し、分解を行っているが、一度の分解では不十分で再度分解する試料が多かったことや過酸化水素を加えたのちに発泡する場合は散見したため、硝酸を増量し、過酸化水素を減量した当該方法で調製を実施した。

Table 1 Operating condition of microwave digestion equipment

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

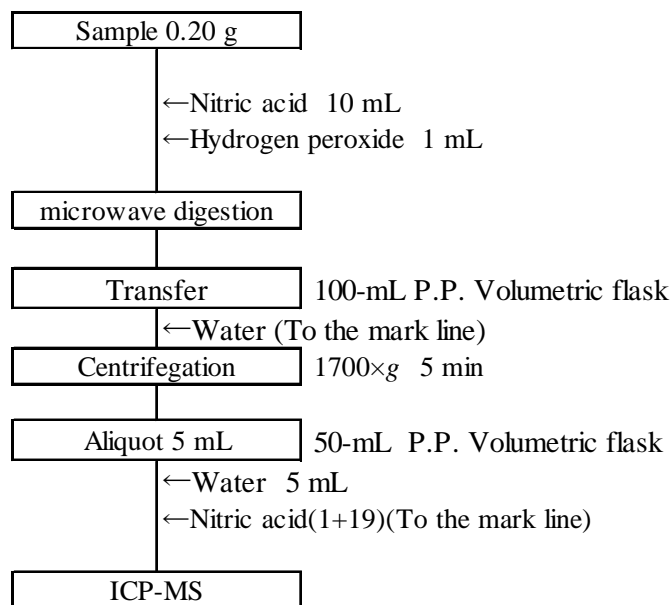
## (2) 試料溶液の測定

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、 $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{209}\text{Bi}$  を測定し、Cd については Rh または In, Ni については Co, Y または Rh, Cr については Sc または Co, Pb については Re, Tl または Bi 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 Cd, Ni, Cr, 及び Pb 濃度を算出した。

ICP-MS の測定条件は以下のとおり。

High-frequency output	1.55 kW
Sampling depth	5.0 mm
Coolant gas flow rate(Ar)	14 L/min
Plasma gas flow rate(Ar)	0.8 L/ min
Carrier gas flow rate(Ar)	1.05 L/ min
Collision cell flow rate(He)	4.5 L/min
Collision mode	KED mode



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

### 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ところ, Fig.1 のとおり, Cd は 0.03 ng/mL~2 ng/mL の範囲で, Ni 及び Cr は 1.5 ng/mL~100 ng/mL の範囲で, 鉛は 0.15 ng/mL~10 ng/mL の範囲で決定係数( $r^2$ )が 0.999 以上を示した. 公定規格の許容値程度含有する試料を 2.4)に従って試料溶液の調製を行い測定した場合, Cd, Ni 及び Cr については当該検量線範囲内に収まる濃度であったが, 鉛については濃度あたりの測定強度が高く, ノイズ等による決定係数の低下が認められたことから低濃度で設定した. なお, 鉛の検量線の濃度範囲は試料濃度に換算すると 0.15 mg/kg~50 mg/kg であり, 流通肥料の多くを希釈することなく測定出来る濃度である.

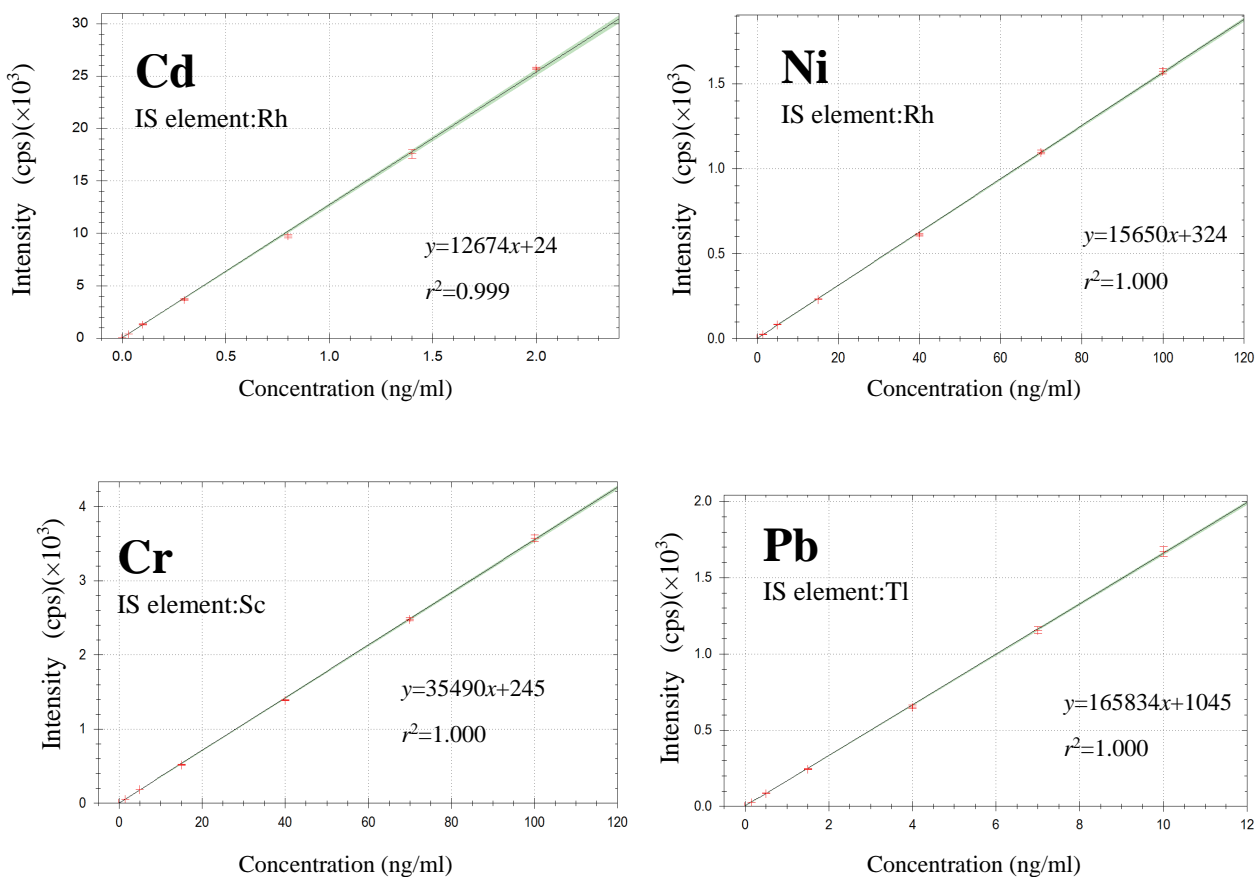


Fig.1 Calibration curves

#### 2) $m/z$ の違いによる測定値の影響

ICP-MS で測定する際にはスペクトル干渉が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方法の一つとして  $m/z$  の変更が有効とされている<sup>6)</sup>. このため, 汚泥発酵肥料及びし尿汚泥肥料を用いて  $m/z$  を変更し測定を行い, 影響の有無を確認した. 評価を行うため, 肥料等試験法で得られた値(以下, 既存法分析値という.)を基準として当該値に対する割合を算出した(Table 2). なお, 検討に使用した  $m/z$  は 1) 検量線の直線性で決定係数が 0.999 以上を示すことを確認している.

カドミウムは  $m/z$  111 を選択した場合, 割合として 99 %~108 %と既存法分析値に近い値を示したが, 同 110 では割合として 112 %~167 %, 同 112 では割合として 96 %~149 %, 同 113 では割合として 94 %~126 %, 同

114 では割合として 101 %～144 %とやや高い値となった。

ニッケルは  $m/z$  58 を選択した場合、割合として 161 %～400 %と既存法分析値に対して高い値を示したが、同 60, 61, 62 では割合として 92 %～100 %と既存法分析値に近い値を示した。

クロムは  $m/z$  50 を選択した場合、割合として 124 %～450 %と既存法分析値に対して高い値を示したが、同 52, 53 では割合として 102 %～116 %と既存法分析値に近い値を示した。

鉛は  $m/z$  204, 206, 207, 208 を選択した場合、大きな違いが見られず、割合として 92 %～99 %と既存法分析値に近い値を示した。

2016 年に検討した際には特に質量数の低いニッケル及びクロムにおいて既存法分析値より高い値を示していたが<sup>4)</sup>、今回はコリジョンセルを搭載した ICP-MS を使用しており、これらの影響が低減されたと考えられる。しかし、一部の  $m/z$  では依然として既存法分析値よりも高い値を示すものもあり、 $m/z$  の選択には留意が必要であることが示唆された。

これらの結果及び他の試験法で使用されている  $m/z$  を参考にし<sup>5,7)</sup>、<sup>111</sup>Cd, <sup>60</sup>Ni, <sup>52</sup>Cr, <sup>208</sup>Pb を本法の検討に用いることとした。

Table 2-1 Comparison of quantitative values by difference of  $m/z$  (Cd)

	$m/z$		Composted sludge fertilizer 1		Composted sludge fertilizer 2		Raw sewage sludge fertilizer	
	value	ratio <sup>a)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>
		(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
Conventional method <sup>c)</sup>			2.83		1.78		1.11	
ICP-MS method	110	12.5	3.21	113	1.99	112	1.86	167
	111	12.8	2.86	101	1.75	99	1.20	108
	112	24.1	2.72	96	1.70	96	1.65	149
	113	12.2	2.76	98	1.68	94	1.40	126
	114	28.7	3.00	106	1.79	101	1.60	144

a) Natural abundance ratio (%)

b) Ratio of this method to conventional method (%)

c) Flame atomic absorption method

Table 2-2 Comparison of quantitative values by difference of  $m/z$  (Ni)

	$m/z$		Composted sludge fertilizer 1		Composted sludge fertilizer 2		Raw sewage sludge fertilizer	
	value	ratio <sup>a)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>
		(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
Conventional method <sup>c)</sup>			73.0		54.4		20.9	
ICP-MS method	58	68.1	117.7	161	217.5	400	60.5	289
	60	26.2	72.2	99	54.5	100	19.1	92
	61	1.1	71.7	98	54.3	100	20.4	98
	62	3.6	70.3	96	52.9	97	19.5	93

a) Natural abundance ratio (%)

b) Ratio of this method to conventional method (%)

c) Flame atomic absorption method

Table 2-3 Comparison of quantitative values by difference of  $m/z$  (Cr)

	$m/z$		Composted sludge fertilizer 1		Composted sludge fertilizer 2		Raw sewage sludge fertilizer	
	value	ratio <sup>a)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>
		(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
Conventional method <sup>c)</sup>			82.0		54.8		29.9	
ICP-MS method	50	4.3	101.5	124	68.0	124	134.6	450
	52	83.8	92.20	113	58.0	106	31.8	106
	53	9.5	95.30	116	59.2	108	30.6	102

a) Natural abundance ratio (%)

b) Ratio of this method to conventional method (%)

c) Flame atomic absorption method

Table 2-4 Comparison of quantitative values by difference of  $m/z$  (Pb)

	$m/z$		Composted sludge fertilizer 1		Composted sludge fertilizer 2		Raw sewage sludge fertilizer	
	value	ratio <sup>a)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>	value	ratio <sup>b)</sup>
		(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
Conventional method <sup>c)</sup>			36.0		15.6		4.6	
ICP-MS method	204	1.4	33.7	94	14.9	95	4.27	92
	206	24.1	35.6	99	15.0	96	4.31	93
	207	22.1	34.8	97	14.6	94	4.28	92
	208	52.4	35.8	99	15.2	97	4.34	94

a) Natural abundance ratio (%)

b) Ratio of this method to conventional method (%)

c) Flame atomic absorption method

### 3) 希釈率の違いによる非スペクトル干渉の低減

ICP-MS 測定において、共存成分に起因する非スペクトル干渉を低減させるためには試料溶液の希釈が有効と言われている<sup>6)</sup>.このことから汚泥発酵肥料 5 点, し尿汚泥肥料 2 点及び工業汚泥肥料 1 点を用い, 2.4) 試料溶液の調製のうち, 分解・遠心分離後の溶液の希釈倍率を変えて測定し比較した. 既存法分析値と本法で得られた値の相関図を Fig.2 に示す.なお, 硝酸濃度はすべて同一となるように適宜硝酸を加え調製した. なお, 内標準元素は 2016 年の方法<sup>4)</sup>と同様にカドミウム, ニッケル及びクロムはロジウムを, 鉛はレニウムを使用した.

既存法分析値と比較したところ, カドミウムについては(既存法分析値が低かった 2 点を除く), 希釈率 1 倍の分析値は 107 % ~ 114 % と高値の傾向を示したが, 希釈率 5 倍の分析値は 91 % ~ 105 %, 希釈率 10 倍の分析値は 90 % ~ 107 % と既存法分析値に近い値を示した.

ニッケルについては(既存法分析値が低かった 1 点を除く), 希釈率 1 倍の分析値は 112 % ~ 125 % と高値の傾向を示した. 希釈率 5 倍の分析値は 99 % ~ 118 %, 希釈率 10 倍の分析値は 92 % ~ 121 % であったが, 同一試料で比較すると希釈率 10 倍の分析値が最も既存法分析値に近い傾向を示した.

クロムについては(既存法分析値が低かった 1 点を除く), 希釈率 1 倍の分析値は 153 % ~ 213 %, 希釈率 5 倍の分析値は 122 % ~ 205 %, 希釈率 10 倍の分析値は 101 % ~ 212 % といずれの濃度も既存法分析値に比較

し高値の傾向を示したが, Fig.2 のとおり同一試料で比較すると希釈率 10 倍の分析値が比較的低い傾向を示した。

鉛については(既存法分析値が低かった 2 点を除く), 希釈率 1 倍の分析値は 73 %~85 %, 希釈率 5 倍の分析値は 69 %~86 %, 希釈率 10 倍の分析値は 73 %~85 %といずれの濃度も既存法分析値に比較し低値の傾向を示したが, Fig.2 のとおり同一試料で比較すると希釈率 10 倍の分析値が比較的高い傾向を示した。

いずれの成分においても希釈を行った方が既存法分析値に近くなる傾向があり, 希釈することにより非スペクトル干渉の影響を低減したと考えられる。これらのことから本法では希釈率を 10 倍とし, 検量線を超える場合には適宜希釈することとした。

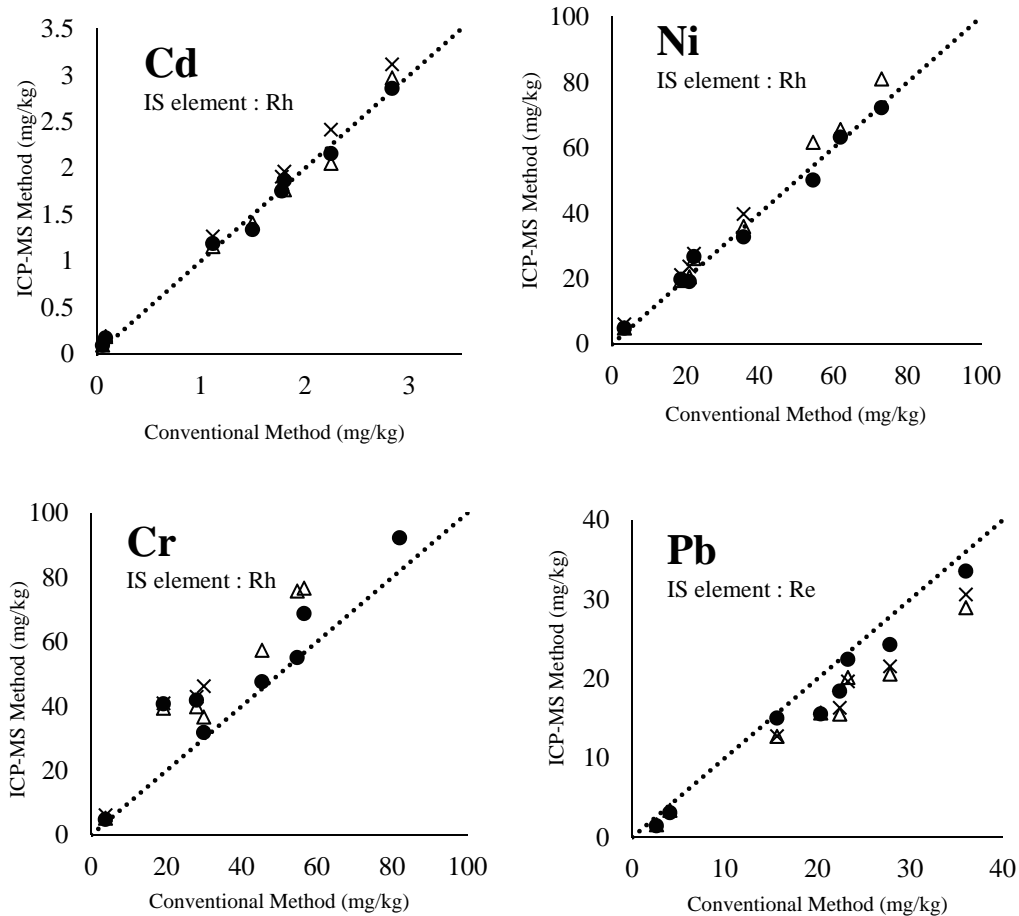


Fig.2 Influence of measured value by dilution rate

×:1×dilution rate    △:5×dilution rate    ●:10×dilution rate    Dot line:y=x

#### 4) 既存法との比較による内標準元素の検討及び真度の評価

ICP-MS を用いた測定において, 内標準元素を用いた補正法についても非スペクトル干渉を低減させる有用な方法である<sup>6)</sup>。そこで, 2016 年に用いた内標準元素の他に<sup>4)</sup>, 他の分析法で使われている内標準元素についてカドミウムは試料 20 点, ニッケルは試料 19 点, クロムは試料 17 点, 鉛は試料 17 点を用いて検討を行った。既存法分析値と内標準元素ごとに測定した本法の定量値の回帰直線の相関係数及び回帰直線の傾き並びに切片の 95 %信頼区間を算出した結果を Table 3 に示し, 相関図及び 95 %予測区間を Fig.3 に示した。また, 回帰直線の相関係数及び回帰直線の傾き並びに切片の 95 %信頼区間を肥料等試験法に示されている真度評

価の推奨範囲<sup>3)</sup>(以下, 試験法真度推奨範囲という.)と比較した.

カドミウムについては内標準元素としてロジウム及びインジウムを用いて検討した. ロジウムを使用した場合, 相関係数及び95%信頼区間はいずれも試験法真度推奨範囲を満たすものであった. しかし, インジウムを用いた場合, 既存法分析値よりも測定値が低くなる傾向があり, 傾きの95%信頼区間は試験法真度推奨範囲を満たさなかった.

ニッケルについて内標準元素としてコバルト, イットリウム及びロジウムを用いて検討したところ, 相関係数及び切片の95%信頼区間についてはいずれも試験法真度推奨範囲を満たすものであった. 傾きの95%信頼区間ではいずれも試験法真度推奨範囲を満たさなかったものの, ロジウムがもっとも試験法真度推奨範囲に近いものとなった. いずれの内標準元素を用いた測定値でも既存法分析値と比較して低値になる傾向があったが, ロジウムはもっとも既存法分析値に近い値を示した.

クロムについては内標準元素としてスカンジウム及びコバルトを用いて検討した. スカンジウムを使用した場合, 相関係数及び95%信頼区間はいずれも試験法真度推奨範囲を満たすものであった. コバルトを用いた場合, 既存法分析値と比較して低値になる傾向にあり, 傾きの95%信頼区間について試験法真度推奨範囲を満たさなかった.

鉛については内標準元素としてレニウム, タリウム及びビスマスについて検討した. タリウムを使用した場合, 相関係数及び95%信頼区間はいずれも試験法真度推奨範囲を満たすものであった. レニウムは傾きの95%信頼区間が試験法真度推奨範囲を満たさなかった. ビスマスはタリウムやレニウムと比較しばらつきが認められ, 切片の95%信頼区間が試験法真度推奨範囲を満たさなかった. いずれの内標準元素についても既存法分析値と比較し低値になる傾向があった.

内標準元素は測定元素の質量数に近いものを選択したほうがICP-MSの空間電荷効果や拡散効果の影響が少ないとされているが<sup>6)</sup>, 今回の結果では必ずしも測定元素の質量数に近いものが内標準元素に適しているとは限らないことが確認された. これは試料に内標準元素がすでに含有している場合や, 測定成分の挙動と内標準元素の挙動が必ずしも一致していないためと考えられた.

以上より, 本法ではカドミウム及びニッケルについてはロジウムを, クロムについてはスカンジウムを, 鉛についてはタリウムを内標準元素として用いることとした.



Table 3 Comparison of measured values of ICP-MS and conventional methods using regression equations

Mesurment element	Internal standard element	$m/z$	Correlation coefficient ( $r$ ) <sup>a)</sup>	Range of slope <sup>b)c)</sup>	Range of intercept <sup>b)d)</sup>
Cd		111			
	Rh <sup>e)</sup>	103	0.999	0.9623 ~ 1.0054	-0.0705 ~ 0.0537
	In	115	0.999	0.9148 ~ 0.9638	-0.0524 ~ 0.0887
Ni		60			
	Co	59	0.998	0.9103 ~ 0.9664	-2.7894 ~ 4.1997
	Y	89	0.999	0.9199 ~ 0.9724	-1.8044 ~ 4.7333
	Rh <sup>e)</sup>	103	0.998	0.9332 ~ 0.9976	-0.5358 ~ 7.4960
Cr		52			
	Sc <sup>e)</sup>	45	0.999	0.9582 ~ 1.0090	-1.6979 ~ 8.3871
	Co	59	0.999	0.9023 ~ 0.9476	-0.3377 ~ 8.6388
Pb		208			
	Re	187	0.998	0.9218 ~ 0.9869	-1.9008 ~ 0.8879
	Tl <sup>e)</sup>	205	0.998	0.9392 ~ 1.0109	-2.2677 ~ 0.8033
	Bi	209	0.991	0.8957 ~ 1.0400	-6.5254 ~ -0.3435

a) The recommended range of trueness evaluation criteria\*: No less than 0.99

b) The 95% confidence interval

c) The recommended range of trueness evaluation criteria\*: Inclination includes 1.

d) The recommended range of trueness evaluation criteria\*: Intercept includes the origin (0).

e) Internal standard elements used in this method

\* The criterias shown in Testing methods of Fertilizers (2018)

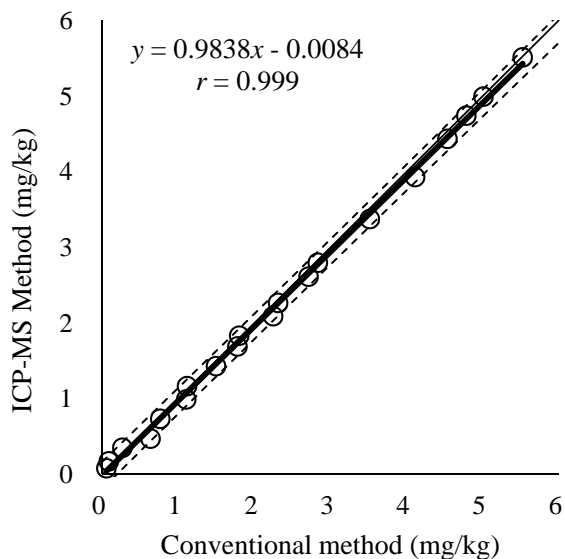


Fig.3-1 Comparison of the cadmium measurements in between two methods (Is element:Rhodium)  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

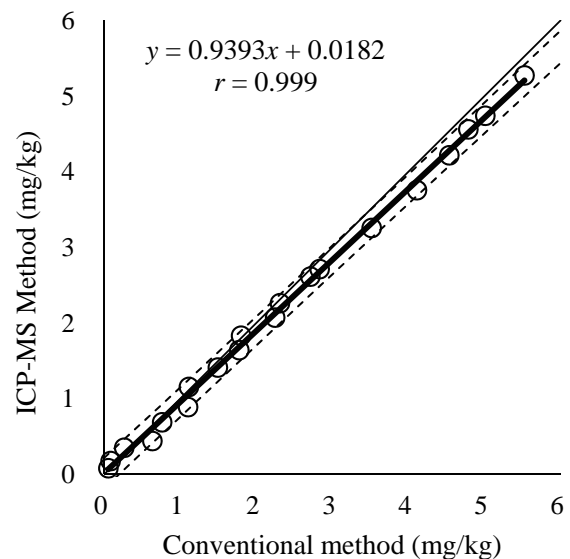


Fig.3-2 Comparison of the cadmium measurements in between two methods (Is element:Indium)  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

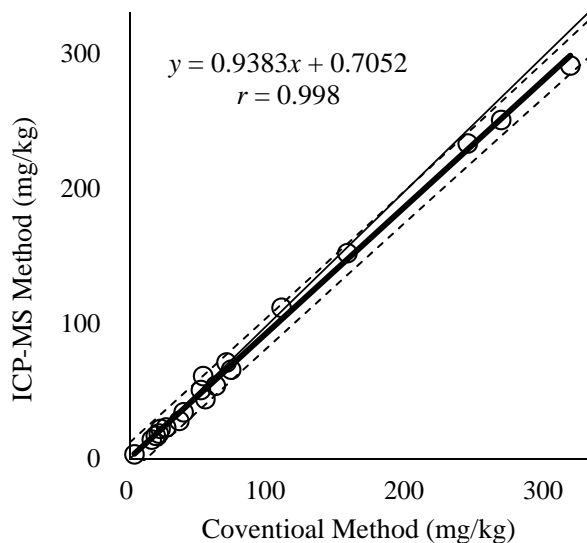


Fig.3-3 Comparison of the nickel measurements in between two methods (Is element:Cobalt)  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

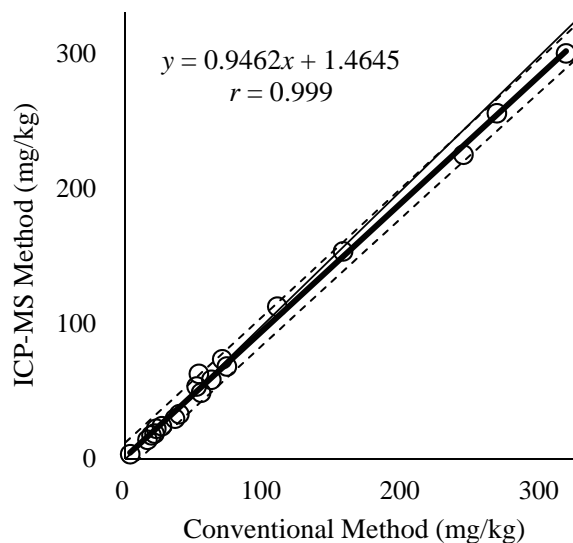


Fig.3-4 Comparison of the nickel measurements in between two methods (Is element:Yttrium)  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

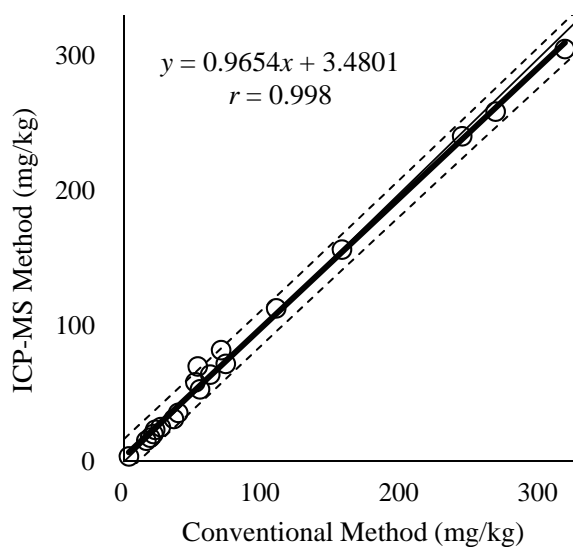


Fig.3-5 Comparison of the nickel measurements in between two methods (Is element: Rhodium)  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

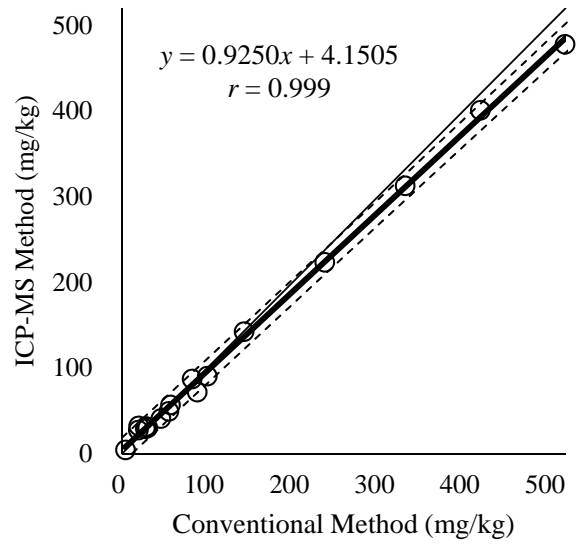
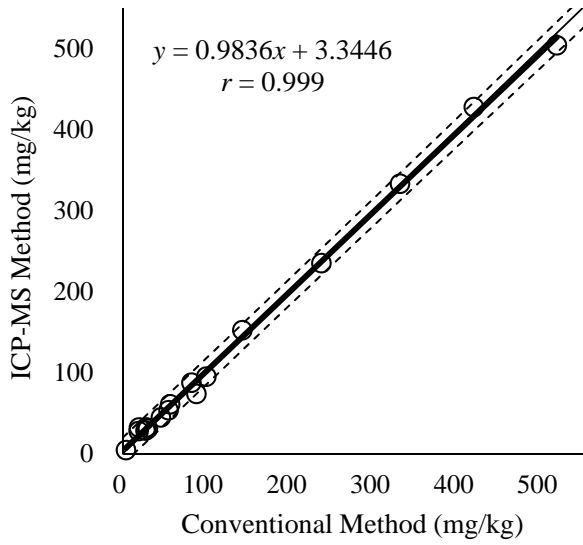


Fig.3-6 Comparison of the chromium measurements in between two methods (Is element: Scandium)

Fig.3-7 Comparison of the chromium measurements in between two methods (Is element: Cobalt)

Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

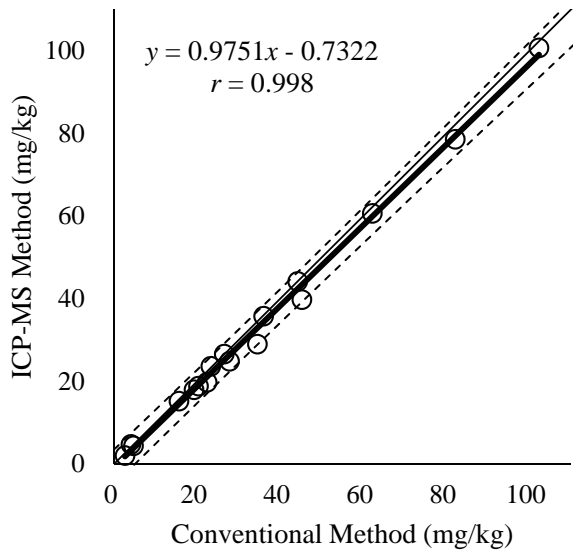
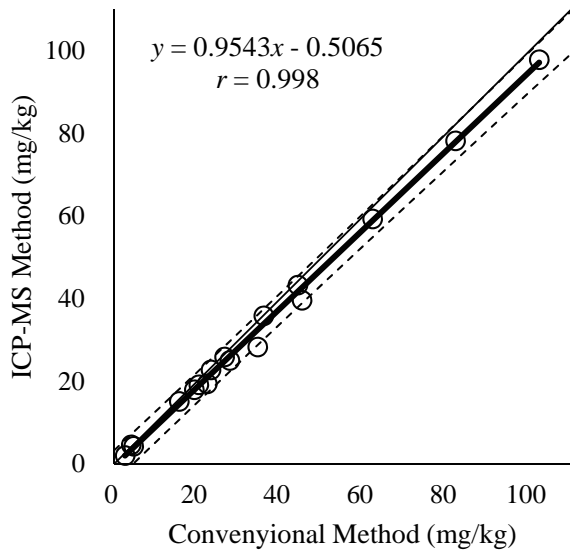


Fig.3-8 Comparison of the lead measurements in between two methods (Is element: Rhenium)

Fig.3-9 Comparison of the lead measurements in between two methods (Is element: Thallium)

Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line :  $y=x$

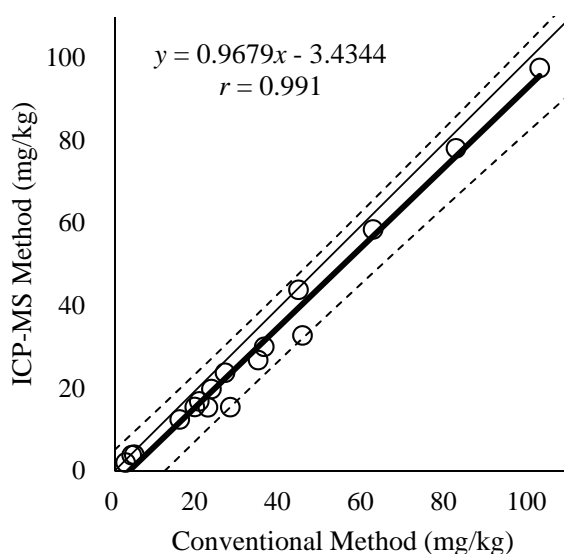


Fig.3-10 Comparison of the lead measurements in  
between two methods (Is element: Bismuth)  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 %  
prediction interval, Thin line :  $y=x$

#### 5) 認証標準物質を用いた真度の評価

真度を評価するため、認証標準物質 FAMIC-C-9 及び FAMIC-C-12-2 を用いて、3 点併行で試験を実施して得られた結果を Table 4 に示した。いずれも平均値は認証値に対する警戒限界の範囲内であり、肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲内であった<sup>3)</sup>。

Table 4 The estimation of trueness using certified reference materials

Element	Certified reference material	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg) <sup>b)</sup>	Certified value (mg/kg) <sup>b)</sup>	Warning limit for the certified value (mg/kg) <sup>b)</sup>
Cd	FAMIC-C-12-2	1.8	1.8	1.6 ~ 2.0
	FAMIC-C-9	2.7	2.71	2.56 ~ 2.86
Ni	FAMIC-C-12-2	78	73	64 ~ 82
	FAMIC-C-9	35.6	38.8	35.1 ~ 42.4
Cr	FAMIC-C-12-2	89	82	69 ~ 95
	FAMIC-C-9	72	64	53 ~ 76
Pb	FAMIC-C-12-2	35	36	34 ~ 38
	FAMIC-C-9	45.7	47.2	42.4 ~ 52.0

a) Mean value ( $n=3$ )

b) Mass fraction

#### 6) 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、汚泥発酵肥料またはし尿汚泥肥料を用い、自然汚染試料及び公定規格の許容値付近の濃度となるよう添加した試料をそれぞれ 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行い、

測定結果を Table 5 に示した. その結果を基に, 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. その結果, 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)の許容範囲内である目安の 2.0 倍以内であったことから<sup>3)</sup>, 本法は十分な精度を有していることが確認された.

Table 5 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

Test day	(mg/kg)							
	Cd				Ni			
	Composted sludge fertilizer				Raw sewage sludge fertilizer			
	Non spiked sample		Spiked samples		Non spiked sample		Spiked samples	
1	0.114	0.112	4.74	4.83	13.5	12.8	234	240
2	0.108	0.105	4.60	4.53	12.8	12.6	241	231
3	0.110	0.117	4.50	4.56	14.2	13.8	236	227
4	0.114	0.107	4.53	4.56	13.5	12.9	239	240
5	0.107	0.108	4.44	4.63	12.9	13.0	240	232

Table 5 Continue

Test day	(mg/kg)							
	Cr				Pb			
	Raw sewage sludge fertilizer				Raw sewage sludge fertilizer			
	Non spiked sample		Spiked samples		Non spiked sample		Spiked samples	
1	17.6	16.5	460	473	12.4	11.6	98.2	99.5
2	16.1	16.9	452	445	11.7	11.2	95.2	99.8
3	18.4	17.2	435	433	12.7	12.0	102	104
4	16.3	16.2	457	455	13.5	11.5	98.8	99.7
5	16.0	16.7	453	450	11.5	11.7	103	103

Table 6 Statistical analysis result of repeatability test

Element	Sample	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg)	Repeatability precision			Intermediate precision		
			$s_r$ <sup>b)</sup> (mg/kg)	$RSD_r$ <sup>c)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>d)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>e)</sup> (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ <sup>f)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%)
Cd	Composted sludge fertilizer	0.110	0.003	3.0	11.0	0.004	3.5	18.0
		4.59	0.07	1.6	8.0	0.12	2.7	13.0
Ni	Raw sewage sludge fertilizer	13.2	0.3	2.5	6.0	0.5	4.1	9.0
		236	5	2.2	4.0	5	2.0	6.5

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)

Table 6 Continue

Element	Sample	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg)	Repeatability precision			Intermediate precision		
			$s_r$ <sup>b)</sup> (mg/kg)	$RSD_r$ <sup>c)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>d)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>e)</sup> (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ <sup>f)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%)
Cr	Raw sewage	16.8	0.6	3.6	6.0	0.8	4.5	9.0
	sludge fertilizer	451	5	1.1	4.0	12	2.7	6.5
Pb	Raw sewage	12.0	0.7	6.1	6.0	0.7	5.7	9.0
	sludge fertilizer	100	2	1.8	4.0	3	2.8	6.5

### 7) 定量下限等の確認

汚泥発酵肥料またはし尿汚泥肥料を用い、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。得られた分析値の標準偏差を 10 倍して定量下限を推定し、また、標準偏差を  $2 \times t(n-1, 0.05)$  倍として検出下限を推定<sup>8)</sup>した結果を Table 7 に示した。その結果、カドミウムは 0.07 mg/kg、ニッケルは 4 mg/kg、クロムは 5 mg/kg、鉛は 0.6 mg/kg であった。しかし、他の分析法と比較し<sup>9, 10)</sup>定量下限が低くなる傾向にあり、スペクトル干渉などの影響により、特にカドミウム、鉛において定量下限付近では真度が低くなる可能性が示唆された。肥料等試験法において定量下限は公定規格における許容値の 1/5 以下であり、そのレベルの真度も要求されている。そこで推定された定量下限を参考にカドミウムは 0.5 mg/kg、ニッケルは 5 mg/kg、クロムは 5 mg/kg、鉛は 1 mg/kg を添加し回収試験を実施した (Table 8)。その結果、回収率は 101.4 % ~ 107.2 % であり、肥料等試験法に示されている真度評価の目標を満たしていた。これらより、定量下限はカドミウム 0.5 mg/kg、ニッケル 5 mg/kg、クロム 5 mg/kg、鉛 1 mg/kg と推定した。なお、検出下限はカドミウム 0.03 mg/kg、ニッケル 1 mg/kg、クロム 2 mg/kg、鉛 0.2 mg/kg と推定された。

Table 7 Calculated LOQ and LOD values

Element	Sample	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg)	Standard deviation (mg/kg)	LOQ <sup>b)</sup> (mg/kg)	LOD <sup>c)</sup> (mg/kg)
Cd	Composted sludge fertilizer	0.118	0.007	0.07	0.03
Ni	Raw sewage sludge fertilizer	3.15	0.4	4	1
Cr	Raw sewage sludge fertilizer	2.31	0.5	5	2
Pb	Raw sewage sludge fertilizer	0.353	0.06	0.6	0.2

a) Mean value ( $n=7$ )

b) Standard deviation  $\times 10$

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

Table 8 Spiking and recovery tests

Element	Sample	Spike level (mg/kg)	Recovery <sup>a)</sup> (%)	Criteria of the trueness <sup>b)</sup> (%)	Allowable value <sup>c)</sup> ×1/5 (mg/kg)
Cd	Composted sludge fertilizer	0.5	101.8	85 ~ 115	1
Ni	Raw sewage sludge fertilizer	5.0	101.4	85 ~ 115	60
Cr	Raw sewage sludge fertilizer	5.0	101.8	85 ~ 115	100
Pb	Raw sewage sludge fertilizer	1.0	107.2	85 ~ 115	20

a) Mean value ( $n=3$ )

b) Show in Testing Method for fertilizers(2018)

c) The maximum amount of components harmful that the sludge fertilizer is permitted to contain at official specifications

#### 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、カドミウムは 0.03 ng/mL~2 ng/mL の範囲で、ニッケル及びクロムは 1.5 ng/mL~100 ng/mL の範囲で鉛は 0.15 ng/mL~10 ng/mL の範囲で決定係数 ( $r^2$ ) が 0.999 以上を示した。
- 2) 各元素について  $m/z$  を比較した結果、 $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  を用いることとした。
- 3) 非スペクトル干渉の影響を低減することを目的に試料溶液の希釈率を検討した結果、分解・遠心分離後の溶液を 10 倍以上に希釈することで、非スペクトル干渉の影響を低減することができた。
- 4) 各元素について内標準元素を比較した結果、カドミウム及びニッケルはロジウムを、クロムについてはスカンジウムを、鉛についてはタリウムを内標準元素として用いることとした。
- 5) 真度評価のため、認証標準物質 FAMIC-C-12-2 及び FAMIC-C-9 を用いて 3 点併行分析を行った結果、いずれの元素においても平均値は認証値に対する警戒限界以内であり、肥料等試験法に示されている真度の目標を満たしていた。
- 6) 各元素について、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 1.1%~6.1%、中間相対標準偏差は 2.0%~5.7% であり、肥料等試験法に示されている精度の許容範囲を満たしていた。
- 7) 各元素について、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公定規格の許容値の 1/5 以下である、カドミウム 0.5 mg/kg、ニッケル 5 mg/kg、クロム 5 mg/kg、鉛 1 mg/kg 程度であり、検出下限はカドミウム 0.03 mg/kg、ニッケル 1 mg/kg、クロム 2 mg/kg、鉛 0.2 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重金属を測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

#### 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 30 年 9 月 5 日, 農林水産省告示第 1991 号 (2018)
- 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(2018)

< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho\\_2018.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2018.pdf) >

- 4) 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美: ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 21~31 (2016)
- 5) 環境省: 無機元素の多元素同時測定法(酸分解/ICP-MS 法)(2019)
- 6) 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ー装置を使いこなすためにー, オーム社, p.146~160 (2008)
- 7) 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(2012)
- 8) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)
- 9) JIS K 0102 工場排水試験方法 (2016)
- 10) 安部隆司 八重樫香 斎藤憲光 中村 環: ICP-MS による底質中の金属分析への適応性, 岩手県環境保研センター年報 2 , 63-65(2002)



## Determination of Harmful Components in Fertilizers using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)

Satoko SAKAIDA<sup>1</sup>, Mayu OSHIMA<sup>2</sup>, Keisuke AOYAMA<sup>3</sup> and Yuji SHIRAI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Kanto Regional Agricultural Administration Office

<sup>3</sup> FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) FAMIC, Kobe Regional Center

We examined the measurement method of heavy metals (Cd, Ni, Cr and Pb) in sludge fertilizer using ICP-MS with collision cells. The sludge fertilizer that contains heavy metals was digested by microwave, after digestion nitric acid and hydrogen peroxide was added to sample. Digestion fluid was measured by ICP-MS. As a result of studying the measurement method, the measuring solution is to be diluted at 10 times or more, and as  $m/z$ , <sup>111</sup>Cd, <sup>60</sup>Ni, <sup>52</sup>Cr, and <sup>208</sup>Pb were adopted. As internal standard elements, rhodium was used for cadmium and nickel, scandium was used for chromium, and thallium was used for lead. Under these conditions, an ICP-MS method for the determination was validated as a single-laboratory validation. Trueness was estimated using certified reference materials, intermediate precision and repeatability were estimated by duplicate test per 5 tests on different days using two analytical samples of different concentration. As a result, they were within the criteria of trueness, 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 0.5 mg/kg for Cd, 5 mg/kg for Ni and Cr, 1 mg/kg for Pb. Each was no more than 1/5 of the permissible content. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of heavy metals in solid sludge fertilizer.

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

(Research Report of Fertilizer, **12**, 52~68, 2019)