

ICP-AES, ICP-MS分析のための試料分解と目的元素精製法

～ 食品中重金属分析事例を交えた導入事例の紹介 ～

ジーエルサイエンス株式会社
試料前処理プロダクト

本資料のお問い合わせ先 Email : info@gls.co.jp

近年におけるコメ、土壌、水中Cd分析需要の背景

内閣府食品安全委員会 平成22年4月16日公開
「食品中カドミウム対策に関する今後の連携について」
http://www.caa.go.jp/safety/pdf/100419kouhyou_1.pdf

食品中のカドミウム対策に関する今後の連携について

平成22年4月16日
内閣府食品安全委員会事務局評価課
消費者庁消費者安全課
厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課
農林水産省消費・安全局農産安全管理課
環境省水・大気環境局土壌環境課

これまで、食品中のカドミウムについては、主要な摂取源であるコメを中心に対策が進められてきている。今後も、引き続き、食品全体でカドミウム濃度低減等の対策を講じていくことが必要であり、対策の拡充を検討することも課題となってくる。このような検討に当たっては、担当省庁が、関係省庁から情報を得つつ取り組むことが重要である。今後、関係府省庁の円滑、適切な情報共有や連携協力を図りながら、以下の取組を進める。

内閣府食品安全委員会 「食品中カドミウム対策に関する今後の連携について」

http://www.caa.go.jp/safety/pdf/100419kouhyou_1.pdf、アクセス2010-07-28

平成22年4月1日:「水質基準に関する省令」(平成15年厚生労働省令第101号)の一部が改正

内閣府食品安全委員会の食品健康影響評価として、耐用週間摂取量を7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週 とされたことを踏まえカドミウムおよびその化合物の基準値が0.01 mg/L 以下から0.003 mg/L 以下に強化

米含有Cd基準値(0.4 ppm:平成23年2月)基準値改正

<食品中のカドミウムの基準値>

食品	基準値
米(玄米)	0.4 mg/kg未満
清涼飲料水*(原水)	0.01 mg/L以下
清涼飲料水*(製品)	検出してはならない
粉末清涼飲料	検出してはならない

* ミネラルウォーター類を含む

その他食品中の汚染物質(Cd)規格

食品	基準値	個別 食品規格 Codex No.
ナチュラルミネラルウォーター	0.003 (mg/l)	CODEX STAN 108-1981
食塩	0.5 (mg/kg)	CODEX STAN 150-1985

CODEX STAN 193-1995, Rev.3-2007

食品群	基準値 (mg/kg)	備考
穀類(そばを除く)	0.1	小麦、米を除く ふすま、胚芽を除く
小麦	0.2	
ばれいしょ	0.1	皮を剥いたもの
豆類	0.1	大豆(乾燥したもの)を除く
根菜、茎菜	0.1	セロリアック、ばれいしょを除く
葉菜	0.2	
その他の野菜	0.05	食用キノコ、トマトを除く
精米	0.4	
海産二枚貝	2	カキ、ホタテを除く
頭足類(イカ及びタコ)	2	内臓を除去したもの

引用:厚生労働省Web Site「食品に含まれるカドミウム」に関するQ&A

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html>

表記・起源分析研究（食の安全，表記偽装問題）

• 原産国の産地判別法に関する分析化学

- DNA解析
 - 原産種の同定，ブランド種の同定に利用
- 安定同位体比の解析
 - 炭素比による，使用肥料の同定
 - 炭素比による，加糖の同定
 - 酸素と水素の同位対比により，緯度の特定，希釈水の特定
- 微量元素組成比の解析
 - 微量元素組成比を利用することにより育成環境を同定（土壌，肥料）
 - 作物に吸収される微量元素の組成比により，植物の産地を特定
- 多変量解析ソフトの導入
 - 複合化学，裁判化学のノウハウを利用して総合判定を行う

Global Solution

GL Sciences

試料分解法の三要素

乾式分解(乾式灰化)

バーナー直接加熱、電気加熱炉
マイクロ波アシスト乾式灰化システム(石英るつぼ)

湿式分解(湿式灰化)

開放系還流分解

ホットプレート+コニカルビーカー+時計皿、
ヒートブロック+分解チューブ+時計皿
ケルダール分解装置

密閉系加圧分解

ステンレスジャケット式テフロン密閉分解容器
ポリプロピレンジャケット式テフロン密閉分解容器
マイクロ波アシスト自動加圧分解装置

融解法

白金、グラファイトるつぼを使った融解法
バーナーによる直接過熱か、電気加熱炉

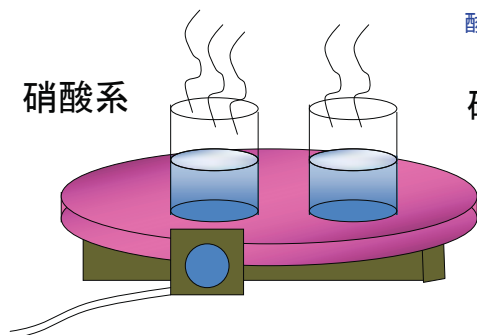
Global Solution

GL Sciences

従来の湿式分解法

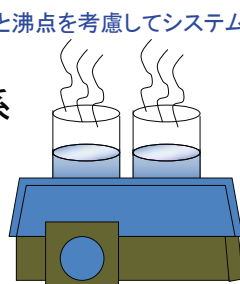
酸の種類と沸点を考慮してシステムを選ぶ

硝酸系



室温～200℃

硫酸系



室温～400℃

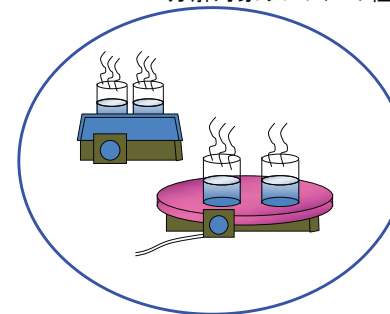
使用する酸の沸点より高めの温度＝過剰に加熱している
最小限のエネルギーで加熱分解＝酸沸点よりやや低温でOK

Global Solution

GL Sciences

ホットプレートからブロック方式へ

分解対象サンプルの種類と処理数で選ぶ



グラファイトブロック

多検体同時処理



プログラム
コンタミ防止
酸トラップ

使用する温度、処理検体数が選択のポイント

Global Solution

GL Sciences

固形試料の攻略法

油脂系とそうでない物で分ける
融点を知っておく

試料の性状によって
硝酸分解と硫酸分解を使い分ける

開放形と密閉系分解システムを使い分け

固形試料分解に便利な酸と最適分解温度

初心者にも使いやすい、酸の組み合わせ

硫酸 樹脂、油系に

- ・酸化・水和・スルホン化
- ・強酸
- ・最適分解温度 230°C以上
- ・ガラス・石英の還流分解

硝酸 粉状食品原料、生体試料系に

- ・強い酸化
- ・強酸
- ・最適分解温度 80-120°C
- ・PPの還流分解



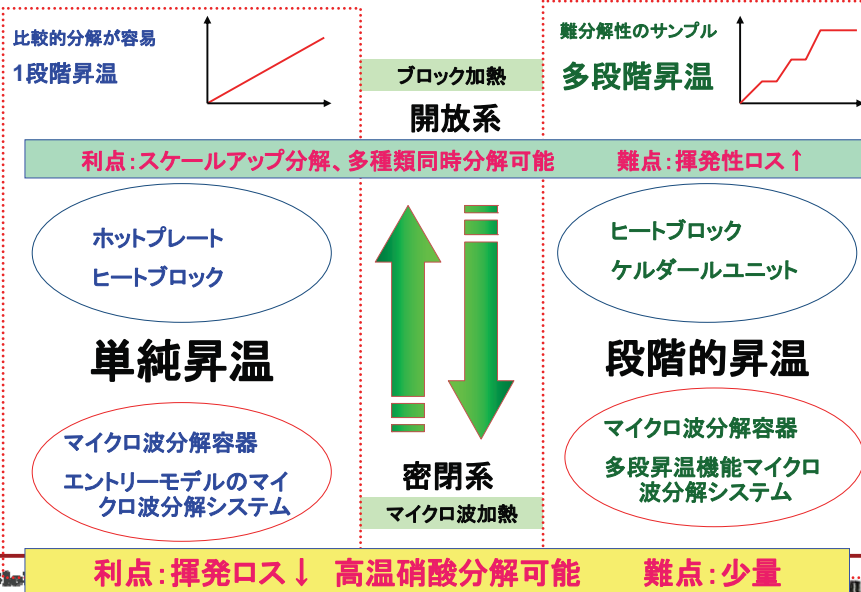
30%過酸化水素

分解補助
硫酸や硝酸分解に併用

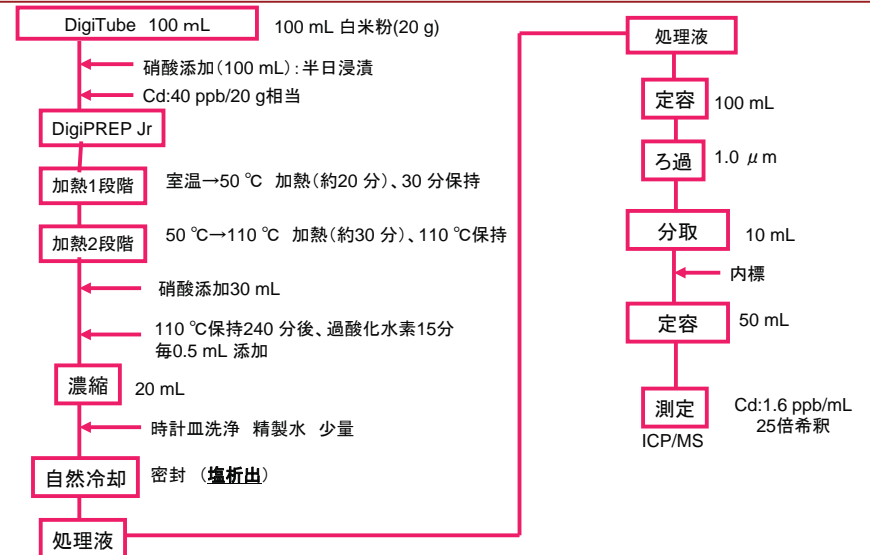
冷まして、余熱で少量ずつ添加



開放系と密閉系をどのように使い分けるのか？

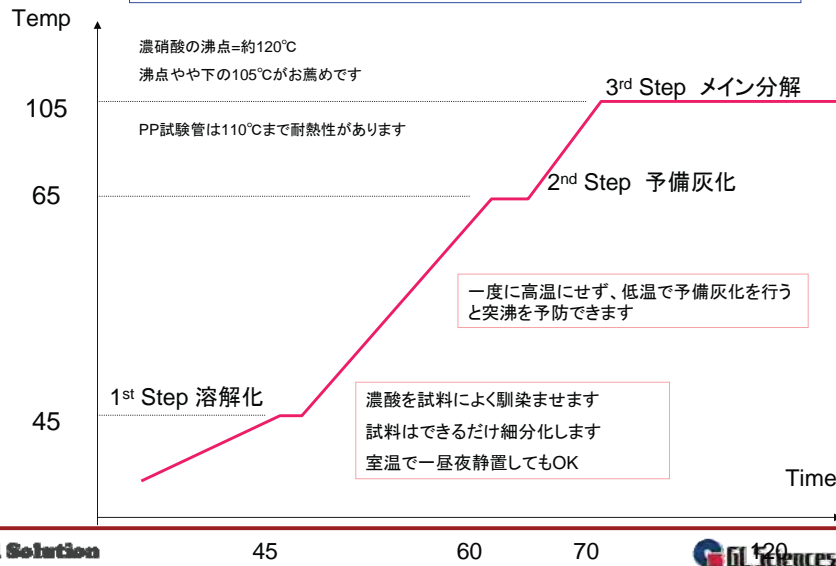


前処理フローチャート (米粉末試料 20 g)



固形試料の典型的な分解例 (粉状食品原料、動物飼料など)

推奨: DigiPREP Jr. MS LS + Key Pad (食品分析システム)



認証標準物質 (CRM) を利用したメソッド開発例

なぜ、CRMを利用する必要があるか？

- 添加回収法では、実試料に即した検証が難しい
- 試料分解方法から、分析機器の妥当性を含めた分析トータルの評価、精度管理をするためには、標準物質、とりわけ認証標準物質が有効である
- 認証標準物質 (CRM) は、保証期限内において安定、かつ、均一な状態で基準値レベルの測定対象成分の値付けがされている
- CRMは、値付けの方法、バラツキの範囲が明確に記されている
- CRMは、実試料に近い形態の物を選択する
- CRMには各国の専門機関が作成した製品、民間の企業が作成した製品が一般に販売されている。入手は比較的容易である

参考 NIST1549 Milk Powder 結果一覧

元素 波長	溶液濃度 [ng/mL]			固体濃度		平均	認証値	不確かさ	認証値
	Digiprep-BL	NIST1549-1	NIST1549-2	NIST1549-1	NIST1549-2				
Na 589.592	18.8	51752	52858	5102	5150	0.513	0.497	0.01	%
Mg 280.271	13.6	11320	11399	1115	1110	0.111	0.12	0.003	%
Al 396.153	160	210	186	4.95	2.59	3.77	2		mg/kg
Si 288.158	7.97	38.2	67.8	2.98	5.83	4.40	<50		mg/kg
P 214.914	21.8	111260	111676	10970	10882	1.09	1.06	0.02	%
S 181.975	44.6	32626	32604	3213	3173	0.319	0.351	0.005	%
K 766.490	39.0	125955	130362	12418	12702	1.26			mg/kg
Ca 317.933	355	117112	117933	11514	11460	1.15	1.3	0.05	%
Ti 337.279	1.67	3.41	1.86	0.171	0.018	0.095			mg/kg
Mn 257.610	0.952	4.09	3.69	0.309	0.267	0.288	0.26	0.06	mg/kg
Fe 259.939	26.6	54.2	52.3	2.73	2.51	2.62	1.78	0.1	mg/kg
Ni 231.604	0.913	1.77	5.26	0.084	0.424	0.254			mg/kg
Cu 324.752	0.205	5.87	4.18	0.559	0.388	0.473	0.7	0.1	mg/kg
Zn 206.200	0.453	442	440	43.6	42.8	43.2	46.1	2.2	mg/kg
Sr 421.552	2.56	38.8	38.4	3.57	3.49	3.53			mg/kg
Zr 343.823	0.303	0.42	0.99	0.012	0.066	0.039			mg/kg
Mo 202.031	0.124	8.34	10.5	0.810	1.01	0.910			mg/kg
Ba 455.403	6.06	14.2	14.1	0.799	0.781	0.790			mg/kg

測定: ICP発光分光分析装置 < PerkinElmer 7300DV >

試料前処理システム < DigiPREP Jr. および DigiPREP MS > JIS K 0102, 衛生試験法対応モデル

特長

- ノンメタル構造
- 耐酸性構造
- 室温~160°C加熱
- 省スペース設計
- 多段昇温自動化
- 水、食品、土壌に
- 酸分解の自動化に
- 産地判別に便利

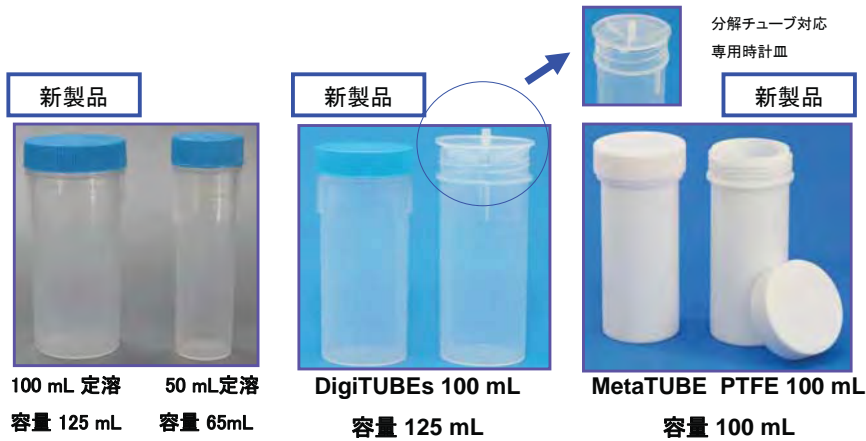
50 mL 分解チューブ対応 : Jr タイプ(24検体), MSタイプ(48検体)
100 mL 分解チューブ対応 : Jr タイプ(12検体), MSタイプ(30検体)

Global Solution

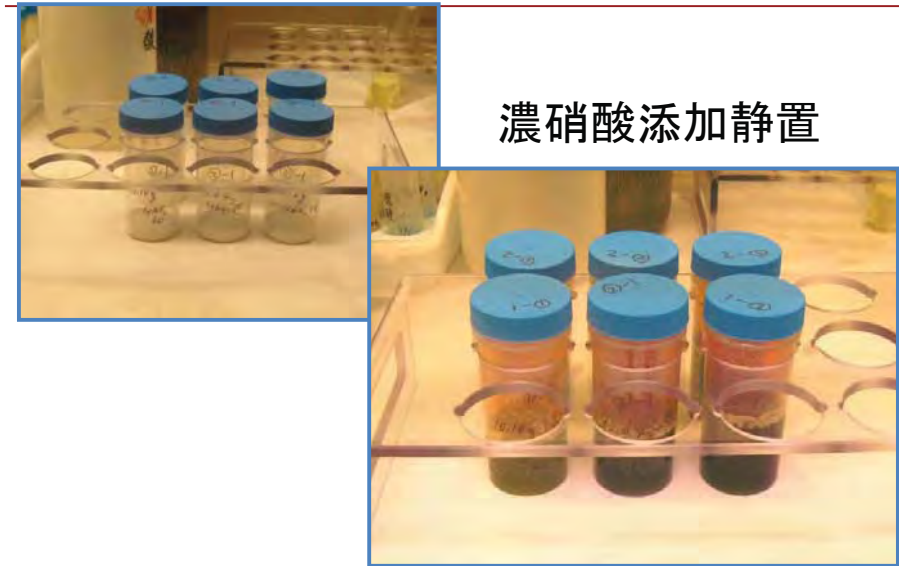
GL Sciences

ポリプロピレン、PTFE製 分解チューブ

ポリプロピレン (PP) 製 : DigiTUBEs
 PTFE製 : MetaTUBE PTFE



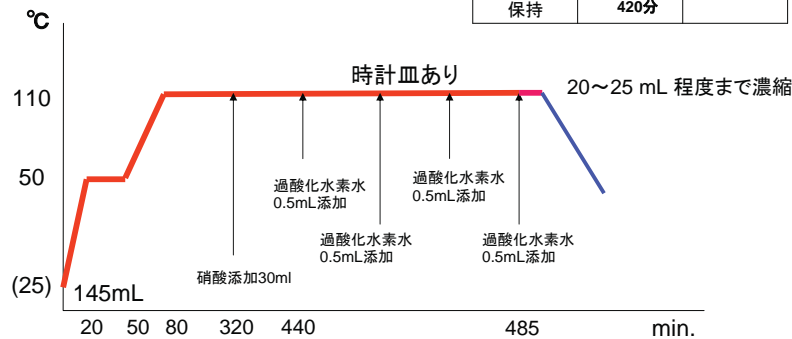
サンプリング 米粉末 10 ~ 20 g 検証



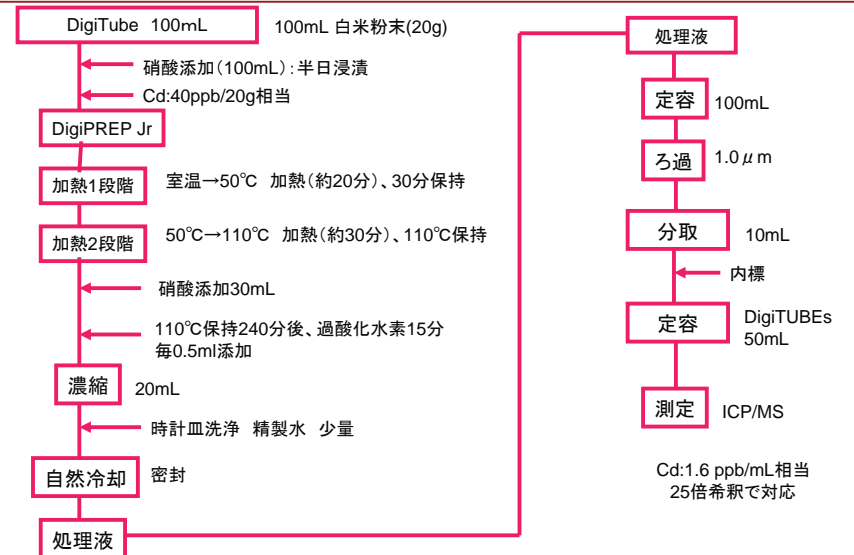
加熱プログラム: 米粉末実試料 20g(半日浸漬)

デジプレップ設定値

	時間	温度
昇温	20分	50°C
保持	30分	
昇温	30分	110°C
保持	420分	



前処理フローチャート (米粉末試料 20g)



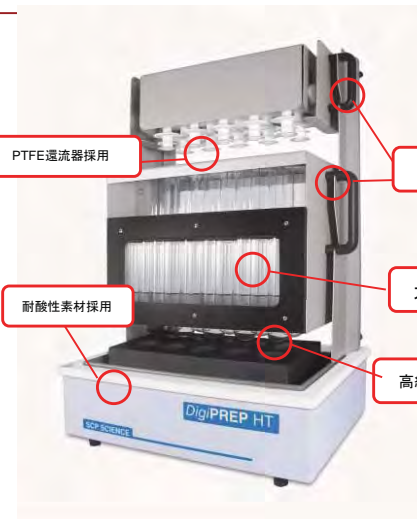
分解終了後の様子



Global Solution



新製品紹介：ケルダール分解システム（高温分解用）



- PTFE遠流器採用
- サンプルセットが容易
- 耐酸性素材採用
- 大きな観察窓採用
- 高純度グラファイト採用

特長

- ・ 室温～380℃加熱
- ・ 省スペース設計
- ・ 10検体同時処理
- ・ 多段昇温自動化
- ・ 食品、廃液、油に

オプション機能

- ・ 酸ミストラップ
- ・ 恒温循環冷却水
- ・ 石英分解チューブ

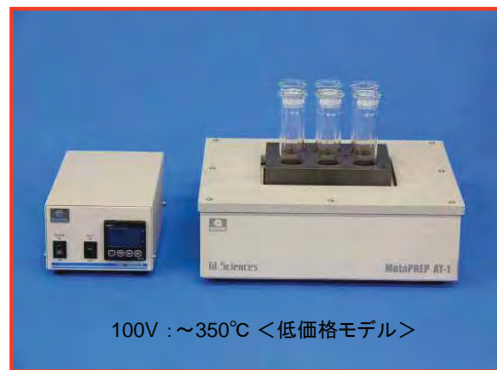
新製品 DigiPREP HT 250 10 Position

Global Solution



製品紹介：簡易型高温加熱分解ユニット

MetaPREP AT-1 硫酸白煙処理に最適



100V : ~350℃ <低価格モデル>

- ・ 100V電源で使用可能
- ・ 加熱領域：室温～350℃
- ・ 65mLサイズ分解チューブ7対応
- ・ 115mLサイズ分解チューブ対応
- ・ イージーオペレーション
- ・ 別冊アプリケーションガイド

加熱部とコントロール部を分離：加熱部はドラフト設置、コントロール部をドラフト外設置可能
 ブロック部分を交換可能：アルミブロック、グラファイトブロック交換可能、カスタマイズ可能
 豊富な分解チューブ：DigiPREPシリーズの分解チューブ各種がそのまま利用可能

Global Solution



MetaPREP AT-1を利用した JIS K0102 工業排水試験法におけるAs、Seのための前処理

$H_2SO_4(1+1)$ <白煙処理>、 HNO_3 <有機物分解>、 $KMnO_4$ <酸化剤As揮散防止>



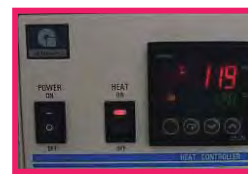
硝酸還流処理
有機物分解



硝酸揮発除去
硫酸白煙温度にて硝酸を完全除去



硫酸濃縮行程の様子
硝酸を完全除去後、余分な硫酸を除去



水素化物発生ICP発光分析、水素化物発生AAS分析の前処理法として応用可能

Global Solution



密閉加压分解容器(ステンレスベッセル)の紹介

NANO-BAND S V-100 高压試料分解容器



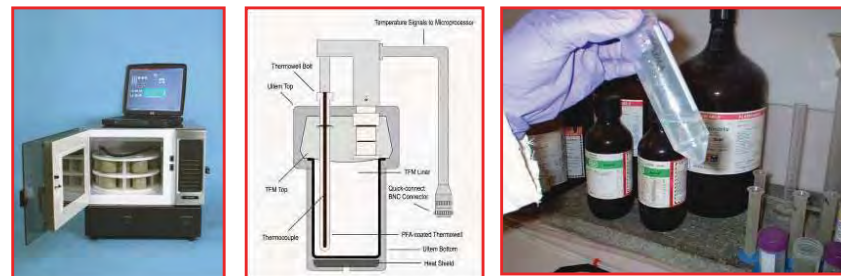
マイクロ波アシスト加压分解の上手な使い方

マイクロ波分解装置及び分解条件

内部加熱法

分解条件 : 出力でコントロール
 温度でコントロール
 圧力でコントロール

コントロール : センサー、プローブ、PC制御



分解量は、0.1-0.5g程度 (サンプルによっては0.3gまで)

Global Solution

GL Sciences

MW+ヒートブロックでスケールアップ

開放系分解で分解終点が遅い

開放系処理+密閉マイクロ波で時間短縮

マイクロ波密閉分解で暴発する試料

開放系で溶剤除去、発泡処理

マイクロ波密閉分解でスケールアップ

予備処理を開放系で液状化してから

これらのテクニックは、食品試料や、排水試料で非常に有効

Global Solution

GL Sciences

開放系と密閉系の組み合わせ例

マイクロ波アシスト密閉式高压分解システム



ノンメタルヒートブロック
 DigiPREP Jr.

Global Solution

GL Sciences

酸分解処理後の後処理について

1. 分解溶液の濃縮
2. 酸濃度を下げる操作 = 希釈操作
3. 脱塩操作 (Na, K, Ca, Mg)
4. 共存元素から、目的元素を選択する

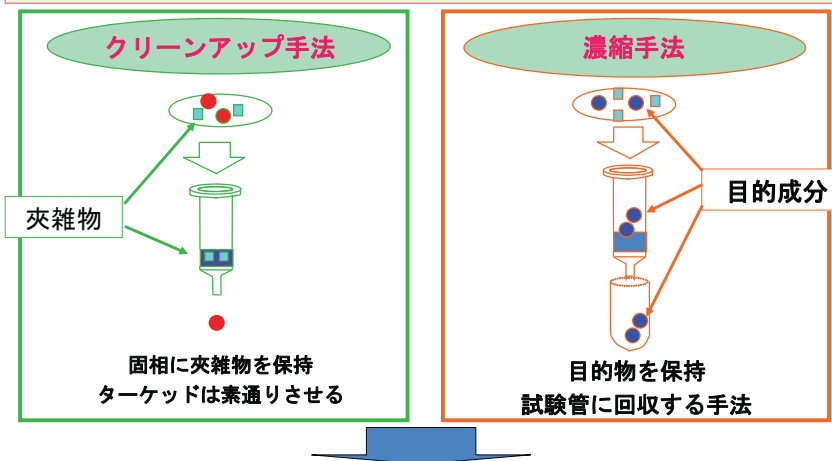
固相抽出
テクニック

Global Solution

GL Sciences

固相抽出法とは？

ポリマー、化学結合型シリカゲルなどの分離剤を充填したミニカラムでサンプル中の目的成分を抽出、精製する手法。→スケールアップが可能

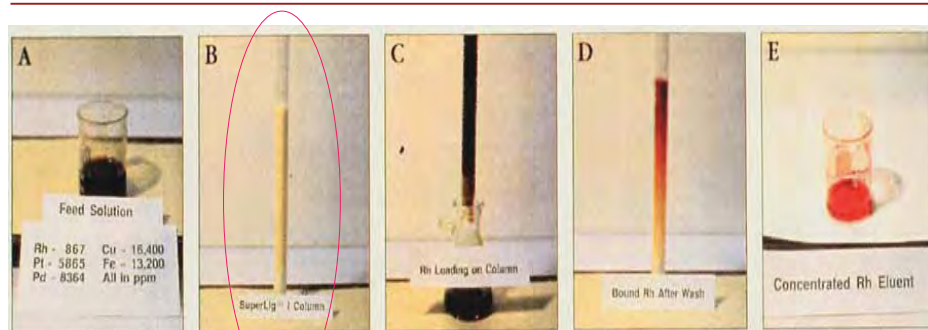


Global Solution

無機イオン分離へ利用

GL Sciences

クロマトグラフィーを金属抽出に利用する



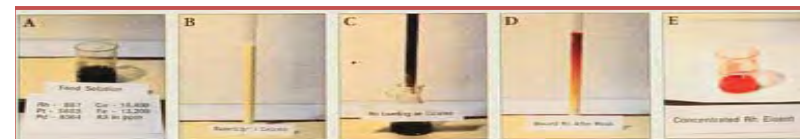
クロマトグラフィーの技術
分離剤とクロマト管を利用する

Rh、Pt を Cu、Fe 混合マトリックスから分離

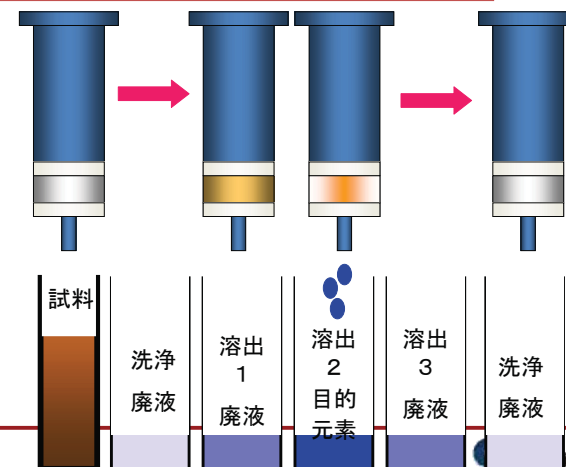
Global Solution

GL Sciences

オープンカラムクロマトグラフィーから固相抽出へ



固相抽出
カラムへ



Global Solution

GL Sciences

人口海水の調製のポイント

- 人口海水を作成するさいに使用する塩類について、ミリQ水に相当濃度を溶解したときの各溶液中のCd濃度を確認
- 上記で問題のある塩については代替を検討。たとえば塩で溶解するのではなく、カチオンとアニオンに分けて添加するなど対策を講ずる
- キレート樹脂に吸着する性質のある、Mg、Ca、Srを除くイオンの塩、あるいは、アニオン、カチオンをミリQ水に添加して人口海水の元を作成する。
- 上記、人口海水の元に対して、キレートディスク、ないしは、キレート樹脂を引き詰めた吸引ろ過システムにより、Cdなど重金属のブランクを除去する操作を実施する
- 最後に、キレート樹脂吸着能のある、Mg、Ca、Srを海水組成比に近くなるように添加する。
- 上記に使用する3元素の標準試薬は、原子吸光分析、ICP発光分析、ICP質量分析に使用するグレードの1000ppm、10000ppm溶液を使用する。ただし、AAS用を使用する場合は、あらかじめCdなどのブランク値を確認すること。

Global Solution



人口海水調製のポイントその2

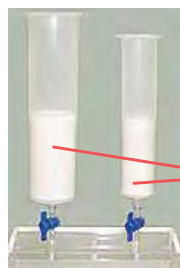
- キレートディスクを利用する際は、人口海水1Lに対して47mmを1枚使用する
- ブランクレベルを下げるには、一度キレートディスクを通過させた溶液を、新たなキレートディスクに通液することが必要。これを積み重ねることにより、ブランク値を下げる。
- ケースによっては、4、5枚準備する必要がある。通液速度は、毎分100mL程度まで可能。
- 除去に利用するディスク、キレート樹脂は、あらかじめ、2M硝酸、超純水で洗浄しておく。(ビーカー、シャーレ内洗浄をおこなう)
- キレート樹脂を利用する場合、吸引ろ過システムに樹脂を引き詰めて穏やかに人口海水の元液を通液する。速度は、100mL/10g程度を目安にする。樹脂量を増やすほど、処理速度は向上する。
- 究極のシステムとしては、3Mのマニホールドに、ディスクをセットし、ガラスウエアにろ過助剤として、キレート樹脂を敷き詰めてろ過すると両社の良い点を利用出来てCdブランク値を下げやすくなると考えられる。

Global Solution



緩衝液、人口試料中の重金属除去用の樹脂につて

- MetaSEP CH-1 1Kg/Bottle, カートリッジタイプ有り
- <http://www.gls.co.jp/product/catalog/02/61-1.html>
 - セルロースベース、ポリアミノカルボン酸官能基導入型
 - キレスト社のキレストファイバーを導入したもの



ここに樹脂を引き詰めるか、吸引ろ過システムを使用しても良い。

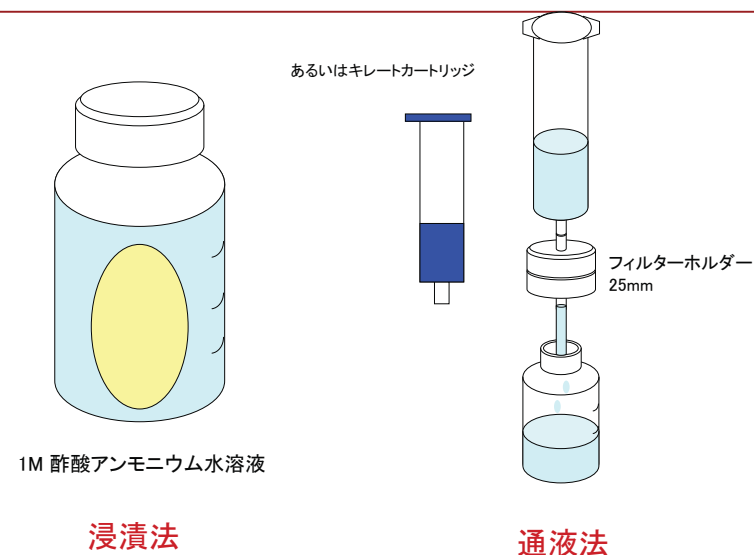
あらかじめ充填したものでもよい。バッチ法を用いて、吸引ろ過しても良い。



Global Solution



キレートディスクによる酢酸アンモニウム精製方法



Global Solution



1M酢酸アンモニウム溶液中の金属濃度 (ppt: pg/ml)

		Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
AA-100混合	未精製	370	43	26	18	41	18	98	14	181
Aldrich (99.999%)	未精製	311	53	34	15	124	286	258	101	971
Aldrich (99.999%)	浸漬	67	41	26	2	211	76	39	10	158
Aldrich (99.999%)	通液	211	27	30	8	48	17	51	4	81
Fluka (99.0%以上)	未精製	364	56	83	73	523	255	481	294	928
Fluka (99.0%以上)	浸漬	66	42	52	15	315	75	53	109	128
Fluka (99.0%以上)	通液	149	31	72	7	128	16	64	494	46
特級 (97%以上)	未精製	457	28	30	64	661	91	281	258	1660
特級 (97%以上)	浸漬	112	32	15	21	448	38	46	33	229
特級 (97%以上)	通液	99	34	19	10	28	18	45	312	233

酢酸アンモニウムの価格

	定価 (/100g)
AA-100混合	¥16,400
Aldrich (99.999%)	¥33,600
Fluka (99.0%以上)	¥3,960
特級 (97%以上)	¥260

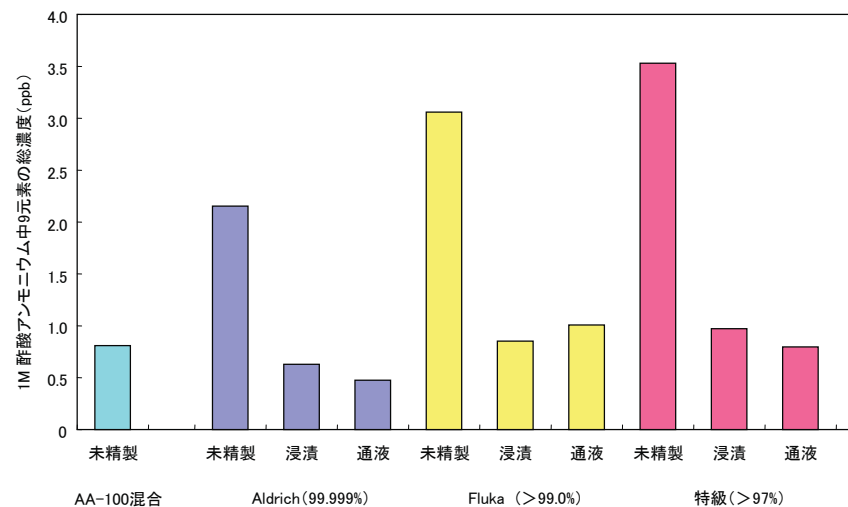
浸漬: 47mmキレートディスク
2日間

通液: 25mmキレートディスク
50ml/min程度

Global Solution

GL Sciences

1M酢酸アンモニウム溶液中の9元素総濃度 (ppt: pg/mL)



Global Solution

GL Sciences

海水試料マトリックス分離の主な目的

脱塩操作 (Na、K、Ca、Mg) : マトリックスの除去

ICP-MSへの影響緩和

Cd, Pbを濃縮

Na⁺: 10000 × 4 (倍) ppm → 目標: 500 ppm 以下 (99%除去)

K⁺: 380 × 4 (倍) ppm → 目標: 500 ppm 以下 (99%除去)

Ca²⁺: 400ppm × 4 (倍) → 目標: 数十 ppm 程度 (90%除去)

Mg²⁺: 1300ppm × 4 (倍) → 目標: 数十 ppm 程度 (90%除去)

Cl⁻: 19000 × 4 (倍) ppm → 目標: 500ppm以下 (99.5%除去)

SO₄²⁻: 2600 × 4 (倍) ppm → 目標: 500ppm以下 (95%除去)

Global Solution

GL Sciences

実験

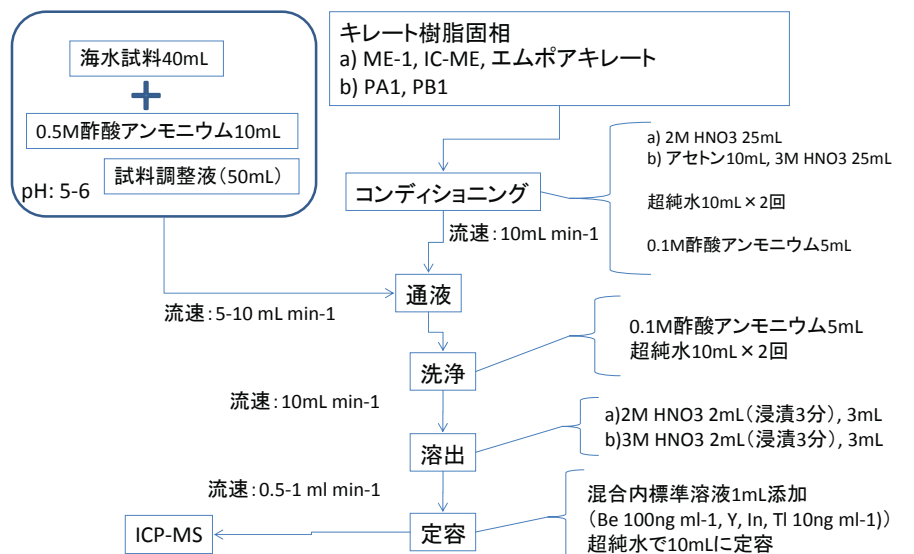
- 固相カラム: 全てシリンジ (容量6mL) 充填タイプ
 - InertSEP ME-1 (GLサイエンス製)
 - InertSEP IC-ME (GLサイエンス製)
 - エムポアキレートディスク (住友スリーエム製)
 - NOBIAS CHELATE-PA1 (日立ハイテックフィールディング製)
 - NOBIAS CHELATE-PB1 (日立ハイテックフィールディング製)
- 試料
 - 模擬海水
 - 天然沿岸海水 (0.8μmフィルターで濾過後、0.1MHNO₃溶液として保存)
 - 認証標準海水 (BCR-505, 頒布元: IRMM)
- 標準原液 (検量線作成用及び添加回収試験時添加用)
 - XSTC-760A (SPEX製)
- ICP質量分析装置
 - Agilent 7500cx (アジレントテクノロジー製)



Global Solution

GL Sciences

固相抽出手順



Global Solution

GL Sciences

ICP-MS分析における諸問題

共存元素による目的元素へのスペクトル干渉相当濃度

共存元素	濃度	備考	目的元素	干渉相当濃度
S	100 mg L ⁻¹	認証海水を10倍希釈した際のS濃度に相当	Zn	0.5 µg L ⁻¹
S	5 mg L ⁻¹	IC-ME, PA1による認証海水処理後のS濃度に相当	Zn	0.1 µg L ⁻¹
S	0.1 mg L ⁻¹	ME-1, エムポアによる認証海水を処理後のS濃度に相当	Zn	装置検出限界 (0.03 µg L ⁻¹) 以下
Mo	15 µg L ⁻¹	IC-MEによる認証海水処理後のMo濃度に相当	Cd	0.006 µg L ⁻¹
Mo	5 µg L ⁻¹	ME-1による認証海水処理後のMo濃度に相当	Cd	装置検出限界 (0.005 µg L ⁻¹) 以下

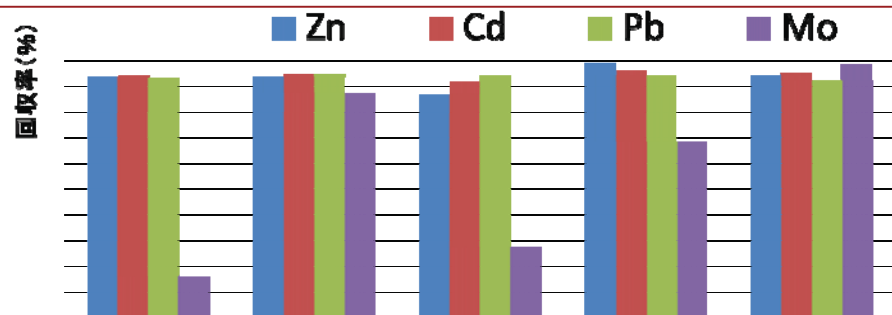
2010年 分析化学討論会

P2043(11:15~12:45) 海水中環境基準レベルの亜鉛のICP-MSによる定量のための固相抽出条件検討
(環境調査研修所・ジールサイエンス) ○本多将俊・藤森英治・渡辺靖二・宮林武司・臼井淳・古庄義明

Global Solution

GL Sciences

各種市販キレート固相による天然海水試料を用いた添加回収試験

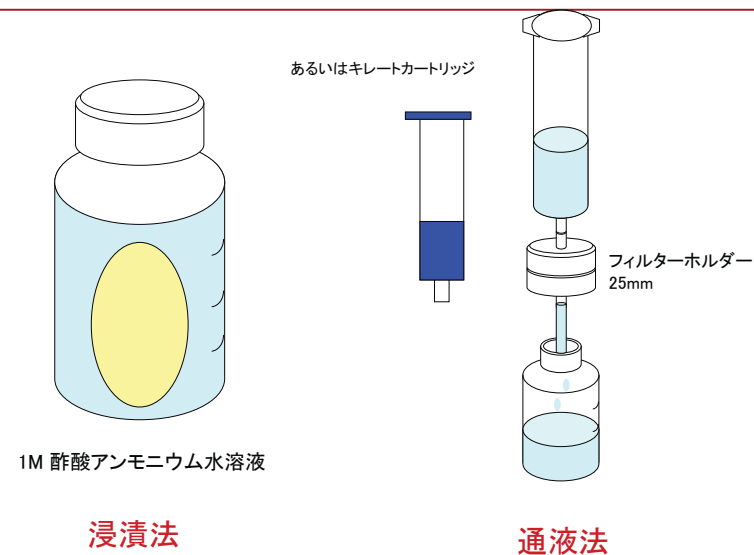


	固相タイプ					単位: %
	ME-1 (n=4)	IC-ME (n=4)	エムポア (n=4)	PA1 (n=4)	PB1 (n=2)	
Zn	93.8 ± 4.9	93.5 ± 2.8	86.5 ± 3.0	99.0 ± 1.1	94.5 ± 1.3	
Cd	94.3 ± 5.3	95.0 ± 3.3	92.0 ± 1.5	96.4 ± 2.7	95.2 ± 0.4	
Pb	93.4 ± 6.1	95.1 ± 2.4	94.0 ± 1.7	94.6 ± 3.1	92.5 ± 0.6	
Mo	15.7 ± 9.6	87.0 ± 3.0	27.7 ± 2.0	68.4 ± 4.0	98.7 ± 1.1	

Global Solution

GL Sciences

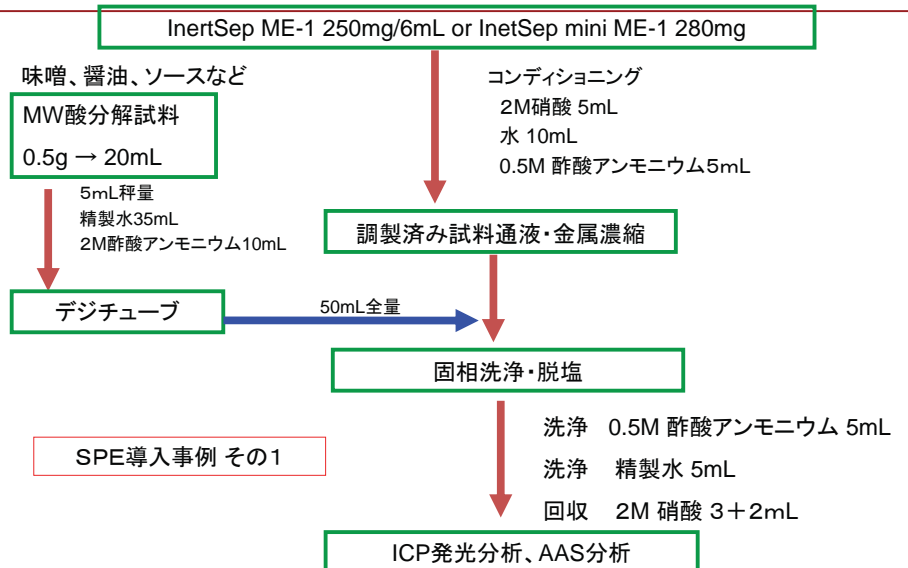
キレートディスクによる酢酸アンモニウム精製方法



Global Solution

GL Sciences

キレート樹脂による調味料酸分解液の脱塩濃縮例



参考文献: 古庄義明他、分析化学: Vol. 57, p.969 (2008)

高塩濃度 調味料分解液への固相抽出適用例

元素	測定波長 (nm.)	InterSep ME-1 回収率%			MetaSep Pb-02 回収率%			分解液の濃度(添加量)		
		醤油	ソース	味噌	醤油	ソース	味噌	醤油	ソース	味噌
Cd	228.802	98	99	96	0	0	0	0.05	0.05	0.025
Pb	220.353	90	90	99	113	93	133	0.05	0.05	0.025
Na	589.592	0.001	0.001	0.007	1.1	0.2	3	3054	1722	1430
K	766.490	0.003	0.005	0.014	-	-	37	232	174	93
Mg	285.213	0.7	0.8	1.4	0.02	0.01	0.02	37.4	19.2	16.3
Ca	317.933	10.7	8.4	7.7	3.5	0.2	7.9	11.5	35.1	17
P	213.617	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.01	91.8	14.9	45.8

Global Solution

GL Sciences

Cd基準値レベルを含む米粉のCRM

ISO Q 0034 (ISO GUIDE 34)に適合する品質システムに基づき生産された白米粉末

	(Cd濃度レベル I)		
	NMIJ CRN 7501-a No.41		分析方法
	認証値 mg/kg	不確かさ ±mg/kg	
Cd	0.0517	0.0024	1, 2, 5
B	-	-	-
Al	-	-	-
Cr	-	-	-
Mn	6.75	0.26	2, 4, 5
Fe	4.04	0.24	1, 2, 4, 5
Ni	-	-	-
Cu	2.49	0.09	1, 2, 5
Zn	20.1	0.7	1, 2, 5
As	-	-	-
Se	-	-	-
Mo	0.556	0.022	1, 2
Sb	-	-	-
Pb	-	-	-
U	-	-	-
Na	5.3	0.8	4, 6, 7
Mg	451	16	2, 4, 6
S	-	-	-
K	1190	40	4, 6, 7
Ca	61	3	2, 4, 7
P	1500	60	2, 3, 4

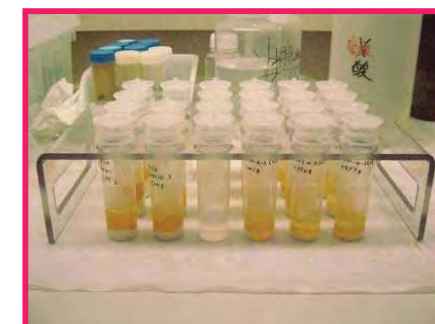
	(Cd濃度レベル II)		
	NMIJ CRN 7502-a No.41 1/50		分析方法
	認証値 mg/kg	不確かさ ±mg/kg	
Cd	0.548	0.02	1, 3, 6
B	-	-	-
Al	-	-	2, 3
Cr	0.075	0.013	3, 5, 6
Mn	11.2	0.4	1, 3, 5, 6
Fe	4.48	0.2	1, 3
Ni	0.39	0.022	1, 3, 6
Cu	3.02	0.11	1, 3, 6
Zn	26	0.9	3, 4, 6
As	0.109	0.005	-
Se	-	-	-
Mo	0.79	0.03	1, 3
Sb	-	-	-
Pb	0.0043	0.0006	2, 3
U	-	-	-
Na	5.8	0.8	5, 7, 8
Mg	560	21	3, 5, 7
S	-	-	-
K	1430	50	5, 7, 8
Ca	60	3	3, 5, 8
P	-	-	2, 3, 4
Rb	1.77	0.07	1, 3
Sr	0.068	0.003	1, 3
Ba	0.137	0.005	1, 3

- 分析方法
1. 同位体希釈 ICP質量分析法
 2. ICP質量分析法
 3. 高分解能ICP質量分析法
 4. ICP発光分光分析法
 5. 黒鉛炉原子吸光分析法
 6. フレーム原子吸光分析法
 7. 炎光度法

試料のサンプリングおよび予備分解の様子



濃硝酸添加前



濃硝酸を室温で酸添加後

Global Solution

GL Sciences

Global Solution

GL Sciences

プログラム昇温ヒートブロック DigiPREP Jr. による 認証標準物質(白米粉末)の湿式分解



120 min後



150 min後



180 min後(過熱終了)

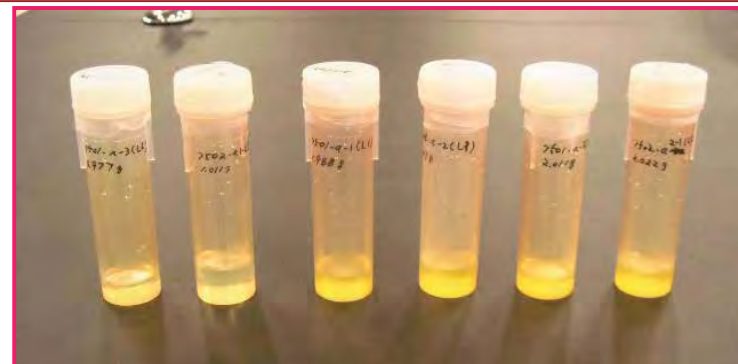


210 min後

Global Solution

GL Sciences

湿式分解終了後の試料保管の注意点



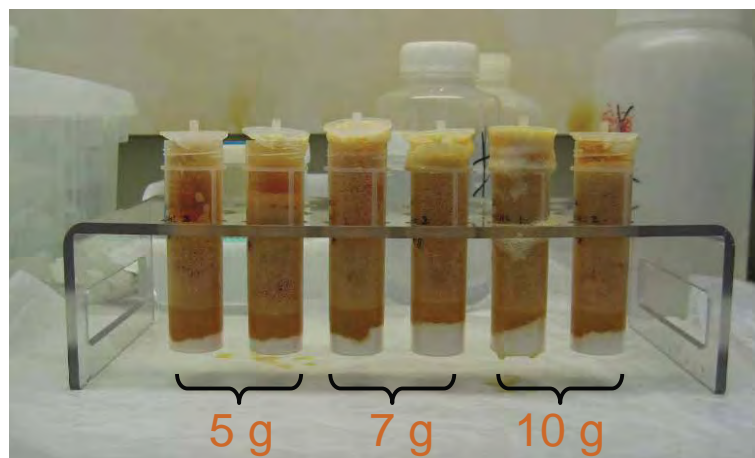
分解終了後、1週間経過した試料の外観

- ・ 1 g 分解溶液は透明な液体だが、再結晶が析出
- ・ 酸分解処理後は、出来るだけ速やかに分析するとよい

Global Solution

GL Sciences

DigiPREP Jr. 50 mL 分解容器における スケールアップ検討事例



5 g 7 g 10 g
5 g 以上の白米粉末の分解には

100 mL DigiTUBE, PTFE 分解チューブ がきわめて有効

Global Solution

GL Sciences

米粉末 10 g ~ 20 g を簡易分解するための工夫



米粉末 10g サンプルング

米10g 酸添加後静置



細かく粉碎した米粉末をあらかじめ濃硝酸に浸漬する
濃硝酸 20 ~ 50 mL で検証

Global Solution

GL Sciences

米粉末 20 g を簡易分解処理後の様子



DigiPREPシステムを利用した 米CRM中重金属類の測定結果

	Cd 濃度レベル (I)			Cd 濃度レベル (II)		
	NMIJ CRN 7501-a No.41			NMIJ CRN 7502-a No.41		
	実測値	(認証値) ± (不確かさ)		実測値	(認証値) ± (不確かさ)	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cd	0.0470	0.0517	0.0024	0.509	0.548	0.02
Mn	6.13	6.75	0.26	10.57	11.2	0.4
Fe	3.18	4.04	0.24	4.04	4.48	0.2
Ni	0.188	-	-	0.370	0.39	0.022
Cu	2.21	2.49	0.09	2.73	3.02	0.11
Zn	19.1	20.1	0.7	24.7	26	0.9
Mo	0.53	0.556	0.022	0.78	0.79	0.03
Na	0.0042	5.3	0.8	0.0047	5.8	0.8
Mg	0.392	451	16	0.505	560	21

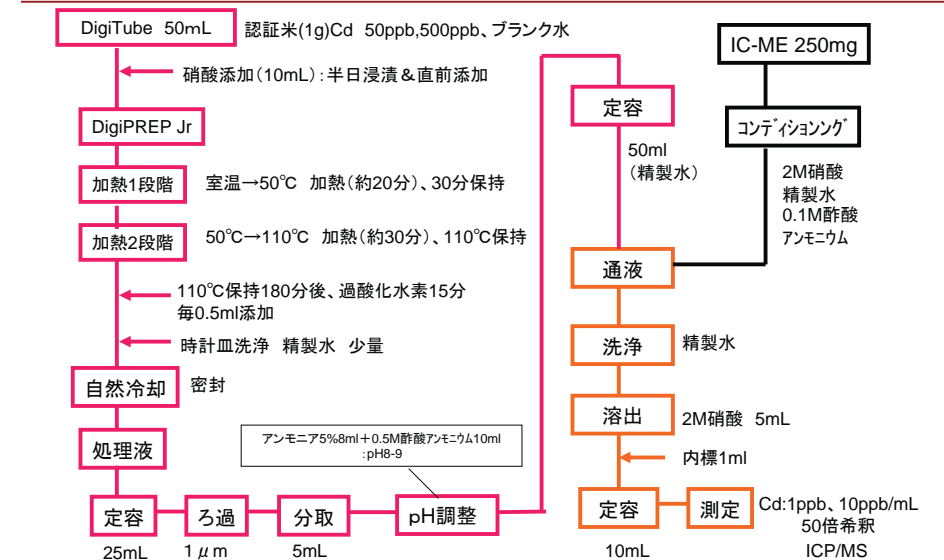
米認証標準物質におけるCd分析結果 (再現性試験)

試料	平均値 mg/Kg	± 標準偏差 ± mg/Kg	認証値 ± 不確かさ (mg/Kg) ± (mg/Kg)
認証標準物質 NMIJ CRN 7501-a	0.0544	± 0.00497 (N=4)	0.0517 ± 0.0024 *
認証標準物質 NMIJ CRN 7502-a	0.5485	± 0.0501 (N=5)	0.548 ± 0.020 **

* 同位体希釈ICP-MS, ICP-MS, GF-AAS

** 同位体希釈ICP-MS, 高分解能ICP-MS, フレームAAS

前処理フローチャート2 (分解→固相抽出)



キレート樹脂固相による分解後のCd脱塩濃縮結果

InertSep ME-1 250mg/6mL 使用事例

試料	No.	Cd (mg/Kg)	Mo (mg/Kg)	Na (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Cd 認証値 (mg/Kg ± mg/Kg)
NMIJ CRM	7501-a①	0.04584	0.0002	N.D.	N.D.	0.0517 ± 0.0024
NMIJ CRM	7501-a②	0.52745	0.0003	N.D.	N.D.	0.548 ± 0.020

試料分解液を一度希釈し、酢酸アンモニウムによりpH調整した後、脱塩しながら、Cdを分離濃縮し、2M 硝酸 により回収した。(測定装置 ICP-MS)

ME-1 は微量CdとMoを分離することが可能。ICP/MS測定時における他言イオン干渉の影響を緩和することが出来る。また、Na, K の影響も同時に除去可能。

まとめ

