ノ ー ト

ダブルチャンバー方式電気加熱気化装置を用いる誘導結合プラズマ 発光分析法による米中カドミウムの迅速定量

橋本 文寿^{®1}, 内 原 博¹, 大下 裕司², 山本 哲司²,
大崎 秀介³, 松本 明弘³, 小畑 俊嗣³

1 緒 言

近年、食の安全が重要視されている中、迅速かつ高感度な分析方法がスクリーニング分析法として採用されることへの期待が高まっている。厚生省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」によって定められている無機元素の分析手法は、試料を化学的な前処理によって分解し、原子吸光度計などを用いて分析する¹⁾。この方法は、非常に煩雑で時間がかかる。そこで、微量元素の迅速及び高感度分析を実現するために電気加熱気化 (ETV) 装置と誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を接続^{2)~14)}して測定する方法を検討した。この方法を用いて固体試料を直接測定することで試料を化学的な前処理なしに目的元素を迅速かつ高感度に測定することが可能であった。

本研究では、粉末にした米をタングステンキューベットに^{ひょう}秤量し、それをダブルチャンバー方式の ETV¹⁴⁾に載せ、乾燥及び灰化の段階を経て、蒸発の段階で測定対象元素であるカドミウムを直接プラズマへ気化導入することによりカドミウムの定量を行った。

2 実験及び結果

2.1 装置と試薬

本研究には、HORIBA JOBIN YVON 製の誘導結合プラズマ発光分析装置 ULTIMA2 に洛陽技研製 RH-21 原子スペクトル用加熱気化器 (ETV) を接続して用いた。装置全体の概略図を Fig. 1 に示す。ダブルチャンバー方式の ETV の特徴は既に報告した¹⁴⁾。

検量線作成用の標準試料には、国立環境研究所より頒布されているカドミウムの濃度が異なる 3 種類の玄米粉末標準試料 NIES CRM No. 10-a ($\text{Cd } 0.023 \pm 0.003 \mu\text{g g}^{-1}$), No. 10-b ($\text{Cd } 0.32 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$) 及び No. 10-c ($\text{Cd } 1.82 \pm 0.06$

$\mu\text{g g}^{-1}$) を用いた。カドミウムの標準溶液は、和光純薬工業製の JCSS 認証標準液 (1000 mg L^{-1}) を使用し、適宜、純水で所定の濃度に希釈した。その他の試薬については、和光純薬工業製の有害金属測定用を用いた。

2.2 試料調製

カドミウムを意図的に含浸させた米粉末 (以下、カドミウム含浸米と記す) を作製するため、市販の白米をめのう乳鉢ですり潰し、3 個のビーカーに各々 2 g を精秤して取り、ビーカー内の米粉が完全に浸るように水を加えてからカドミウム標準溶液 0.1 mg L^{-1} , 1 mg L^{-1} 及び 10 mg L^{-1} をそれぞれのビーカーに 2 mL ずつ加えた。これをビーカーごと乾燥機に入れ、70℃ で一昼夜放置して乾燥させた。乾燥した米粉は、再度、めのう乳鉢ですり潰し 1 mm 以下に粒径を揃えた。試料調製時のカドミウム含有濃度の目標値は、 $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (低濃度品), $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (中濃度品) 及び $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (高濃度品) の 3 水準とし、これを実験用の試料とした。

3 種類のカドミウム含浸米の正確な濃度を求めるために、試料を湿式酸分解して ICP-AES により定量した。試料 0.2 g を 50 mL のビーカーに精秤して硫酸 2 mL を加えホットプレート上にて試料を炭化し、硫酸白煙が生じるまで穏やかに加熱した。試料が完全に炭化したのを確認し室温まで冷却した後に硝酸 1 mL を加え、再びコニカルビーカーをホットプレート上で加熱した。この操作では完全に炭化物が分解し、内容液の色が微黄色になるまで硝酸添加の操作を繰り返した。これを室温まで放冷し、20 mL メスフラスコに移し純水で定容し ICP 発光分光分析装置でカドミウムの定量分析を行った。

2.3 標準操作

玄米粉末標準試料 NIES CRM No. 10 及びカドミウム含浸米は、試料 10 mg をタングステンキューベットに $10 \mu\text{g}$ の桁まで正確に量り取り、ピンセットを用いてチャンバー内の電極に固定されたタングステンボート上に載せ¹²⁾¹³⁾、可動式の石英製インナーチャンバーを下ろし、アウターチャ

¹ 株式会社堀場製作所：601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2

² 洛陽技研株式会社：613-0023 京都府久世郡久御山町野村村東 118

³ 和歌山県工業技術センター：649-6261 和歌山県和歌山市小倉 60

Fig. 1 Schematic diagram of the ETV-ICP-AES

Table 1 Instrument operating conditions

ICP-AES (HORIBA JOBIN YVON ULTIMA2)	
Frequency power	1.2 kW
Plasma gas flow rate	12 L min ⁻¹
Analytical line	Cd (II) 214.438 nm
Electric thermal vaporizer (Rakuyo Giken Rh-21)	
Drying	160°C for 20 s (ramp 5 s)
Ashing	190°C for 40 s (ramp 90 s)
Vaporizing	1900°C for 2 s
Carrier gas	H ₂ (7%)-Ar
Carrier gas flow rate	0.6 L min ⁻¹

ンバーを密栓して、Table 1 に示す加熱条件で乾燥及び灰化し蒸発の段階でカドミウムを気化させた。この時、ICP から発光されるカドミウムの強度をピーク面積として測定した。玄米粉末標準試料 NIES CRM No. 10 の保証値は乾燥重量あたりの値であるが、本研究では迅速定量を目的とするためすべての操作を新鮮重量ベースに換算して行った。ちなみに玄米粉末標準試料 NIES CRM No. 10 の水分減量は、約 5% である。

2・4 測定条件の最適化

2・4・1 インナーチャンバーの位置 測定時のインナーチャンバーの高さは、その高さの違いによってチャンバー内の気流の方向性が異なり、それによってプラズマへの試料導入効率が異なると考え、タングステンボートに近い

Fig. 2 Effect of the position of the inner chamber on the Cadmium emission intensity (○)

位置から Bottom, Middle, Top として、それぞれの位置におけるカドミウムの発光強度を確認した。強度の確認には、玄米粉末標準試料 NIES CRM No. 10-C を使用した。その結果を Fig. 2 に示す。この結果より、カドミウムの発光強度は Bottom の位置で最大となることが確認できた。これはインナーチャンバーの効果によって、気化された試料を効率良く試料密度が高い状態でプラズマ内に導入できたことによるもので、Bottom の位置で最大となる点については松本¹⁴⁾によって報告された液体試料での結果と一致

する。以上より、インナーチャンバーは Bottom の位置とした。

2・4・2 温度変化によるガス膨張のためのガス流量の測定 最適な気化温度を検討するために、気化温度を変化させてプラズマを通過する時のキャリアガスのガス流量を調べた。この実験は、タングステンボート上には試料を置かずキャリアガスのみを流し、試料の気化段階で最大となるガス膨張による流量を流量計により測定した。キャリアガス流量は、 0 L min^{-1} 、 0.3 L min^{-1} 及び 0.6 L min^{-1} で比較した。その結果を Fig. 3 に示す。いずれの流量であってもガス膨張によるガス流量は、タングステンボートの温度が上昇するに従い大きくなり、 1800°C 付近の温度で一定となった。再現性の良いデータを得るためには、チャンバー内の温度が多少変化してもガス膨張による流量が一定に維持される条件が良いと考え、気化温度を 1900°C にし、キャリアガス流量を 0.6 L min^{-1} とした。

2・5 カドミウム含浸米の簡易定量

玄米粉末標準試料 NIES CRM No. 10-a, b, c で検量線を作成し、3 種類のカドミウム含浸米を定量した。この結果、

Fig. 3 Effect of temperature on expansion rate

Carrier gas flow rate : ● 0.6 L min^{-1} , ■ 0.3 L min^{-1} , ▲ 0 L min^{-1}

本法による分析値は湿式酸分解法に比較して、およそ 40% 高い値で得られたが、相関係数は $R = 0.999$ と非常に良好な結果であった。分析値に対する再現性は、カドミウム含浸米の中濃度品で相対標準偏差が 8.1% と高めであったが、低濃度品、高濃度品では、相対標準偏差が 5% 以下と良好な結果を得た。低濃度品 0.1 ppm は、食品衛生法に基づく食品規格基準の 0.4 ppm を十分に下回る感度を有しており、スクリーニング法としては十分対応できる結果であった。

著者らは、本法での分析値がおおよそ 40% 高い値で得られた原因が、標準試料と含浸試料の試料間におけるマトリックス成分の違いによる影響と考えた。認証標準物質は玄米粉末であり、カドミウム含浸米は白米粉末であるため、厳密には含有される成分が異なる。そこで、マトリックスの影響を小さくするため ICP の高周波出力を 1.2 kW から 1.3 kW に上げ、キャリアガス流量を 0.6 L min^{-1} から 0.3 L min^{-1} に下げることによってプラズマ温度を上げ、有意差を検証した。その結果を Table 2 に示したが、Operation condition2 では、湿式酸分解法での定量結果により近い値を得た。これは、プラズマ温度の上昇によりロバストなプラズマ状態が形成され、マトリックスの違いによる定量値への影響を抑制できたためと考える。しかしながら一方で、再現性については相対標準偏差が、低濃度品で 15%、中濃度品及び高濃度品で 10% と悪化した。この悪化した原因は、ガス流量 0.6 L min^{-1} では、気化温度 1900°C での流量が $1.09 \pm 0.02 \text{ L min}^{-1}$ であったのに対して、ガス流量 0.3 L min^{-1} では $0.79 \pm 0.02 \text{ L min}^{-1}$ となり、気化時のチャンバー内の温度変化による流量変動が大きくなったためと考える。

以上の結果から、マトリックスモディファイヤーを使用しなくとも、測定条件を最適化することで、米中のカドミウムを 10% 程度のバラツキで定量できた。これらの結果より、本法はスクリーニング法として十分に使用できると考える。

3 結 言

本研究では、ダブルチャンバー方式の ETV を用いて米粉

Table 2 Determination of cadmium in the cadmium impregnated rice

Sample	Wet decomposition- ICP-AES/ $\mu\text{g g}^{-1}$	ETV-ICP-AES/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
		Operating conditions 1 ^{a)}	Operating conditions 2 ^{b)}
Low level	$0.100 \pm 0.002^{\text{c)}$	$0.137 \pm 0.006^{\text{d)}$	$0.124 \pm 0.018^{\text{d)}$
Middle level	$0.97 \pm 0.02^{\text{c)}$	$1.12 \pm 0.09^{\text{d)}$	$1.06 \pm 0.11^{\text{d)}$
High level	$9.9 \pm 0.2^{\text{c)}$	$14.1 \pm 0.5^{\text{c)}$	$10.5 \pm 1.1^{\text{d)}$

a) Power : 1200 W , Carrier gas flow rate : 0.6 L min^{-1} . b) Power : 1300 W , Carrier gas flow rate : 0.3 L min^{-1} . c) The mean value $\pm$ standard deviation for 3 replicate determinations. d) The mean value $\pm$ standard deviation for 5 replicate determinations.

を直接、ICP に気化導入したことで、煩雑な前処理を省略することができ、1 検体を約 3 分で測定できる迅速な方法となった。また、ETV 法によるカドミウム含浸米の定量結果は、湿式酸分解法による結果と近似であり、食品規格基準であるカドミウム濃度を十分に定量できる高感度分析法であることから、本法がスクリーニング法の一つとして有用な手段であることを実証することができた。また本法は、固体粉末試料に対して有効な手段であるため、製粉、製菓、化粧品などの分野への応用が期待できる。

(2009 年 5 月、第 70 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 食品、添加物等の規格基準，“第 1 食品 D 各条 ○穀類、豆類及び野菜 2 穀類及び豆類の成分規格の試験法 (2) カドミウム試験法”，厚生省告示第 370 号 (昭和 34 年 12 月 28 日)。
- 2) M. Resona, F. Vanhaecke, M. T. C. de Loos-Vollebregt : *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 1450 (2008)。
- 3) X. Hou, B. T. Joes : *Spectrum*, **23**, 1450 (2008)。
- 4) 久保田正明監訳：“誘導結合プラズマ質量分析法”，p. 152 (2000)，(化学工業日報社)；A. Monster (Ed.) : “*inductively coupled Plasma Mass Spectrometry*”，(1998)，(Wiley-VCH, Inc., New York)。
- 5) R. E. Sturgeon, J. W. Lam : *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 785 (1999)。
- 6) H. Isoyama, S. Okuyama, T. Uchida, M. Takeuchi, C. Iida, G. Nakagawa : *Anal. Sci.*, **6**, 555 (1990)。
- 7) D. W. Boomer, M. Powell, R. L. A. Sing, E. D. Salin : *Anal. Chem.*, **58**, 975 (1986)。
- 8) 金子 聡，勝又英之，鈴木 透，太田清久：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**56**, 535 (2007)。
- 9) K. Chiba, M. Kurosawa, K. Tanabe, H. Haraguchi : *Chem., Lett.*, **1984**, 75。
- 10) M. Suzuki, K. Ohta, T. Yamakita : *Anal. Chem.*, **53**, 9 (1981)。
- 11) N. Shibata, N. Fudagawa, M. Kubota : *Anal. Chem.*, **63**, 636 (1991)。
- 12) Y. Okamoto, R. Kikkawa, Y. Kobayashi, T. Fujiwara : *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 96 (2001)。
- 13) Y. Okamoto : *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1767 (1999)。
- 14) 松本明弘，大崎秀介，小畑俊嗣，大下裕司，山本哲司，橋本文寿，内原 博：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**58**, 393 (2009)。

Rapid Determination of Cadmium in Rice by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with a Double Chamber Electrothermal Vaporization System

Bunji HASHIMOTO¹, Hiroshi UCHIHARA¹, Yuji OHSHITA², Tetsuji YAMAMOTO²,
Shusuke OSAKI³, Akihiro MATSUMOTO³ and Toshitsugu KOBATA³

¹ HORIBA, Ltd., Analytical Application Center, 2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601-8510

² RAKUYO GIKEN Co, Ltd., 118, Murahigashi, Nomura, Kumiyama-cho, Kuse-gun, Kyoto 613-0023

³ Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture, 60, Ogura, Wakayama-shi, Wakayama 649-6261

(Received 15 December 2009, Accepted 22 February 2010)

In Japan the permitted maximum concentration of cadmium in whole-rice is regulated by the standard of the Food Sanitation Act. A typical method for the quantitative analysis of cadmium in whole-rice includes complicated and troublesome sample-preparation procedure. We propose to use an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer connected to a double-chamber electro thermal vaporization (ETV) system to measure cadmium. This technique does not require any chemical preparation. A calibration curve to determine the cadmium concentration obtained by the ETV method has been made using the certification standard of Rice Flour (NIES No. 10). The obtained results of the cadmium concentration were compared with the value obtained by the wet decomposition method. A good correlation between the results has been shown. The ETV method could be used as a quick analytical way to measure the cadmium concentration in whole-rice within 3 minutes without any chemical sample preparation.

Keywords : ETV-ICP-AES ; cadmium ; rice ; double chamber ; without pretreatment.