

[標準作業手順書]

ボルタンメトリー法によるコメ、コムギ、ダイズ中重金属の簡易分析法

1. 分析の適用範囲と特徴

本分析法は玄米、玄麦、ダイズ中カドミウム濃度および玄米中ヒ素濃度をアノーディック・ストリッピング・ボルタンメトリー(以下 ASV とする)装置を用いて行う定量法である。

ASV は、測定溶液に浸漬した電極を荷電して溶存するカチオンをカソードに濃縮析出させ、次に正電荷をかけてアノードとして電圧を上げる過程で電極から拡散するイオンの電位と電流を測定して、溶存するイオン濃度を計測する方法である。ASV 測定液を調製するための前処理法は積水化学社製 Geo-REX 型装置での測定を基準としているが、得られる溶液は他社のボルタンメトリー装置の測定液として使用できる。

ASV は他の機器に比べて装置価格が安価で検出感度が高いこと、装置が小型で排気設備やガス配管が必用無いことなどの簡易機器としての特徴がある。さらに、分析可能元素はカドミウム、ヒ素の他に水銀、鉛、セレン、クロム(VI)などの有害元素を定量することができ、水試料、土壌試料および作物試料などを対象として汎用的に使用できる分析機器としての利点がある(参考図 1、参考表 1 参照)。

2. 測定濃度限界と精度

対象項目	定量下限値
玄米・玄麦・ダイズ中のカドミウム	0.2 mg kg ⁻¹ (RSD < 14%)
玄米中のヒ素	0.2 mg kg ⁻¹ (RSD < 14%)

(積水化学社製 Geo-REX 型装置で測定)

3. 測定手順の概要

- (1) 試料・器具・装置の準備(採取、乾燥、粉砕)
- (2) 前処理法(塩酸抽出または硝酸分解による溶液化)
- (3) ASV による測定(各社装置の取扱い説明書に従う)
- (4) 結果の評価

4. 作物試料の前処理

4.1 器具及び試薬

器具

- (1) ボルタンメトリー装置(積水化学 Geo-REX など)

- (2) 通風恒温槽（最高温度 120 °C 以上のもの）
- (3) 小型電動粉碎器（粉碎過程で測定目的元素の汚染が起こらないもの）
- (4) 振とう機
- (5) 電子天秤（0.001 g まで測定できるもの）
- (6) ホットプレート
- (7) ポリ容器（30 mL）
- (8) ろ紙（No.2）
- (9) メスフラスコ（50 mL）
- (10) シリンジ（5 mL）
- (11) フッ素樹脂製分解容器（50 mL）
- (12) 小型 pH メーター（HORIBA：twin pH など）
- (13) 小型電導度計（HORIBA：twin Cond など）
- (14) マイクロピペット（100 μ L 用）
- (15) ビーカー（50 mL）
- (16) シリンジフィルター（孔径 0.45 μ m）
- (17) カドミウム固相抽出カラム（住化分析センター：カドミウム分離カラムなど）

試薬

- (1) 0.1M 塩酸溶液（容量分析用）
- (2) 0.1M 水酸化ナトリウム溶液（容量分析用）
- (3) 硝酸（有害金属測定用）
- (4) イオン交換水
- (5) pH 標準液
- (6) カドミウム標準液（5、 10、 20 μ g L⁻¹）
- (7) ヒ素標準液（5、 10、 20 μ g L⁻¹）
- (8) 標準試料または認証分析機関での分析値の付いた試料
- (9) 各ボルタンメトリー装置に附属する専用試薬

4.2 操作

4.2.1 塩酸抽出法（玄米、玄麦のカドミウム測定）

- (1) 乾燥後の作物試料を電動粉碎器で微粉碎（粒子径 0.5 mm 以下）し、各試料 2.00 g と 0.1M 塩酸 20 mL をポリ容器（30 mL）に入れて室温で 60 分間振とう機で抽出する。

- (2) 抽出液はろ過 (No.2)し、ろ液をカドミウム固相抽出カラムで処理する (カラムの取扱説明書に従う)。
- (3) カラム処理液は使用する装置の測定可能な液性の領域 (装置の取扱説明書に指定されている pH、電導度) に合わせて中和(水酸化ナトリウム溶液の添加)や希釈を行い、ASV の測定液とする。

4.2.2 硝酸分解法 (玄米のヒ素測定、ダイズのカドミウム測定)

- (1) 粉碎した試料 0.500 g と硝酸 3 mL をフッ素樹脂製分解容器に入れて密閉後、120°C に設定した通風恒温槽に入れて 60 分間分解を行う。
- (2) 分解後、分解容器を密閉状態のまま 30 分間以上水道水を流しながら冷却する。冷却後、ドラフト内で、分解容器内で発生したガスを逃がしながらゆっくりと開封する。ダイズを分解後の脂質状の残留物はカドミウムの測定値への影響はない。
- (3) ドラフト内で、容器は開封したまま 120°C のホットプレート上で乾固直前になるまで硝酸を加熱除去する。残留物に少量のイオン交換水を添加して溶解後にメスフラスコで定容(50 mL)する。
- (4) この液を孔径 0.45 μm のシリンジフィルターでろ過後、使用する装置の測定可能な液性領域(pH、電導度)に合わせて中和や希釈を行い、ASV の測定液とする。

5. ボルタンメトリー装置での測定、結果の評価

- (1) 4.2 で得られた測定液をボルタンメトリー装置の取扱説明書に従い定量する。
- (2) ボルタンメトリー装置は動作条件に適合する温度、湿度の場所に設置する。
- (3) 分析に使用する計測機器 (電子天秤、pH メーター、電導度計) は較正証明付き分銅や認証標準液を使用して較正する。
- (4) 検量法は装置の違いにより標準添加法または検量線法のものがあるが、検量線作成に使用する標準液は保証期間内の認証標準液を希釈して使用する。

また、試料の分析を始める前に、認証値が付いた標準試料や認証分析機関で測定した分析値の付いた試料 (以下、標準試料等とする) を 4.2 の方法で前処理し、使用する装置で測定することで精度を検証する。

検量線法での定量は、標準試料等の測定を試料測定の間に入れて、検量線精度の経時的変動を調べ、変動が目的とする精度を越える場合は検量線を較正する。

- (5) 固体電極を用い、測定液を攪拌しながら電極反応を行う装置では試料ごとに標準添加法による定量を行う。また、試料の分析を始める前に、標準試料等で装置の測定精度を検証する。
- (6) 固体電極を使用する装置では、測定開始まえに電極表面 (銅または金) をサンド

ペーパー(#2000)で研磨する。

- (7) 使い捨てのカートリッジ型電極を使用する装置では、保証期間内の電極カートリッジを使用し、開封後は指定された期間内に使い切る。
- (8) 硝酸分解法で前処理した測定液のASVは玄米中全ヒ素のうち無機態ヒ素のみを検出する。

6. 注意事項

- ・ 実験には保護メガネ、保護手袋を着用する。
- ・ 毒劇物(ヒ素標準液、硝酸)の保管・使用は所定の管理法に従う。
- ・ 測定後の廃液はタンクに貯蔵して廃液処理を行う。
- ・ 使い捨て電極は一般産業廃棄物として処理する。

土壤環境研究領域 櫻井泰弘