

## 重金属分析の湿式灰化・溶解法の技術発展 ～ヒートブロックとマイクロ波分解～

### はじめに

化粧品、医薬品、食品、飼料等に含まれる重金属元素を分析するためには、灰化により試料中の有機物を除去し、酸で溶解する必要があります。灰化には、500℃前後で強熱する乾式灰化と、硝酸等の酸化剤を添加し比較的低温で加熱する湿式灰化があります<sup>1)</sup>。

乾式灰化は一般に操作が簡便で、湿式灰化に比べ安全性が高い利点がありますが、ヒ素や水銀など低沸点元素は強熱による揮散のリスクがあります。一方、湿式灰化は低温で灰化を進めるため低沸点元素の揮散のリスクを抑えることができますが、酸による激しい反応に十分な注意を必要とします。熟練した作業員でないと、灰化が終了するまでに過度に長い時間を要することや、分析結果に影響が出てしまうことがあります。湿式灰化の実際の作業にハードルが高いと感じておられる方も多くいらっしゃるのではないのでしょうか。

また、化粧品のような難溶解性の無機顔料を含む試料を、測定に影響が出ない程度の限られた酸の種類と量で完全に溶解するには、経験に基づく熟練した技術を必要とします。

これらの課題を解消するため、近年ヒートブロック分解装置やマイクロ波分解装置といった湿式灰化専用の装置が広く用いられるようになってきました。

本稿では、分解装置を用いない伝統的な湿式灰化・溶解法と、分解装置を用いた湿式灰化・溶解法の概要をご紹介します。

### 湿式灰化・溶解手法の紹介

#### 1 装置を用いない湿式灰化・溶解法

##### 1) 概要

ケルダールフラスコやトールビーカー等に試料を採取し、硫酸、硝酸、過塩素酸、過酸化水素等の酸化剤を加え、ガスバーナー等を用いて加熱し灰化を進め、溶解します。この手法は、食品衛生法清涼飲料水の成分規格や米中のカドミウムの試験法<sup>2)</sup>、医薬部外品原料規格 2006 等で採用されています。



図-1 ケルダールフラスコによる  
湿式灰化中の様子

##### 2) 利点と課題

高価な装置を用いないことが利点の一つです。また、食品であれば乾燥物として 5～20 g 程度の試料を処理できるため、やや不均質な試料に対しても、採取した試料中の分析目的元素の偏りを抑えることができます。一方、課題としては作業員の力量が処理量と分析結果に影響することが挙げられます。湿式灰化の進行速度は、試料の種類や採取量、酸の種類や使用量、酸添加のタイミング、加熱方法などにより異なるため、その見

極めが重要です。たとえば、適切なタイミングで過塩素酸を添加すると灰化を速く、完全に進めることができますが、タイミングを誤ると急激な反応をするため危険です。また、酸の使用量を過度に増やすと酸に含まれる不純物による汚染リスクが高まり、強熱しすぎて試料が炭化すると分析目的元素の揮散リスクが高まります。

## 2 ヒートブロックによる湿式灰化・溶解法

### 1) 概要

ガラス製の分解容器に試料を約 0.1~5 g 採取し、ヒートブロックと呼ばれる穴あきのホットプレートに分解容器をセットします。硫酸、硝酸、過塩素酸等の酸化剤を添加しながら加熱し灰化を進め、溶解します（図-2）。

### 2) 利点と課題

市販されているヒートブロックには、温度と時間がプログラムによりコントロールできる製品があります。分析対象試料、試験環境、所有機器などの各ラボの状況に合わせて予め条件を検討し、最適化されたプログラムを用いることで、作業者の熟練度に関わらず比較的安全に灰化を進めることができます。

例として、試料量 5 g に対して検討されたプログラムを示します（図-3）。ヒートブロックで時間と温度を管理しながら、灰化の進み具合に合わせて硝酸、硫酸、過塩素酸を加えるタイミングを決めることで、生鮮食品や加工食品など様々な試料の湿式灰化を複数同時に、そして安全に進めることができます<sup>3)</sup>。

課題としては、高温で加熱した場合水銀など沸点の低い元素が揮散する可能性や、使用した硫酸による測定時の干渉などが考えられます。



図-2 ヒートブロックによる湿式灰化中の様子

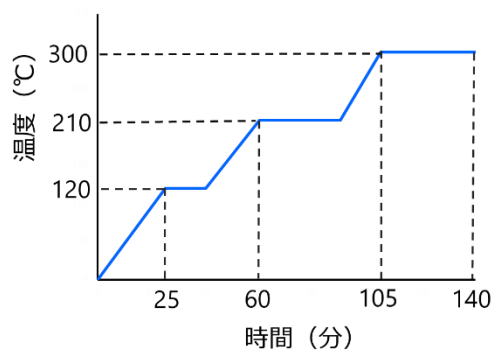


図-3 ヒートブロック湿式灰化プログラム

## 3 マイクロ波分解による湿式灰化・溶解法

### 1) 概要

0.02~0.5 g 程度の試料を石英製、ガラス製、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン，Poly Tetra Fluoro Ethylene）製などの分解容器に採取し、硝酸等の試薬を加え容器を密閉した後、マイクロ波照射による加熱により分解・溶解します（図-4）。市販されている多くの装置では、ヒートブロックと同様に時間と温度のプログラムを設定することができます。

## 2) 利点と課題

密閉された容器で少ない試薬量で灰化を行うことができるため、元素の揮散によるロスや外部からの汚染のリスクが低い利点があります。ほとんどの元素に対して良好な回収率が得られるため、近年利用が拡大している ICP 質量分析法と相性の良い前処理法といえます。第十七改正日本薬局方 一般試験法、米国薬局方 USP<233>、化粧品の ISO/DIS 21392<sup>4)</sup>等に採用されており、今後も各分野での利用拡大が見込まれています。

課題として、分解容器が小さく、採取可能な試料量が少ないため、試料の均質性には注意が必要です。一方で、均質になるよう試料を調製する際は、使用する器具からの汚染にも注意を要します。

分解容器の使用履歴による汚染にも注意を払う必要があります。使用した分解容器の洗浄には、試料を採取せず硝酸などの試薬のみを添加し、マイクロ波で加熱する方法が一般に推奨されていますが、この方法では洗浄効果が不十分な場合があります(図-5)<sup>5)</sup>。分析目的元素、その測定感度、試料の種類や数により、使用する分解容器の材質や、効果的で効率のよい洗浄法を検討し管理することが分析結果の品質向上と処理能力向上に重要です。

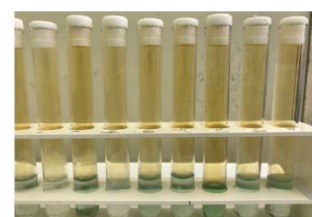


図-4 マイクロ波分解による湿式灰化後の様子(容器:ガラス)

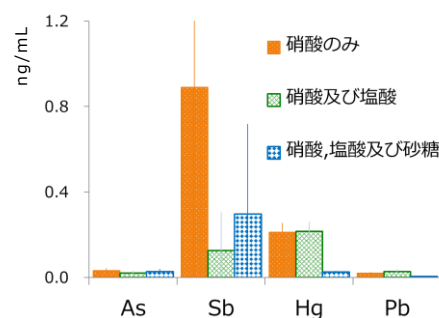


図-5 試薬の違いによるマイクロ波洗浄効果 (PTFE 分解容器に汚染元素を意図的に添加し洗浄効果を確認した。アンチモン (Sb)、水銀 (Hg) は汚染元素として残りやすい。)

## 3) アプリケーション例 (化粧品及び化粧品原料の完全溶解-ICP 質量分析法)

最近のアプリケーションの一例として、マイクロ波分解による化粧品及び化粧品原料の完全溶解法を紹介します<sup>6)</sup>。

**【背景】** 化粧品製品及び原料中の不純物である重金属は、近年海外を中心に管理が強化されつつあり、試験法や限度値について国際的な議論が進められています。難溶解性の無機顔料を含む試料の場合、溶解に用いる酸や加熱条件によって試料の溶解の程度が異なり、それが定量値に大きく影響を与えることがあります<sup>1), 7)</sup>。そのため、この最大リスクへの対策には試料を完全に溶解する必要があります。無機顔料の種類やその含有割合が多様な化粧品を統一された条件で溶解することはこれまで困難でしたが、マイクロ波分解によって多種の化粧品製品及び原料を完全に溶解できる条件を開発し、ICP 質量分析法による多元素同時分析法を確立しました。

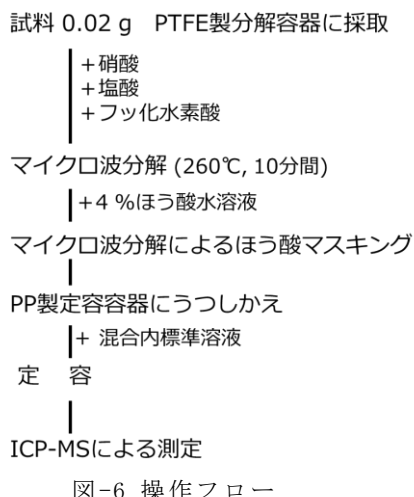
**【分析目的元素】** クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、モリブデン、カドミウム、アンチモン、バリウム、ネオジウム、水銀及び鉛の 14 元素。

**【方法】** 試料を PTFE 製分解容器に採取し、硝酸、塩酸およびフッ化水素酸を一定量加え、マイクロ波分解を行った後、ほう酸水溶液を加え、再度マイクロ波分解します。分解後の溶液を PP 製定容容器にうつしかえ、混合内標準溶液を添加し、トリプル四重極 ICP-MS により定量します(図-6)。

【結果】 溶解に影響するパラメーターを詳細に検討した結果、酸化チタン、ケイ酸塩、酸化鉄等を含む多種の試料について、透明な溶液が得られる最適な条件を獲得することができました。マイカ標準試料（SDC-1, USGS）の認証値のある9元素の定量結果は認証値内となっています（表-1）。また合成マイカ及び酸化チタンを試料とし、14元素について定量下限相当の添加回収試験を行ったところ、回収率80～110%以内、併行精度8%未満、室内再現精度15%未満の良好な結果が得られています。

表-1 マイカ標準試料の定量結果

元素	認証値		本方法(完全溶解) 結果(n=3)		フッ化水素酸を 使用しない前処理法 結果
	μg/g	±(SD)	μg/g	±(SD)	μg/g
クロム	64	7	63.5	2.1	44
コバルト	18	1	18.8	0.4	17
ニッケル	38	-	34.5	1.1	34
銅	30	3	27.7	1.0	-
亜鉛	103	8	106	2.3	-
ヒ素	0.22	0.01	<0.5 (0.25)	-	<1 (0.0)
セレン	-	-	<0.5 (0.0)	-	<1 (0.0)
モリブデン	-	-	<0.5 (0.2)	-	-
カドミウム	-	-	<0.5 (0.0)	-	<1 (0.0)
スズ	3.0	0.2	3.1	0.02	1
アンチモン	0.54	0.05	0.52	0.01	<1 (0.0)
バリウム	630	60	650	1	288
ネオジム	40	4	43.5	0.6	43
水銀	-	-	<0.5 (0.0)	-	-
鉛	25	2	23.6	0.2	9



## おわりに

重金属元素分析実施の際、湿式灰化・溶解の工程は避けては通れません。今回ご紹介したヒートブロック分解装置やマイクロ波分解装置といった湿式灰化専用の装置は汎用化されてきましたが、各ラボの事情（分析対象試料、試験環境、所有機器など）に応じた効果的なメソッドを組み立てるには詳細な検討が必要で、分析技術者として腕の見せ所の1つです。弊財団では重金属分析の前処理法の技術向上を図り、皆様のお役に立てるよう努めてまいります。

## 参考資料

- 1) 衛生試験法・注解 2020 日本薬学会編 金原出版(2020)
- 2) 食品衛生検査指針 理化学編 公益社団法人日本食品衛生協会(2015)
- 3) 第114回 日本食品衛生学会学術講演会 講演要旨集 p.57 A-7 “ヒートブロック湿式分解による食品中の重金属分析法について”
- 4) ISO/DIS 21392 Cosmetics - Analytical methods - Measurement of traces of heavy metals in cosmetic finished products using ICPMS technique
- 5) 分析化学会日本分析化学会第67年会 講演要旨集 P3003 “マイクロ波分解容器のブランク制御に関する検討”
- 6) 日本薬学会第140年会 講演要旨集 27P-pm074 “無機顔料を含む化粧品製品及び原料中の有害重金属14元素の完全溶解一斉分析法の開発”
- 7) NANCY M. HEPP *et al.*, J. Cosmet. Sci., **60**, 405 (2009)