

- ミウムめっき上のクロメート皮膜 附属書 2
クロメート皮膜の定性・定量試験法 (1993)
- 5) EN 15205, Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers – Qualitative analysis (2006)
- 6) 産業技術総合研究所、測定手順書（試案）クロメート皮膜中の 6 価クロム (Cr (VI)) の測定 (2010)
<http://www.nmij.jp/~nmijclub/polymer/docimngs/Cr6.pdf>
- 7) 坂尾昇治、RoHS 指令における六価クロムの分析事例、神奈川県産業技術センター研究報告、13、65-66 (2007)
- 8) SJ/T 11365-2006, Testing methods for hazardous substances in electronic information products (2006)
- 9) Korea Food and Drug Administration, Korea standards and specifications for utensils, containers and packaging for food products (2011)
- 10) EPA Method 3060A, Alkaline digestion for hexavalent chromium (1996)
- 11) EPA Method 7199, Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography (1996)
- 12) ポストカラム誘導体化法による 6 価クロムの分析、島津アプリケーションニュース No.L334A

<その2>シリコンゴム製調理器具から食品への環状ポリジメチルシロキサンの移行

研究分担者 六鹿 元雄
研究協力者 阿部 裕
研究協力者 山口 未来

国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

シリコンゴム製調理器具は柔軟性があり、耐久性があることから様々な用途に使用されている。耐熱性に優れるため、近年ではオーブンや電子レンジ等で使用するケーキ型やスチーマー等が大幅に増加している。

シリコンゴム製品中には原料や添加剤である4~26量体の環状ポリジメチルシロキサン(D4~D26)が3,310~14,690 µg/gと比較的多く残存していることが河村ら¹⁾により報告されている。このうちD6 (Dodecamethylcyclohexasiloxane) の構造を図1に示す。これらの環状ポリジメチルシロキサンは、*n*-ヘプタン25℃で60分間浸漬した場合に溶出が確認されたことから油脂及び脂肪性食品への移行が疑われた。また、オーブンや電子レンジ等の高温使用による移行量の増加も懸念された。

そのため、我々は市販製品中の環状ポリジメチルシロキサンの残存量及び溶媒による溶出試験を実施し、環状ポリジメチルシロキサンがオリーブ油へ溶出することを確認した。

環状ポリジメチルシロキサンの毒性については、LiebermanらがCD-1マウスに蒸留したD3~D6混合物を静脈投与した場合のLD₅₀(半数致死量)が28 g/kg、D4だけでは7~8 g/kgであることを報告している²⁾。またHealth CanadaがSDラットにD6を混ぜたコーン油を28日間及び45日間与えた反復経口投与試験及び生殖/発生毒性試験の結果、肝臓重量の増加、甲状腺の濾胞細胞の肥大化、不妊ラットの増加などの影響が認められたことを紹介

している³⁾。またD7~D30については、現在のところ毒性に関する報告はない。

そこで、今回はオーブン及び電子レンジを用いて実際の各種食品を調理し、それらへの環状ポリジメチルシロキサンの移行量を測定した。また今回環状ポリジメチルシロキサンの測定に新たな標準品を用いたことから、残存量及びオリーブ油への溶出量についても再度測定した。

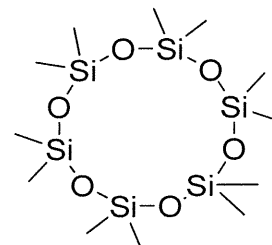


図1 D6の構造

B. 研究方法

1. 試料

シリコンゴム製調理器具6検体。内訳はチョコレート型2検体、ケーキ焼型2検体、スチーマー2検体。これらは2011年にスーパーマーケット、百貨店、インターネットで購入した。

2. 試薬

1) 標準品

D4 (Octamethylcyclotetrasiloxane) : 含量98%以上、D5 (Decamethylcyclopentasiloxane) : 含量99%以上 以上 東京化成工業(株)製

Dn 混合物 (n=6~30) : 信越化学工業(株)より供試された

2) 溶媒

ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用、オリーブ油：試薬グレード 以上 和光純薬工業(株) 製

アセトニトリル：HPLC 用 メルク社製

3) 標準溶液

D4 及び D5 標準原液 (1,000 µg/mL)：D4 及び D5 標準品 10 mg にヘキサンを加えて 10 mL とした。

D4 及び D5 標準溶液：D4 及び D5 標準原液を混合し、ヘキサンで適宜希釈したものを D4 及び D5 標準溶液とした。

Dn 標準原液 (1,000 µg/mL)：Dn 混合物 10 mg にヘキサンを加えて 10 mL とした。

Dn 標準溶液：Dn 標準原液をヘキサンで適宜希釈したものを Dn 標準溶液とした。

3. 装置

オーブンレンジ：RE-E3 電子レンジ強は 500 W シャープ (株) 製

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)：6890 Series PLUS、5973 mass selective detector Agilent Technologies 社製

冷凍粉碎機：JFC-300S 日本分析工業(株) 製

ホモジナイザー：T25 デジタルウルトラタラックス IKA ジャパン (株) 製

4. GC/MS 測定条件

カラム：DB-5MS (15 m×0.25 mm i.d., 膜厚 0.1 µm, Agilent Technologies 社製)、カラム温度：40°C (3 min)-20°C/min-320°C (10 min)、注入口温度：250°C、トランスファーライン温度：280°C、キャリアーガス：ヘリウム 1.0 mL/min (定流量)、注入量：1.0 µL、注入モード：スプリットレス、イオン化電圧：70 eV、測定モード：SIM、定量イオン(m/z)：281 (D4)、355 (D5)、147 (D6 以上)

5. 試験溶液の調製

1) 環状ポリジメチルシロキサン残存量

試料を細切した後、冷凍粉碎機を用いて粉碎した。粉碎した試料 0.5 g にシクロヘキサン・2-プロパノール (1:1) 混液 10 mL を加え、40°C で一晩浸漬した。ろ過後ヘキサンで 10 倍に希釈したものを材質試験溶液とした。

2) オリーブ油への溶出量

試料片に表面積 1 cm² あたり 2 mL のオリーブ油を加え、60°C、95°C 及び 121°C で 30 分間加熱した。60°C 及び 95°C は恒温水槽、121°C はオートクレーブを用いた。冷後試料片を取り除き、ヘキサンで 5 倍に希釈したものを溶出試験溶液とした。

3) 食品への移行量

(1) 食品の調理

①蒸し野菜-1 市販のカット野菜 (もやし、キャベツ、ニンジン、ゆき菜) 100 g、水 15 mL を試料 (スチーマー) にいれ、電子レンジ強で 3 分加熱した。

②蒸し野菜-2 およそ 1 cm の厚さに切ったカボチャ及びジャガイモ各 50 g、水 15 mL を試料 (スチーマー) にいれ、電子レンジ強で 5 分加熱した。

③蒸し野菜 (豚肉入り) 上記①の材料に豚バラ肉約 14 g をのせて試料 (スチーマー) にいれ、電子レンジ強で 5 分加熱した。

④チョコレート 市販の板状チョコレートを湯煎で溶解させたのち、試料 (チョコレート型及びケーキ型) に流しいれ、冷蔵庫で一晩静置した。

⑤ケーキ 市販のケーキミックス粉 200 g、卵 2 個、水 30 mL、バター 50 g をボウル内でよく混ぜ合わせたのち、溶かしたバターを塗った試料 (チョコレート型及びケーキ型) に流しいれ、あらかじめ 170°C で加熱したオーブにいれ 170°C で 30~40 分加熱した。

⑥チーズフォンデュ 市販のミックスチーズ

2. 環状ポリジメチルシロキサン残存量

各試料の材質試験溶液の GC/MS イオンクロマトグラムを図3に示した。すべての試料から D4~D30 のピークが検出され、製品によっては D33 まで確認された。いずれの試料においても D15~D17 を中心とした山型のピーク群が検出され、その他に、チョコレート型 1

では D10 を中心としたピーク群、スチーマー1 では D5 を中心としたピーク群も検出された。

今回試料とした 6 検体の環状ポリジメチルシロキサンの残存量は 7,500~22,000 $\mu\text{g/g}$ 、試料表面積あたり 660~1,900 $\mu\text{g/cm}^2$ であった(表 1)。スチーマー1 の残存量が最も多く、最も少なかったケーキ型 2 のおよそ 3 倍であった。

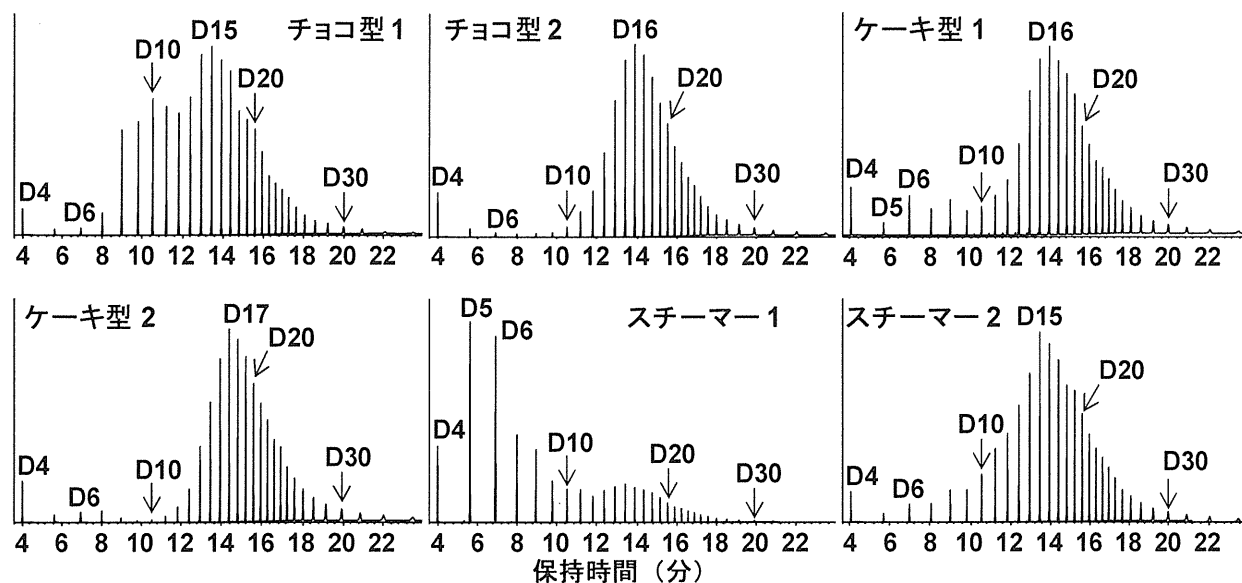


図3 各試料の材質試験溶液の GC/MS イオンクロマトグラム (m/z 147)

表1 環状ポリジメチルシロキサン残存量

試料	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/cm}^2$
チョコレート型 1	14,000	1,300
チョコレート型 2	8,500	890
ケーキ型 1	9,500	1,100
ケーキ型 2	7,500	660
スチーマー1	22,000	1,900
スチーマー2	13,000	1,400

数値は 2 試行の平均値

3. オリーブ油への溶出量

オリーブ油への溶出量を表 2 に示した。溶出量は 60°C 30 分で 7.8~32 $\mu\text{g/mL}$ (16~64 $\mu\text{g/cm}^2$)、95°C 30 分で 15~71 $\mu\text{g/mL}$ (30~142 $\mu\text{g/cm}^2$)、121°C 30 分で 50~180 $\mu\text{g/mL}$ (100~360 $\mu\text{g/cm}^2$) であった。面積あたりの残存量と溶出量から溶出率を求めると、60°C 30 分で 1.8~4.3%、95°C 30 分で 3.8~8.5%、121°C 30 分で 11~20% であった。このように温度が高くな

ると溶出量は多くなり、121°C 30 分では全ての試料で溶出率が 10% 以上であった。

またチョコレート型 1 及びスチーマー1 の溶出率が他に比べ高かった。これらの試料には D10 より低分子の環状ポリジメチルシロキサンが他よりも多く残存しており、この低分子の環状ポリジメチルシロキサンが溶出しやすいためと考えられた。

表2 オリーブ油への環状ポリジメチルシロキサン¹の溶出量および溶出率

試料	60°C30分			95°C30分			121°C30分		
	溶出量		溶出率 %	溶出量		溶出率 %	溶出量		溶出率 %
	μg/mL	μg/cm ²		μg/mL	μg/cm ²		μg/mL	μg/cm ²	
チョコレート型1	28	56	4.3	55	110	8.5	110	220	20
チョコレート型2	7.8	16	1.8	17	34	3.8	50	100	11
ケーキ型1	13	26	2.4	31	62	5.6	97	194	15
ケーキ型2	7.8	16	2.4	15	30	4.5	52	104	16
スチーマー1	32	64	3.4	71	142	7.5	180	360	19
スチーマー2	21	42	2.9	32	64	4.5	95	190	14

数値は2試行の平均値

4. 食品への移行量

1) 食品の選択及びその調理方法

各シリコーンゴム製調理器具を用いて、レシピなどに記載された一般的な調理方法で食品を調理した。

チョコレート型を用いてチョコレート及びケーキを調理した。スチーマーは主に蒸し料理、食品の再加熱、オープン料理等様々に使用されることから、蒸し野菜-1及び2、蒸し野菜（豚肉入り）、チーズフォンデュ及びミートローフの5品目を調理した。また、ケーキ型はチョコレートとケーキの他、ケーキ型2についてはチーズフォンデュ及びミートローフも調理した。

2) 試験溶液の調製

調理後の食品中の環状ポリジメチルシロキサン移行量は、製品に接触する外縁部と中央部で大きく異なる可能性がある。そこで、調理した食品は良くかき混ぜる等してできるだけ均一化したのち試験溶液を調製した。

食品にヘキサンを加え、ホモジナイザーで粉碎およびかく拌しながら抽出した。吸引ろ過もしくは遠心分離により固形物を取り除いた後、水分や食品に由来する低分子化合物はアセトニトリルで抽出して除去した。得られた溶液に油分が多く含まれていた場合、ヘキサンで2~5倍に希釈したものを試験溶液とし、機器の汚染を軽減した。

3) 添加回収試験

添加回収試験用の食品はシリコーンゴム製器具を用いず、チョコレート及びチーズフォンデュはガラスビーカー、蒸し野菜-1及び蒸し野菜（豚肉入り）はポリプロピレン製の保存容器、ケーキ及びミートローフは金属製の焼型を用いて同じ条件で調理した。これらにDn混合物を100 μg/g添加し、添加回収試験を行った。回収率及び定量限界を表3に示した。

蒸し野菜-1、チョコレート及びケーキの回収率は85~91%と良好であったが、蒸し野菜（豚肉入り）、チーズフォンデュ及びミートローフは72~76%と前者に比べやや低かった。しかし、いずれも回収率は70%以上、変動係数も1~4%と小さかったため、内部標準法や標準添加法を用いる必要はないと判断した。

表3 回収率及び定量限界

食品の種類	回収率 (%)	定量限界 (μg/g)
蒸し野菜	85 ± 1	2
蒸し野菜(豚肉入り)	72 ± 2	4
チョコレート	91 ± 1	4
ケーキ	86 ± 4	4
チーズフォンデュ	73 ± 4	10
ミートローフ	76 ± 1	10

回収率は3試行の平均値±標準偏差

定量限界は、蒸し野菜-1 及び 2 が 2 µg/g、蒸し野菜（豚肉入り）、チョコレート及びケーキが 4 µg/g、チーズフォンデュ及びミートローフが 10 µg/g であった。

4) 食品への移行量及び移行率

①蒸し野菜-1, 蒸し野菜-2 及び蒸し野菜（豚肉入り）

スチーマー1 及び 2 を用いて蒸し野菜-1、蒸し野菜-2 及び蒸し野菜（豚肉入り）を調理し、環状ポリジメチルシロキサン（PDMS）の移行量を測定した（表4）。その結果、野菜の種類に関わらず、野菜のみでは 5 分間加熱しても移行は認められなかった。しかし、蒸し野菜（豚肉入り）は、食品あたり 19~26 µg/g（接触面積あたり 18~24 µg/cm²）の移行が認められ、移行率は 1.3% であった。オリーブ油 60°C30 分の溶出率と比較するとおよそ 1/3~1/2 であった。

以上のことから、野菜のみを調理した場合には環状ポリジメチルシロキサンは移行しないが、肉類等の油分がある食品を調理すると移行することが示された。

②チョコレート及びケーキ

チョコレート型 1、2、ケーキ型 1、2 を用いてチョコレート及びケーキを調理し移行量を測定した（表5）。

チョコレートでは溶解したチョコレートを流し込んだだけで電子レンジやオーブンによる加熱を行っていないにもかかわらず、6.5~33 µg/g（4.8~29 µg/cm²）の移行が認められた。移行率は 0.5~2.6% で、チョコレート型 1 及び 2 ではオリーブ油 60°C30 分の溶出率のおよそ 1/3~1/2、ケーキ型 1 では 60°C30 分の溶出率とほぼ同程度であった。チョコレートは冷蔵庫に入れた後すぐに固化するが、脂肪分が多いため移行したと考えられた。

ケーキへの移行量は 10~53 µg/g（8.6~39 µg/cm²）、移行率は 1.0~3.0% であった。いずれもオリーブ油 60°C30 分の溶出率の 1/2~同程度であった。蒸し野菜（豚肉入り）及びチョコレートの移行率と比較すると、ほぼ同程度かわずかに高かった。

表4 蒸し野菜及び蒸し野菜（豚肉入り）への環状ポリジメチルシロキサン移行量及び移行率

試料	蒸し野菜-1 (レンジ強、3分)			蒸し野菜-2 (レンジ強、5分)			蒸し野菜（豚肉入り） (レンジ強、5分)		
	移行量		移行率	移行量		移行率	移行量		移行率
	µg/g	µg/cm ²		µg/g	µg/cm ²		µg/g	µg/cm ²	
スチーマー1	<2.0	<1.7	—	<2.0	<1.7	—	26	24	1.3
スチーマー2	<2.0	<1.9	—	<2.0	<1.9	—	19	18	1.3

数値は 2 試行の平均値

表5 チョコレート及びケーキへの環状ポリジメチルシロキサン移行量及び移行率

試料	チョコレート (4~40°C、一晚)			ケーキ (170°C、40分)		
	移行量		移行率	移行量		移行率
	µg/g	µg/cm ²		µg/g	µg/cm ²	
チョコレート型 1	22	23	1.8	53	39	3.0
チョコレート型 2	6.5	4.8	0.5	24	8.6	1.0
ケーキ型 1	33	29	2.6	34	22	2.0
ケーキ型 2	-	-	-	10	12	1.8

数値は 2 試行の平均値

③チーズフォンデュ及びミートローフ

ケーキ型2、スチーマー1 および2 を用いてチーズフォンデュ及びミートローフを調理し移行量を測定した（表6）。

チーズフォンデュへの移行量は 13~24 $\mu\text{g/g}$ (9.1~22 $\mu\text{g/cm}^2$) であった。移行率は 1.2~1.3% と、オリーブ油 60°C30 分の溶出率のおよそ 1/3~1/2、蒸し野菜（豚肉入り）の移行率と同程度であった。チーズフォンデュでは加熱時間が短い、油分が多く、加熱により液状となるため、短時間の加熱でも移行したものと考えられた。今回は一度だけ加熱したが、実際のチーズフォンデュであれば加熱後も接触を続け、さらに溶解を保つため繰り返し加熱されるため、移行量はさらに多くなると考えられた。

ミートローフへの移行量は 29~140 $\mu\text{g/g}$ (34~200 $\mu\text{g/cm}^2$)、移行率は 5.2~10.5% であり、今回の食品の中では最も高かった。オリーブ油への溶出率と比較すると、ケーキ型2 では 95°C30 分とほぼ同程度、スチーマー1 及び2 では 95°C30 分と 121°C30 分の間程度であった。ミートローフは調理により油分が溶け出し、加熱条件も 180°C40 分間と高温かつ長時間であるため、移行量が多くなったと考えられた。

また、スチーマー1 でミートローフを調理後、液状の油部分と固形状の肉部分を分け、別々に移行量を測定したところ、油部分では 550 $\mu\text{g/g}$ 、肉部分では 43 $\mu\text{g/g}$ 、移行率はそれぞれ 8.9%及び 2.5%であった。このことから環状ポ

リジメチルシロキサンは主に食品中の油分へ移行することが示された。

D. 結論

シリコーンゴム製調理器具 6 検体について環状ポリジメチルシロキサンの残存量、オリーブ油への溶出量及び食品への移行量を測定した。

全試料から D4~D30、試料によっては D33 までの環状ポリジメチルシロキサンが検出され、残存量は 7,500~22,000 $\mu\text{g/g}$ であった。オリーブ油への溶出量は 60°C30 分で 7.8~32 $\mu\text{g/mL}$ (溶出率 1.8~4.3%)、95°C30 分で 15~71 $\mu\text{g/mL}$ (溶出率 3.8~8.5%)、121°C30 分で 50~180 $\mu\text{g/mL}$ (溶出率 11~20%) であった。残存量が多いものほどオリーブ油への溶出量も多かったが、低分子の環状ポリジメチルシロキサンの方が溶出しやすいことが明らかとなった。

各調理器具を用いて食品を調理し、環状ポリジメチルシロキサンの移行量を測定したところ、食品中にほとんど油分を含有しない蒸し野菜では移行は認められなかった。しかし、油を含む食品では、食品あたり 6.5~140 $\mu\text{g/g}$ 、接触面積あたりでは 4.8~200 $\mu\text{g/cm}^2$ の移行が認められた。そのうち、調理中に油分が溶け出し、高温で長時間調理するミートローフへの移行量が最も高かった。

以上より、シリコーンゴム製品中の環状ポリジメチルシロキサンは、油分を含有する食品へは容易に移行することが明らかとなった。

表6 チーズフォンデュ及びミートローフへの環状ポリジメチルシロキサン移行量及び移行率

試料	チーズフォンデュ (レンジ強、2分)			ミートローフ (180°C、30~40分)		
	移行量		移行率	移行量		移行率
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/cm}^2$	%	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/cm}^2$	%
ケーキ型2	13	9.1	1.4	29	34	5.2
スチーマー1	24	22	1.2	140	200	10.5
スチーマー2	19	18	1.3	62	110	7.9

数値は2試行の平均値

E. 参考文献

- 1) 河村葉子, 中島明子, 六鹿元雄, 山田 隆, 米谷民雄: 食品用シリコンゴム製品中の残存化学物質, 食品衛生学雑誌, **42**, 316-321 (2001)
- 2) Lieberman M. W., Lykissa, E. D., Barriose R., Ching N. O., Geeta K., Subbarao V. K.: Cyclosiloxanes Produce Fetal Liver and Lung Damage in Mice, Environmental Health Perspectives, **107**, 161-165 (1999)
- 3) Environment Canada. 2008. Screening Assessment for the Challenge Dodecamethyl-cyclohexasiloxane (D6) Chemical Abstracts Service Registry Number 540-97-6. (http://www.ec.gc.ca/ese-ees/FC0D11E7-DB34-41AA-B1B3-E66EFD8813F1/batch2_540-97-6_en.pdf)

＜その3＞ポリカーボネート製品中のトリエチルアミン およびトリブチルアミン分析法

研究協力者 羽石 奈穂子、金子 令子 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

ポリカーボネートは透明性および耐熱性に優れ、汎用の熱可塑性樹脂の中では最も衝撃強度の大きい樹脂である。食品用途では、給食用食器、哺乳瓶、電子レンジ用品、保存容器、計量カップ、スライサーなど多くの製品に用いられていた。しかし、ビスフェノールAが内分泌かく乱候補物質に取り上げられてからは、食品用途への使用は減少している。

ポリカーボネートの製造にはトリエチルアミン (TEA) およびトリブチルアミン (TBA) が重縮合反応の促進剤として使用されることがある。そのため、食品衛生法²⁾では、TEA およびTBAの合計を1 µg/g以下と定めている。

その試験法として現行ではポリカーボネート製品を少量のジクロロメタンで溶解後、アセトンを加えてポリマーを沈殿させ、上清液を減圧濃縮してジクロロメタン溶液とし、ガスクロマトグラフ/窒素リン検出器 (GC-NPD) で測定する方法が示されている。杉田ら³⁾はこの方法で良好な回収率が得られることを報告しているが、TEAは沸点が約90°Cと低く濃縮時に揮散しやすいため、濃縮操作の方法によっては十分に回収できない場合がある。また、検出に使用するNPDは装置の安定化に長時間を要する。しかも、装置によっては、試験溶液の溶媒であるジクロロメタンのテーリングが強く、TEAのピークとの分離が不十分である上、TEA自身のテーリングも強い。

そこで、濃縮操作におけるTEAの揮散を低減化する方法を検討するとともに、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) および液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC-MS) による分析法の開発を試みた。その結果、定量

精度のよい分析法を開発したので報告する。

B. 実験方法

1. 試料

市販のポリカーボネート製品 (小鉢5検体、コップ5検体、保存容器4検体、哺乳瓶4検体、ボール3検体、水筒2検体、茶碗2検体、ピッチャー2検体、急須1検体、計量カップ1検体、スライサー1検体、調味料容器1検体、トレー1検体) 合計32検体

2. 試薬および試液

1) 試薬

TEA および TBA : 特級 ; メタノール、酢酸 およびギ酸 : 液体クロマトグラフ/質量分析用 ; アセトンおよびジクロロメタン : 環境分析用 ; トリフルオロ酢酸 (TFA) : 高速液体クロマトグラフ用 以上和光純薬工業 (株) 製

水 : Milli-Q gradient A10 により精製した超純水

2) 試液

GC-NPD 用標準溶液 : TEA および TBA 50.0 mg を精密にはかり、アセトンに溶解して 50.0 mL としたものを標準原液とした (濃度 1000 µg/mL)。標準原液をジクロロメタンで適宜希釈し、0.01~5 µg/mL に調製した。

LC-MS/MS 用標準溶液 : TEA および TBA 50.0 mg を精密にはかり、メタノールに溶解して 50.0 mL としたものを標準原液とした (濃度 1000 µg/mL)。標準原液を 0.1%酢酸で適宜希釈し、0.01~5 µg/mL に調製した。

3. 装置

GC-NPD : HP6890 Agilent Technologies 社製

LC-MS/MS および LC-MS : TQD Waters 社製

Milli-Q gradient A10 : ミリポア社製

4. GC-NPD 測定条件

カラム : InertCap Amine (内径 0.32 mm、長さ 30 m) ジーエルサイエンス (株) 社製、カラム温度 : 80°C (1 min) -10°C/min-150°C-20°C/min-250°C (2 min)、注入量 : 1 µL (スプリットレス)、注入口温度 : 200°C、検出器温度 : 250°C、ビーズ : bro-s-beads

5. LC-MS/MS 測定条件

カラム : Capcellpak MGIII (2.0 mm i.d.×100 mm、3 µm)、カラム温度 : 40°C、移動相 : A 0.1%TFA、B : 0.1%TFA/メタノール、A:B (90:10) (3 min) →直線グラジエント (5 min) →A:B (1:99) (2 min)、流速 : 0.2 mL/min、注入量 : 10 µL、イオン化法 : エレクトロスプレーイオン化法ポジティブモード (ESI (+))、測定モード : MRM、キャピラリー電圧 : 3kV、イオン源温度 : 120°C、脱溶媒温度 : 400°C、脱溶媒ガス流量 : N₂ 600 L/hr、コーンガス流量 : N₂ 50 L/hr、コリジョンガス流量 : Ar 0.2 mL/min、モニターイオン、コーン電圧およびコリジョンエネルギー : 表 1 に記載

表 1 LC-MS/MSにおけるモニターイオン、コーン電圧およびコリジョンエネルギーの測定条件

化合物	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コーン電圧 (V)	コリジョンエネルギー (eV)
TEA	102	58*, 74	20	20
TBA	186	57*, 130	40	20

*: 定量用イオン

表 2 LC-MSにおけるモニターイオンおよびコーン電圧

化合物	モニターイオン (m/z)	コーン電圧 (V)
TEA	102*	40
	58	55
TBA	186*	40
	130	55

* 定量用イオン

6. LC-MS 測定条件

測定モード : SIM、モニターイオンおよびコーン電圧 : 表 2 に記載、その他の条件は 5. LC-MS/MS 測定条件と同じ。

7. 試験溶液の調製

1) GC-NPD 用試験溶液 (現行法)

試料 1.0 g を精密にはかり、200 mL の三角フ

ラスコに入れ、ジクロロメタン 20 mL を加えて溶解した。アセトン 100 mL を徐々に滴下しポリマーを析出させたのち、3000 rpm で 10 分間遠心分離した。上清液を減圧下 40°C で約 1 mL に濃縮し、ジクロロメタンを加えて 2.0 mL としたのち、フィルターろ過したものを試験溶液とした。

2) LC-MS/MS 用試験溶液

GC-NPD 用試験溶液と同様に操作しアセトンでポリマーを析出させたのち、0.1%酢酸 1 mL を加え 3000 rpm で 10 分間遠心分離した。上清液を減圧下 40°C で約 1 mL に濃縮し、0.1%酢酸を加えて 2.0 mL としたのち、フィルターろ過したものを試験溶液とした。

3) LC-MS 用試験溶液

GC-NPD 用試験溶液と同様に試料をジクロロメタンで溶解したのち、メタノール 100 mL を

徐々に滴下しポリマーを析出させ、0.1%酢酸 1 mL を加え 3000 rpm で 10 分間遠心分離した。上清液を減圧下 40°C で約 1 mL に濃縮し、0.1% 酢酸を加えて 2.0 mL としたのち、フィルターろ過したものを試験溶液とした。

C. 結果および考察

1. 現行法における問題点

図 1 に GC-NPD 用標準溶液 0.5 $\mu\text{g/mL}$ (TEA および TBA の材質当たり含有量各 1 $\mu\text{g/g}$ に相当) のクロマトグラムを示した。食品衛生法では、材質中の TEA および TBA 含有量の合計を 1 $\mu\text{g/g}$ 以下に規制しているが、GC-NPD における TEA の定量限界 ($S/N \geq 10$) は 0.25 $\mu\text{g/mL}$ であり、規格値に対して十分な感度が得られていない。

また、回収率を検討するため、ポリカーボネート製コップを試料とし、その 1.0 g に GC-NPD 用標準溶液 (5 $\mu\text{g/mL}$) を 0.2 mL 添加し、現行法に従い試験溶液を調製後測定した結果、TEA の回収率は 20.6% であった (表 3)。アセトン・ジクロロメタン混液を減圧濃縮する際に TEA は揮散すると考えられた。

以上のように、現行法では GC-NPD における感度が低く、しかも減圧濃縮により測定物質が揮散する可能性が考えられた。そのため、新しい分析法の開発を検討した。

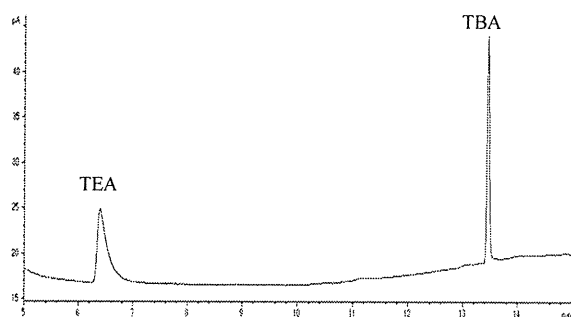


図1 GC-NPDによるトリエチルアミン(TEA) およびトリブチルアミン(TBA)のクロマトグラム (0.5 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液)

表3 現行法の添加回収率および定量限界

化合物	回収率* (%)	変動係数 (%)	定量限界 ($\mu\text{g/g}$)
TEA	20.6	19.2	0.25
TBA	76.1	10.5	0.1

* n=5

2. LC-MS/MS 測定法の検討

GC-NPD では十分な感度が得られないことから、LC-MS/MS による測定を検討した。

LC 条件は、移動相として水-メタノール系の溶媒、カラムは C18 カラムを用いることとした。TEA および TBA は塩基性物質であるため、移動相に酸を加えてピーク形状の向上を試みた。酸には TFA、酢酸およびギ酸を用い、いずれも濃度 0.1% になるように移動相に添加し、LC-MS/MS 用標準溶液を測定した。その結果、いずれの酸を用いても測定は可能であったが、TFA を用いた場合に、TEA の保持が強くピーク形状が最も良好であった。そのため、今回は TFA を選択した。

C18 カラムは、Capcellpak MG III、Eclipse XDB-C18、Accucore RP-MS、ODS-3、ODS-80T_s および 5C₁₈-AR- II について検討した結果、Capcellpak MG III、Eclipse XDB-C18 および Accucore RP-MS を用いた場合にピーク形状が良好であり、今回は Capcellpak MG III を用いて検討をすすめた。一方、ODS-80T_s は TEA のピーク形状が悪く、ODS-3 および 5C₁₈-AR- II は TBA の感度がやや低かった。

MS 条件は、ESI (+) 法により最も感度よく検出できた $[M+H]^+$ をプリカーサーイオンとして用い、コロン電圧およびコリジョンエネルギーなどの最適化を行った (表 1)。

LC-MS/MS 用標準溶液を用いた検量線は、両アミンともに 0.01~1 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性 ($r > 0.999$) を示した。

3. 試験溶液調製法の検討

TEA の回収率を改善させるため、LC-MS/MS 用試験溶液の調製法を検討した。TEA は沸点が 90°C と比較的低いいため、揮発性の高いアセトンやジクロロメタンに溶解して減圧濃縮を行うと、共沸し揮散する可能性がある。そこで、減圧濃縮時に揮発性の低い溶媒を加えてアセトンおよびジクロロメタンのみを留去し、アミンの揮散を抑制することを検討した。加える溶媒は、アセトンおよびジクロロメタンより沸点が低くアミンの溶解性が高いこと、さらに、LC-MS/MS の移動相と混合可能であり、アミン類の分離やピーク形状に影響を与えないことが必要と考えられた。以上から、添加する溶媒は低濃度の酸性溶液である 0.1% の TFA、酢酸およびギ酸が適切と判断した。

酸性溶液による測定時の影響を確認するため、LC-MS/MS 用標準原液を 0.1% の TFA、酢酸およびギ酸で希釈し LC に注入した。その結果、ピーク形状はいずれも良好であった。しかし、TFA およびギ酸は夾雑成分が認められたことから、酢酸を用いることとした。

次いで酢酸を添加する際の濃度を検討した。ポリカーボネート製コップを試料としその 1.0 g に TEA および TBA をそれぞれ 1 µg/g となるように添加し、アセトンでポリマーを析出させたのち、濃度を 0.1、0.2、0.5、1、2 および 4% に調製した酢酸をそれぞれ 1 mL 加えた。遠心分離後、減圧濃縮し、それぞれの濃度の酢酸溶

液で 2.0 mL としたものを LC-MS/MS により測定し、アミンの回収率を求めた。その結果、表 4 に示すように酢酸濃度に依存するような回収率の変化は認められなかった。そのため、酢酸濃度は最も低い 0.1% を選択した。

4. LC-MS への適用

開発した LC-MS/MS 分析法について、より汎用性の高い LC-MS への適用を試みた。ポリカーボネート製コップを試料とした LC-MS/MS 用試験溶液を、LC-MS の SIM モードで測定したところ、試験溶液中に残存するアセトンのピークが TEA と重なったため TEA は測定できなかった。そこで、試料をジクロロメタンで溶解後、ポリマー析出用溶媒をアセトンからメタノールに変更し、LC-MS で測定した。その結果、TEA、TBA ともに検出でき、ピーク形状も良好であった。LC-MS/MS 用標準溶液を用いた検量線は、両アミンともに 0.01~1 µg/mL の範囲で良好な直線性 ($r > 0.999$) を示した。

以上のことから、TEA および TBA は、ポリマー析出溶媒をアセトンからメタノールに変更することにより LC-MS による測定が可能となった。

5. 添加回収試験

ポリカーボネート製コップを試料として GC-NPD 用標準溶液 (5 µg/mL) を 0.2 mL 添加し、7. 2) および 3) に従い LC-MS/MS および LC-MS 用試験溶液を調製し測定した。表 5 に示すように、回収率は LC-MS/MS 法および LC-MS 法ともに 75% 以上を示し、試料における定量限界 ($S/N \geq 10$) は、TEA は LC-MS/MS では 0.05 µg/mL、LC-MS では 0.1 µg/mL、TBA は両法ともに 0.05 µg/g であった。標準溶液および試験溶液の LC-MS/MS による MRM クロマトグラムを図 2 に、LC-MS による SIM クロマトグラムを図 3 に示した。

表4 酢酸濃度による回収率の比較

試験溶液中 酢酸濃度(%)	回収率* (%)	
	TEA	TBA
0.1	75.4	89.0
0.5	73.0	84.2
1	70.0	82.1
2	77.2	77.3
4	77.8	82.8

* n=5

表5 LC-MS/MSおよびLC-MSにおける添加回収率および定量限界

化合物	測定機器	測定モード	回収率*(%)	変動係数(%)	定量限界($\mu\text{g/g}$)
TEA	LC-MS/MS	MRM	75.4	4.8	0.05
	LC-MS	SIM	76.8	5.5	0.1
TBA	LC-MS/MS	MRM	89.0	2.4	0.05
	LC-MS	SIM	84.5	3.9	0.05

* n=5

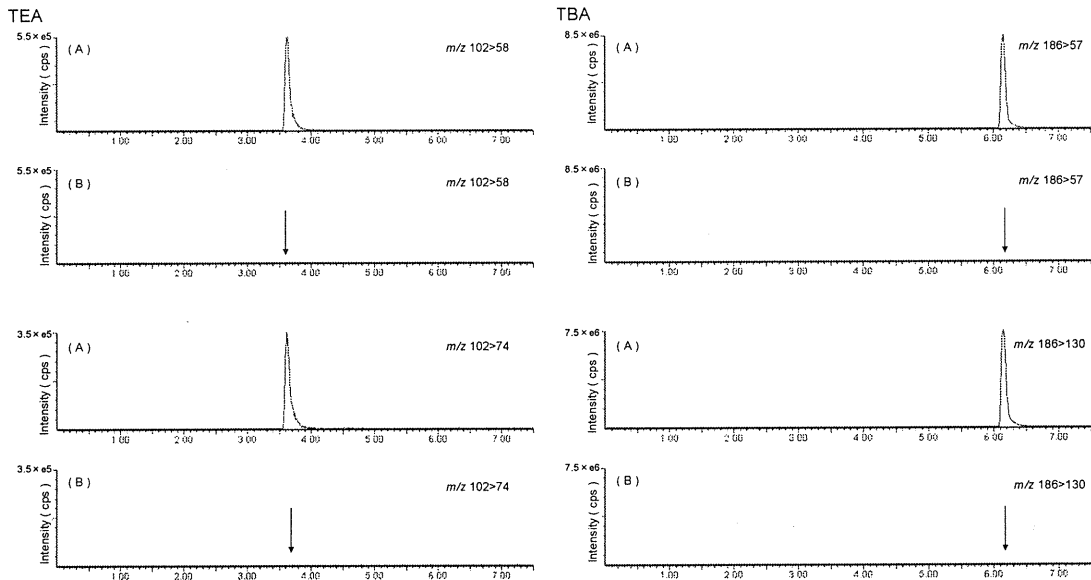


図2 LC-MS/MSによるTEAおよびTBAのMRMクロマトグラム
(A) 標準溶液(0.5 $\mu\text{g/mL}$), (B) 試験溶液

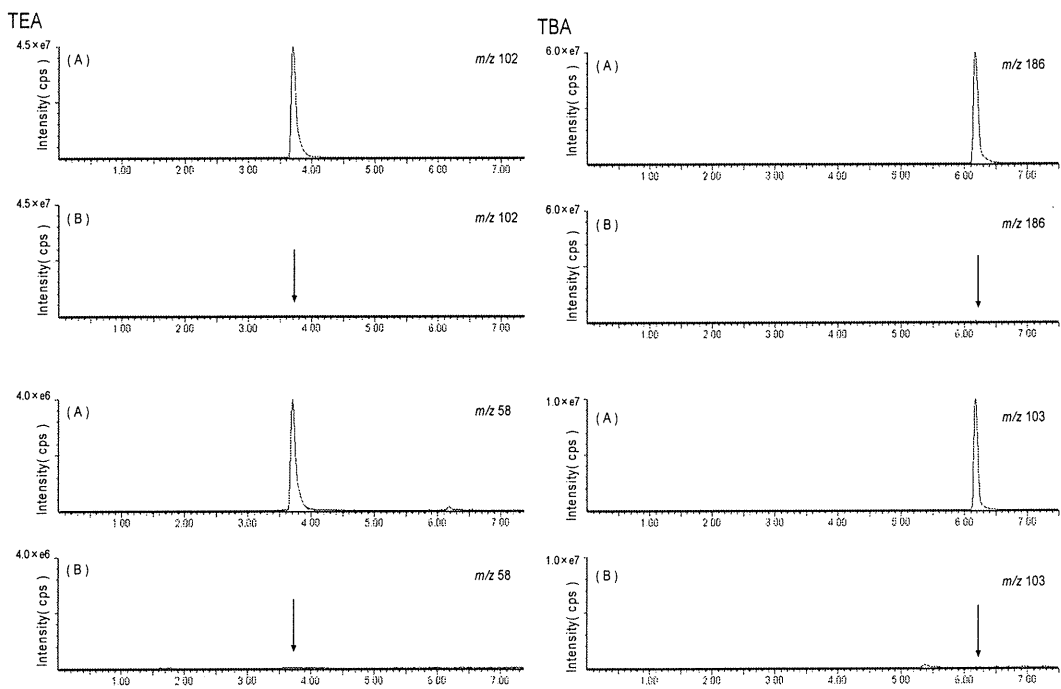


図3 LC-MS/MSによるTEAおよびTBAのSIMクロマトグラム
(A) 標準溶液(0.5 $\mu\text{g/mL}$), (B) 試験溶液

6. ポリカーボネート製品の測定

本法を用いて市販のポリカーボネート製品 32 検体中の TEA および TBA を LC-MS/MS により測定した。その結果、いずれの試料からも TEA および TBA は検出されなかった。

D. 結論

ポリカーボネート中の TEA および TBA 分析法の検討を行った。現行法では、試料をジクロロメタンに溶解しアセトンでポリマーを析出させたのち減圧濃縮を行うが、減圧濃縮時に酢酸を加えることにより TEA の揮散が抑制され、回収率やばらつきが改善された。また、現行法で設定されている GC-NPD による測定では、ピークテーリングにより TEA の定量限界は規格値の 1/2 であるが、LC-MS/MS による測定では、

規格値の 1/10 まで、LC-MS による測定では 1/5 まで定量が可能であった。

開発した LC-MS/MS 法を用いて市販品 32 検体を定量したところ、TEA および TBA はいずれの試料からも検出されなかった。

E. 参考文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解 2010、595 (2010)
- 2) 食品衛生研究会編：食品衛生小六法 平成 23 年度版、1719 (2010)
- 3) 杉田たき子ら：GC-NPD によるポリカーボネート中のトリエチルアミン及びトリブチルアミンの分析法、食品衛生学雑誌、**36**、501-505(1995)

＜その4＞ICP-MSを用いた合成樹脂中の有害金属の分析法

研究協力者 岸 映里、尾崎麻子 大阪市立環境科学研究所

A. 研究目的

合成樹脂製器具・容器包装には、製造時に用いる触媒や、機能を高めるための添加剤として金属化合物が用いられることがあり、中には極めて有害な化合物もある。合成樹脂の劣化を抑制する安定剤としてカドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、バリウム (Ba) の脂肪酸塩などの有機金属化合物、着色剤として Cd、Pb、クロム (Cr) などを含む無機顔料が使用される可能性がある。また、抗菌効果を目的として銀 (Ag) などが添加されることもある。触媒としてアンチモン、ゲルマニウム、スズなどの各種金属が使用されることも少なくない。さらに、原料及び添加剤中の不純物、製造工程における汚染などにより Cd、Pb、ヒ素 (As)、水銀 (Hg) などが混入するおそれもある。

これらの有害金属が合成樹脂製器具・容器包装を通じて人に摂取され、健康を損なうことを防ぐために、食品衛生法にもとづく食品、添加物等の規格基準（器具・容器包装の規格基準）や乳及び乳製品の成分規格等に関する省令（乳等省令）で定める合成樹脂製器具・容器包装の規格基準には、いくつかの有害金属に関する材質試験の項目が設定されている（表1）。

Cd 及び Pb は、すべての合成樹脂製品を対象に材質中に各 100 $\mu\text{g/g}$ 以下と定められている。Ba はポリ塩化ビニリデン製品を対象として材質中 100 $\mu\text{g/g}$ 以下と定められている。また、As は乳等省令において、乳及び乳製品に直接接触して使用されるポリエチレン、エチレン・1-アルケン、ポリスチレン、ポリプロピレンなどを対象として材質中 2 ppm (As_2O_3 として) 以下と定め

られている。

欧州連合 (EU) では、合成樹脂製器具・容器包装の原料モノマーや添加剤中の有害金属を規制しており、Pb 2 mg/kg 以下、As 及び Cr 1 mg/kg 以下としている。

このように合成樹脂製器具・容器包装に含まれる可能性のある有害金属は、規制のためにも安全性の面からも監視が必要であり、これらの測定は食品衛生上重要である。

器具・容器包装の規格基準における Cd、Pb 及び Ba の試験法では、試料の分解方法として乾式灰化法が用いられているが、灰化操作に時間がかかる上に、開放系で試料を加熱分解するため、他試料への汚染が大きな問題となる。また、As や Hg は揮散しやすいため、本法では同時に測定することができない。

そこで、近年、マイクロウェーブ分解装置を用いた灰化法が使用されつつある。マイクロウェーブ分解法は、密閉系で試料の分解を行うため、環境や他試料からの汚染がほとんどなく、揮散しやすい元素への適用も可能である。さらに、試験に要する時間が大幅に短縮される。

また、Cd、Pb 及び Ba の測定には、原子吸光光度法、誘導結合プラズマ発光光度分析法 (ICP-AES 法) またはポーラログラフ法が、As の測定には目視による判定であるグットツァイト法が規定されている。

一方、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は ICP-AES 法と同様に多元素同時分析が可能であり、しかも ICP-AES 法より高感度であることから、近年普及が進んでいる¹⁾。ICP-MS を器具・容器包装の規格試験に導入すれば、食品衛生上問題とされ

る Pb や As を高感度に測定でき、しかもそれ以外の多くの金属を同時に測定することができる。しかしながら、ICP-MS 法はマトリックス（共存元素）による干渉を受けやすいという問題もある^{2,3)}。

そこで、Cd、Pb、Ba、As、Ag、Hg 及び Cr の 7 種の有害金属について、試料の分解法としてマイクロウェーブ分解法、測定法として ICP-MS 法を用い、これらを組み合わせた合成樹脂中の分析法を検討した。

B. 研究方法

1. 試料

市販のポリプロピレン (PP) 製品 3 試料、ポリエチレン (PE) 製品、ポリスチレン (PS) 製品、ポリエチレンテレフタレート (PET) 製品、ポリ塩化ビニル (PVC) 製品及びポリ塩化ビニリデン (PVDC) 製品各 1 試料の合計 8 試料を用いた (表 2)。

また、既知量の金属が含まれるプラスチック標準試料として EU 認証標準物質 ERM-EC680 (PE、IRMM 社製) を用いた。

2. 試薬及び標準溶液

35 元素混合標準溶液：XSTC-622、10 $\mu\text{g/mL}$ 、SPEX 社製

Hg 標準溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ 、関東化学 (株) 製

Ba、イットリウム (Y)、インジウム (In)、テルル (Te)、タリウム (Tl) 及びビスマス (Bi) 標準溶液：各 1000 $\mu\text{g/mL}$ 、SPEX 社製

硝酸マグネシウム 6 水和物：有害金属測定用、シグマアルドリッチ社製

パラジウム修飾剤：10 mg/mL 、関東化学 (株) 製

硝酸：有害金属測定用、純度 60%、関東化学 (株) 製

硫酸：有害金属測定用、純度 96%、関東化学 (株) 製

塩酸：有害金属測定用、純度 35%、ナカライテスク (株) 製

検量線用標準溶液：35 元素混合標準溶液及び Hg 標準溶液を適宜混合し、0.1 ~ 1 mol/L 硝酸を用いて 0.5 ~ 100 ng/mL となるように調製した。

内部標準元素溶液：Y、In、Te、Tl、Bi の各標準溶液を適宜混合し、0.1 mol/L 硝酸を用いて 50 ng/mL となるように調製した。試験溶液への添加はペリスタポンプによる自動添加とした。

硝酸マグネシウム溶液：硝酸マグネシウム 6 水和物 0.864 g に硝酸を 0.5 mL 加え、蒸留水を加えて 100 mL とした (5 mg/mL)。

硝酸マグネシウム・パラジウム修飾剤：パラジウム修飾剤 5 mL 及び 5 mg/mL 硝酸マグネシウム溶液 10 mL を採取して混合し、蒸留水を加えて 100 mL とした (各 500 mg/L)。

3. 装置

超遠心粉碎機：183000UCM、日本精機製作所 (株) 製

マイクロウェーブ分解装置：Anton Paar マルチウエーブ、パーキンエルマー社製

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)：X-SERIES II ICP 質量分析装置、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製

蛍光 X 線分析装置：JSX-3000 Element Analyzer、日本電子 (株) 製

電気加熱方式原子吸光分析装置 (GFAAS)：AAAnalyst600、パーキンエルマー社製

4. 測定条件

1) ICP-MS

①標準モード (STD モード)

高周波出力：1.4 kW

プラズマガス流量：Ar 13.0 L/min

補助ガス流量：Ar 0.8 L/min

キャリアーガス流量：Ar 1.0 L/min

ペリスタポンプ回転速度：15 rpm

測定数：3 points/peak

積分時間：0.3 sec/point

測定質量数：表 3 に記載

②リアクションモード (CCT モード)

リアクションガス流量：8% H_2 混合 He
7.5 mL/min

測定元素：Cr 及び As

測定質量数：表 3 に記載

その他の条件は①と同じ

2) 蛍光 X 線分析

X 線管：ロジウムターゲット

管電圧：50 kV

管電流：自動

スペクトル： $K\alpha$ 線 (Ba のみ $L\alpha$ 線)

フィルタ：なし

測定雰囲気：真空

測定時間：120 秒

X 線照射径：1 mm

3) GFAAS

測定波長：Cd 228.8 nm、Pb 283.3 nm

ランプ電流：Cd 4 mA、Pb 10 mA

試料注入量：20 μ L

マトリックス修飾剤：硝酸マグネシウム・パラジウム修飾剤

マトリックス修飾剤注入量：4 μ L

昇温プログラム：表 4 に記載

検量線範囲：Cd 0.5~5 ng/mL、Pb 5~50 ng/mL

5. 試験溶液の調製法

1) マイクロウェーブ分解法

細切した試料を液体窒素に浸し予備凍結した後、超遠心粉砕機で粉砕した。この試料 100 mg を石英製分解容器に採り、硝酸 5 mL を加え、マイクロウェーブ分解装置により加熱分解した。加熱プログラムは 300 W (4 min) - 400 W (6 min) - 800 W (15 min) とした。プログラム終了後、未分解物が残存していた場合はさらに硝酸 5 mL を加え、最大 3 回まで加熱プログラムを繰り返した。この試料分解液を室温まで冷却後、硝酸濃度が概ね 4 mol/L となるように硝酸及び蒸留水を加えて 50 mL とし試験原液とした。これを蒸留水で 4 倍希釈したものを試験溶液とした。

2) 乾式灰化法-1 (Cd 及び Pb)

細切した試料 1 g を耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸 2 mL を加えて電熱器上で除々に加熱し、大部分が炭化するまで加熱した。これを 450°C の電気炉で灰化した。この残留物に塩酸 (1→2) 5 mL を加えてかき混ぜ、ホットプレート上で蒸発乾固した後、4 mol/L 硝酸 50 mL を加えて溶解し試験原液とした。これを 1 mol/L 硝酸で 40 倍希釈したものを試験溶液とした。

3) 乾式灰化法-2 (Ba)

細切した試料 1 g を耐熱ガラス製ビーカーに採り、電熱器上で除々に加熱し、大部分が炭化するまで加熱した。これを 450°C の電気炉で灰化したのち、残留物に 4 mol/L 硝酸 50 mL を加えて溶解し試験原液とした。これを 1 mol/L 硝酸で 40 倍希釈したものを試験溶液とした。

6. 定量

試験溶液及び検量線用標準溶液を ICP-MS または GFAAS で測定した。定量は試験溶液と同じ硝酸濃度の検量線用標準溶液により作成した検量線を用いて行った。

C. 結果及び考察

1. ICP-MS 分析法の検討

1) 各元素の測定法

食品衛生法で規制されている Cd、Pb、Ba 及び As のほかに、Cr、Hg 及び Ag の合計 7 元素について検討した。

Ag、Cd、Ba、Hg 及び Pb は STD モードで測定し、測定質量数を 2 種類設定した。質量数が小さく、試料中のマトリックスによる影響を受けやすいと予想された Cr 及び As については、STD モードと分子イオン干渉を低減化させる CCT モードの両方で測定した。

また、マトリックスによる干渉や感度の経時的な変動を補正するためには内部標準法が有効であると考えられている⁴⁾。そのため、内部標準元素として、目的元素と質量数及び第 1 イオン化エネルギーが比較的近い元素、すなわちプラズマ中での挙動が似ていると予想される元素を 2 種類ずつ選定し、同時に測定した (表 3)。

2) 試験溶液の硝酸濃度の検討

マイクロウェーブ分解法では試料が分解するまで硝酸を追加して繰り返し加熱分解を行う必要がある、分解しにくい試料では硝酸濃度が高くなる。硝酸濃度が高いと ICP-MS 装置への負担が大きくなるとともに測定感度が低下するため、試料溶液を蒸留水で希釈して硝酸濃度を下げたのち、ICP-MS で測定する必要がある。しかしながら、希釈倍率が大きいほど試料中の目的元素の定量下限値が大きくなり測定感度が低下するため、低濃度まで測定するためには希釈倍率を最小限に抑える必要がある。そこで、標準溶液とプラスチック標準試料を用いて、試験溶液の硝酸濃度について検討した。

①硝酸濃度による測定感度の変動

硝酸濃度による測定感度の影響を調べる

ため、0.1、0.2、0.7 及び 1 mol/L 硝酸で調製した各検量線用標準溶液を ICP-MS により測定し、元素ごとに検量線を作成して比較した。

図 1 の (a) 及び (b) に絶対検量線法による As と Pb の検量線を、(c) 及び (d) に内部標準法による As と Pb の検量線を示した。Pb は硝酸濃度による影響をあまり受けなかったが、As は硝酸濃度が高くなるにつれて強度 (CPS) が大きく低下した。Pb は第 1 イオン化エネルギー (715.6 kJ/mol) が小さく比較的イオン化しやすい元素であり、硝酸濃度の影響を受けにくい、As は第 1 イオン化エネルギー (947.0 kJ/mol) が大きく比較的イオン化しにくい元素であり、硝酸濃度の影響を受けやすいためと考えられた。同様に、第 1 イオン化エネルギーが小さい Cr (652.9 kJ/mol)、Ag (731.0 kJ/mol) 及び Ba (502.9 kJ/mol) は Pb と同様の傾向を、第 1 イオン化エネルギーが大きい Cd (867.8 kJ/mol) 及び Hg (1007.1 kJ/mol) は As と同様の傾向を示した。

絶対検量線法及び内部標準法による検量線の相関係数はそれぞれ 0.998 及び 0.999 以上と良好であった。しかし、絶対検量線法では、測定日によっては検量線の最大乖離度が 20% を超える場合があった。内部標準法では、いずれの元素も検量線の最大乖離度が 20% 未満となり、機器の安定性等に由来すると考えられる感度の軽微な変動の補正は可能であった。しかしながら、硝酸濃度による大きな変動の補正にはあまり効力を示さなかったため、検量線用標準溶液と試験溶液の硝酸濃度を等しくすることが必要であると考えられた。

乖離度 (%)

$$= | (\text{測定値} - \text{理論値}) / \text{理論値} \times 100 |$$

②試験溶液と検量線用標準溶液の硝酸濃度

Cr、As、Cd、Ba、Hg 及び Pb を含有する

プラスチック標準試料を用いて、硝酸濃度による感度変動の補正の可能性について検討した。すなわち、プラスチック標準試料をマイクロウェーブ分解法で分解したのち、試験溶液と検量線用標準溶液の硝酸濃度を等しくなるようにして定量した。両者の硝酸濃度は 0.1、0.2、0.7 及び 1 mol/L の 4 段階とした。

標準試料の表示値に対する定量値の割合を算出したところ、いずれの元素も硝酸濃度及び内部標準元素による補正の有無に関係なく、表示値の 80~111% で良好な結果が得られた (表 5)。なお、本標準試料には Ag が含有されていなかったため検証できなかったが、第 1 イオン化エネルギーは Pb と同程度であることから、問題はないと考えられた。

以上より、第 1 イオン化エネルギーの大きい As、Cd 及び Hg は硝酸濃度による影響を大きく受けたが、すべての元素において、硝酸濃度 0.1~1 mol/L の範囲では検量線用標準溶液と試験溶液の硝酸濃度を等しくすることで測定可能であることがわかった。

そこで、より低い定量下限値を得るために、試験溶液の希釈倍率が最小限となる硝酸濃度 1 mol/L に設定した。

3) 各元素の検量線範囲及び定量下限

ICP-MS 法における各元素の検量線範囲及び定量下限を表 3 に示した。

検量線は良好な直線性が得られる範囲とし、大部分の元素は 0.5~10 ng/mL であった。しかし、Ba は低濃度では直線性が得られなかったため、他の元素に比べ 10 倍高い 5~100 ng/mL とした。

また、Hg は様々な物質に対して高い吸着性を持ち、オートサンプラー、ネブライザー、スプレイチャンバー等に吸着することから、Hg 分析の際にはメモリー効果に留意する必要がある⁵⁾。実際に、10 ng/mL の標

準溶液と蒸留水を約 3 分間隔で交互に 5 回ずつ繰り返し測定したところ、蒸留水でも Hg が検出され、5 回目の標準溶液の Hg 強度は、1 回目に比べて約 10% 増加した。

このメモリー効果は、金や 2-メルカプトエタノール等を添加することで軽減する可能性も考えられたが⁶⁾、今回は多元素一斉分析を目的としたため添加剤は使用せず、各試料測定後の洗浄時間を長めにとった。また、検量線範囲を 1~5 ng/mL と低く設定することで高濃度の元素が装置に導入される機会を減らし、Hg によるメモリー効果を抑制した。

2. 検討に用いる試料の選択

ICP-MS 法はマトリックスの影響を受けやすく、試料によっては目的元素の測定が困難な場合も想定され、多様なマトリックスについて検討する必要がある。そこで、予め蛍光 X 線分析装置により試料中含有元素の定性分析を行い、できるだけ含有元素組成の異なる試料を選出し、以後の検討に用いることとした。

選出した試料の分析結果を表 2 に示した。PP 製品では、ケイ素 (Si) とチタン (Ti) を多く含むもの、ほとんど元素が検出されなかったもの、Ba と硫黄 (S) を多く含むもの (充填剤として硫酸バリウムを使用) の 3 種類を試料とした。その他に、Ti を多く含む PE 製品、カルシウム (Ca) と Ti を多く含む PS 製品、含有元素の少ない PET 製品を試料とした。

また、ICP-MS 分析に際しては、塩素 (³⁵Cl) が存在すると、使用するアルゴンガス (⁴⁰Ar) と ArCl を形成し、⁷⁵As と同じ質量数となるため、分子イオン干渉により As の定量値に影響を及ぼすことを懸念して、Cl を含む PVC 製品及び PVDC 製品も検討対象とした。