

表5 GF-AAS測定における各試験機関のGe及びSbの測定条件及び定量下限値

試験機関	修飾剤添加の有無		定量下限値 (ng/mL)		測定時の検体希釈倍率	
	Sb	Ge	Sb	Ge	Sb	Ge
E	無	-	10	-	1	-
F	Pd-Mg系	Pd-Mg系	50	50	1	1
H	硝酸Cu	硝酸Ni	25	25	1	2
I	Pd系	-	2.5	-	10	-
L	無	Pd-Mg系	20	50	1	1
M	Pd系	Pd系	20	20	1	1 or 2
P	Pd系	Pd系	5	5	4	2
Q	Pd-Mg系	Pd-Mg系	2	1	1	1
T	硝酸Cu	硝酸Ni	10	10	2	1

- : 試験せず

表6 GF-AASによるSb及びGe定量値とその解析結果

試験機関	Sb 定量値 (ng/mL)			Ge 定量値 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
E	57.8, 56.9	54.8, 54.8 <sup>*1</sup>	90.8, 90.8	-	-	-
F	80.0, 80.0 <sup>*1</sup>	59.0, 59.0 <sup>*1</sup>	107, 106 <sup>*1</sup>	92.0, 93.0 <sup>*1</sup>	142, 142 <sup>*1</sup>	114, 114 <sup>*1</sup>
H	62.7, 62.7	46.2, 48.3	81.5, 85.4	75.8, 76.3	114, 111	96.1, 104
I	64.9, 63.4	48.7, 45.3	83.2, 87.8	-	-	-
L	59.2, 45.0 <sup>*2a</sup>	39.4, 42.3	87.6, 81.7	72.8, 80.9	124, 132	97.0, 102
M	41.8, 39.6 <sup>*1</sup>	36.2, 36.7	48.4, 47.0 <sup>*1</sup>	76.6, 75.4	118, 116	94.4, 92.9
P	58.1, 58.7	42.8, 41.7	77.9, 75.6	82.9, 84.8	132, 132	89.8, 86.8
Q	52.8, 59.7 <sup>*2a</sup>	44.5, 52.1	86.2, 88.7	74.9, 65.1	116, 115	82.2, 83.1
T	61.6, 61.4	48.4, 45.9	86.5, 87.4	77.4, 76.2	110, 121	96.8, 95.3
有効データ数	9	9	9	7	7	7
添加量 (ng/mL)	60	44	85	78	120	95
平均値 (ng/mL)	59.3	47.0	83.3	78.9	123.2	96.3
真度 (%)	99	107	98	101	103	101
RSD <sub>r</sub> (%)	6.4	4.8	2.6	4.4	3.1	2.8
RSD <sub>R</sub> (%)	18.3	15.0	18.8	9.7	9.2	10.5
外れ値(真度)数 <sup>*1</sup>	2	2	2	1	1	1
外れ値(精度)数 <sup>*2</sup>	2	0	0	0	0	0
外れ値(真度)率 <sup>*1</sup>	6/27 (22.2%)			3/21 (14.3%)		
外れ値(精度)率 <sup>*2</sup>	2/27 (7.4%)			0/21 (0%)		

RSD<sub>r</sub> : 併行精度、RSD<sub>R</sub> : 室間再現精度<sup>\*1</sup> : 外れ値 (真度) 、 [ (定量値の平均値) / 添加濃度×100 (%) ] の値が 80%未満または 110%を超える<sup>\*2</sup> : 外れ値 (精度) 、 Cochran検定 (<sup>\*2a</sup>) またはGrubbs検定 (<sup>\*2b</sup>) における異常値 (危険率 <1%)

## 2) ICP-OES による試験結果

### ①測定条件及び定量下限値

ICP-OES による試験については、Sb は 12 機関、Ge は 13 機関で実施した。各試験機関の測定条件及び定量下限値を表 7 に示した。このうち、5 機関（試験機関 B、J、N、U 及び V）は検体をそのまま（直接法）、残りは検体 200 mL を蒸発乾固させたのち、4%酢酸 20 mL に再溶解（濃縮法）して測定した。

13 機関のうち、10 機関は軸方向（アキシアル方向）観測、残りの 3 機関は横方向（ラジアル方向）観測により測定を行っていた。

測定波長は Sb では 8 機関が 206.833～206.838 nm、4 機関が 217.581 または 217.582 nm、Ge では 11 機関が 265.117 または 265.118 nm、2 機関が 209.426 nm を用いていた。

内標準はいずれの試験機関もイットリウム (Y) を使用していたが、測定波長は 7 機関

が 224.303 または 224.306 nm、6 機関が 371.021～371.030 nm を用い、その添加濃度も 10～1000 ng/mL と様々であった。添加方法は試験機関 A のみが装置付属の内標準用ペリスタルティックポンプを用いて検体と同時導入、その他の試験機関は検量線溶液及び測定溶液の調製時に添加していた。

Sb 及び Ge の定量下限値はいずれも 20～500 ng/mL であり、試験機関により大きく異なっていた。Sb 及び Ge のいずれかの定量下限値が規格値（Sb 50 及び Ge 100 ng/mL）と同等以上の試験機関では感度が不十分であるため、濃縮法により測定していた。ただし、試験機関 C は定量下限値がいずれも規格値と同じであったが、直接法を採用していた。

このように観測方向、測定波長等の条件は試験機関によって異なっていたが、定量下限値との明らかな関連はみられなかった。

表 7 ICP-OES 測定における各試験機関の測定条件と定量下限値

試験機関	測定法	観測方向	Sb		Ge		内標準			
			測定波長 (nm)	定量下限値 (ng/mL)	測定波長 (nm)	定量下限値 (ng/mL)	元素	測定波長 (nm)	濃度 (ng/mL) <sup>*2</sup>	添加方法
A	濃縮法	軸	206.834	200	265.117	200	Y	371.029	250	測定
B	直接法	軸	217.582	50	209.426	100	Y	224.303	10	調製
C	濃縮法	軸	206.834	50	265.117	50	Y	224.303	100	調製
E	濃縮法	横	-	-	265.118	500	Y	371.021	25	調製
F	濃縮法	横	206.838	500	265.118	500	Y	371.029	1000	調製
H	濃縮法	軸	217.581	100	265.118	100	Y	224.306	100	調製
J	直接法	軸	217.581	25	265.118	25	Y	224.306	100	調製
M	濃縮法	軸	206.833	100	209.426	100	Y	224.306	50	調製
N	直接法 <sup>*1</sup>	軸	206.836	20	265.118	20	Y	371.029	500	調製
Q	濃縮法	軸	206.833	100	265.118	100	Y	371.030	10	調製
T	濃縮法	横	206.833	100	265.118	100	Y	224.306	100	調製
U	直接法	軸	217.581	25	265.118	50	Y	224.306	10	調製
V	直接法	軸	206.833	25	265.118	40	Y	224.306	50	調製

直接法：検体をそのまま測定、濃縮法：試料を10倍に濃縮して測定

測定：検量線溶液及び測定溶液の測定時に同時導入、調製：検量線溶液及び測定溶液の調製時に添加

\*1：計画書ではGeの測定を濃縮法で行う予定であったが、直接法に変更して実施

\*2：装置導入時の濃度、添加方法が「測定」の場合は測定溶液と内標準溶液の送液量の比から算出

## ②直接法による Sb 定量値とその解析

直接法によるSbの試験は5機関で実施した。その定量値と解析結果を表8に示した。試料2では、定量下限値未満であった試験機関Bの結果を除外したため有効データ数が4と少なかったが、他の試料と同様に解析を行った。真度の外れ値が絶対検量線法と内標準法でそれぞれ3つ（各21.4%）存在した。これらの外れ値はすべてが試験機関Vの結果であり、その定量値は添加量よりも明らかに高かった。その原因として、検量線溶液の実質値が名目値よりも低く、正確な定量値が得られなかった可能性が高い。

その他に、絶対検量線法の定量値に精度の外れ値（Cochran検定）が1つ（7.1%）存在した。この結果を提出した試験機関Uでは内標準法においても併行精度がやや悪く、一方の

定量値が添加量と比べて明らかに低かった。絶対検量線法、内標準法ともに真度、RSD<sub>r</sub>及びRSD<sub>R</sub>はGF-AASとほぼ同等であり、いずれも目標値を満たしていた。

## ③直接法による Ge 定量値とその解析

Sbと同様にGeの試験も5機関で実施した。その定量値と解析結果を表9に示した。試料1及び3では有効データ数が4と少なかったが、試料2と同様に解析を行った。その結果、外れ値は存在せず、いずれの試験機関の定量値もすべて添加量に近い数値であった。また、Ge及びYの測定波長、Yの濃度や添加方法の違いによる影響はみられなかった。

絶対検量線法及び内標準法における真度は99～103%、RSD<sub>r</sub>は1.7～5.5%、RSD<sub>R</sub>は2.0～5.5%と、いずれも良好ですべての試料で目標値を満たしていた。

表8 ICP-OES（直接法）による Sb 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (ng/mL)			内標準法 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
B	56.4, 55.8	<50, <50 <sup>*3</sup>	86.6, 86.4	59.8, 55.4	<50, <50 <sup>*3</sup>	88.0, 82.9
J	57.8, 58.8	44.4, 45.4	85.4, 86.0	55.2, 55.0	42.4, 45.3	82.1, 84.9
N	58.7, 58.7	44.0, 44.4	83.2, 82.3	58.0, 59.7	44.9, 44.7	84.9, 81.1
U	56.5, 50.4	39.9, 43.8	69.2, 84.1 <sup>*2a</sup>	54.2, 49.5	39.8, 44.2	66.1, 78.9
V	76.8, 74.4 <sup>*1</sup>	55.5, 56.6 <sup>*1</sup>	108, 109 <sup>*1</sup>	77.8, 74.1 <sup>*1</sup>	51.6, 60.0 <sup>*1</sup>	107, 116 <sup>*1</sup>
有効データ数	5	4	5	5	4	5
添加量 (ng/mL)	60	44	85	60	44	85
平均値 (ng/mL)	60.4	48.7	88.1	59.9	46.6	87.2
真度 (%)	101	106	104	100	106	103
RSD <sub>r</sub> (%)	3.5	3.2	5.4	4.0	7.5	6.2
RSD <sub>R</sub> (%)	14.7	13.7	14.3	15.9	14.4	17.2
外れ値(真度)数 <sup>*1</sup>	1	1	1	1	1	1
外れ値(精度)数 <sup>*2</sup>	0	0	1	0	0	0
外れ値(真度)率 <sup>*1</sup>		3/14 (21.4%)			3/14 (21.4%)	
外れ値(精度)率 <sup>*2</sup>		1/14 (7.1%)			0/14 (0%)	

RSD<sub>r</sub>：併行精度、RSD<sub>R</sub>：室間再現精度

<sup>\*1</sup>：外れ値（真度）、[(定量値の平均値) / 添加濃度×100 (%)]の値が80%未満または110%を超える

<sup>\*2</sup>：外れ値（精度）、Cochran検定（<sup>\*2a</sup>）またはGrubbs検定（<sup>\*2b</sup>）における異常値（危険率<1%）

<sup>\*3</sup>：いずれかまたは両方の定量値が定量下限値未満であったため解析に使用せず

表9 ICP-OES（直接法）による Ge 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (ng/mL)			内標準法 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
B	<100, <100 <sup>*3</sup>	122, 119	<100, <100 <sup>*3</sup>	<100, <100 <sup>*3</sup>	125, 119	<100, <100 <sup>*3</sup>
J	78.9, 79.3	123, 124	96.2, 97.1	75.7, 74.7	118, 123	92.8, 95.9
N	80.4, 80.2	127, 127	98.4, 97.8	79.3, 81.3	128, 127	100, 96.2
U	78.4, 76.4	118, 121	95.4, 101	76.5, 77.3	121, 128	93.8, 91.0
V	77.8, 82.5	121, 125	92.8, 97.7	77.3, 81.4	117, 133	94.0, 103
有効データ数	4	5	4	4	5	4
添加量 (ng/mL)	78	120	95	78	120	95
平均値 (ng/mL)	78.9	121.7	95.9	77.1	123.0	95.1
真度 (%)	101	101	101	99	103	100
RSD <sub>r</sub> (%)	2.7	1.7	2.1	2.3	5.5	4.3
RSD <sub>R</sub> (%)	2.7	2.0	2.1	3.2	5.5	4.5
外れ値(真度)数 <sup>*1</sup>	0	0	0	0	0	0
外れ値(精度)数 <sup>*2</sup>	0	0	0	0	0	0
外れ値(真度)率 <sup>*1</sup>		0/13 (0%)			0/13 (0%)	
外れ値(精度)率 <sup>*2</sup>		0/13 (0%)			0/13 (0%)	

RSD<sub>r</sub>: 併行精度、RSD<sub>R</sub>: 室間再現精度

<sup>\*1</sup>: 外れ値(真度)、[(定量値の平均値) / 添加濃度×100 (%)]の値が 80%未満または 110%を超える

<sup>\*2</sup>: 外れ値(精度)、Cochran検定またはGrubbs検定における異常値(危険率 <1%)

<sup>\*3</sup>: いずれかまたは両方の定量値が定量下限値未満であったため解析に使用せず

#### ④濃縮法による Sb 定量値とその解析

濃縮法による Sb 定量値とその解析結果を表 10 に示した。試験は 7 機関で実施したが、絶対検量線法、内標準法ともに試験機関 F はすべての試料で定量下限値未満であった。試験機関 F の定量下限値は試料 3 の添加量の 80%未満であるため、この試験機関の試料 3 の結果は実質的には外れ値に該当する。その他の試験機関の結果についても半分が真度の外れ値に該当した。このように、本法では半数以上の試験機関で適切な試験が実施できなかったため、真度、精度の算出は行わなかった。

7 機関のうち、試験機関 F、H 及び M の結果は添加量よりも明らかに低かった。Sb は揮散しやすいことから、蒸発乾固時に揮散したか、4%酢酸への再溶解の過程で十分に回収で

きなかったと考えられた。一方、試験機関 C の定量値はいずれも添加量よりも高い値であったため、直接法における試験機関 V と同様に、検量線溶液の濃度が不適切であったと考えられた。それら以外の試験機関 A、Q 及び T ではややばらつきはあるものの添加量に近い値が得られた。

このように、7 機関のうち 3 機関では濃縮操作において Sb を十分に回収することができなかった。濃縮操作について各試験機関の手順を確認したが、その原因を見出すことはできなかった。

#### ⑤濃縮法による Ge 定量値とその解析

濃縮法による Ge 定量値とその解析結果を表 11 に示した。試験は 8 機関で実施したが、絶対検量線法、内標準法ともに 5 機関(試験機関 E、F、H、M 及び T)では大部分が定量

下限値未満であった。これらの試験機関の定量下限値はいずれの試料においても添加量の80%未満となるため、実質的には定量下限値未満の結果は真度の外れ値に該当する。従って、Sbと同様に本法では半数以上の試験機関では適切な試験を実施できなかったため、真度、精度の算出は行わなかった。

また、試験機関 T は Sb では回収できてい

たが、Geでは十分に回収することができていなかった。一方、8機関のうち3機関（A、C及びQ）の定量値の大部分は添加量に近く、問題なく濃縮操作時に Ge を回収できたと思われた。そのため、濃縮操作において回収できなかった原因を究明し、その対応策を講じることができれば、本法は試験法として使用することが可能であろう。

表 1 0 ICP-OES（濃縮法）による Sb 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (ng/mL)			内標準法 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
A	62.4, 64.5	47.5, 46.7	89.6, 90.5	61.2, 65.1	48.7, 46.7	91.0, 89.8
C	73.9, 78.4 <sup>*2</sup>	53.7, 52.8 <sup>*2</sup>	109, 102 <sup>*2</sup>	73.3, 77.5 <sup>*2</sup>	53.4, 52.7 <sup>*2</sup>	109, 102 <sup>*2</sup>
F	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>
H	34.1, 44.5 <sup>*2</sup>	30.3, 30.6 <sup>*2</sup>	65.7, 58.9 <sup>*2</sup>	33.4, 43.6 <sup>*2</sup>	29.3, 30.7 <sup>*2</sup>	64.3, 58.5 <sup>*2</sup>
M	45.3, 48.6 <sup>*2</sup>	39.5, 36.6	62.7, 70.7 <sup>*2</sup>	40.9, 44.0 <sup>*2</sup>	35.7, 33.5 <sup>*2</sup>	57.0, 64.0 <sup>*2</sup>
Q	59.1, 62.0	51.7, 45.8 <sup>*2</sup>	79.1, 96.6	59.7, 59.9	51.0, 44.6	92.0, 103
T	56.7, 52.6	40.3, 40.9	75.4, 79.6	55.9, 53.2	40.1, 38.5	73.0, 80.5
有効データ数	6	6	6	6	6	6
添加量 (ng/mL)	60	44	85	60	44	85
外れ値(真度)数 <sup>*2</sup>	3	3	3	3	3	3

\*1: いずれかまたは両方の定量値が定量下限値未満

\*2: 外れ値（真度）、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$  の値が 80%未満または 110%を超える

表 1 1 ICP-OES（濃縮法）による Ge 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (ng/mL)			内標準法 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
A	77.4, 80.2	124, 125	97.9, 96.7	75.9, 81.0	126, 125	99.4, 95.9
C	75.3, 75.2	119, 117	91.8, 92.2	74.6, 74.4	119, 118	91.9, 92.7
E	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>
F	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>	<50, <50 <sup>*1</sup>
H	15.6, 12.5 <sup>*2</sup>	<10, 14.5 <sup>*1</sup>	<10, <10 <sup>*1</sup>	15.6, 12.6 <sup>*2</sup>	<10, 14.9 <sup>*1</sup>	<10, <10 <sup>*1</sup>
M	<10, 10.5 <sup>*1</sup>	21.9, 18.8 <sup>*2</sup>	<10, 11.2 <sup>*1</sup>	<10, <10 <sup>*1</sup>	19.7, 17.1 <sup>*2</sup>	<10, 10.1 <sup>*1</sup>
Q	69.9, 72.5	112, 110	95.2, 95.4	70.2, 72.5	109, 105	110, 101 <sup>*2</sup>
T	<10, 17.7 <sup>*1</sup>	40.4, 23.0 <sup>*2</sup>	16.9, <10 <sup>*1</sup>	<10, 18.1 <sup>*1</sup>	40.2, 21.7 <sup>*2</sup>	16.6, <10 <sup>*1</sup>
有効データ数	4	5	3	4	5	3
添加量 (ng/mL)	78	120	95	78	120	95
外れ値(真度)数 <sup>*2</sup>	1	2	0	1	2	1

\*1: いずれかまたは両方の定量値が定量下限値未満

\*2: 外れ値（真度）、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$  の値が 80%未満または 110%を超える

### 3) ICP-MS による試験結果

#### ①測定条件及び定量下限値

ICP-MS による試験は 10 機関で実施した。各試験機関の測定条件及び定量下限値を表 1 2 に示した。いずれの試験機関も Sb の定量用イオンは  $m/z$  121、内標準はインジウム (In)  $m/z$  115 を用いていた。しかし、内標準濃度は 0.4~25 ng/mL と差があった。一方、Ge の定量用イオンは 8 機関が  $m/z$  74、2 機関が  $m/z$  72 であり、内標準は 7 機関がガリウム (Ga)、3 機関がイットリウム (Y) であった。また、内標準濃度も 0.8~100 ng/mL と試験機関により大きく異なっていた。内標準の添加方法は 6 機関が装置付属の内標準用ペリスタルティックポンプを用いて検体と同時導入、4 機関が検量線溶液及び測定溶液の調製時に添加していた。

定量下限値は Sb が 0.1~25 ng/mL、Ge が 0.02~50 ng/mL と試験機関により大きく異なっていたが、すべての試験機関で規格値の 1/2 以下であり、試験は可能であった。また、定量下限値が低い試験機関では、検体を 2~50 倍に希釈して測定していた。

また、5 機関はリアクションモード (コリジョンモード) を使用し、そのうち 4 機関はヘリウム、1 機関は水素をリアクションガスとしていた。

#### ②Sb 定量値とその解析

Sb 定量値とその解析結果を表 1 3 に示した。絶対検量線法での真度は 102~106%、 $RSD_r$  は 1.0~2.0%、 $RSD_R$  は 9.0~10.5%とい

ずれも目標値を満たしており、GF-AAS 及び ICP-OES (直接法) と比べて良好であった。しかし、真度の外れ値数が 11 と多く、それらが 4 機関 (試験機関 I、Q、S 及び U) に集中しており、定量値はすべて添加量よりも高い値であった。内標準法では外れ値数はやや減少したが、試験機関 I、Q、S 及び U の定量値が添加量よりも高いという結果にかわりはなく、真度、 $RSD_r$  及び  $RSD_R$  は絶対検量線法とほぼ同じであった。測定時の希釈倍率、内標準の添加方法、リアクションモードの使用の有無等、これらの試験機関に共通する測定条件はなく、その原因は不明であった。このような Sb の定量値のみが添加量よりも高いという結果は、ICP-OES (直接法) の試験機関 V、ICP-OES (濃縮法) の試験機関 C でも存在していた。そのため、これらの試験機関に共通する要因を究明する必要があると考えられた。

#### ③Ge 定量値とその解析

Ge 定量値とその解析結果を表 1 4 に示した。絶対検量線法、内標準法ともに真度は 99~102%、 $RSD_r$  は 0.7~1.3%、 $RSD_R$  は 2.2~4.4% と極めて良好であり、外れ値は存在しなかった。

Ge の定量イオン、内標準の種類や添加方法、リアクションモードの使用の有無等の測定条件は各試験機関で異なっていたが、これらの条件に関わらず、いずれの試験機関の結果も良好であった。

表 1 2 ICP-MS 測定における Sb 及び Ge の定量下限値と測定条件

試験 機関	Sb					Ge					測定時の 検体の 希釈倍率	内標準の 添加 方法	リアクシ ョンモ ード 使用の 有無 <sup>*2</sup>
	定量 イオン ( <i>m/z</i> )	内標準 元素	内標準 イオン ( <i>m/z</i> )	内標準 濃度 (ng/mL) <sup>*1</sup>	定量 下限値 (ng/mL)	定量 イオン ( <i>m/z</i> )	内標準 元素	内標準 イオン ( <i>m/z</i> )	内標準 濃度 (ng/mL) <sup>*1</sup>	定量 下限値 (ng/mL)			
I	121	In	115	2	0.1	74	Ga	71	5	0.1	20	測定	有 (He)
J	121	In	115	10	1	74	Y	89	10	1	10	測定	無
L	121	In	115	10	10	74	Ga	71	100	10	1	調製	有 (He)
N	121	In	115	25	20	74	Ga	71	25	20	1	測定	有 (H <sub>2</sub> )
P	121	In	115	20	5	74	Y	89	20	5	1 or 2	測定	有 (He)
Q	121	In	115	10	2	74	Ga	71	50	0.02	1	調製	無
S	121	In	115	20	10	72	Ga	71	100	10	1	測定	有 (He)
T	121	In	115	2	2	74	Ga	71	10	1	5	調製	無
U	121	In	115	25	25	72	Y	89	50	50	1	測定	無
W	121	In	115	0.4	0.5	74	Ga	69	0.8	0.5	50	調製	無

測定：検量線溶液及び測定溶液の測定時に同時導入、調製：検量線溶液及び測定溶液の調製時に添加

<sup>\*1</sup>：装置導入時の濃度、内標準の添加方法が「測定」の場合は測定溶液と内標準溶液の送液量の比から算出

<sup>\*2</sup>：（ ）内はリアクションガスの種類

表 1 3 ICP-MS による Sb 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (ng/mL)			内標準法 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
I	73.7, 71.8 <sup>*1</sup>	53.2, 54.7 <sup>*1</sup>	98.6, 97.5 <sup>*1</sup>	76.0, 71.9 <sup>*1</sup>	54.0, 54.6 <sup>*1</sup>	97.9, 97.2 <sup>*1</sup>
J	58.5, 59.0	42.9, 43.2	81.9, 82.0	60.0, 61.0	44.7, 44.6	85.3, 84.4
L	61.3, 62.5	48.1, 47.9	90.3, 89.9	61.0, 61.0	46.1, 46.7	87.0, 87.2
N	57.0, 56.6	42.8, 42.4	85.4, 84.6	54.3, 53.1	41.5, 43.3	81.2, 81.3
P	52.4, 53.1	39.7, 39.9	74.7, 74.6	59.0, 57.8	42.2, 42.4	83.9, 83.5
Q	60.8, 64.5	52.8, 51.8 <sup>*1</sup>	94.3, 97.9 <sup>*1</sup>	62.0, 64.8	54.1, 52.3 <sup>*1</sup>	96.6, 95.9 <sup>*1</sup>
S	67.8, 67.7 <sup>*1</sup>	49.6, 49.9 <sup>*1</sup>	96.6, 95.9 <sup>*1</sup>	70.2, 70.8 <sup>*1</sup>	51.8, 52.3 <sup>*1</sup>	99.2, 100 <sup>*1</sup>
T	54.5, 57.2	43.3, 42.4	84.6, 82.9	53.6, 55.8	42.4, 41.6	85.1, 83.5
U	67.9, 66.6 <sup>*1</sup>	49.5, 49.4 <sup>*1</sup>	94.5, 93.6 <sup>*1</sup>	64.0, 62.3	45.0, 45.8	91.7, 88.1
W	58.9, 57.5	42.3, 42.4	83.0, 79.9	61.0, 60.4	44.9, 44.9	85.3, 84.6
有効データ数	10	10	10	10	10	10
添加量 (ng/mL)	60	44	85	60	44	85
平均値 (ng/mL)	61.5	46.4	88.1	62.0	46.8	89.1
真度 (%)	102	106	104	103	106	105
RSD <sub>r</sub> (%)	2.0	1.0	1.4	2.2	1.4	1.6
RSD <sub>R</sub> (%)	10.2	10.5	9.0	10.3	10.1	7.6
外れ値(真度)数 <sup>*1</sup>	3	4	4	2	3	3
外れ値(精度)数 <sup>*2</sup>	0	0	0	0	0	0
外れ値(真度)率 <sup>*1</sup>	11/30 (36.7%)			8/30 (26.7%)		
外れ値(精度)率 <sup>*2</sup>	0/30 (0%)			0/30 (0%)		

RSD<sub>r</sub> : 併行精度、RSD<sub>R</sub> : 室間再現精度

<sup>\*1</sup> : 外れ値 (真度) 、 [ (定量値の平均値) / 添加濃度×100 (%) ] の値が 80%未満または 110%を超える

<sup>\*2</sup> : 外れ値 (精度) 、 Cochran検定またはGrubbs検定における異常値 (危険率 <1%)

表 1 4 ICP-MS による Ge 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (ng/mL)			内標準法 (ng/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
I	76.7, 77.8	119, 120	94.9, 93.3	79.5, 76.9	121, 120	91.5, 92.7
J	76.4, 77.7	121, 120	92.5, 92.4	76.8, 78.7	120, 119	95.0, 93.7
L	76.8, 78.0	129, 129	102, 101	76.9, 76.3	125, 124	97.1, 103
N	82.6, 81.7	130, 130	103, 101	79.9, 78.3	124, 129	98.1, 99.0
P	70.3, 70.0	115, 114	84.4, 84.4	77.0, 74.9	114, 117	93.7, 92.6
Q	75.4, 76.2	124, 125	92.8, 91.8	76.9, 77.6	127, 128	95.7, 97.2
S	77.0, 76.6	119, 117	93.9, 93.5	79.8, 80.2	123, 122	97.0, 96.4
T	79.9, 80.0	122, 123	95.6, 94.7	75.8, 75.8	115, 116	91.7, 90.2
U	80.4, 78.6	115, 116	96.8, 97.4	79.9, 78.4	126, 125	101, 98.7
W	79.6, 78.2	122, 121	96.8, 95.6	80.4, 79.9	124, 124	98.4, 100
有効データ数	10	10	10	10	10	10
添加量 (ng/mL)	78	120	95	78	120	95
平均値 (ng/mL)	77.5	122.1	94.9	78.0	122.5	95.9
真度 (%)	99	102	100	100	102	101
RSD <sub>r</sub> (%)	1.0	0.7	0.8	1.3	1.2	1.0
RSD <sub>R</sub> (%)	4.2	4.4	5.3	2.2	4.0	3.3
外れ値(真度)数 <sup>*1</sup>	0	0	0	0	0	0
外れ値(精度)数 <sup>*2</sup>	0	0	0	0	0	0
外れ値(真度)率 <sup>*1</sup>		0/30 (0%)			0/30 (0%)	
外れ値(精度)率 <sup>*2</sup>		0/30 (0%)			0/30 (0%)	

RSD<sub>r</sub> : 併行精度、RSD<sub>R</sub> : 室間再現精度

\*1 : 外れ値 (真度)、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$  の値が 80%未満または 110%を超える

\*2 : 外れ値 (精度)、Cochran検定またはGrubbs検定における異常値 (危険率 <1%)

#### 4. 各測定法の性能評価

Sb 及び Ge の各測定法における性能パラメーターと外れ値率を表 1 5 にまとめた。

Sb の性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしていた。食品衛生法では採用されていない ICP-MS は、併行精度及び室間再現精度は GF-AAS 及び ICP-OES（直接法）と比べて良好であった。さらに、定量下限値も規格値より十分に低かったことから、規格試験法として十分な性能を有しており、代替法として適用可能であることが確認された。

しかし、Sb の真度の外れ値率はすべての測定法において、21.4～36.7%と大きかった。これは、いくつかの試験機関で、ほぼすべての検体の定量値が添加量の 110%を超えたためであった。そのため、この原因の究明と改善が必要である。

Ge の性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしており、Sb と比べても良好であった。ICP-OES（直接法）及び ICP-MS では外れ値も存在せず、特に ICP-MS は定量下限値も規格値より十分に低く、併行精度は他の測定法と比べて良好であったことから、規格試験法として十分な性能を有しており、GF-AAS または ICP-OES の代替法として適用可能であった。

一方、ICP-OES では Sb、Ge とともに半数以上の試験機関で定量下限値が規格値と同等以上であり、規格試験の実施が困難であった。そのため今回は、濃縮法による試験も実施したが、濃縮法を用いた半数以上の試験機関の定量値は添加量よりも明らかに低く、濃縮操作における回収率が不十分であったと考えられた。そのため、今回の試験室間共同試験では規格試験法として妥当とは言えなかった。しかし、いくつかの試験機関では添加量に近い値が得られていたため、濃縮操作において何らかのノウハウが存在することが示唆された。ICP-OES 装置は多くの試験機関が所有しており、多元素を同時または逐次分析可能である等の利便性が高いことから、回収率の良い濃縮操作手法を確立することができれば、試験法として有用なものとなる。

今回の試験室間共同試験では、GF-AAS における修飾剤の添加の有無、ICP-OES における各元素の測定波長及び内標準の濃度及び添加方法、ICP-MS における各元素の測定イオン、内標準の濃度及び添加方法、リアクションモード使用の有無等、各種測定条件については特に指定せず、試験機関の判断に任せただが、これらの条件による明らかな違いはみられなかった。

表 1 5 各測定法における性能パラメーターと外れ値率

元素	測定法	定量法	試験機関数	有効データ数	真度 (%)	併行精度 (%)	室間再現精度 (%)	外れ値率 (%)	
								真度	精度
Sb	GF-AAS	絶対	9	27	98.0～106.8	2.6～6.4	15.0～18.8	22.2	7.4
	ICP-OES (直接法)	絶対	5	14	100.7～106.3	3.2～5.4	13.7～14.7	21.4	7.1
		内標	5	14	99.8～105.9	4.0～7.5	14.4～17.2	21.4	0
	ICP-MS	絶対	10	30	102.4～105.5	1.0～2.0	9.0～10.5	36.7	0
		内標	10	30	103.3～106.3	1.4～2.2	7.6～10.3	26.7	0
Ge	GF-AAS	絶対	7	21	101.1～102.7	2.8～4.4	9.2～10.5	14.3	0
	ICP-OES (直接法)	絶対	5	13	100.9～101.4	1.7～2.7	2.0～2.7	0	0
		内標	5	13	98.9～102.5	2.3～5.5	3.2～5.5	0	0
	ICP-MS	絶対	10	30	99.4～101.7	0.7～1.0	4.2～5.3	0	0
		内標	10	30	100.0～102.1	1.0～1.3	2.2～4.0	0	0

絶対：絶対検量線法、内標：内標準法

## 5. Sbの真度の外れ値に関する考察

試験機関 C、E、F、I、Q、S、U 及び V の 8 機関では、すべてまたは一部の Sb の定量値が添加量の 110% を超えており外れ値（真度）に該当した。

ICP-OES 及び ICP-MS において、内標準で補正しても改善はみられなかったことから、この原因は物理干渉によるものではなかった。また、Sb 標準液や試料の調製に使用した酢酸のメーカーによる差異はなかったことから夾雑物により化学干渉を受けた可能性も低いと考えられた。ICP-OES 及び ICP-MS において、Sb はメモリー効果によるブランク値の上昇により、実際の濃度よりも定量値が大きくなることがある。しかし、いくつかの試験機関では検体の前後で 2 回検量線溶液を測定しており、メモリー効果のある程度補正することができたはずである。

一方、Sb はガラス質に吸着されやすい可能性があることが示唆されている<sup>13)</sup>。そのため、検量線溶液を調製する際に使用したガラス製のホールピペットやメスフラスコに Sb が吸着されると、検量線溶液の実質値がその名目値よりも低くなってしまい、相対的に検体の定量値が高くなる。そこで、各試験機関における検量線原液及び溶液の調製操作を確認した。その結果として、使用した計量及び保存用器具の材質、検量線原液及び溶液の保存期間、並びに器具類の使用前の共洗いの有無について Sb 定量値の傾向とともに表 1 6 に示した。

定量値が高かった 8 機関のうち 7 機関は、すべての操作をガラス製器具で行い、1 機関は検量線溶液の定容及び保存のみをガラス製メスフラスコで行っていた。しかし、残りの 10 機関中 6 機関（試験機関 A、B、H、M、N 及び T）についてもいずれかの操作で、ガラス製器具を使用していたが、定量値が明らかに高いということはなかった。一方、ガラス製器具を使用せず、すべての操作をポリプロ

ピレン（PP）製器具で行った 4 機関（試験機関 J、L、P 及び W）は、いずれも添加量に近い定量値を報告していた。また、検量線原液（1 µg/mL 程度の 1 次希釈液）の調製時は濃度が高いためあまり影響を受けず、保存期間、共洗いの有無に関しても、明らかな傾向はみられなかった。

そこで、各元素について保存容器の材質による測定値の変化を調べた。すなわち、食品衛生法において AAS または ICP-OES による試験が規定されており、なおかつ 4% 酢酸を試験溶液とする Ge、Sb、Zn、Cd 及び Pb の 5 元素、並びに今回内標準として使用されていた Ga、Y 及び In の 8 元素について、10、100、1000 ng/mL の 4% 酢酸溶液を調製し、これらをガラス製試験管（10 mL 容）と PP 製遠沈管（15 mL 容）各 5 本ずつに分注した。検量線溶液は大部分の試験機関が用時調製であったことから（表 1 6）、分注後 2 時間静置したのち、すべての溶液を ICP-MS 測定用試料カップに移し、各元素のイオンカウント数を測定した。保存容器の材質によるイオンカウント数の変化として、表 1 7 に各元素のイオンカウント数、並びにガラス製試験管と PP 製遠沈管のイオンカウント比を示した。

Sb 以外の元素では、ガラス製試験管のイオンカウント数は PP 製遠沈管と比べて同じかわずかに大きく、その比は 1.00~1.03 であった。そのため、これらの元素においては、ガラス、プラスチックのいずれの材質の保存容器を使用しても、検量線溶液の濃度はほとんど変化しないことが分かった。一方、Sb はガラス製試験管で保存するとイオンカウント数の減少が観察された。この減少は 10 及び 100 ng/mL の濃度において明らかであり、イオンカウント比は 0.93 及び 0.94 と 6~7% 減少した。また、試験対象元素である Ge、Sb、Zn、Cd 及び Pb のイオンカウント比を代表的な内標準元素である Ga、Y 及び In により補正しても、各試験対象元素の傾向はほぼ同じであ

表 1 6 各機関における検量線原液及び溶液の調製操作に関する調査結果と Sb 定量値の傾向

試験機関	検量線原液			検量線溶液			保存容器の共洗い	添加量に対するSb定量値の傾向
	計量器具の材質	定容・保存用器具の材質	保存期間	計量器具の材質	定容・保存用器具の材質	保存期間		
A	ガラス	ガラス→PP <sup>*2</sup>	1日	ガラス	ガラス→PP <sup>*2</sup>	1日	無	ほぼ同じ
B	ガラス	ガラス	用時	ガラス	ガラス	用時	無	ほぼ同じ
C	PP <sup>*1</sup>	PP	1週間	PP <sup>*1</sup>	ガラス	用時	無	すべて高い
E	ガラス	ガラス	用時	ガラス	ガラス	用時	無	一部で高い
F	ガラス	ガラス	2日	ガラス	ガラス	用時	無	すべて高い
H	ガラス	ガラス	用時	ガラス	ガラス	用時	無	ほぼ同じ
I	ガラス	ガラス	1日	ガラス	ガラス	用時	4%酢酸	一部で高い
J	PP <sup>*1</sup>	PP	1日 or 半年	PP <sup>*1</sup>	PP	1日 or 半年	無	ほぼ同じ
L	PP <sup>*1</sup>	PP	用時	PP <sup>*1</sup>	PP	用時	無	ほぼ同じ
M	ガラス	ガラス	用時	ガラス	ガラス	用時	4%酢酸	ほぼ同じ
N	PP <sup>*1</sup>	ガラス	用時	PP <sup>*1</sup>	ガラス	用時	4%酢酸	ほぼ同じ
P	PP <sup>*1</sup>	PP	1ヵ月	PP <sup>*1</sup>	PP	用時	無	ほぼ同じ
Q	ガラス	ガラス	用時	ガラス	ガラス	用時	4%酢酸	一部で高い
S	ガラス	ガラス	3日	ガラス	ガラス	3日	無	すべて高い
T	ガラス	ガラス	1ヵ月	ガラス	ガラス→PP <sup>*2</sup>	用時	4%酢酸	ほぼ同じ
U	ガラス	ガラス	1週間	ガラス	ガラス	1週間	4%酢酸	一部で高い
V	ガラス	ガラス	4～6ヶ月	ガラス	ガラス	4～6ヶ月	無	すべて高い
W	PP <sup>*1</sup>	PP	用時	PP <sup>*1</sup>	PP	用時	無	ほぼ同じ

PP:ポリプロピレン

\*1: 容量可変式ピペットを使用

\*2: ガラス製メスフラスコで定容後、PP製容器に移して保存

表 1 7 保存容器の材質によるイオンカウント数の変化

保存容器	濃度 (ng/mL)	イオンカウント数 (cps) またはイオンカウント比							
		Zn	Ga	Ge	Y	Cd	In	Sb	Pb
		m/z 66	m/z 71	m/z 74	m/z 89	m/z 114	m/z 115	m/z 121	m/z 208
ガラス製 試験管 (A)	10	-	$1.51 \times 10^5$	$1.03 \times 10^5$	$5.30 \times 10^5$	$1.30 \times 10^5$	$3.23 \times 10^5$	$5.19 \times 10^4$	$1.83 \times 10^5$
	100	$5.89 \times 10^5$	$1.66 \times 10^6$	$9.33 \times 10^5$	$5.28 \times 10^6$	$1.19 \times 10^6$	$4.61 \times 10^6$	$7.18 \times 10^5$	$2.88 \times 10^6$
	1000	$5.67 \times 10^6$	$1.83 \times 10^7$	$9.47 \times 10^6$	$5.54 \times 10^7$	$1.20 \times 10^7$	$5.50 \times 10^7$	$1.14 \times 10^7$	$3.00 \times 10^7$
PP製 遠沈管 (B)	10	-	$1.48 \times 10^5$	$1.01 \times 10^5$	$5.25 \times 10^5$	$1.28 \times 10^5$	$3.20 \times 10^5$	$5.57 \times 10^4$	$1.77 \times 10^5$
	100	$5.71 \times 10^5$	$1.65 \times 10^6$	$9.37 \times 10^5$	$5.23 \times 10^6$	$1.18 \times 10^6$	$4.53 \times 10^6$	$7.60 \times 10^5$	$2.82 \times 10^6$
	1000	$5.54 \times 10^6$	$1.80 \times 10^7$	$9.33 \times 10^6$	$5.47 \times 10^7$	$1.19 \times 10^7$	$5.44 \times 10^7$	$1.16 \times 10^7$	$2.99 \times 10^7$
(A/B)	10	-	1.02	1.02	1.01	1.02	1.01	0.93	1.03
	100	1.03	1.01	1.00	1.01	1.02	1.02	0.94	1.02
	1000	1.02	1.02	1.02	1.01	1.01	1.01	0.98	1.00

値はすべて5試行の平均値

cps: count per second

-: ブランク値の影響を受けたため測定せず

った。

Sb について、この溶液で作成した検量線を用い規格値濃度 (50 ng/mL) の試験溶液を定量した場合、およそ 53 ng/mL となり、実際の濃度よりも 6~7%高い定量値となる。実際には、使用する器具や調製方法等は試験機関により異なるのでこの影響には差があるが、検量線溶液の調製は複数回の希釈操作を要し、その都度 Sb の濃度が減少することから、名目値と実質値の差はさらに大きいことが予想される。

このように Sb は、Ge やその他の元素と比べて明らかにガラス質に吸着しやすいことが判明した。そのため、Sb の定量値が高かった試験機関では、Sb のガラス製器具への吸着により検量線溶液の実質値と名目値に明らかな違いが生じ、検量線溶液の濃度が不正確であった可能性が高いと考えられた。ただし、ガラス製器具を使用した試験機関のうち約半数の定量値には問題がなかったことから、ガラス製器具の洗浄方法、使用頻度、傷の有無等にも関係する可能性がある。そのため、定量値が明らかに高かった試験機関では同様の検

証を行い、器具の材質による影響を確認することを推奨する。

#### D. 結論

PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 溶出試験について試験室間共同試験を行い、GF-AAS、ICP-OES 及び ICP-MS の性能を評価した。

GF-AAS 及び ICP-OES の性能パラメーターの値は Sb、Ge ともに目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。食品衛生法では採用されていない ICP-MS は、いずれの試験機関の定量下限値も規格値より十分に低く、性能パラメーターの値も GF-AAS 及び ICP-OES と同等以上であり、規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。また、GF-AAS における修飾剤、ICP-OES 及び ICP-MS における被測定元素及び内標準の測定条件等の各種条件については試験機関の判断に任せしたが、これらの条件による明らかな違いはみられなかった。

しかし、Sb では一部の試験機関の定量値が添加量よりも明らかに高かった。その原因と

して、検量線溶液の濃度が不正確であった可能性が高いと考えられた。そのため、Sb の試験を行う場合には、これらの管理に十分な注意を払う必要がある。

また、ICP-OES では多くの試験機関において Sb 及び Ge の定量下限値が高いため、試験溶液を蒸発乾固させたのち、4%酢酸に再溶解して 10 倍濃縮して測定したが、約半数の試験機関では正確な定量値が得られなかった。そのため、今回の試験室間共同試験では規格試験法として妥当とは言えなかった。しかし、ICP-OES は規格試験法としての利便性が高いことから、今後、回収率の良い濃縮操作手法の確立が望まれる。

#### E. 参考文献

- 1) 河村葉子、馬場二夫、食品安全セミナー 7、器具・容器包装、中央法規出版、p 87-92、p 234 (2002)
- 2) 衛生試験法・注解、日本薬学会編、金原出版株式会社、p 426-428、p 626-627 (2010)
- 3) 武内次夫、鈴木正巳、原子吸光分光分析、南江堂、p 83-85、p 110、p 114 (1969)
- 4) 原口紘丞、ICP 発光分析の基礎と応用、講談社サイエンティフィック編、p 282-285 (1986)
- 5) 遠藤芳秀ら、鉄鋼の高周波誘導プラズマ発光分光分析における内標準の選択、分析化学、30、433-438 (1981)
- 6) 柿本幸子ら、ICP-MS を用いたポリエチレンテレフタレート (PET) 容器におけるアンチモン、ゲルマニウムの溶出試験法の検討、食衛誌、45、264-269 (2004)

- 7) 大門由佳ら、ポリエチレンテレフタレート再生材中の残存金属と再生材使用の判別法、食衛誌、46、109-115 (2005)
- 8) 安野哲子ら、食品用器具・容器包装及びがん具の溶出試験におけるヒ素の分析、東京都健康安全研究センター研究年報、58、145-151 (2007)
- 9) 河村葉子ら、ピューター製品中のアンチモンおよび鉛の分析、日食化誌、152、1-5 (2008)
- 10) 岸 映里ら、マイクロウェーブ分解および ICP-MS を用いた合成樹脂製器具・容器包装中の有害元素の迅速分析法、日食化誌、20、105-113 (2013)
- 11) ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2 : Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (1994)
- 12) JIS Z 8402-2、測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) – 第 2 部 : 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法 (1999)
- 13) 測定法検討分科会、アンチモンおよびその化合物 (金属アンチモン、三塩化アンチモン、三酸化ニアンチモン、三硫化ニアンチモン、アンチモン酸三ナトリウム) の測定手法検討結果報告書、5-6 (2013)

#### F. 健康危害情報

なし

## ＜その2＞ゴム製器具・容器包装における亜鉛溶出試験の性能評価

研究代表者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所  
研究協力者 柴田 博 (一財) 東京顕微鏡院

### A. 研究目的

食品衛生法ではゴム製の器具・容器包装に対して、亜鉛 (Zn) の溶出量をほ乳器具を除く一般用製品では 15 µg/mL、ほ乳器具では 1 µg/mL 以下と規制している。この規格は、ゴム製品の製造に酸化 Zn、ジメチルジチオカルバミン酸 Zn、ジエチルジチオカルバミン酸 Zn、ジブチルジチオカルバミン酸 Zn 等の Zn 化合物が加硫剤または加硫促進剤として大量に添加されるため、それら配合剤等の溶出の指標として定められている<sup>1,2)</sup>。

Zn の試験は、一般用製品では 4%酢酸を浸出用液とした溶出試験により得られた試験溶液 1 mL に 4%酢酸を加えて 15 mL としたもの、ほ乳器具では水を浸出用液とした溶出試験 20 mL に酢酸 5 滴加えたものをフレーム方式原子吸光光度法 (AAS)、電気加熱方式原子吸光光度法 (GF-AAS) または誘導結合プラズマ発光強度測定法 (ICP-OES) で測定し、吸光度または発光強度をそれぞれの標準溶液 (1 µg/mL) と比較して適否判定を行うこととしている。しかし、一般用製品の試験において、15 mL 容のメスフラスコ等を所有していない試験機関では、10 mL 容や 50 mL 容のメスフラスコでそれぞれ 10 倍または 50 倍に希釈して試験を行うこともある。

Zn は機器分析における測定感度が比較的高い元素であり、AAS、ICP-OES いずれにおいても汎用の測定法で数～数十 ng/mL まで定量可能である。そのため、試験には AAS または ICP-OES が主に用いられる。食品衛生法の AAS では、Zn の測定波長が 213.9 nm と定められているが、その他の詳細な条件は装置や試料により最適な条件が異なるため定めてい

ない。ICP-OES では、試験を実施する際に最適な被測定元素の分析線波長 (測定波長) や内標準補正は装置や試料によって異なるため、食品衛生法では規定していない。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は ICP-OES と同様に多元素逐次分析が可能である。近年、装置の普及が進んでおり、ICP-MS を用いた試験法や分析法が報告されている<sup>3-7)</sup>。しかし、器具・容器包装の規格試験法には採用されておらず、測定質量数や内標準補正等の測定条件は統一されていない。

Zn の試験は、試験機関ごとに様々な測定条件で実施されている。しかし、Zn 化合物はシリコーンゴムを除く大部分のゴム製品の製造に使用されており、規格値に近い溶出量を示す製品も存在する。そのため、試験機関により異なる測定条件が試験結果にどの程度の影響を及ぼすのか確認し、各測定法の性能を評価する必要がある。そこで、ゴム製器具・容器包装の Zn 溶出試験について試験室間共同試験を行い、試験法の性能を評価するとともに、ICP-MS については代替法としての妥当性を検証した。

### B. 研究方法

#### 1. 試験機関

試験室間共同試験は民間の登録検査機関、国及び地方自治体の衛生研究所等の合計 18 機関において実施した。

#### 2. 試料及び検体

試料の調製は (一財) 食品薬品安全センターで行った。各試料の溶媒及び Zn の濃度 (添加量) を表 1 に示した。これらを 10 mL (一

般製品用) または 50 mL (ほ乳器具用) に小分けしたものを検体として濃度非明示で平成 25 年 9 月 5 または 6 日に各試験機関に配付した。

表 1 各試料の溶媒と Zn 濃度

試料No.	溶媒	濃度 (µg/mL)
1	4%酢酸	9.0
2	4%酢酸	12
3	4%酢酸	18
4	水*	0.67
5	水*	0.85
6	水*	1.2

\* : 20 mL あたり酢酸5滴を添加

### 3. 検体の均質性及び安定性の確認

各試料からそれぞれ 10 検体をランダムに抽出し、ICP-OES により検体受領直後及びその約 2 ヶ月後 (測定期限後) にそれぞれの検体につき 2 回の測定を行い、各検体の濃度を内標準法により定量した。

均質性については一元配置の分散分析による F 検定で判定し、安定性については定量値 (総平均) の変化量が±5%以内であるか否かで判断した。

### 4. 試験法

試験は<別添>「平成 25 年度 試験室間共同試験 計画書」に従って実施した。以下にその概要を示した。

試験に使用する Zn 標準溶液、4%酢酸、並びにそれらの調製法、装置及びその操作条件は、各試験機関の通常の試験業務と同様とした。いずれの測定法においても 1 検体につき 2 回の測定を行うこととした。ただし、試験実施者が適切な状態で測定または定量が行われていないと判断でき、かつ、その原因が明らかかな場合は再測定を認めた。その他の計画

書に記されていない条件等は任意とした。

#### 1) AAS

操作法は食品衛生法の規定に従い、Zn は 213.9 nm で測定した。ただし、試料 1~3 の希釈倍率は 10~50 倍の間で任意とした。定量は絶対検量線法により行った。

#### 2) ICP-OES

操作法は食品衛生法の規定に従った。ただし、試料 1~3 の希釈倍率は 10~50 倍の間で任意とした。内標準元素の種類、測定波長、添加方法及び濃度は任意とした。定量は同一の測定結果を用い絶対検量線法と内標準法により行った。

#### 3) ICP-MS

各検体の希釈倍率、リアクションモード (コリジョンモード) の使用の有無並びにその際のリアクションガスの種類及び流量、内標準元素の種類並びにその添加法及び濃度、測定イオン (定量イオン、確認イオン) の質量数等の条件は任意とした。定量は同一の測定結果を用い絶対検量線法と内標準法により行った。

### 5. 定量値の解析

各試験機関から収集した定量値のうち、各検体の少なくとも一方の定量値が定量下限値未満であった結果を除外したものを有効データとした。これらの有効データについて、ISO 5725-2<sup>8)</sup>及びJIS Z 8402-2<sup>9)</sup>に基づいて Cochran 検定 (併行)、Grubbs 検定 (試験室間) を行い、精度の外れ値を求めた。また、検体の定量値 (同検体 2 測定の平均値) が添加量の 80~110% の範囲から外れたものを真度の外れ値とした。さらに、有効データから真度、併行精度 (RSD<sub>T</sub> %) 及び室間再現精度 (RSD<sub>R</sub> %) の性能パラメーターを求めた。

各性能パラメーターの値は、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライ

ン」に従って、一元配置の分散分析により外れ値を棄却せずに求めた。各性能パラメータの目標値はこのガイドラインを参考に、真度は80～110%、RSD<sub>r</sub>は10%以下、RSD<sub>R</sub>は25%以下とした。

### C. 研究結果及び考察

#### 1. 試料の調製

ゴム製品の中には製造時に添加剤が大量に使用されるものがある。そのため、試料によっては、溶出液中に多くの夾雑物が存在することもある。しかし、4%酢酸や水で溶出するものは少なく、測定時に試験溶液に混入した夾雑物の影響を受けたという報告はない。また、すべての夾雑物についてその影響を確認することは不可能である。そのため、今回は溶出試験の浸出用液である4%酢酸または水にZnを添加したものを検体とした。

試料1～3のZn濃度は、食品衛生法におけるほ乳器具を除くゴム製器具・容器包装の規格値である15 µg/mL、試料4～6はほ乳器具の規格値である1 µg/mLの近傍に設定した。

ほ乳器具の試験では水の試験溶液に酢酸を添加した後に測定を行うこととしているが、試料中のZnの安定性を考慮し、あらかじめ規定量の酢酸を添加した試料を検体として各

試験機関に配付した。

#### 2. 検体の均質性及び安定性の確認

検体の均質性及び安定性を確認するため、検体の受領直後及びその2ヶ月後（測定期限後）に各試料10検体を2併行で測定し、Znの定量値（総平均）、分散比（F値、検体間分散／併行分散）、濃度比を求めた。その結果を表2に示した。

試料の均質性については、受領直後の定量結果のF検定により、すべての試料で検体間に濃度差がないと判定され、試料の均質性に問題がないことが確認された。

さらに、測定期限後についてもF検定で検体間に濃度差はないと判定された。また、いずれの試料も測定期限後の定量値が受領直後の定量値の95～105%の範囲内であったことから安定性に関しても問題がないことが確認された。

#### 3. 試験室間共同試験の結果

試験室間共同試験により得られたZnの定量値と外れ値の検定結果を表3及び4に示した。これらの定量値について、測定法ごとに定量値及びその解析結果についての考察を行った。

表2 検体受領直後及び測定期限後の濃度、分散比及び濃度比

試料 No.	濃度 (µg/mL)	受領直後		測定期限後		濃度比 ②／①
		定量値① (µg/mL)	分散比 (F値)	定量値② (µg/mL)	分散比 (F値)	
1	9.0	8.88	0.67	8.94	0.75	101%
2	12	12.0	0.87	12.1	1.39	101%
3	18	18.3	0.55	18.2	0.93	100%
4	0.67	0.690	0.52	0.682	1.87	99%
5	0.85	0.855	0.87	0.867	0.10	101%
6	1.2	1.20	1.21	1.22	1.02	101%

F値：（検体間分散, n=10）／（併行分散, n=2）、F境界値：3.02

表3 試験室間共同試験における試料1~3のZn定量値と外れ値検定の結果

測定法	試験機関	試料1		試料2		試料3	
		絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法
AAS	B	9.17, 9.30	—	11.9, 11.5	—	18.5, 18.0	—
	C	9.30, 9.12	—	12.4, 12.4	—	18.1, 18.2	—
	E	8.79, 8.81	—	11.9, 11.9	—	17.6, 17.8	—
	F	<u>10.2, 10.2</u> <sup>†</sup>	—	<u>13.6, 13.2</u>	—	19.5, 19.6	—
	H	8.93, 8.82	—	12.2, 12.0	—	17.8, 17.8	—
	I	9.07, 8.77	—	12.5, 12.3	—	18.8, 19.7	—
	L	9.48, 9.48	—	12.5, 12.6	—	18.3, 18.7	—
	M	8.81, 8.96	—	12.7, 12.3	—	18.3, 17.6	—
	P	9.07, 9.04	—	12.2, 12.3	—	18.4, 18.4	—
	Q	9.35, 9.56	—	12.5, 12.6	—	19.2, 19.0	—
	S	9.02, 9.18	—	11.8, 12.1	—	17.3, 17.6	—
	T	9.09, 9.23	—	12.3, 12.2	—	18.2, 18.3	—
	V	9.37, 9.77	—	12.9, 12.6	—	19.3, 19.9	—
	W	8.74, 8.65	—	11.8, 11.9	—	17.6, 17.7	—
ICP-OES	A	9.27, 9.53	8.84, 8.96	12.4, 12.6	11.9, 11.9	18.5, 18.7	17.8, 17.9
	B	9.47, 8.93	8.96, 8.91	12.4, 12.0	11.9, 12.0	18.8, 17.7 <sup>*</sup>	17.9, 17.9
	C	9.04, 8.98	8.95, 8.87	12.1, 12.1	12.0, 12.0	18.1, 18.1	17.9, 17.8
	E	8.68, 8.80	8.56, 8.76	11.9, 12.0	12.1, 11.9	17.9, 17.8	17.7, 17.8
	F	9.33, 9.00	9.64, 9.11	12.3, 12.4	12.5, 12.8	17.9, 18.3	18.2, 18.6
	H	8.37, 8.42 <sup>††</sup>	8.67, 8.62	10.6, 10.6	11.4, 11.5	16.9, 17.6	17.9, 18.1
	J	8.91, 9.25	8.95, 9.12	12.2, 12.2	12.2, 12.2	18.0, 18.1	17.9, 18.0
	M	9.00, 9.10	9.06, 9.04	12.2, 12.2	12.2, 12.2	17.9, 18.0	18.1, 18.0
	N	9.20, 9.44	9.24, 9.48	12.4, 12.4	12.3, 12.4	18.6, 18.4	18.5, 18.2
	Q	8.71, 8.98	8.92, 8.91	11.7, 11.8	12.1, 12.2	17.4, 17.5	17.3, 17.6
	T	8.86, 8.85	8.86, 9.36	11.7, 11.9	11.9, 12.1	17.5, 17.6	18.4, 17.6 <sup>*</sup>
	U	8.79, 9.09	8.98, 8.98	11.7, 12.2	12.0, 12.0	17.6, 17.4	18.0, 18.1
	V	9.88, 9.74	9.96, 9.79 <sup>†</sup>	12.1, 12.0	12.1, 12.1	18.4, 18.3	18.6, 18.3
	W	8.78, 8.79	8.96, 8.91	11.8, 11.7	12.1, 12.0	17.7, 17.6	17.9, 18.0
ICP-MS	I	7.79, 7.24 <sup>†</sup>	7.76, 7.44	<u>9.31, 9.04</u> <sup>††</sup>	<u>9.50, 9.35</u> <sup>††</sup>	17.3, 15.6 <sup>*</sup>	16.9, 15.6 <sup>**</sup>
	J	8.78, 8.82	8.99, 8.97	11.7, 11.7	11.6, 11.9	17.8, 17.8	18.2, 18.1
	L	9.41, 9.33	9.09, 9.10	12.1, 12.1	12.5, 12.2	18.4, 18.7	18.2, 18.2
	N	9.12, 8.95	9.14, 9.20	11.9, 12.1	12.4, 12.6	17.9, 18.0	18.5, 18.6 <sup>††</sup>
	P	9.29, 9.20	9.02, 8.97	12.2, 12.4	12.1, 12.1	18.6, 18.5	18.3, 18.1
	Q	8.69, 8.29	9.70, 9.43	11.7, 11.7	12.4, 12.5	17.0, 16.9	18.2, 18.1
	T	8.95, 8.99	9.00, 9.19	12.3, 12.3	11.7, 12.5	17.5, 17.5	18.2, 18.3
	U	8.71, 8.87	8.61, 8.58	11.7, 12.3 <sup>*</sup>	11.6, 11.8	17.8, 18.9	18.1, 18.4

単位：μg/mL

‡：いずれかまたは両方の定量値が定量下限値以下であったため解析に使用せず

\_：外れ値（真度）、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$ の値が80%未満または110%を超える

\*：Cochran検定で異常値と判定（危険率<5%）

\*\*：外れ値（精度）、Cochran検定で異常値と判定（危険率<1%）

†：Grubbs検定で異常値と判定（危険率<5%）

††：外れ値（精度）、Grubbs検定で異常値と判定（危険率<1%）

表4 試験室間共同試験における試料4~6のZn定量値と外れ値検定の結果

測定法	試験機関	試料4		試料5		試料6	
		絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法
AAS	B	0.664, 0.673	—	0.831, 0.834	—	1.20, 1.24	—
	C	0.680, 0.673	—	0.856, 0.846	—	1.21, 1.19	—
	E	0.666, 0.668	—	0.845, 0.849	—	1.19, 1.20	—
	F	<u>0.752, 0.765</u> <sup>††</sup>	—	<u>0.927, 0.954</u> <sup>††</sup>	—	1.32, 1.33	—
	H	0.688, 0.686	—	0.850, 0.857	—	1.19, 1.19	—
	I	0.673, 0.676	—	0.848, 0.862	—	1.18, 1.20	—
	L	0.696, 0.697	—	0.864, 0.868	—	1.29, 1.25	—
	M	0.652, 0.680 <sup>**</sup>	—	0.842, 0.846	—	1.19, 1.20	—
	P	0.681, 0.684	—	0.849, 0.851	—	1.23, 1.24	—
	Q	0.688, 0.686	—	0.863, 0.864	—	1.21, 1.21	—
	S	0.681, 0.692	—	0.870, 0.880	—	1.21, 1.22	—
	T	0.657, 0.667	—	0.926, 0.865 <sup>**</sup>	—	1.19, 1.20	—
	V	<u>0.760, 0.927</u> <sup>**</sup>	—	<u>1.44, 0.898</u> <sup>**</sup>	—	1.25, 1.28	—
W	0.679, 0.676	—	0.858, 0.848	—	1.20, 1.21	—	
ICP-OES	A	0.703, 0.715	0.669, 0.667	0.888, 0.899	0.849, 0.851	1.24, 1.26	1.19, 1.19
	B	0.668, 0.663	0.657, 0.648	0.841, 0.838	0.823, 0.823	1.19, 1.18	1.17, 1.16
	C	0.659, 0.659	0.644, 0.641	0.836, 0.836	0.816, 0.822	1.19, 1.18	1.16, 1.15
	E	0.673, 0.691	0.668, 0.683	0.881, 0.860 <sup>*</sup>	0.887, 0.856	1.21, 1.22	1.21, 1.22
	F	0.736, 0.687 <sup>**</sup>	0.701, 0.666	0.918, 0.921	0.853, 0.874	<u>1.28, 1.39</u> <sup>**</sup>	1.18, 1.22
	H	0.654, 0.653	0.658, 0.659	0.835, 0.836	0.848, 0.844	1.17, 1.17	1.18, 1.18
	J	0.649, 0.651	0.657, 0.647	0.832, 0.823	0.813, 0.826	1.17, 1.17	1.21, 1.20
	M	0.676, 0.674	0.683, 0.679	0.824, 0.868 <sup>**</sup>	0.833, 0.809	1.20, 1.20	1.16, 1.15
	N	0.653, 0.654	0.651, 0.650	0.827, 0.831	0.838, 0.843	1.18, 1.18	1.18, 1.18
	Q	0.659, 0.653	0.670, 0.661	0.831, 0.830	0.830, 0.838	1.17, 1.17	1.18, 1.18
	T	0.677, 0.684	0.666, 0.680	0.863, 0.869	0.864, 0.877	1.20, 1.21	1.17, 1.21
	U	0.704, 0.673 <sup>*</sup>	0.694, 0.660	0.842, 0.845	0.872, 0.836	1.21, 1.20	1.23, 1.18
	V	0.663, 0.656	0.663, 0.654	0.836, 0.836	0.839, 0.836	1.18, 1.22 <sup>**</sup>	1.18, 1.22
W	0.668, 0.670	0.669, 0.671	0.849, 0.844	0.847, 0.841	1.20, 1.20	1.19, 1.18	
ICP-MS	I	0.578, 0.546	0.589, 0.564 <sup>†</sup>	0.748, 0.713	0.765, 0.740	1.05, 1.09 <sup>*</sup>	1.10, 1.11
	J	0.659, 0.666	0.658, 0.668	0.873, 0.857	0.870, 0.856	1.20, 1.20	1.20, 1.20
	L	0.678, 0.680	0.665, 0.681	0.835, 0.844	0.835, 0.839	1.20, 1.20	1.19, 1.18
	N	0.627, 0.625	0.645, 0.653	0.805, 0.836	0.819, 0.827	1.18, 1.16	1.18, 1.17
	P	0.664, 0.667	0.693, 0.701	0.829, 0.847	0.887, 0.906	1.19, 1.18	1.29, 1.27
	Q	0.639, 0.647	0.684, 0.687	0.790, 0.801	0.839, 1.00 <sup>**</sup>	1.12, 1.13	1.19, 1.23
	T	0.693, 0.656	0.719, 0.669 <sup>*</sup>	0.808, 0.812	0.833, 0.838	1.14, 1.14	1.17, 1.17
	U	<u>0.755, 0.738</u>	0.700, 0.693	0.902, 0.903	0.855, 0.857	1.27, 1.27	1.19, 1.18

単位：μg/mL

‡：いずれかまたは両方の定量値が定量下限値以下であったため解析に使用せず

—：外れ値（真度）、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$ の値が80%未満または110%を超える

\*：Cochran検定で異常値と判定（危険率<5%）

\*\*：外れ値（精度）、Cochran検定で異常値と判定（危険率<1%）

†：Grubbs検定で異常値と判定（危険率<5%）

††：外れ値（精度）、Grubbs検定で異常値と判定（危険率<1%）

## 1) AAS による試験結果

### ①定量下限値及び検体の希釈倍率

AAS による試験は 14 機関で実施した。各試験機関の定量下限値及び測定時の検体の希釈倍率を表 5 に示した。定量下限値は 0.005 ~ 0.1 µg/mL であり、いずれの試験機関も適否の基準となる標準溶液の濃度 (1 µg/mL) よりも十分に低く、適否判定が可能であった。一般製品に対応する試料 1~3 については、半数の 7 機関が公定法の通り 15 倍希釈し、6 機関が 20~50 倍希釈と規定よりも低い濃度まで希釈して測定していた。また、食品衛生法の規定では溶出液のまま測定することとなっているほ乳用器具に対応する試料 4~6 についても、2 機関が 5 倍希釈、3 機関が状況に応じてそのまままたは 2~5 倍希釈していた。

表 5 AAS 測定における 各試験機関の  
定量下限値と測定時の検体希釈倍率

試験機関	定量下限値 (µg/mL)	測定時の検体希釈倍率	
		試料1~3	試料4~6
B	0.1	15	1
C	0.05	20	1 or 2
E	0.1	15	1
F	0.1	15	1
H	0.1	50	1
I	0.1	20	1
L	0.05	20	1 or 5
M	0.05	20 or 40	5
P	0.05	50	1 or 2
Q	0.01	15	1
S	0.1	10	1
T	0.005	15	5
V	0.1	15	1
W	0.1	15	1

### ②定量値とその解析

定量値とその解析結果を表 6 に示した。試料 1~3 では、精度の外れ値はなかったが、真度の外れ値が 2 つ (4.8%) 存在した。これらはいずれも試験機関 F の結果であり、この試験機関の定量値はいずれも添加量より高かった。真度は 102~103% であり、大部分の機関の定量値が添加量よりもやや高かった。RSD<sub>F</sub> は 1.3~1.6%、RSD<sub>R</sub> は 3.6~4.4% であり、いずれの性能パラメーターの値も良好であった。

試料 4~6 では、真度の外れ値が 4 つ (9.5%)、精度の外れ値は 6 つ (14.3%) (Cochran 検定: 4、Grubbs 検定: 2) 存在した。外れ値の多くは試験機関 F 及び V の結果であった。両試験機関とも定量値が添加量より高く、試験機関 V では併行精度も悪かった。

真度は 102~104%、RSD<sub>F</sub> は 1.2~11.7%、RSD<sub>R</sub> は 3.3~12.7% であり、試料 5 の RSD<sub>F</sub> が目標値から外れた。これは試験機関 V の試料 5 の片方の定量値が添加量の約 1.7 倍と極端に高いためであった。試験機関 V では試料 4 も同様に約 1.4 倍と高かった。一方、試料 6 の結果に問題はなく、各性能パラメーターの値は試料 1~3 とほぼ同じであった。そこで、試料 4 及び 5 について、試験機関 V の結果を棄却して解析したところ、真度はいずれも 102%、RSD<sub>F</sub> は 1.1 及び 1.6%、RSD<sub>R</sub> は 3.7 及び 3.4% であり、試料 1~3 とほぼ同じであった。

試験機関 F については、すべての試料で定量値が添加量の約 1.1 倍と一律に高かった。そのため、検量線溶液の濃度 (実質値) が、何らかの原因により意図した濃度 (名目値) よりも低かったため、定量値が高くなったと考えられる。一方、試験機関 V では、試料 4 及び 5 の測定において、キャリーオーバー等の汚染を受けた可能性があった。