

表6 AASによるZn定量値とその解析結果

試験機関	Zn 定量値 (μg/mL)					
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6
B	9.17, 9.30	11.9, 11.5	18.5, 18.0	0.664, 0.673	0.831, 0.834	1.20, 1.24
C	9.30, 9.12	12.4, 12.4	18.1, 18.2	0.680, 0.673	0.856, 0.846	1.21, 1.19
E	8.79, 8.81	11.9, 11.9	17.6, 17.8	0.666, 0.668	0.845, 0.849	1.19, 1.20
F	10.2, 10.2 <sup>*1</sup>	13.6, 13.2 <sup>*1</sup>	19.5, 19.6	0.752, 0.765 <sup>*1,2b</sup>	0.927, 0.954 <sup>*1,2b</sup>	1.32, 1.33
H	8.93, 8.82	12.2, 12.0	17.8, 17.8	0.688, 0.686	0.850, 0.857	1.19, 1.19
I	9.07, 8.77	12.5, 12.3	18.8, 19.7	0.673, 0.676	0.848, 0.862	1.18, 1.20
L	9.48, 9.48	12.5, 12.6	18.3, 18.7	0.696, 0.697	0.864, 0.868	1.29, 1.25
M	8.81, 8.96	12.7, 12.3	18.3, 17.6	0.652, 0.680 <sup>*2a</sup>	0.842, 0.846	1.19, 1.20
P	9.07, 9.04	12.2, 12.3	18.4, 18.4	0.681, 0.684	0.849, 0.851	1.23, 1.24
Q	9.35, 9.56	12.5, 12.6	19.2, 19.0	0.688, 0.686	0.863, 0.864	1.21, 1.21
S	9.02, 9.18	11.8, 12.1	17.3, 17.6	0.681, 0.692	0.870, 0.880	1.21, 1.22
T	9.09, 9.23	12.3, 12.2	18.2, 18.3	0.657, 0.667	0.926, 0.865 <sup>*2a</sup>	1.19, 1.20
V	9.37, 9.77	12.9, 12.6	19.3, 19.9	0.760, 0.927 <sup>*1,2a</sup>	1.44, 0.898 <sup>*1,2a</sup>	1.25, 1.28
W	8.74, 8.65	11.8, 11.9	17.6, 17.6	0.679, 0.676	0.858, 0.848	1.20, 1.21
有効データ数	14	14	14	14	14	14
添加量 (μg/mL)	9.0	12	18	0.67	0.85	1.2
平均値 (μg/mL)	9.19	12.3	18.4	0.695	0.885	1.22
真度 (%)	102	103	102	104 (102) <sup>*3</sup>	104 (102) <sup>*3</sup>	102
RSD <sub>r</sub> (%)	1.4	1.3	1.6	4.7 (1.1) <sup>*3</sup>	11.7 (1.6) <sup>*3</sup>	1.2
RSD <sub>R</sub> (%)	4.4	3.6	4.0	7.8 (3.7) <sup>*3</sup>	12.7 (3.4) <sup>*3</sup>	3.3
外れ値 (真度) 数 <sup>*1</sup>	1	1	0	2	2	0
外れ値 (精度) 数 <sup>*2</sup>	0	0	0	3	3	0
外れ値 (真度) 率 <sup>*1</sup>		2/42 (4.8%)			4/42 (9.5%)	
外れ値 (精度) 率 <sup>*2</sup>		0/42 (0%)			6/42 (14.3%)	

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

\*1: 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

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

\*3: 試験機関 V の結果を棄却して解析した場合の値

## 2) ICP-OES による試験結果

### ①測定条件及び定量下限値

ICP-OES による試験は 14 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。

測定波長は 8 機関が 213.856 または 213.857 nm、4 機関が 206.191 または 206.200 nm、2 機関が 202.548 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、その測定波長は 9 機関が 224.303 または 224.306 nm を用いて 1~4 µg/mL、5 機関が 371.029 または 371.030 nm を用い、添加濃度は 0.1~1µg/mL であった。内標準の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。

定量下限値は 0.01~0.1 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。

このように ICP-OES では測定波長、内標準等の条件は試験機関によって異なっていたが、定量下限値との関連はみられなかった。また、試料 1~3 については、6 機関が公定法の通り 15 倍希釈し、7 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。さらに、試料 4~6 についても 3 機関が 2 倍希釈して測定していた。

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	Zn		内標準				測定時の 検体希釈倍率	
	測定波長 (nm)	定量下限値 (µg/mL)	元素	測定波長 (nm)	添加 方法	濃度* (µg/mL)	試料1~3	試料4~6
A	213.857	0.05	Y	371.029	測定	0.25	20	1
B	213.857	0.05	Y	224.303	調製	2	30	2
C	213.857	0.05	Y	224.303	調製	2.5	20	1
E	213.856	0.1	Y	371.030	調製	0.4	15	1
F	206.191	0.1	Y	371.029	調製	1	15	1
H	206.200	0.1	Y	224.306	調製	1	50	1
J	206.200	0.05	Y	224.306	調製	1	30	1
M	202.548	0.05	Y	224.306	調製	2	20	2
N	206.200	0.1	Y	371.029	調製	0.5	20	1
Q	213.856	0.01	Y	371.030	調製	0.1	15	1
T	213.856	0.1	Y	224.306	調製	4	15	1
U	202.548	0.05	Y	224.306	調製	1	10	2
V	213.856	0.1	Y	224.306	調製	2	15	1
W	213.856	0.1	Y	224.306	調製	1	15	1

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

\*：測定時の濃度、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定量値とその解析

試料 1～3 の定量値とその解析結果を表 8 に示した。絶対検量線法による定量値では真度の外れ値はなかった。しかし、Grubbs 検定による精度の外れ値が 1 つ (2.4%) 存在した。この結果を提出した試験機関 H は他の試料の定量値も低かった。

一方、内標準法では真度、精度ともに外れ値はなく、試験機関 H の結果も改善された。そのため、試験機関 H は検量線溶液と検体で装置への試料導入量がやや異なっていたと考えられた。絶対検量線法、内標準法ともいづれの性能パラメーターの値も良好で、真度は 100～101%、 $RSD_f$  は 0.7～1.9%、 $RSD_R$  は 1.7～4.0%であった。

表 8 ICP-OES による試料 1～3 の Zn 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (μg/mL)			内標準法 (μg/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
A	9.27, 9.53	12.4, 12.6	18.5, 18.7	8.84, 8.96	11.9, 11.9	17.8, 17.9
B	9.47, 8.93	12.4, 12.0	18.8, 17.7	8.96, 8.91	11.9, 12.0	17.9, 17.9
C	9.04, 8.98	12.1, 12.1	18.1, 18.1	8.95, 8.87	12.0, 12.0	17.9, 17.8
E	8.68, 8.80	11.9, 12.0	17.9, 17.8	8.56, 8.76	12.1, 11.9	17.7, 17.8
F	9.33, 9.00	12.3, 12.4	17.9, 18.3	9.64, 9.11	12.5, 12.8	18.2, 18.6
H	8.37, 8.42 <sup>*2b</sup>	10.6, 10.6	16.9, 17.6	8.67, 8.62	11.4, 11.5	17.9, 18.1
J	8.91, 9.25	12.2, 12.2	18.0, 18.1	8.95, 9.12	12.2, 12.2	17.9, 18.0
M	9.00, 9.10	12.2, 12.2	17.9, 18.0	9.06, 9.04	12.2, 12.2	18.1, 18.0
N	9.20, 9.44	12.4, 12.4	18.6, 18.4	9.24, 9.48	12.3, 12.4	18.5, 18.2
Q	8.71, 8.98	11.7, 11.8	17.4, 17.5	8.92, 8.91	12.1, 12.2	17.3, 17.6
T	8.86, 8.85	11.7, 11.9	17.5, 17.6	8.86, 9.36	11.9, 12.1	18.4, 17.6
U	8.79, 9.09	11.7, 12.2	17.6, 17.4	8.98, 8.98	12.0, 12.0	18.0, 18.1
V	9.88, 9.74	12.1, 12.0	18.4, 18.3	9.96, 9.79	12.1, 12.1	18.6, 18.3
W	8.78, 8.80	11.8, 11.7	17.7, 17.5	8.95, 8.92	12.1, 12.0	17.8, 18.0
有効データ数	14	14	14	14	14	14
添加量 (μg/mL)	9.0	12	18	9.0	12	18
平均値 (μg/mL)	9.04	12.0	17.9	9.05	12.1	18.0
真度 (%)	101	100	100	101	101	100
$RSD_f$ (%)	1.9	1.2	1.5	1.8	0.7	1.1
$RSD_R$ (%)	4.0	4.0	2.5	3.7	2.2	1.7
外れ値 (真度) 数 <sup>*1</sup>	0	0	0	0	0	0
外れ値 (精度) 数 <sup>*2</sup>	1	0	0	0	0	0
外れ値 (真度) 率 <sup>*1</sup>		0/42 (0%)			0/42 (0%)	
外れ値 (精度) 率 <sup>*2</sup>		1/42 (2.4%)			0/42 (0%)	

$RSD_f$ : 併行精度、 $RSD_R$ : 室間再現精度

\*1: 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

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

試料 4~6 の定量値とその解析結果を表 9 に示した。絶対検量線法による定量値では真度の外れ値が 1 つ、Cochran 検定による精度の外れ値が 4 つ (2.4%) 存在した。ただし、精度の外れ値のうち、試験機関 M 及び V の 2 つの外れ値については、2 併行の定量値の差はそれほど大きくなかったため、特に問題はないと考えられた。一方、試験機関 F では定量値の差がやや大きかった。

内標準法では真度、精度ともに外れ値はなく、試験機関 F の結果も改善されていた。そのため、試験機関 F は試料導入量の誤差が大きかったか、または測定感度が不安定であったと考えられた。

性能パラメーターの値は試料 1~3 とほぼ同じで、絶対検量線法、内標準法ともに真度は 99~100%、 $RSD_r$  は 1.2~1.9%、 $RSD_R$  は 1.9~3.8%と良好であった。

表 9 ICP-OES による試料 4~6 の Zn 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (µg/mL)			内標準法 (µg/mL)		
	試料 4	試料 5	試料 6	試料 4	試料 5	試料 6
A	0.703, 0.715	0.888, 0.899	1.24, 1.26	0.669, 0.667	0.849, 0.851	1.19, 1.19
B	0.668, 0.663	0.841, 0.838	1.19, 1.18	0.657, 0.648	0.823, 0.823	1.17, 1.16
C	0.659, 0.659	0.836, 0.836	1.19, 1.18	0.644, 0.641	0.816, 0.822	1.16, 1.15
E	0.673, 0.691	0.881, 0.860	1.21, 1.22	0.668, 0.683	0.887, 0.856	1.21, 1.22
F	0.736, 0.687 <sup>*2a</sup>	0.918, 0.921	1.28, 1.39 <sup>*1,2a</sup>	0.701, 0.666	0.853, 0.874	1.18, 1.22
H	0.654, 0.653	0.835, 0.836	1.17, 1.17	0.658, 0.659	0.848, 0.844	1.18, 1.18
J	0.649, 0.651	0.832, 0.823	1.17, 1.17	0.657, 0.647	0.813, 0.826	1.21, 1.20
M	0.676, 0.674	0.824, 0.868 <sup>*2a</sup>	1.20, 1.20	0.683, 0.679	0.833, 0.809	1.16, 1.15
N	0.653, 0.654	0.827, 0.831	1.18, 1.18	0.651, 0.650	0.838, 0.843	1.18, 1.18
Q	0.659, 0.653	0.831, 0.830	1.17, 1.17	0.670, 0.661	0.830, 0.838	1.18, 1.18
T	0.677, 0.684	0.863, 0.869	1.20, 1.21	0.666, 0.680	0.864, 0.877	1.17, 1.21
U	0.704, 0.673	0.842, 0.845	1.21, 1.20	0.694, 0.660	0.872, 0.836	1.23, 1.18
V	0.663, 0.656	0.836, 0.836	1.18, 1.22 <sup>*2a</sup>	0.663, 0.654	0.839, 0.836	1.18, 1.22
W	0.668, 0.670	0.849, 0.844	1.20, 1.20	0.669, 0.671	0.847, 0.841	1.19, 1.18
有効データ数	14	14	14	14	14	14
添加量 (µg/mL)	0.67	0.85	1.2	0.67	0.85	1.2
平均値 (µg/mL)	0.672	0.851	1.21	0.665	0.842	1.19
真度 (%)	100	100	100	99	99	99
$RSD_r$ (%)	1.8	1.2	1.9	1.6	1.4	1.4
$RSD_R$ (%)	3.2	3.3	3.8	2.2	2.4	1.9
外れ値 (真度) 数 <sup>*1</sup>	0	0	1	0	0	0
外れ値 (精度) 数 <sup>*2</sup>	1	1	2	0	0	0
外れ値 (真度) 率 <sup>*1</sup>		1/42 (2.4%)			0/42 (0%)	
外れ値 (精度) 率 <sup>*2</sup>		4/42 (9.5%)			0/42 (0%)	

$RSD_r$ : 併行精度、 $RSD_R$ : 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以下であったため解析に使用せず

### 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 8 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 10 に示した。

定量用イオンは 6 機関が  $m/z$  66、2 機関が  $m/z$  64 を使用していた。内標準は 4 機関がガリウム (Ga,  $m/z$  71)、3 機関がイットリウム (Y,  $m/z$  89)、1 機関がロジウム (Rh,  $m/z$  103) を用いており、その添加濃度は 0.007~1  $\mu\text{g/mL}$  と差が大きかった。内標準の添加方法は 3 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、5 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 0.005~0.1  $\mu\text{g/mL}$  と試験機関により大きく異なっていたが、いずれも標準溶液 (1  $\mu\text{g/mL}$ ) の 1/10 以下であり、適否判定が可能であった。試料 1~3 の希釈倍率は、1 機関は規定通り 15 倍であったが、100 倍以上に希釈していた試験機関も 5 機関あった。さらに、試料 4~6 においても 6 機関が 5~50 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。

#### ②定量値とその解析

試料 1~3 の定量値とその解析結果を表 11 に示した。絶対検量線法による定量値では、試験機関 I の試料 2 の結果が、真度及び精度 (Grubbs 検定) の外れ値に該当した。試

験機関 I は試料 1 及び 3 の定量値も低く、併行精度も他機関に比べて悪かった。内標準法ではさらに、試験機関 I 及び N の試料 3 の結果がそれぞれ Cochran 検定と Grubbs 検定による精度の外れ値となったが、試験機関 I の 2 併行の定量値の差は絶対検量線法よりも小さくなっており、試験機関 N の定量値は絶対検量線法の試験機関 P と同じであることから、これら以外の試験機関の結果が添加量に非常に近く、併行精度も良好であったため、相対的に外れ値に該当したと考えられた。しかし、試験機関 I の定量値については試料 4~6 でも同様に低かったことから、検量線溶液の濃度が不正確であったと考えられた。絶対検量線法、内標準法ともに真度は 97~100%、 $RSD_t$  は 1.3~2.9%、 $RSD_R$  は 4.2~8.9%であり、いずれの性能パラメーターの値も目標値を満たしていた。

試料 4~6 の定量値とその解析結果を表 12 に示した。絶対検量線法では真度の外れ値が 1 つ (4.2%)、内標準法では Cochran 検定による精度の外れ値が 1 つ (4.2%) 存在した。真度の外れ値は内標準法では改善されていたため、試料導入量の誤差が大きかったか、または測定感度が不安定であったと考えられた。一方、精度の外れ値については、絶対検量線法における定量値は添加量とほぼ同じであったことから、内標準添加時の操作誤差によるものと考えられた。性能パラメーターの値は試料 1~3 とほぼ同じで、絶対検量線法、内標準法ともに真度は 97~100%、 $RSD_t$  は 1.0~4.9%、 $RSD_R$  は 4.2~8.1%であった。

表 1 0 ICP-MS 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	定量イオン (m/z)	定量下限値 (µg/mL)	測定時の検体希釈倍率		リアクションモード使用の有無 <sup>*1</sup>	内標準			
			試料1~3	試料4~6		元素	測定イオン (m/z)	濃度 <sup>*2</sup> (µg/mL)	添加方法
I	66	0.005	500	50	有 (He)	Ga	71	0.04	測定
J	66	0.005	300	20	無	Rh	103	0.01	測定
L	66	0.01	50	5	有 (He)	Ga	71	0.1	調製
N	66	0.1	20	1	有 (H <sub>2</sub> )	Ga	71	0.025	測定
P	66	0.005	100	10	有 (He)	Y	89	0.007	調製
Q	66	0.04	15	1	有 (He)	Ga	71	1	調製
T	64	0.01	375	25	無	Y	89	0.01	調製
U	64	0.05	100	10	無	Y	89	0.1	調製

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：( )内はリアクションガスの種類

\*2：測定時の濃度、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

表 1 1 ICP-MS による試料 1~3 の Zn 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線 (µg/mL)			内標準法 (µg/mL)		
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3
I	7.79, 7.24	9.31, 9.04 <sup>*1,2b</sup>	17.3, 15.6	7.76, 7.44	9.50, 9.35 <sup>*1,2b</sup>	16.9, 15.6 <sup>*2a</sup>
J	8.78, 8.82	11.7, 11.7	17.8, 17.8	8.99, 8.97	11.6, 11.9	18.2, 18.1
L	9.41, 9.33	12.1, 12.1	18.4, 18.7	9.09, 9.10	12.5, 12.2	18.2, 18.2
N	9.12, 8.95	11.9, 12.1	17.9, 18.0	9.14, 9.20	12.4, 12.6	18.5, 18.6 <sup>*2b</sup>
P	9.29, 9.20	12.2, 12.4	18.6, 18.5	9.02, 8.97	12.1, 12.1	18.3, 18.1
Q	8.69, 8.29	11.7, 11.7	17.0, 16.9	9.70, 9.43	12.4, 12.5	18.2, 18.1
T	8.95, 8.99	12.3, 12.3	17.5, 17.5	9.00, 9.19	11.7, 12.5	18.2, 18.3
U	8.71, 8.87	11.7, 12.3	17.8, 18.9	8.61, 8.58	11.6, 11.8	18.1, 18.4
有効データ数	8	8	8	8	8	8
添加量 (µg/mL)	9.0	12	18	9.0	12	18
平均値 (µg/mL)	8.78	11.7	17.8	8.89	11.8	18.0
真度 (%)	98	97	99	99	98	100
RSD <sub>r</sub> (%)	2.1	1.5	2.9	1.3	2.1	1.9
RSD <sub>R</sub> (%)	6.8	8.9	4.8	6.6	8.6	4.2
外れ値 (真度) 数 <sup>*1</sup>	0	1	0	0	1	0
外れ値 (精度) 数 <sup>*2</sup>	0	1	0	0	1	2
外れ値 (真度) 率 <sup>*1</sup>		1/24 (4.2%)			1/24 (4.2%)	
外れ値 (精度) 率 <sup>*2</sup>		1/24 (4.2%)			3/24 (12.5%)	

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

\*1：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

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

表 1 2 ICP-MS による試料 4~6 の Zn 定量値とその解析結果

試験機関	絶対検量線法 (µg/mL)			内標準法 (µg/mL)		
	試料 4	試料 5	試料 6	試料 4	試料 5	試料 6
I	0.578, 0.546	0.748, 0.713	1.05, 1.09	0.589, 0.564	0.765, 0.740	1.10, 1.11
J	0.659, 0.666	0.873, 0.857	1.20, 1.20	0.658, 0.668	0.870, 0.856	1.20, 1.20
L	0.678, 0.680	0.835, 0.844	1.20, 1.20	0.665, 0.681	0.835, 0.839	1.19, 1.18
N	0.627, 0.625	0.805, 0.836	1.18, 1.16	0.645, 0.653	0.819, 0.827	1.18, 1.17
P	0.664, 0.667	0.829, 0.847	1.19, 1.18	0.693, 0.701	0.887, 0.906	1.29, 1.27
Q	0.639, 0.647	0.790, 0.801	1.12, 1.13	0.684, 0.687	0.839, 1.00 <sup>*2a</sup>	1.19, 1.23
T	0.693, 0.656	0.808, 0.812	1.14, 1.14	0.719, 0.669	0.833, 0.838	1.17, 1.17
U	0.755, 0.738 <sup>*1</sup>	0.902, 0.903	1.27, 1.27	0.700, 0.693	0.855, 0.857	1.19, 1.18
有効データ数	8	8	8	8	8	8
添加量 (µg/mL)	0.67	0.85	1.2	0.67	0.85	1.2
平均値 (µg/mL)	0.657	0.825	1.17	0.667	0.848	1.19
真度 (%)	98	97	98	100	100	99
RSD <sub>r</sub> (%)	2.0	1.7	1.0	2.3	4.9	1.0
RSD <sub>R</sub> (%)	8.1	6.3	5.2	6.3	6.9	4.2
外れ値 (真度) 数 <sup>*1</sup>	1	0	0	0	0	0
外れ値 (精度) 数 <sup>*2</sup>	0	0	0	0	1	0
外れ値 (真度) 率 <sup>*1</sup>		1/24 (4.2%)			0/24 (0%)	
外れ値 (精度) 率 <sup>*2</sup>		0/24 (0%)			1/24 (4.2%)	

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

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

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

#### 4. 各測定法の性能評価

各測定法における性能パラメーターと外れ値率を表 1 3 にまとめた。

AAS では、試験機関 V の試料 4 及び 5 の結果が添加量と大きく乖離していたため、それらの結果を棄却して解析した。その結果、性能パラメーターの値は良好で、いずれの試料でも目標値を満たしていた。従って、公定法として十分な性能を有していることが確認された。ただし、試験機関 V で結果が大きく外れた原因として装置や器具からの汚染が考えられることから、装置のメンテナンスや器具類の洗浄には十分に注意を払う必要がある。また、本法で得られる定量値はやや高い傾向がみられた。

ICP-OES では、外れ値が少なく、性能パラ

メーターの値は良好であり、公定法として十分な性能を有していた。また、絶対検量線法と内標準法、各元素の測定波長、内標準の濃度及び添加方法による各性能パラメーターの値に差はみられなかった。ICP-MS の性能パラメーターの値は、全般的に ICP-OES よりもやや劣っていた。ICP-MS は感度が良く、測定時の検体の希釈倍率が高かったため、希釈時の誤差が定量値に反映されてしまったためと考えられた。しかし、絶対検量線法と内標準法ともに規格試験法として十分な性能を有しており、AAS または ICP-OES の代替法として適用可能であった。また、本試験では内標準の濃度及び添加方法を指定せず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。

表 1 3 各測定法における性能パラメーターと外れ値率

測定法	定量法	溶媒	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
AAS	絶対	4%酢酸	14	42	102.1~102.7	1.3~1.6	3.6~4.4	4.8	0
		水	14	42	101.6~102.1*	1.1~1.6*	3.3~3.7*	11.9	14.3
ICP-OES	絶対	4%酢酸	14	42	99.7~100.5	1.2~1.9	2.5~4.0	0	2.4
		水	14	42	100.2~100.4	1.2~1.9	3.2~3.8	0	0
	内標	4%酢酸	14	42	100.0~100.6	0.7~1.8	1.7~3.7	2.4	9.5
		水	14	42	98.8~99.2	1.4~1.6	1.9~2.4	0	0
ICP-MS	絶対	4%酢酸	8	24	97.2~98.7	1.5~2.9	4.8~8.9	4.2	4.2
		水	8	24	97.1~98.1	1.0~2.0	5.2~8.1	4.2	12.5
	内標	4%酢酸	8	24	98.3~100.0	1.3~2.1	4.2~8.6	4.2	0
		水	8	24	99.1~99.8	1.0~4.9	4.2~6.9	0	4.2

絶対：絶対検量線法、内標：内標準法

\*：試験機関 V の結果を棄却して解析した場合の値

#### D. 結論

ゴム製品の Zn 溶出試験について試験室間共同試験を行い、AAS、ICP-OES 及び ICP-MS の性能を評価した。

AAS 及び ICP-OES はいずれの性能パラメーターの値も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。ただし、装置や器具からの汚染に注意を払う必要があった。

食品衛生法では採用されていない ICP-MS では、性能パラメーターの値は AAS 及び ICP-OES と比べてやや劣っていたが、規格試験法の代替法として適用可能であった。

また、ICP-OES 及び ICP-MS における Zn 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。

#### E. 参考文献

- 1) 成田昌稔、器具および容器包装の規格基準の一部改正について、食品衛生研究、36、7-24 (1986)
- 2) 河村葉子、器具・容器包装の規格基準とその試験法、p 88-100 (2006)

- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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
- 9) 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）

F. 健康危害情報  
なし

<別添>

平成 25 年度 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

分担研究課題  
規格試験法の性能評価に関する研究

平成 25 年度  
試験室間共同試験  
計画書

試験項目

- ①PET 製器具・容器包装のアンチモン及びゲルマニウム溶出試験
- ②ゴム製器具・容器包装の亜鉛溶出試験

平成 25 年 6 月 17 日

## A 目的

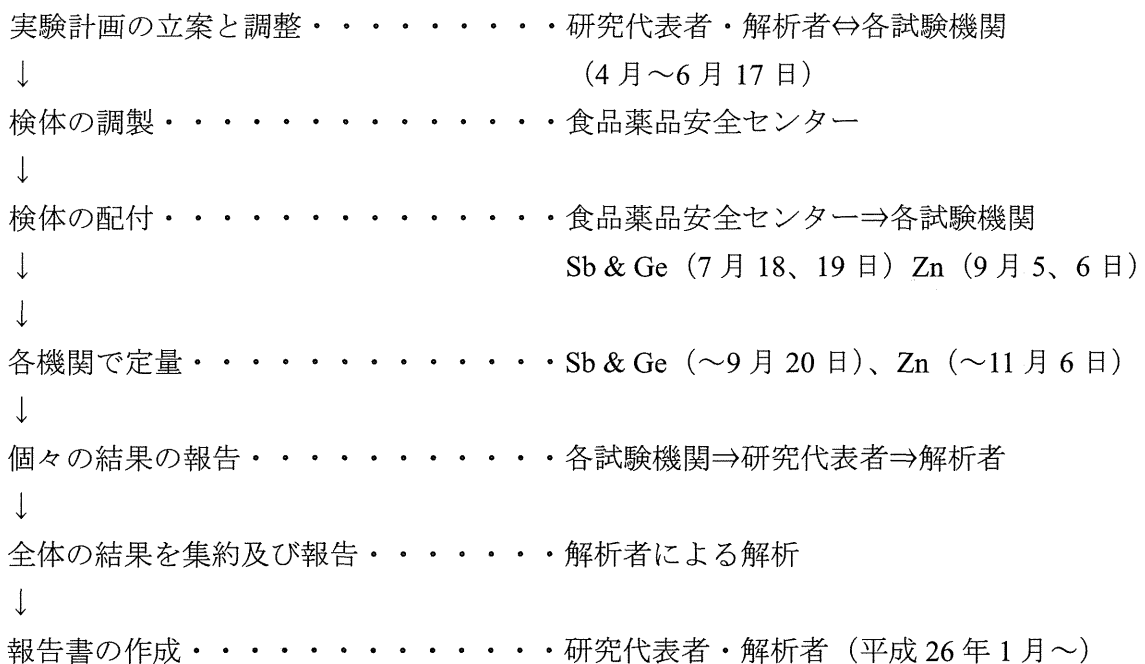
ポリエチレンテレフタレート（PET）を主成分とする合成樹脂製の器具・容器包装ではアンチモン（Sb）及びゲルマニウム（Ge）、ゴム製の器具・容器包装では亜鉛（Zn）の溶出量が規制されている。その試験法は規定の溶出条件により得られた試験液中の Sb、Ge 及び Zn の濃度を原子吸光光度法または誘導結合プラズマ発光強度測定法（ICP-OES）で測定し、吸光度または発光強度をそれぞれの標準溶液と比較して適否判定を行うこととしている。

しかし、いずれの測定法においても最適な測定条件は使用する装置、測定対象元素、試料などにより異なるため、食品衛生法では基本的な測定条件しか規定しておらず、規定のない条件については各試験機関の判断によって選択されている。このうち ICP-OES は、試験に用いる測定波長や内標準補正を規定していない。また近年では、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）の普及が進み、本装置を用いた代替法が報告されている。しかし、測定質量数や内標準補正などの測定条件は異なっており統一されていない。

以上のように Ge、Sb 及び Zn の溶出試験は試験機関によって測定条件が異なるが、しかし、これらの試験法においてはこれまでに試験室間共同試験は行われておらず、異なる条件が試験結果にどの程度の影響を及ぼすのか不明である。

そこで、PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 溶出試験及びゴム製の器具・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確認することとした。

## B スケジュール



## C 測定に関する要件

検体の測定は以下の要件を満たす測定法または条件により実施すること。

- ①試験に用いる測定法または機器は、規格試験を実施可能なものであること。
  - ・試験に用いる測定法または機器は、食品衛生法の規格試験が可能（定量下限が規格値以下）であること。通常の業務で使用していない場合は概ね可能かどうかの判断でよいが、測定前に定量下限と検量線の確認を行うこと。
  - ・検体の測定は、通常の業務（他の元素の試験等でもよい）で使用している機器または今後の使用が見込まれる機器を用いて行うこと。ただし、長期間使用していない機器を用いる場合は、測定前に整備及び感度等の確認を行うこと。
  
- ②試験は、その測定法に関する経験・知識（他の元素の測定経験でも可）を有する者またはその者から指導を受けた者が行うこと。
  - ・経験がある者による測定の実施が望ましい。
  - ・経験が無いものが測定を実施する場合は、事前に操作法などを確認しておくこと。
  
- ③検体の測定は検体受領後2ヵ月以内に実施すること。
  - ・可能であれば検体受領後1週間以内の実施が望ましい。
  - ・予定していた試験は可能な限り実施すること。
  - ・多数の測定法による試験を実施、突発的な他業務の遂行による遅延、機器の故障など、特段の事情により測定作業が遅延または試験が不可能となった場合は速やかに連絡すること。
  
- ④試験は本計画書に従って行うこと。
  - ・測定及び定量は「I 測定方法」に従って行うこと。ただし、記載のない条件等については任意とする。
  
- ⑤試験結果は研究終了後、1年間保存すること。
  - ・測定条件、検量線及び検体の測定データは平成27年3月末まで保存すること。

## D 解析者

### ①アンチモン及びゲルマニウム

(公社) 日本食品衛生協会 村上 亮

### ②亜鉛

(一財) 東京顕微鏡院 柴田 博

研究代表者及び解析者は、本研究で知り得た各機関の情報・結果について守秘義務を負うものとする。また、研究代表者及び解析者本人は試験を実施しない。

## E 参加機関及び機関コード

### ①参加機関（試験を実施しない機関も含む）

国立医薬品食品衛生研究所	東京都健康安全研究センター
埼玉県衛生研究所	神奈川県衛生研究所
長野県環境保全研究所	愛知県衛生研究所
名古屋市衛生研究所	大阪市立環境科学研究所
大阪府立公衆衛生研究所	(一財) 化学研究評価機構
(一財) 日本食品分析センター	(一財) 食品環境検査協会
(一財) 日本冷凍食品検査協会	(公社) 日本食品衛生協会
(一財) 東京顕微鏡院	(一財) 日本文化用品安全試験所
(一財) 日本穀物検定協会	(一社) 日本海事検定協会
(一財) 千葉県薬剤師会検査センター	(一財) 食品分析開発センターSUNATEC
(一財) 食品薬品安全センター	(独) 産業技術総合研究所

合計 22 機関

### ②機関コード

すべての参加機関に機関コードを交付する。

機関名と機関コードの対応は非公開とする。

機関コードにより実施する試験項目、測定法を確認する。

結果シートには機関コードのみを記載し、機関名は記入しない。

結果シートは、各機関担当者から研究代表者を經由して解析者へ提出する。

【注意】 機関コードは他機関や解析者に知られないよう注意すること。

F 試験項目と測定法

①各機関で実施する測定法

試験項目及び測定法

機関 Code	Ge (4%酢酸)				Sb (4%酢酸)				Zn (4%酢酸)				Zn (水)				合計
	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS	測定数	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS	測定数	AAS	ICP-OES	ICP-MS	測定数	AAS	ICP-OES	ICP-MS	測定数	
A		濃縮×10		1		濃縮×10		1		○		1		○		1	4
B		○		1		○		1	○	○		2	○	○		2	6
C		濃縮×10		1		濃縮×10		1	○	○		2	○	○		2	6
D				0				0				0				0	0
E		濃縮×10		1	○			1	○	○		2	○	○		2	6
F	○	濃縮×10		2	○	濃縮×10		2	○	○		2	○	○		2	8
G				0				0				0				0	0
H	○	濃縮×10		2	○	濃縮×10		2	○	○		2	○	○		2	8
I			○	1	○		○	2	○		○	2	○		○	2	7
J		○	○	2		○	○	2		○	○	2		○	○	2	8
K				0				0				0				0	0
L	○		○	2	○		○	2	○		○	2	○		○	2	8
M	○	濃縮×10		2	○	濃縮×10		2	○	○		2	○	○		2	8
N		濃縮×10	○	2		○	○	2		○	○	2		○	○	2	8
O				0				0				0				0	0
P	○		○	2	○		○	2	○		○	2	○		○	2	8
Q	○	濃縮×10	○	3	○	濃縮×10	○	3	○	○	○	3	○	○	○	3	12
R				0				0				0				0	0
S			○	1			○	1	○			1	○			1	4
T	○	濃縮×10	○	3	○	濃縮×10	○	3	○	○	○	3	○	○	○	3	12
U		○	○	2		○	○	2		○	○	2		○	○	2	8
V		○		1		○		1	○	○		2	○	○		2	6
W			○	1			○	1	○	○		2	○	○		2	6
合計	7	13	10	30	9	12	10	31	14	14	8	36	14	14	8	36	133

GF-AAS：電気加熱方式原子吸光度法、ICP-OES：誘導結合プラズマ発光強度測定法、ICP-MS：誘導結合プラズマ質量分析法  
AAS：フレイム方式原子吸光度法、○：検体をそのまままたは適宜希釈して測定、濃縮×10：10倍濃縮した後に測定

②各機関に配付する検体セット数

機関 Code	配付セット数				備考
	Sb, Ge混合 (50 mL)	Sb, Ge混合 (500 mL)	Zn (4%酢酸)	Zn (水)	
A	0	1	1	1	
B	1	0	2	2	
C	0	1	2	2	
E	0	1	2	2	SbはGeの残りを使って測定
F	1	1	2	2	
H	1	1	2	2	
I	2	0	2	2	1セットはSbのみ測定
J	2	0	2	2	
L	2	0	2	2	
M	1	1	2	2	
N	1	1	2	2	
P	2	0	2	2	
Q	2	1	3	3	
S	1	0	1	1	
T	2	1	3	3	
U	1	1	2	2	
V	1	0	2	2	
W	1	0	2	2	
合計	21	10	36	36	

1セット…3 検体+ブランク溶液

G 試料の均質性及び安定性の確認

①均質性確認

国立医薬品食品衛生研究所にて、Sb 及び Ge の検体は ICP-MS、Zn の検体は ICP-OES（内標準法）により各試料 10 検体を検体受領直後に測定し、内標準法による定量値を用いて確認する。

②安定性確認

国立医薬品食品衛生研究所にて、検体を受領した 2～3 ヶ月後に均質性確認と同様の方法で測定し、内標準法による定量値を用いて確認する。

## H 検体の配付及び保管

### ①検体配付時期の連絡

検体の配付予定時期は約1ヵ月前に、発送日はその1週間前に参加機関に連絡する。各機関は検体保管場所の確保、必要な器具類の購入、装置の動作確認、試薬の購入、標準原液の調製等の準備を適宜行うこと。

### ②配付する検体

- ・Sb、Ge 試験（4%酢酸溶液）…3 検体（Sb、Ge 混合）（各 50 mL、ただし、10 倍濃縮して測定する場合は 500mL）、ブランク溶液（各 500 mL）
- ・Zn 試験（4%酢酸溶液）…3 検体（各 10 mL）、ブランク溶液（各 100 mL）
- ・Zn 試験（水溶液、酢酸添加済み）…3 検体（各 50 mL）、ブランク溶液（各 100 mL）

### ③検体の確認

セット数、検体数、溶媒・検体 No の判別、液漏れの有無を確認し、問題があれば至急連絡すること。

### ④検体の保管及び管理

検体の保管は、普段実施している溶出試験後～測定間の保管条件でよい。

### ⑤検体の不足

何らかの事情により検体が不足して予定する試験が不可能となった場合は速やかに研究代表者に連絡すること。

## I 測定方法

### ①定量法

いずれの測定法も1検体につき2回の測定を行う。

いずれの測定法においても定量は測定溶液ごとに1回のみとする。ただし、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、その原因が明らかな場合はこの限りでない。

- ・AAS 及び GF-AAS の場合は、絶対検量線法で定量する。
- ・ICP-OES 及び ICP-MS の場合は、同じ測定結果を用い絶対検量線法と内標準法で定量する。

【注意】1 検体から 2 つの測定溶液を調製して測定する。同じ測定溶液を 2 回測定するわけではない。

### ②測定溶液の調製

いずれの試験においても1つの検体から2つの測定溶液を調製する。

- ・Sb 及び Ge 試験において検体を10倍濃縮して測定する場合（濃縮法）  
配付した検体を10倍に濃縮したものを測定溶液とする。



操作法…50～200 mL の検体を採り、ほとんど溶媒がなくなるまで加熱する。余熱で乾固した後、残差に適量の 4%酢酸を加えて溶解する。

- Sb 及び Ge 試験において検体をそのまま測定する場合  
配付した検体を測定溶液とする。ただし、内標準の添加に伴う希釈は認める。
- Sb 及び Ge 試験において検体を希釈して測定する場合  
検体を適当な溶媒で適宜希釈したものを測定溶液とする。希釈溶媒の種類及び希釈倍率は任意とする。
- Zn 試験（4%酢酸）の場合  
配付した検体を 4%酢酸で 10～50 倍希釈したものを測定溶液とする。
- Zn 試験（水）の場合  
配付した検体を測定溶液とする。ただし、内標準の添加に伴う希釈は認める。
- Zn 試験（4%酢酸、水）において検体を ICP-MS で測定する場合  
上記の測定溶液を適当な溶媒で適宜希釈したものを測定溶液とする。希釈溶媒の種類及び希釈倍率は任意とする。

【注意】 Zn 試験（水）の検体には、安定性を考慮し、本検体には配付時にすでに公定法に準じた量の酢酸が添加してあるので、各機関では酢酸の添加は行わない。

### ③測定波長、測定イオン及び内標準

- AAS（GF-AAS を含む）の場合  
測定波長として、Sb は 217.6 nm、Ge は 265.2 nm、Zn は 213.9 nm を用いること。  
修飾剤（マトリックスモディファイヤー）の使用の有無、その種類及び添加量は任意とする。
- ICP-OES の場合  
すべての元素の測定波長、内標準元素の種類、測定波長、添加方法及び濃度は任意とする。内標準元素の種類及び濃度等は【参考 1】を参考に設定してもよい。
- ICP-MS の場合  
すべての元素の定量イオン及び確認イオンは任意とする。  
内標準元素の種類、測定イオン、添加方法及び濃度は任意とする。内標準元素の種類及び濃度等は【参考 1】を参考に設定してもよい。

【注意】 パルス／アナログが切替わる濃度に注意して、希釈倍率を設定すること。

### ④測定条件

- AAS、GF-AAS 及び ICP-OES の場合  
測定条件は公定法に従う。（規定がない条件等は各機関で通常使用している条件でよい。）公定法からの変更や一般的でない操作を行った場合はその内容を報告すること。
- ICP-MS の場合  
測定条件は任意とする。リアクションモード（コリジョンモード）の使用も可能とし、その場合のリアクションガスの種類、流量は任意とする。ただし、その条件等を報告

すること。

定量イオンと 1 種以上の確認イオンを測定し、定量イオンと確認イオンの強度比により選択性を確認する。ただし、リアクションモード（コリジョンモード）を使用した場合は確認イオンの測定を省略してもよい。

#### ⑤定量範囲

- ・ 検体の濃度として、Sb 及び Ge は 0.01～0.5 µg/mL、Zn（4%酢酸）は 1.5～75 µg/mL、Zn（水）は 0.1～5 µg/mL を含む範囲とする。
- ・ 定量に用いる検量線は 3 点以上の濃度点数により作成する。濃度及び間隔等は任意とする。ただし、規格値の濃度点（検体当たり Sb : 0.05µg/mL、Ge : 0.1 µg/mL、Zn（4%酢酸） : 15 µg/mL、Zn（水） : 1 µg/mL は必ず含むこととする。
- ・ 定量範囲の濃度を測定するために複数の検量線を用いてもよい。（低濃度と高濃度で検量線を分けて定量してもよい）
- ・ 定量下限が定量範囲に含まれる場合は、定量下限を最低濃度としてよい。
- ・ 定量上限が定量範囲に含まれる場合であって、測定溶液の濃度が定量上限を超える場合は測定溶液を適宜希釈して定量すること。

#### ⑥検体の定量

- ・ 各検体につき 2 回の試験を行い、それぞれの定量値を報告する。
- ・ 報告する定量値は検体の濃度（測定値ではない）とする。
- ・ 希釈して測定する場合は、原則として検体と同じ溶媒を用いて希釈する。
- ・ 検量線、検体の測定順、洗浄用サンプルや校正用サンプルの測定の有無は任意とする。
- ・ 検体の濃度が検量線の濃度範囲（または定量下限）よりも低い場合は、濃縮して測定する必要はない（ただし、Sb 及び Ge を濃縮して測定する場合は除く）。この場合、定量値は「<0.1」（0.1 は定量下限値）のように記載して報告する。
- ・ 定量値は 3 桁の数値を報告する。（4 桁目を四捨五入、機器の精度、有効数字等を考慮する必要はなく、検量線と希釈（または濃縮）倍率から算出された濃度でよい）

【注意】 Sb 及び Ge を µg/mL の単位で定量すると、小数点以下の濃度となるため、解析ソフトによっては 2 桁しか表示されない場合がある。また、検量線の近似式の傾き及び切片の桁数にも注意し、これらの桁数が 3 桁以上であることを確認する。十分な桁数が得られない場合は ng/mL 単位で定量を行うとよい。

#### ⑦適否の判定

測定または定量結果から各検体が食品衛生法に適合しているかどうかを以下の 2 つの方法で判定する。

- ・ 定量値…定量値による判定
- ・ 強度…規格値相当の標準溶液と検体の吸光度、発光強度またはイオン強度の比較による判定

### ⑧選択性の確認

方法は特に指定しない（ICP-MSを除く）。通常実施している確認法があればその方法を用いてよい。確認法及び得られた知見があればその内容を報告する。

### J 結果の報告

報告シート2～5は測定法（AAS、ICP-OES、ICP-MS）ごとに記入する。（報告シートへの記入例を【参考3】に示す）

測定中に機器のトラブル等の問題が発生した場合は必ず記載すること。

諸事情により期限までに報告できない場合は事前に連絡すること。

その他、不明な点があれば可能な限り試験実施前に連絡すること。

結果は報告シートに記入し、E-mailにより研究代表者へ提出する。

#### 【報告シートの内容】

- ・報告シート1…測定機器、試薬等の情報、感想など
- ・報告シート2…Geの結果
- ・報告シート3…Sbの結果
- ・報告シート4…Zn（4%酢酸）の結果
- ・報告シート5…Zn（水）の結果

### K 目標値

食品衛生法の規格試験としての妥当性を評価するにあたり、各性能パラメーターに対して下記の目標値を設定する。

- ・選択性：妨害となるピーク等が検出されないこと
- ・真度：80～110%
- ・併行精度：10%以下
- ・室間再現精度：25%以下

【参考 1】

ICP-OES における測定波長、内標準元素の種類、添加濃度の設定例を下記に示す。

設定例 1 (検体を 10 倍濃縮して測定する場合)

- ・波長は最も発光強度の高いものを選択
- ・内標準濃度は測定対象元素の規格値の濃度から設定

測定対象		内標準		
元素	測定波長	元素	測定波長	濃度
Sb	217.581 nm	Y	371.030 nm	0.5 µg/mL または 1 µg/mL
Ge	209.426 nm	Y	371.030 nm	
Zn	213.856 nm	Y	371.030 nm	1 µg/mL

設定例 2 (検体を 10 倍濃縮して測定する場合)

- ・内標準の測定波長は測定対象元素の波長に近いものを選択
- ・添加濃度は測定対象元素の規格値の発光強度から設定

測定対象		内標準		
元素	測定波長	元素	測定波長	濃度
Sb	任意	Y	224.306 nm	発光強度が Sb 0.5 µg/mL または Ge 1 µg/mL とほぼ同じ濃度
Ge	任意	Y	224.306 nm	
Zn	任意	Y	224.306 nm	発光強度が Zn 1 µg/mL とほぼ同じ濃度

(希釈して測定する場合は測定時の発光強度から内標準の濃度を設定する)

	Sb, 0.5 µg/mL			Ge, 1 µg/mL			Zn, 1 µg/mL		
波長	206.8	217.6	231.1	265.1	209.4	206.9	202.5	206.2	213.8
発光強度 (x10 <sup>3</sup> )	43	48	29	29	78	53	1114	750	1873
BG 強度 (x10 <sup>3</sup> )	22	15	10	3	20	19	23	17	48

Y 濃度 (µg/mL)	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
発光強度 (x10 <sup>3</sup> )	17	42	93	236	504	977	2489	5202
BG 強度 (x10 <sup>3</sup> )	23	23	23	24	25	27	34	48

- ・Sb 及び Ge は規格値の 10 倍の濃度で確認。
- ・発光強度、BG 強度のほか、選択性、ピーク形状、RSD を考慮して測定波長を設定。
- ・測定対象元素 (規格値相当の濃度) と内標準元素の発光強度を比較し、発光強度がほぼ同じ濃度を内標準の添加濃度とする。Sb と Ge は同時に測定するので、いずれか高いほうの添加濃度を使用する。