

表9 既知量添加法 (0.1 µg/mL 添加) における定量値、真度及び精度

測定日	絶体検量線法 (µg/mL)			内標準法 (µg/mL)			
	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3	
Sb	1	0.043, 0.041	0.052, 0.052	0.062, 0.064	0.040, 0.038	0.044, 0.053	0.062, 0.064
	2	0.043, 0.043	0.053, 0.051	0.062, 0.064	0.045* ¹ , 0.041	0.053, 0.053	0.071* ¹ , 0.063
	3	0.042, 0.044	0.055, 0.050	0.060, 0.062	0.040, 0.042	0.057* ¹ , 0.054	0.058, 0.064
	4	0.040, 0.043	0.049, 0.050	0.060, 0.056	0.038, 0.048* ¹	0.044, 0.050	0.055, 0.047* ^{1,2}
	5	0.045* ¹ , 0.044	0.051, 0.056* ¹	0.064, 0.062	0.043, 0.046* ¹	0.058* ¹ , 0.052	0.058, 0.061
平均値 (µg/mL)	0.043	0.052	0.062	0.042	0.052	0.060	
真度 (%)	107.1	103.7	102.6	105.3	103.9	100.4	
RSD _r (%)	3.0	4.4	3.2	9.5	7.9	7.5	
RSD _i (%)	3.7	4.4	4.4	9.5	9.6	11.1	
外れ値の数* ^{1,3}	1 (0)	1	0 (0)	3 (0)	2	2 (1)	
Ge	1	0.076, 0.088	0.109, 0.108	0.122, 0.122	0.072, 0.083	0.096, 0.110	0.121, 0.121
	2	0.085, 0.081	0.098, 0.100	0.122, 0.122	0.088, 0.078	0.099, 0.103	0.135* ¹ , 0.121
	3	0.081, 0.085	0.093, 0.098	0.113, 0.124	0.078, 0.083	0.096, 0.103	0.111, 0.127
	4	0.072, 0.084	0.101, 0.093	0.122, 0.117	0.069, 0.091* ¹	0.093, 0.092	0.115, 0.105
	5	0.088, 0.082	0.103, 0.103	0.121, 0.122	0.085, 0.085	0.113* ¹ , 0.099	0.112, 0.121
平均値 (µg/mL)	0.082	0.100	0.121	0.081	0.100	0.119	
真度 (%)	102.5	100.4	100.6	101.5	100.4	99.0	
RSD _r (%)	7.3	3.0	3.1	10.5	6.8	6.8	
RSD _i (%)	7.3	5.7	3.1	10.5	6.9	7.3	
外れ値の数* ^{1,3}	0 (0)	0	0 (0)	1 (0)	1	1 (0)	

*¹: 試験溶液濃度の 80~110% の範囲から外れた定量値、*²: 誤判定 (試験溶液 1: 規格値濃度より高い、試験溶液 3: 規格値濃度より低い) となった定量値

*³: () 内は誤判定となった数

表 10 既知量添加法 (0.2 µg/mL 添加) における定量値、真度及び精度

測定日	絶対検量線法 (µg/mL)			内標準法 (µg/mL)			
	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3	
Sb	1	0.038, 0.039	0.051, 0.050	0.060, 0.063	0.039, 0.032	0.048, 0.051	0.060, 0.057
	2	0.041, 0.043	0.050, 0.053	0.061, 0.065	0.035, 0.034	0.036 ^{*1} , 0.040	0.045 ^{*1,2} , 0.048 ^{*2}
	3	0.038, 0.038	0.048, 0.050	0.060, 0.060	0.031 ^{*1} , 0.036	0.054, 0.049	0.070 ^{*1} , 0.086 ^{*1}
	4	0.038, 0.039	0.056 ^{*1} , 0.054	0.063, 0.063	0.041, 0.045	0.068 ^{*1} , 0.048	0.066, 0.067 ^{*1}
	5	0.043, 0.047 ^{*1}	0.050, 0.056 ^{*1}	0.058, 0.059	0.032, 0.041	0.049, 0.048	0.051, 0.055
平均値 (µg/mL)	0.040	0.052	0.061	0.037	0.049	0.061	
真度 (%)	101.1	103.7	101.9	91.6	98.0	100.9	
RSD _r (%)	4.1	4.5	2.5	11.3	13.7	9.0	
RSD _i (%)	7.7	5.3	3.9	13.0	17.2	21.1	
外れ値の数 ^{*1,3}	1 (0)	2	0 (0)	1 (0)	2	4 (2)	
Ge	1	0.089 ^{*1} , 0.089 ^{*1}	0.097, 0.107	0.118, 0.126	0.077, 0.073	0.090, 0.106	0.118, 0.121
	2	0.083, 0.080	0.095, 0.101	0.121, 0.126	0.077, 0.071	0.079 ^{*1} , 0.086	0.103, 0.106
	3	0.082, 0.081	0.100, 0.108	0.122, 0.127	0.077, 0.081	0.108, 0.110	0.134 ^{*1} , 0.157 ^{*1}
	4	0.078, 0.080	0.096, 0.101	0.126, 0.119	0.081, 0.087	0.109, 0.093	0.129, 0.123
	5	0.086, 0.083	0.104, 0.108	0.128, 0.127	0.072, 0.076	0.102, 0.098	0.118, 0.121
平均値 (µg/mL)	0.083	0.102	0.124	0.077	0.098	0.123	
真度 (%)	103.9	101.7	103.3	96.5	98.1	102.5	
RSD _r (%)	1.9	4.8	3.3	4.5	7.6	6.4	
RSD _i (%)	4.7	4.8	3.3	6.5	11.1	12.9	
外れ値の数 ^{*1,3}	2 (0)	0	0 (0)	0 (0)	1	2 (0)	

*1: 試験溶液濃度の 80~110% の範囲から外れた定量値、*2: 誤判定 (試験溶液 1: 規格値濃度より高い、試験溶液 3: 規格値濃度より低い) となった定量値

*3: () 内は誤判定となった数

表 1 1 既知量添加法 (0.5 µg/mL 添加) における定量値、真度及び精度

測定日	絶体検量線法 (µg/mL)			内標準法 (µg/mL)			
	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3	
Sb	1	0.036, 0.032	0.034 ^{*1} , 0.041	0.062, 0.058	0.077 ^{*1,2} , 0.113 ^{*1,2}	0.098 ^{*1} , 0.057 ^{*1}	0.059, 0.037 ^{*1,2}
	2	0.061 ^{*1,2} , 0.050 ^{*1}	0.057 ^{*1} , 0.056 ^{*1}	0.070 ^{*1} , 0.076 ^{*1}	0.054 ^{*1,2} , 0.059 ^{*1,2}	0.050, 0.053	0.069 ^{*1} , 0.070 ^{*1}
	3	0.034, 0.042	0.047, 0.050	0.058, 0.061	0.039, 0.040	0.084 ^{*1} , 0.044	0.072 ^{*1} , 0.070 ^{*1}
	4	0.046 ^{*1} , 0.041	0.058 ^{*1} , 0.056 ^{*1}	0.066, 0.065	0.038, 0.020 ^{*1}	0.044, 0.040	0.057, 0.043 ^{*1,2}
	5	0.052 ^{*1,2} , 0.038	0.057 ^{*1} , 0.053	0.065, 0.061	0.032, 0.026 ^{*1}	0.061 ^{*1} , 0.051	0.058, 0.079 ^{*1}
平均値 (µg/mL)	0.043	0.051	0.064	0.050	0.058	0.061	
真度 (%)	107.9	101.8	107.3	124.6	116.0	102.3	
RSD _r (%)	14.9	5.8	4.2	26.0	31.7	17.5	
RSD _i (%)	21.5	16.6	9.0	58.3	32.3	22.5	
外れ値の数 ^{*1,3}	4 (2)	6	2 (0)	6 (4)	4	7 (2)	
Ge	1	0.073, 0.082	0.108, 0.103	0.134 ^{*1} , 0.117	0.111 ^{*1,2} , 0.074	0.186 ^{*1} , 0.123 ^{*1}	0.132, 0.093 ^{*1,2}
	2	0.073, 0.090 ^{*1}	0.108, 0.102	0.118, 0.143 ^{*1}	0.072, 0.104 ^{*1}	0.098, 0.098	0.120, 0.135 ^{*1}
	3	0.078, 0.085	0.102, 0.098	0.123, 0.114	0.082, 0.083	0.144 ^{*1} , 0.090	0.138 ^{*1} , 0.125
	4	0.094 ^{*1} , 0.093 ^{*1}	0.111 ^{*1} , 0.110	0.131, 0.131	0.085, 0.068	0.095, 0.090	0.119, 0.104
	5	0.081, 0.084	0.106, 0.097	0.125, 0.121	0.057 ^{*1} , 0.071	0.111 ^{*1} , 0.094	0.117, 0.143 ^{*1}
平均値 (µg/mL)	0.083	0.105	0.126	0.081	0.113	0.123	
真度 (%)	104.3	104.5	104.8	100.7	113.0	102.1	
RSD _r (%)	7.9	3.7	8.1	21.2	23.5	13.6	
RSD _i (%)	9.0	4.8	8.1	21.2	27.6	13.6	
外れ値の数 ^{*1,3}	3 (0)	1	2 (0)	3 (1)	4	4 (1)	

*1: 試験溶液濃度の 80~110% の範囲から外れた定量値、*2: 誤判定 (試験溶液 1: 規格値濃度より高い、試験溶液 3: 規格値濃度より低い) となった定量値

*3: () 内は誤判定となった数

既知量添加法 (0.1 µg/mL 添加) における絶対検量線法での Sb の真度は 102.6~107.1%、 RSD_r は 3.0~4.4%、 RSD_i は 3.7~4.4%、Ge の真度は 100.4~102.5%、 RSD_r は 3.0~7.3%、 RSD_i は 3.1~7.3% であり、いずれも目標値を満たしていた。外れ値は Sb で 2 つ存在したが、Ge では存在せず、試験溶液 1 及び 3 については誤判定となる結果は存在しなかった。一方、内標準法では RSD_r 、 RSD_i ともに絶対検量線法と比べて大きく、一部は目標値から外れた。外れ値の数も増加し、Sb では誤判定となる結果が 1 つ存在した。

既知量添加法 (0.2 µg/mL 添加) における絶対検量線法での真度、 RSD_r 、 RSD_i は Sb、Ge ともに添加量 0.1 µg/mL とほぼ同じであり、誤判定の結果は存在しなかった。一方、内標準法による Sb の結果では、 RSD_r 及び RSD_i の値も目標値から外れており、外れ値の数が増加し、誤判定となる結果も 2 つ存在した。

既知量添加法 (0.5 µg/mL 添加) では、絶対検量線法において Sb の RSD_r 及び RSD_i が目標値から外れ、結果の半数近くが外れ値に該当した。Ge では外れ値が 6 つ存在したが、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。一方、内標準法では Sb、Ge ともに大部分のパラメーターの値が目標値から外れており、誤判定となる結果も多くみられた。

このように、既知量添加法では試験溶液の濃度に対して添加した濃度が高いほど正確な定量値が得られなかったが、添加量が規格値の 2 倍程度であれば代替法として十分な性能を有することが示された。また、既知量添加法は測定溶液の調製操作が簡便であり、特別な試薬・試液も必要としない。さらに、標準添加法とは異なり、公定法と同様に標準溶液と発光強度の比較を行うのみで適否判定が可能である。

一方で、本法の内標準法は絶対検量線法よりも性能が劣っていた。一般的な定量法では内標準法を用いることにより測定誤差を補正

することができる。しかし、既知量添加法では測定溶液の発光強度 (元の試験溶液の発光強度 + 添加した分の発光強度) に対して内標準の補正がかかるため、内標準の発光強度に測定誤差が存在すると、試験溶液の発光強度に対して通常の内標準補正よりも大きな影響を与えてしまう。特に今回は Y の測定波長として、Sb 及び Ge の測定波長に近い 224.306 nm を用いたが、この波長は感度が低いため測定誤差も大きいと考えられた。そのため、内標準法を用いて定量する場合は内標準の発光強度の安定性にも注意を払う必要があると考えられた。

また、既知量添加法では標準添加法と異なり共存物質の影響を無視することができないが、これは公定法も同じである。さらに、PET 製品では添加剤の使用が少ないため、溶出液中に共存物質はほとんど存在しないことから、共存物質により問題が生じることはほとんどないと考えられた。

②誤判定が発生する確率の推定

既知量添加法では、公定法と同様に標準溶液と試験溶液の発光強度を比較することで、判定を行うことができる。そこで、性能評価により得られた試験溶液 1 及び 3 と標準溶液 (Sb : 0.05 µg/mL、Ge : 0.1 µg/mL の検量線溶液) の発光強度を用い、本法による試験において、試験溶液 1 及び 3 を試験した際に結果が誤判定となる確率を推定した (表 1 2)。

その結果、既知量添加法 (0.1 µg/mL 添加) の場合の誤判定の発生率は、Sb で 0.0008 及び 0.044%、Ge で 0.033 及び 0.025% となり、誤判定が発生する割合は 1/2000 回以下であった。既知量添加法 (0.2 µg/mL 添加) の場合は、Sb で 0.13 及び 0.055%、Ge で 0.20 及び 0.014% であり、1/500 回以下の発生率であることが判明した。一方、既知量添加法 (0.5 µg/mL 添加) の場合は、Sb で 14 及び 6.3%、Ge で 3.3% となり、規格値の $\pm 20\%$ の濃度の試験溶液の適否判定は困難と考えられた。

表 1 2 既知量添加法における試験溶液 1 及び 3 の試験時の誤判定の発生率

測定日	既知量添加法 (0.1 µg/mL 添加) における発光強度比		既知量添加法 (0.2 µg/mL 添加) における発光強度比		既知量添加法 (0.5 µg/mL 添加) における発光強度比	
	試験溶液 1	試験溶液 3	試験溶液 1	試験溶液 3	試験溶液 1	試験溶液 3
	Sb					
1	0.94, 0.93	1.07, 1.09	0.96, 0.97	1.05, 1.06	0.97, 0.97	1.02, 1.02
2	0.96, 0.96	1.09, 1.10	0.97, 0.98	1.06, 1.08	1.02, 0.99	1.04, 1.05
3	0.96, 0.97	1.08, 1.09	0.96, 0.96	1.05, 1.05	0.97, 0.98	1.01, 1.02
4	0.93, 0.95	1.06, 1.03	0.95, 0.95	1.05, 1.05	1.00, 0.99	1.04, 1.04
5	0.97, 0.96	1.09, 1.07	0.97, 0.99	1.03, 1.04	1.01, 0.98	1.03, 1.03
理論上の発光強度比*	0.933	1.067	0.960	1.040	0.982	1.018
標準偏差	0.015	0.020	0.013	0.012	0.017	0.012
1 以下となる割合	> 0.999	< 0.001	0.999	< 0.001	0.859	0.0632
誤判定の発生率 (%)	0.0008	0.044	0.13	0.055	14	6.3
Ge						
1	0.89, 0.95	1.12, 1.12	0.96, 0.97	1.06, 1.09	0.96, 0.97	1.06, 1.03
2	0.95, 0.92	1.14, 1.14	0.91, 0.90	1.04, 1.06	0.94, 0.97	1.02, 1.06
3	0.93, 0.95	1.10, 1.16	0.94, 0.93	1.07, 1.09	0.96, 0.97	1.04, 1.02
4	0.87, 0.93	1.11, 1.09	0.91, 0.92	1.06, 1.04	1.00, 1.00	1.06, 1.06
5	0.91, 0.89	1.07, 1.08	0.95, 0.94	1.08, 1.08	0.98, 0.99	1.06, 1.05
理論上の発光強度比*	0.900	1.100	0.933	1.067	0.967	1.033
標準偏差	0.029	0.029	0.023	0.018	0.018	0.018
1 以下となる割合	> 0.999	< 0.001	0.998	< 0.001	0.967	0.033
誤判定の発生率 (%)	0.033	0.025	0.20	0.014	3.3	3.3

* : 理論上の発光強度比 = 試験溶液の測定時の濃度 / 標準溶液の測定時の濃度

5) 添加法の適用性と問題点

試験溶液に化学的または物理的処理を施さずに測定する方法として、標準添加法及び既知量添加法について検討を行った。これらの代替法は、操作が簡便で、使用する試薬・試液、要する時間、装置の条件等は公定法とほぼ同じであるため、すべての試験機関で実施することができるという大きな利点を有していた。

標準添加法の性能パラメーターの値は目標値を満たしており、代替法として十分な性能を有していた。本法は共存物質の影響を考慮する必要がないという利点があるが、適切なBG補正を要する。そのため、Sb及びGeのピーク形状、測定波長付近の妨害ピークの有無、BG値の安定性などの理由により正確な定量値が得られない場合がある。しかし、今回の性能評価では、誤判定となる結果は存在しなかったことから、試験溶液の濃度が規格値の濃度の80%以下または120%以上であれば、正しく適否判定を行うことができる。

既知量添加法においては、添加量が規格値の2倍程度であれば代替法として十分な性能を示した。さらに本法は公定法と同様に標準溶液と試験溶液の発光強度を比較して適否判定を行うことができる。しかし、試験溶液の濃度に対して添加した濃度が高いほど正確な定量値が得られにくくなり、添加量が定量濃度の10倍になると必要な性能が得られなかった。さらに、内標準法を用いる場合はその発光強度の安定性にも注意を払う必要があった。

D. 結論

ICP-OESを用いた公定法によるSb及びGe試験は、半数以上の試験機関では定量下限値

が高く、試験溶液をそのまま装置に導入して試験することができない。そこで、代替法として、試験溶液を濃縮して測定する蒸発乾固法及びキレート法、試験溶液にSb及びGeを添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法について検討し、その適用性を検証した。

試験溶液を蒸発させて乾固する蒸発乾固法では、Sb及びGeの揮散を防ぐ方策を見出すことができず、適用可能な方法を確立できなかった。試験溶液中のSb及びGeをキレート繊維に吸着させて濃縮するキレート法は代替法として十分な性能を有していたが、公定法では使用しないキレート繊維や試薬・試液が必要であった。また、これらの試験溶液を濃縮する方法に共通する問題点として、試験溶液中のSb及びGeの化学形態によっては回収できない場合がある。そのため、これらの試験法を代替法として使用する場合には、製品の製造に使用された添加剤等や製品または試験溶液中の化学形態についても注意を払う必要がある。

試験溶液にSb及びGeを添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法は代替法として十分な性能を有していた。これらは特別な試薬や装置を必要とせず、大部分の試験機関で実施することが可能なため代替法として有用であると考えられた。ただし、標準添加法は共存物質の影響を考慮する必要がないが、BG補正が不適切であった場合は正確な定量値が得られないため、測定条件の設定を慎重に行う必要があった。既知量添加法は公定法と同様に標準溶液と試験溶液の発光強度を比較して適否判定を行うことができるが、内標準法を用いる場合はその発光強度の安定性にも注意を払う必要があった。

E. 参考文献

- 1) 原口紘丞、ICP 発光分析の基礎と応用 (ISBN4-06-139677-3)、講談社サイエンティフィック編、p 282-285 (1986)
- 2) 衛生試験法・注解 2010、日本薬学会編、金原出版株式会社、p 626-627 (2010)
- 3) 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 食品用器具・容器包装に含有される化学物質の分析に関する研究 総括・分担報告書、p 13-32 (2014)
- 4) 南澤宏明、小嶋智文、斎藤和憲、渋谷雅美、朝本紘充、中釜達朗、キレート繊維 GRY を用いた微量アンチモンの誘導結合プラズマ発行分析 (ICP-AES)、日本大学生産工学部研究報告 A、43, 1-5 (2010)
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 (平成 20 年 9 月 26 日食安発第 0926001 号) 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 (2008)
- 6) 田中秀幸、分析・測定データの統計処理 分析化学データの扱い方 (ISBN978-4-254-12198-8)、朝倉書店、p 52-64 (2014)

F. 健康危害情報

なし

研究成果の刊行に関する一覧表

雑 誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
村上 亮、六鹿元雄、 阿部 孝、阿部 裕、 大坂郁恵、大野春香、 大野浩之、大野雄一郎、 尾崎麻子、柿原芳輝、 河崎裕美、小林 尚、 柴田 博、城野克広、 関戸晴子、菌部博則、 高坂典子、但馬吉保、 田中 葵、田中秀幸、 野村千枝、羽石奈穂子、 疋田晃典、三浦俊彦、 渡辺一成、穠山 浩	ポリエチレンテレフタレート製器具・ 容器包装におけるアンチモン及びゲル マニウム溶出試験の試験室間共同試験	食品衛生学 雑誌	56	印刷中	2015
柴田 博、六鹿元雄、 阿部 裕、伊藤禎啓、 大坂郁恵、大野春香、 大野浩之、大野雄一郎、 尾崎麻子、柿原芳輝、 小林 尚、城野克広、 関戸晴子、菌部博則、 高坂典子、但馬吉保、 田中 葵、田中秀幸、 中西 徹、野村千枝、 羽石奈穂子、疋田晃典、 三浦俊彦、山口未来、 渡辺一成、穠山 浩	ゴム製器具・容器包装における亜鉛試 験の試験室間共同試験	食品衛生学 雑誌	56	印刷中	2015

