

## <その2> ガスクロマトグラフィーを用いる試験法における キャリアーガスの変更による影響

研究協力者 羽石 奈穂子 東京都健康安全研究センター

### A. 研究目的

ヘリウム (He) は天然ガスの副産物として生成されるガスで GC のキャリアーガスとして汎用されている。2012 年以前は大部分を米国から輸入していたが、2012 年に米国の製造プラントのメンテナンス等の影響により、He の供給不足が問題視されるようになった。2013 年になって輸入先の変更などにより He の供給不足は一時解消されたものの、価格は上昇した。また、今後同様の供給不足が起こることも危惧されている。

食品衛生法では、ポリスチレンの揮発性物質、ポリ塩化ビニルの塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデンの塩化ビニリデン材質試験、ポリメタクリル酸メチルのメタクリル酸メチル、ナイロンのカプロラクタムおよび金属缶からのエピクロルヒドリンの溶出試験では、水素炎イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフィー (GC-FID) が規定されている。

いずれの試験においても GC-FID のキャリアーガスは、窒素 ( $N_2$ ) または He と規定されているが、 $N_2$  は He と比べて安価であるが、最適線速度が小さいうえ、最適流速域が狭く、最適な条件となるような流量の調整が He よりもやや難しい。そのため大部分の機関ではキャリアーガスに He を使用している。

一方、食品衛生法のポリカーボネート中のアミン類材質試験については窒素・リン検出器 (NPD) または熱イオン化検出器 (FTD) を用いた GC が規定されており、キャリアーガスは He のみが規定されている。しかし、これらの検出器の構造および原理は FID と類似したものであるため、キャリアーガスとし

て  $N_2$  を適用することが可能である。

近年の He の供給不安定化と価格の上昇により、GC メーカーでは He の代替として、安価で安定した供給が可能な  $N_2$  または水素 ( $H_2$ ) の使用を推奨している。しかし、 $H_2$  は引火等により爆発しやすいことから、安全性を確保するための配慮や設備が必要である。そのため、GC による試験において He から  $N_2$  へのキャリアーガスの切替を検討している試験機関も少なくない。 $N_2$  を使用した GC はかつて広く使用されていたが、近年は実績が乏しく、その性能について He と  $N_2$  を比較した評価はほとんど行われていない。

そこで、GC-FID および GC-NPD を使用する試験法について、同一装置、同一条件を用いキャリアーガスのみを He と  $N_2$  に換えて測定を行い、試験対象物質の保持時間、感度等のクロマトグラムの変化、検量線の範囲および直線性を比較するとともに、それぞれの試験法としての真度および精度を求め、性能を評価した。

### B. 実験方法

#### 1. 装置

GC-FID、GC-NPD : HP7890、ヘッドスペースサンプラー : HSS 7697A 以上 Agilent Technologies 社製

#### 2. 各試験法における試験溶液の調製 および測定条件

##### 1) 揮発性物質試験

##### 試料

市販のポリスチレン製コップ

## 試薬・試液等

揮発性物質混合標準液(5種): スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンおよびプロピルベンゼン各 1000 mg/L テトラヒドロフラン溶液、1,4-ジエチルベンゼン標準液: 1000 mg/L テトラヒドロフラン溶液、以上、関東化学(株)製

テトラヒドロフラン: 特級、和光純薬工業(株)製

## 検量線溶液

テトラヒドロフラン約 1 mL に揮発性物質混合標準液 50、100、150、200、250  $\mu$ L を加えたのち、各々に 1,4-ジエチルベンゼン標準液 100  $\mu$ L を加え、テトラヒドロフランで 2 mL とした(揮発性物質各 25、50、75、100、125  $\mu$ g/mL、1,4-ジエチルベンゼン 50  $\mu$ g/mL)

今回は、標準溶液及び試験溶液の調製に市販の揮発性物質混合標準液(5種)(各 1000 mg/L) および 1,4-ジエチルベンゼン標準液(1000 mg/L) を使用したため、これらの調製法や 1,4-ジエチルベンゼン(内標準)の濃度が食品衛生法とは異なる。しかし、今年度の「規格試験法の性能評価に関する研究 <その1> ポリスチレン製器具・容器包装における揮発性物質試験の性能評価」において、これらの違いは本試験法の性能に対してほとんど影響がないことが判明している。

## ブランク溶液および添加溶液

試料を細切し、その 0.5 g を量り、20 mL のメスフラスコに採り、テトラヒドロフランを適量加えた。試料が溶けた後、1,4-ジエチルベンゼン標準液 1 mL を加え、次にテトラヒドロフランを加え 20 mL とした。これをブランク溶液として GC-FID で測定した。また、試料 0.5 g を適量のテトラヒドロフランで溶解し、揮発性物質混合標準液および 1,4-ジエチルベンゼン標準液をそれぞれ 1 mL 加え、テトラヒドロフランで 20 mL とし

たものを添加溶液(各 50  $\mu$ g/mL)とした。

## 測定条件

カラム: DB-WAX (0.25 mm $\times$ 30 m、膜厚 0.5  $\mu$ m)、カラム温度: 60 (0 min) - 4 /min - 100 (0 min) -10 /min-150 、注入量: 1  $\mu$ L (スプリット比 1:30) 注入口温度: 220 、検出器温度: 220 、キャリアーガス: He または N<sub>2</sub>、1.6 mL/min、検出器: FID

## 2) 塩化ビニル試験

### 試料

市販のポリ塩化ビニル製ラップフィルム

### 試薬・試液等

塩化ビニル標準液: 10 mg/L エタノール溶液、関東化学(株)製

N,N-ジメチルアセトアミド: 特級、和光純薬工業(株)製

### 検量線溶液

N,N-ジメチルアセトアミド 2.5 mL に塩化ビニル標準液 10、25、50、100、250  $\mu$ L を加えた(材質濃度 0.2、0.5、1、2、5  $\mu$ g/g 相当)

### ブランク溶液および添加溶液

試料を細切し、その 0.5 g を量り、20 mL のセプタムキャップ付きのガラス瓶に入れた。次いで、N,N-ジメチルアセトアミド 2.5 mL を加えただちに密封した。これをブランク溶液とし、ヘッドスペースサンプラーを用いて GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 2.5 mL に塩化ビニル標準溶液 50  $\mu$ L を添加したものを添加溶液(試料あたり 1  $\mu$ g/g)とした。

### 測定条件

GC 条件 カラム: CP-PorabondQ (0.25 mm $\times$ 25 m、膜厚 3  $\mu$ m)、カラム温度: 80 (1min) - 10 /min - 250 (10 min) 注入量: 0.5 mL (スプリット比 1:10) 注入口温度: 200 、検出器温度: 250 、キャリアーガス: He または N<sub>2</sub>、2.0 mL/min、検出器: FID

ヘッドスペース条件 オープン温度: 90 、

ループ温度：100、トランスファーライン：110、バイアル平衡化時間：60分、注入時間：0.5分

### 3) 塩化ビニリデン試験

#### 試料

市販のポリ塩化ビニリデン製ラップフィルム

#### 試薬・試液等

塩化ビニリデン：1,1-ジクロロエチレン(シリンダー入り) 東京化成工業(株)製

*N,N*-ジメチルアセトアミド：特級、和光純薬工業(株)製

#### 検量線溶液

塩化ビニリデン 25 µL に *N,N*-ジメチルアセトアミドを加え 10 mL とし、これを 0.1 mL とり 5 mL としたものを標準原液 (60 µg/mL) とした。*N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL に塩化ビニリデン標準原液 5、10、25、50、100、200 µL を加えた(材質濃度 0.6、1.2、3、6、12、24 µg/g 相当)

#### ブランク溶液および添加溶液

試料を細切し、その 0.5 g を量り、20 mL のセプトラムキャップ付きのガラス瓶に入れた。次いで、*N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL を加えた。これをブランク溶液とし、ヘッドスペースサンプラーを用いて GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 2.5 mL に塩化ビニリデン標準溶液 50 µL を添加したものを添加溶液(試料あたり 6 µg/g)とした。

#### 測定条件

塩化ビニルと同様の条件を用いた。

### 4) メタクリル酸メチル試験

#### 試料

市販のポリメタクリル酸メチル製調味料入れ

#### 試液・試薬等

メタクリル酸メチル、エタノール：以上、特級、和光純薬工業(株)製

#### 検量線溶液

メタクリル酸メチル 100 mg に 20%エタノールを加えて溶かし 100 mL としたものを標準原液 (1000 µg/mL) とした。これを 20%エタノールで希釈して 2、5、10、15、20 µg/mL とした。

#### ブランク溶液および添加溶液

試料の表面積 1 cm<sup>2</sup> につき 2 mL の割合の 20%エタノールを 60 に加温して試料に加え、60 に保ちながら 30 分間放置した。この溶出液をブランク溶液として GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 10 mL にメタクリル酸メチル標準原液 150 µL を添加したものを添加溶液 (15 µg/mL) とした。

#### 測定条件

カラム：DB-1 (0.32 mm×30 m、膜厚 5 µm)、カラム温度：120 (1 min) - 5 /min - 170、注入量：1 µL (スプリット比 1:10)、注入口温度：200、検出器温度：200、キャリアーガス：He または N<sub>2</sub>、1.55 mL/min、検出器：FID

### 5) カプロラクタム試験

#### 試料

市販のナイロン製杓子

#### 試薬・試液等

カプロラクタム、エタノール：以上、特級、和光純薬工業(株)製

#### 検量線溶液

カプロラクタム 100 mg に 20%エタノールを加えて溶かし 100 mL としたものを標準原液 (1000 µg/mL) とした。これを 20%エタノールで希釈して 5、10、15、20、25、30 µg/mL とした。

#### ブランク溶液および添加溶液

試料の表面積 1 cm<sup>2</sup> につき 2 mL の割合の 20%エタノールを 60 に加温して試料に加え、60 に保ちながら 30 分間放置した。この溶出液をブランク溶液として GC-FID で測

定した。さらに、ブランク溶液 10 mL にカプロラクタム標準原液 150  $\mu$ L を添加したものを添加溶液 (15  $\mu$ g/mL) とした。

#### 測定条件

カラム : DB-1 (0.32 mm $\times$ 30 m、膜厚 5  $\mu$ m)、カラム温度 : 240 、注入量 : 1  $\mu$ L (スプリット比 1:10) 注入口温度 : 240 、検出器温度 : 240 、キャリアーガス : He または N<sub>2</sub>、1.4 mL/min、検出器 : FID

### 6) エピクロルヒドリン試験

#### 試料

未使用のエポキシ樹脂塗装金属缶

#### 試薬・試液等

エピクロルヒドリン、ペンタン : 以上、特級、和光純薬工業 (株) 製

#### 検量線溶液

エピクロルヒドリン 100 mg にペンタンを加え 100 mL としたものを標準原液 (1000  $\mu$ g/mL) とした。これをペンタンで希釈し、0.25、0.5、1、2.5、5  $\mu$ g/mL とした。

#### ブランク溶液および添加溶液

試料にペンタンを満たし、25 で一時間放置した。この溶出液を試験ブランクとして GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 10 mL にエピクロルヒドリン標準原液 5  $\mu$ L を添加したものを添加溶液 (0.5  $\mu$ g/mL) とした。

#### 測定条件

カラム : DB-WAX (0.53 mm $\times$ 30 m、膜厚 1  $\mu$ m)、カラム温度 : 50 (5min) - 10 /min - 100 、注入量 : 5  $\mu$ L (スプリット比 1:10) 注入口温度 : 220 、検出器温度 : 220 、キャリアーガス : He または N<sub>2</sub>、15 mL/min、検出器 : FID

### 7) アミン類試験

#### 試料

市販のポリカーボネート製計量カップ

#### 試薬・試液等

トリエチルアミン、トリブチルアミン、アセトン、ジクロロメタン : 以上、特級、和光純薬工業 (株) 製

#### 検量線溶液

トリエチルアミンおよびトリブチルアミン 100 mg それぞれにジクロロメタンを加え 100 mL としたものを各標準原液 (1000  $\mu$ g/mL) とした。それらを等量混合し、ジクロロメタンで希釈して 0.2、0.4、0.6、0.8、1  $\mu$ g/mL とした。

#### ブランク溶液および添加溶液

試料を細切し、その 1.0 g を 200 mL の三角フラスコに入れ、ジクロロメタン 20 mL を加えた。試料が溶けた後、よくかき混ぜながらアセトン 100 mL を滴加し、毎分 3,000 回転で約 10 分間遠心分離を行なった。上澄液を減圧濃縮器を用いて約 1 mL に濃縮した後、ジクロロメタンを加えて 2 mL とした。これをブランク溶液として GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 2 mL にトリエチルアミンおよびトリブチルアミン標準溶液 (10  $\mu$ g/mL) を 100  $\mu$ L 添加したものを添加溶液 (各 0.5  $\mu$ g/mL) とした。

#### 測定条件

カラム : DB-1 (0.32 mm $\times$ 30 m、膜厚 5  $\mu$ m)、カラム温度 : 150 (5 min) - 20/min - 250 (5 min) 注入量 : 1  $\mu$ L (スプリット比 1:15) 注入口温度 : 200 、検出器温度 : 250 、キャリアーガス : He または N<sub>2</sub>、1.2 mL/min、検出器 : Blos NPD

## 4. 性能評価

### 1) クロマトグラム

各測定条件において、キャリアーガスとして He を用いた場合を He 法、N<sub>2</sub> を用いた場合を N<sub>2</sub> 法とした。キャリアーガス流量は He 法で調整し、N<sub>2</sub> 法はキャリアーガスのみを N<sub>2</sub>

に変更した。

揮発性物質試験においては 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の濃度の検量線溶液、アミン類試験においては 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の検量線溶液から調製した標準溶液 (0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、その他の試験においては規格値の濃度に相当する検量線溶液を He 法および  $\text{N}_2$  法で測定し、得られたクロマトグラムから試験対象物質の保持時間、ピーク形状、ピーク面積 (揮発性物質試験においてはピーク面積比) を求めて比較した。

さらに、ブランク溶液を He 法および  $\text{N}_2$  法で測定し、選択性を比較した。選択性は試験対象物質に対する妨害ピークの有無により判断した。

## 2) 検量線

検量線溶液を He 法および  $\text{N}_2$  法の両法で測定し、試験対象物質のピーク面積 (揮発性物質試験においてはピーク面積比) から検量線を作成した。それぞれの定量可能範囲および検量線の濃度、直線性および近似式を比較した。

## 3) 真度および精度

同一の添加溶液を He 法および  $\text{N}_2$  法によりそれぞれ 1 日 2 試行で 5 日間測定し、真度、併行精度 ( $\text{RSD}_r$ ) および室内再現精度 ( $\text{RSD}_i$ ) を比較した。真度、 $\text{RSD}_r$  および  $\text{RSD}_i$  は、添加溶液中の試験対象物質の濃度を定量し、「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」<sup>1)</sup>に従って、一元配置の分散分析により求めた。各性能パラメーターの目標値はこのガイドラインを参考に、真度は 70~120%、 $\text{RSD}_r$  は 10%以下、 $\text{RSD}_i$  は 15%以下とした。

## C. 結果と考察

### 1. 揮発性物質試験の性能評価

#### 1) クロマトグラム

揮発性物質標準溶液 (各 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) およびブランク溶液を He 法および  $\text{N}_2$  法で測定し、

各成分の保持時間、ピーク形状、面積比を比較するとともに選択性を確認した。両法のガスクロマトグラムを図 1 に示した。

He 法に比べ  $\text{N}_2$  法では、すべてのピークがややテーリングしていたが、各成分のピークの分離に問題はなく、保持時間およびピーク面積比はほぼ同じであった。

揮発性物質試験では、すべての成分が検出されない試料を入手することができなかったため、スチレンを含有する試料を用いてブランク試料を調製し、選択性を確認した。He 法、 $\text{N}_2$  法ともにブランク溶液ではスチレン以外のピークは認められず、すべての成分において、試験の支障となるような妨害ピークは存在しなかった。

## 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図 2 に示した。He 法に比べ  $\text{N}_2$  法では、検量線の傾きがやや大きくなったが、いずれの検量線も 25 ~ 125  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の範囲で良好な直線性 ( $R^2 = 0.9992 \sim 0.9999$ ) を示した。また、各成分とも 25  $\mu\text{g}/\text{mL}$  まで定量可能であった。

## 3) 真度および精度

He 法および  $\text{N}_2$  法により添加溶液を 1 日 2 試行で 5 日間測定した時のそれぞれの定量値および解析結果を表 1 に示した。ただし、スチレンの定量値は添加溶液からブランク溶液の定量値を差し引いて求めた。

He 法、 $\text{N}_2$  法ともに、いずれの成分においても真度は 100.6 ~ 103.5%と良好であった。併行精度は 0.1 ~ 0.6%といずれも小さくキャリアーガスによる差はみられなかった。一方、トルエン、エチルベンゼン、およびスチレンの室内再現精度は He 法よりも  $\text{N}_2$  法でやや大きかった。しかし、目標値は十分に満たしており、規格試験法として十分な性能を有していた。

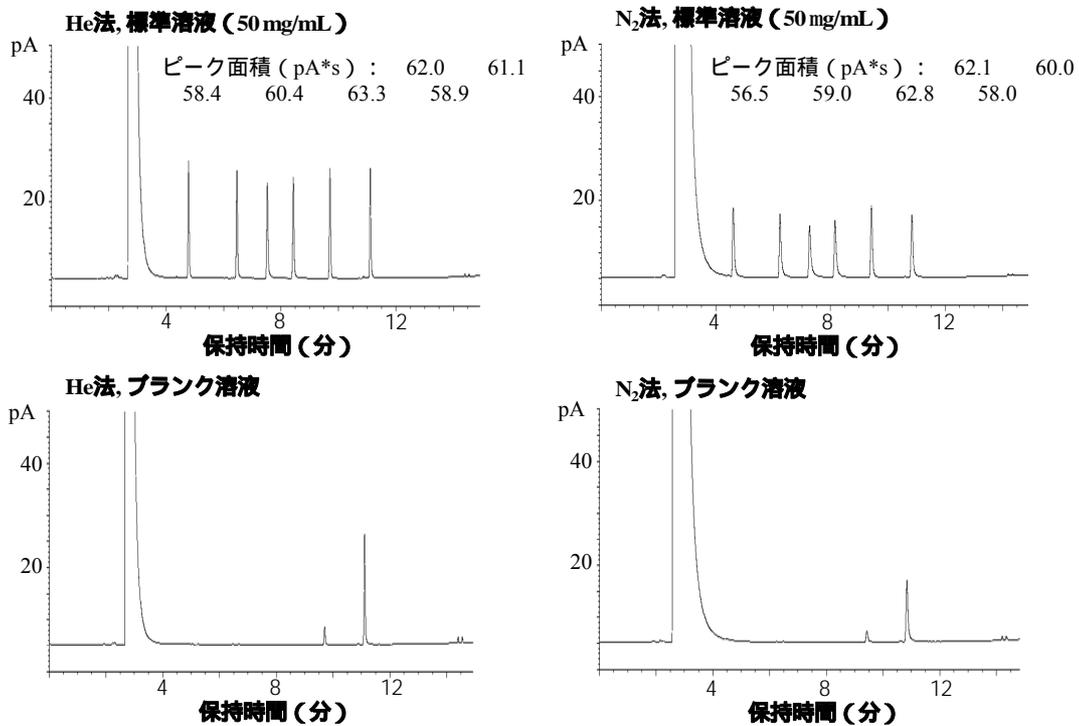


図1 揮発性物質試験のGC-FIDクロマトグラム  
トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン  
プロピルベンゼン、スチレン、1,4-ジエチルベンゼン

表1 揮発性物質試験のGC-FID測定における各成分の真度および精度

物質	試験法	定量値 (μg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目			
TO	He法	50.7	50.7	50.8	50.6	50.8	101.6	0.3	0.3
		50.9	50.8	50.9	51.0	51.1			
	N <sub>2</sub> 法	50.7	50.5	52.8	50.6	50.8	102.0	0.3	2.1
		50.5	50.4	53.0	50.4	50.6			
EB	He法	50.7	50.8	50.9	51.0	51.0	101.9	0.2	0.3
		51.0	50.8	50.9	51.0	51.2			
	N <sub>2</sub> 法	53.1	52.0	51.9	50.9	51.1	103.5	0.2	1.7
		53.0	51.9	51.9	50.7	51.0			
iPB	He法	50.3	50.6	50.2	50.3	50.5	100.6	0.2	0.5
		50.4	50.6	49.9	50.1	50.4			
	N <sub>2</sub> 法	50.5	50.5	50.9	50.6	51.1	101.3	0.6	0.6
		50.9	50.5	50.0	50.7	50.9			
PB	He法	50.6	50.6	50.5	50.4	50.8	101.1	0.1	0.2
		50.4	50.6	50.5	50.5	50.6			
	N <sub>2</sub> 法	50.6	51.1	51.1	50.5	50.9	101.5	0.3	0.5
		50.7	50.9	50.8	50.4	50.7			
ST	He法	50.4	50.5	50.9	50.8	50.9	101.6	0.3	0.5
		50.7	50.4	51.0	51.2	51.0			
	N <sub>2</sub> 法	50.7	50.5	52.8	50.6	50.8	102.0	0.3	2.1
		50.5	50.4	53.0	50.4	50.6			

TO : トルエン、EB : エチルベンゼン、iPB : イソプロピルベンゼン、  
PB : プロピルベンゼン、ST : スチレン、  
RSD<sub>r</sub> : 併行精度、RSD<sub>i</sub> : 室内再現精度

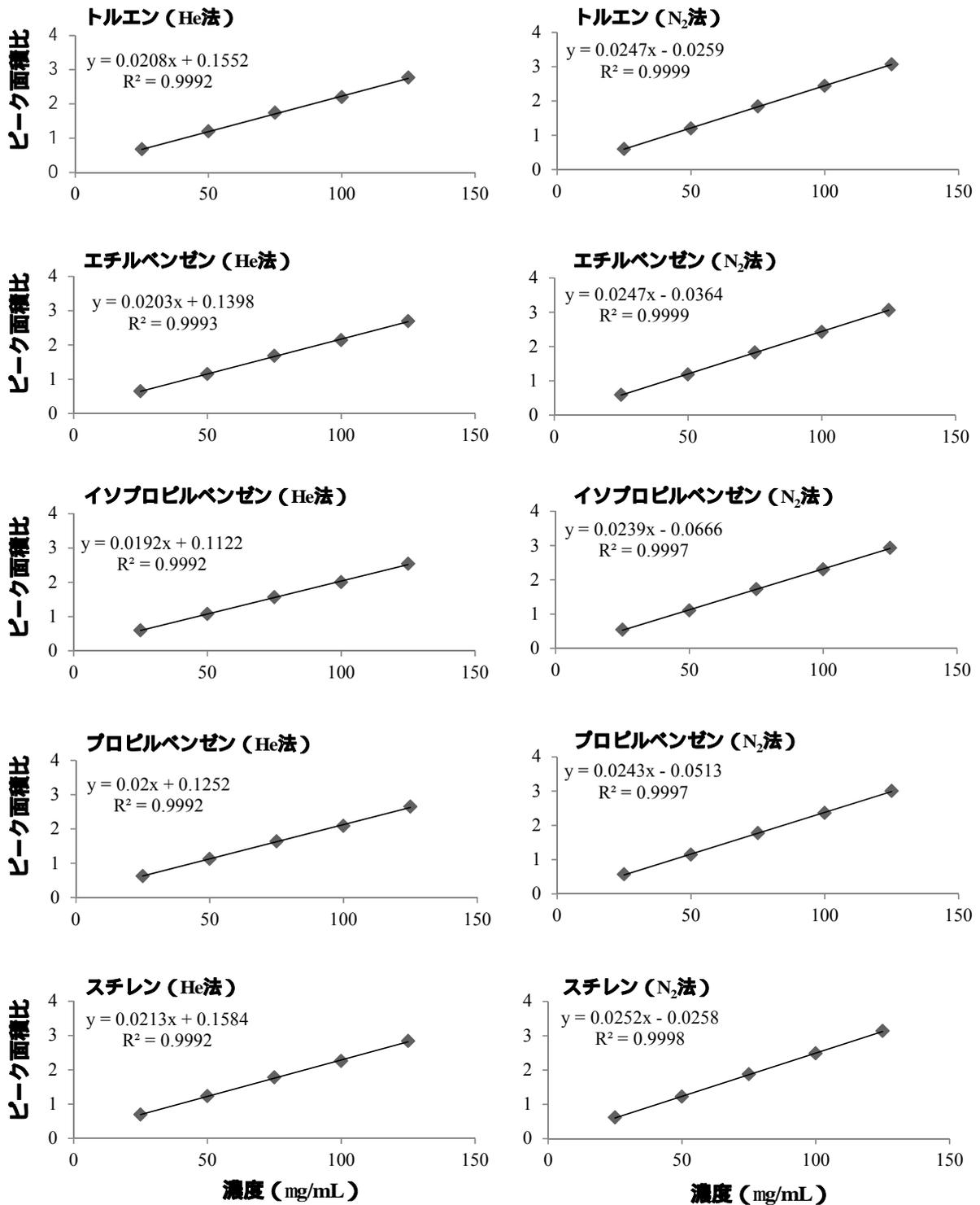


図2 揮発性物質試験における各成分の検量線

## 2. 塩化ビニル試験の性能評価

### 1) クロマトグラム

塩化ビニル標準溶液 (1 μg/g 相当) およびブランク溶液を He 法および N<sub>2</sub> 法で測定した。それらのクロマトグラムを図3に示した。両

法ともに、ピーク形状およびピークの分離も良好で、保持時間およびピーク面積に大きな違いはなかった。また、ブランク溶液では、いずれのキャリアガスにおいても試験の支障となるような妨害ピークは存在しなかった。

## 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図4に示した。両法ともに、検量線は、0.2~5 µg/g (標準原液添加量 10~250 µL) の範囲で良好な直線性 ( $R^2=0.999$  および  $0.9998$ ) を示した。また、両法とも規格値 (1 µg/g) の 1/5 の濃度である 0.2 µg/g まで定量可能であった。

## 3) 真度および精度

1日2試行で5日間測定した時の定量値および解析結果を表2に示した。He法およびN<sub>2</sub>法の真度はそれぞれ94.9および96.7%と良好であった。また、RSD<sub>r</sub>は5.6および3.9%、RSD<sub>i</sub>は6.8および5.2%であり、キャリアガスによる差はなく、いずれも目標値を満たしていた。

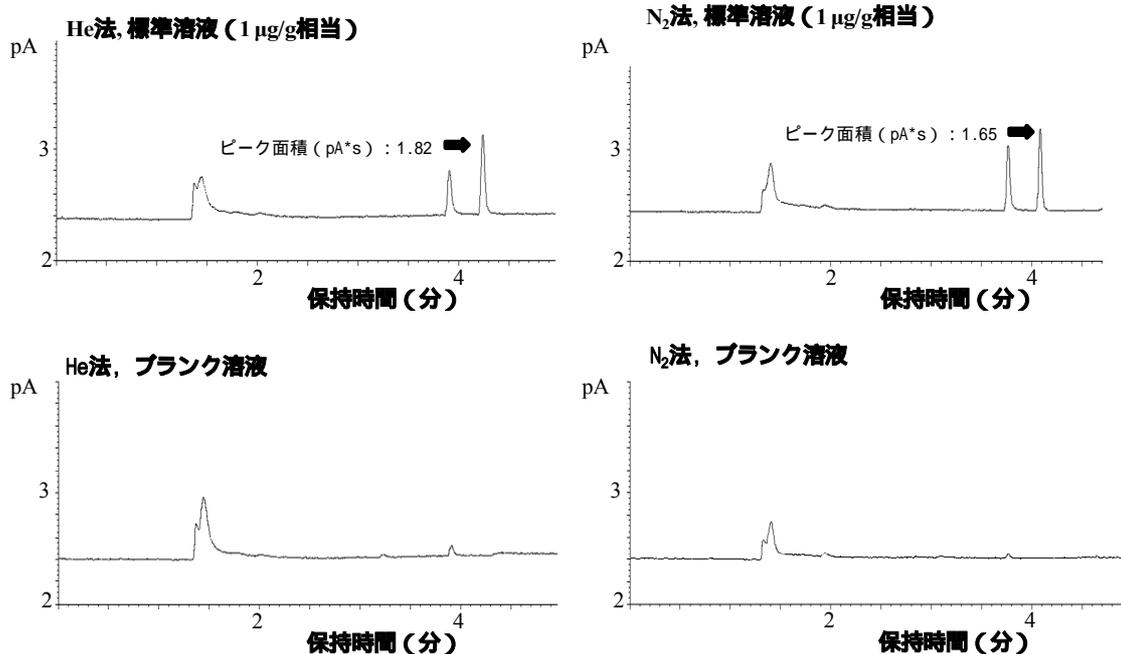


図3 塩化ビニルのGC-FIDクロマトグラム

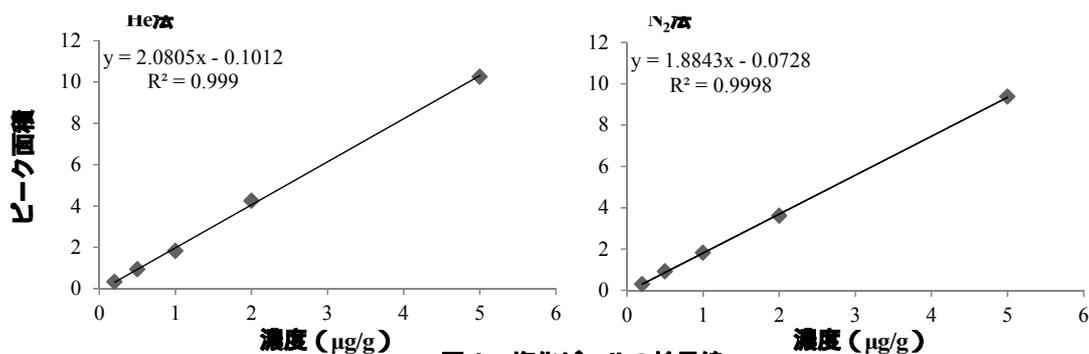


図4 塩化ビニルの検量線

表2 塩化ビニル試験のGC-FID測定における各成分の真度および精度

試験法	定量値 (µg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目			
He法	0.86	0.94	1.05	1.02	0.96	94.9	5.6	6.8
	0.86	1.00	0.91	0.94	0.96			
N <sub>2</sub> 法	1.00	1.00	1.06	0.90	0.94	96.7	3.9	5.2
	0.96	1.01	0.94	0.90	0.95			

RSD<sub>r</sub>: 併行精度、RSD<sub>i</sub>: 室内再現精度

### 3. 塩化ビニリデン試験の性能評価

#### 1) クロマトグラム

塩化ビニリデン標準溶液 (6 µg/g 相当) およびブランク溶液を He 法および N<sub>2</sub> 法で測定した。それらのクロマトグラムを図5に示した。

両法ともに、ピーク形状およびピークの分離は良好で、保持時間およびピーク面積に大きな違いはなかった。ブランク溶液では、いずれのキャリアーガスにおいても試験の支障となるような妨害ピークは存在しなかった。

#### 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図6に示した。両法ともに、検量線は 0.6 ~ 24

µg/g (標準原液添加量 5 ~ 200 µL) の範囲で良好な直線性 ( $R^2 = 0.9995$  および  $0.9993$ ) を示した。また、両法とも規格値 (6 µg/g) の 1/10 の濃度である 0.6 µg/g まで定量可能であった。

#### 3) 真度および精度

1日2試行で5日間測定した時の定量値および解析結果を表3に示した。He法およびN<sub>2</sub>法の真度は102.2および103.0%と良好であった。また、RSD<sub>r</sub>は8.0および8.1%、RSD<sub>i</sub>は10.9および9.0%であり、両法ともに塩化ビニル試験の値と比べるとやや大きかったが、キャリアーガスの違いによる差は認められず、目標値を満たしていた。

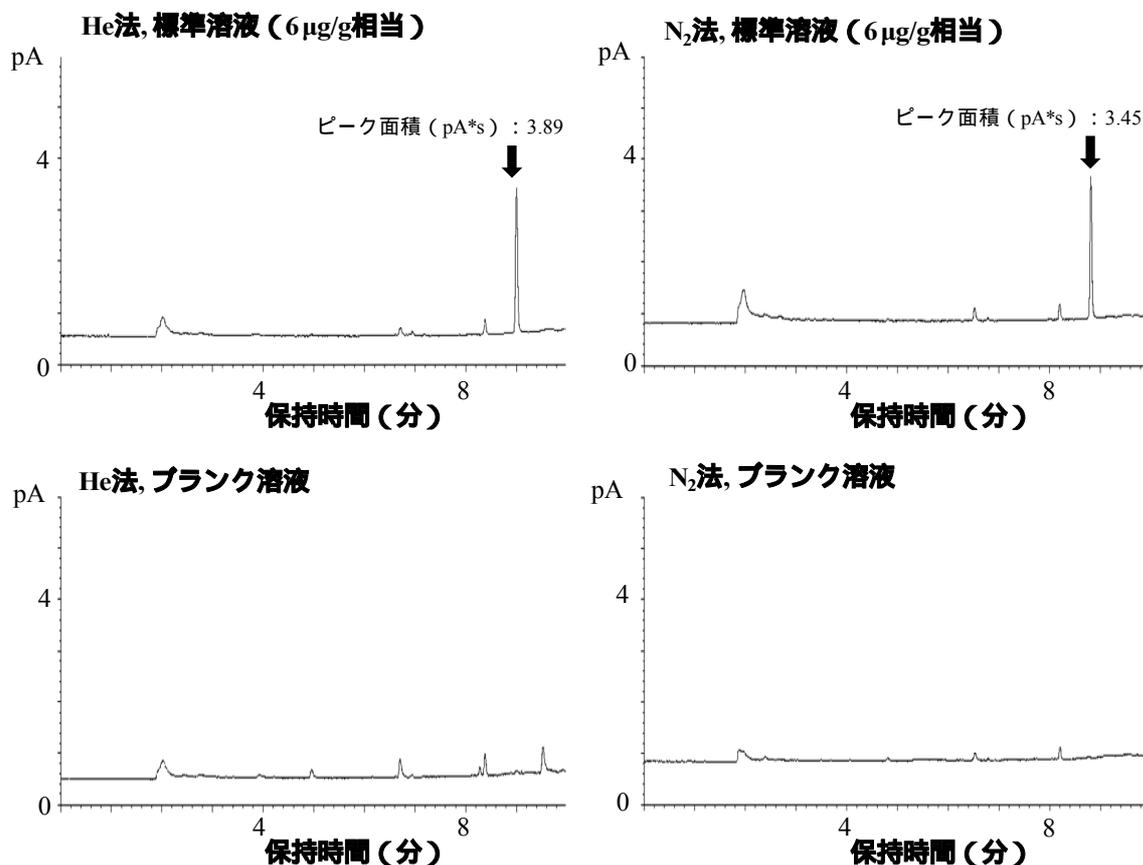


図5 塩化ビニリデン試験のGC-FIDクロマトグラム

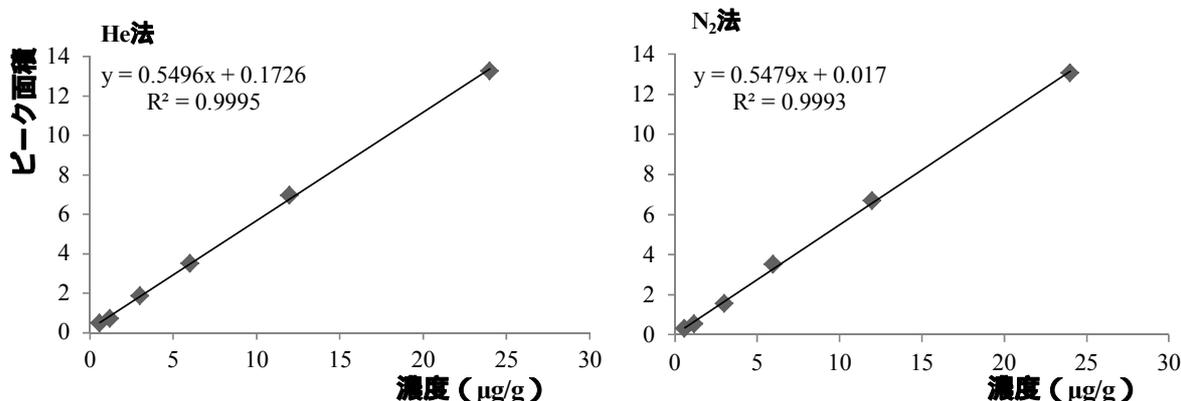


図6 塩化ビニリデンの検量線

表3 塩化ビニリデン試験のGC-FID測定における各成分の真度および精度

試験法	定量値 (µg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目			
He法	5.85	7.31	5.64	6.19	5.85	102.2	8.0	10.9
	6.55	6.71	5.46	5.19	6.55			
N <sub>2</sub> 法	6.68	6.14	5.82	5.74	5.88	103.0	8.1	9.0
	6.85	5.67	5.49	7.09	6.43			

RSD<sub>r</sub>: 併行精度、RSD<sub>i</sub>: 室内再現精度

#### 4. メタクリル酸メチル試験の性能評価

##### 1) クロマトグラム

メタクリル酸メチル標準溶液 (15 µg/mL) およびブランク溶液を He 法および N<sub>2</sub> 法で測定した。それらのクロマトグラムを図7に示した。

両法ともに、ピーク形状は良好で、保持時間に違いはなかった。また、今回の条件では分離できたが、N<sub>2</sub>法ではメタクリル酸メチルピーク直前に検出されるピークがブロードとなったため、カラムやガス流量等によっては分離しない可能性がある。また、ピーク面積は He 法に比べ N<sub>2</sub>法でやや大きくなった。

ブランク溶液では、いずれのキャリアーガスにおいても試験の支障となるような妨害ピークは存在しなかった。

##### 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図8に示した。両法ともに、検量線は 2 ~ 20 µg/mL の範囲で良好な直線性 (R<sup>2</sup> = 0.999 および 0.9991) を示した。両法とも規格値 (15 µg/mL) の 2/15 の濃度である 2 µg/mL まで定量可能であったが、N<sub>2</sub>法は He 法と比べてピーク面積が大きくなるため、検量線の傾きもやや大きかった。そのため、より低い濃度まで定量することが可能と推定されたが、2 µg/mL 未満では定量性は得られなかった。

##### 3) 真度および精度

1日2試行で5日間測定した時の定量値および解析結果を表4に示した。いずれの性能パラメーターの値も目標値を十分に満たしていたが、N<sub>2</sub>法は He 法よりも良好な値を示した。

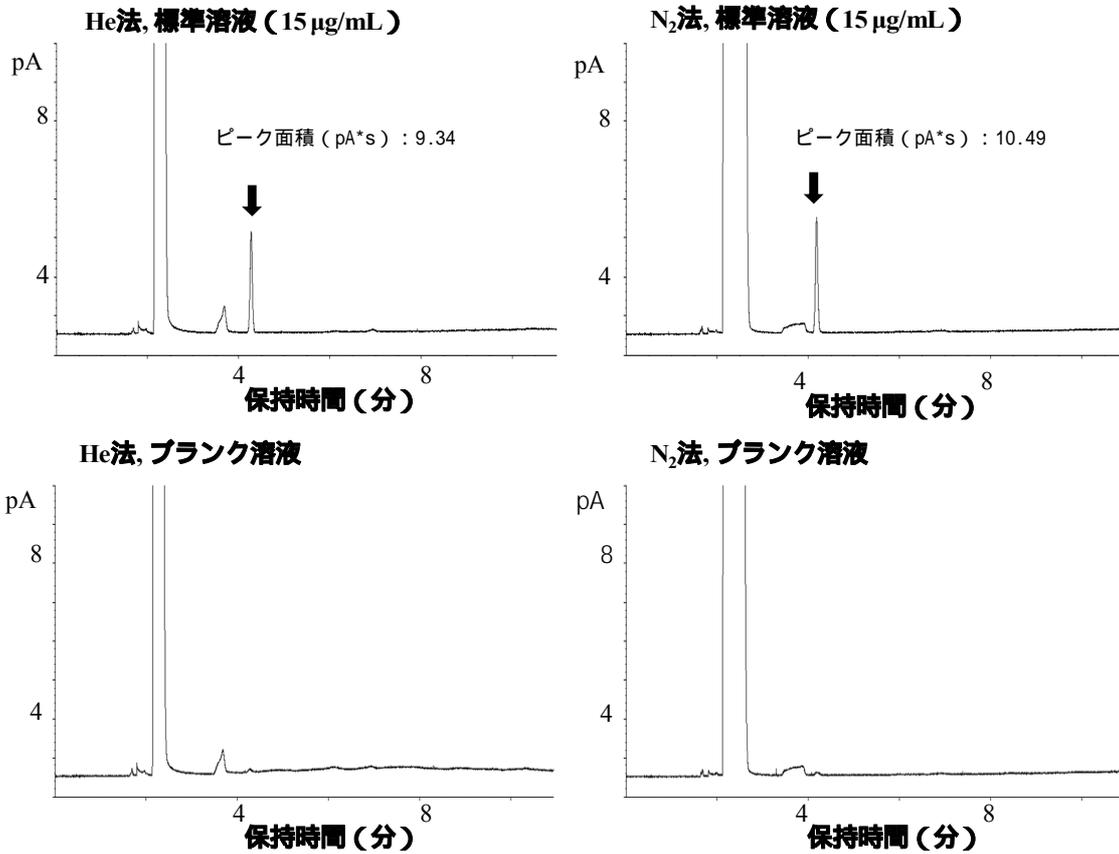


図7 メタクリル酸メチル試験のGC-FIDクロマトグラム

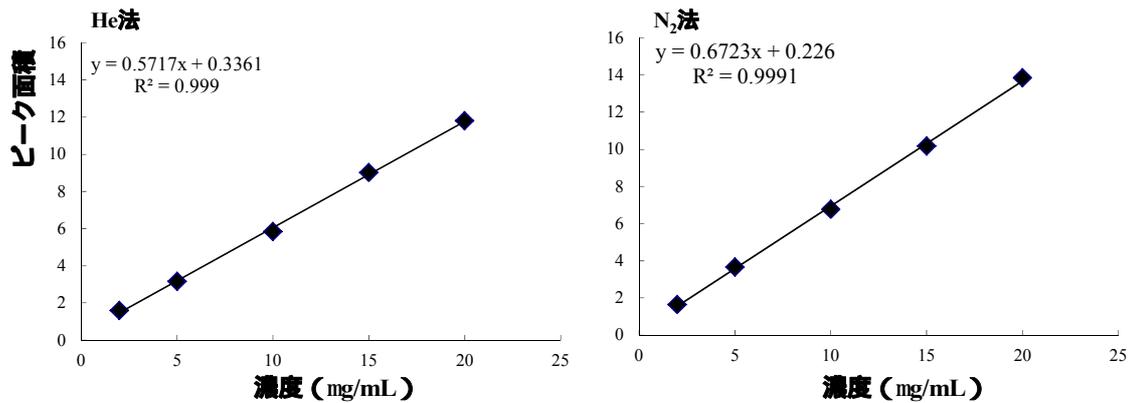


図8 メタクリル酸メチルの検量線

表4 メタクリル酸メチル試験のGC-FID測定における各成分の真度および精度

試験法	定量値 (µg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目			
He法	14.4	14.9	15.0	14.6	14.4	96.5	3.5	3.5
	14.4	13.5	14.3	15.0	14.3			
N <sub>2</sub> 法	14.6	14.6	14.6	15.2	15.1	99.2	1.7	1.7
	14.8	14.8	15.3	15.0	14.8			

RSD<sub>r</sub>: 併行精度、RSD<sub>i</sub>: 室内再現精度

## 5. カプロラクタム試験の性能比較

### 1) クロマトグラム

カプロラクタム標準溶液 (15 µg/mL) およびブランク溶液を He 法および N<sub>2</sub> 法で測定した。それらのクロマトグラムを図9に示した。

N<sub>2</sub> 法では、ピークにリーディングがみられ、ピーク面積がやや小さかったが、保持時間はほぼ同じであった。ブランク溶液では、試料由来と考えられる微小なカプロラクタムのピークが確認されたが、その他の試験の支障となるような妨害ピークは存在しなかった。

### 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図10に示した。両法ともに、検量線は 5 ~ 30 µg/mL の範囲で良好な直線性 ( $R^2 = 0.9994$  および

0.9995) を示した。また、両法とも規格値 (15 µg/mL) の 1/3 の濃度である 5 µg/mL まで定量可能であった。

### 3) 真度および精度

1日2試行で5日間測定した時の定量値および解析結果を表5に示した。He法およびN<sub>2</sub>法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が、N<sub>2</sub>法ではHe法より劣っていた。特に、真度は107.3%とやや高く、全体的に定量値は添加量より約1~2 µg/mL高かった。カプロラクタムの真度は、添加溶液からブランク溶液のピークを差し引いて算出したが、ブランク溶液のピーク面積は定量下限値の1/2以下であるため定量性が低く、真度に影響を及ぼしたと推察された。

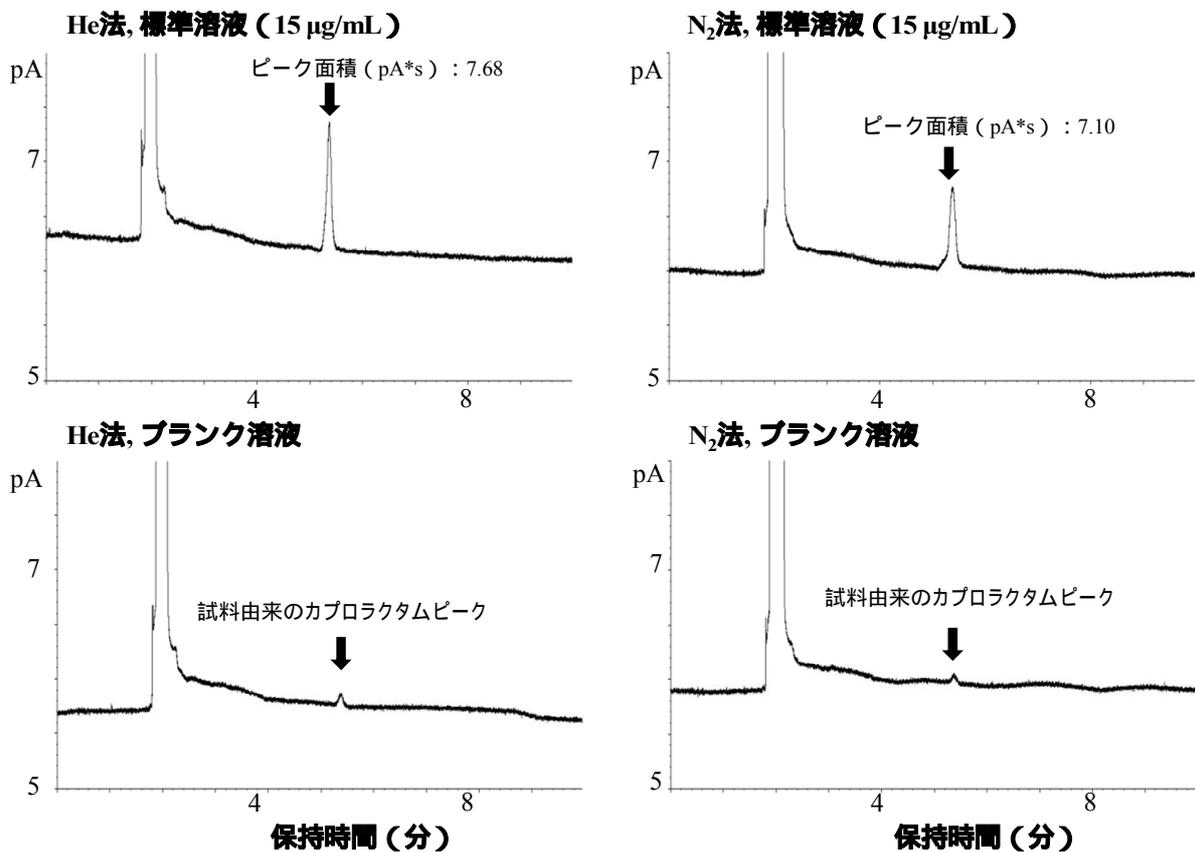


図9 カプロラクタムのGC-FIDクロマトグラム

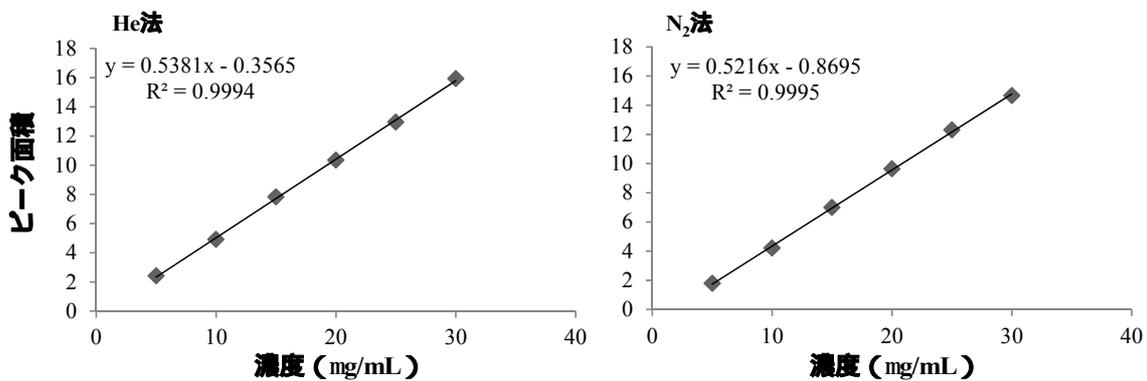


図10 カプロラクタムの検量線

表5 カプロラクタム試験のGC-FID測定における各成分の真度および精度

試験法	定量値 (μg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目			
He法	15.5	15.1	14.7	15.7	15.1	100.4	1.5	2.8
	15.3	14.9	14.5	15.3	14.6			
N <sub>2</sub> 法	16.9	15.6	14.4	16.6	15.6	107.2	2.8	6.3
	17.3	15.9	14.9	17.0	16.7			

RSD<sub>r</sub>: 併行精度、RSD<sub>i</sub>: 室内再現精度

## 6. エピクロルヒドリン試験の性能評価

### 1) クロマトグラム

エピクロルヒドリン標準溶液 (0.5 μg/mL) およびブランク溶液を He 法および N<sub>2</sub> 法で測定した。それらのクロマトグラムを図 11 に示した。

保持時間およびピーク面積に違いはなかったが、N<sub>2</sub> 法ではややブロードなピークとなった。ブランク溶液では、いずれのキャリアーガスにおいても試験の支障となるような妨害ピークは存在しなかった。

### 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図 12 に示

した。両法ともに、検量線は 0.25 ~ 5 μg/mL の範囲で良好な直線性 (R<sup>2</sup> = 0.9997 および 0.9996) を示した。また、両法とも規格値 (0.5 μg/mL) の 1/2 の濃度である 0.25 μg/mL まで定量可能であった。

### 3) 真度および精度

1日2試行で5日間測定した時の定量値および解析結果を表6に示した。He法の性能パラメーターの値はいずれも良好で目標値を十分満たしていた。N<sub>2</sub>法についても目標値を満たしていたが、真度、精度ともにHe法より劣っていた。

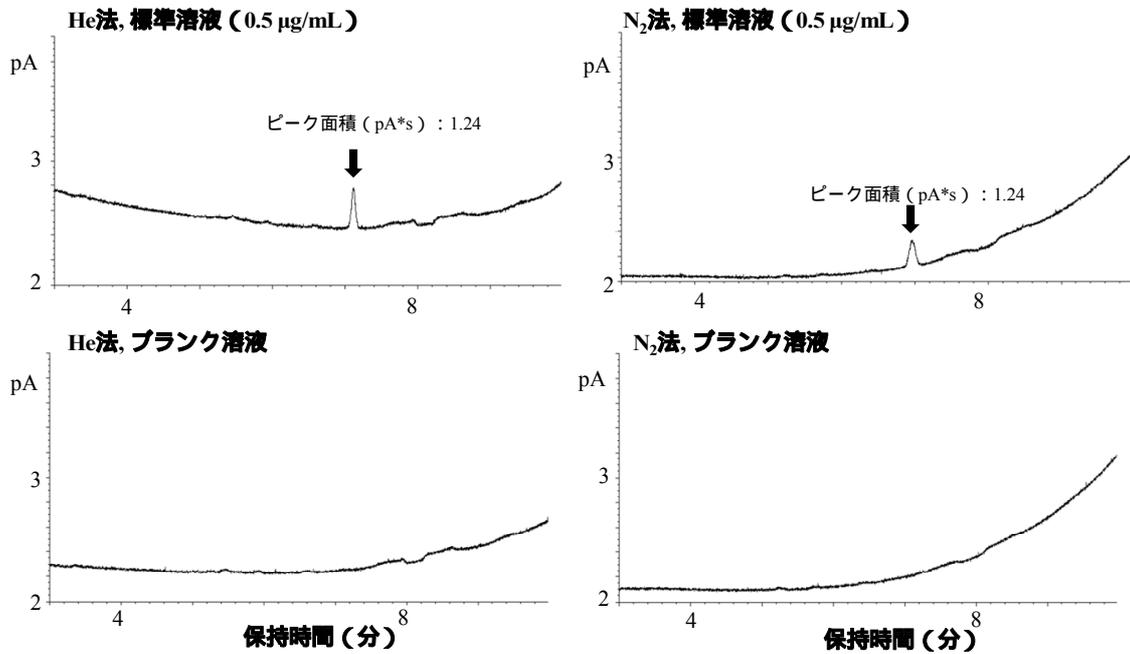


図 11 エピクロリドリンのGC-NPDクロマトグラム

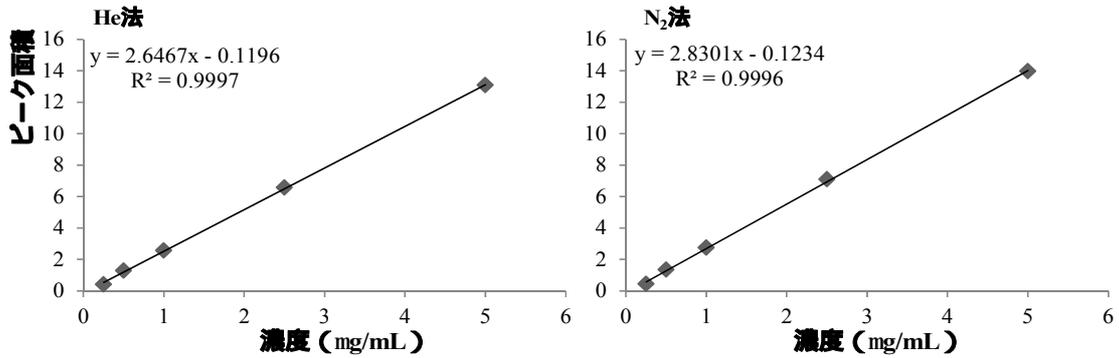


図 12 エピクロリドリンの検量線

表 6 エピクロリドリン試験のGC-FID測定における各成分の真度および精度

試験法	定量値 (μg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
	1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目			
He法	0.52	0.44	0.56	0.49	0.54	100.0	3.5	6.0
	0.48	0.46	0.48	0.50	0.52			
N <sub>2</sub> 法	0.46	0.42	0.57	0.51	0.52	96.6	5.5	10.3
	0.44	0.43	0.50	0.48	0.51			

RSD<sub>r</sub>: 併行精度、RSD<sub>i</sub>: 室内再現精度

## 7. アミン類試験の性能評価

### 1) クロマトグラム

アミン類標準溶液 (0.5 µg/mL) およびブランク溶液のクロマトグラムを図 1 3 に示した。

各成分の保持時間およびピーク形状に大きな違いはなかったが、N<sub>2</sub>法におけるピーク面積は、He法と比べてそれぞれ 1.5 および 2 倍に増加した。また He法と N<sub>2</sub>法では、ベースラインの形状が異なっていた。

ブランク溶液のクロマトグラムから両法の選択性を確認したところ、いずれの方法でもトリエチルアミンの保持時間付近に複数のピークが認められた。また、N<sub>2</sub>法ではベースラインが標準溶液と大きく異なっていた。このため、いずれのキャリアガスにおいてもトリエチルアミンの定性は注意深く行う必要が

あった。

### 2) 検量線

各法を用いて作成した検量線を図 1 4 に示した。He法では 0.2 ~ 1 µg/mL の範囲でほぼ良好な直線性 ( $R^2 = 0.9998$  および  $0.9962$ ) を示した。N<sub>2</sub>法の検量線は He法に比べ傾きが大きかったが、直線性は  $0.9931$  および  $0.9956$  であり、He法よりやや悪かった。しかし、両法とも 0.2 µg/mL まで定量可能であった。

### 3) 真度および精度

1日2試行で5日間測定した時の定量値および解析結果を表 7 に示した。N<sub>2</sub>法は、He法と比べて定量値がやや高い傾向がみられた。しかし、それ以外はキャリアガスによる違いはなく、両法とも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。

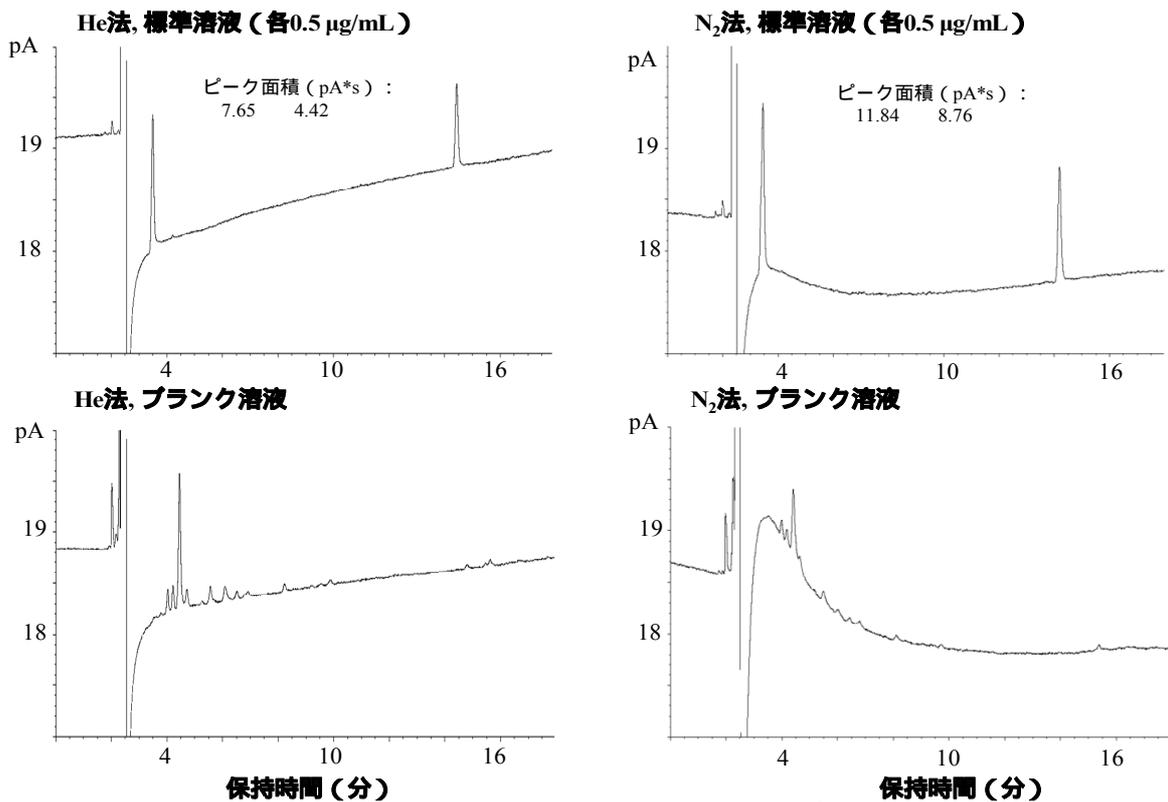


図 1 3 アミン類のGC-NPDクロマトグラム  
トリエチルアミン トリブチルアミン

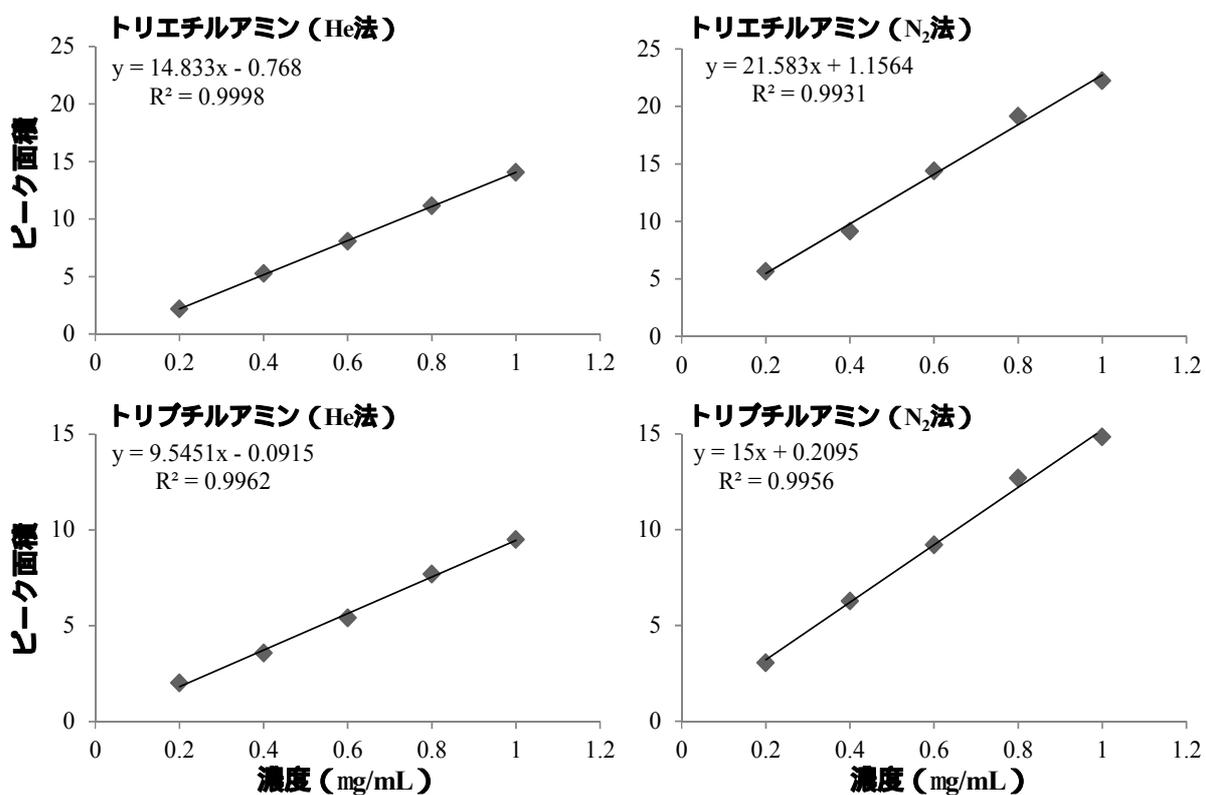


図 14 アミン類の検量線

表 7 アミン類試験のGC-NPD測定における各成分の真度および精度

物質	試験法	定量値 (μg/mL)					真度 (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>i</sub> (%)
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目			
TEA	He法	0.51	0.48	0.47	0.52	0.46	97.4	1.9	4.3
		0.49	0.48	0.47	0.51	0.48			
	N <sub>2</sub> 法	0.53	0.51	0.50	0.48	0.53	101.6	2.9	4.5
TBA	He法	0.51	0.50	0.50	0.47	0.47	98.6	3.1	4.7
		0.52	0.53	0.47	0.47	0.49			
	N <sub>2</sub> 法	0.54	0.52	0.52	0.55	0.50	104.0	3.4	4.6
		0.55	0.53	0.51	0.50	0.48			

TEA：トリエチルアミン、TBA：トリブチルアミン

RSD<sub>r</sub>：併行精度、RSD<sub>i</sub>：室内再現精度

## D. 結論

食品衛生法における器具・容器包装の規格試験法のうち、GC-FID および GC-NPD を用いる試験について、キャリアーガスとして He および N<sub>2</sub> を用い、同一装置、同一条件で測定を行い、キャリアーガスの違いによる影響を確認した。

GC-FID を用いる揮発性物質、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル、カプロラクタムおよびエピクロルヒドリン試験においては、N<sub>2</sub> をキャリアーガスとして用いると揮発性物質試験ではピークのテーリングが、カプロラクタム試験ではピークのリーディングが認められたが、適否判定に支障をきたすほどの変化ではなかった。一方、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチルおよびエピクロルヒドリン試験では、キャリアーガスによる違いは認められなかった。ブランク溶液を用いて選択性を確認した結果、いずれの試験においてもクロマトグラムに大きな変化はなく、妨害ピークも検出されなかった。また、各試験法について性能評価を行ったところ、いずれもキャリアーガスに関わらず、規格試験法として十分な性能を示した。

一方、キャリアーガスに N<sub>2</sub> が規定されていない GC-NPD を用いたアミン類試験では、各成分の保持時間に違いはなかったが、ベースラインの形状が異なり、ブランク溶液でトリエチルアミンの保持時間付近に複数のピーク

が認められたため、慎重に定性を行う必要があった。一方、いずれのキャリアーガスにおいても性能パラメーターは目標値を満たしており、N<sub>2</sub> を用いた GC-NPD はアミン類の定性試験の代替試験法として適用可能であると考えられた。

以上のことから、ヘリウムの供給不足が再発した際には、大部分の試験法では、キャリアーガスをヘリウムから窒素に変更してもその性能に大きな変化はなく、その他の測定条件を変更せずに試験を実施することが可能であると考えられた。ただし、アミン類試験では、NPD のビーズとして今回用いた Blos ビーズ以外にアルカリビーズやセラミックビーズがあり、また、熱イオン化検出器 (FTD) も使用可能である。これらに関しては今回検討を行っていないため、これらの方法においてキャリアーガスとして N<sub>2</sub> を使用する際にはその性能を確認する必要がある。

## E. 参考文献

- 1) 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)

## F. 健康危害情報

なし