

＜その3＞アンチモン及びゲルマニウム溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発

研究代表者	六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	阿部 裕	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	田中 秀幸	(独)産業技術総合研究所
研究協力者	城野 克広	(独)産業技術総合研究所

A. 研究目的

食品衛生法では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・容器包装に対して、アンチモン(Sb)及びゲルマニウム(Ge)の溶出量がそれぞれ 0.05 及び 0.1 µg/mL 以下と規制されている。その試験法は、4%酢酸を浸出用液として得た溶出液を試験溶液とし、その試験溶液中の濃度をフレイ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と比較して適否判定を行うこととされている。このうち、ICP-OES は多くの試験機関が所有しており、Sb と Ge を逐次分析することが可能であるため利便性がよい。しかし、一般的な Sb 及び Ge の定量下限値は規格値と同程度であるため^{1,2)}、装置によっては試験に用いることができない場合がある。このような場合は水素化物発生装置または超音波ネブライザーを併用することにより必要な感度を得ることが可能であるが、これらの付属装置を所有する試験機関やこれらを用いた試験を希望する試験機関は少ない。

平成 25 年度の厚生労働科学研究³⁾において、13 機関で ICP-OES による Sb 及び Ge 試験について試験室間共同試験を行ったが、直接導入による Sb 及び Ge の試験が実施可能であった試験機関は 5 機関のみであった(表 1)。そのため、残りの試験機関では、代替法として試験溶液を蒸発乾固させたのち、4%酢酸に再溶解して 10 倍濃縮とし、ICP-OES で測定

する方法(蒸発乾固法)により試験を実施した。しかし、半数以上の試験機関が Sb 及び Ge を十分に回収することができず、正確な定量値を得ることができなかった。

また、特定の金属イオンを選択して吸着または除去するためキレート剤を結合させた樹脂や繊維、またはこれらを充填した固相カラムの中には Ge、As、Se、Sn、Sb などの半金属を選択的に吸着するものもあり、キレート繊維を用いた水道水中の微量 Sb の分析法が南澤らにより報告されている⁴⁾。そこで、試験溶液を濃縮する方法または操作法(濃縮法)

表 1 各試験機関における ICP-OES による Sb 及び Ge の定量下限値

試験機関	定量下限値 (µg/mL)	
	Sb	Ge
1	0.1	0.1
2	0.1	0.1
3	0.5	0.5
4	0.1	0.1
5	0.1	0.1
9	-	0.5
10*	0.025	0.025
11*	0.02	0.02
12*	0.025	0.05
13	0.2	0.2
14*	0.05	0.1
15	0.05	0.05
16*	0.025	0.04

* : 直接導入による試験を実施した試験機関

として、蒸発乾固法及びキレート剤を用いた濃縮法（キレート法）の検討を行い、PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 溶出試験の ICP-OES を用いた代替法として、これら濃縮法の適用性や問題点を検証した。

一方、大部分の試験機関における ICP-OES の Sb 及び Ge の定量下限値は、規格値に近い値であったため、測定条件や定量法の変更によって試験溶液中の Sb 及び Ge の定量下限値を 1/3～1/2 程度に低減することができれば、ほとんどの試験機関で試験を実施することが可能となる。そこで、試験溶液に Sb 及び Ge の標準溶液を添加して定量する方法（添加法）として、標準添加法及び既知量添加法について検討し、代替法としての適用性を検証した。

B．研究方法

1．試薬等

酢酸、アンモニア水（25%）：精密分析用、以上 シグマアルドリッチジャパン（株）製

硝酸：有害金属測定用、純度 60%、比重 1.38、シグマアルドリッチジャパン（株）製

重酢酸（酢酸- d_4 ）：D 含有量 99.96 atom% 以上 ISOTEC 社製

水：Milli-Q Gradient A10（ミリポア社製）により精製した超純水

L (+)-酒石酸：試薬特級、和光純薬工業（株）製

Sb 標準液、Ge 標準液、イットリウム（Y）標準液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、以上 和光純薬工業（株）製

キレート繊維：MetaSEP CH-2、ジーエルサイエンス（株）製

フリット付エンブティリザーバー：60 及び 10 mL、ジーエルサイエンス（株）製

シリンジフィルター：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製、0.45 μm 、ADVANTEC 製

標準溶液：Sb 標準液及び Ge 標準液を混合し 4%酢酸で適宜希釈して、Sb 及び Ge 濃度

がそれぞれ 0.050 及び 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように調製したもの

検量線溶液：Sb 標準液及び Ge 標準液を混合し 4%酢酸で適宜希釈したもの

2．装置等

ホットプレート：DigiPREP HP SCP、Science 社製

誘導結合プラズマ発光分析計：SPS3500、SHI ナノテクノロジー（株）製

誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：7500c、Agilent Technologies 社製

ヘッドスペース-GC/MS（HS-GC/MS）：7890A GC System、5975C inert XL MSD、7697A Headspace Sampler、以上 Agilent Technologies 社製

3．測定条件

1）ICP-OES

高周波出力：1.2 kW、キャリアーガス流量：Ar 0.35 L/min、プラズマガス流量：Ar 17 L/min、補助ガス流量：Ar 0.6 L/min、観察方向：横方向、測定波長：206.833 及び 217.581 nm（Sb）、209.426 及び 265.118 nm（Ge）、224.306 nm（Y）

2）ICP-MS

高周波出力：1.3 kW、キャリアーガス流量：Ar 0.7 L/min、プラズマガス流量：Ar 15 L/min、補助ガス流量：Ar 0.2 L/min、測定イオン： m/z 74（Ge）、 m/z 89（Y）、 m/z 121（Sb）

3）HS-GC/MS

ヘッドスペース条件

オープン温度：90、加熱時間：30 分、サンプルループ温度：150、トランスファーライン温度：200、注入時間：0.5 分、導入量：1 μL

GC/MS 条件

カラム：DB-FFAP（30 m \times 0.25 mm、0.5 μm ）、オープン温度：50（2 分）-10 /分-150 -20 /分-250（5 分）、注入口温度：280、注入モード：スプリット（100：1）、キャリアーガ

ス：He 1.2 mL/分、トランスファーライン温度：250、測定モード：SIM、定量イオン： m/z 60 (HOAc)、63 (HOAc- d_4)、確認イオン： m/z 43 (HOAc)、46 (HOAc- d_4)

4. 試験溶液の調製

PET 製使い捨てカップ(400 mL 容)を試料とし、食品衛生法に従い、4%酢酸で60～30分間の溶出試験を行い、得られた溶出液をブランク溶液とした。ブランク溶液にSb標準液及びGe標準液を添加し、各濃度の試験溶液を調製した。ブランク溶液のSb及びGe濃度はYを内標準としてICP-MSにより定量した。表2にブランク溶液及び試験溶液1～3のSb及びGe濃度を示した。

5. 濃縮法

1) 蒸発乾固法

測定溶液の調製

標準溶液200 mLを結晶皿またはビーカーに採取し、100℃に設定したホットプレート上でほとんど溶媒がなくなるまで加熱した。ビーカーをホットプレートからおろし、余熱で乾固した後、残差に適量の4%酢酸を加えて溶解した。この液に4%酢酸を加えて10 mLに定容し測定溶液とした。

Sb及びGe濃度の定量

測定溶液及び検量線溶液をICP-OESで測定し、検量線溶液から得られた各元素の発光強度により検量線を作成し、絶対検量線法で測定溶液中のSb及びGe濃度を定量し、試験溶液中の濃度を求めた。

2) キレート法

測定溶液の調製

試験溶液200 mLにアンモニア水(25%)約11 mLを添加しpHを7.5～8に調整した。キレート繊維1 gを加え、30分間攪拌(500 rpm)したのち、フリット付エンプティリザーバー(60 mL)を用いて吸引もしくは加圧方式によりろ過し、キレート繊維を回収した。このキレート繊維を50 mLのPP製遠心チューブに移した後、10%硝酸・10%酒石酸(1:1)混液20 mLを加え、10分間攪拌(500 rpm)し、フリット付エンプティリザーバー(10 mL)を用いて吸引もしくは加圧方式によりろ過した。さらに、ろ液をシリンジフィルターでろ過したものを測定溶液とした。

Sb及びGe濃度の定量

測定溶液及び検量線溶液10 mLに内標準溶液(Y、40 µg/mL)50 µLを加えICP-OESで測定し、得られた発光強度から絶対検量線法と内標準法の両法により測定溶液中のSb及びGe濃度を定量し、試験溶液中の濃度を求めた。

6. 添加法

1) 標準添加法

Sb及びGe標準液を4%酢酸に添加して、10、15、20、25及び30 µg/mLの溶液(標準液A～E)を調製した。これらの溶液100 µLを試験溶液10 mLに添加し測定溶液A～Eとした(表3)。各測定溶液をICP-OESで測定し、添加した濃度xと各測定溶液から得られた発光強度yから検量線を作成し、標準添加法により試験溶液中のSb及びGe濃度を定量した。

表2 性能評価に用いたブランク溶液及び試験溶液1～3のSb及びGe濃度

元素	濃度 (µg/mL) *			
	ブランク溶液	試験溶液 1	試験溶液 2	試験溶液 3
Sb	< 0.005	0.04	0.05	0.06
Ge	< 0.001	0.08	0.10	0.12

* : ブランク溶液の濃度はICP-MSによる実測値(定量下限値未満)

表3 標準添加法において各測定溶液に添加したSb及びGe濃度

測定溶液	添加した標準液	添加濃度 x (µg/mL) *
測定溶液 A	標準液 A (各 10 µg/mL)	各 0.10
測定溶液 B	標準液 B (各 15 µg/mL)	各 0.15
測定溶液 C	標準液 C (各 20 µg/mL)	各 0.20
測定溶液 D	標準液 D (各 25 µg/mL)	各 0.25
測定溶液 E	標準液 E (各 30 µg/mL)	各 0.30

* : 測定溶液中の濃度として

2) 既知量添加法

Sb、Ge 及び Y 標準液を 4%酢酸に添加して、表 4 に示す濃度の溶液 (標準液 a~c) を調製した。試験溶液及び検量線溶液 (Sb: 0、0.025、0.050、0.075、0.10 µg/mL、Ge: 0、0.05、0.10、0.15、0.20 µg/mL) に標準液 100 µL を添加し ICP-OES で測定した。絶対検量線法と内標準法により検量線溶液の濃度 x (添加前の濃度) とその発光強度 (または発光強度比) y から検量線を作成し、測定溶液から得られた発光強度 (または発光強度比) により試験溶液中の Sb 及び Ge 濃度を定量した。

7. 代替法の性能評価

1) 性能評価

試験溶液 1~3 を用い、試験溶液中の Sb 及び Ge 濃度を 1 日 2 併行で日を変えて 5 回測定した。各試験溶液の真度、併行精度 (RSD_r %) 及び室内再現精度 (RSD_i %) の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」⁵⁾ 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。各性能パラメーターの目標値はこのガイドラインを参考に、真度は 80~120%、RSD_r は 15%未満、RSD_i は 20%未満とした。また、各定量値が添加濃度の 80~110% の範囲から外れたものを外れ値とした。さらに、既知量添加法の試験溶液 1 及び 3 の結果については、得られた発光強度と規格値濃度の検量線溶液の発光強度を比較して判定を行い、その判定の正誤を確認した。

2) 誤判定発生率の算出

1) 性能評価において得られた発光強度について、試験溶液 1 及び 3 に対する規格値濃度の検量線溶液の発光強度比 (= 試験溶液の発光強度 / 試験溶液と同日に測定した標準溶液の発光強度) を算出した。これらの発光強度比から、一元配置の分散分析により標準偏差 (SD_R: 併行 + 日間) を求めた。この SD_R と理論上の発光強度比 (理論値: 濃度比) (表 5) を平均値とした正規分布により、試験溶液 1 では発光強度比が 1 より大きい値、試験溶液 3 では 1 より小さい値となる確率を求め、これを誤判定の発生率とした (図 1)⁶⁾。

表4 既知量添加法に用いた標準液 A~C の Sb、Ge 及び Y 濃度と添加した濃度

測定法	添加した標準液	標準液の濃度(µg/mL)		添加濃度 (µg/mL) *	
		Sb 及び Ge	Y	Sb 及び Ge	Y
既知量添加法(0.1 µg/mL 添加)	標準液 a	各10	20	各0.1	0.2
既知量添加法(0.2 µg/mL 添加)	標準液 b	各20	20	各0.2	0.2
既知量添加法(0.5 µg/mL 添加)	標準液 c	各50	20	各0.5	0.2

* : 測定溶液中の濃度として

表5 既知量添加法における測定時の濃度と理論値上の発光強度比

試験溶液	測定法	元素	試験溶液の 測定時の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	標準溶液の 測定時の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	理論上の 発光強度比 (理論値)
試験溶液 1 (Sb : 0.04 $\mu\text{g/mL}$) (Ge : 0.08 $\mu\text{g/mL}$)	0.1 $\mu\text{g/mL}$ 添加	Sb	0.14	0.15	0.933
		Ge	0.18	0.2	0.900
	0.2 $\mu\text{g/mL}$ 添加	Sb	0.24	0.25	0.960
		Ge	0.28	0.3	0.933
	0.5 $\mu\text{g/mL}$ 添加	Sb	0.54	0.55	0.982
		Ge	0.58	0.6	0.967
試験溶液 3 (Sb : 0.06 $\mu\text{g/mL}$) (Ge : 0.12 $\mu\text{g/mL}$)	0.1 $\mu\text{g/mL}$ 添加	Sb	0.16	0.15	1.067
		Ge	0.22	0.2	1.100
	0.2 $\mu\text{g/mL}$ 添加	Sb	0.26	0.25	1.040
		Ge	0.32	0.3	1.067
	0.5 $\mu\text{g/mL}$ 添加	Sb	0.56	0.55	1.018
		Ge	0.62	0.6	1.033

発光強度比 (理論値) = 試験溶液測定時の濃度 / 標準溶液の測定時の濃度

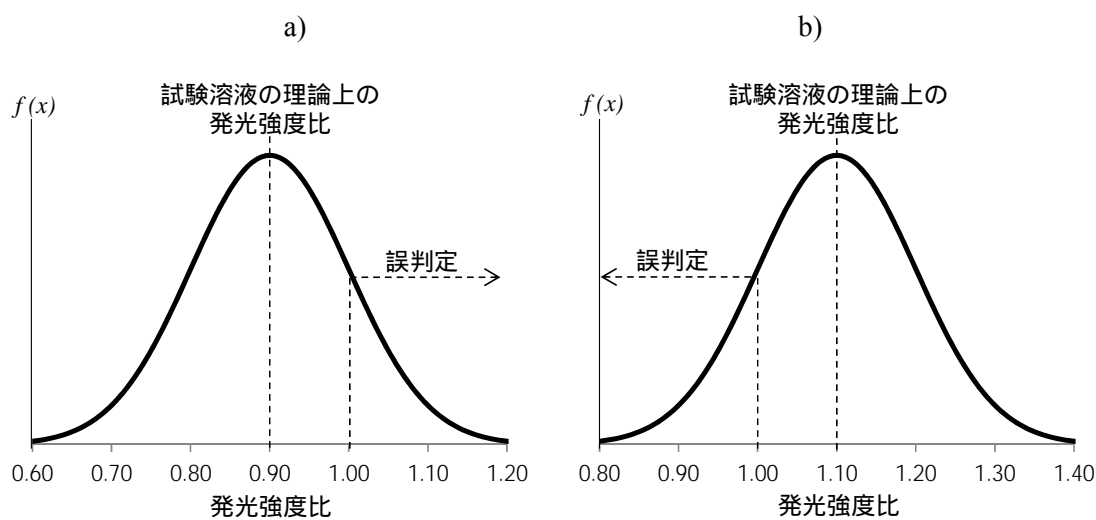


図1 正規分布の一例

- a) 試験溶液の濃度が規格値よりも小さい場合 (例 平均値 : 0.9, 標準偏差 0.1)
- b) 試験溶液の濃度が規格値よりも大きい場合 (例 平均値 : 1.1, 標準偏差 0.1)

C. 研究結果及び考察

1. 濃縮法の検討

1) 蒸発乾固法

平成 25 年度の厚生労働科学研究において、7 または 8 機関で試験溶液 200 mL を蒸発乾固させたのち、4% 酢酸 20 mL に再溶解して ICP-OES で測定する方法（蒸発乾固法）により試験を実施したが、半数以上の試験機関では Sb 及び Ge を十分に回収することができなかった³⁾。この原因として、Sb 及び Ge がガラス製容器に吸着したか、乾固時に揮散したためと考えられた。

そこで、標準溶液を、ガラス製結晶皿、ステンレス製、ポリプロピレン (PP) 製、ポリメチルペンテン (PMP) 製、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製及びテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) 製ビーカーに入れ、蒸発乾固法により試験溶液を 20 倍濃縮して回収率を確認した (表 6)。その結果、容器の材質の違いで回収率に若干の差は見られたが、改善はされなかった。このことから Sb 及び Ge は乾固時に揮散した可能性が高いと考えられた。

表 6 蒸発乾固法の容器の材質による Sb 及び Ge の回収率

容器の材質	Sb	Ge
ガラス	89.1 ± 2.9	19.4 ± 1.3
ステンレス	69.6 ± 3.9	21.5 ± 5.4
PP	30.6 ± 3.1	0.4 ± 1.3
PMP	50.3 ± 7.9	21.1 ± 5.2
PTFE	64.4 ± 9.0	12.8 ± 5.9
PFA	47.2 ± 24.1	9.0 ± 2.6

平均値 ± SD (%), n=4 or 5

PP: ポリプロピレン、PMP: ポリメチルペンテン、PTFE: ポリテトラフルオロエチレン、PFA: テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体

次に、試験溶液にアンモニア水を添加して中和し、試験溶液中の Sb 及び Ge の化学形態を変化させ、揮散を抑制させる方法を試みた。その結果、回収率は Sb で約 65%、Ge で約 87% と改善はみられたが、中和により大量の酢酸アンモニウムが生成し、ネプライザーの詰まり、測定波長への干渉等の問題が生じた。

以上から、蒸発乾固法については有用な代替法を確立することはできなかった。

2) キレート法

近年、特定の金属イオンを選択して吸着または除去する用途として、キレート剤を結合させた樹脂や繊維、またはこれらを充填した固相カラムが様々な分野で使用されている。その中には Ge、As、Se、Sn、Sb などの半金属を選択的に吸着するものもある。南澤らはキレート繊維を用いた水道水中の Sb の濃縮法を報告している⁴⁾。そこで、この方法を参考に試験溶液中の Sb 及び Ge を濃縮する方法（キレート法）を検討した。

測定溶液の調製

標準溶液を用い、南澤らの方法⁴⁾を参考に試験溶液の pH 調整、キレート繊維への吸着時間、吸着した Sb 及び Ge の溶出溶媒について検討し、それぞれの最適な条件を設定した。その結果、まず試験溶液の pH をアンモニアで 7.5 ~ 8 に調整したのち、キレート繊維 1 g を加え、30 分間攪拌し、Sb 及び Ge を繊維に吸着させた。フィルターを装着したリザーバーを用いて繊維を採取し、50 mL の PP 製遠心チューブに移した後、10% 硝酸・10% 酒石酸 (1:1) 混液 20 mL を加えた。10 分間攪拌し、フィルターを装着したリザーバーを用いて Sb 及び Ge を溶出させた。シリンジフィルターでろ過して得られた溶液を測定溶液として Sb 及び Ge を測定し、試験溶液中の濃度を求めた。

試験溶液から測定溶液を調製する一連の操作を 1 時間以内に行うことができ、蒸発濃縮法と比べて試験時間を大幅に短縮できた。

性能評価

試験溶液 2 を用いて本法の性能評価を行った。内標準として Y を添加後（最終濃度：0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）ICP-OES で測定し、絶対検量線法と内標準法の両法で定量した。その定量値、真度、精度を表 7 に示した。Sb の真度は絶対検量線法で 71.8%、内標準法で 83.0%であり、絶対検量線法ではすべての定量値が外れ値に該当し、真度は目標値を満たさなかった。一方、Ge の真度は絶対検量線法で 85.2%、内標準法で 98.4%であり、いずれの定量値も外れ値に該当せず、真度は目標値を満たしていた。一方、 RSD_r 及び RSD_i はそれぞれ 0.8~1.3%、1.4~3.9%と良好で目標値を十分満たしていた。

このようにキレート法は蒸発濃縮法と比べて短時間で試験を行うことが可能であり、使用するキレート繊維の量を調整することでより高い倍率で濃縮することも可能である。しかし、Sb の真度が低い、他の試験では使用しないキレート繊維や酒石酸が必要といった欠点があった。

4) 濃縮法の適用性と問題点

Sb 及び Ge の溶出試験法の代替法として、蒸発乾固法の改良を試みたが、Sb や Ge の揮散により回収率が低下し、有用な代替法を確立できなかった。

一方、キレート法は加熱操作を必要としないため、Sb 及び Ge を揮散させずに濃縮することが可能である。さらに濃縮操作に要する時間も 1 時間程度と蒸発濃縮法と比べて短い。しかし、Sb の真度がやや低い、他の試験では使用しないキレート繊維や酒石酸が必要といった欠点がある。

また、これら濃縮法に共通した問題点として、規格試験法では試験溶液をそのまま GF-AAS または ICP-OES に導入して測定するため、試験溶液中の Sb 及び Ge の化学形態（酸化物、塩化物、有機錯体など）に関わらず、試験溶液中に存在するすべての Sb 及び Ge を測定しているが、濃縮法では 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。すなわち、蒸発乾固法及び蒸発濃縮法では濃縮時に揮発性が高い化学形態の Sb 及び

表 7 キレート法による定量値、真度及び精度

測定日	Sb 定量値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)		Ge 定量値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	
	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法
1	0.34*, 0.34*	0.41, 0.41	0.84, 0.84	1.00, 1.00
2	0.36*, 0.36*	0.42, 0.43	0.87, 0.87	1.00, 0.97
3	0.36*, 0.36*	0.41, 0.42	0.86, 0.86	0.98, 0.99
4	0.37*, 0.38*	0.43, 0.44	0.86, 0.84	0.99, 0.97
5	0.36*, 0.35*	0.39*, 0.39*	0.84, 0.85	0.97, 0.97
平均値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.36	0.41	0.85	0.98
真度 (%)	71.8	83.0	85.2	98.4
RSD_r (%)	1.0	1.3	0.8	1.3
RSD_i (%)	3.4	3.9	1.4	1.5

RSD_r : 併行精度、 RSD_i : 室内再現精度

* : 外れ値 (試験溶液濃度の 80~110%の範囲から外れた定量値)

Ge は揮散し、キレート法では有機錯体などの形態の Sb 及び Ge はキレート繊維に保持されない可能性がある。今回は試験溶液として、Sb 及び Ge 標準液から調製した溶液を用いたが、実際の製品の製造業者は製造に使用する触媒などの重合助剤を公表していない。そのため、Sb 及び Ge がどのような化学形態で製品中に存在しているのか把握できず、試験溶液中の化学形態についても確認できていない。さらに、我が国では合成樹脂製品の製造に用いる物質等に関して、ポジティブリスト制度を採用していないため、重合助剤以外の添加剤等についても Sb または Ge を含有する化合物の使用の有無を把握できていない。このように、現在の我が国の規制では製品の製造に用いられる Sb または Ge 化合物が限定されていないため、試験溶液中に存在する Sb または Ge の化学形態を特定することができず、蒸発濃縮法及びキレート法で回収できない化学形態の Sb 及び Ge 化合物が存在する可能性を否定できない。そのため、これらの方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についても注意する必要がある。

2. 添加法の検討

1) 測定条件の検討

規格試験法は、Sb 及び Ge の化学形態に関わらず、試験溶液中に存在するすべての Sb 及び Ge を対象とした試験であるため、代替法は、公定法と同様に試験溶液をそのまま測定する方法が望ましい。大部分の試験機関における ICP-OES の Sb 及び Ge の定量下限値は、規格値に近い値であったことから（表 1）、測定条件や定量法を変更することで対応が可能となるのではないかと考えた。

検討に用いる測定波長として、Ge は最も発光強度が高く、ピーク形状も良好である 265.118 nm を選択した。Sb については、主な測定波長は 206.833 と 217.581 nm であり、平成 25 年度の試験室間共同試験³⁾でも 12 機関中 8 機関が 206.833 nm、4 機関が 217.581 nm を使用していた。これらの発光強度は同程度であったが、206.833 nm では近傍に高いピークが存在したため、217.581 nm を選択した。今回用いた装置における 0~0.6 µg/mL の Sb (217.581 nm) 及び Ge (265.118 nm) のスペクトルを図 2 に示した。Sb 及び Ge は発光強度が比較的弱く、最も発光強度が高い測定波

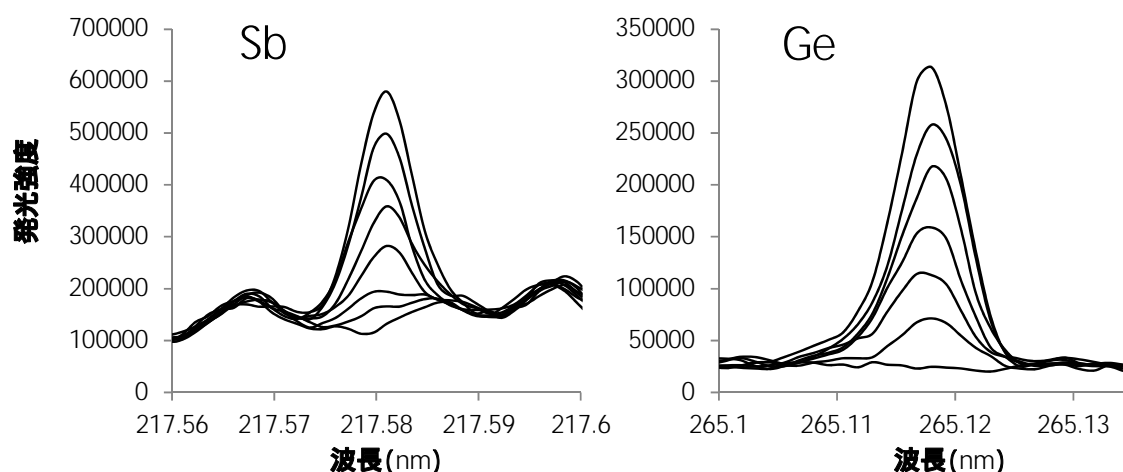


図2 ICP-OES における Sb (217.581 nm) 及び Ge (265.118nm) のスペクトル

Sb 濃度 : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 µg/mL Ge 濃度 : 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 µg/mL

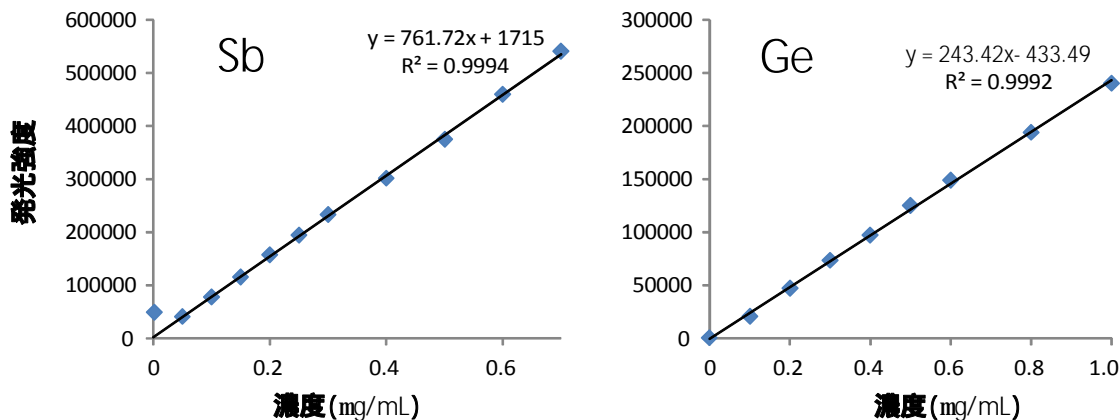


図3 ICP-OES による Sb 及び Ge の検量線

長においても標準溶液では、かろうじてピークと認識できる程度であった。また、Sb (217.581 nm) については、規格値の Sb よりも大きいピークが両側に存在するため、バックグラウンド (BG) 補正のための測定波長の設定を慎重に行う必要があると考えられた。

選択した測定波長を用いて得られた発光強度からそれぞれの検量線を作成した。ただし、今回はピークサーチモード (PSM) で測定したため、0 µg/mL の Sb では、217.581 nm の発光強度ではなく、妨害ピークの発光強度を測定していた。そのため、Sb については 0 µg/mL の点を外して検量線を作成した。いずれの検量線も規格値付近の濃度から規格値の 5 倍程度の濃度まで広範囲で良好な直線性を有していた (図 3)。さらに、これらの検量線は原点の近くを通ることから、BG 補正は適切に行われていると判断された。

このように ICP-OES では広範囲の濃度で良好な直線性を有する検量線が得られることから、既知量の Sb 及び Ge を試験溶液に添加して定量し、試験溶液中の濃度を求める方法 (添加法) を用いれば、公定法と同様に試験溶液中に存在するすべての Sb 及び Ge を測定することが可能と考えた。そこで、添加法として標準添加法、並びに試験溶液及び検量線溶液に一定量の Sb 及び Ge を添加して測定する方法 (既知量添加法) について検証を行い、

代替法としての適用性を確認した。

2) 標準添加法

標準添加法は、試験溶液に濃度の異なる測定対象物を添加して調製した測定溶液を測定し、測定対象物の添加濃度と各測定溶液から得られた発光強度により検量線を作成し、その検量線の切片と傾きから元の試験溶液の濃度を求める定量法である。そのため、定量下限値以上の濃度となるように測定対象物を添加すれば、絶対検量線法で定量下限値未満の試験溶液を定量することが可能である。また、標準添加法ではすべての測定溶液が同じマトリックスの溶液となるため、得られた定量値については共存物質によるマトリックス効果を考慮する必要がない。そこで、PET 製使い捨てカップを試料として得られた溶出液に Sb 及び Ge を各濃度で添加した試験溶液 1~3 を用いて標準添加法の性能を評価した。

Sb 及び Ge の検量線の一例を図 4、各試験溶液の真度、 RSD_r 、 RSD_i 等を表 8 に示した。Sb の真度は 102.5 ~ 105.0%、 RSD_r は 2.9 ~ 6.5%、 RSD_i は 5.0 ~ 7.4%、Ge の真度は 94.1 ~ 99.6%、 RSD_r は 2.3 ~ 7.4%、 RSD_i は 3.9 ~ 9.5% であり、いずれも目標値を満たしていた。また、試験溶液 1 及び 3 については誤判定となる結果は存在せず、いずれも正しく適否判定を行うことができた。

一方、外れ値が Sb では 4 つ、Ge では 1 つ

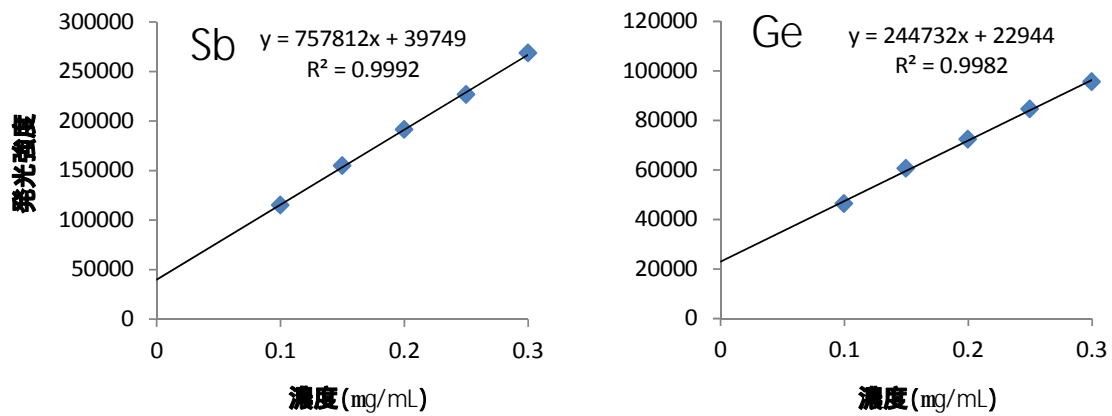


図4 標準添加法による試験溶液2のSb及びGeの検量線

表8 標準添加法における定量値、真度、精度

測定日	Sb 定量値 (µg/mL)			Ge 定量値 (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
1	0.046 ^{*1}	0.051	0.062	0.084	0.092	0.116
	0.043	0.054	0.059	0.078	0.098	0.118
2	0.044	0.049	0.068 ^{*1}	0.086	0.098	0.112
	0.045 ^{*1}	0.052	0.065	0.070	0.085	0.106
3	0.043	0.053	0.056	0.078	0.094	0.115
	0.045 ^{*1}	0.053	0.063	0.080	0.095	0.115
4	0.037	0.053	0.064	0.069	0.093	0.132
	0.039	0.055	0.062	0.069	0.096	0.138 ^{*1}
5	0.039	0.050	0.064	0.088	0.098	0.121
	0.040	0.047	0.055	0.084	0.092	0.122
平均値 (µg/mL)	0.042	0.052	0.062	0.079	0.094	0.120
真度 (%)	105.0	103.3	102.5	98.3	94.1	99.6
RSD _r (%)	2.9	3.8	6.5	7.4	5.2	2.3
RSD _i (%)	7.4	5.0	6.9	9.5	3.9	8.5
外れ値数 ^{*1}	3	0	1	0	0	1
誤判定数 ^{*2}	0	-	0	0	-	0

RSD_r : 併行精度、RSD_i : 室内再現精度

^{*1} : 外れ値 (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)となる結果

存在した。これらはいずれも添加量に対して110%を超えたためであった。標準添加法を用いて定量するには、通常の検量線溶液により作成した検量線が原点を通る直線でなければならない。そのため、正確なBG補正が求められるが、Sbでは測定波長の近傍にピークが存在するため正確に補正することが困難であり、定量値が真値よりも数ng/mL程度ずれることがある。また、この方法では元の試験溶液濃度が定量下限値未満となるため、 $x=0$ の点を検量線に含めることができず、検量線の低濃度側の信頼性がやや低くなる。これらの理由から、Sbでは正確な定量値が得られない場合がある。

以上から、標準添加法は代替法として十分な性能を有していた。しかし、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値の安定性などにより適切なBG補正ができない場合は正確な定量値が得られないことがある。

3) 既知量添加法

既知量添加法は、試験溶液に一定量の測定対象物を添加して調製した測定溶液を測定し、検量線溶液の濃度と発光強度から作成した検量線を用いて測定溶液の定量を行った後、その定量値から添加した濃度を差し引いて試験溶液の濃度を求める定量法である。そのため、

絶対検量線法で定量下限値未満であった試験溶液についても、定量下限値以上の測定対象物を試験溶液に添加すれば、定量可能となる。公定法では標準溶液と試験溶液の発光強度の比較により適否判定を行うため、今回は公定法の代替法として標準溶液にも試験溶液と同じ量のSb及びGeを添加し、それぞれの発光強度を比較して適否判定を行う方法として検討した。そのため、試験溶液の定量を行う場合は、検量線溶液に試験溶液と同じ量のSb及びGeを添加し、添加前の検量線溶液の濃度を x 、その発光強度（または発光強度比）を y として検量線を作成し、測定溶液の発光強度から直接試験溶液の濃度を求めることとした。

性能評価

試験溶液1~3を用いて既知量添加法の性能を評価した。検量線溶液及び試験溶液に添加する濃度は各試験機関の定量下限値を考慮し、0.1、0.2及び0.5 $\mu\text{g/mL}$ の3濃度で行った。以下、それぞれを既知量添加法(0.1 $\mu\text{g/mL}$ 添加)、既知量添加法(0.2 $\mu\text{g/mL}$ 添加)及び既知量添加法(0.5 $\mu\text{g/mL}$ 添加)とした。また、定量は絶対検量線法と内標準法の両法で行った。Sb及びGeの検量線の一例を図5、各添加濃度におけるそれぞれの試験溶液の真度、 RSD_r 、 RSD_i 等を表9~11に示した。

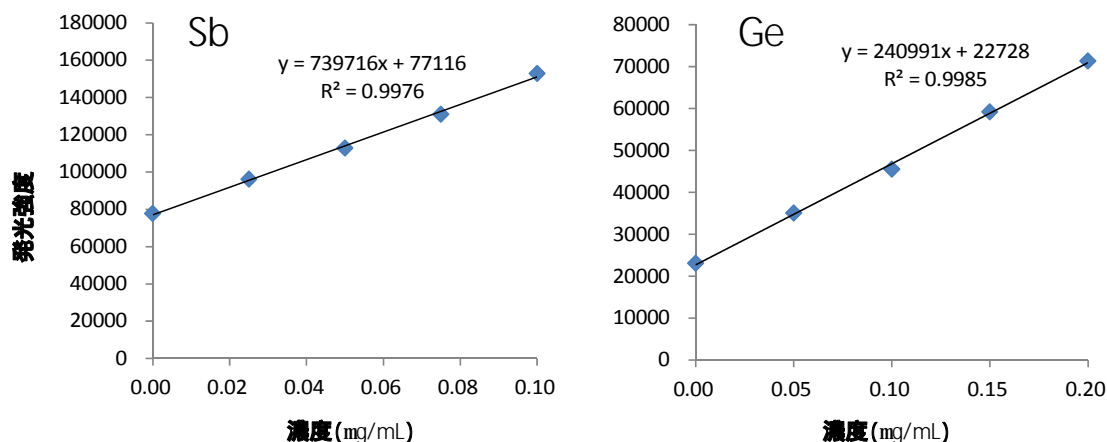


図5 既知量添加法(0.1 $\mu\text{g/mL}$ 添加)におけるSb及びGeの検量線

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 1 0 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	0.038, 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。

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、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、Sb で 14 及び 6.3%、Ge で 3.3%となり、規格値の±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
	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) 講談社サイエンスフィク編、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