

＜その4＞洗浄剤中のヒ素試験法及び重金属試験法の改良

研究協力者 片岡 洋平
研究協力者 近藤 翠
研究協力者 阿部 裕
研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食品衛生法における食品・添加物等の規格基準では、もっぱら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされているものを除く洗浄剤(野菜・果実および飲食器用洗浄剤)について、成分規格が設定されている。そのうちヒ素(As)及び重金属については、高級脂肪酸塩及び高級脂肪酸エステル系界面活性剤以外の界面活性剤を含まない洗浄剤(以下、脂肪酸系洗浄剤)では30倍、脂肪酸系洗浄剤以外の洗浄剤(以下、非脂肪酸系洗浄剤)では150倍に水で希釈したものを試料溶液としたとき、Asは三酸化二ヒ素(As_2O_3)として0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、重金属は重金属類を鉛(Pb)として1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下と規格が定められている。しかし、告示されている試験法の操作は煩雑であり長時間を要する。また、測定ではピリジン等の有害試薬を使用する。さらに、これら試験法における適否判定はいずれも目視により判定する限度試験法であるため、分析者の主観的要因により判断が左右される場合がある。これらの問題点を解消するため、本研究では試料を希釈せず、ホットプレートとビーカーを用いた湿式分解法及びマイクロウェーブ分解法の検討を行った。

また、分析法として誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES法)及び水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分析法(HG-

ICP-OES法)並びにフレイムレス原子吸光光度法(FL-AAS法)及び水素化物発生-原子吸光光度法(HG-AAS法)を用いた定量分析法を検討し、各分析法の性能を評価した。

B. 研究方法

検討した各分析法の概要を表1に示した。また、その詳細を1. ICP-MS法、2. ICP-OES法、3. FL-AAS法、4. HG-AAS法として以下に記した。なお、検量線用測定溶液は、試料由来の測定溶液の硝酸濃度と検量線用測定溶液の硝酸濃度が同じになるように調製した。

1. ICP-MS法

1) 試薬及び試液

水：メルク社製装置(Milli Q Element A10)で精製した超純水(比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC $<3 \text{ ppb}$)

硝酸：硝酸1.42 Ultrapur-100、関東化学株式会社製

硫酸：Ultrapur-100、関東化学株式会社製

しゅう酸アンモニウム一水和物：特級、富士フイルム和光純薬株式会社製

過酸化水素：Ultrapur、関東化学株式会社製

シュウ酸アンモニウム試液：しゅう酸アンモニウム一水和物5gを量りとり、水で100 mLに定容した。

1 vol%硝酸：硝酸 10 mL を量りとり、水で 1000 mL に定容した。

2 vol%硝酸：硝酸 20 mL を量りとり、水で 1000 mL に定容した。

2) 標準原液及び標準溶液

As 標準原液(As_2O_3 -100 mg/L): 医薬品試験用、関東化学株式会社製

Pb 標準原液：Trace CERT ICP 用(1000 mg/L)、シグマアルドリッチジャパン社製

テルル(Te)標準原液：Trace CERT ICP 用(1000 mg/L)、シグマアルドリッチジャパン社製

タリウム(Tl)標準原液：Trace CERT ICP 用(1000 mg/L)、シグマアルドリッチジャパン社製

10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As 標準溶液: As 標準原液 5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Pb 標準溶液：Pb 標準原液 0.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準溶液: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As 標準溶液 0.5 mL 及び 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Pb 標準溶液 0.5 mL を量りとり、1 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

混合内部標準溶液(湿式分解法・ICP-MS 法用): Te、Tl の濃度が 5 mg/L、1 mg/L になるように各元素の標準原液から適量を分取し、硝酸 1 mL を加え、水で 100 mL に定容した。

混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-MS 法用): Te、Tl の濃度が 5 mg/L、1 mg/L になるように各元素の標準原液から適量を分取し、硝酸 2 mL を加え、水で 100 mL に定容した。

添加用標準溶液 A(As_2O_3 濃度 : 0.75 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 濃度 : 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : As 標準原液 0.75 mL、Pb 標準原液 1.5 mL を量りとり、硝酸 1 mL を加え、水で 100 mL に定容し

た。

添加用標準溶液 B(As_2O_3 濃度 : 1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 濃度 : 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : As 標準原液 0.75 mL、Pb 標準原液 1.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

添加用標準溶液 C(As_2O_3 濃度 : 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 濃度 : 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : As 標準原液 1.25 mL、Pb 標準原液 2.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

添加用標準溶液 D(As_2O_3 濃度 : 3.75 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 濃度 : 75 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : As 標準原液 3.75 mL、Pb 標準原液 7.5 mL を量りとり、硝酸 1 mL を加え、水で 100 mL に定容した。

添加用標準溶液 E(As_2O_3 濃度 : 7.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 濃度 : 150 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : As 標準原液 3.75 mL、Pb 標準原液 7.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

添加用標準溶液 F(As_2O_3 濃度 : 12.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 濃度 : 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : As 標準原液 6.25 mL、Pb 標準原液 12.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

3) 装置・器具等

ホットプレート : HPRH-4030、アズワン株式会社製

マイクロ波分解装置 : ETHOS Plus 1、マイルストーンゼネラル社製

ICP-MS : Agilent 7800、Agilent technologies 社製

器具は、使用前にポリエチレン製容器に入れた約 5 mol/L 硝酸溶液(硝酸(1+2))に半日以上浸し、水で十分に洗浄後に使用した。

4) 試料

As_2O_3 及び Pb の残存量が規格値の 1/10 以下である脂肪酸系洗浄剤(arau. 台所・食器用せっけん、サラヤ株式会社製)及び非

脂肪酸系洗浄剤(キュキュット 食器用洗浄剤、花王株式会社製)を試料とした。

また、脂肪酸系洗浄剤 0.5 g に添加用標準混合標準溶液 A、B または C を 0.5 mL 添加しよく混和したのち、30 分間放置したもの及び非脂肪酸系洗浄剤 0.5 g に添加用標準混合標準溶液 D、E または F を 0.5 mL 添加しよく混和したのち、30 分間放置したものを添加試料とした。なお、添加濃度は、告示試験法における試験溶液に設定されている規格値を試料重量あたりに換算した以下の 3 濃度とした。

①規格値相当(脂肪酸系洗浄剤：As₂O₃ 1.5 µg/g、Pb 30 µg/g、非脂肪酸系洗浄剤：As₂O₃ 7.5 µg/g、Pb 150 µg/g)、②規格値の 1/2 倍濃度(脂肪酸系洗浄剤：As₂O₃ 0.75 µg/g、Pb 15 µg/g、非脂肪酸系洗浄剤：As₂O₃ 3.75 µg/g、Pb 75 µg/g)、③ 規格値の 1.7 倍濃度(脂肪酸系洗浄剤：As₂O₃ 2.5 µg/g、Pb 50 µg/g、非脂肪酸系洗浄剤：As₂O₃ 12.5 µg/g、Pb 250 µg/g)

5) 試験溶液の調製

①湿式分解法

試料 0.5 g を 200 mL 容コニカルビーカーに量りとり、硝酸 10 mL を加え、混和後時計皿で蓋をし、ホットプレートにより 80°C で 0.5 時間加温した。次いで、硫酸 1 mL を加え、150°C で 0.5 時間加温し、以降 350°C まで 0.5 時間に 50°C の昇温で加熱した。この間、溶液の色が黒色となるのを指標に適宜硝酸を 2 mL 追加した。硝酸添加直後の反応が穏やかかつ白煙が発生し、液が無色～淡黄色である事を確認した後、350°C で 0.5 時間加熱した。冷後、シュウ酸アンモニウム試液 2 mL を加え、再び白煙が発生するまで加熱した後、350°C で 0.5 時間加熱した。冷後、水を加えて 25 mL とした。

②マイクロウェーブ分解法

試料 0.5 g を石英製分解容器に量りとり、硝酸 10 mL 及び過酸化水素 2 mL を加えた。水 10 mL 及び過酸化水素 2 mL を加えた TFM 製分解容器に石英製分解容器を入れ、マイクロ波分解装置により分解した。分解条件は表 2 に示した。分解後の溶液に水を加えて 25 mL とした。

6) 測定溶液の調製

①湿式分解法

脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL 及び混合内部標準溶液(湿式分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した後、この液 2.5 mL を量りとり、混合内部標準溶液(湿式分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え 1 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

非脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 0.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL 及び混合内部標準溶液(湿式分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した後、この液 0.5 mL を量りとり、混合内部標準溶液(湿式分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え 1 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

②マイクロウェーブ分解法

脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、水で 50 mL に定容した後、この液 2.5 mL を量りとり、混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え 2 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

非脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、水で 50 mL に定容し

た後、この液 10 mL を量りとり、混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え 2 vol%硝酸で 50 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、水で 50 mL に定容した後、この液 0.5 mL を量りとり、混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加え 2 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

7) 検量線用測定溶液の調製

①湿式分解法

0.1 µg/mL 混合標準溶液を 0.15、0.25、0.5、1、1.5 mL ずつ量りとり、混合内部標準溶液(湿式分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加えた後、1 vol%硝酸で 50 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(各元素の濃度は、0.3、0.5、1、2、3 ng/mL)

②マイクロウェーブ分解法

0.1 µg/mL 混合標準溶液を 0.15、0.25、0.5、1、1.5 mL ずつ量りとり、混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-MS 法用)0.5 mL を加えた後、2 vol%硝酸で 50 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(各元素の濃度は、0.3、0.5、1、2、3 ng/mL)

8) 測定条件

RF 出力：1550 W

キャリアガス流量：1.03 L/min

レンズチューン：オートチューン

He セルガス流量：4.3 mL/min

エネルギー弁別：1.6 V

データ取り込み時間：1 s/元素

測定質量数：75(As)、208(Pb)、125(Te)、
205(Tl)

測定モード：No gas モード(Pb、Tl)、
He gas モード(As、Te)

9) 定量

検量線用測定溶液を ICP-MS に注入し、分析対象元素(As 及び Pb)の測定値と内部標準元素(Te 及び Tl)の信号強度の比(内標補正值)を算出し、内標補正值の対象元素濃度に対する一次回帰式を求め検量線を作成した。作成した各検量線に測定溶液の内標補正值を内挿して分析値を算出した。

なお、As には Te、Pb には Tl を組み合わせて内標補正值を算出した。

2. ICP-OES 法

1) 試薬及び試液

以下に示すもの以外は 1. ICP-MS 法と同じものを用いた。

塩酸：As 分析用、富士フイルム和光純薬株式会社製

よう化カリウム：特級、富士フイルム和光純薬株式会社製

L(+)-アスコルビン酸：特級、富士フイルム和光純薬株式会社製

水酸化ナトリウム：特級、シグマアルドリッチジャパン社製

テトラヒドロほう酸ナトリウム：特級、シグマアルドリッチジャパン社製

よう化カリウム溶液(200 g/L)：よう化カリウム 20 g を量りとり、水で 100 mL に定容した。

アスコルビン酸溶液(100 g/L)：L(+)-アスコルビン酸 10 g を量りとり、水で 100 mL に定容した。

テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10 g/L)：テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を量りとり、0.5%水酸化ナトリウム溶液で 500 mL に定容した。使用時に調製した。

0.5%水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム 5 g を量りとり、水で 1000 mL に定容した。

2) 標準原液及び標準溶液

以下に示すもの以外は1. ICP-MS法と同じものを用いた。

イットリウム(Y)標準原液: Trace CERT ICP用(1000 mg/L)、シグマアルドリッチジャパン社製

0.2 µg/mL As 標準溶液: 10 µg/mL As 標準溶液 1 mL を量りとり、塩酸 5 mL を加え水で 50 mL に定容した。

1 µg/mL Pb 標準溶液: 10 µg/mL Pb 標準溶液 5 mL を量りとり、1 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

内部標準溶液(湿式分解法・ICP-OES法用): Yの濃度が0.5 mg/Lになるように標準原液から適量を分取し、硝酸 1 mL を加え、水で 100 mL に定容した。

内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-OES法用): Yの濃度が0.5 mg/Lになるように標準原液から適量を分取し、硝酸 2 mL を加え、水で 100 mL に定容した。

3) 装置等

以下に示すもの以外は1. ICP-MS法と同じものを用いた。

ICP-OES: iCAP PRO XP、ThermoFisher Scientific 社製

水素化物発生装置(Asのみ): 一体型水素化物発生アクセサリ、ThermoFisher Scientific 社製

4) 試料

1. ICP-MS法と同じものを用いた。

5) 試験溶液の調製

1. ICP-MS法と同様の操作を行った。

6) 測定溶液の調製

①湿式分解法

脂肪酸系洗浄剤のAsは、試験溶液 10

mL を量りとり、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL 及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL 及び内部標準溶液(湿式分解法・ICP-OES法用)0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

非脂肪酸系洗浄剤のAsは、試験溶液を水で5倍希釈後10 mLを量りとり、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL 及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容した。Pb は、試験溶液 0.5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL 及び内部標準溶液(湿式分解法・ICP-OES法用)0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

②マイクロウェーブ分解法

脂肪酸系洗浄剤のAsは、試験溶液 10 mL をビーカーに量りとり、硫酸 0.5 mL を加え、混和後時計皿で蓋をし、白煙が発生するまで加熱した後、350°Cで0.5時間加熱した。冷後、シュウ酸アンモニウム試液 2 mL を加え、再び白煙が発生するまで加熱した後、350°Cで0.5時間加熱した。冷後、水 10 mL で洗いこみ、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL 及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、混合内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-OES法用)0.5 mL を加え、水で 50 mL に定容した。

非脂肪酸系洗浄剤のAsは、試験溶液を水で5倍希釈後10 mLをビーカーに量りとり、硫酸 0.5 mL を加え、混和後時計皿で蓋をし、白煙が発生するまで加熱した後、350°Cで0.5時間加熱した。冷後、シュウ酸アンモニウム試液 2 mL を加え、再び白煙が発生するまで加熱した後、350°C

で 0.5 時間加熱した。冷後、水 10 mL で洗いこみ、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL 及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容した。Pb は、試験溶液 2.5 mL を量りとり、水で 50 mL に定容した後、この液 10 mL を量りとり、内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-OES 法用)0.5 mL を加え、2 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

7) 検量線用測定溶液の調製

①湿式分解法

(1) As

0.2 µg/mL As 標準溶液を 0.3、0.5、0.75、1、2、3 mL ずつ量りとり、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL 及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(As の濃度は、3、5、7.5、10、20、30 ng/mL)

(2) Pb

1 µg/mL Pb 標準溶液を 0.25、0.5、1.25、2.5、3 mL ずつ量りとり、内部標準溶液(湿式分解法・ICP-OES 法用)0.5 mL を加えた後、1 vol%硝酸で 50 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(Pb の濃度は、5、10、25、50、60 ng/mL)

②マイクロウェーブ分解法

(1) As

① (1)と同様に調製した。

(2) Pb

1 µg/mL Pb 標準溶液を 0.25、0.5、1.25、2.5、3 mL ずつ量りとり、内部標準溶液(マイクロウェーブ分解法・ICP-OES 法用)0.5 mL を加えた後、2 vol%硝酸で 50 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(Pb の濃度は、5、10、25、50、60 ng/mL)

8) 測定条件

①As

RF 出力：1350 W

ネブライザーガス流量：0.3 L/min

補助ガス流量：0.5 L/min

冷却ガス流量：14.0 mL/min

測定方向：Axial

ポンプスピード：30 rpm

測定波長：189.042 nm(As)

②Pb

RF 出力：1550 W

ネブライザーガス流量：0.5 L/min

補助ガス流量：0.5 L/min

冷却ガス流量：12.5 mL/min

測定方向：Axial

ポンプスピード：45 rpm

測定波長：220.353 nm(Pb)、371.030(Y)

9) 定量

①As

検量線用測定溶液を一体型水素化物発生アクセサリを連結した ICP-OES に注入し、As の発光線の信号強度と濃度との一次回帰式を求め検量線を作成した。各試料から調製した測定溶液を測定し、作成した検量線に測定溶液の As の信号強度を内挿して分析値を算出した。

②Pb

検量線用測定溶液を ICP-OES に注入し、Pb と Y の発光線の信号強度との比(内標補正值)を算出し、Y に対する一次回帰式を求め検量線を作成した。各試料から調製した測定溶液を測定し、作成した検量線に測定溶液の Pb の信号強度と Y の信号強度の比(内標補正值)を内挿して分析値を算出した。

3. FL-AAS 法

1) 試薬及び試液

以下に示すもの以外は 1. ICP-MS 法と同じものを用いた。

パラジウム・マグネシウムマトリックス修飾剤：原子吸光分析用(10000 mg/L)、関東化学株式会社製

20 vol%硝酸：硝酸 200 mL を量りとり、水で 1000 mL に定容した。

1000 mg/L パラジウム・マグネシウムマトリックス修飾剤：パラジウム・マグネシウムマトリックス修飾剤 5 mL を量りとり、水で 50 mL に定容した。

2) 標準原液及び標準溶液

以下に示すもの以外は 1. ICP-MS 法と同じものを用いた。

0.5 µg/mL 混合標準溶液：10 µg/mL As 標準溶液 2.5 mL 及び 10 µg/mL Pb 標準溶液 2.5 mL を量りとり、1 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

3) 装置等

以下に示すもの以外は 1. ICP-MS 法と同じものを用いた。

原子吸光分光光度計：AA-7000、島津製作所製

グラフィトファーネスアトマイザ：GFA-7000A、島津製作所製

オートサンプラ：ASC-7700、島津製作所製

冷却水循環装置：クールエース CA-1112、東京理科器械株式会社製

4) 試料

1. ICP-MS 法 と同じものを用いた。

5) 試験溶液の調製

1. ICP-MS 法 と同様の操作を行った。

6) 測定溶液の調製

①湿式分解法

脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 1 mL を量りとり、2 vol%硝酸 1 mL を加えた。Pb は、試験溶液 1.25 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した。

非脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した。Pb は、試験溶液 5 mL を量りとり、硝酸 0.5 mL を加え水で 50 mL に定容した後、この液 2.5 mL を量りとり、1 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

②マイクロウェーブ分解法

脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 1 mL を量りとり、水 1 mL を加えた。Pb は、試験溶液 1.25 mL を量りとり、20 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

非脂肪酸系洗浄剤の As は、試験溶液 5 mL を量りとり、20 vol%硝酸で 50 mL に定容した。Pb は、試験溶液 5 mL を量りとり、20 vol%硝酸で 50 mL に定容した後、この液 2.5 mL を量りとり、20 vol%硝酸で 50 mL に定容した。

7) 検量線用測定溶液の調製

①湿式分解法

0.5 µg/mL 混合標準溶液を 0.3、0.5、0.75、1、2、3 mL ずつ量りとり、1 vol%硝酸で 50 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(各元素の濃度は、3、5、7.5、10、20、30 ng/mL)

②マイクロウェーブ分解法

0.5 µg/mL 混合標準溶液を 0.3、0.5、0.75、1、2、3 mL ずつ量りとり、20 vol%硝酸で 50 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(各元素の濃度は、3、5、7.5、10、20、30 ng/mL)

8) 測定条件

点灯モード：BCG-SR

波長：283.3 nm(Pb)、193.7 nm(As)
ランプ電流値：8 mA/300 mA(Pb)、12
mA/500 mA(As)
スリット幅：0.7 nm
ガスの種類：アルゴン
注入量：10 μ L
マトリクス修飾剤溶液注入量：2 μ L
グラフアイトチューブの種類：パイロ化
光源：ホローカソードランプ(単元素ラン
プ、SR法対応)
温度条件：表3に示した

9) 定量

検量線用測定溶液をGF-AASに注入し、As及びPbの吸光度の濃度に対する一次回帰式を求め検量線を作成した。各試料から調製した測定溶液を測定し、作成した各検量線に測定溶液のAs及びPbの吸光度を内挿して分析値を算出した。なお、測定は繰り返し回数3回とし、その平均値を用いた。

4. HG-AAS法

1) 試薬及び試液

以下に示すもの以外は2. ICP-OES法と同じものを用いた。

10 vol%塩酸：塩酸10 mLを量りとり、水で100 mLに定容した。

2) 標準原液及び標準溶液

以下に示すもの以外は2. ICP-OES法分析法と同じものを用いた。

0.02 μ g/mL As 標準溶液：0.2 μ g/mL As 標準溶液5 mLを量りとり、10 vol%塩酸で50 mLに定容した。

3) 装置等

以下に示すもの以外は3. FL-AAS法と同じものを用いた。

水素化物発生装置：HVG-1、島津製作所

製

4) 試料

1. ICP-MS法と同じものを用いた。

5) 試験溶液の調製

1. ICP-MS法と同様の操作を行った。

6) 測定溶液の調製

①湿式分解法

脂肪酸系洗浄剤は、試験溶液を水で5倍希釈後10 mLを量りとり、塩酸3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mLを加え、約60分間静置した後、水で20 mLに定容した。

非脂肪酸系洗浄剤は、試験溶液を水で25倍希釈後10 mLを量りとり、塩酸3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mLを加え、約60分間静置した後、水で20 mLに定容した。

②マイクロウェーブ分解法

脂肪酸系洗浄剤は、試験溶液を水で5倍希釈後10 mLをビーカーに量りとり、硫酸0.5 mLを加え、混和後時計皿で蓋をし、白煙が発生するまで加熱した後、350°Cで0.5時間加熱した。冷後、シュウ酸アンモニウム試液2 mLを加え、再び白煙が発生するまで加熱した後、350°Cで0.5時間加熱した。冷後、水10 mLで洗いこみ、塩酸3 mL、よう化カリウム溶液(200 g/L)2 mL及びアスコルビン酸溶液(100 g/L)0.4 mLを加え、約60分間静置した後、水で20 mLに定容した。

非脂肪酸系洗浄剤は、試験溶液を水で25倍希釈後10 mLをビーカーに量りとり、硫酸0.5 mLを加え、混和後時計皿で蓋をし、白煙が発生するまで加熱した後、350°Cで0.5時間加熱した。冷後、シュウ

酸アンモニウム試液 2 mL を加え、再び白煙が発生するまで加熱した後、350°C で 0.5 時間加熱した。冷後、水 10 mL で洗いこみ、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液 (200 g/L) 2 mL 及びアスコルビン酸溶液 (100 g/L) 0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容した。

7) 検量線用測定溶液の調製

0.02 µg/mL As 標準溶液を 0.5、0.75、1 mL 及び 2 µg/mL As 標準溶液を 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mL ずつ量りとり、塩酸 3 mL、よう化カリウム溶液 (200 g/L) 2 mL 及びアスコルビン酸溶液 (100 g/L) 0.4 mL を加え、約 60 分間静置した後、水で 20 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした。(As の濃度は、0.5、0.75、1、2、3、4、5、6 ng/mL)

8) 測定条件

点灯モード：BCG-D2

波長：193.7 nm

ランプ電流値：12 mA

スリット幅：0.7 nm

ガスの種類：アルゴン、アセチレン

セル：加熱吸収セル

光源：ホローカソードランプ (単元素ランプ)

9) 定量

検量線用測定溶液を HVG-1 が接続された AA-7000 に注入し、As の吸光度の濃度に対する一次回帰式を求め検量線を作成した。各試料から調製した測定溶液を測定し、作成した検量線に測定溶液の As の吸光度を内挿して分析値を算出した。なお、測定は繰り返し回数 3 回とし、その平均値を分析値とした。

5. 分析法の性能評価

ブランク試料と添加試料の分析をそれ

ぞれ 1 日 2 併行で 5 日間実施した。各添加試料から得られた分析値をブランク試料から得られた分析値の平均値によって補正し、補正值の平均値の添加量に対する比率を真度 (%) とした。また、補正值を一元配置の分散分析により解析し、算出された分散に基づき、併行精度 (RSD %) 及び室内精度 (RSD %) を推定した。

C. 研究結果及び考察

1. 試験溶液調製法の検討

告示されている試験法は試料を希釈し、大部分を蒸発させた後分解を行うため、操作が煩雑であり長時間を要する。そこで、試料を希釈せず分解できるよう、ホットプレートとビーカーを用いた湿式分解法を検討した。その他の方法として、密閉系で分解を行うため環境や他試料からの汚染がほとんどないマイクロウェーブ分解法についても検討した。

1) 湿式分解法

試料の採取量については、洗剤中の金属は分析結果のばらつきに影響を与えない程度に均質に分布されていると想定し、0.5 g とした。また、試薬量も告示試験法よりも減少させる事で、分解時の突沸による試料の飛散の回避と分解時間を短縮した。

2) マイクロウェーブ分解法

マイクロウェーブ分解の酸試薬および温度条件はマイルストーンゼネラル社のアプリケーションノート「洗剤」を参照した。

採取量については、0.5 g、1.0 g を検討した。採取量 1.0 g では分解時大量のガスが発生し、圧力の上昇により石英製分解容器の蓋が外れ、液量が減少する事があった。採取量が多いことが原因と考えら

れたため、採取量は 0.5 g とした。

また、硝酸および過酸化水素量はアプリケーションノートに記載の量(硝酸 7.5 mL、過酸化水素 0.5 mL)では 30 分以内に急激に反応し容器から溢れたため、試薬量を増やし、硝酸 10 mL および過酸化水素 2 mL とした。

2. 分析法の検討

告示されている試験法では、As・Pb 共に標準液との呈色の比較によって目視により判定する限度試験法であるため、定量が可能な ICP-MS 法、ICP-OES 法、FL-AAS 法及び HG-AAS 法を検討した。

1) ICP-MS 法

湿式分解法で使用した硫酸による感度への影響や装置の負担を考慮して、試験溶液を希釈して測定した。また、一斉分析する際の検量線用測定溶液の調製の手間を省くため検量線の濃度範囲は As と Pb で同じとした。

2) ICP-OES 法

As は試験溶液の希釈では装置の感度不足により測定できなかったため、水素化物発生法で測定した。その際の予備還元は JIS K 0102 61.2 に準拠した方法で行った。また、マイクロウェーブ分解法で調製した試験溶液は、硝酸濃度が高く水素化物の発生を阻害したため、硫酸を添加し、硝酸をホットプレート上で揮散させることで溶液の液性を硫酸に変えて予備還元を行った。

Pb は 2-1. ICP-MS 法 と同様に、試験溶液を希釈して測定した。

3) FL-AAS 法

1) ICP-MS 法 と同様に、試験溶液を希釈して測定した。

As の温度条件は、装置に設定された条件では測定値の変動が大きく、精度良く測定できなかった。温度上昇の勾配が急であるためグラファイトチューブ内で突沸が起き、灰化がうまく出来ていない事が考えられたため、勾配をゆるやかにした温度条件に変更して測定した。Pb の温度条件は、装置に設定されていた条件を使用した。

4) HG-AAS 法

2) ICP-OES 法 の As と同様に操作した。ただし、検量線の範囲については、ICP-OES 法の As と同様の範囲では検量線の直線性が保たれなかったため、直線性が得られた ICP-OES 法よりも低い濃度の範囲に設定した。

3. 分析法の性能評価

1 日 2 併行で 5 日間の試験により得られた分析値を「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」に従って解析した結果の概要を表 4 に、詳細を表 4-1～4-16 に示した。

1) ICP-MS 法

湿式分解法の脂肪酸系洗浄剤の As では 3 濃度を通じて、併行精度は 0.7～1.1%、室内精度は 0.9～1.2%、真度は 93～94%と推定され、Pb では併行精度は 0.2～0.7%、室内精度は 0.6～0.7%、真度は 99～101%と推定された。また、非脂肪酸系洗浄剤の As では、併行精度は 0.6～1.4%、室内精度は 0.9～1.4%、真度は 98～99%と推定され、Pb では、併行精度は 0.5%、室内精度は 0.6～0.8%、真度は 99～100%と推定された。

マイクロウェーブ分解法の脂肪酸系洗浄剤の As では 3 濃度を通じて、併行精度は 0.9～1.3%、室内精度は 0.9～1.4%、真

度は 107～108%と推定され、Pb では、併行精度は 0.2～0.6%、室内精度は 0.7～0.9%、真度は 97～98%と推定された。また、非脂肪酸系洗浄剤の As では、併行精度は 0.8～1.0%、室内精度は 1.0～1.3%、真度は 102～104%と推定され、Pb では、併行精度は 0.4～1.4%、室内精度は 0.9～1.4%、真度は 96～97%と推定された。

以上の結果より、改良分析法は規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

2) ICP-OES 法

湿式分解法の脂肪酸系洗浄剤の As では 3 濃度を通じて、併行精度は 0.6～1.2%、室内精度は 0.9～1.6%、真度は 94～95%と推定され、Pb では、併行精度は 1.1～1.7%、室内精度は 1.8～2.1%、真度は 96～98%と推定された。また、非脂肪酸系洗浄剤の As では、併行精度は 0.8～1.0%、室内精度は 0.9～1.4%、真度は 94%と推定され、Pb では、併行精度は 0.6～2.1%、室内精度は 1.2～2.1%、真度は 97～99%と推定された。

マイクロウェーブ分解法の脂肪酸系洗浄剤の As では 3 濃度を通じて、併行精度は 0.6～1.0%、室内精度は 1.1～2.5%、真度は 95～97%と推定され、Pb では、併行精度は 0.5～1.5%、室内精度は 1.3～2.3%、真度は 96%と推定された。また、非脂肪酸系洗浄剤の As では、併行精度は 1.0～2.2%、室内精度は 1.3～2.2%、真度は 97～99%と推定され、Pb では、併行精度は 0.4～0.6%、室内精度は 0.9～2.0%、真度は 94～95%と推定された。

以上の結果より、改良分析法は規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

3) FL-AAS 法

湿式分解法の脂肪酸系洗浄剤の As では 3 濃度を通じて、併行精度は 2.0～9.4%、室内精度は 5.6～9.4%、真度は 72～75%と推定され、Pb では、併行精度は 2.1～4.3%、室内精度は 2.3～4.7%、真度は 68～76%と推定された。また、非脂肪酸系洗浄剤の As では、併行精度は 6.2～6.6%、室内精度は 15.6～24.7%、真度は 52～60%と推定され、Pb では、併行精度は 1.9～4.2%、室内精度は 4.1～5.5%、真度は 83～87%と推定された。

湿式分解法の As の真度が 80%未満及び Pb の真度が 90%未満となった理由としては、測定溶液中の硫酸イオンの影響が考えられ、乾燥工程の温度が硫酸沸点よりも低いため十分に乾燥ができていない可能性が推測された。

マイクロウェーブ分解法の脂肪酸系洗浄剤の As では、3 濃度を通じて併行精度は 1.9～4.0%、室内精度は 3.7～4.0%、真度は 98～100%と推定され、Pb では、併行精度は 0.9～2.0%、室内精度は 1.9～2.9%、真度は 95～97%と推定された。また、非脂肪酸系洗浄剤の As では、併行精度は 3.2～7.3%、室内精度は 3.3～7.3%、真度は 82～88%と推定され、Pb では、併行精度は 1.2～2.2%、室内精度は 2.2～2.7%、真度は 95～97%と推定された。

以上の結果より、湿式分解法で調製した測定溶液による分析は、規格の適否判定のための分析法としては性能が低いことを確認した。また、マイクロウェーブ分解法で調製した測定溶液による分析では、As の真度が 90%未満であり他の改良分析法と比較して低かったが、Pb の分析については、ICP-MS 法及び ICP-OES 法による改良分析法と同等の性能が得られたため、規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

4) HG-AAS 法

FL-AAS 法による As の分析については、真度が ICP-MS 法や ICP-OES 法よりも低値となったことから、HG-AAS 法を用いることで、これが改善する可能性が考えられたため、追加で検討した。

湿式分解法の脂肪酸系洗浄剤では 3 濃度を通じて、併行精度は 0.7~1.1%、室内精度は 1.5~1.8%、真度は 98~101%と推定され、非脂肪酸系洗浄剤では、併行精度は 1.5~2.1%、室内精度は 1.7~2.1%、真度は 102~105%と推定された。

マイクロウェーブ分解法の脂肪酸系洗浄剤では 3 濃度を通じて、併行精度は 0.7~1.3%、室内精度は 1.2~1.8%、真度は 97~100%と推定され、非脂肪酸系洗浄剤では、併行精度は 1.1~2.0%、室内精度は 1.2~2.1%、真度は 97~101%と推定された。

以上の結果より、湿式分解法およびマイクロウェーブ分解法のいずれの分解法を用いた場合でも AAS を用いた As 分析における真度を改善するためには、HG 法を用いることが適当であることを確認した。よって、HG-AAS 法は As の規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

D. 結論

洗浄剤中の As 試験法および重金属試験法について改良法を検討し、その性能を評価した。

告示されている試験法の操作は煩雑であり長時間を要する。また、標準液との呈色の比較によって目視により判定する限度試験法であるため、定量が可能な ICP-MS 法、ICP-OES 法、FL-AAS 法及び HG-AAS 法を構築した。その性能を評価した結果、ICP-MS 法、ICP-OES 法では As、Pb 分析共に真度、精度ともに妥当な水準にある結果が得られ、改良分析法は規格の適否判定を行うための分析方法として有用であると考えられた。

FL-AAS 法では脂肪酸系洗浄剤のマイクロウェーブ分解法の As、Pb 分析及び非脂肪酸系洗浄剤のマイクロウェーブ分解法の Pb 分析では真度、精度ともに妥当な水準にある結果が得られたが、湿式分解法の As、Pb 分析及び非脂肪酸系洗浄剤のマイクロウェーブ分解法の As 分析では同時に検討した改良分析法と比較して、性能が低い分析法であることを確認した。この問題を解消するため HG-AAS 法で As を測定した結果、真度、精度ともに妥当な水準にある結果が得られ、改良分析法は規格の適否判定を行うための分析方法として有用であると考えられた。

表 1 各分析法の概要

試料分解方法	測定方法	分析対象元素	洗浄剤の種類	試験溶液の希釈倍率	検量線用測定溶液濃度 (ng/mL)	検量線用測定溶液の定容に用いた硝酸溶液濃度 (vol%)	
						湿式分解法	マイクロウェーブ分解法
湿式分解法 及び マイクロウェーブ分解法	ICP-MS法	As	脂肪酸系洗浄剤	20	0.3, 0.5, 1, 2, 3	1	2
			非脂肪酸系洗浄剤	100			
		Pb	脂肪酸系洗浄剤	400			
			非脂肪酸系洗浄剤	2000			
	HG-ICP-OES法	As	脂肪酸系洗浄剤	1	3, 5, 7.5, 10, 20, 30	-	-
			非脂肪酸系洗浄剤	5			
	ICP-OES法	Pb	脂肪酸系洗浄剤	20	5, 10, 25, 50, 60	1	2
			非脂肪酸系洗浄剤	100			
	FL-AAS法	As	脂肪酸系洗浄剤	2	3, 5, 7.5, 10, 20, 30	1	20
			非脂肪酸系洗浄剤	10			
		Pb	脂肪酸系洗浄剤	40			
			非脂肪酸系洗浄剤	200			
HG-AAS法	As	脂肪酸系洗浄剤	5	0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6	-	-	
		非脂肪酸系洗浄剤	25				

表 2 マイクロ波分解装置の分解条件

経過時間 (min)	設定出力 (Watt)	設定温度 (°C)
0	-	-
2	1000	50
5	0	30
24	1000	210
25	0	180
29	1000	210
44	1000	210

表 3 FL-AAS の温度条件

元素	ステージ	温度(°C)	時間(s)	加熱モード	ガス流量 (L/min)
As	1	80	3	RAMP	0.10
	2	80	10	STEP	0.10
	3	150	7	RAMP	0.10
	4	150	15	STEP	0.10
	5	300	3	RAMP	0.10
	6	300	5	STEP	0.10
	7	900	6	RAMP	0.10
	8	900	20	STEP	1.00
	9	2200	3	STEP	0.00
	10	2500	4	STEP	1.00
Pb	1	60	3	RAMP	0.10
	2	120	20	RAMP	0.10
	3	250	10	RAMP	0.10
	4	700	10	RAMP	1.00
	5	700	10	STEP	1.00
	6	700	3	STEP	0.00
	7	2000	3	STEP	0.00
	8	2500	2	STEP	1.00

表 4 各分析法の性能評価結果の概要

試料分解方法	試料	測定方法	分析対象元素	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度(%)
湿式分解法	脂肪酸系洗浄剤	ICP-MS法	As	0.7-1.1	0.9-1.2	93-94
			Pb	0.2-0.7	0.6-0.7	99-101
		HG-ICP-OES法	As	0.6-1.2	0.9-1.6	94-95
			ICP-OES法	Pb	1.1-1.7	1.8-2.1
		FL-AAS法	As	2.0-9.4	5.6-9.4	72-75
			Pb	2.1-4.3	2.3-4.7	68-76
	HG-AAS法	As	0.7-1.1	1.5-1.8	98-101	
		非脂肪酸系洗浄剤	ICP-MS法	As	0.6-1.4	0.9-1.4
	Pb			0.5	0.6-0.8	99-100
	HG-ICP-OES法		As	0.8-1.0	0.9-1.4	94
			ICP-OES法	Pb	0.6-2.1	1.2-2.1
	FL-AAS法		As	6.2-6.6	16-25	52-60
			Pb	1.9-4.2	4.1-5.5	83-87
	HG-AAS法		As	1.5-2.1	1.7-2.1	102-105
マイクロウェーブ 分解法			脂肪酸系洗浄剤	ICP-MS法	As	0.9-1.3
	Pb	0.2-0.6			0.7-0.9	97-98
	HG-ICP-OES法	As		0.6-1.0	1.1-2.5	95-97
		ICP-OES法		Pb	0.5-1.5	1.3-2.3
	FL-AAS法	As	1.9-4.0	3.7-4.0	98-100	
		Pb	0.9-2.0	1.9-2.9	95-97	
	HG-AAS法	As	0.7-1.3	1.2-1.8	97-100	
		非脂肪酸系洗浄剤	ICP-MS法	As	0.8-1.0	1.0-1.3
	Pb			0.4-1.4	0.9-1.4	96-97
	HG-ICP-OES法		As	1.0-2.2	1.3-2.2	97-99
			ICP-OES法	Pb	0.4-0.6	0.9-2.0
	FL-AAS法		As	3.2-7.3	3.3-7.3	82-88
			Pb	1.2-2.2	2.2-2.7	95-97
	HG-AAS法	As	1.1-2.0	1.2-2.1	97-101	

表 4-1 湿式分解-ICP-MS 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.691	0.704	0.692	0.693	0.695	0.698	0.7	1.2	93
		sample 2	0.691	0.718	0.694	0.698	0.700				
	1.5	sample 1	1.39	1.43	1.40	1.43	1.43	1.41	0.7	0.9	94
		sample 2	1.40	1.41	1.42	1.40	1.42				
	2.5	sample 1	2.32	2.34	2.31	2.36	2.36	2.35	1.1	1.1	94
		sample 2	2.32	2.36	2.39	2.37	2.35				
Pb	15	sample 1	15.0	15.0	15.1	15.1	15.1	15.1	0.4	0.6	101
		sample 2	15.0	15.2	15.2	15.1	15.0				
	30	sample 1	29.9	30.0	30.0	29.8	30.1	30.0	0.2	0.6	100
		sample 2	29.9	30.0	30.1	29.7	30.2				
	50	sample 1	49.8	49.3	49.5	49.3	49.5	49.4	0.7	0.7	99
		sample 2	48.7	49.4	49.5	49.0	49.7				

表 4-2 湿式分解-ICP-MS 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.70	3.77	3.73	3.71	3.71	3.71	1.4	1.4	99
		sample 2	3.71	3.70	3.60	3.73	3.75				
	7.5	sample 1	7.42	7.45	7.29	7.29	7.36	7.37	0.6	0.9	98
		sample 2	7.34	7.46	7.34	7.36	7.41				
	12.5	sample 1	12.4	12.4	12.1	12.2	12.3	12.3	1.2	1.2	98
		sample 2	12.2	12.6	12.5	12.1	12.3				
Pb	75	sample 1	75.9	75.5	74.8	74.7	75.0	75.2	0.5	0.8	100
		sample 2	76.0	75.1	75.9	74.2	74.9				
	150	sample 1	150	150	149	149	150	149	0.5	0.6	100
		sample 2	150	149	151	148	150				
	250	sample 1	247	249	248	245	247	248	0.5	0.7	99
		sample 2	246	248	249	246	251				

表 4-3 マイクロウェーブ分解-ICP-MS 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.786	0.808	0.796	0.796	0.788	0.799	1.3	1.4	107
		sample 2	0.788	0.813	0.804	0.795	0.818				
	1.5	sample 1	1.57	1.62	1.62	1.60	1.61	1.61	1.0	1.1	107
		sample 2	1.62	1.62	1.62	1.61	1.63				
	2.5	sample 1	2.71	2.75	2.71	2.70	2.71	2.70	0.9	0.9	108
		sample 2	2.67	2.70	2.67	2.67	2.72				
Pb	15	sample 1	14.8	14.5	14.6	14.6	14.5	14.6	0.5	0.8	98
		sample 2	14.8	14.6	14.7	14.5	14.7				
	30	sample 1	29.5	29.4	29.3	29.0	29.3	29.3	0.6	0.7	98
		sample 2	29.5	29.2	29.0	29.4	29.6				
	50	sample 1	49.1	48.1	48.0	48.5	48.1	48.4	0.2	0.9	97
		sample 2	49.1	48.2	48.1	48.4	48.4				

表 4-4 マイクロウェーブ分解-ICP-MS 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.79	3.87	3.84	3.85	3.85	3.83	0.8	1.0	102
		sample 2	3.80	3.84	3.79	3.90	3.80				
	7.5	sample 1	7.65	7.66	7.63	7.80	7.64	7.69	0.9	1.3	103
		sample 2	7.66	7.64	7.56	7.83	7.84				
	12.5	sample 1	13.1	13.0	12.9	13.1	13.1	13.0	1.0	1.3	104
		sample 2	13.0	12.8	12.6	13.2	12.9				
Pb	75	sample 1	73.4	71.1	73.7	72.5	71.8	72.7	0.6	1.2	97
		sample 2	73.5	72.3	73.6	72.7	72.3				
	150	sample 1	144	142	143	146	144	144	0.4	0.9	96
		sample 2	142	142	142	145	144				
	250	sample 1	244	243	242	243	240	240	1.4	1.4	96
		sample 2	240	235	235	242	239				

表 4-5 湿式分解-ICP-OES 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.704	0.712	0.709	0.721	0.697	0.712	1.2	1.6	95
		sample 2	0.721	0.702	0.722	0.730	0.705				
	1.5	sample 1	1.42	1.41	1.42	1.43	1.41	1.42	0.6	0.6	94
		sample 2	1.41	1.41	1.41	1.41	1.42				
	2.5	sample 1	2.33	2.34	2.34	2.39	2.33	2.35	0.7	0.9	94
		sample 2	2.35	2.34	2.37	2.36	2.32				
Pb	15	sample 1	14.4	15.0	14.8	14.2	14.4	14.6	1.7	1.9	97
		sample 2	14.8	14.4	15.0	14.5	14.4				
	30	sample 1	29.1	29.7	28.3	29.6	29.1	29.3	1.6	2.1	98
		sample 2	28.3	30.1	29.5	29.8	29.2				
	50	sample 1	46.5	48.3	47.8	49.3	47.6	48.0	1.1	1.8	96
		sample 2	47.9	47.8	47.9	49.2	48.2				

表 4-6 湿式分解-ICP-OES 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.54	3.50	3.53	3.51	3.56	3.53	0.8	0.9	94
		sample 2	3.51	3.49	3.55	3.58	3.54				
	7.5	sample 1	7.10	7.07	7.14	7.09	7.21	7.08	1.0	1.0	94
		sample 2	6.99	6.99	7.01	7.12	7.11				
	12.5	sample 1	11.6	11.5	11.7	11.6	11.9	11.7	0.9	1.4	94
		sample 2	11.7	11.4	11.8	11.9	11.9				
Pb	75	sample 1	74.8	76.4	75.6	75.4	74.4	74.2	2.1	2.1	99
		sample 2	72.1	74.6	72.5	74.0	72.7				
	150	sample 1	148	146	146	147	143	146	1.1	1.5	97
		sample 2	146	145	150	148	143				
	250	sample 1	248	242	249	243	240	245	0.6	1.2	98
		sample 2	247	244	248	245	244				

表 4-7 マイクロウェーブ分解-ICP-OES 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.707	0.714	0.710	0.723	0.710	0.716	0.9	1.1	95
		sample 2	0.705	0.713	0.725	0.727	0.724				
	1.5	sample 1	1.42	1.44	1.42	1.44	1.49	1.44	0.6	1.9	96
		sample 2	1.43	1.42	1.43	1.45	1.49				
	2.5	sample 1	2.39	2.35	2.39	2.40	2.51	2.42	1.0	2.5	97
		sample 2	2.46	2.34	2.42	2.42	2.52				
Pb	15	sample 1	14.9	14.5	14.6	14.1	14.2	14.4	1.5	2.3	96
		sample 2	14.4	14.2	14.8	13.9	14.3				
	30	sample 1	28.6	28.2	28.5	29.7	28.7	28.8	0.5	1.8	96
		sample 2	28.7	28.3	28.7	29.5	28.8				
	50	sample 1	48.1	47.0	48.3	48.4	48.0	47.9	1.3	1.3	96
		sample 2	47.1	48.3	47.7	47.5	48.5				

表 4-8 マイクロウェーブ分解-ICP-OES 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.64	3.65	3.60	3.71	3.52	3.63	1.0	1.5	97
		sample 2	3.66	3.62	3.59	3.67	3.62				
	7.5	sample 1	7.63	7.28	7.11	7.49	7.31	7.33	2.2	2.2	98
		sample 2	7.16	7.23	7.26	7.41	7.40				
	12.5	sample 1	12.5	12.5	12.6	12.4	12.3	12.4	1.3	1.3	99
		sample 2	12.4	12.2	12.2	12.6	12.3				
Pb	75	sample 1	71.6	70.2	71.7	70.3	70.7	70.7	0.6	1.1	94
		sample 2	71.2	70.1	71.1	69.3	71.1				
	150	sample 1	139	140	140	146	140	141	0.6	2.0	94
		sample 2	139	140	139	146	143				
	250	sample 1	237	236	236	238	240	237	0.4	0.9	95
		sample 2	236	234	234	239	239				

表 4-9 湿式分解-FL-AAS 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.571	0.599	0.519	0.552	0.551	0.536	8.2	8.2	72
		sample 2	0.503	0.493	0.540	0.537	0.498				
	1.5	sample 1	1.18	1.13	1.04	1.17	1.07	1.12	2.0	5.6	75
		sample 2	1.14	1.14	1.01	1.19	1.12				
	2.5	sample 1	1.54	1.82	1.48	1.85	1.81	1.80	9.4	9.4	72
		sample 2	1.91	1.87	1.78	1.83	2.05				
Pb	15	sample 1	10.1	9.9	11.1	10.2	10.2	10.2	4.3	4.7	68
		sample 2	10.9	9.8	10.2	9.5	10.4				
	30	sample 1	22.4	22.0	22.8	21.2	22.3	22.1	2.5	2.8	74
		sample 2	23.0	22.2	21.8	21.8	21.1				
	50	sample 1	39.8	38.4	37.4	36.9	37.3	38.1	2.1	2.3	76
		sample 2	37.8	38.9	38.6	37.7	37.5				

表 4-10 湿式分解-FL-AAS 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	2.52	2.90	2.37	2.28	1.30	2.23	6.6	25	60
		sample 2	2.55	2.45	2.29	2.37	1.30				
	7.5	sample 1	5.61	4.62	4.62	4.18	3.41	4.34	6.3	21	58
		sample 2	5.49	4.12	4.75	3.76	2.87				
	12.5	sample 1	8.3	5.1	6.8	6.6	6.6	6.5	6.2	16	52
		sample 2	7.5	5.2	6.1	7.0	6.0				
Pb	75	sample 1	59.7	65.7	63.0	61.1	66.7	62.3	3.2	4.1	83
		sample 2	59.3	62.9	59.8	62.8	62.4				
	150	sample 1	116	131	131	131	137	130	1.9	5.5	87
		sample 2	121	134	135	128	136				
	250	sample 1	209	220	215	212	225	216	4.2	4.2	86
		sample 2	212	222	224	221	200				

表 4-11 マイクロウェーブ分解-FL-AAS 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.696	0.678	0.750	0.751	0.749	0.734	4.0	4.0	98
		sample 2	0.717	0.762	0.733	0.772	0.732				
	1.5	sample 1	1.54	1.49	1.43	1.47	1.58	1.50	1.9	3.7	100
		sample 2	1.51	1.47	1.50	1.44	1.58				
	2.5	sample 1	2.38	2.38	2.42	2.50	2.49	2.46	3.4	3.7	98
		sample 2	2.63	2.37	2.35	2.52	2.52				
Pb	15	sample 1	14.7	14.2	14.1	14.2	14.1	14.3	0.9	1.9	95
		sample 2	14.7	14.1	14.1	14.0	14.4				
	30	sample 1	28.9	29.6	28.3	29.8	28.9	29.2	2.0	2.1	97
		sample 2	30.3	29.2	28.7	28.9	29.5				
	50	sample 1	49.5	50.1	48.4	47.9	46.2	48.4	0.9	2.9	97
		sample 2	49.7	49.9	47.5	47.6	47.3				

表 4-12 マイクロウェーブ分解-FL-AAS 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.33	3.02	3.45	3.11	2.94	3.09	7.3	7.3	82
		sample 2	3.30	2.88	2.76	3.17	2.97				
	7.5	sample 1	6.68	6.40	6.44	6.60	5.92	6.50	3.2	4.3	87
		sample 2	6.87	6.51	6.27	6.81	6.48				
	12.5	sample 1	11.4	10.9	11.1	10.5	11.1	11.0	3.3	3.3	88
		sample 2	10.8	10.5	10.9	11.3	10.9				
Pb	75	sample 1	70.0	70.3	76.2	70.8	71.1	71.5	1.6	2.7	95
		sample 2	71.2	69.8	72.8	71.3	71.5				
	150	sample 1	143	142	149	146	146	145	1.2	2.5	96
		sample 2	142	140	150	142	145				
	250	sample 1	240	247	248	247	251	244	2.2	2.2	97
		sample 2	242	234	243	245	242				

表 4-13 湿式分解-HG-AAS 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.749	0.757	0.745	0.757	0.767	0.752	1.1	1.5	100
		sample 2	0.753	0.764	0.741	0.732	0.759				
	1.5	sample 1	1.54	1.52	1.48	1.52	1.54	1.52	0.7	1.5	101
		sample 2	1.54	1.51	1.48	1.52	1.51				
	2.5	sample 1	2.47	2.45	2.39	2.50	2.43	2.45	1.1	1.8	98
		sample 2	2.50	2.47	2.38	2.44	2.48				

表 4-14 湿式分解-HG-AAS 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.90	3.86	3.83	3.71	3.97	3.88	1.7	2.0	104
		sample 2	3.87	3.93	3.91	3.89	3.98				
	7.5	sample 1	8.00	7.95	7.96	7.74	7.78	7.89	1.5	1.7	105
		sample 2	8.13	7.69	7.81	7.86	7.96				
	12.5	sample 1	13.1	12.9	12.6	12.7	12.5	12.7	2.1	2.1	102
		sample 2	12.8	12.5	13.0	12.3	12.9				

表 4-15 マイクロウェーブ分解-HG-AAS 法の性能評価結果(脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	0.75	sample 1	0.743	0.746	0.758	0.758	0.735	0.750	1.3	1.3	100
		sample 2	0.743	0.758	0.762	0.742	0.758				
	1.5	sample 1	1.46	1.46	1.47	1.49	1.53	1.49	0.8	1.8	99
		sample 2	1.46	1.49	1.49	1.50	1.53				
	2.5	sample 1	2.40	2.43	2.44	2.46	2.43	2.43	0.7	1.2	97
		sample 2	2.38	2.45	2.40	2.47	2.43				

表 4-16 マイクロウェーブ分解-HG-AAS 法の性能評価結果(非脂肪酸系洗浄剤)

分析対象元素	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	濃度($\mu\text{g/g}$)					平均値 ($\mu\text{g/g}$)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
		1st	2nd	3rd	4th	5th					
As	3.75	sample 1	3.87	3.73	3.81	3.86	3.72	3.78	1.6	1.6	101
		sample 2	3.75	3.76	3.83	3.73	3.78				
	7.5	sample 1	7.53	7.19	7.64	7.67	7.33	7.46	2.0	2.1	100
		sample 2	7.47	7.45	7.29	7.59	7.49				
	12.5	sample 1	12.3	12.3	12.1	12.2	12.1	12.2	1.1	1.2	97
		sample 2	12.2	11.9	12.0	12.3	12.0				