厚生労働行政推進調査事業費補助金
（医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス政策研究事業研究事業）
分担研究報告書

医薬部外品原料規格の整備に関する試験法の開発研究

分担課題名
微量元素不純物を対象とした高度分析機器による試験法導入・改正のための検討

研究分担者　久保田 領志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第二室長

要旨

医薬部外品原料規格（外原規）に収載される無機原料の純度試験においては、重金属等の評価に従来の比色法が用いられているが、選択性や定量性に課題が指摘されている。そこで本研究では、外原規収載の無機原料を対象として、ヒ素及び鉛の含有状況の把握と、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法（EDXRF）における検量線法の適用可能性について検討した。まず、マイクロ波分解－ICP-MS により各元素の含有量を評価した結果、ヒ素及び鉛はいずれも複数の試料から検出され、その濃度は一定範囲に分布することが確認された。また、外原規の限度値に対する割合の評価から原料特性に依存した含有状況が認められ、さらに現行試験法との比較により、前処理条件の違いに起因する総元素含有量の過小評価の可能性が示唆された。EDXRF の検量線法の評価では、標準液添加試料を用いた検討により、ICP-MS の定量値に対して 80%以上の良好な一致が得られ、試料均一性も RSD で 6%以下と概して良好であった。さらに、EDXRF の検量線法と ICP-MS の測定値について Bland-Altman 解析の結果、鉛は顕著な系統的偏りは認められず良好な一致性を示し、ヒ素はやや低値傾向が認められるものの、実用上許容可能な範囲内であった。標準添加試料による FP 法と検量線法との比較では、ヒ素及び鉛のいずれにおいても検量線法に比べてプロットの散らばり及び 1 : 1 の線からの乖離が認められ、特にヒ素において一致性は十分とはいえなかった。これは、FP 法が理論的なマトリックス補正に基づくのに対し、検量線法では実試料に近いマトリックス条件を反映した補正が可能であるという補正手法の違いに加え、ヒ素が低エネルギーの特性 X 線を有し、主成分元素による信号減衰の影響を受けやすいことに起因すると考えられた。以上の結果から、EDXRF の検量線法は無機原料中のヒ素及び鉛の定量に対して概ね良好な一致性を示し、適用可能な分析手法であることが示された。一方で、ヒ素の定量においてはマトリックス効果による過小評価の可能性に留意する必要がある。

A. 研究目的

医薬部外品原料規格 2021（以下、外原規と記す）[1]は、日本薬局方、食品添加物公定書及び日本産業規格に収載されている成分規格以外の医薬部外品等の原料として配合が認められる成分をまとめた日本の化粧品等の原料管理に資する唯一の国内規制で、日本の医薬部外品・化粧品等の品質、安全性を担保する一翼を担っている。一方で、複数の旧規格の統合による各規格間の差異、分析精度が担保されていない旧来の分析法や有害試薬の使用等、改正するべき課題が多数ある状況となっている。

外原規の各条規定にある“純度試験”は、医薬部外品原料が一定の純度を満たしていることを確認して製品品質の均一性を保つ「品質保証」や、有害な不純物（重金属、残留溶媒等）が限度値規定未満であることを確認してそれを配合した製品の使用者の健康被害を防ぐ「安全性の確保」等の目的があるが、重金属の多くは比色法が規定されているため、比較液として鉛標準液であるため検査結果が“鉛として”となること、鉛ほどの呈色強度はないが、他にも呈色する金属類があるために個別元素に対する選択性・特異性が乏しいこと、呈色強度を目視して判定するために検査員の主観による誤差が生じる等の問題点がある。

そこで本研究では、外原規の微量元素不純物（重金属等）において、現行法の問題点を解消するため、高度分析機器による試験法の導入・改正のための検討として、前処理が簡便かつ各元素の個別一斉分析が可能であるエネルギー分散型蛍光X 線分析法（EDXRF）について、外原規収載原料を対象に分析を行い、医薬部外品原料の微量元素不純物試験法としての有用性の評価を試みた。

本年度は、昨年度に引き続き無機原料を対象にヒ素及び鉛について EDXRF の検量線法による検討を行った。

B. 研究方法

本研究で用いた外原規収載原料試料は、日本化粧品工業会提供のオキシ塩化ビスマス、酸化クロム、水酸化クロム及びコンジョウ等 16 種 25 試料（表 1）とした。

本研究では、EDXRF による分析値の妥当性を評価するため、対象とした外原規収載原料試料について、先行研究[2]及び本研究のマイクロ波（MW）分解-誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）による分析値とを比較した。以下に、MW 分解-ICP-MS 及び EDXRF で用いた、装置、試薬、及び試料溶液の調製及び定量（もしくは、試料の調製及び定量）の詳細を示す。

【MW 分解-ICP-MS】

【装置】

・誘導結合プラズマ質量分析計（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、iCAP RQ ICP-MS）
・マイクロ波分解装置（CEM 社製、MARS6）

【試薬】

試薬

・硝酸（関東化学製、Ultrapur）
・フッ化水素酸：富士フイルム和光純薬製（超微量分析用）

・汎用混合標準液 XSTC-622（SPEX 社製）
・ベリリウム標準液（Be100ppm）（富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用）
・ロジウム標準液（Rh1000ppm）（富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用）
・テルル標準液（Te1000ppm）（富士フイルム和光純薬製、JCSS）
・イリジウム標準液（1000ppm）（Acros Organics 製、AAS 分析用）

調製試薬

・10%硝酸
硝酸（関東化学製、Ultrapur）を超純水で希釈し、販売されている硝酸（関東化学製、Ultrapur）を 100%とした濃度として調製した。
・検量線用混合標準液
汎用混合標準液 XSTC-622（SPEX 社製）を 10%硝酸で最大希釈倍率を 100 倍として希釈し、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100 ng/L に調製した。
・内部標準液
富士フイルム和光純薬製のベリリウム標準液、テルル標準液、ロジウム標準液及び Acros Organics 製のイリジウム標準液を調製し、それぞれ 5 µg/L、5 µg/L、0.005 µg/L 及び 0.005 µg/L となるよう 10%硝酸で調製した。

マイクロ波加熱分解による試料溶液の調製

マイクロ波酸分解条件は、試料 0.1 g に対し、硝酸 5 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を添加し、マイクロ波加熱分解装置の加熱条件は 3 段階の加熱プログラム、1．室温から 200℃まで 25 分間で昇温、2. 200℃で 20 分間維持、3．50℃まで冷却、とした。放冷後、分解液はポリエチレン瓶に移し、超純水で分解容器を洗いこみして 50 mL に定容した。

対象元素の As 及び Pb の定量は、ヘリウムによるコリジョンリアクションセルを伴った ICP-MS により、内部標準元素として Rh、Te 及び Ir を用いて定量した。各元素の定量下限値は、それぞれ 0.05 µg/g（As）及び 0.01 µg/g（Pb）であった。

本法（マイクロ波分解-ICP-MS）は、対象試料中の As 及び Pb の含有量の評価に用いるとともに、EDXRF による検量線法の検討において調製した標準液添加試濃度の確認にも用いた。各試料の測定は三併行を基本とし、得られた測定値の平均値を定量値として用いた。

検量線試料

検量線試料は、対象元素を 10ppm の濃度として含む混合標準液を調製し、それを段階希釈して 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100ppb の標準液を調製した。検量線試料を測定して評価した結果、ヒ素及び鉛で良好な直線性（R^2＝0.9999～1）の検量線が得られた。

【EDXRF】

【装置】

・エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（島津製作所製、EDX-7000）

装置の分析条件

定量分析法：ファンダメンタルパラメータ法（FP 法）
・測定対象元素：11Na～92U

・検出器：SDD 半導体検出器
・X 線管球：Rh ターゲット
・管電圧：15kV (Na-S、Cl-V)、50kV (Cr-Co、Ni-Nb, As, Pb、Mo-Xe、Al-U)
・管電流：自動制御
・一次フィルタ：なし(Na-S、Al-U)、#2(Cl-V)、#3 (Cr-Co)、#4(Ni-Nb, As, Pb)、#1(Mo-Xe)
・雰囲気：大気測定
・積分時間：100 秒×2Ch (Na-S、Cl-V)
300 秒×3Ch (Cr-Co、Ni-Nb, As, Pb、Mo-Xe)

定量分析法：検量線法
・測定対象元素：ヒ素、鉛
・検出器：SDD 半導体検出器
・分析線：Askα、PbLβ1
・X 線管球：Rh ターゲット
・管電圧：50 kV
・管電流：自動制御
・積分時間：1800 秒（酸化クロム以外）、3600 秒（酸化クロム）
・分析径：10 mmφ
・雰囲気：大気測定

試料の調製及び定量

検量線法用標準液添加試料の調製は、試料約 3.5～5g をマルチビーズショッカー用粉砕チューブ 50 mL に分取し、これに Pb 及び As 標準液を添加し、50℃で５時間乾燥させた。その後、粉砕用媒体を封入し、振とう器による撹拌又はマルチビーズショッカーによる混合を行った。マルチビーズショッカーでは事前に液体窒素で冷却して行った。

EDXRF における試料の測定容器への充填は、ポリプロピレン製フィルムを底面に張った液体・粉体用ポリエチレン製容器に試料を必要な厚み（深さ）となる量を分取し、同じポリプロピレン製フィルムで封をして行った。

EDXRF の FP 法及び検量線法によるヒ素及び鉛の定量下限値は、各元素の理論標準偏差（1σ）に 10 を乗じて算出した（10σ）。その結果、FP 法の定量下限値は 10.5 μg/g～7810 μg/g（ヒ素、三酸化二ヒ素として）及び 2.97 μg/g～488 μg/g（鉛）で、検量線法の定量下限値は 0.484 μg/g～3.75 μg/g（ヒ素、三酸化二ヒ素として）及び 0.985 μg/g～5.62 μg/g（鉛）であった。なお、FP 法による定量下限値は試料の組成の違いによるマトリックス効果の影響を受けるため、試料により差が認められた。

C. 結果及び考察

マイクロ波分解-ICP-MS による対象試料中ヒ素及び鉛濃度

マイクロ波分解－ICP-MS による各元素の定量値を表 2 に示す。ICP-MS 分析の結果、検出頻度はヒ素が 68%（17/25）、鉛が 72%（18/25）であり、検出濃度はヒ素で 0.0823 μg/g～2.97 μg/g（中央値 0.449 μg/g）、鉛で 0.0583 μg/g～31.3 μg/g（中央値 5.19 μg/g）であった。各元素の試料別の検出状況を見ると、試料番号 I-8 のカオリンでは鉛（31.3 μg/g）が、試料番号 I-17 の酸化鉄（ベンガラ）ではヒ素（2.97 μg/g）がそれぞれ最高値で検出された。

ICP-MS により検出された定量値について、鉛はそのまま（重金属として規定のカオリン、軽質炭酸カルシウム及びコンジョウを含む）、ヒ素は三酸化二ヒ素に換

算して、外原規の各条規定の限度値に対する割合を評価した（表 3）。その結果、ヒ素については最大値が 44%、中央値が 2.5%、最小値が 0.33%、鉛については最大値が 101%、中央値が 1.8%、最小値が 0.013%であった。割合の分布を評価すると、ヒ素では 10%未満の割合が全体の 64%であり、鉛では 10%未満の割合が全体の 54%であった。原料ごとに評価すると、マイカ、カオリン、雲母チタン及び酸化チタンでは鉛及びヒ素のいずれも外原規の限度値に対する割合が 10%以上であった。また、マイクロ波分解-ICP-MS 分析により、マイカ（試料 No.I-9）において外原規規格の限界値の約 100%に相当する鉛の定量値が得られた。外原規の規格値は所定の試験方法に基づいて定義された方法依存の規格であるため、この結果は分析手順の違いを反映している可能性がある。すなわち、外原規の前処理法では総元素含有量が過小評価される可能性が示唆された。

EDXRF の検量線法による定量値の評価（マイクロ波分解-ICP-MS との比較）

表 4 に鉛について EDXRF の検量線法による定量値と ICP-MS による定量値の比較結果及び ICP-MS による試料均一性の評価結果を示す。ICP-MS の定量値に対する EDXRF の検量線法による定量値の割合（%）は最大値 106%、中央値 97%及び最小値 87%であり、ICP-MS の定量値に対して 80%以上の良好な結果が得られていることが確認された。また、標準液添加試料の均一性についてマイクロ波分解-ICP-MS にて各 3 併行試験を行った結果、RSD（%）は最大値 5.6%、中央値 2.5%及び最小値 0.5%であり、試料は均一に調製されていることが確認された。

鉛について、EDXRF の検量線法と ICP-MS の測定値の一致性を Bland–Altman 解析により評価した（図 1）。その結果、平均差（bias）は-0.61 μg/g であり、EDXRF の検量線法は ICP-MS と比較してわずかに低値を示す傾向が認められたものの、その差は小さく、顕著な系統的偏りは認められなかった。95%一致限界は-3.98～2.76 μg/g であり、両分析法の差はこの範囲内に収まることが確認された。また、各プロットは平均値に対してランダムに分布しており、濃度依存的な偏りは認められなかった。さらに、全ての測定値は一致限界内に収まっており、特異的な外れ値は認められなかった。以上の結果から、EDXRF の検量線法は ICP-MS と良好な一致性を示し、無機原料中の鉛の定量に適用可能であることが示された。

表 5 にヒ素について EDXRF の検量線法による定量値と ICP-MS による定量値の比較結果及び ICP-MS による試料均一性の評価結果を示す。ICP-MS の定量値に対する EDXRF 検量線法による定量値の割合（%）は最大値 105%、中央値 95%及び最小値 87%であり、ICP-MS の定量値に対して 80%以上の良好な結果が得られていることが確認された。また、標準液添加試料の均一性についてマイクロ波分解-ICP-MS にて各 3 併行試験を行った結果、RSD（%）は最大値 6.2%、中央値 3.0%及び最小値 0.8%であり、試料は均一に調製されていることが確認された。

ヒ素について、EDXRF の検量線法と

ICP-MS の測定値の一致性を Bland–Altman 解析により評価した（図 2)。その結果、平均差（bias）は-1.37 μg/g であり、EDXRF の検量線法は ICP-MS と比較して低値を示す傾向が認められた。95%一致限界は-4.00～1.27 μg/g であり、両分析法の差はこの範囲内に収まることが確認された。各測定値は平均値に対してランダムに分布しており、濃度依存的な偏りは認められなかった。以上の結果から、EDXRF の検量線法は ICP-MS と概ね良好な一致性を示し、ヒ素についても実用上許容可能な範囲で定量可能であることが示された。

ヒ素について EDXRF の検量線法において低値を示す傾向が認められた要因としては、EDXRF におけるマトリックス効果の影響が考えられる。ヒ素は比較的低エネルギーの特性 X 線を有するため、試料中の共存元素による吸収の影響を受けやすく、特にチタンやケイ素のような主成分元素の含有量が高い無機原料では、自己吸収やマトリックスによる信号減衰が生じやすい。このため、検量線法により一定の補正を行った場合においても、ICP-MS と比較して低値を示したものと考えられる。以上の結果から、EDXRF の検量線法は ICP-MS と概ね良好な一致性を示し、ヒ素についても実用上許容可能な範囲で定量可能であることが示されたが、ヒ素の定量においてはマトリックス効果による過小評価の可能性に留意する必要がある。

EDXRF の FP 法と検量線法の定量値の比較

標準液添加試料について、EDXRF の検量線法及び FP 法による定量値の比較結果を図 3（鉛）及び図 4（ヒ素）に示す。鉛においては、FP 法の定量値は検量線法と比較して 1 : 1 の線付近に概ね分布し、ヒ素と比較して一致性は相対的に良好であったものの、一部の試料においてプロットの散らばりが認められ、完全な一致には至らなかった。一方、ヒ素においては、FP 法の定量値は検量線法と比較して 1 : 1 の線の周囲に分布せず、同一濃度帯においてもプロットのばらつきが認められたことから、両者の一致性は十分とはいえなかった。なお、鉛及びヒ素のいずれにおいても両分析法の測定値間に Spearman の順位相関係数で有意な正の相関関係が認められた。

これらの結果から、FP 法では試料マトリックスの影響を十分に補正することが困難であり、特にヒ素のような元素においては定量精度に限界があることが示唆された。これは、FP 法が理論的なマトリックス補正に基づくのに対し、検量線法では標準液添加試料を用いることで実試料に近いマトリックス条件を反映した補正が可能であるという、両者の補正手法の違いに起因すると考えられる。

D. まとめ

本研究では、外原規収載の無機原料を対象として、マイクロ波分解－ICP-MS によりヒ素及び鉛の含有状況を把握するとともに、EDXRF 検量線法の適用可能性について評価した。ICP-MS 分析の結果、ヒ素及び鉛はいずれも複数の試料から検出され、その濃度は一定の範囲に分布して

いることが確認された。また、外原規の限度値に対する割合の評価から、原料特性に依存した含有状況が認められ、さらに現行試験法との比較により、前処理条件の違いに起因する総元素含有量の過小評価の可能性が示唆された。

EDXRF 検量線法の評価では、標準液添加試料を用いた検討により、ICP-MS 定量値に対して 80%以上の良好な一致が得られ、試料均一性も RSD で 6%以下と良好であった。さらに、Bland–Altman 解析の結果、鉛については顕著な系統的偏りは認められず良好な一致性を示し、ヒ素についてもやや低値傾向が認められるものの、実用上許容可能な範囲内であった。

一方、標準液添加試料を用いた FP 法との比較では、ヒ素及び鉛のいずれにおいても検量線法に比べてプロットの散らばり及び 1：1 の線からの乖離が認められ、特にヒ素においては一致性が十分とはいえなかった。これは、FP 法が理論的なマトリックス補正に基づくのに対し、検量線法では標準液添加試料を用いることで実試料に近いマトリックス条件を反映した補正が可能であるという補正手法の違いに起因すると考えられる。加えて、ヒ素は比較的低エネルギーの特性 X 線を有するため、チタンやケイ素のような主成分元素を多く含む無機原料では信号減衰の影響を受けやすく、これが不一致を増大させた要因と考えられた。

以上の結果から、EDXRF の検量線法は無機原料中のヒ素及び鉛の定量に対して概ね良好な一致性を示し、適用可能な分析手法であることが示された。一方で、ヒ素の定量においてはマトリックス効果による過小評価の可能性があることから、その影響に留意する必要がある。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E.2 学会発表

1) 久保田領志, 東阪嘉子, 内山奈穂子（2025）：医薬部外品原料規格における金属不純物試験法に関する検討：マイクロ波分解－誘導結合プラズマ質量分析法とエネルギー分散型蛍光 X 線分析法の比較, 第 50 回日本香粧品学会学術大会, 東京（ハイブリッド）, 7 月 4 日, 講演要旨集, P-05.

2) 久保田領志, 東阪嘉子, 内山奈穂子（2026）：エネルギー分散型蛍光 X 線分析法による医薬部外品原料規格の元素不純物試験法に関する検討, 日本薬学会第 146 年会, 大坂, 3 月 27 日, 講演要旨集, 27-51-pm2-01.

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
   なし
2. 実用新案登録
   なし
3. その他
   なし

G. 引用文献

1) 厚生労働省、医薬部外品原料規格 2021 について(薬生発 0325 第 1 号、令和 3 年 3 月 25 日)

2) 久保田ら、マイクロ波分解－誘導結合プラズマ質量分析法による化粧品中の微量金属不純物分析法の検討，日本香粧品学会誌，44(4), 289–294.の微量金属不純物分析法の検討，日本香粧品学会誌，44(4), 289–294.

表 1　医薬部外品原料の試料情報とEDXRFのFP法に用いた化学式

試料番号	外原規名称	主な構成元素	化学式	EDXRFのFP法にて使用した化学式
I-1	オキシ塩化ビスマス	Bi	BiClO	BiClO
I-2	黒酸化鉄	Fe	Fe_3O_4	Fe_3O_4
I-3	黒酸化鉄	Fe	Fe3O4	Fe_3O_4
I-4	水酸化クロム	Cr	$Cr_2O(OH)_4$	$Cr_2O_5H_4$
I-5	水酸化クロム	Cr	$Cr_2O(OH)_4$	$Cr_2O_5H_4$
I-6	酸化クロム	Cr	Cr_2O_3	Cr_2O_3
I-7	コンジョウ	Fe	$Fe(NH_4)[Fe(CN)_6$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$Fe_2N_7C_6H_4$
I-8	カオリン	Al	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$Al_2Si_2O_9H_4$
I-9	マイカ	Al	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$K_2Al_6Si_6O_{24}H_4$
I-10	マイカ	Al	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$K_2Al_6Si_6O_{24}H_4$
I-11	マイカ	Al	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$K_2Al_6Si_6O_{24}H_4$
I-12	マイカ	Al	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$K_2Al_6Si_6O_{24}H_4$
I-13	微粒子酸化チタン	Ti	TiO_2	TiO_2
I-14	微粒子酸化チタン	Ti	TiO_2	TiO_2
I-15	軽質炭酸カルシウム	–	$CaCO_3$	$CaCO_3$
I-16	ベンガラ	Fe	Fe_2O_3	Fe_2O_3
I-17	ベンガラ	Fe	Fe_2O_3	Fe_2O_3
I-18	タルク	Mg	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	$Mg_3Si_4O_{12}H_2$
I-19	タルク・ケイフッ化カリウム焼成物	Mg, Al	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, K_2SiF_6	K_2SiF_6, $Si_4Mg_3O_{12}H_2$
I-20	雲母チタン	Al, Ti	$K_2Al_6Si_6O_{24}H_4$, TiO_2	$K_2Al_6Si_6O_{24}H_4$, TiO_2
I-21	酸化チタン	Ti	TiO_2	TiO_2
I-22	酸化チタン	Ti	TiO_2	TiO_2
I-23	黄酸化鉄	Fe	FeO(OH), $Fe_2(OH)_6$	FeO_2H
I-24	黄酸化鉄	Fe	FeO(OH), $Fe_2(OH)_6$	FeO_2H
I-25	酸化亜鉛	Zn	ZnO	ZnO

表２　　マイクロ波分解-ICP-MSによる外原規収載原料中のヒ素及び鉛濃度

試料番号	外原規名称	主な構成元素	濃度（μg/g）			外原規における鉛及びヒ素の各条限度値（μg/g）	
			As	As_2O_3	Pb	As_2O_3	Pb
I-1	オキシ塩化ビスマス	Bi	ND	0.66	1.78	≤5	≤40
I-2	黒酸化鉄	Fe	0.0823	1.086	ND	≤10	≤40
I-3	黒酸化鉄	Fe	0.212	2.797	0.0583	≤10	≤40
I-4	水酸化クロム	Cr	0.970	12.81	0.343	≤10	≤30
I-5	水酸化クロム	Cr	0.253	3.341	0.729	≤10	≤30
I-6	酸化クロム	Cr	ND	0.33	0.104	≤10	≤30
I-7	コンジョウ	Fe	0.0945	2.496	0.369	<5	<30(重金属)
I-8	カオリン	Al	1.20	31.67	31.3	≤5	<50(重金属)
I-9	マイカ	Al	1.02	27.01	30.3	≤5	≤30
I-10	マイカ	Al	1.67	44.09	16.1	≤5	≤30
I-11	マイカ	Al	0.449	11.846	13.1	≤5	≤30
I-12	マイカ	Al	1.16	30.68	16.8	≤5	≤30
I-13	微粒子酸化チタン	Ti	ND	0	5.30	≤10	≤50
I-14	微粒子酸化チタン	Ti	ND	0.33	5.08	≤10	≤50
I-15	軽質炭酸カルシウム	–	ND	1	ND	≤5	<20(重金属)
I-16	ベンガラ	Fe	0.0890	1.175	ND	≤10	≤40
I-17	ベンガラ	Fe	2.97	39.17	0.186	≤10	≤40
I-18	タルク	Mg, Al	ND	1	ND	≤5	≤20
I-19	タルク・ケイフッ化カリウム焼成物	Mg, Al	ND	0	ND	≤5	≤20
I-20	雲母チタン	Al, Ti	1.73	22.78	12.5	≤10	≤30
I-21	酸化チタン	Ti	0.122	1.617	4.52	≤10	≤50
I-22	酸化チタン	Ti	1.00	13.23	14.5	≤10	≤50
I-23	黄酸化鉄	Fe	0.212	2.801	ND	≤10	≤40
I-24	黄酸化鉄	Fe	0.144	1.896	ND	≤10	≤40
I-25	酸化亜鉛	Zn	ND	2	7.52	≤2	混濁しない(重金属)
	最大値 (μg/g)		2.97	2.97	31.3		
	中央値 (μg/g)		0.449	0.449	5.19		
	最小値 (μg/g)		0.0823	0.0823	0.0583		
	検出数 (*n*)		17	17	18		
	検出頻度(%)		68	68	72		
	定量下限値 (LOQ) (μg/g)		0.05	0.05	0.01		

表3　マイクロ波分解-ICP-MSによる定量値の外原規のヒ素及び鉛の限度値に対する割合

試料番号	外原規名称	定量値／外原規限度値（%）		外原規における鉛及びヒ素の各条限度値（μg/g）	
		As_2O_3	Pb	As_2O_3	Pb
I-1	オキシ塩化ビスマス	0.66	4.4	≤5	≤40
I-2	黒酸化鉄	1.1	0.013	≤10	≤40
I-3	黒酸化鉄	2.8	0.15	≤10	≤40
I-4	水酸化クロム	13	1.1	≤10	≤30
I-5	水酸化クロム	3.3	2.4	≤10	≤30
I-6	酸化クロム	0.33	0.35	≤10	≤30
I-7	コンジョウ	2.5	1.2	≤5	<30(重金属)
I-8	カオリン	32	63	≤5	<50(重金属)
I-9	マイカ	27	101	≤5	≤30
I-10	マイカ	44	54	≤5	≤30
I-11	マイカ	12	44	≤5	≤30
I-12	マイカ	31	56	≤5	≤30
I-13	微粒子酸化チタン	0.33	11	≤10	≤50
I-14	微粒子酸化チタン	0.33	10	≤10	≤50
I-15	軽質炭酸カルシウム	0.66	0.025	≤5	<20(重金属)
I-16	ベンガラ	1.2	0.013	≤10	≤40
I-17	ベンガラ	39	0.47	≤10	≤40
I-18	タルク	0.66	0.025	≤5	≤20
I-19	タルク・ケイフッ化カリウム焼成物	0.66	0.025	≤5	≤20
I-20	雲母チタン	23	42	≤10	≤30
I-21	酸化チタン	1.6	9.0	≤10	≤50
I-22	酸化チタン	13	29	≤10	≤50
I-23	黄酸化鉄	2.8	0.013	≤10	≤40
I-24	黄酸化鉄	1.9	0.013	≤10	≤40
I-25	酸化亜鉛	1.7	ー	≤2	混濁しない(重金属)

表4　EDXRF・検量線法による鉛の定量結果（ICP-MSとの比較及び試料均一性の評価）

外原規名称	BG（μg/g）	添加濃度（μg/g）	EDXRF測定値（μg/g）	ICP-MS		EDXRF測定値／ICP-MS測定値（%）
				測定値（μg/g）	RSD（%）	
酸化チタン	4.5	20	23.5	27.0	4.8	87
	4.5	15	19.3	21.4	3.0	90
マイカ	30.3	20	54.5	53.2	0.50	102
	30.3	15	50.2	47.5	2.4	106
雲母チタン	12.5	20	31.6	32.8	1.2	96
	12.5	15	27.4	27.6	1.1	99
タルク・ケイフッ化カリウム焼成物	ND	20	20	20.4	2.6	98
	ND	15	15.1	14.9	1.8	101
タルク	ND	20	19.7	20.9	5.6	94
	ND	15	16.3	15.6	5.3	104
酸化クロム	0.1	20	19.8	22.4	2.6	88
	0.1	15	15.6	16.6	1.8	94

BG：バックグラウンド濃度（ICP-MSで測定）、ICP-MSの測定値：n =3の平均値

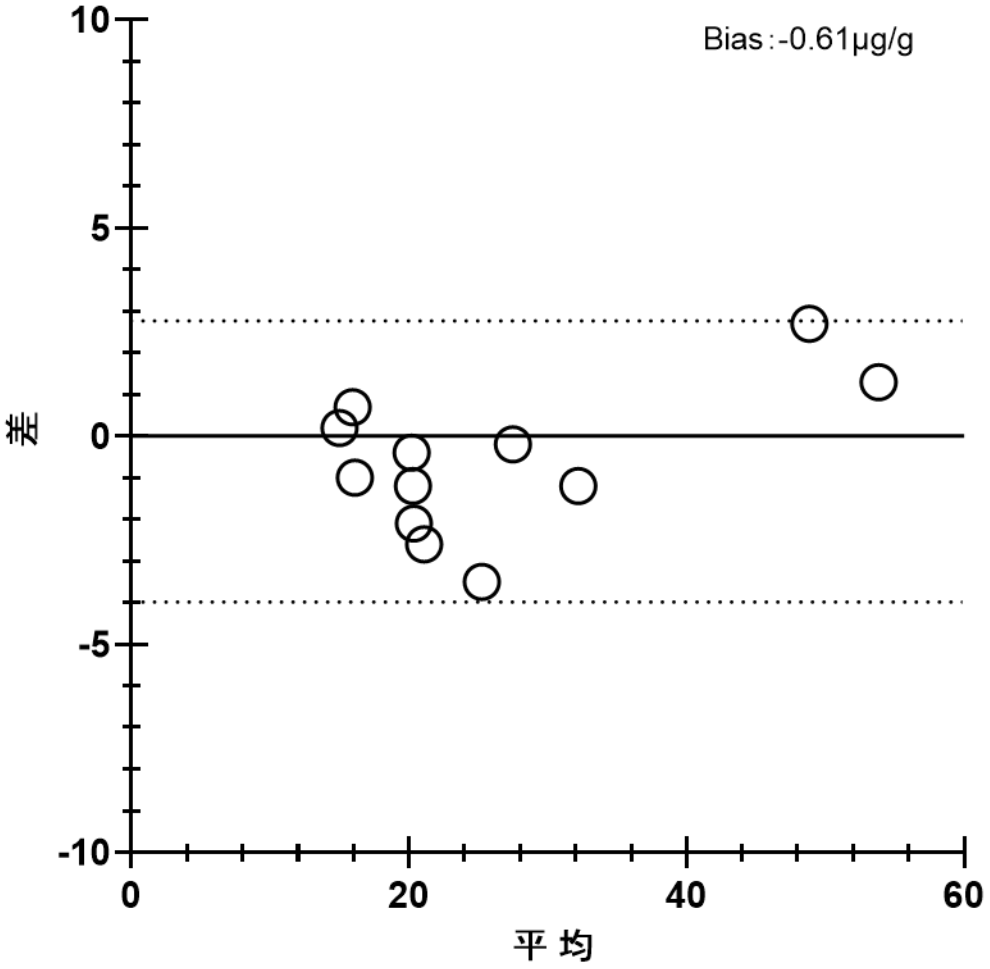


図１　鉛における EDXRF の検量線法と ICP-MS の測定値の Bland–Altman プロット

表5　EDXRF・検量線法によるヒ素の定量結果（ICP-MSとの比較及び試料均一性の評価）

外原規名称	BG（μg/g）	添加濃度（μg/g）	EDXRF測定値（μg/g）	ICP-MS		EDXRF測定値／ICP-MS測定値（%）
				測定値（μg/g）	RSD（%）	
酸化チタン	0.12	30	30.1	33.6	4.9	90
	0.12	20	19.9	22.8	3.4	87
マイカ	1	30	31.2	33.9	2.1	92
	1	15	15.3	17.1	2.0	89
雲母チタン	1.7	30	31.7	34.0	1.2	93
	1.7	20	21.7	23.1	0.9	94
タルク・ケイフッ化カリウム焼成物	ND	30	30.8	31.2	0.8	99
	ND	15	15.3	14.6	3.3	105
タルク	ND	30	29.1	29.6	6.2	98
	ND	15	14.8	14.2	5.0	104
酸化クロム	ND	30	28.7	30.1	3.3	95
	ND	20	19.3	20.1	2.7	96

BG：バックグラウンド濃度（ICP-MSで測定）、ICP-MSの測定値：n =3の平均値

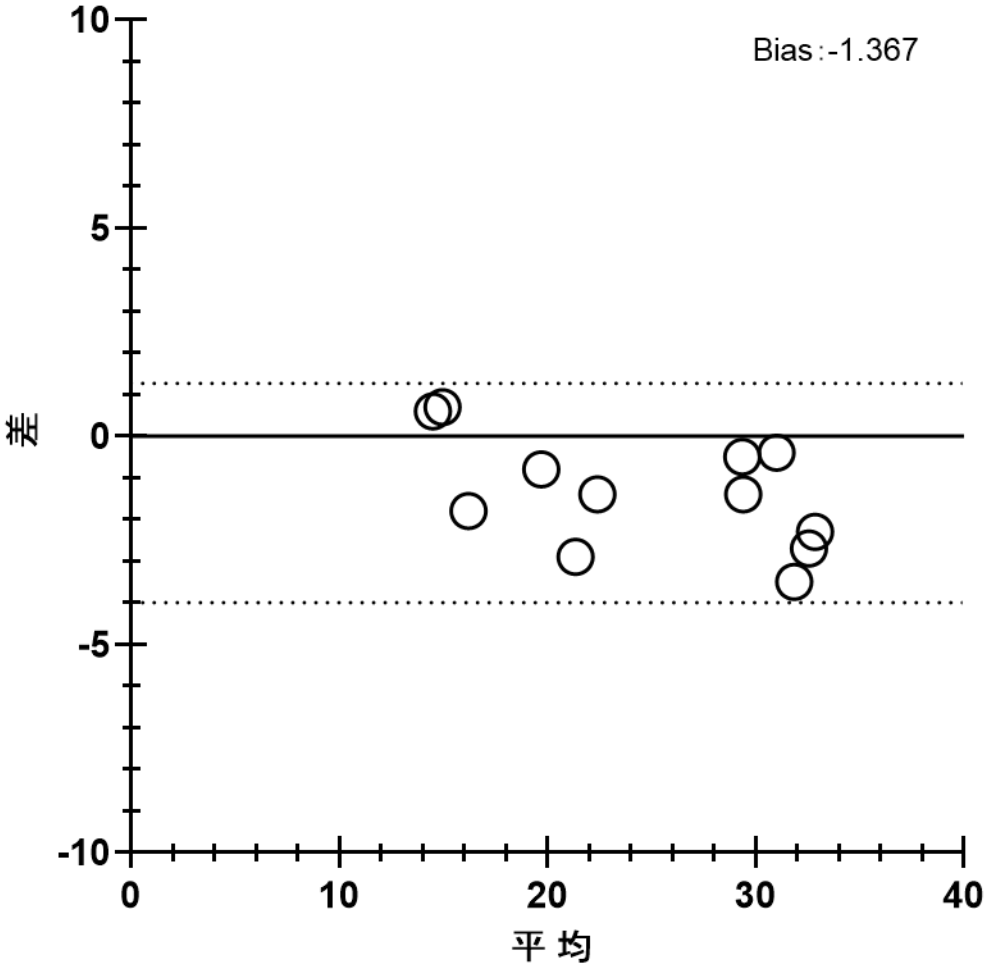


図 2　ヒ素における EDXRF の検量線法と ICP-MS の測定値の Bland–Altman プロット

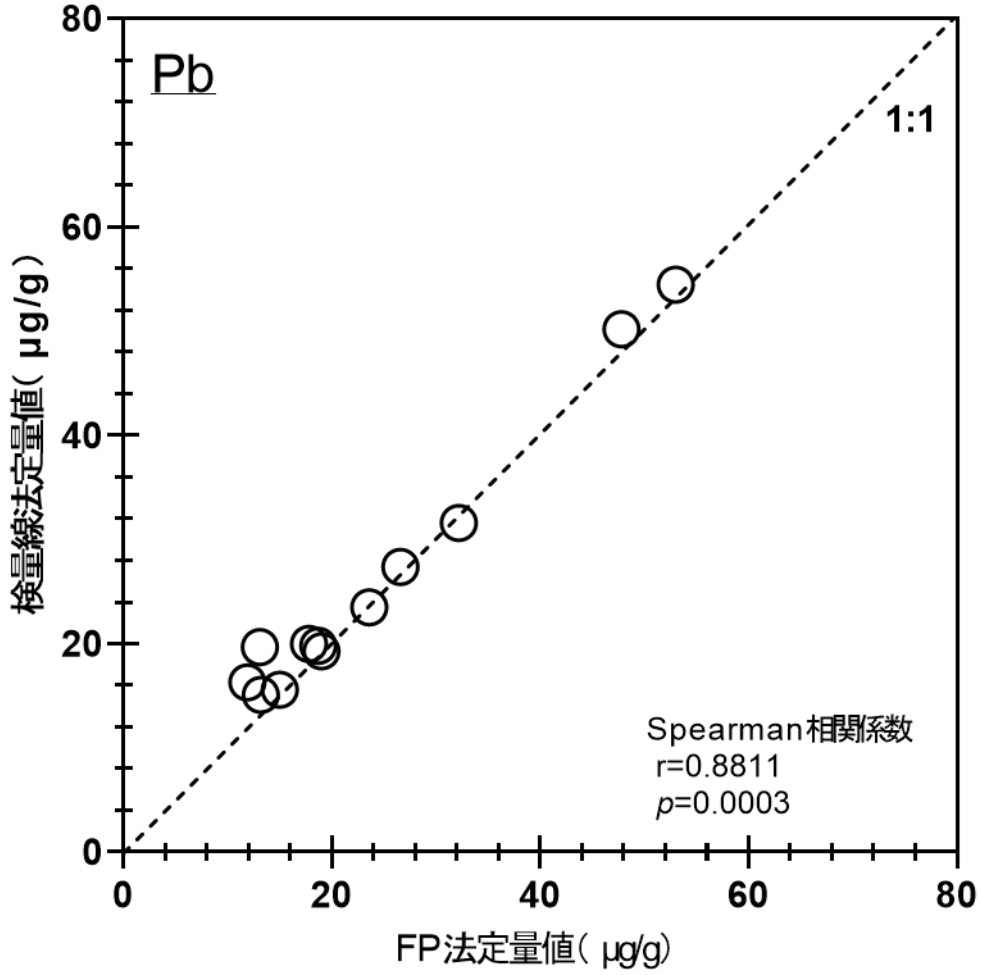


図 3　鉛における EDXRF の FP 法と検量線法の定量値の相関関係

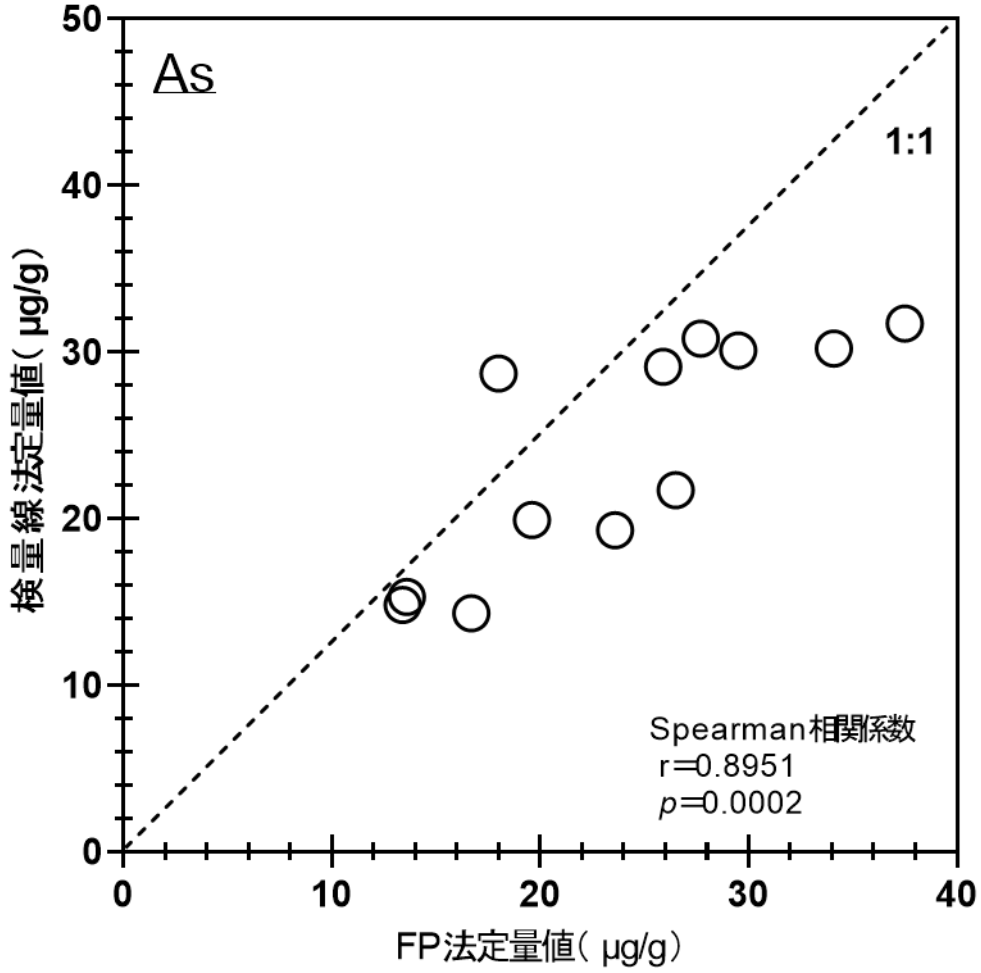


図４　ヒ素における EDXRF の FP 法と検量線法の定量値の相関関係