

＜その2＞ポリエチレンテレフタレート（PET）におけるアンチモン、 ゲルマニウムの溶出試験法の改良

研究協力者 柿本幸子 池辺克彦 大阪府立公衆衛生研究所

A. 研究目的

ポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate、PET）は、熱可塑性ポリエステルの一つであり、テレフタル酸またはそのジメチルエステルとエチレングリコールの縮重合物である。PETは強靱性、耐薬品性、透明性に優れており、繊維、フィルム、食品用途では中空成形容器、トレーなどに、ガラス繊維を加えた強化PETは電子部品、自動車などに使用されている。また、我が国のPETの生産量は約70万トン（2000年）で年々需要が増える傾向にある^{1,2)}。

透明度の高い製品を製造する場合には、触媒としてアンチモン、ゲルマニウムが使用されるが、製品中にごく微量であるが残留する。アンチモンの経口中毒として、激しい嘔吐、粘膜壊死、下痢、ゲルマニウムの毒性として、著しい体温低下、下痢、チアノーゼなどが観察される。そのため、食品衛生法では溶出試験でアンチモン0.05 ppm以下、ゲルマニウムでは0.10 ppm以下と定められている。食品衛生法で定める規格試験³⁻⁶⁾ではゲルマニウムは回収率、相対標準偏差ともに優れているが、アンチモンの回収率は決して良好とはいえない。また、溶出液の灰化時間に約4時間、更にゲルマニウムでは抽出操作に約2時間と長時間を必要とし、さらにゲルマニウムでは人体に有害で規制の対象となっている四塩化炭素を使用している。そこで、広く試験研究機関で汎用されているフレイムレス原子吸光光度計、また高感度、高精度に多元素を同時に分析できる高周波誘導結合プラズマ発光分析

装置、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置を使用して、簡単、迅速に精度よく、しかも四塩化炭素を使用しない安全な方法でアンチモン及びゲルマニウム試験法を確立することを目的として本研究を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

市販のPET製無色透明のボトル10試料：A社（果実・野菜ミックスジュース 930 g、清涼飲料水 500 mL）、B社（炭酸飲料 500 mL、30%混合果汁入り飲料 500 mL）、C、F、G社（清涼飲料水 500 mL）、D社（炭酸飲料 500 mL）、E社（ウーロン茶飲料 500 mL）、H社（30%混合果汁入り飲料 500 mL）、PET原材料のペレット3試料、PETの原材料ペレットパウダー1試料、PET繊維からできたネット1試料

2. 試薬及び試液

アンチモン、ゲルマニウム、ケイ素はいずれも和光純薬工業（株）製1000 ppm原子吸光分析用標準液を使用した。硝酸、硫酸、塩酸は和光純薬工業（株）製有害金属測定用、酢酸は和光純薬工業（株）製試薬特級を、水素化ホウ素ナトリウムは和光純薬工業（株）製原子吸光分析用を使用した。酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム・6水和物は和光純薬工業（株）製試薬特級を使用した。水は使用用途によってイオン交換水、または超純水を使用した。水素化物発生装置には、1 mol/L塩酸、1%水素化ホウ素ナトリウム（1 mol/L水酸化ナトリウム溶液）を使用した。

3. 装置

フレイムレス原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ（株）製 AA-855 フレイムレスアトマイザ FLA-100 型

高周波誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）：セイコーインスツルメンツ（株）製 SPS-1200A

高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：島津製作所（株）製 ICPM-8500

水素化物発生装置：セイコーインスツルメンツ（株）製 HYDRIDE GENERATOR MODEL THG-1200

分光光度計：日立製作所（株）製 U-3210 形自記分光光度計

蛍光 X 線分析装置：日本電子（株）製 ELEMENT ANALYZER JSX-3201

電気炉：ヤマト科学（株）製 Muffle Furnace FP41

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）：日本分光（株）製 FT/IR-350

純水製造装置：ヤマト科学（株）Autostill WA53/73

超純水製造装置：Millipore（株）製 MILLI-QLabo

4. フレイムレス原子吸光光度計測定条件

アンチモン 測定波長：217.6 nm、感度：0.25；乾燥電流値：20 A、時間：30 s；灰化電流値：50 A、時間：30 s；原子化電流値：220 A、時間：5 s

ゲルマニウム 測定波長：265.2 nm、感度：0.3；乾燥電流値：20 A、時間：30 s；灰化電流値：50 A、時間：30 s；原子化電流値：300 A、時間：5 s

アンチモン、ゲルマニウム共にランプ電流値：12 mA、アルゴン流量：2.0 L/min、サンプル量：10 μL

5. 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置

測定条件

高周波出力：1.2 kW、アンチモン測定波長：231.147 nm、ゲルマニウム測定波長：265.118 nm、キャリアガス：Ar 1 L/min、プラズマガス：Ar 16 L/min、補助ガス：Ar 0.5 L/min

6. 高周波誘導結合プラズマ質量分析装置

測定条件

高周波出力：1.2 kW、サンプリング深さ：5.0 mm、クーラントガス：Ar 7.0 L/min、プラズマガス：Ar 1.5 L/min、キャリアガス：Ar 0.56 L/min、測定質量数：アンチモン（121、123）、ゲルマニウム（72、73、74）

7. 試験溶液の調製

PET 容器は 4%酢酸溶液を充填し、60℃、30 分間溶出を行い、その溶出液を試験溶液とした。合成樹脂などでは、表面積 1 cm² 当たり 2 mL の割合で調製した試験溶液の濃度で示しているが、液体を満たせる試料については、下記に示す換算溶出量として求めた。

$$\text{換算溶出量} = \text{試験溶液の濃度} \times \text{溶出溶媒量} / \text{表面積} \times 2$$

PET 製品の原材料となるペレットの表面積は測れないので、1 g を 1 cm² と考え、1 g あたり 2 mL の溶媒で溶出することとした。ネットは、ゴム芯の周りを PET 繊維で覆ってある製品のため、繊維とゴムそれぞれの重量を測定し、繊維 1 g に溶出溶媒 2 mL の割合になるように溶出量を換算して算出した。

PET 原材料のペレット、ペレットパウダー、ネットは溶出液に浮遊物が見られたので、溶出液を濾過し試験溶液とした。

8. 添加回収実験

PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの標準溶液を含んだ 4%酢酸溶液を充填し、60℃、30 分間溶出試験（n=5）を行い、本法に従い試験操作を行った。

C. 研究結果及び考察

1. 測定用試験溶液に使用する酸の種類 の検討

試験溶液の酸の種類を検討するために、水溶液、4%酢酸溶液、0.5 mol/L 硝酸溶液、10%硫酸溶液でそれぞれ調製したアンチモン、ゲルマニウム標準溶液をフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で測定した。その結果、10%硫酸溶液ではゲルマニウムがフレイムレス原子吸光光度計測定時に GeS、GeO になって昇華するため測定できなかった。また、ICP-MS では硫酸の粘性による噴霧効率が低下することにより、アンチモン、ゲルマニウムは最も強度の高かった水溶液に比べて約 20-30% の強度しか検出されなかった。以上のことより 10%硫酸溶液は試験溶液として使用することは不適と考えた。一方、アンチモン、ゲルマニウムの 0.5 mol/L 硝酸溶液、4%酢酸溶液、水溶液は、フレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で図 1-4 に示すように良好な直線性が得られた。そのため、どの溶液を選択しても十分なピーク強度を得られると考え、公定法で PET の溶出試験に用いている 4%酢酸溶出液を直接測定溶液として分析に供する簡便な方法を検討した。

2. 溶出液中の共存元素による干渉作用

4%酢酸溶出液を直接測定した場合、溶出液中の共存元素により測定対象物質が干渉を受ける可能性があるため、まず PET 溶出液について ICP-MS で定性分析を行い共存元素を調べた。その結果、質量数 28 の大きなピークが検出された。これは、酢酸溶液中の炭素、酸素、窒素原子等による多原子イオンの干渉を受けている可能性も考えられたが、ケイ素のマススペクトルと重なったため、ケイ素に由来するピークであることが分かった。

そこで、ケイ素によるアンチモン、ゲルマ

ニウムに与える影響を検討するために、標準溶液にケイ素を添加してフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で分析を行った。フレイムレス原子吸光光度計では、アンチモン 0.2 ppm、ゲルマニウム 0.4 ppm 標準溶液 (0.5 mol/L 硝酸溶液) の 10、100、1000 倍の濃度になるようにケイ素を添加し、強度の変化を見た。その結果、アンチモンについては、ケイ素の濃度が増加してもほとんど変化はなかったが、ゲルマニウムについては若干増感作用を認めた。一方 ICP-MS では、アンチモン 25 ppb の 40-200 倍、ゲルマニウム 50 ppb の 20-100 倍になるようにケイ素を添加し測定したが、ケイ素の濃度が増加してもアンチモン、ゲルマニウムの強度の変化はほとんどなかった。ICP-MS での 4%酢酸溶出液中のケイ素による干渉はないと考えられた。

また、ICP-MS では、酢酸溶液中の他の共存元素によるインターフェース部の汚れからイオン透過率が変化し、測定元素の強度が変化することが考えられるため、4%酢酸標準溶液を 10 回連続測定して、アンチモン、ゲルマニウムの強度の変化を検討した。測定は干渉作用の影響をみるため、ゲルマニウムは 72、73、74 の質量数を、アンチモンは 121、123 の質量数で測定した。その結果、図 5 に示すようにアンチモン、ゲルマニウムは、共存元素の干渉作用を受けなく、ほとんど強度の変化なしに測定することができた。定量は最も同位体比率の大きい質量数であるアンチモン：121、ゲルマニウム：74 をそれぞれ選択した。

以上のことから、4%酢酸溶出液を直接試験溶液としてフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS に供することは問題ないと考えられた。

3. 公定法での添加回収実験

公定法に従い、PET 容器を使用して溶出試験の添加回収実験（アンチモン 0.05 ppm、ゲルマニウム 0.10 ppm）を行った。PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの 4%酢酸溶液を充填し、溶出液を試験溶液として以下分析を行った。その結果、ゲルマニウムの回収率は 102%、相対標準偏差は 2.3%と良好であった。一方、アンチモンの回収率は 73%、相対標準偏差は 5.2%であり、良好な回収率は得られなかった。そこで、ヨード・L-アスコルビン酸試液と反応後のアンチモン標準溶液（濃度：blank、0.1 ppm、0.2 ppm、0.3 ppm）を冷暗所で保存し、10 日間連続で吸光度の測定を行い、その経時変化を調べた。その結果、図 6 に示すように 3 日目まではほぼ安定した数値と検量線が得られたが、それ以上の日が経つにつれて一定の吸光度を示さなくなった。すなわち、反応後のアンチモン標準物質が不安定であることが、回収率が低下した一因であると考えられた。

4. 本試験法による添加回収実験

フレイムレス原子吸光光度計、ICP、ICP-MS を用いて、PET 溶出試験の添加回収実験を行った（フレイムレス原子吸光光度計で測定する場合の添加濃度：アンチモン 0.05 ppm、ゲルマニウム 0.10 ppm；ICP、ICP-MS で測定する場合の添加濃度：アンチモン 0.025 ppm、ゲルマニウム 0.050 ppm）。

その結果、フレイムレス原子吸光光度計では、アンチモン、ゲルマニウムの回収率はそれぞれ 96、99%、相対標準偏差は 1.8、1.9%と良好な値を示し、また ICP-MS ではアンチモン、ゲルマニウムの回収率は、それぞれ 101%、100%と、相対標準偏差も 2.3、1.7%と良好な結果が得られた。同じ試験溶液を ICP を用いて（アンチモンについては必要に

応じて水素化物発生装置を接続して）分析した結果、アンチモン、ゲルマニウムの回収率は 104、98%、相対標準偏差は、それぞれ 9.5、17.8%であった（表 1）。ICP でそれぞれの標準溶液の検量線を作成すると、水素化したアンチモン（blank、10 ppb、25 ppb、50 ppb、75 ppb）もゲルマニウム（blank、20 ppb、50 ppb、100 ppb、150 ppb）も良好な直線性が得られた。アンチモンの規格値 0.05 ppmは、還元せずに ICP で測定することも十分可能であったが、本研究では ICP に水素化物発生装置を用いて強度を上げて測定を行った。

5. PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウムの含有量

PET 試料 0.5 g を石英るつぼにとり、バーナーの間接火でゆっくりと炭化させた試料を電気炉で乾式灰化を行った。アンチモンを分析する場合は、試料に酸化マグネシウム少量を加えアルカリ性にし、50%硝酸マグネシウム・6水和物溶液 0.5 mL で浸潤させた後、試料を乾燥させてから乾式灰化した。試料は白くなるまで灰化させ、0.5 mol/L 硝酸溶液で溶解しそれぞれ希釈して分析を行った⁷⁾。その結果、アンチモンの回収率は 97%、相対標準偏差は 1.0%で、ゲルマニウムの回収率は 104%、相対標準偏差は 0.2%と良好であった。

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）で PET であると確認した（図 7）市販の 10 試料の PET 製品と原材料のペレット 3 試料、ペレットを粉砕したパウダー 1 試料、PET 製のネット 1 試料の材質中のアンチモン、ゲルマニウムの含有量の分析を試みた。

まず、蛍光 X 線分析装置で材質成分中にアンチモン、ゲルマニウムのいずれの元素が含まれているか定性分析を行った。PET ペレット 1、3、ネット、PET 容器 2、4、7、9 でアンチモンが認められ、PET ペレット 2、PET

パウダー 1、PET 容器 1、3、5、6、8、10 でゲルマニウムが認められた。

これらの試料で上記の方法により灰化操作を行い、フレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウム含有量の定量分析を行った。その結果、アンチモンで 169~260 ppm、ゲルマニウムで 28~57 ppm であり、異なる PET 製品でもアンチモン、ゲルマニウムのそれぞれの含有量に大きな差はないことがわかった (表 2)。また、蛍光 X 線の分析では、試料中元素の含有量が ppm オーダーで微量のため定量結果との相関性は認められなかったが、定性試験には有用であった。

6. 公定法及び本試験法による PET 容器の溶出試験

アンチモンまたはゲルマニウムを含有していることを確認した PET 容器 10 試料に 4% 酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験を行い、公定法及び本試験法に従ってフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で分析を行った。その結果、アンチモン、ゲルマニウム共に検出されなかったため、さらに厳しい条件である 95°C、30 分間の溶出試験を行い、ICP-MS で測定を行ったが、アンチモン、ゲルマニウムはいずれの試料からも検出されなかった (表 3)。

7. PET 容器の原材料となるペレット等の溶出試験

PET ペレット 3 試料、PET パウダー 1 試料、ネット 1 試料に 4% 酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験を行い、ICP-MS で測定した。PET 容器とほぼ同濃度のアンチモンが検出されたペレット 1、3 では、それぞれ 11.6 ppb、21.6 ppb のアンチモンが溶出された。60°C、30 分間の溶出試験で用いたペレット 1、3 を使って更に 95°C、30 分間溶出試験を行ったと

ころ、それぞれ 17.9 ppb、29.3 ppb とやや多くアンチモンが溶出され、溶出条件が厳しいほど溶出されやすい傾向にあった。一方、ペレットを粉砕した PET パウダー 1 では、ペレット 2 に比べ材質中のゲルマニウムの濃度比が 1.7 倍であるのに対し、60°C 30 分間の溶出試験では、ゲルマニウムの溶出量がペレット 2 で 2.5 ppb、パウダー 1 で 43.6 ppb であり、パウダーにするとペレットより約 10 倍溶出されやすい結果となった。また、ネット材質中でのアンチモンは 214 ppm とペレット 1 とほぼ同濃度であったが、60°C、30 分間の溶出試験で溶出されたアンチモンは 1,273.2 ppb とペレット 1 と比べると約 134 倍溶出されやすかったことになる。

このように PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウムは含有量よりも、PET 製品の形体、特にその表面積によって溶出の度合いに大きな差が見られることがわかった。

なお、ネットは 60°C、30 分間のアンチモン溶出量よりも 95°C、30 分間での溶出量が 537.4 ppb と低濃度になっている。これは PET 繊維が、ペレットと違って柔らかい繊維のため一回目の溶出試験で表層のゲルマニウムが溶出されてしまったためと考えられる (表 4)。

このように、容器からペレット、パウダーへと、溶出溶媒に接触する面積が大きく、またネットのように柔らかい繊維になると、材質中から溶出する量も増える傾向にあることがわかった。

D. 結論

公定法による PET 容器を用いたアンチモン溶出試験の添加回収実験では、回収率は 73%、相対標準偏差は 5.2% と必ずしも良好な回収率とはいえなかった。一方、ゲルマニウムの添加回収率は 102%、相対標準偏差は

2.3%と良好であったが、アンチモンと同様に溶出液を濃縮・灰化するのに長時間を必要とし、また人体に有害で規制されている四塩化炭素を使用している。よって、広く試験研究機関で汎用されているフレイムレス原子吸光光度計と、高感度、高精度に多元素を同時に分析できるICPまたはICP-MSを使った簡単、迅速・安全でしかも高精度な試験法への改正が必要である。

そこで、1 cm²あたり 2 mL の割合で満たした 4%酢酸溶液を直接試験溶液とし、フレイムレス原子吸光光度計、ICP または ICP-MS のいずれかで測定する分析法を検討した。アンチモン、ゲルマニウムの添加回収実験を行った結果、回収率も相対標準偏差も良好な結果が得られた。また溶出液を直接測定することから、長時間を要する灰化処理を必要とせず、煩雑な抽出操作をしないことから時間を大幅に短縮することができた。従って、本法は、簡単、迅速で安全な分析法で、しかも高精度な PET 容器中のアンチモン、ゲルマニウムの溶出試験法として有用性が高い分析法であると考えられる。

E. 文献

- 1) 中央法規編：食品安全性セミナー7 器具・容器包装, 87-92 (2002)
- 2) 厚生省生活衛生局監修：総説 食品用プラスチック, 190-192 (1988)
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000, 610-611 (2000)
- 4) 食品衛生研究会編：平成 14 年版食品衛生小六法, 1176-1177 (2001)
- 5) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針 理化学編, 622 (1991)
- 6) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針 理化学編, 625 (1991)
- 7) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000, 378-379 (2000)

表 1. ポリエチレンテレフタレート (PET) 容器のアンチモン、ゲルマニウム溶出試験添加回収実験

	Sb		
	フレイムレス原子吸光光度計	ICP-MS	ICP (+水素化物発生装置)
平均回収率(%)	96	101	104
相対標準偏差(%)	1.8	2.3	9.5

	Ge		
	フレイムレス原子吸光光度計	ICP-MS	ICP
平均回収率(%)	99	100	98
相対標準偏差(%)	1.9	1.7	17.8

(n=5)

表 2. ポリエチレンテレフタレート (PET) 製品の材質試験

	定性試験		定量試験	
	蛍光X線分析装置		フレイムレス原子吸光光度計	ICP-MS
	Sb(積分強度)	Ge(積分強度)	Sb(ppm)	Ge(ppm)
ポリエチレンテレフタレートペレット1	804	ND	260	ND
// ペレット2	ND	1901	ND	30
// ペレット3	939	ND	180	ND
// パウダー1	ND	3419	ND	51
// ネット	1595	ND	214	ND
容器 1 (A社: 果実・野菜ミックスジュース)	ND	2196	ND	28
容器 2 (B社: 炭酸飲料)	966	ND	169	ND
容器 3 (C社: 清涼飲料水)	ND	1813	ND	47
容器 4 (D社: 炭酸飲料)	1859	ND	249	ND
容器 5 (B社: 30%混合果汁入り飲料)	ND	2073	ND	57
容器 6 (E社: ウーロン茶飲料)	ND	1929	ND	51
容器 7 (F社: 清涼飲料水)	1725	ND	214	ND
容器 8 (G社: 清涼飲料水)	ND	1798	ND	53
容器 9 (A社: 麦茶(清涼飲料水))	1317	ND	237	ND
容器10 (H社: 30%混合果汁入り飲料)	ND	1817	ND	35

定量試験でのアンチモン検出限界: 16 ppm以下 ゲルマニウム検出限界: 3 ppm以下

表3. ポリエチレンテレフタレート (PET) 製品の溶出試験法

	公定法		フレイムレス原子吸光		ICP-MS			
	60°C、30分間		60°C、30分間		60°C、30分間		95°C、30分間	
	Sb	Ge	Sb	Ge	Sb	Ge	Sb	Ge
容器1 (A社：果実・野菜ミックスジュース)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器2 (B社：炭酸飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器3 (C社：清涼飲料水)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器4 (D社：炭酸飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器5 (B社：30%混合果汁入り飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器6 (E社：ウーロン茶飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器7 (F社：清涼飲料水)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器8 (G社：清涼飲料水)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器9 (A社：麦茶(清涼飲料水))	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器10 (H社：30%混合果汁入り飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

公定法 アンチモン検出限界：25 ppb以下、ゲルマニウム検出限界：25 ppb以下

フレイムレス原子吸光光度計 アンチモン検出限界：0.2ppb以下、ゲルマニウム検出限界：0.4 ppb以下

ICP-MS アンチモン検出限界：0.1 ppb以下、ゲルマニウム検出限界：0.2 ppb以下

表4. ポリエチレンテレフタレート (PET) ペレット、パウダーとネットの材質試験と溶出試験

	材質試験		溶出試験：ICP-MS			
	フレイムレス原子吸光	ICP-MS	60°C30分間		95°C30分間*	
	Sb(ppm)	Ge(ppm)	Sb(ppb)	Ge(ppb)	Sb(ppb)	Ge(ppb)
ポリエチレンテレフタレートペレット1	260	ND	11.6	ND	17.9	ND
// ペレット2	ND	30	ND	2.5	ND	6.0
// ペレット3	180	ND	21.6	ND	29.3	ND
// パウダー1	ND	51	ND	43.6	ND	89.6
// ネット	214	ND	1273.2	ND	537.4	ND

*60°C30分間の溶出試験と同じ試料を使用した

定量試験でのアンチモン検出限界：16 ppm以下 ゲルマニウム検出限界：3 ppm以下

溶出試験でのアンチモン検出限界：0.1 ppb以下、ゲルマニウム検出限界：0.2 ppb以下

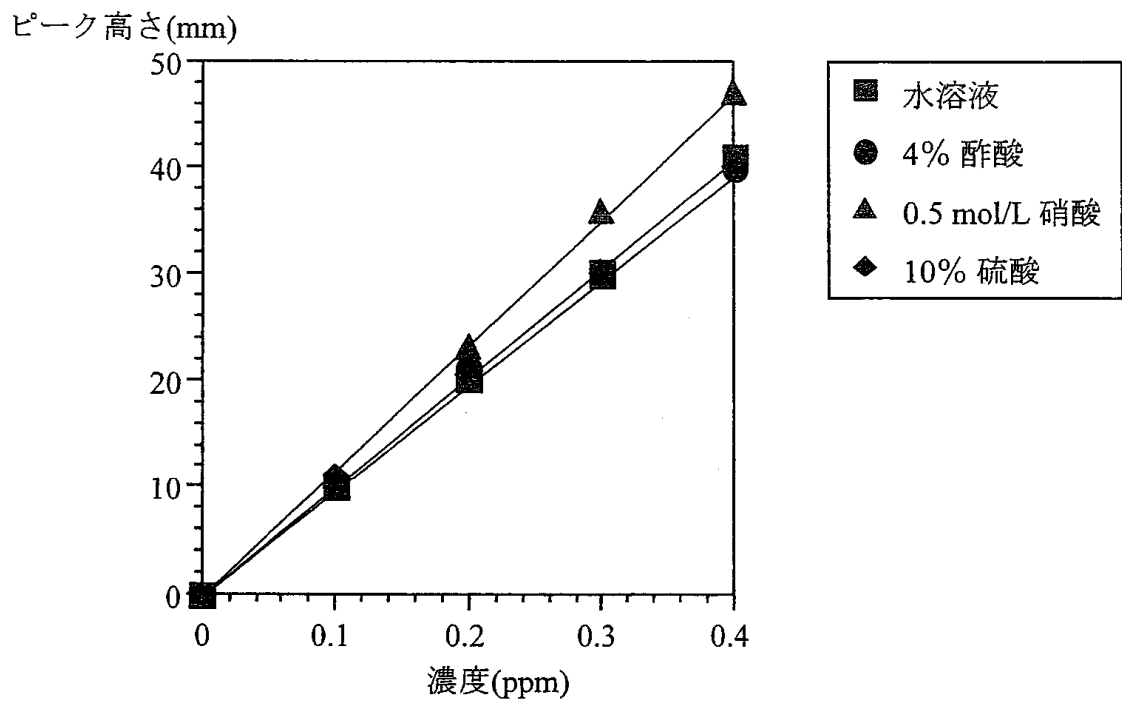


図 1. 酸の種類によるアンチモン標準溶液の検量線
(フレイムレス原子吸光光度計での強度の比較)

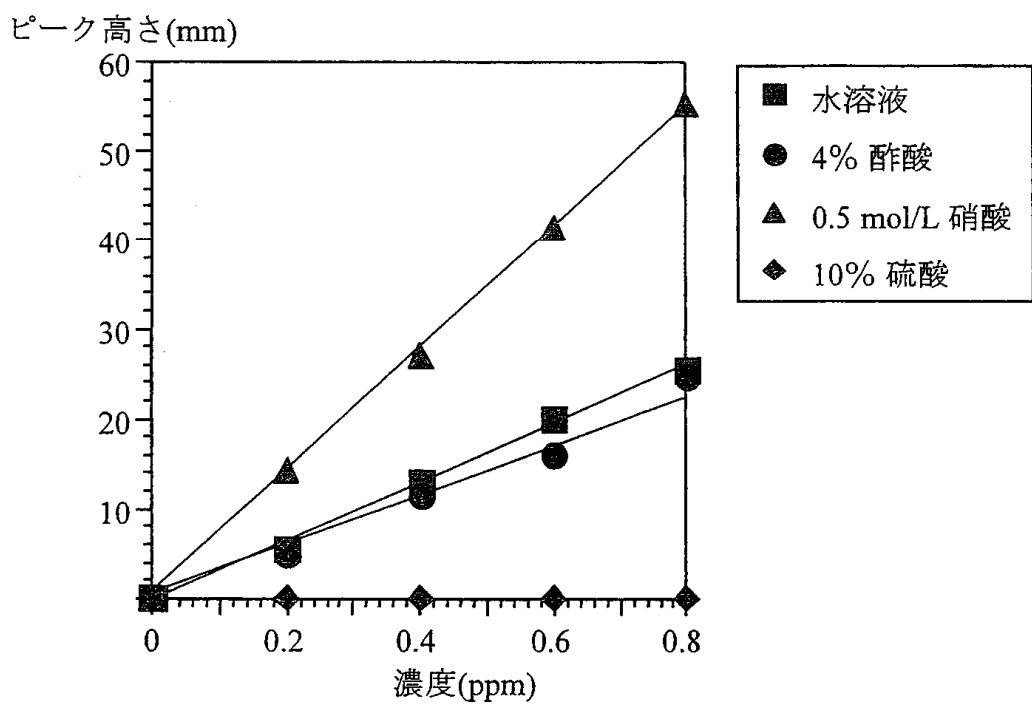


図 2. 酸の種類によるゲルマニウム標準溶液の検量線
(フレイムレス原子吸光光度計での強度の比較)

イオン強度

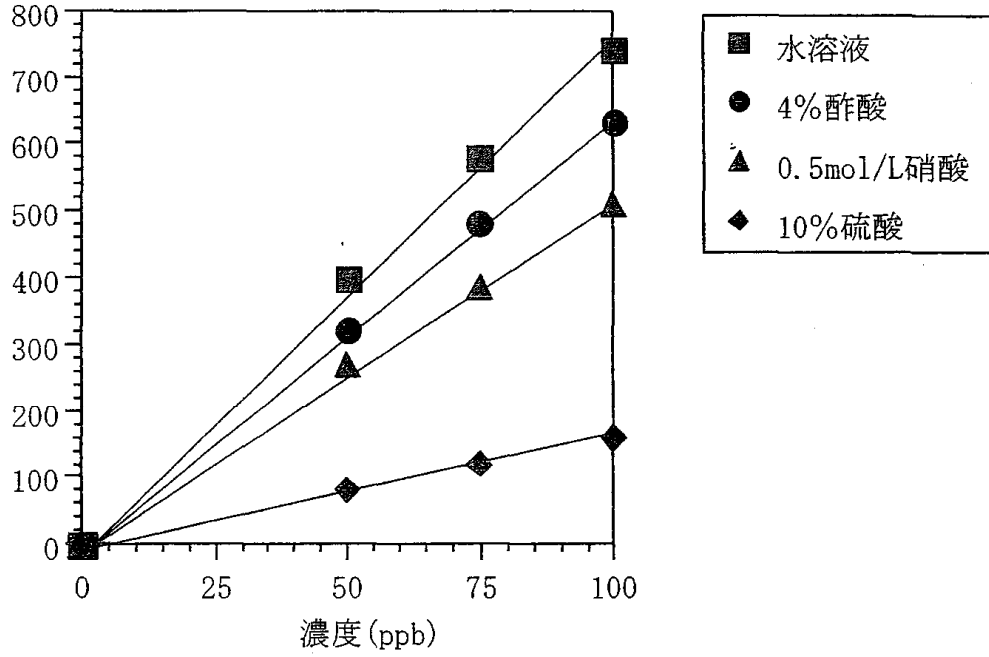


図 3. 酸の種類によるアンチモン (質量数: 121) 標準溶液の検量線 (ICP-MSでの強度の比較)

イオン強度

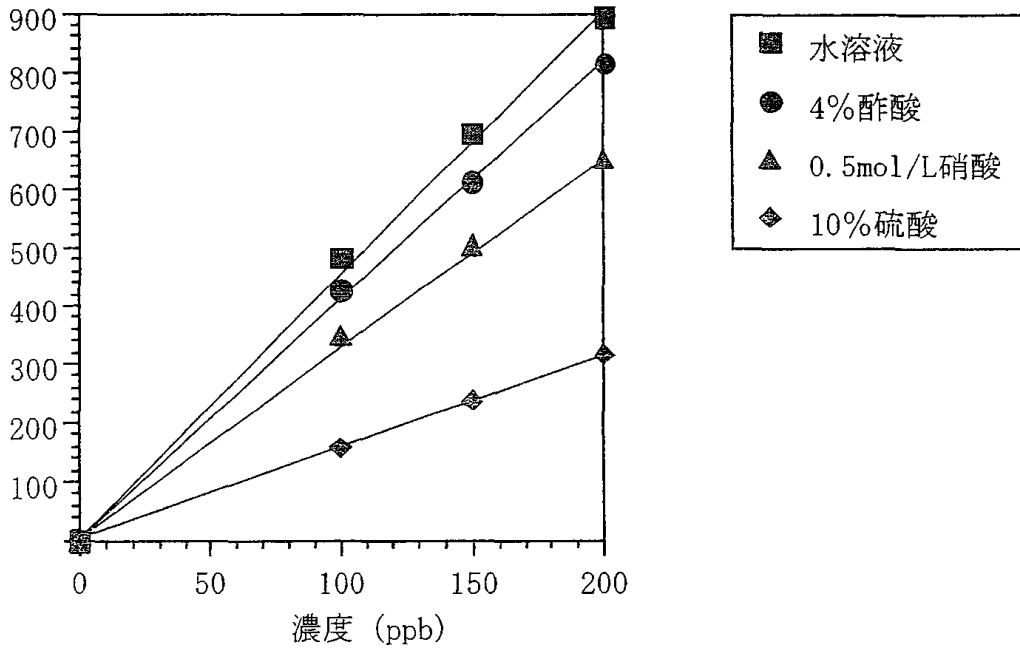


図 4. 酸の種類によるゲルマニウム (質量数: 74) 標準溶液の検量線 (ICP-MSでの強度の比較)

イオン強度

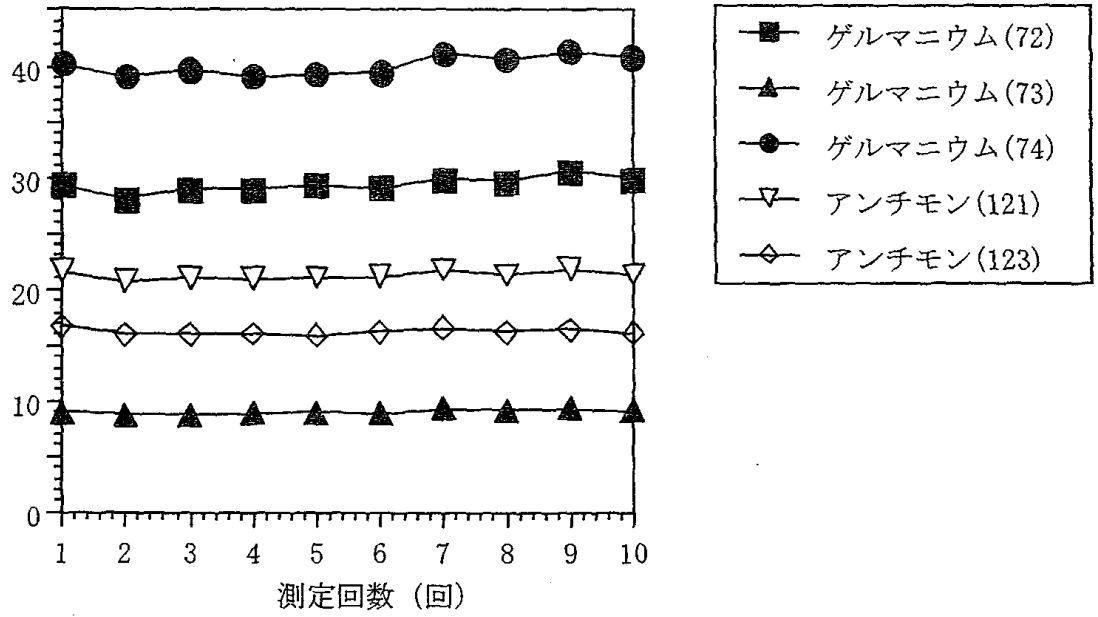


図 5. アンチモン25 ppb、ゲルマニウム50 ppb標準溶液 (4%酢酸溶液) の共存元素による干渉作用の影響

吸光度

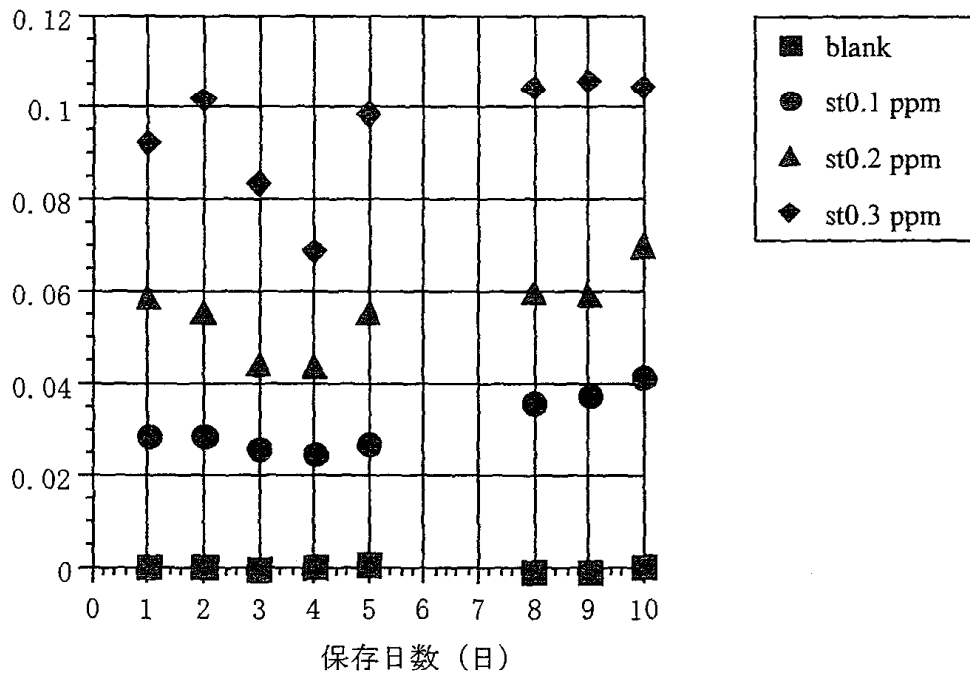


図 6. アンチモン標準溶液 (冷暗所保存) 吸光度 (330 nm) の経時変化

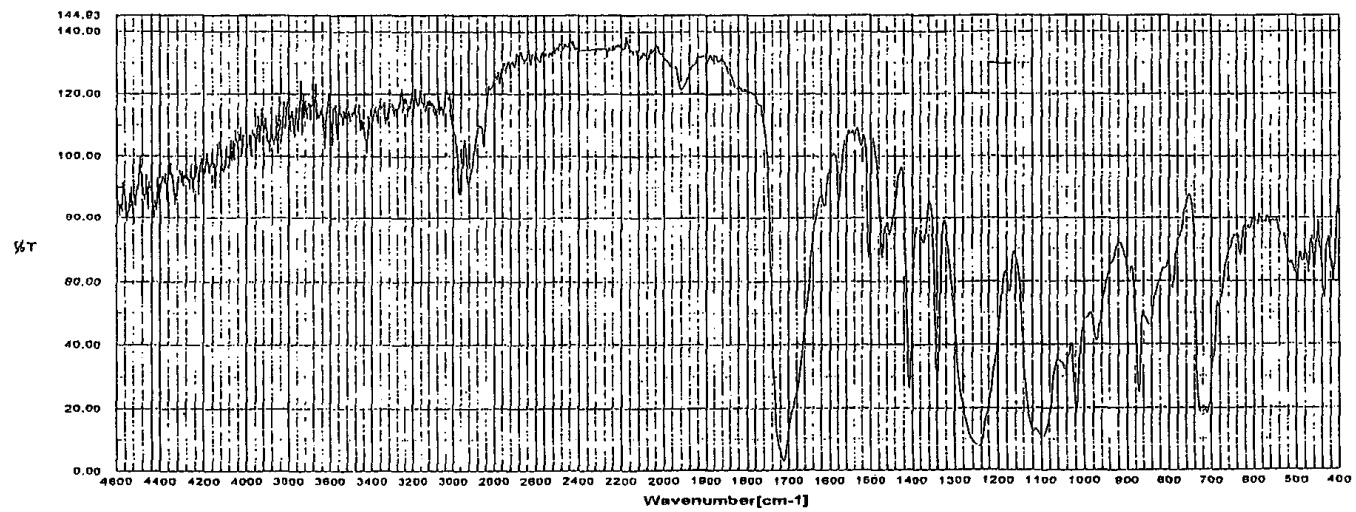


図7 ポリエチレンテレフタレート (PET) のFT-IRスペクトル

＜その3＞内面塗装缶のエピクロルヒドリン試験法の改良

研究協力者 大野浩之、鈴木昌子 名古屋市衛生研究所

A. 研究目的

一般に金属缶の試験法における試験溶液の調製法では「液体を満たすことができる試料にあつては、浸出用液を満たし、液体を満たすことができない試料にあつては、表面積 1 cm²につき 2 mL の割合の浸出用液を用いる」とされている。しかし、内面塗装缶のエピクロルヒドリン試験法にかぎっては「液体を満たすことができる試料にあつては、内容量の 20% の n-ペンタンを入れて密栓し、25℃ に保ちながら時々振り混ぜて 2 時間放置する。液体を満たすことができない試料にあつては、表面積 1 cm²につき 0.4 mL の割合の n-ペンタンを用い、密栓した容器中で 25℃ に保ちながら時々振り混ぜて 2 時間放置する」と規定され、前者の 1/5 量の浸出用液を用いることになっている¹⁾。

この理由としては、パックドカラムを用いるガスクロマトグラフィーによるエピクロルヒドリンの検出感度が 2~3 μg/mL と悪く²⁾、一般的な調製法で溶出を行った場合、基準値の 0.5 μg/mL 以下を測定できないためである。従って、上記のように n-ペンタンに対する金属缶の接触比を 5 倍にして振とう抽出を行い、結果的に浸出用液を 5 倍濃縮したのと同じとなることを利用し、試験溶液中の濃度が 2.5 μg/mL 以下であることを確認することになっている^{2), 3)}。

しかし、この調製法では金属缶を溶出時間内に時々振とうさせなければならず、恒温器の温度管理や n-ペンタンの揮散などの実務上の問題点がみられ、他の金属缶の試験法と同様の調製法が望ましいものと考えられる。

このためにはエピクロルヒドリンの定量下限を 0.5 μg/mL 以下とする必要があるが、現行のパックドカラムによる方法では困難である。

そこで、試験溶液の調製法の整合性を図るため、キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー/質量分析について検討し、基準値以下の濃度域を容易に精度良く測定する試験法を確立することを目的とした。

B. 研究方法

1. 試料

内面塗装缶 A~H (表 2): 2 ピース缶 (A、B、E、F、G) は缶と天蓋が分離した状態で、3 ピース缶 (C、D、H) は胴と底蓋が接合され、天蓋のみが分離した状態で搬入された。いずれも東洋製罐(株)より入手した。

2. 試薬及び標準溶液

エピクロルヒドリン: 純度 99% 以上、和光純薬工業(株)製

n-ペンタン: 特級、和光純薬工業(株)製

3. 装置

ガスクロマトグラフ (GC-FID): 島津 GC-14B、水素炎イオン化検出器付き、島津製作所製

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): ガスクロマトグラフ HP6890、質量分析計 HP5973、Hewlett Packard 社製

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR): FT/IR-5300、日本分光(株)製

多重全反射測定装置: ATR-500/M、日本分光(株)製

恒温器: SHR-100M、三洋電機(株)製

4. GC-FID測定条件

カラム：DB-WAX (0.53 mm i.d. × 30 m、膜厚 1 μm)、Agilent Technologies 社製

カラム温度：50°C (5 min) - 10°C/min - 100°C - 30°C/min - 220°C (6 min)

注入口及び検出器温度：220°C、

キャリアーガス：N₂、14 mL/min

メイクアップガス：N₂、40 mL/min

注入量：5 μL

5. GC/MS測定条件

カラム：DB-WAX (0.25 mm i.d. × 30 m、膜厚 0.5 μm)、Agilent Technologies 社製

カラム温度：40°C (2 min) - 20°C/min - 200°C (5 min)

注入口温度：200°C

インレット温度：220°C

キャリアーガス：He、0.6 mL/min

注入量：1 μL

注入モード：スプリットレス

イオン化電圧：70 eV (EI モード)

測定モード：SIM 及び SCAN

SIM 条件

定量用イオン： m/z 49

確認用イオン： m/z 57、62

SCAN 条件

スキャンレンジ： m/z 25~100

6. FT-IR測定条件

プリズム：KRS-5

反射回数：5回

入射角：45°

分解能：4 cm⁻¹

積算回数：16回

波数領域：400~4600 cm⁻¹

7. 缶コーティングの材質判別

天蓋部、胴部及び底蓋部から試験片を切り取り、多重全反射測定装置を取り付けた FT-IR に装着して内表面の赤外吸収スペクトルを測定し、標準品のスペクトルとの比較に

より判別した。

8. 試験溶液の調製

缶に n-ペンタンを満たし、切口にアルミホイルをかぶせ、さらにポリ塩化ビニル製ラップフィルムを重ねてかぶせ、外側から輪ゴムでとめて密閉⁴⁾した後、恒温器中 25°C で 2 時間溶出した。

天蓋は 300 mL ビーカーを用い、コーティング面 1 cm² につき 2 mL の割合の n-ペンタンを加え、缶と同様に密閉した後、25°C で 2 時間溶出した。

C. 研究結果及び考察

1. GC-FIDによる測定

内径の異なるポリエチレングリコール系キャピラリーカラム DB-WAX の 3 種類 [(0.25 mm i.d. × 30 m、膜厚 0.25 μm)、(0.32 mm i.d. × 30 m、膜厚 0.25 μm) 及び (0.53 mm i.d. × 30 m、膜厚 1 μm)] を用いて検討した。内径 0.25 及び 0.32 mm のカラムは注入量 2 μL でスプリット比を 1 : 10 とし、内径 0.53 mm のカラムでは注入量 5 μL を全量注入した。

内径 0.25 及び 0.32 mm のカラムの定量下限は両者ともに 0.3 μg/mL、検量線の直線範囲は 0.3~1.0 μg/mL であった。一方、内径 0.53 mm のカラムでは、感度が向上し、定量下限は 0.05 μg/mL、直線範囲は 0.05~2.5 μg/mL と良好な結果が得られた。また、0.5 μg/mL の標準溶液を用いた 5 回繰り返し測定による変動係数の比較でも、他のカラムが 7.0% 以上であったのに対し、0.53 mm のカラムは 1.8% と高い再現性を示した。

以上のことから、内径 0.25 及び 0.32 mm のカラムでも基準値を測定することは可能ではあったが、より精度良く、基準値の 1/10 まで測定できた内径 0.53 mm のカラムを採用することとした。この測定条件による標準溶液のクロマトグラムを図 1 に示した。エピック

ロルヒドリンの保持時間は6.8分であった。

2. GC/MSによる測定

膜厚の異なるポリエチレングリコール系キャピラリーカラムDB-WAXの2種類〔(0.25 mm i. d. × 30 m、膜厚 0.25 μm)及び(0.25 mm i. d. × 30 m、膜厚 0.5 μm)〕を用いて検討した。膜厚 0.25 μmのカラムでは、エピクロルヒドリンピークはテーリングによりピーク形状が悪く、低濃度域の定量には不向きであったが、膜厚 0.5 μmのカラムを用いると十分に改善したため、後者のカラムを用いることとした。

SIMモードのモニターイオンは上水試験方法⁵⁾に準じて m/z 49、57 及び 62 とした。これらのマススペクトルの強度は m/z 57、49、62 の順序であったが、最も強度が大きかった m/z 57 は *n*-ペンタン由来のフラグメントイオンの影響を若干受けることが分かった。このため、定量用イオンには *n*-ペンタンの影響をほとんど受けず、ベースラインが比較的安定していた m/z 49 を用いた。本法の定量下限は 0.02 μg/mL、検量線の直線範囲は 0.02~1.0 μg/mL といずれも良好であった。この測定条件による標準溶液のクロマトグラムを図2に示した。エピクロルヒドリンの保持時間は7.4分であった。

SCANモードによるエピクロルヒドリンの定性について検討したところ、0.1 μg/mL 以上の濃度域であればライブラリサーチによって確認することが可能であった。図3にエピクロルヒドリンのマススペクトルを示した。

SCANモードによる定量では m/z 49、57、62 及びトータルイオンの定量下限はいずれも 0.1 μg/mL であった。

3. エピクロルヒドリンの安定性

試験溶液の調製法の溶出条件は25℃で2時間と定められている。この操作中での揮散や

分解による濃度変化をみるため、試料Dを用いてエピクロルヒドリンの残存率について調べた(表1)。すなわち、缶に標準溶液 0.05 及び 0.5 μg/mL を満たして密閉し、25℃で2時間放置した後のエピクロルヒドリン濃度を測定して比較した。2時間後の残存率はいずれも 99.9~103.9%の範囲でほとんど濃度変化は認められなかった。また、天蓋についても同様に 103.3~104.9%と良好な結果が得られ、いずれも溶出時間内では安定であることが分かった。

ただし、密閉が不十分な状態で溶出を行った場合、*n*-ペンタンの蒸発によって相対的にエピクロルヒドリン濃度が高くなるため、密閉には十分な注意が必要であった。

4. *n*-ペンタン

和光純薬工業(株)、関東化学(株)及び東京化成工業(株)製の3種類の *n*-ペンタン(全て特級)を用い、GC-FID 及び GC/MS (SIM) 測定における妨害ピークの有無について調べた。GC/MS 法ではいずれの試薬とも妨害なく測定できたが、GC-FID 法では東京化成工業(株)製 *n*-ペンタンからエピクロルヒドリンのピーク付近に妨害ピークが認められ、浸出用液として適さないことが分かった。一方、和光純薬工業(株)及び関東化学(株)製はほぼ同様のクロマトグラムを示し、保持時間7.9分に試薬に混在する不純物由来のピークが出現したがエピクロルヒドリンの測定に影響はみられなかった。図4に和光純薬工業(株)及び東京化成工業(株)製 *n*-ペンタンの GC-FID クロマトグラムを示した。

このことから、GC-FID 法ではあらかじめクロマトグラム上に *n*-ペンタン由来の妨害ピークがないことを確認する必要があった。今回試料の測定においては、全て和光純薬工業(株)製の特級 *n*-ペンタンを使用した。

5. 試料の測定

試料A～Hの缶及び天蓋について本法を適用したところ、エピクロルヒドリンはGC-FID及びGC/MS (SIM) のいずれにおいても定量下限以下であった(表2)。

D. 結論

現在のエピクロルヒドリンの公定法は約20年前に制定されたため、パックドカラムによるGC-FID法が規定されている。しかし、この方法は検出感度が悪く、通常の試験溶液の調製では基準値付近の測定を行うことは不可能である。従って、これを補うために変則的な溶出条件が採用されているが、実務分析上、いくつかの問題点を抱えている。

そこで、現在広く使用されるようになってきたキャピラリーカラムやGC/MSを用いる試験法について検討したところ、特別な試験溶液の調製法を行わなくても基準値の1/10以下を容易に精度良く測定することが可能であった。

以上のことから、今回確立したキャピラリーカラムを用いるGC-FID法及びGC/MS法を導入し、エピクロルヒドリン試験法の試験溶液の調製法を以下のように改正することを提案する。

「液体を満たすことができる試料にあつては、*n*-ペンタンを満たして密栓し、25℃に保ちながら2時間放置する。液体を満たすことができない試料にあつては、表面積1 cm²につき2mLの割合の*n*-ペンタンを用い、密栓した容器中で25℃に保ちながら2時間放置する。」

E. 文献

- 1) 食品衛生研究会：平成13年版食品衛生六法、1108～1110 (2000)
- 2) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査指針 理化学編、631～633 (1991)
- 3) 村上貴久：食品衛生研究、32、358 (1982)
- 4) 日本薬学会：衛生試験法・注解 2000、618～619 (2002)
- 5) 日本水道協会：上水試験方法 2001年版、538 (2001)