

玩具中の有害物質の分析

(2) ICP発光分析法と原子吸光法による有害重金属の高感度分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

編集発行：サイエンティフィックインストゥルメンツ事業本部 事業企画部



TS09002

Key Words

- 玩具の安全性
- 食品衛生法
- EN71-Part3
- ICP発光分析
- 原子吸光分析
- 有害物質
- 重金属

はじめに

最近、有害重金属に汚染されているおもちゃが世界各地で報じられ、おもちゃの製造メーカーでは、法令を確実に遵守し、外注より対費用効果が見込める自社内テストを検討する動きがあります。各国の規制は、おもちゃの素材から酸性溶液に溶出する有害元素の量をモニターする試験方法が主流であり、これはおもちゃの一部を幼児が誤飲したときの、体内(胃)での有害元素の溶出を想定したものです。

国際的に最も使用されている試験方法は、欧州玩具安全規格EN71-Part3:特定元素の移行および米国ASTM F963-08:玩具安全のための消費財安全性仕様であり、玩具国際規格(ISO8124)もこれらに準じています。元素移行の最大許容量は、いずれも表1のとおりで、子供が不注意に摂取するおもちゃの構成材料の平均量(8mg/日と見積もり)と、元素のバイオアベイラビリティ:生物学的利用能から定められています。分析手法としてはこの1/10の検出限界(表1)を得られる方法とされています。

日本においても、国際的整合性を考慮し、2008年3月に厚生労働省は「食品衛生法施行規則第78条」および「食品・添加物等の規格基準」の一部改訂しました。改定後の基準では、おもちゃの塗膜中のAs, Cd, Pbおよび金属製アクセサリ中のPbについて、溶出試験方法と基準値がEN71-Part3に準ずるものになり、その測定法は原子吸光法またはICP発光分析法とされています。このアプリケーションノートでは、ICPを用いた国際規格の8元素の同時迅速分析およびファーンズ原子吸光を用いたPbの高感度分析について報告します。

表1 EN71-Part3 玩具材料からの元素移行の 限度量 (mg/kg)

玩具材料	移動成分の最大量, mg/kg玩具材料							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
粘土、フィンガーペイント以外	60	25	1000	75	60	90	60	500
粘土、フィンガーペイント(1)	60	25	250	50	25	90	25	500
(1)の必要検出限界 溶出液中, mg/L	0.12	0.05	0.5	0.1	0.05	0.18	0.05	1

表2 試料導入系と主な測定パラメータ

ネブライザー	ガラス同軸型
スプレーチャンパー	ガラスサイクロンチャンパー
トーチセンターチューブ	2 mm
RF出力	1150 W
ネブライザーガス	0.18 MPa
冷却ガス	12 L/min.
補助ガス	0.5 L/min.
積分時間	軸方向測光 5秒, 放射光測光 5秒

ICP発光分析による8元素の分析

Thermo Scientific iCAP 6200を用いて分析しました。この装置はDUO測光方式のコンパクトなICPで、検出能力とコストパフォーマンスに優れたルーチン分析用に開発されたモデルです。ソフトウェアにはあらかじめメソッドテンプレートが用意されており、メソッド開発は必要ありません。



試料と標準液の調製

3種類のおもちゃのサンプルを分析しました。

- おもちゃの車のオレンジ色の車体部分(塗装なし)
- おもちゃの車の青い車輪(塗装なし)
- 幼児用ガラガラから切り出した黄色いプラスチック

サンプルはEN71-Part3に準じて前処理しました。これは玩具等が嚥下されてから4時間消化器官内に留まった場合を想定した条件です。サンプルを切断し 0.1g以上を秤量します。これに50倍重量の 0.07 mol/L塩酸溶液を加え、37±2°Cで1時間振とう後、37±2°Cで1時間静置します。メンブランフィルターでろ過してサンプルを分離し、ろ液をそのまま測定します。それぞれのサンプルに対して既知量の標準液を添加して同様に溶出した検液も準備し、メソッド添加回収率も求めました。標準液系列を 0.07 mol/L塩酸溶液で作成しました。

メソッド

EN71おもちゃ分析用メソッドテンプレート(標準液濃度はメソッドにセット済み)を用いました。スタンダード試料導入キットを用いて装置を較正後、各サンプルおよび添加サンプルを測定しました(測定A)。翌日に同様の測定を繰り返しました(測定B)。このメソッドで使用した導入系および主な測定パラメータを表2に示します。

結果

測定結果を元素ごとの測光方向と波長とともに表3に示しました。メソッド検出限界(MDL)は検量線ブランクを10回測定し、標準偏差の3倍から自動的に算出されます。今回測定したサンプル中の測定元素濃度はほとんどが検出限界以下

表3 測定結果(測定A), メソッド検出限界(MDL)および添加回収率

元素	波長 nm	測光方向	MDL (mg/kg)	添加量 (mg/kg)	サンプル1 (mg/kg)	サンプル1添加 (mg/kg)	回収率 %	サンプル2 (mg/kg)	サンプル2添加 (mg/kg)	回収率 %	サンプル3 (mg/kg)	サンプル3添加 (mg/kg)	回収率 %
As	193.759	軸方向	0.024	1.5	<DL	1.57	104.7	<DL	1.65	110	<DL	1.61	107.3
Ba	233.527	放射光	0.009	25	0.015	23.09	92.36	<DL	23.22	92.9	<DL	26.91	107.6
Cd	214.438	軸方向	0.001	2.5	<DL	2.67	106.8	<DL	2.54	101.6	<DL	2.63	105.2
Cr	267.716	軸方向	0.022	1.5	<DL	1.56	104	<DL	1.6	106.6	<DL	1.48	98.7
Hg	194.227	軸方向	0.228	1	<DL	1.01	101	<DL	1.09	109	<DL	0.992	99.2
Pb	220.353	軸方向	0.019	2.5	<DL	2.48	99.2	<DL	2.66	106.4	<DL	2.65	106.0
Sb	206.833	軸方向	0.029	0.5	<DL	0.498	99.2	<DL	0.53	106	<DL	0.511	102.2
Se	196.09	放射光	0.024	2.5	<DL	2.56	102.4	<DL	2.57	102.8	<DL	0.53	106.0

表4 添加サンプルの日間再現性(測定A, Bの比較)

元素	波長 nm	サンプル1添加 (mg/kg)		サンプル2添加 (mg/kg)		サンプル3添加 (mg/kg)	
		測定A	測定B	測定A	測定B	測定A	測定B
As	193.759	1.57	1.52	1.65	1.53	1.61	1.59
Ba	233.527	23.09	23.2	23.22	24.37	26.91	25.02
Cd	214.438	2.67	2.59	2.54	2.46	2.63	2.53
Cr	267.716	1.56	1.54	1.6	1.47	1.48	1.52
Hg	194.227	1.01	1.03	1.09	0.99	0.992	1.02
Pb	220.353	2.48	2.45	2.66	2.59	2.65	2.49
Sb	206.833	0.498	0.51	0.53	0.51	0.511	0.513
Se	196.09	2.56	2.49	2.57	2.51	0.53	0.51

でした。これはおもちゃ業界で高水準の製造品質管理がなされていることを示しています。添加回収率はいずれも100±10%以内でした。表4で、添加サンプルの2日間の測定値(測定Aと測定B)は良い再現性を示し、iCAP 6200と本メソッドを用いた分析の信頼性が確認できます。

ファーンズ原子吸光による分析

今後、規制の基準値が引き下げられる可能性も予想されます。ICPより装置価格やランニングコストが低く、高感度であるファーンズ原子吸光法でPbの評価を行いました。

サンプル

ICPの項と同様に、ポリマー製の玩具1点を準備しました。

装置とメソッド

Thermo Scientific iCE 3500 デュアルオートマイザー原子吸光装置(ACゼーマン補正)を用いて標準添加法(添加量0, 3, 5, 10 µg/L)で定量しました。表5に主な測定条件を示します。

結果

添加検量線とピークプロファイルを図1に示します。このサンプルの検液中Pb濃度は 6.6 µg/Lで、元素移行量が 0.33 mg/kgと算出されました。

表5 ファーンズ原子吸光のPb加熱条件
測定波長: 283.3 nm

	温度(°C)	時間(秒)
1	80	35
2	120	25
3	250	10
4	750	10
5	2000	3
6	2500	3

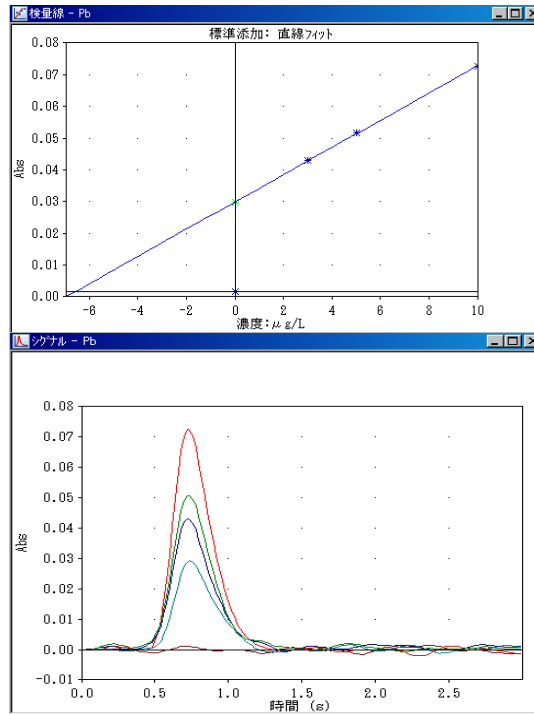


図1 添加検量線およびプロファイル

表6 ICP, AAの比較

	ICP, 8元素	GFAA, 1元素
分析時間/サンプル	2分	5分
Ar消費量/サンプル	32 L	11 L

まとめ

おもちゃより塩酸に溶出する有害金属元素の量は、iCAP 6200とメソッドテンプレートを用いて容易に測定でき、初心者にも熟練者にもメソッド開発の必要なく法令に準拠したトータルソリューションを提供します。

ICPでは検出限界以下であった微量のPbがファーンズ分析で定量可能でした。製造メーカーにおいては、分析コストは測定手法を選択する重要なポイントです。今回の条件での分析所要時間とアルゴン消費量を表6に示します。分析元素数や1日当たりの検体数によって、より効率的な分析法を選択することができます。

TS09002

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

フリーダイヤル
0120-753-670

FAX
0120-753-671

E-mail
info-jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2009 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.