SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. A645

原子吸光分光光度計　AA-7000

ファーネス原子吸光法によるPETからのSbとGeの溶出試験

川上 正

ユーザーベネフィット

◆ 検量線の自動作成が可能です。
◆ 溶出基準値の1/10から数倍までの自動測定が可能です。

■はじめに

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、耐熱性、強靭性に優れ、ボトル、トレー、パックなどに広く用いられています。一方で、製造時に重合触媒としてアンチモン(Sb)系またはゲルマニウム(Ge)系の化合物を使用することから、これらの元素がPETに残存する可能性があります。このため食品衛生法では、PETを主成分とする合成樹脂製の器具・容器包装に溶出基準が設けられています。規制値は溶出液中濃度でSbが50、Geが100 μg/L(ppb)以下です。

測定法としては原子吸光法、ICP発光、ICP質量分析法などがありますが、ここでは高感度に測定できるファーネス原子吸光法（電気加熱原子吸光法）を用いた測定例をご紹介します。ファーネス原子吸光法を用いることで、濃縮を必要とせず、基準値の1/10の濃度から測定が可能です。また、オートサンプラによる自動希釈機能を用いると、検量線の自動作成、設定基準値を越える試料の自動希釈再測定も可能です。

■装置構成と測定条件

装置は、島津原子吸光分光光度計AA-7000/AAC、グラファイトファーネスアトマイザGFA-7000Aおよびオートサンプラ ASC-7000を用いました。

試験は、試料の表面積1cm²当たり20mLの4%酢酸に一定時間浸漬した試料からの溶出液を測定します。

市販の1000mg/L標準液を4%酢酸で希釈し、基準値濃度の標準液（Sb：50μg/L、Ge：100μg/L）を作製しました。この標準液と希釈液（4%酢酸）をオートサンプラにセットし、この2つの液の採取量を段階的に変えて測定することで検量線を作成しました。

試料は、4%酢酸に基準値の1/10～基準値の倍までのSbとGeを添加したものを作製し、模擬試料としました。

AA-7000の測定条件および原子化条件を表1に、検量線用標準液のオートサンプラによる調合条件を表2に示します。

表1　測定条件

元素	Sb	Ge
分析波長	217.6 nm	265.2 nm
スリット幅	0.7 nm	
点灯モード	BGC-D2	
ランプ電流値	13 mA	18 mA
灰化温度	800℃	
原子化温度	2300℃	2500℃
チューブタイプ	プラットホーム	
マトリックス修飾剤	硝酸ニッケル	
試料注入量	試料:10 μL+硝酸ニッケル:2μL	
信号処理	ピーク高さ	
繰り返し測定回数	2回(最大3回)	

表2　オートサンプラによる検量線用標準液の調合条件

設定濃度(ppb)		標準液 (Sb50,Ge100ppb)	希釈液 (4%酢酸)	添加剤 (硝酸ニッケル)	合計 注入量
Sb	Ge				
0	0	0μL	10μL	2μL	12μL
10	20	2μL	8μL		
25	50	5μL	5μL		
50	100	10μL	0μL		

■ 添加剤

ファーネス原子吸光法では、パラジウムやニッケルなど、触媒として使われる元素を添加剤として用いることがあります。これら元素はマトリックスモディファイア（干渉抑制剤、化学修飾剤）として機能します。すなわち、低温で揮散しやすい測定元素を安定な化合物にすることで、乾燥、灰化ステージでの揮散を防ぎ、共存物（マトリックス）の影響を受けずに安定的に効率よく原子化することができます。今回は硝酸ニッケルをオートサンプラを用いて自動添加しました。

Sbは硝酸ニッケル添加の有無で、吸光度差は大きくありませんでした。一方、Geは図1に示すように、硝酸ニッケルを添加することで吸光度が増加し、灰化温度に対しても700℃から1000℃まで安定した吸光度が得られました。

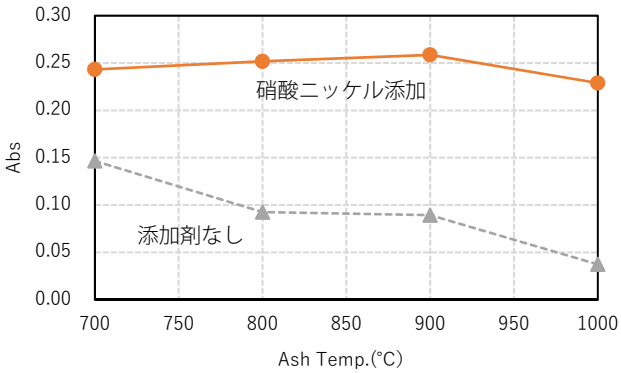

図1　Geに対する硝酸ニッケルの添加効果と灰化温度依存性
（原子化温度は2400℃）

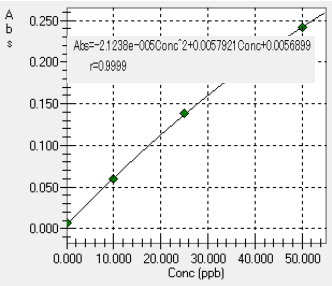

図2　Sbの検量線

表3　Sbの模擬試料の測定結果

添加濃度 (ppb)	Abs	測定濃度 (ppb)	%RSD (n=2)	自動希釈率	実濃度 (ppb)	回収率
5	0.0354	5.2	1.2	1	5.2	105%
10	0.0616	10.0	1.2	1	10.0	100%
25	0.1326	24.0	2.2	1	24.0	96%
40	0.2051	40.4	1.7	1	40.4	101%
100	0.1143	20.3	6.2	5	101	101%

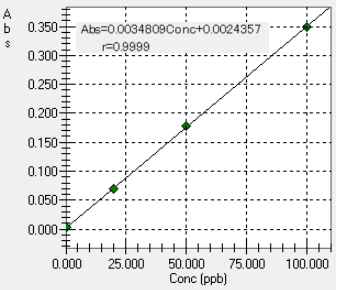

図3　Geの検量線

表4　Geの模擬試料の測定結果

添加濃度 (ppb)	Abs	測定濃度 (ppb)	%RSD (n=2)	自動希釈率	実濃度 (ppb)	回収率
10	0.0358	9.58	4.2	1	9.58	96%
20	0.0696	19.30	1.4	1	19.30	97%
50	0.1801	51.04	0.3	1	51.04	102%
80	0.2822	80.37	0.2	1	80.37	101%
200	0.2032	57.68	0.9	3.333	192.25	96%

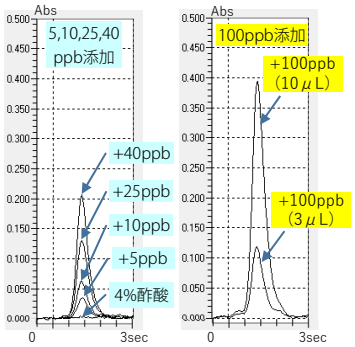

図4 模擬試料のピークプロファイル（Sb）

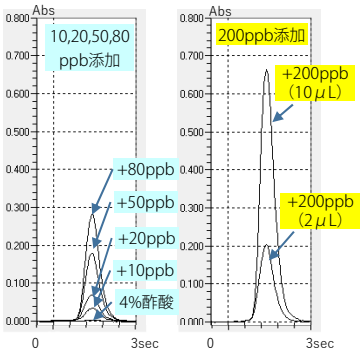

図5 模擬試料のピークプロファイル（Ge）

表5 自動希釈再測定の例（Sb）

ｻﾝﾌﾟﾙ ID	X	濃度 (ppb)	吸光度	位置	試料量	酢酸4% 1	Ni1 0ppm 31	合計量	自動希釈	実濃度	実濃度単位
+5ppb		5.1758	0.0351	3	10	0	2	12		5.18	ppb
+5ppb		5.2656	0.0356	3	10	0	2	12		5.27	ppb
+5ppb		**5.2296**	**0.0354**	**3**	**10**	**0**	**2**	**12**		**5.23**	**ppb**
+10ppb		9.9464	0.0612	4	10	0	2	12		9.95	ppb
+10ppb		10.1141	0.0621	4	10	0	2	12		10.11	ppb
+10ppb		**10.020**	**0.0616**	**4**	**10**	**0**	**2**	**12**		**10.02**	**ppb**
+25ppb		23.6719	0.1309	5	10	0	2	12		23.67	ppb
+25ppb		24.4054	0.1344	5	10	0	2	12		24.41	ppb
+25ppb		**24.027**	**0.1326**	**5**	**10**	**0**	**2**	**12**		**24.03**	**ppb**
+40ppb		40.9094	0.2071	6	10	0	2	12		40.91	ppb
+40ppb		39.9279	0.2031	6	10	0	2	12		39.93	ppb
+40ppb		**40.417**	**0.2051**	**6**	**10**	**0**	**2**	**12**		**40.42**	**ppb**
+100ppb	*X*	*118.45*	*0.3938*	*7*	*10*	*0*	*2*	*12*		*118.46*	*ppb*
+100ppb		19.3669	0.1099	7	2	8	2	12	5.0000	96.83	ppb
+100ppb		21.1513	0.1187	7	2	8	2	12	5.0000	105.76	ppb
+100ppb		**20.255**	**0.1143**	**7**	**2**	**8**	**2**	**12**	**5.00**	**101.28**	**ppb**

上限を越えたため自動で除外

注入量を減らして自動希釈再測定を実行

自動希釈倍率

■検量線

基準値を上限としたそれぞれの元素の検量線を、図2および図3に示します。

■模擬試料の測定結果

基準値の1/10から倍の範囲で、SbとGeを添加した模擬試料の測定結果を表3および表4に示します。いずれの元素も各添加濃度に対して、回収率が100±10%の良好な結果が得られました。

基準値の倍を添加した模擬試料については、自動希釈再測定機能を用いました。この機能を用いることにより、設定上限濃度を越えた場合は、自動的に試料採取量を減らして再測定を行うことができます。今回は試料注入量は10μLとしましたので、最小注入量2μLの場合、最大で5倍の自動希釈再測定が可能です。測定例を表5に示します。

それぞれの元素の模擬試料測定時のピークプロファイルを図4と図5に示します。右側のプロファイルは自動希釈再測定時のものです。

■まとめ

溶出基準値の1/10から基準値の倍の範囲で、回収率が100±10%の良好な結果が得られました。

自動希釈機能や自動希釈再測定機能を用いることで、検量線の自動作成や上限濃度を越えた試料の自動希釈再測定が行えます。濃度にばらつきのある試料を複数分析する場合でも、測定者が常時分析結果をモニタする必要が無いため、省力化や効率化が可能です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
島津コールセンター 0120-131691

初版発行：2020 年 12 月

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/

© Shimadzu Corporation, 2020