

着色料

二酸化チタン

Titanium Dioxide

TiO₂ : 79.87

1. 分析法の概要

食品中の二酸化チタンは、灰化後、硫酸に溶かし、過酸化水素を作用させて生ずるペルオキシチタン酸が呈する黄色を測定する比色法により定量する。(2021年改正)

2. 分析法(比色法)

(1) 検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する¹⁾。

(2) 試験溶液の調製

試料約5gを精密に量り、灰化容器²⁾に入れ、徐々に加熱して炭化させる³⁾。残留物がほとんど白色となるまで550℃～650℃に強熱して灰化させる⁴⁾。黒色の炭素粒が残っている場合は同じ条件で再灰化を行う⁵⁾。冷後、無水硫酸ナトリウム0.75g及び硫酸5mLを加え、注意しながら徐々に加熱して残留物を完全に溶かす⁶⁾。冷後、灰化容器内の残留物を、あらかじめ水を約10mL入れた50mLメスフラスコに徐々に加え⁷⁾、さらに灰化容器内を水約10mLずつで3回洗い、洗液はメスフラスコに加え、水を加えて正確に50mLとし、試験溶液とする。また、試料を用いずに同様に操作して、空試験溶液とする。

(3) 検量線用標準溶液の調製⁸⁾

チタン標準原液(濃度1000µg/mL)10mLを正確に量り、100mLメスフラスコに入れ、硫酸(1→10)を加えて正確に100mLとし、チタン標準溶液とする(濃度100µg/mL)。チタン標準溶液1.5、5、10及び15mLをそれぞれ正確に量り、硫酸(1→10)を加えてそれぞれ正確に25mLとし、検量線用標準溶液とする(濃度6～60µg/mL)。

(4) 測定溶液の調製

検量線用標準溶液及び試験溶液⁹⁾を正確に10mLずつ量り、それぞれに、過酸化水素0.2mLを加え、よく振り混ぜたのち、測定溶液とする¹⁰⁾。硫酸(1→10)10mLに過酸化水素0.2mLを加え、よく振り混ぜた液を対照として、吸光度を測定する。

(5) 測定法

① 測定条件

分光光度計を用い、波長 408nm における吸光度を測定する。

② 検量線

検量線用標準溶液の測定溶液それぞれにつき吸光度を測定し、得られた吸光度から検量線を作成する。

③ 定量¹⁾

試験溶液及び空試験溶液につきその吸光度を測定し、両者の値の差を求め、その値と検量線から試験溶液中のチタン濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) を求め、次式²⁾によって試料中の二酸化チタン濃度 (g/kg) を計算する。

$$\text{二酸化チタン含量 (g/kg)} = \frac{C}{W \times 20} \times 1.669$$

C : 試験溶液中のチタン濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

W : 試料の採取量 (g)

④ 定量限界 0.1 g/kg

試薬・試液等

1. チタン標準原液：市販の吸光度分析に適した標準液 (Ti : 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を用いる。
2. 無水硫酸ナトリウム：硫酸ナトリウム [特級]
3. 硫酸：[特級]
4. 過酸化水素：[特級]

[注]

- 1) 可能な限り細切して試料とする。
- 2) ふた付きの磁製るつぼ (50~100mL) が適当である^{文献1)}。
- 3) 熱板や電熱器など 500°C程度まで加熱できるものを用いる。
- 4) 試料に応じ、灰化を十分に作る。一般に 550°Cを超えると、無機成分のるつぼの上葉への吸着が大きくなるといわれている^{文献2)}。
- 5) 灰化は完全に行う必要がある。炭化した試料が残ったまま続けないこと。炭化した試料が観察される場合は硫酸で潤し熱板上で加熱し硫酸を揮散させた後、あるいは炭化している部分をガラス棒でつぶした後に再度電気炉中で灰化するとよい。それでも灰化しきれないときは試料の採取量を必要に応じて減らす^{文献1、文献2)}。試料によっては、白色の灰化物が得られないものがある。
- 6) 約 300°Cで 30 分程度加熱すると、残留物を完全に溶かすことができる。フタをし、温度が下がらないように砂浴等を用いて加熱するとよい。
- 7) 発熱するのでメスフラスコを冷やしながら注意して操作する。
- 8) 市販の吸光度分析に適した二酸化チタンを用い、検量線用二酸化チタン標準溶液を作成

して定量に用いてもよい。その場合、検量線用二酸化チタン標準溶液は以下の方法により調製する。

二酸化チタン 10mg を正確に量り、灰化容器に入れ、無水硫酸ナトリウム 3 g 及び硫酸 10mL を加え、ふたをした後、注意しながら徐々に加熱して残留物を完全に溶かす⁶⁾。放冷後、ふたを開け、灰化容器内の内容物を、あらかじめ水を約 50mL 入れた 100mL メスフラスコに徐々に加え⁷⁾、さらに灰化容器内を水約 10mL ずつで 3 回洗い、洗液はメスフラスコに加え、水を加えて正確に 100mL とし、二酸化チタン標準原液とする（濃度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。二酸化チタン標準原液 2.5、5、10 及び 20mL をそれぞれ正確に量り、硫酸（1 \rightarrow 10）を加えてそれぞれ正確に 25mL とし、検量線用二酸化チタン標準溶液とする（濃度 10 \sim 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。

この場合、(5) ③定量法の項では、試験溶液の測定溶液の吸光度を測定し、二酸化チタン検量線から試験溶液中の二酸化チタン濃度（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）を求め、次式によって試料中の二酸化チタン濃度（ g/kg ）を計算する。

$$\text{二酸化チタン含量 (g/kg)} = \frac{C}{W \times 20}$$

C：試験溶液中の二酸化チタン濃度（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）

W：試料の採取量（g）

なお、チタン標準原液から調製した検量線用標準溶液を用い、検量線用二酸化チタン標準溶液を評価したところ、理論値の $\pm 0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲内であった。

- 9) 試験溶液が着色している場合は、ろ紙（5種Bのろ紙もしくは同等品）でろ過してから用いる。
- 10) 測定溶液が検量線の範囲を超えた場合は、試験溶液を硫酸（1 \rightarrow 10）で希釈した液を試験溶液とし、測定溶液を調製する。
- 11) ホワイトチョコレート、グミ、クリームサンドビスケット、マシュマロ及びチーズに、二酸化チタンを、0.1 g/kg 又は 1 g/kg 添加した時の回収率は 98 \sim 115%（ $n = 5$ の平均）であった。また、マシュマロ、ホワイトチョコレート及びチーズに、二酸化チタンを、0.1 g/kg 又は 0.5 g/kg 添加した時の回収率は 91 \sim 106%（相対標準偏差 0.1 \sim 0.8%）（ $n = 5$ の平均）であった。
- 12) 式中の係数 1.669 は、二酸化チタンの分子量 79.867 / チタンの原子量 47.867 を示す。

[文献]

- 1) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針食品添加物編、211-214（2003）、(社)日本食品衛生協会
- 2) 谷村顕雄ら監修：食品中の食品添加物分析法解説書、327-332（1989）、(株)講談社

参考

二酸化チタン確認分析法

1. 分析法の概要

食品中の二酸化チタンは、誘導結合プラズマ発光分光分析法又は蛍光X線分析法により確認を行う。(2021年設定)

2. 分析法

分析法A (誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法)

(1) 検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する。

(2) 試験溶液の調製

二酸化チタン分析法の(2)試験溶液の調製を準用する。

(3) 定性用標準溶液及び検量線用標準溶液の調製¹⁾

二酸化チタン分析法の(3)検量線用標準溶液の調製を準用し、定性に適した濃度(6 µg/mL等)の定性用標準溶液及び検量線用標準溶液(濃度6~60 µg/mL)を調製する。

(4) 測定法

① 測定条件²⁾

ICP発光分光分析装置を用い、原子発光スペクトルを分析し、次の条件によってチタンの発光強度を測定する。

測定波長：334.94nm、336.12nm又は337.28nm³⁾

② 定性

試験溶液及び定性用標準溶液を測定し、定性用標準溶液で検出される原子発光スペクトル線(334.94nm、336.12nm及び337.28nm)が、試験溶液で検出されることを確認する。

③ 定量

二酸化チタン分析法により試料から検出された場合、その定量値の確認のため、必要に応じて定量を行う。試験溶液及び空試験溶液につきチタンの発光強度を測定し、両者の値の差を求め、その値と検量線から試験溶液中のチタン濃度(µg/mL)を求め、二酸化チタン分析法の2.(5)③定量の項の式によって試料中の二酸化チタン濃度(g/kg)を計算する⁴⁾。

分析法B (蛍光X線分析法)

(1) 検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する。

(2) 試験溶液の調製

二酸化チタン分析法の(2) 試験溶液の調製を準用する。

(3) 標準溶液の調製¹⁾

二酸化チタン分析法の(3) 検量線用標準溶液の調製を準用し、定性に適した濃度(6 µg/mL等)の標準溶液を調製する。

(4) 測定法

① 測定条件²⁾

試験溶液及び標準溶液を、それぞれポリプロピレンを張った試料容器に入れ⁵⁾、蛍光X線分析装置を用い、大気雰囲気下で測定する。

② 定性

試験溶液及び標準溶液を測定し、標準溶液で検出されるTiK α (4.51keV)及びTiK β (4.90keV)の両方あるいはTiK α が、試験溶液において検出されること及びその強度を確認する。

[注]

1) 市販の二酸化チタンを用い、検量線用二酸化チタン標準溶液を作成して用いてもよい。

その場合、二酸化チタン分析法の注8)を参照すること。

また、必要な場合は、検量線用標準溶液を適宜希釈し、定量に適した濃度の検量線用標準液を調製し、直線性が確認できる範囲で、適宜、検量線用標準溶液の濃度及び数を調製してもよい。

2) 測定条件は、各測定機器に従い、チタンの測定に最適な条件に設定する。

<分析法Aの測定条件例>

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/分

補助ガス流量：0.5L/分

キャリアーガス流量：1.0L/分

3) 発光強度、バックグラウンド強度のほか、選択性、ピーク形状及び相対標準偏差を考慮して測定波長を設定する。

4) 試験溶液中の他の元素の影響を受ける場合は、内標準元素を用いて補正を行っても良い。

5) 他に、ろ紙に試験溶液を浸み込ませて測定する方法もある。