

P - PPM - 2015

報告書番号 JSAC / PTP - 45

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書

第 11 回

プラスチック中有害金属成分分析

(ポリエステル)

実施期間 : 2015 年 3 月 ~ 6 月

最 終 報 告 書

2015 年 8 月 21 日

公益社団法人 日本分析化学会

報告書番号	JSAC/PTP - 45
発行年月日	2015-08-21

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験
第 11 回 プラスチック中有害金属成分分析
最終報告書

概要をこのページの裏面に掲載する

(公社)日本分析化学会
技能試験委員会

承認	作成

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号
Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572 E-mail : plastic-pro.test@jsac.or.jp

概 要

1. 参加試験所数：78 試験所（うち、化学分析：73，蛍光X線分析：35）
2. 試験項目：プラスチック（ポリエステル）中の鉛、カドミウム、（全）クロム、水銀、臭素（合計5項目）各2水準。化学分析用には塩素とPBDEsの4同族体 1水準を追加。
3. 評価結果
ロバストな指標によるzスコアで評価した結果は下記のとおりであった。

3.1 化学分析

	参加試験所数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
11L（低濃度）Pb	69	58	84%	5	7%	6	9%
11L（低濃度）Cd	71	60	85%	9	13%	2	3%
11L（低濃度）Cr	65	60	92%	3	5%	2	3%
11L（低濃度）Hg	61	51	84%	6	10%	4	7%
11L（低濃度）Br	26	21	81%	2	8%	3	12%
11H（高濃度）Pb	71	56	79%	7	10%	8	11%
11H（高濃度）Cd	72	59	82%	10	14%	3	4%
11H（高濃度）Cr	66	58	88%	5	8%	3	5%
11H（高濃度）Hg	60	47	78%	6	10%	7	12%
11H（高濃度）Br	30	24	80%	2	7%	4	13%
11 Cl	32	23	72%	5	16%	4	13%
11H（高濃度）Hepta-BDE	16	14	88%	1	6%	1	6%
11H（高濃度）Octa-BDE	16	13	81%	3	19%	0	0%
11H（高濃度）Nona-BDE	16	15	94%	0	0%	1	6%
11H（高濃度）Deca-BDE	17	13	76%	2	12%	2	12%

3.2 蛍光X線分析

	参加試験所数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
11L X（低濃度）Pb	35	27	77%	1	3%	7	20%
11L X（低濃度）Cd	35	26	74%	2	6%	7	20%
11L X（低濃度）Cr	34	29	85%	3	9%	2	6%
11L X（低濃度）Hg	33	27	82%	2	6%	4	12%
11L X（低濃度）Br	32	28	88%	2	6%	2	6%
11H X（高濃度）Pb	34	27	79%	4	12%	3	9%
11H X（高濃度）Cd	34	31	91%	1	3%	2	6%
11H X（高濃度）Cr	34	29	85%	1	3%	4	12%
11H X（高濃度）Hg	33	28	85%	3	9%	2	6%
11H X（高濃度）Br	32	25	78%	4	13%	3	9%

目 次

1. はじめに	1
2. 技能試験の実施要領	1
2.1 実施機関	1
2.2 実施項目	1
2.3 技能試験実施のための手順書	1
2.4 実施日程	1
2.5 試料調製と均質性試験	1
3. 統計計算方法と用語の説明	2
3.1 試験所別の値に関連するもの	2
3.2 統計計算値に関連するもの	3
4. 試験結果の評価方法	3
5. 技能試験結果と評価	4
6. 考察	41
7. 技能試験委員会及びプラスチック分析技能試験実行委員会	45
添付資料A 試料の製造・調製と均質性試験	46
添付資料B 参加試験所の分析条件	51
添付資料C プラスチック分析技能試験実施要領	63

**第 11 回プラスチック中有害金属成分分析
(ポリエステル)
技能試験結果**

1. はじめに

試験所間比較・技能試験は ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に従って、通常下記の方法で行われることが多い。

- (1) 参照試験所が値付けをした、特性値が既知の機器や試料を試験所間に回付して技能試験を行うもの。この時、その特性値は試験所には前もって知らされない。評価は E_n 数で行うことが多い。
- (2) 均質な試料を試験所間に配付して技能試験を行うもの。特性値は未知で、評価は z スコアで行うことが多い。

今回の試験は、未知の均質な試料を使用する (2) のスキームで実施した

2. 技能試験の実施要領

2.1 実施機関

主催者 公益社団法人 日本分析化学会
〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304 号
Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

協力者 (契約試験所)
環境テクノス(株)
〒804-0003 北九州市戸畑区中原新町 2-4

2.2 実施項目

分析成分：プラスチック (ポリエステル) 中の鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、(全)クロム(Cr)、水銀(Hg)、臭素(Br) の合計 5 成分。化学分析高濃度試料については、塩素(Cl)及び PBDEs の 4 同族体を追加した。

分析用試料：化学分析用 2 水準；低濃度(L) 及び高濃度(H)
蛍光 X 線分析用 2 水準；低濃度(XL) 及び高濃度(XH)

2.3 技能試験実施のための手順書

以下の手順書に従って実施した。

- ・第 11 回プラスチック分析技能試験用試料作製・調製及び送付依頼 : 2014-11-12
- ・QPC-301 均質性試験実施手順 : 2005-08-23
- ・第 11 回プラスチック中有害金属成分分析技能試験実施要領:2015-03-06

2.4 実施日程

受験申込締切 : 2015 年 2 月 23 日
技能試験用試料の配付 : 2015 年 3 月 6 日
分析結果の報告締切 : 2015 年 6 月 12 日
中間報告書の発行送付 : 2015 年 7 月 17 日
最終報告書の発行送付 : 2015 年 8 月 21 日

2.5 試料調製と均質性試験試料調製と均質性試験は (公社) 日本分析化学会が契約した環境テクノス(株)に依頼した。試料の製造・調製と均質性試験結果の詳細は参考資料 A として巻末に示す。化学分析用高濃度(H)試料と蛍光 X 線分析用低濃度(XL)試料は同一成分・同一ロットのものを用いた。

3. 統計計算方法と用語の説明

試験所間比較・技能試験結果の統計計算を行うにあたっては、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) を指針とした。

共同実験結果の統計計算は、ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2) 等に従い、一つの試験項目について繰り返し測定を行い、それから併行精度、室内精度及び室間精度を求めるのが一般的である。外れ値の検出のために Cochran の検定や Grubbs の検定等が使用されてきた。

一方、APLAC (アジア太平洋試験所認定機関協力機構) 等で行なわれている技能試験では、最初から外れ値を検出して除外せず、ロバスト (robust) 法を用いて統計計算が行われる。この方法だと外れ値も最後まで表示されるので参加試験所に対し透明性が確保されるという利点がある。また、ロバスト法は試験値の中央約 50% のデータをもとに平均値、標準偏差に相当する指標を計算するので、その外にある外れ値の影響を受けない。今回の結果の解析にはこの手法を用いた。

z スコアは一般的に下記の式で求められる。

$$z = (x - X) / s$$

但し、 x : 参加試験所の値

X : 付与された値 (例えば認証値、参加試験所全体の平均値、メディアン等)

s : 技能試験の目的にあったばらつきの推定値 (参加試験所全体の標準偏差、正規四分位範囲等を使うことが多い)

以下に、統計手法に関する用語と計算方法の概要を示す。

3.1 試験所別の値に関連するもの (表-1 の記号の説明)

3.1.1 試験所番号

各試験所に任意の番号を付した。番号と試験所名の対応は試験所に対して個々に知られるのみで、一般には公表されない。各試験所は自分の番号から全体に占める自分の位置を把握することができる。表-1-1 では若い番号順に表示した。締切期日を過ぎて結果を送付した試験所、追加の結果掲載を希望した試験所、及び中間報告書発行の後で修正値を再報告した試験所は*印を付して別表に掲載した。

3.1.2 測定結果 (第 1 試料と第 2 試料の平均値)

各試験所の 2 個の測定値の平均値。有効数字とは関係なく Excel 表計算で得られる値を表示した。

3.1.3 測定結果の z スコア (ロバストな方法による)

各試験所の平均値の全体のメディアンからの隔たりを見るための指標。ばらつきの推定として $NIQR$ を使用する。図表中の記号は z スコアとした。

$$z = (\text{各試験所の平均値} - \text{メディアン}) / NIQR$$

但し $NIQR = \text{normalized interquartile range}$

(標準化された四分位範囲) 3.1.5 参照

3.1.4 メディアン (median)

全体の値の中央値。全体数が偶数の場合は二つの中央値の平均値。

3.1.5 $NIQR$ (normalized interquartile range)

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

但し、 $IQR = \text{上四分位数と下四分位数の差 (四分位範囲)}$

3.1.6 ロバスト(robust)法

統計計算において、Cochran の検定や Grubbs の検定等により外れ値を除外せずに、外れ値の影響を受けにくい統計量を求める方法で、ロバストな平均値及びロバストな標準偏差を求める。上述のメディアン(median)と *NIQR* はそれぞれロバストな平均値とロバストな標準偏差の一種である。他にもロバストな統計量がある。

3.2 統計計算値に関連するもの (表-2 の記号の説明)

3.2.1 *N* : 参加試験所の数 (データ数)。

3.2.2 $|z| \geq 3$: *z* スコアの絶対値が 3 以上となった試験所の数及び全試験所数に占める%。

3.2.3 *average* : 全データの総平均 (外れ値を棄却しない従来法)。*mean*。

3.2.4 *median* : 3.1.4 と同じ。

3.2.5 $U_{95\%*}$: 全試験所データのメディアンの不確かさで $2 \times NIQR / \sqrt{N}$ で計算。*NIQR* を標準偏差とみなして計算した付与値の不確かさ。

3.2.6 *SD* : 全データの標準偏差 (従来法)。

3.2.7 *NIQR* : 3.1.5 と同じ。

3.2.8 $U_{95\%*} CV\%$: $U_{95\%*} / median$ を%表示した。*CV* は *RSD* と同意。

3.2.9 *CV% clas* : $SD / average$ を%表示した。*CV* は *RSD* と同意。

3.2.10 *CV% rob* : $NIQR / median$ を%表示した。*CV* は *RSD* と同意。

4. 試験結果の評価方法

報告書には、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、(全)クロム(Cr)、水銀(Hg)、臭素(Br)、塩素(Cl)、PBDEs について下記の指標についてデータの掲載を行った。

蛍光 X 線分析方法については、化学分析のメディアンと *NIQR* を使った *z* スコアも計算して表示した。

(1) 各試験所測定値の *z* スコア(ロバスト法)

ISO/IEC 17043 に従って、次のような評価を行う。

$|z| \leq 2$: 満足

$2 < |z| < 3$: 疑わしい (どちらともいえない)

$|z| \geq 3$: 不満足

「不満足」な結果のものについて、「#印」の表示をした (表-1)。

(2) *z* スコア(ロバスト法)のバーチャート

ロバスト法 *z* スコアを昇順で配列した (図-1-1)。

注：図表の番号について

	参加試験所別の値と <i>z</i> スコア	統計計算値	成分別バーチャート
	表-1	表-2	図-1
化学分析(CA)	表-1-1	表-2-1	図-1-1-1/15
蛍光 X 線分析(XRF)	表-1-2	表-2-2	図-1-2-1/10
蛍光 X 線分析(XRF) -化学分析との比較-	表-1-3	表-2-3	なし

5. 技能試験結果と評価

(1) 参加試験所の成績を z スコアで整理して、化学分析の結果を表-3 に、蛍光 X 線の結果を表-4 に示した。

表-3 分析項目ごとの z スコア別試験所の数 (化学分析)

	参加試験所数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		数	割合	数	割合	数	割合
11 L (低濃度) Pb	69	58	84%	5	7%	6	9%
11 L (低濃度) Cd	71	60	85%	9	13%	2	3%
11 L (低濃度) Cr	65	60	92%	3	5%	2	3%
11 L (低濃度) Hg	61	51	84%	6	10%	4	7%
11 L (低濃度) Br	26	21	81%	2	8%	3	12%
11 H (高濃度) Pb	71	56	79%	7	10%	8	11%
11 H (高濃度) Cd	72	59	82%	10	14%	3	4%
11 H (高濃度) Cr	66	58	88%	5	8%	3	5%
11 H (高濃度) Hg	60	47	78%	6	10%	7	12%
11 H (高濃度) Br	30	24	80%	2	7%	4	13%
11 Cl	32	23	72%	5	16%	4	13%
11 H (高濃度) Hepta-BDE	16	14	88%	1	6%	1	6%
11 H (高濃度) Octa-BDE	16	13	81%	3	19%	0	0%
11 H (高濃度) Nona-BDE	16	15	94%	0	0%	1	6%
11 H (高濃度) Deca-BDE	17	13	76%	2	12%	2	12%

表-4 分析項目ごとの z スコア別試験所の数 (蛍光 X 線分析)

	参加試験所数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		数	割合	数	割合	数	割合
11 L X (低濃度) Pb	35	27	77%	1	3%	7	20%
11 L X (低濃度) Cd	35	26	74%	2	6%	7	20%
11 L X (低濃度) Cr	34	29	85%	3	9%	2	6%
11 L X (低濃度) Hg	33	27	82%	2	6%	4	12%
11 L X (低濃度) Br	32	28	88%	2	6%	2	6%
11 H X (高濃度) Pb	34	27	79%	4	12%	3	9%
11 H X (高濃度) Cd	34	31	91%	1	3%	2	6%
11 H X (高濃度) Cr	34	29	85%	1	3%	4	12%
11 H X (高濃度) Hg	33	28	85%	3	9%	2	6%
11 H X (高濃度) Br	32	25	78%	4	13%	3	9%

(2) 参加試験所の分析条件を添付資料 B に掲載した。XRF 法については今回から X 線管電流を記載していただいた。但し、単位 ($\mu A, mA, A$) の表示のない試験所が多かった。次回からは必ず単位を記載することを希望する。

(3) 蛍光X線分析用低濃度(XL)試料は、化学分析用高濃度(H)試料と同一成分・同一ロットのものを用いた。従って、この低濃度試料については、各試験所の値をより基準的な分析法である化学分析のメディアン、*NIQR* を用いて評価することができ、その結果を表-1-3(P. 38/69)に示した。化学分析と蛍光X線分析について、そのメディアンとその不確かさをもとに E_n 数を計算して比較し、表-2-3(P. 40/69)に示した。ここで、

$$E_n = \frac{XRF - CA}{\sqrt{U_{95\%XRF}^2 + U_{95\%CA}^2}}$$

但し、 XRF : 蛍光X線分析のメディアン

CA : 化学分析のメディアン

$U_{95\% XRF}$: 蛍光X線分析メディアンの不確かさ ($k=2$)

$U_{95\% CA}$: 化学分析メディアンの不確かさ ($k=2$)

E_n 数の絶対値が1を超える場合は、両者間に有意な差があると考えられる。この E_n 数について、第1回技能試験以来の推移を図-2に示す。いくつかの元素で、メディアンに有意差があり、元素によってその差の増減傾向が異なっているようにみられる。即ち、

- Pbは当初有意差はなかったが、次第に蛍光X線分析の結果が相対的に低くなり、今回は E_n 数が-1をやや下回った。
- Cdについては、蛍光X線分析の結果が高かめの傾向にある。
- Crについては、当初蛍光X線分析が有意差をもって高かったが、次第に低くなり、直近で蛍光X線分析が有意差をもつほど低くなっている。
- Hgは蛍光X線分析の結果が高めの時期もあったが、今回は当初と同じく有意差がなくなっている。
- Brについては、蛍光X線分析の結果が高かったが、徐々に差が少なくなり、有意差がなくなっている。

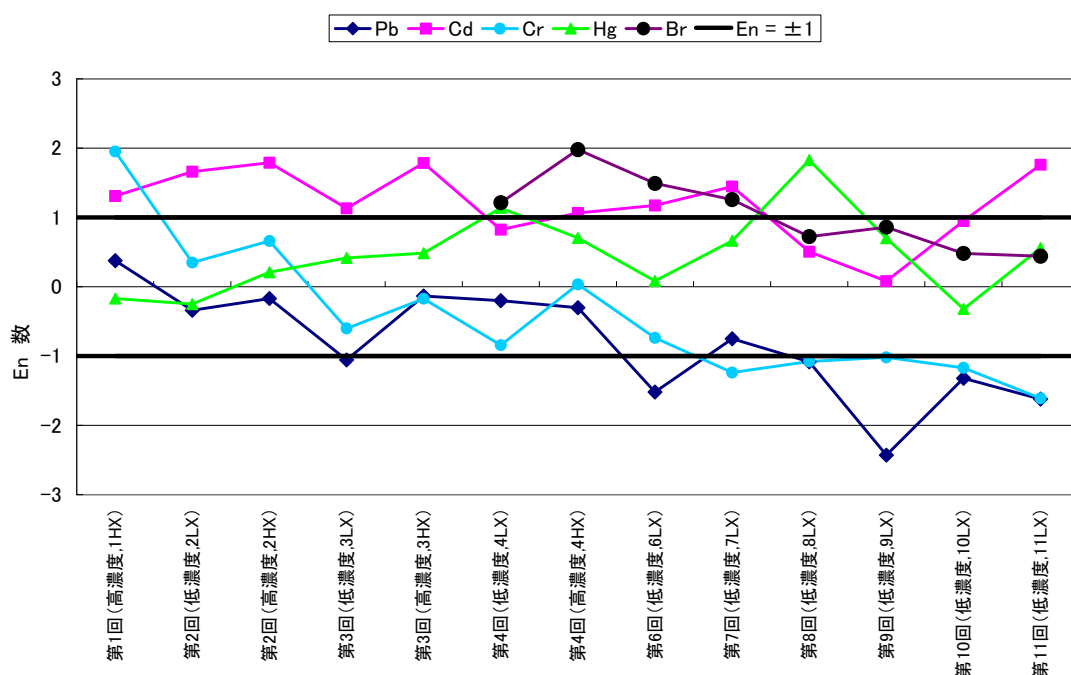


図-2 化学分析に対する蛍光X線分析のメディアンの差を E_n 数で比較したグラフ

表-1-1

第11回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 結果(化学分析)

試験所番号	56	57	58	59	60	61	62	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	78
11L(低濃度)Pb	24.60	25.10	21.45		25.00	25.30	24.25	24.44	25.35	23.93	23.70	25.65	25.30	26.75	27.02	25.65	23.70	29.55	24.20	24.15	
robust z score	-0.504	0.246	-5.225		0.096	0.546	-1.028	-0.751	0.621	-1.508	-1.853	1.070	0.546	2.719	3.116	1.070	-1.853	6.916	-1.103	-1.178	
			#												#			#			
11L(低濃度)Cd	21.70	22.50	21.25		21.35	23.60	22.40	22.65	22.85	19.16	21.90	22.95	21.50	24.05	24.00	22.15	21.50	23.90	24.00	22.70	22.10
robust z score	-0.790	0.359	-1.436		-1.293	1.939	0.215	0.567	0.862	-4.438	-0.503	1.005	-1.077	2.585	2.506	-0.144	-1.077	2.370	2.513	0.646	-0.215
										#											
11L(低濃度)Cr	25.45	25.40	25.20		26.85	27.05	25.65	25.93		28.73	25.05	26.85		28.35	27.18	26.60	27.80	29.10	25.50	26.55	
robust z score	-0.656	-0.700	-0.875		0.568	0.743	-0.481	-0.236		2.208	-1.006	0.568		1.880	0.853	0.350	1.399	2.536	-0.612	0.306	
11L(低濃度)Hg		18.55	20.40		19.25	19.85	17.75	20.72	20.15	15.76	20.40	19.95		20.80	20.64	19.65	22.00	19.95		16.95	
robust z score		-1.289	0.950		-0.442	0.284	-2.257	1.337	0.648	-4.672	0.950	0.405		1.434	1.241	0.042	2.887	0.405		-3.226	
										#											#
11L(低濃度)Br		15.50	14.25		15.15				17.95		12.70	13.55			15.12		16.75	13.45			
robust z score		0.569	-0.244		0.342				2.163		-1.252	-0.699			0.319		1.382	-0.764			
11H(高濃度)Pb	90.75	96.20	83.90		88.45	94.40	89.00	93.99	93.40	84.54	91.90	95.60	83.85	98.10	99.33	95.55	88.60	108.50	93.40	88.50	
robust z score	-0.969	1.231	-3.733		-1.897	0.505	-1.675	0.337	0.101	-3.477	-0.505	0.989	-3.754	1.998	2.492	0.969	-1.836	6.195	0.101	-1.877	
			#							#			#					#			
11H(高濃度)Cd	43.15	46.25	43.95		43.25	47.15	44.15	44.79	43.20	40.59	44.50	46.00	38.95	48.20	47.49	46.10	42.40	47.60	48.40	44.00	44.45
robust z score	-1.079	1.151	-0.504		-1.007	1.799	-0.360	0.101	-1.043	-2.921	-0.108	0.971	-4.101	2.554	2.040	1.043	-1.619	2.122	2.698	-0.468	-0.144
													#								
11H(高濃度)Cr	91.70	91.70	95.05		95.60	101.00	86.25	95.70		96.22	93.00	97.10		100.50	98.51	95.90	95.45	104.50	92.80	91.90	
robust z score	-0.916	-0.916	0.058		0.218	1.789	-2.502	0.247		0.397	-0.538	0.654		1.644	1.063	0.305	0.175	2.807	-0.596	-0.858	
11H(高濃度)Hg		54.50	59.95		57.45	52.65	49.70	60.65	60.60	52.28	55.30	59.40		60.20	60.64		59.30	63.45		53.50	
robust z score		-1.760	0.537		-0.516	-2.540	-3.783	0.830	0.811	-2.696	-1.423	0.306		0.643	0.828		0.263	2.013		-2.182	
							#														
11H(高濃度)Br		89.45	99.55		94.80	96.05			97.15		97.10	99.45			77.11	105.50	102.00	59.95			
robust z score		-0.912	0.288		-0.276	-0.128			0.003		-0.003	0.276			-2.378	0.995	0.579	-4.415			
																		#			
11 Cl	103.5	108.0	100.0	103.0	98.9	95.1			104.0	80.7	102.0	105.0			86.1	98.4	113.5	88.5			
robust z score	0.274	1.204	-0.450	0.171	-0.687	-1.473			0.377	-4.433	-0.036	0.584			-3.331	-0.791	2.341	-2.838			
										#					#						
11H(高濃度)Hepta-BDE			44.10		39.85	42.32										53.20	63.55				
robust z score			0.801		0.231	0.562										2.020	3.406				
																	#				
11H(高濃度)Octa-BDE			42.70		44.75	31.88										40.70	54.45				
robust z score			1.350		1.623	-0.086										1.085	2.910				
11H(高濃度)Nona-BDE			21.60		20.45	12.02										20.80	19.00				
robust z score			0.976		0.706	-1.272										0.788	0.366				
11H(高濃度)Deca-BDE			19.65		28.55	26.40										31.05	57.10				
robust z score			-2.517		0.000	-0.608										0.707	8.074				
																	#				

☒-1-1-1 CA z score bar chart

■ 11L(低濃度)Pb

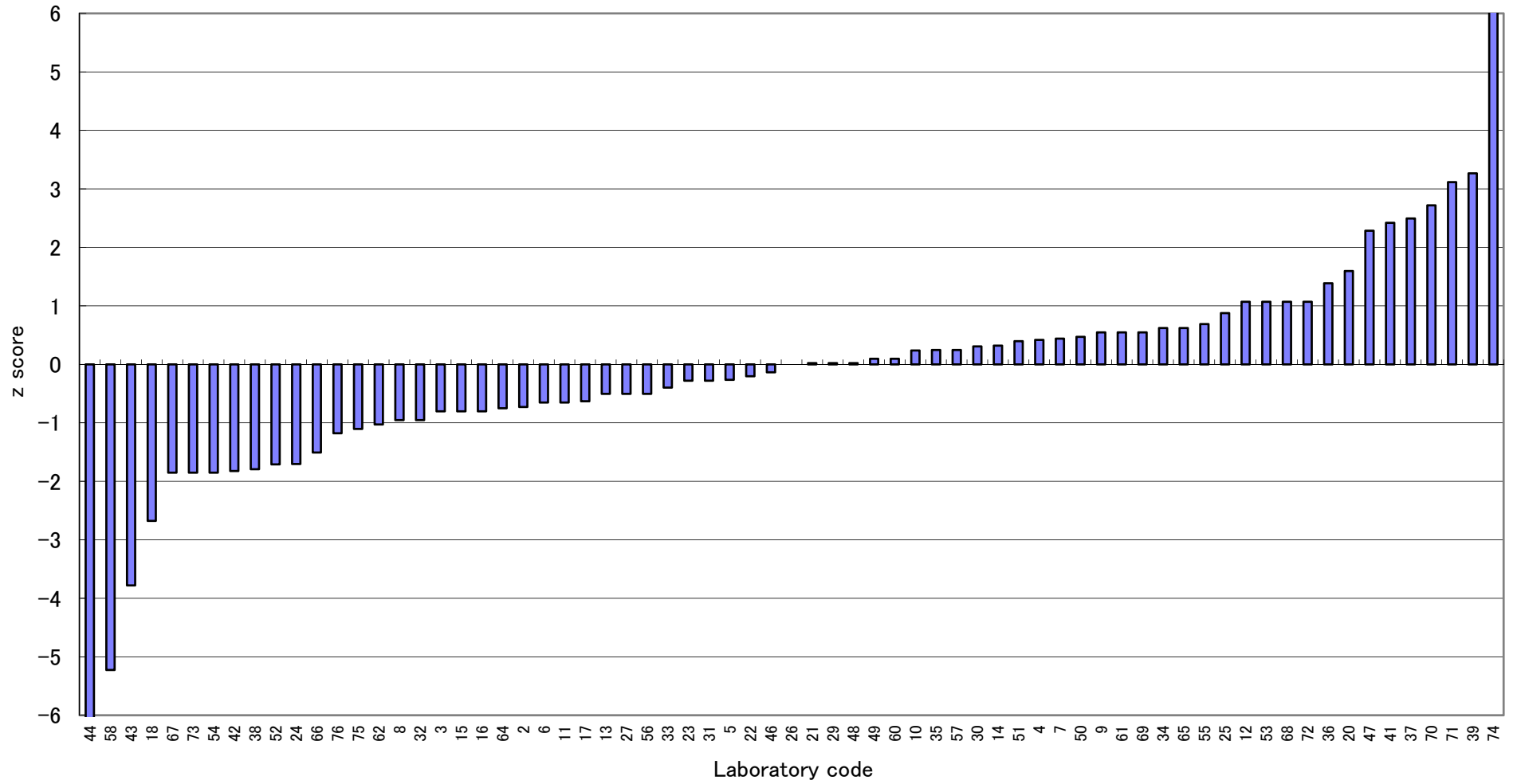
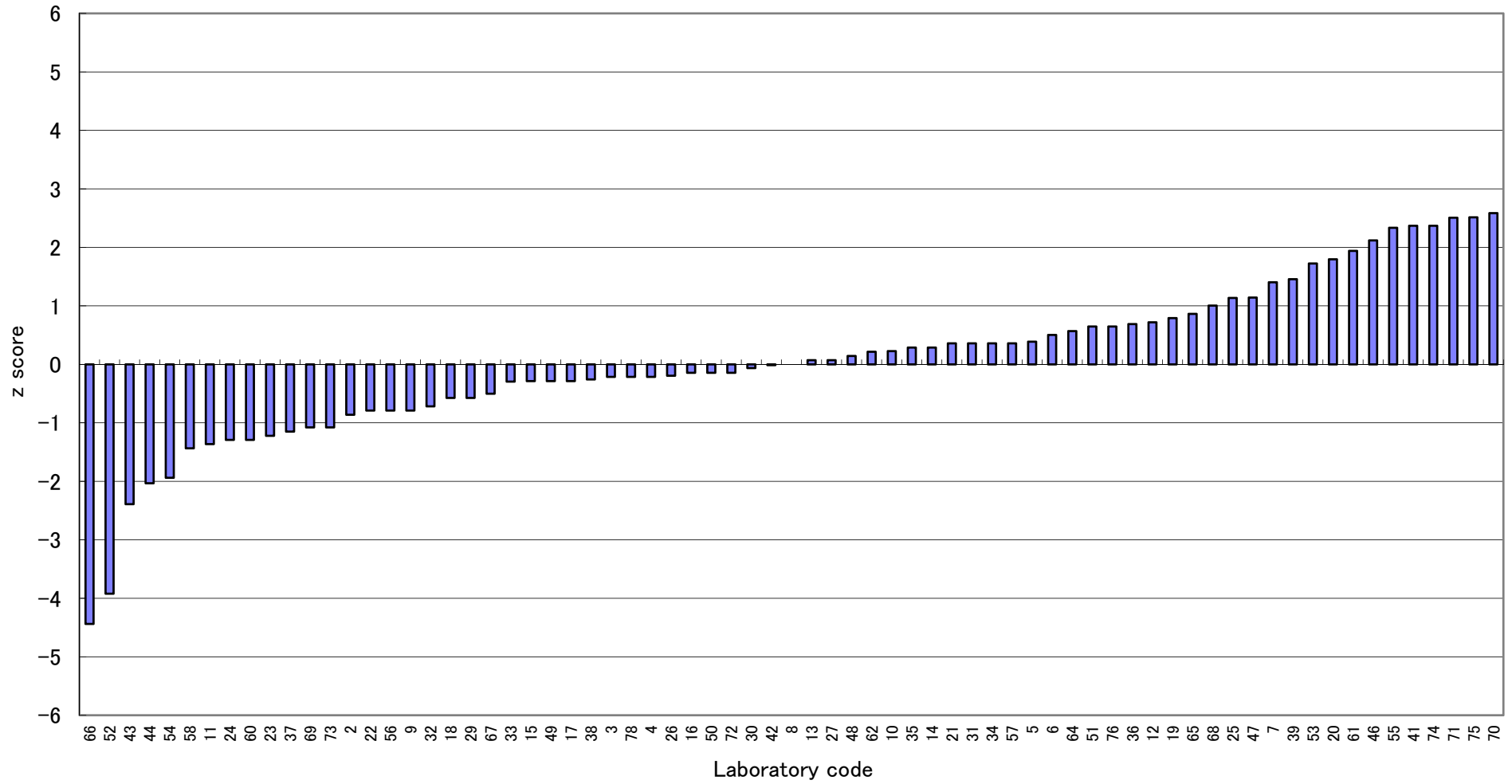


図-1-1-2 CA z score bar chart

■11L(低濃度)Cd



7. 技能試験委員会及びプラスチック分析技能試験実行委員会

(公社)日本分析化学会では、技能試験の実施にあたり ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に従って、専門家及び試験の参加者等の方に委員としてご参加をいただき、技能試験全般についての諮問グループ(技能試験委員会)を設置し、技術上、統計手法等に関する意見を、また当技能試験の実行に当たっての具体的な事項については技能試験実行委員会の方々の意見を戴いている(委員名簿参照)。

参考：ISO/IEC 17043(JIS Q 17043)抜粋

“4.4.1.4 技能試験提供者は、関連する試験、校正、サンプリング又は検査、及び統計の分野に関して、必要な技術的専門知識及び経験を利用できなければならない。これは、必要ならば、諮問グループ(適切な名称のもの)を結成して達成してもよい。”

技能試験委員会 (順不同)

2015-07-10

	氏名	所属
委員長	松本 保輔	標準物質協議会
委員	加納 健司	京都大学大学院
	鹿籠 康行	アジレント・テクノロジー(株)
	笹尾 照夫	(一社)日本環境測定分析協会
	平井 昭司	東京都市大学
	浅田 正三	(独)製品評価技術基盤機構
	津越 敬寿	産業技術総合研究所
	四角目和広	(一財)化学物質評価研究機構
	山田 明子	(一財)日本食品分析センター
	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター
	国村 伸裕	東京理科大学
	オブザーバー	保坂 守男
山村 英夫		(独)製品評価技術基盤機構
山澤 賢		(一財)化学物質評価研究機構
事務局	小熊 幸一	(公社)日本分析化学会
	小島 勇夫	(公社)日本分析化学会
	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会
	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

プラスチック分析技能試験実行委員会

2015-07-10

	氏名	所属
委員長	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター
委員	中野 和彦	(公財)地球環境産業技術研究機構
	坂東 篤	(株)堀場製作所
	植田 新二	(一財)化学物質評価研究機構 高分子技術部
	大川 典子	(株)住化分析センター
	鶴田 暁	環境テクノス(株)
事務局	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

以上

