

P - PPM - 2013

報告書番号 JSAC / PTP - 38

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書

第9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 : 2013年2月 ~ 5月

最 終 報 告 書

2013年7月19日

公益社団法人 日本分析化学会

報告書番号	JSAC/PTP - 38
発行年月日	2013-07-19

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験
第9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 : 9plastic-pro.test@jsac.or.jp

概 要

1. 参加試験所数：79 試験所（うち、化学分析：78，蛍光X線分析：33）
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

	データ数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
9L（低濃度）Pb	71	59	83%	4	6%	8	11%
9L（低濃度）Cd	72	63	88%	5	7%	4	6%
9L（低濃度）Cr	71	62	87%	4	6%	5	7%
9L（低濃度）Hg	63	54	86%	1	2%	8	13%
9L（低濃度）Br	28	23	82%	1	4%	4	14%
9H（高濃度）Pb	75	65	87%	5	7%	5	7%
9H（高濃度）Cd	75	64	85%	7	9%	4	5%
9H（高濃度）Cr	73	63	86%	3	4%	7	10%
9H（高濃度）Hg	64	55	86%	6	9%	3	5%
9H（高濃度）Br	34	28	82%	5	15%	1	3%
9H Cl	30	26	87%	1	3%	3	10%
9H（高濃度）Hepta-BDE	17	15	88%	2	12%	0	0%
9H（高濃度）Octa-BDE	17	14	82%	2	12%	1	6%
9H（高濃度）Nona-BDE	16	15	94%	0	0%	1	6%
9H（高濃度）Deca-BDE	16	15	94%	0	0%	1	6%

3.2 蛍光X線分析

	データ数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
9L X（低濃度）Pb	32	26	81%	3	9%	3	9%
9L X（低濃度）Cd	32	25	78%	5	16%	2	6%
9L X（低濃度）Cr	31	26	84%	2	6%	3	10%
9L X（低濃度）Hg	31	27	87%	1	3%	3	10%
9L X（低濃度）Br	29	27	93%	1	3%	1	3%
9H X（高濃度）Pb	31	25	81%	3	10%	3	10%
9H X（高濃度）Cd	31	27	87%	3	10%	1	3%
9H X（高濃度）Cr	31	24	77%	3	10%	4	13%
9H X（高濃度）Hg	31	28	90%	1	3%	2	6%
9H X（高濃度）Br	29	24	83%	3	10%	2	7%

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
	参考資料A 試料の製造・調製と均質性試験	46
	参考資料B 参加試験所の分析条件	50
	参考資料C 第3回プラスチック分析技能試験実施要領	63

**第9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 Q0043-1) に従って、通常下記の方法で行われることが多い。

(1) 逐次参加スキーム (Sequential participation scheme)

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 En 数で行うことが多い。

(2) 同時参加スキーム (Simultaneous participation scheme)

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) 同時参加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。化学分析用に塩素 (Cl) のみを含む 1 試料を準備した。化学分析高濃度試料については、PBDEs の 4 同族体 1 水準を追加した。

分析用試料：化学分析用 2 水準；低濃度 (L) 及び高濃度 (H)
塩素のみ化学分析用 1 水準
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9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 : 2013-02-01
- ・QPC-301 均質性試験実施手順 : 2005-08-23
- ・第9回 プラスチック中有害金属成分分析技能試験実施要領:2013-02-01

2.4 実施日程

受験申込締切 : 2012 年 11 月 2 日
技能試験用試料の配付 : 2013 年 2 月 1 日
分析結果の報告締切 : 2013 年 5 月 10 日
中間報告書の発行送付 : 2013 年 6 月 14 日
最終報告書の発行送付 : 2013 年 7 月 19 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（最終報告書に掲載）。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 0043-1)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。

$$z = (x - \bar{X}) / s$$

但し、 x : 参加試験所の値

\bar{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されるのみで、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* = 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 z 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 (最終報告書に掲載)	表-2-3 (最終報告書に掲載)	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)

	データ数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		数	%	数	%	数	%
9L (低濃度) Pb	71	59	83%	4	6%	8	11%
9L (低濃度) Cd	72	63	88%	5	7%	4	6%
9L (低濃度) Cr	71	62	87%	4	6%	5	7%
9L (低濃度) Hg	63	54	86%	1	2%	8	13%
9L (低濃度) Br	28	23	82%	1	4%	4	14%
9H (高濃度) Pb	75	65	87%	5	7%	5	7%
9H (高濃度) Cd	75	64	85%	7	9%	4	5%
9H (高濃度) Cr	73	63	86%	3	4%	7	10%
9H (高濃度) Hg	64	55	86%	6	9%	3	5%
9H (高濃度) Br	34	28	82%	5	15%	1	3%
9H Cl	30	26	87%	1	3%	3	10%
9H (高濃度) Hepta-BDE	17	15	88%	2	12%	0	0%
9H (高濃度) Octa-BDE	17	14	82%	2	12%	1	6%
9H (高濃度) Nona-BDE	16	15	94%	0	0%	1	6%
9H (高濃度) Deca-BDE	16	15	94%	0	0%	1	6%

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)

	データ数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		数	%	数	%	数	%
9L X (低濃度) Pb	32	26	81%	3	9%	3	9%
9L X (低濃度) Cd	32	25	78%	5	16%	2	6%
9L X (低濃度) Cr	31	26	84%	2	6%	3	10%
9L X (低濃度) Hg	31	27	87%	1	3%	3	10%
9L X (低濃度) Br	29	27	93%	1	3%	1	3%
9H X (高濃度) Pb	31	25	81%	3	10%	3	10%
9H X (高濃度) Cd	31	27	87%	3	10%	1	3%
9H X (高濃度) Cr	31	24	77%	3	10%	4	13%
9H X (高濃度) Hg	31	28	90%	1	3%	2	6%
9H X (高濃度) Br	29	24	83%	3	10%	2	7%

表-1-1 第9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	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	19	20	21	22	23	25	26	27	28
9L(低濃度)Pb	9.97	9.60	10.01		9.49	9.90	9.52	12.20	8.77	10.46	9.92	9.45	9.95	10.15	9.33	9.32	9.94	9.90	9.07	9.59	9.97	10.30	9.33	25.35	9.95	8.39
z-score	0.292	-0.567	0.387		-0.820	0.123	-0.739	5.411	-2.475	1.422	0.180	-0.900	0.249	0.698	-1.168	-1.199	0.215	0.123	-1.774	-0.589	0.284	1.054	-1.187	35.655	0.249	-3.329
								#																#		#
9L(低濃度)Cd	6.07	6.24	6.28	7.00	6.16	6.50	6.16	6.13	6.20	6.73	6.35	6.05	6.56	6.63	6.26	6.58	6.18	6.39	6.65	6.21	6.27		6.13	14.00	6.42	6.27
z-score	-0.933	-0.366	-0.209	2.280	-0.644	0.540	-0.644	-0.731	-0.505	1.358	0.017	-1.010	0.766	0.992	-0.287	0.835	-0.557	0.174	1.079	-0.468	-0.244		-0.748	26.666	0.278	-0.252
																								#		
9L(低濃度)Cr	12.01	12.15	12.10	13.53	13.60	12.25	11.55	13.65	11.75	11.72	12.35	12.20	13.00	12.50	11.76	13.10	12.22	13.00	11.65	11.94	11.95		11.90	21.60	12.10	10.03
z-score	-0.312	-0.105	-0.180	1.959	2.072	0.045	-1.006	2.147	-0.706	-0.751	0.195	-0.030	1.171	0.420	-0.694	1.321	0.000	1.171	-0.856	-0.415	-0.405		-0.480	14.083	-0.180	-3.296
																								#		#
9L(低濃度)Hg	4.99	6.08	5.19		4.59	5.56	4.74	6.41	4.27	3.37	4.92	4.85	4.91	4.87	5.01	5.05	4.77	4.91		5.20	4.45		4.52	22.50	4.99	4.50
z-score	0.221	3.085	0.741		-0.847	1.721	-0.450	3.959	-1.708	-4.091	0.026	-0.159	0.000	-0.106	0.262	0.371	-0.384	0.000		0.778	-1.231		-1.046	46.580	0.199	-1.091
		#						#		#														#		
9L(低濃度)Br					11.50	14.90	11.80		14.50		15.00				13.74	15.90		13.35		9.06	14.10		14.45	8.51		
z-score					-0.784	0.403	-0.679		0.264		0.438				-0.003	0.753		-0.138		-1.636	0.124		0.246	-1.828		
9H(高濃度)Pb	73.43	69.65	71.65	76.23	72.60	69.75	69.45	71.69	69.25	73.73	70.10	70.85	71.95	69.35	69.28	73.90	71.95	67.35	67.40	70.52	71.45	71.30	66.20	67.60	73.30	58.17
z-score	1.092	-0.387	0.395	2.186	0.766	-0.348	-0.465	0.411	-0.544	1.206	-0.211	0.082	0.512	-0.504	-0.532	1.275	0.510	-1.286	-1.267	-0.048	0.317	0.258	-1.736	-1.189	1.040	-4.876
																										#
9H(高濃度)Cd	36.32	36.45	37.80	40.18	36.20	37.10	35.75	37.59	36.65	38.86	36.10	38.00	36.85	37.15	36.93	37.50	36.73	34.85	36.10	36.69	37.05		35.35	35.90	36.85	35.67
z-score	-0.453	-0.329	0.932	3.154	-0.562	0.278	-0.982	0.736	-0.142	1.921	-0.655	1.118	0.045	0.325	0.122	0.652	-0.072	-1.822	-0.655	-0.102	0.232		-1.356	-0.842	0.045	-1.057
				#																						
9H(高濃度)Cr	51.20	50.35	52.35	54.50	49.30	49.70	47.20	50.84	49.10	47.86	50.70	49.00	48.65	50.30	50.38	52.25	51.97	49.70	51.05	49.84	50.50		47.65	43.25	50.50	42.88
z-score	0.447	-0.096	1.188	2.569	-0.771	-0.514	-2.120	0.218	-0.899	-1.696	0.128	-0.964	-1.188	-0.128	-0.078	1.124	0.944	-0.514	0.353	-0.421	0.000		-1.831	-4.657	0.000	-4.898
																								#		#
9H(高濃度)Hg	77.44	88.05	76.05		73.80	78.35	78.85	84.03	68.80	71.19	79.10	78.25	74.35	72.30	76.36	77.60	80.15	81.65		80.94	66.70		71.25	78.00	78.90	70.64
z-score	-0.181	2.110	-0.480		-0.966	0.016	0.124	1.242	-2.045	-1.530	0.178	-0.005	-0.847	-1.290	-0.413	-0.146	0.405	0.728		0.575	-2.498		-1.516	-0.059	0.135	-1.648
9H(高濃度)Br		107.50			87.65	111.45	91.50		99.15		112.50				90.58	113.00		90.70		55.60	78.70		100.90	15.30		
z-score		0.588			-0.422	0.789	-0.226		0.163		0.843				-0.273	0.868		-0.267		-2.053	-0.878		0.252	-4.105		
																								#		
9H Cl					225	243.65	248.5		244		248				240.0315	253		223		105.5406			234	104.85		
z-score					0.046	0.531	0.658		0.541		0.645				0.437	0.775		-0.007		-3.066			0.280	-3.084		
																				#				#		
9H(高濃度)Hepta-BDE			40.10				34.25				54.65								60.65				32.75			
z-score			0.000				-0.361				0.896								1.266				-0.453			
9H(高濃度)Octa-BDE			35.60				29.65				42.40								52.15				27.25			
z-score			0.000				-0.658				0.752								1.830				-0.923			
9H(高濃度)Nona-BDE			18.65				11.36				19.45								26.55				10.22			
z-score			0.102				-0.680				0.188								0.950				-0.803			
9H(高濃度)Deca-BDE			36.70				16.50				30.55								28.70				20.55			
z-score			0.800				-1.280				0.167								-0.023				-0.862			

表-1-1 第9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	29	30	31	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
9L(低濃度)Pb	10.96	9.48	9.38	9.27	9.58	10.70	9.85	9.95	9.27	10.70	10.35	6.70	9.73		9.83	10.45	9.95	9.44	10.05	10.60		9.97	9.80	9.13	12.50	
z-score	2.560	-0.839	-1.073	-1.325	-0.601	1.974	0.020	0.238	-1.325	1.974	1.169	-7.226	-0.256		-0.034	1.399	0.249	-0.923	0.479	1.744		0.295	-0.095	-1.647	6.112	
						#						#													#	
9L(低濃度)Cd	6.07	6.43	6.37	6.11	6.93	9.37	6.53	6.75	6.00	6.42	5.51	9.70	6.00		6.29	6.00	6.20	5.84	6.36	6.83		6.38	6.41	6.34	6.31	
z-score	-0.957	0.315	0.104	-0.801	2.037	10.548	0.644	1.410	-1.184	0.261	-2.907	11.704	-1.184		-0.191	-1.184	-0.505	-1.758	0.052	1.688		0.122	0.226	-0.017	-0.104	
						#						#														
9L(低濃度)Cr	12.25	12.61	11.75	11.70	12.25	30.40	11.75	12.79	12.05	12.85	12.01	13.22	12.49		13.05	11.45	11.45	12.45	12.30	12.25		11.80	12.70	11.95	14.05	
z-score	0.045	0.591	-0.706	-0.781	0.045	27.295	-0.706	0.856	-0.255	0.946	-0.323	1.494	0.405		1.249	-1.156	-1.156	0.345	0.120	0.045		-0.631	0.721	-0.405	2.748	
						#																				
9L(低濃度)Hg	4.72	3.60	4.76	4.55	5.45		4.97	4.98	4.96	4.70	4.47	5.24	4.88		5.25	4.76		5.23		4.94		5.43	5.46	4.74	5.05	
z-score	-0.503	-3.477	-0.397	-0.953	1.430		0.146	0.185	0.119	-0.569	-1.153	0.883	-0.093		0.908	-0.410		0.847		0.066		1.377	1.456	-0.463	0.357	
		#																								
9L(低濃度)Br		29.00					14.50		15.00						11.00	14.20		23.25							13.50	
z-score		5.326					0.264		0.438						-0.959	0.159		3.320							-0.085	
		#																#								
9H(高濃度)Pb	66.98	70.81	68.70	68.40	71.95	235.00	71.25	67.77	72.10	71.00	74.18	37.23	68.45	68.10	71.50	65.10	70.90	67.25	72.30	76.45		71.60	72.30	71.35	73.30	69.51
z-score	-1.433	0.066	-0.759	-0.876	0.512	64.266	0.239	-1.124	0.571	0.141	1.384	-13.064	-0.858	-0.993	0.335	-2.166	0.102	-1.326	0.649	2.272		0.375	0.649	0.278	1.040	-0.444
						#						#														
9H(高濃度)Cd	36.08	37.62	36.65	35.95	36.85	54.20	37.30	39.69	39.45	36.75	36.01	71.84	36.26	37.22	38.40	35.45	37.20	34.10	36.40	39.60		36.40	37.15	37.80	37.30	37.14
z-score	-0.679	0.765	-0.142	-0.795	0.045	16.242	0.465	2.696	2.472	-0.049	-0.744	32.705	-0.506	0.386	1.492	-1.262	0.372	-2.522	-0.375	2.612		-0.375	0.325	0.932	0.465	0.316
						#						#														
9H(高濃度)Cr	47.44	51.23	48.05	49.15	51.65	180.00	51.55	50.50	53.85	51.40	55.20	51.54	49.21	48.54	51.64	47.90	49.80	49.65	50.40	50.55		50.00	50.10	50.50	51.00	51.38
z-score	-1.966	0.471	-1.574	-0.867	0.739	83.187	0.674	0.000	2.152	0.578	3.019	0.668	-0.829	-1.262	0.730	-1.670	-0.450	-0.546	-0.064	0.032		-0.321	-0.257	0.000	0.321	0.562
						#					#															
9H(高濃度) Hg	73.96	72.61	77.20	78.70	57.60		80.80	74.23	84.20	71.60	72.22	80.15	79.45		80.11	74.45		77.70		73.95		84.55	79.10	80.35	82.20	79.85
z-score	-0.932	-1.222	-0.232	0.092	-4.462		0.545	-0.873	1.279	-1.441	-1.308	0.404	0.254		0.396	-0.826		-0.124		-0.933		1.354	0.178	0.448	0.847	0.339
					#																					
9H(高濃度) Br		123.72					99.45		105.50		56.07				89.70	96.65		102.50				97.95	64.90	100.75		
z-score		1.414					0.179		0.487		-2.030				-0.318	0.036		0.334				0.102	-1.580	0.245		
9H Cl		73.349							190		198.505				245.5	244.5						199.5	163.3	221		
z-score		-3.905							-0.866		-0.645				0.580	0.554						-0.619	-1.562	-0.059		
		#																								
9H(高濃度) Hepta-BDE		74.04					42.60		36.35		23.28											57.05			21.00	
z-score		2.091					0.154		-0.231		-1.036											1.044			-1.176	
9H(高濃度) Octa-BDE		48.26					40.05		28.35		11.38											40.55			25.88	
z-score		1.400					0.492		-0.802		-2.678											0.547			-1.075	
9H(高濃度) Nona-BDE		29.23					14.75		36.30													23.65			9.89	
z-score		1.237					-0.317		1.996													0.638			-0.838	
9H(高濃度) Deca-BDE		29.16					32.30		36.60							42.45						27.30			34.36	
z-score		0.000					0.289		0.683							1.220						-0.170			0.477	

表-1-1 第9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	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	77	78	79	80	81
9L(低濃度)Pb	9.83	9.85	9.14	9.74	9.98	9.85	9.66	10.35	11.62	9.41	9.82	4.65	9.04	9.54	10.05	8.80	10.76	9.54	9.52	9.84	10.65	9.77	11.28		
z-score	-0.038	0.020	-1.624	-0.233	0.318	0.020	-0.418	1.169	4.089	-0.992	-0.049	-11.947	-1.854	-0.705	0.479	-2.394	2.112	-0.705	-0.751	0.000	1.859	-0.176	3.297		
									#			#											#		
9L(低濃度)Cd	6.43	5.75	6.03	6.14	6.75	6.65	6.37	6.49	6.02	6.38	6.55	3.12	6.06	6.53	6.31	5.72	6.65	6.14	6.38	6.40	5.99	6.16	6.64		6.38
z-score	0.296	-2.054	-1.097	-0.696	1.427	1.079	0.099	0.522	-1.114	0.122	0.731	-11.227	-0.975	0.644	-0.104	-2.158	1.084	-0.696	0.122	0.205	-1.236	-0.627	1.051		0.122
												#													
9L(低濃度)Cr	12.45	11.40	11.50	12.65	12.30	14.75	12.23	13.40	10.95	12.15	12.60	23.50	11.75	12.55	11.50	11.50	11.80	12.20	12.07	12.41	13.60	12.15	11.61		
z-score	0.345	-1.231	-1.081	0.646	0.120	3.798	0.010	1.772	-1.903	-0.105	0.571	16.935	-0.706	0.495	-1.081	-1.081	-0.638	-0.030	-0.233	0.285	2.072	-0.105	-0.923		
						#						#													
9L(低濃度)Hg	5.15	4.80		4.87	4.87	5.35		4.95		4.83	5.59	3.68	5.16	4.81	4.42	6.06	3.64	4.22	4.64	5.25	4.67	5.26	5.77		
z-score	0.636	-0.291		-0.119	-0.119	1.165		0.093		-0.225	1.787	-3.257	0.662	-0.278	-1.298	3.045	-3.367	-1.840	-0.728	0.894	-0.636	0.927	2.276		
												#				#	#								
9L(低濃度)Br		10.55		10.30					13.75	10.04	14.70	9.20	4.43								13.09			25.28	
z-score		-1.116		-1.203					0.003	-1.296	0.334	-1.587	-3.255								-0.229			4.028	
													#											#	
9H(高濃度)Pb	72.70	65.70	68.55	69.00	74.35	83.15	71.22	69.55	69.88	71.75	67.40	34.95	66.40	70.10	70.20	65.00	71.52	67.50	70.28	70.64	70.10	71.90	76.53	70.93	
z-score	0.805	-1.932	-0.817	-0.641	1.451	4.892	0.228	-0.426	-0.296	0.434	-1.267	-13.955	-1.658	-0.211	-0.172	-2.205	0.344	-1.228	-0.143	0.000	-0.211	0.493	2.304	0.114	
						#						#													
9H(高濃度)Cd	38.45	34.45	36.15	36.70	39.90	40.00	36.80	36.10	35.00	37.50	35.80	18.45	35.95	37.80	36.35	35.00	36.80	35.25	37.65	37.36	36.50	37.40	38.48	37.44	36.15
z-score	1.538	-2.196	-0.609	-0.095	2.892	2.985	0.000	-0.655	-1.685	0.652	-0.935	-17.133	-0.795	0.932	-0.422	-1.682	-0.007	-1.449	0.787	0.521	-0.282	0.558	1.567	0.591	-0.609
												#													
9H(高濃度)Cr	52.20	48.75	49.35	49.80	52.80	52.20	49.72	51.15	43.91	50.95	51.20	98.65	44.55	51.90	50.90	49.40	50.00	50.70	51.23	50.77	53.10	52.25	48.18		
z-score	1.092	-1.124	-0.739	-0.450	1.477	1.092	-0.501	0.418	-4.236	0.289	0.450	30.930	-3.822	0.899	0.257	-0.707	-0.324	0.128	0.469	0.173	1.670	1.124	-1.490		
									#			#	#												
9H(高濃度)Hg	78.65	68.20		80.10	81.50	93.90		79.75		78.30	72.80	49.20	82.05	79.65	76.80	76.30	68.10	64.85	76.65	81.05	80.20	81.55	85.16		
z-score	0.081	-2.175		0.394	0.696	3.372		0.318		0.005	-1.182	-6.275	0.815	0.297	-0.318	-0.426	-2.197	-2.898	-0.352	0.599	0.415	0.707	1.487		
						#						#													
9H(高濃度)Br	143.00	64.45		82.35					95.23	78.10	105.50	49.65	40.00					59.65			97.04			112.09	
z-score	2.396	-1.603		-0.692					-0.036	-0.908	0.487	-2.356	-2.848					-1.847			0.056			0.822	
9H Cl	232	165.05		160.5					250.8906	223.5	247	206.5	122					213			230.805			215.266	
z-score	0.228	-1.516		-1.635					0.720	0.007	0.619	-0.436	-2.637					-0.267			0.197			-0.208	
9H(高濃度)Hepta-BDE	42.70			30.45							33.50	45.05													
z-score	0.160			-0.594							-0.407	0.305													-1.740
9H(高濃度)Octa-BDE	36.90			33.90							33.35	39.40													
z-score	0.144			-0.188							-0.249	0.420													-2.764
												#													
9H(高濃度)Nona-BDE	18.90			11.95							13.80	16.75													
z-score	0.129			-0.617							-0.418	-0.102													-1.406
												#													
9H(高濃度)Deca-BDE	26.55			39.15							21.55	21.90													
z-score	-0.245			1.052							-0.759	-0.723													-1.562
												#													

表-2-1

第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 統計計算結果(化学分析)

	N	$ z \geq 3$	average	median	U95%**	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob
9L(低濃度)Pb	71	8	10.00	9.84	0.10	2.10	0.43	1	21	4
		11%								
9L(低濃度)Cd	72	4	6.46	6.34	0.07	1.15	0.29	1	18	5
		6%								
9L(低濃度)Cr	71	5	12.82	12.22	0.16	2.82	0.67	1	22	5
		7%								
9L(低濃度)Hg	63	8	5.19	4.91	0.10	2.28	0.38	2	44	8
		13%								
9L(低濃度)Br	28	4	13.88	13.74	1.08	5.01	2.86	8	36	21
		14%								
9H(高濃度)Pb	75	5	71.74	70.64	0.59	20.16	2.56	1	28	4
		7%								
9H(高濃度)Cd	75	4	37.37	36.80	0.25	5.15	1.07	1	14	3
		5%								
9H(高濃度)Cr	73	7	52.56	50.50	0.36	16.30	1.56	1	31	3
		10%								
9H(高濃度)Hg	64	3	76.76	78.28	1.16	6.67	4.63	2	9	6
		5%								
9H(高濃度)Br	34	1	88.79	95.94	6.74	25.82	19.64	8	29	20
		3%								
9H Cl	30	3	205.72	223.25	14.02	49.42	38.39	7	24	17
		10%								
9H(高濃度) Hepta-BDE	17	0	42.20	40.10	7.87	17.83	16.23	19	42	40
		0%								
9H(高濃度) Octa-BDE	17	1	37.33	35.60	4.39	19.33	9.04	12	52	25
		6%								
9H(高濃度) Nona-BDE	16	1	22.14	17.70	4.66	19.40	9.32	21	88	53
		6%								
9H(高濃度) Deca-BDE	17	1	31.57	29.16	5.29	14.53	10.90	17	46	37
		6%								

表-1-2

*印は締切後に受領したもの、**印は条件を変えての分析結果、R印は中間報告書発行後修正の報告があったもので、いずれも統計計算には含んでいない。

試験所番号	32*	47-2**	41R	67R
9L(低濃度)Pb	9.24		9.70	
z-score	-1.383		-0.321	
9L(低濃度)Cd	6.37	5.87	6.70	
z-score	0.104	-1.636	1.248	
9L(低濃度)Cr	11.45			
z-score	-1.156			
9L(低濃度)Hg	4.74			
z-score	-0.463			
9L(低濃度)Br	15.35			
z-score	0.561			
9H(高濃度)Pb	68.10		71.84	68.2
z-score	-0.993		0.467	-0.954
9H(高濃度)Cd	35.95	34.10	37.23	36.1
z-score	-0.795	-2.522	0.400	-0.655
9H(高濃度)Cr	48.45			50.3
z-score	-1.317			-0.128
9H(高濃度)Hg	80.55			
z-score	0.491			
9H(高濃度)Br	107.00			
z-score	0.563			
9H Cl	222.50			
z-score	-0.020			
9H(高濃度) Hepta-BDE				
z-score				
9H(高濃度) Octa-BDE				
z-score				
9H(高濃度) Nona-BDE				
z-score				
9H(高濃度) Deca-BDE				
z-score				

図-1-1-1 CA z-score bar chart

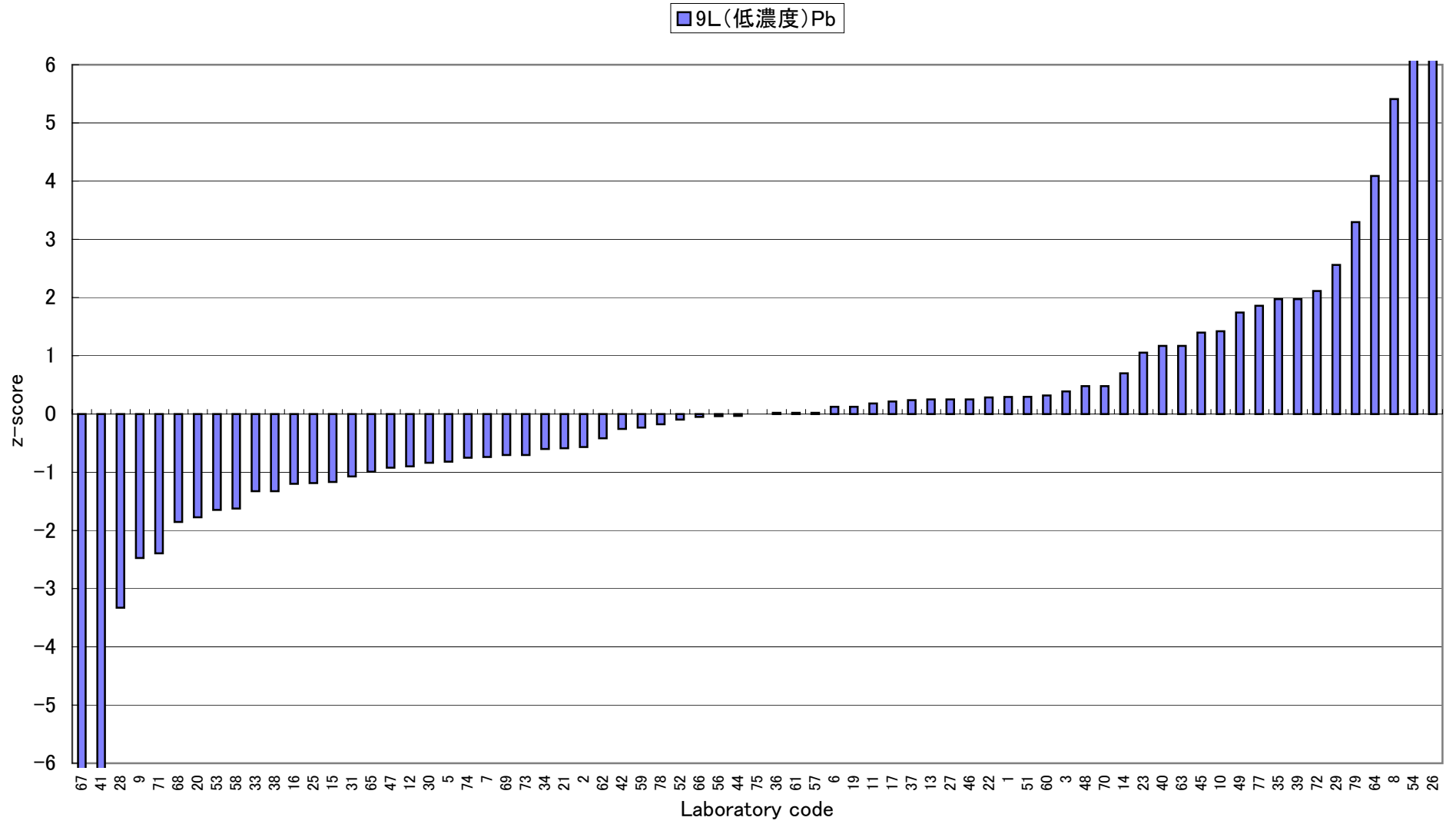


図-1-1-2 CA z-score bar chart

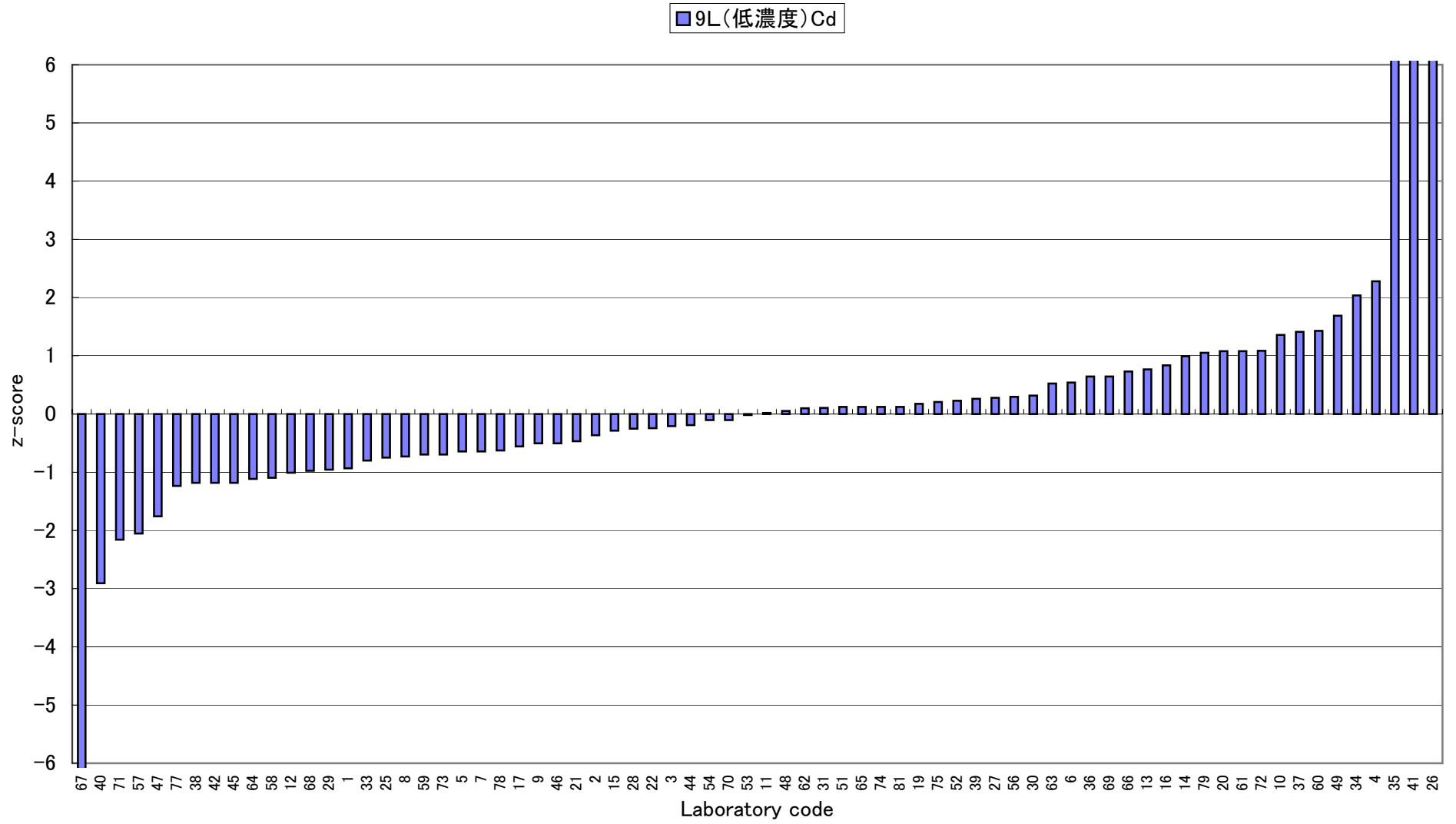


図-1-1-3 CA z-score bar chart

9L(低濃度)Cr

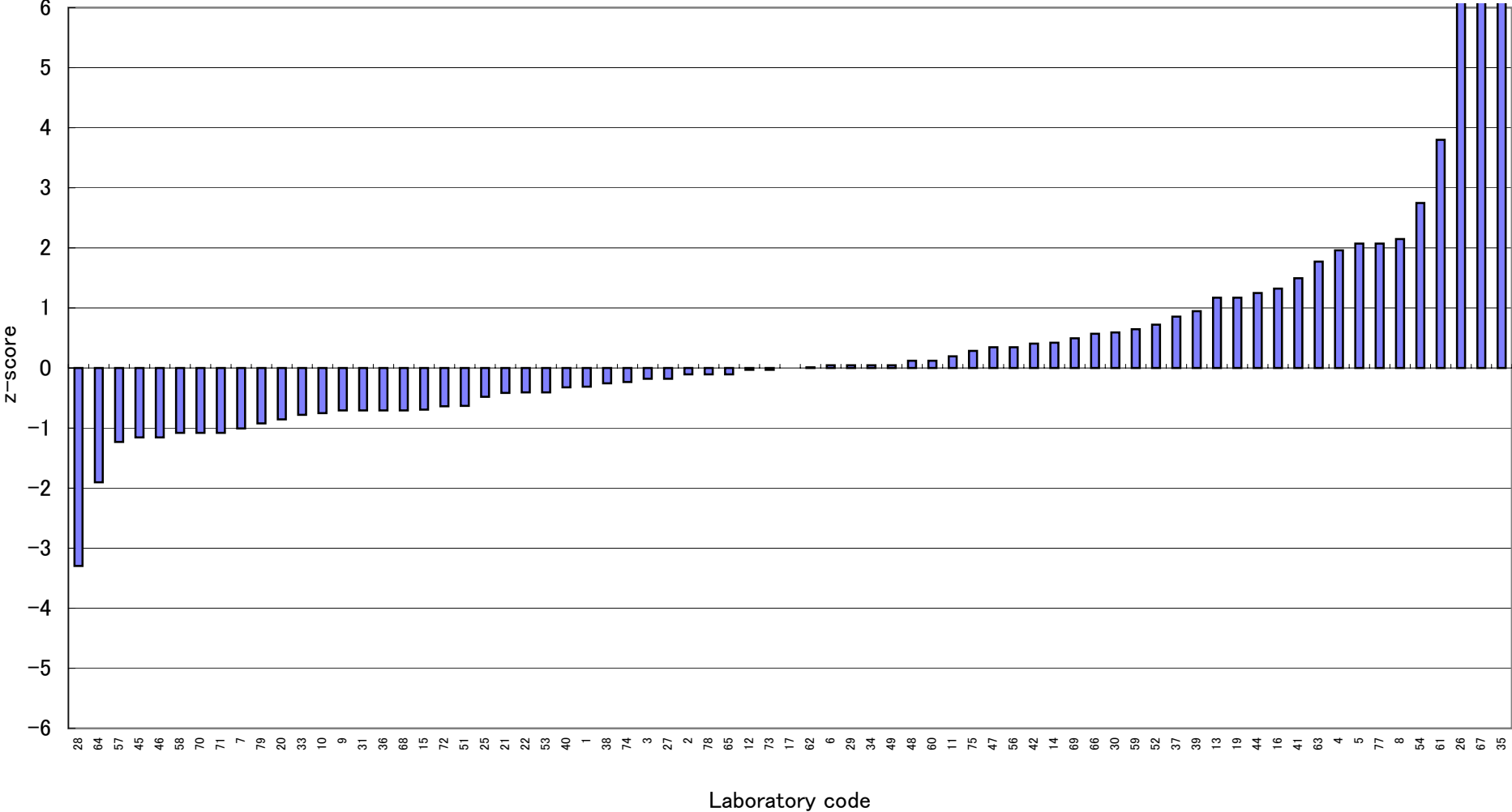


図-1-1-4 CA z-score bar chart

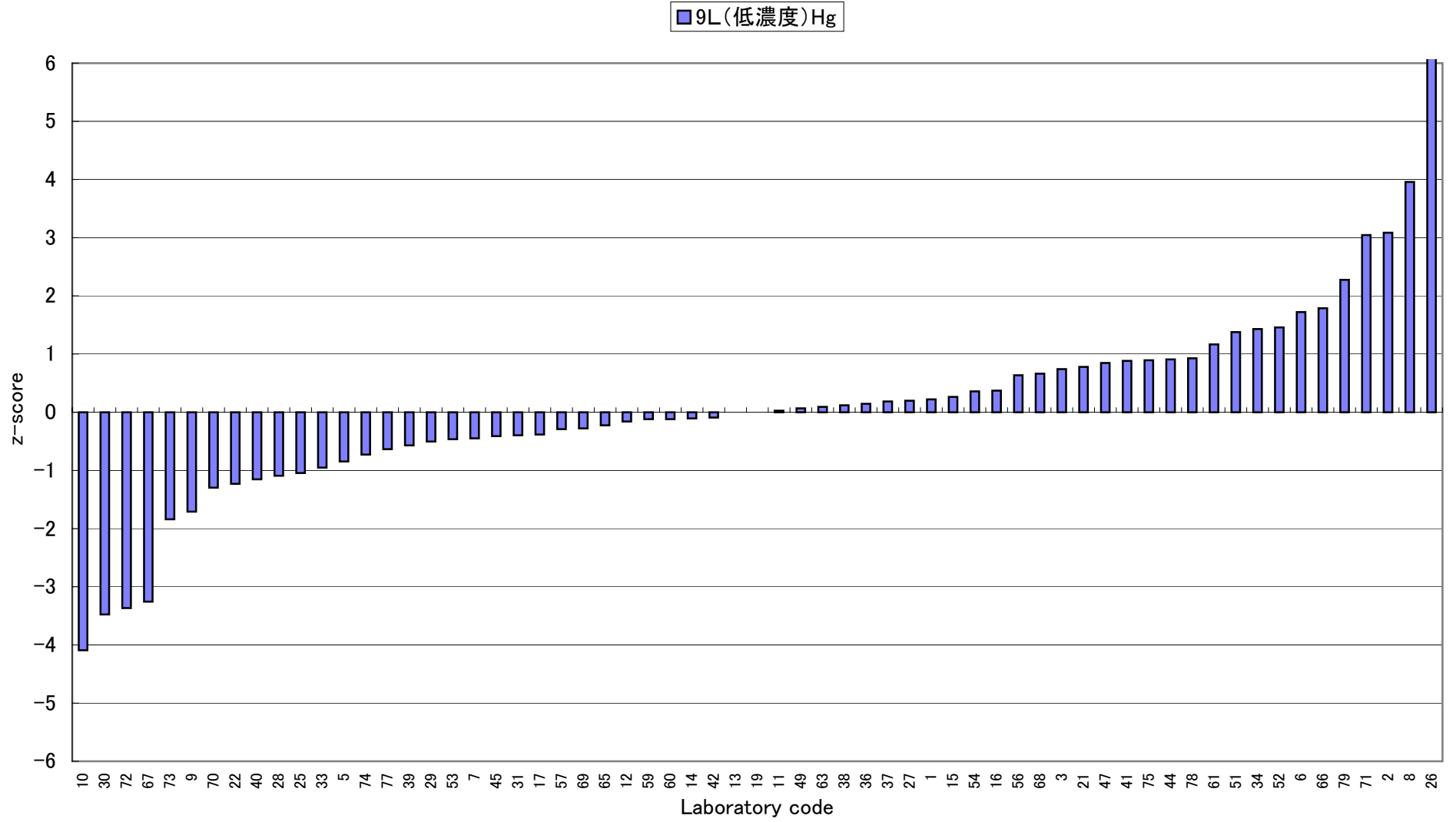


図-1-1-5 CA z-score bar chart

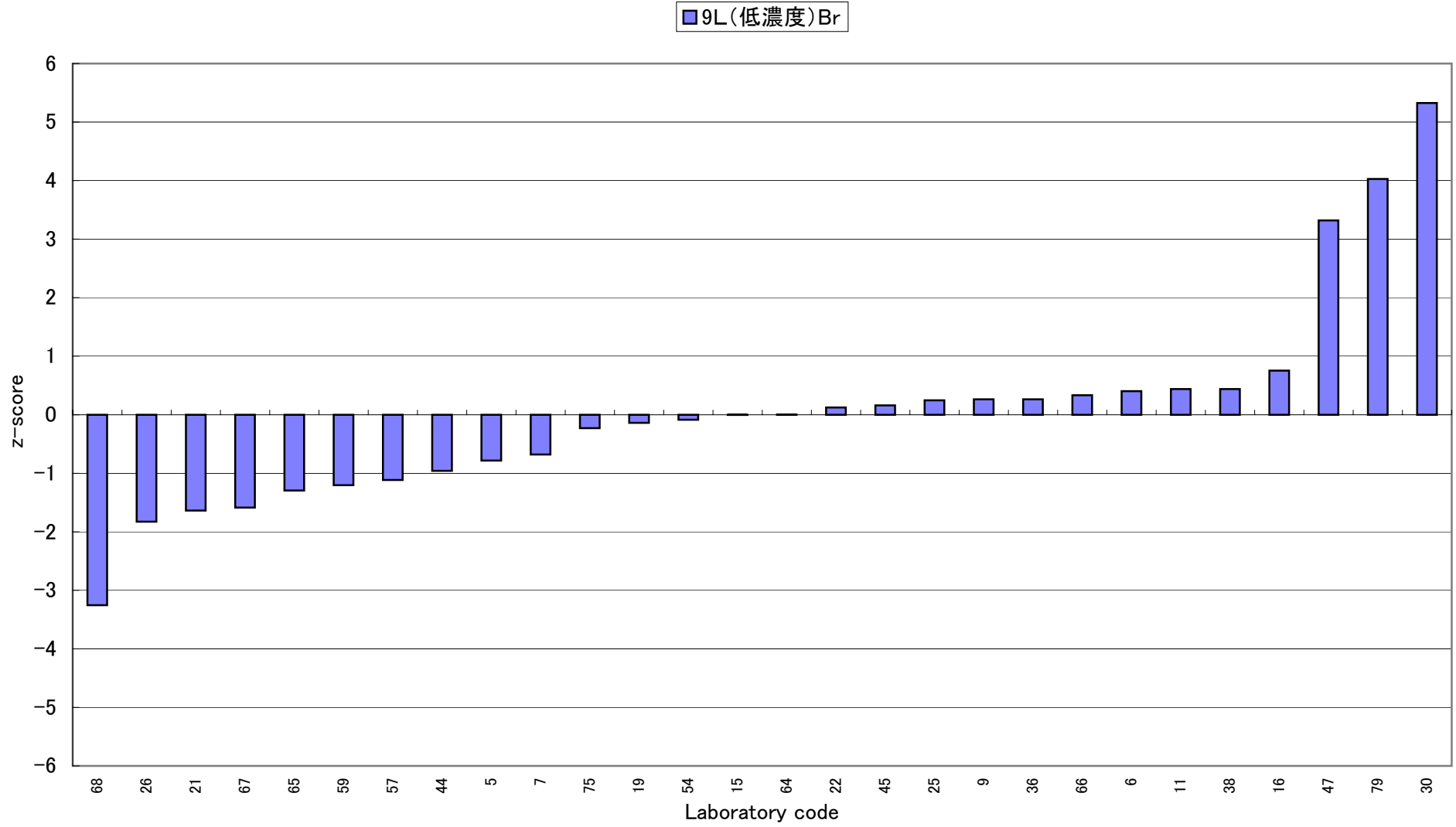


図-1-1-6 CA z-score bar chart

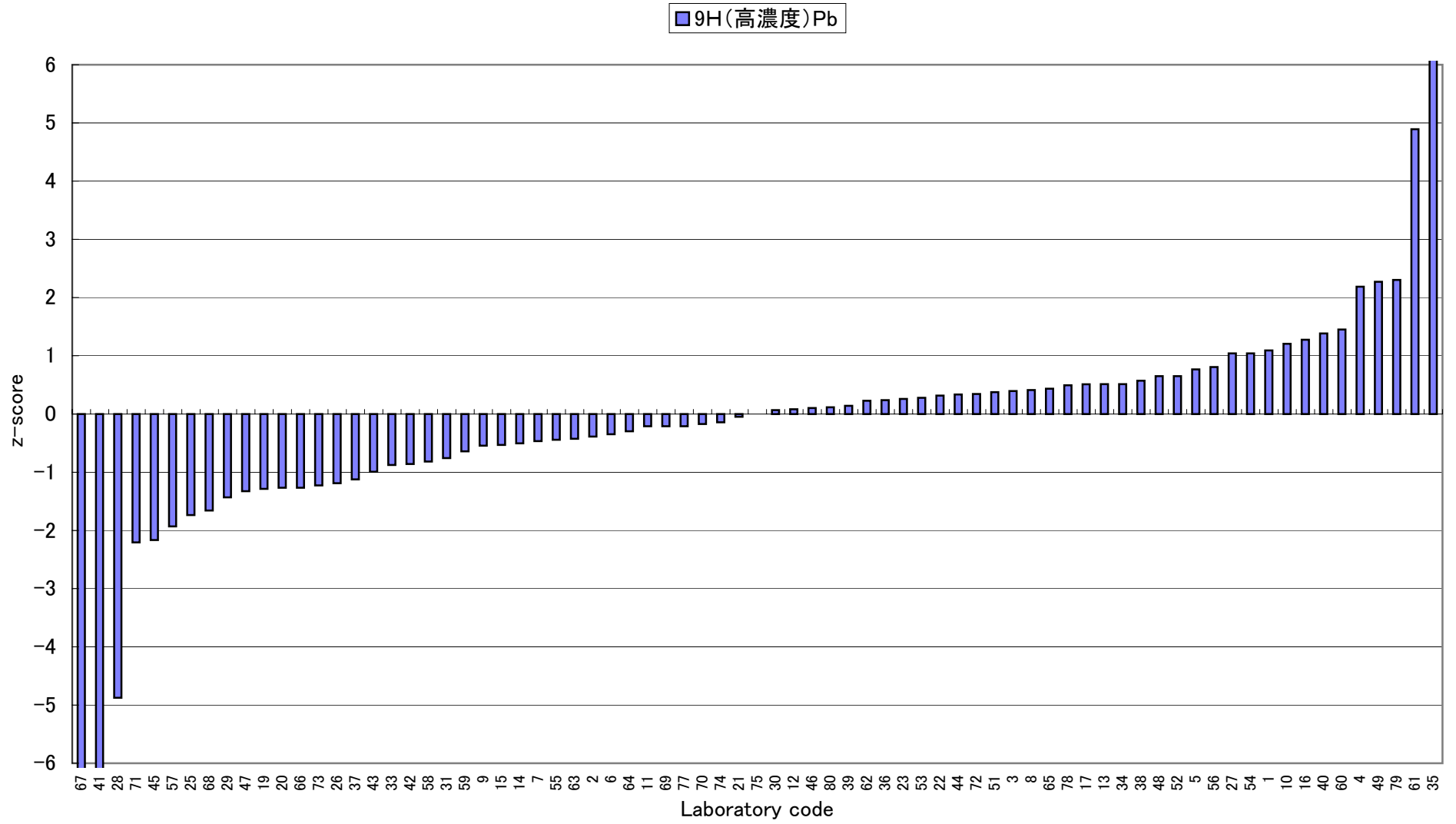


図-1-1-7 CA z-score bar chart

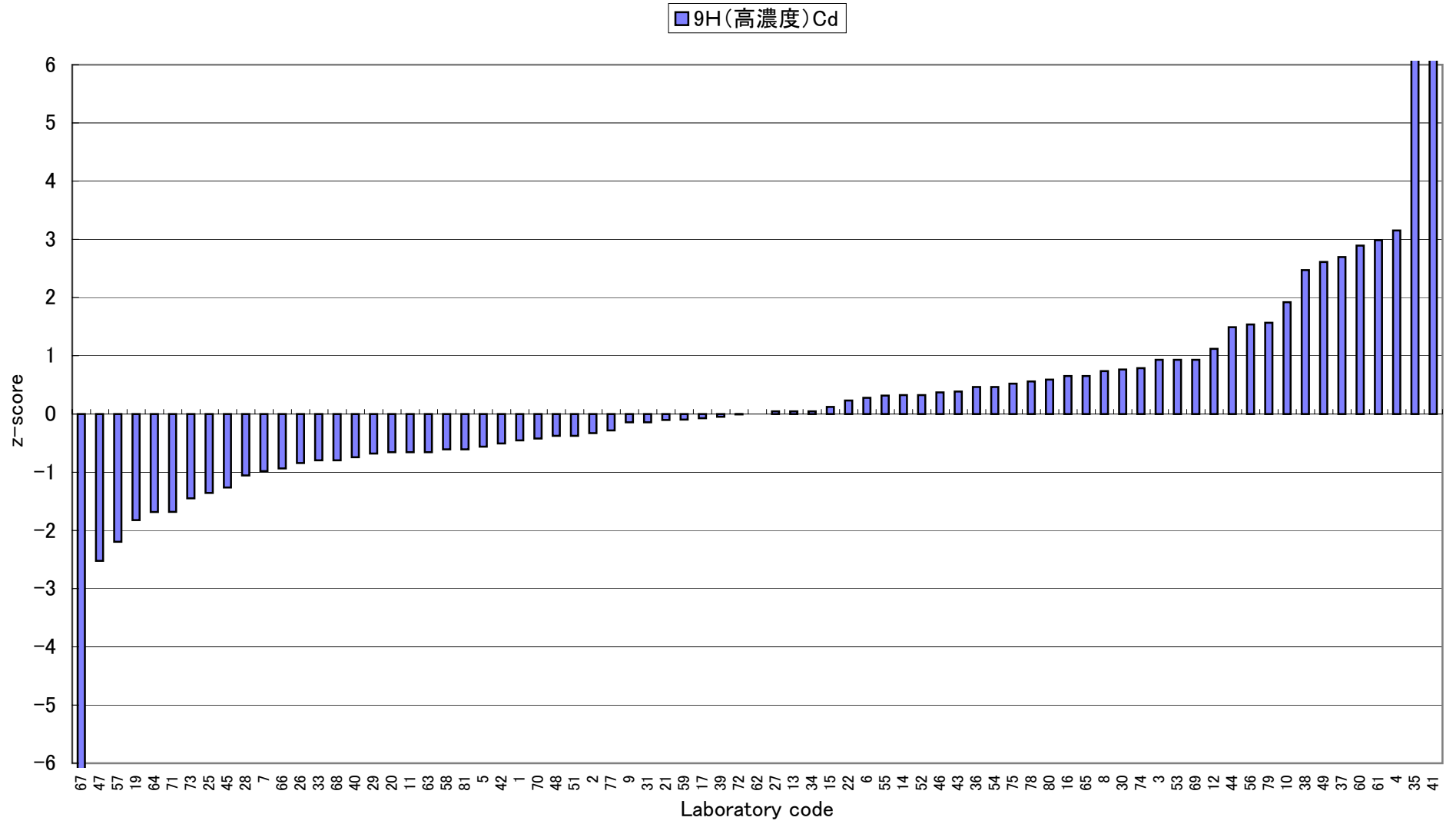


図-1-1-8 CA z-score bar chart

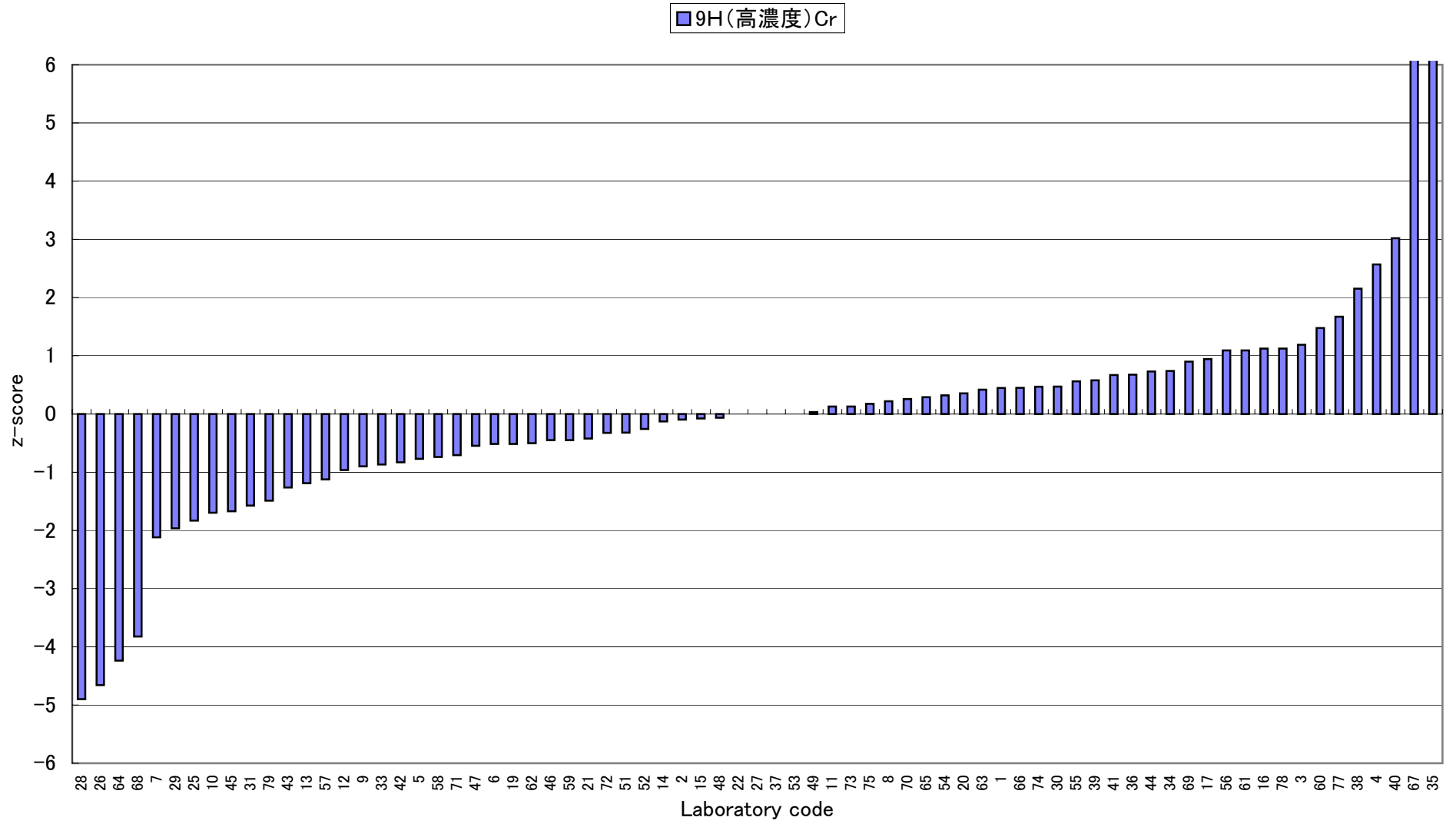


図-1-1-9 CA z-score bar chart

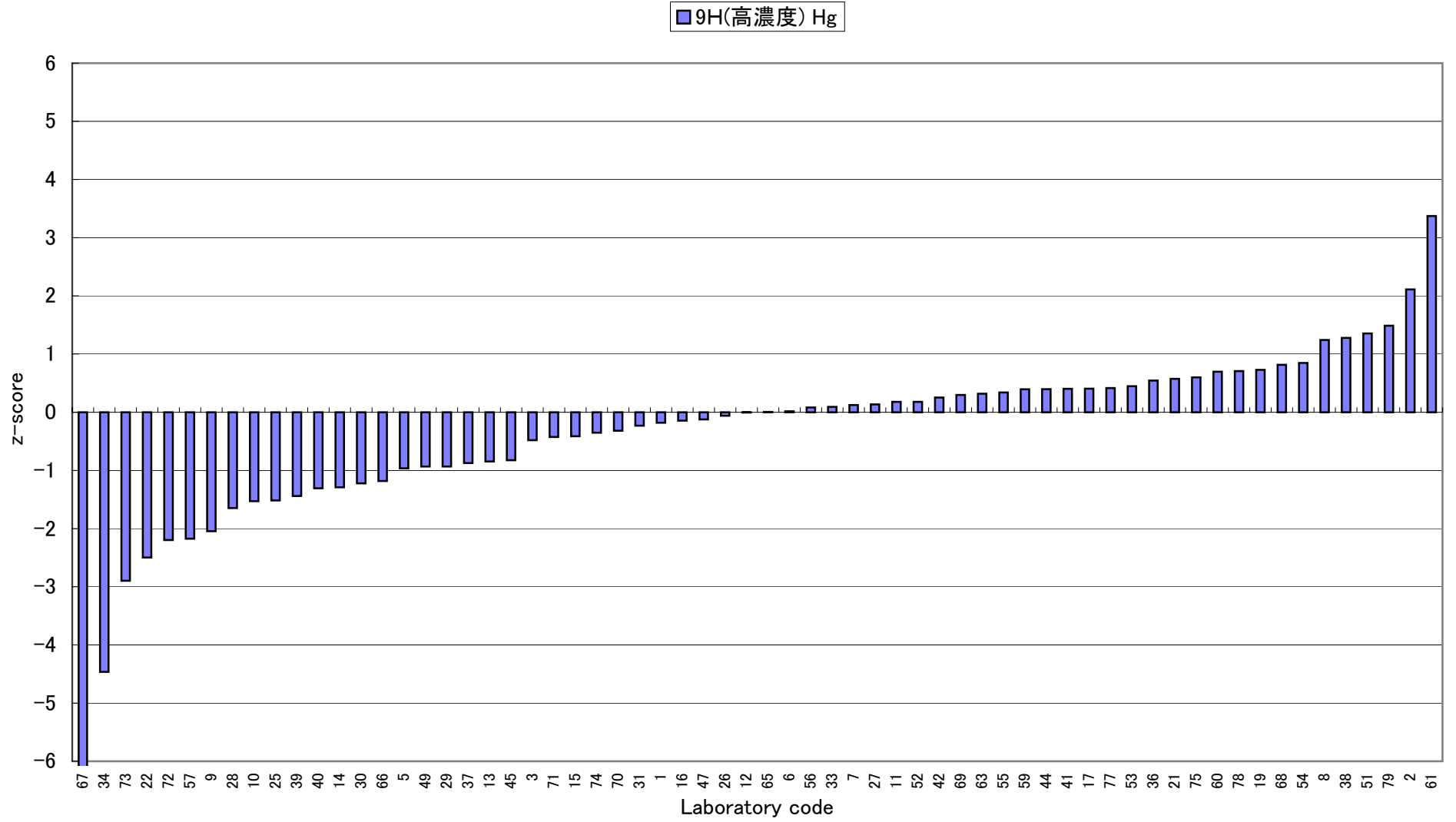
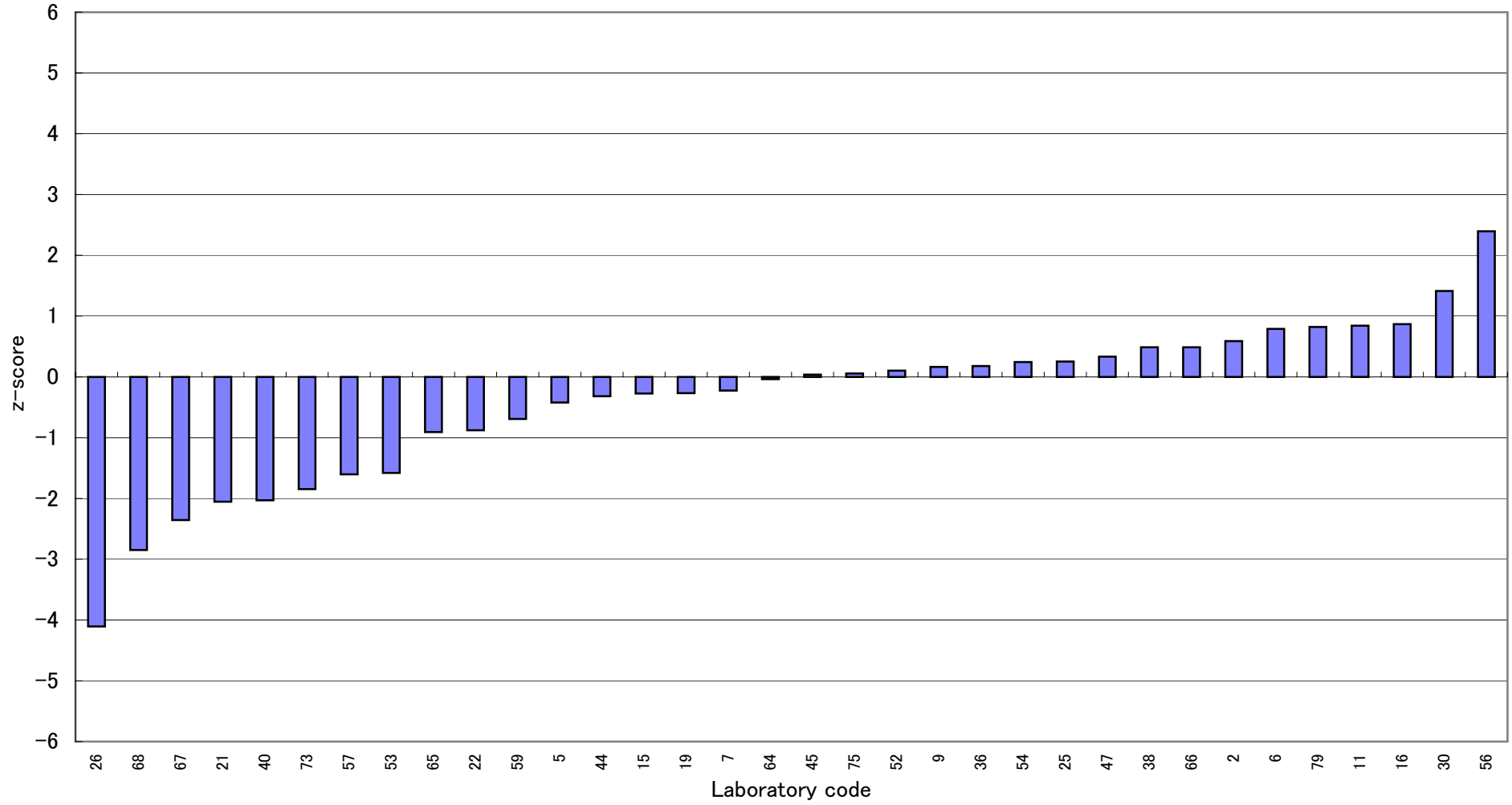


図-1-1-10 CA z-score bar chart

9H(高濃度) Br



☒-1-1-11 CA z-score bar chart

■ 9H CI

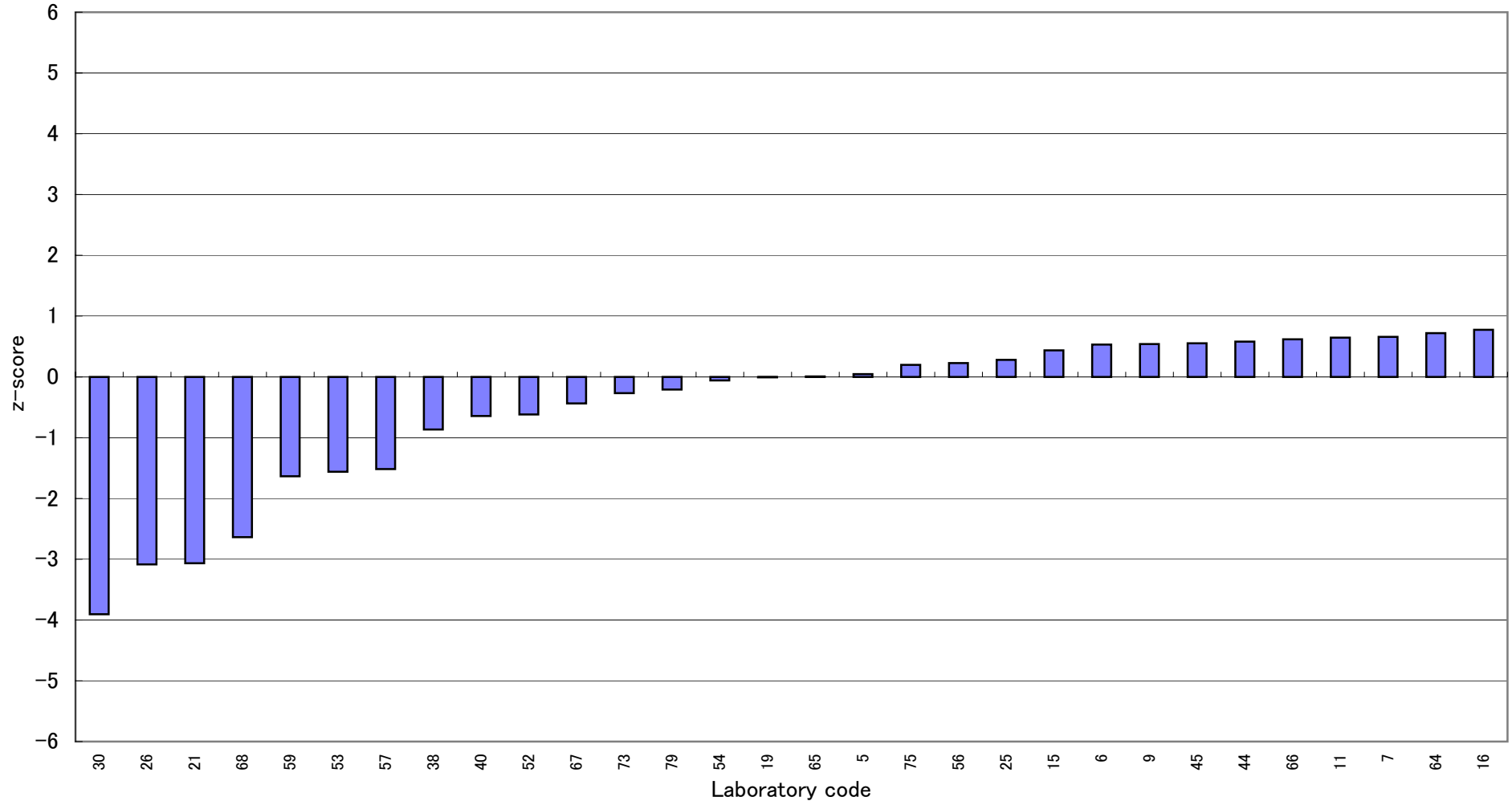


図-1-1-12 CA z-score bar chart

9H(高濃度) Hepta-BDE

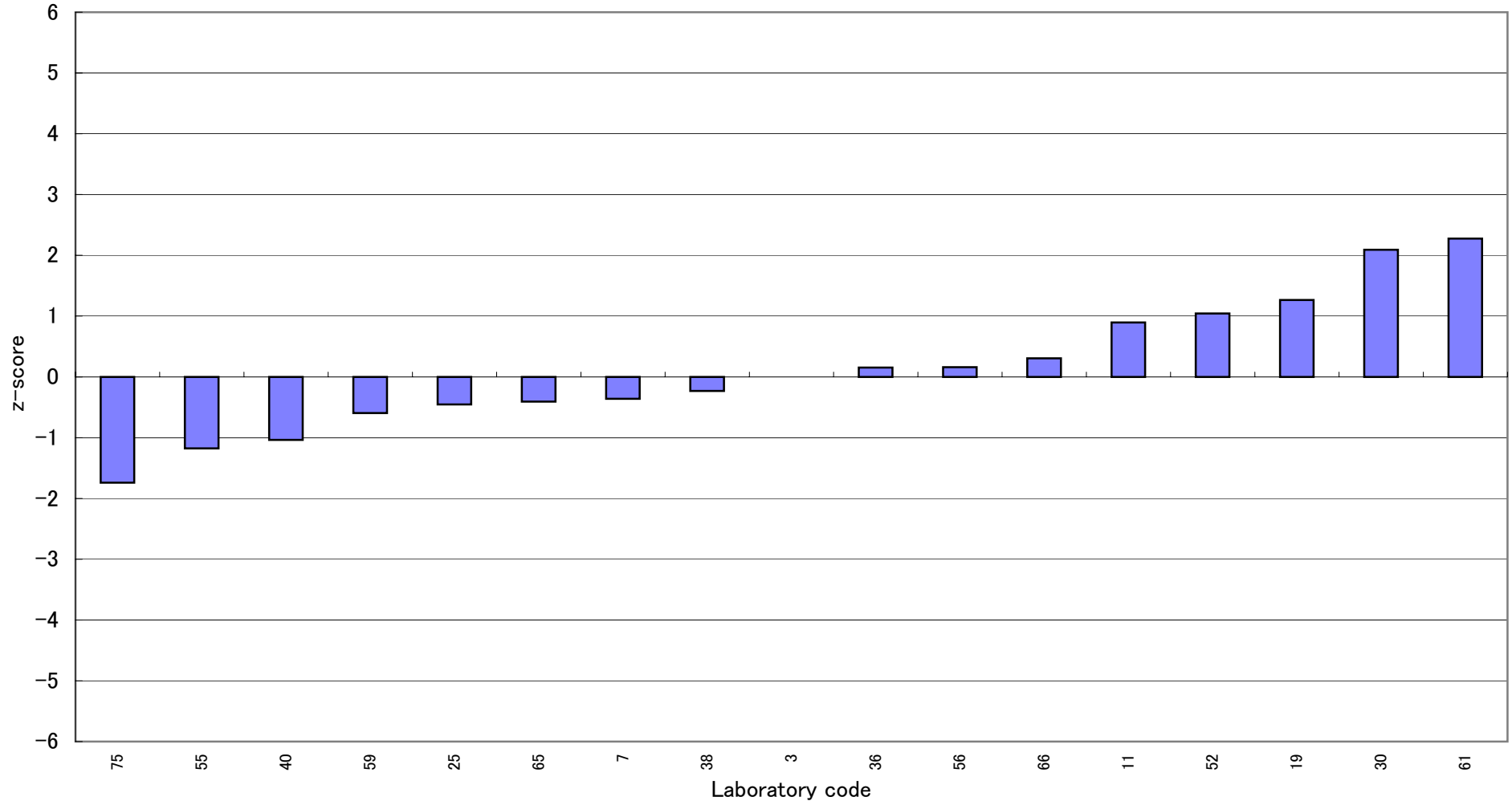


図-1-1-13 CA z-score bar chart

■ 9H(高濃度) Octa-BDE

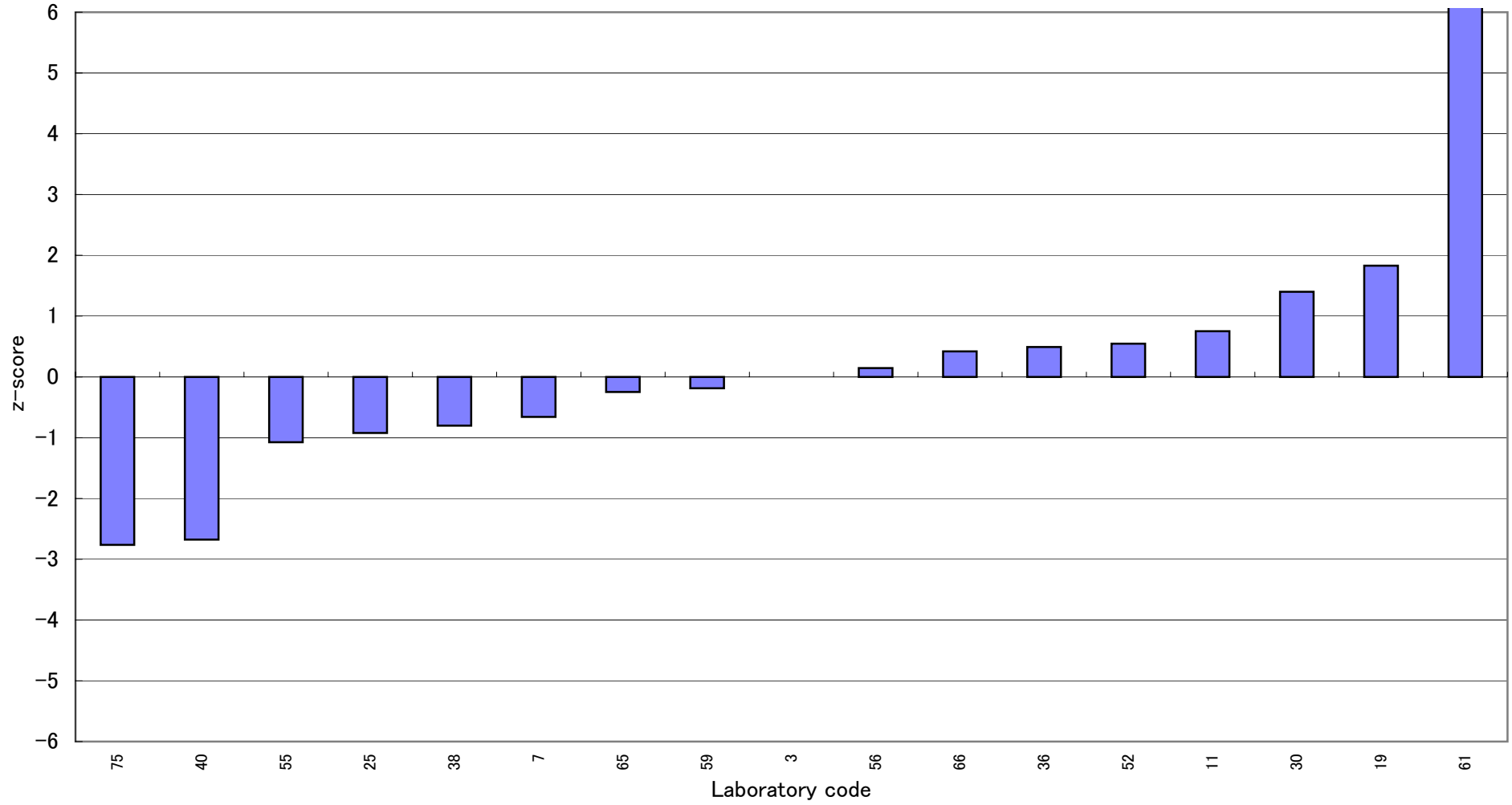
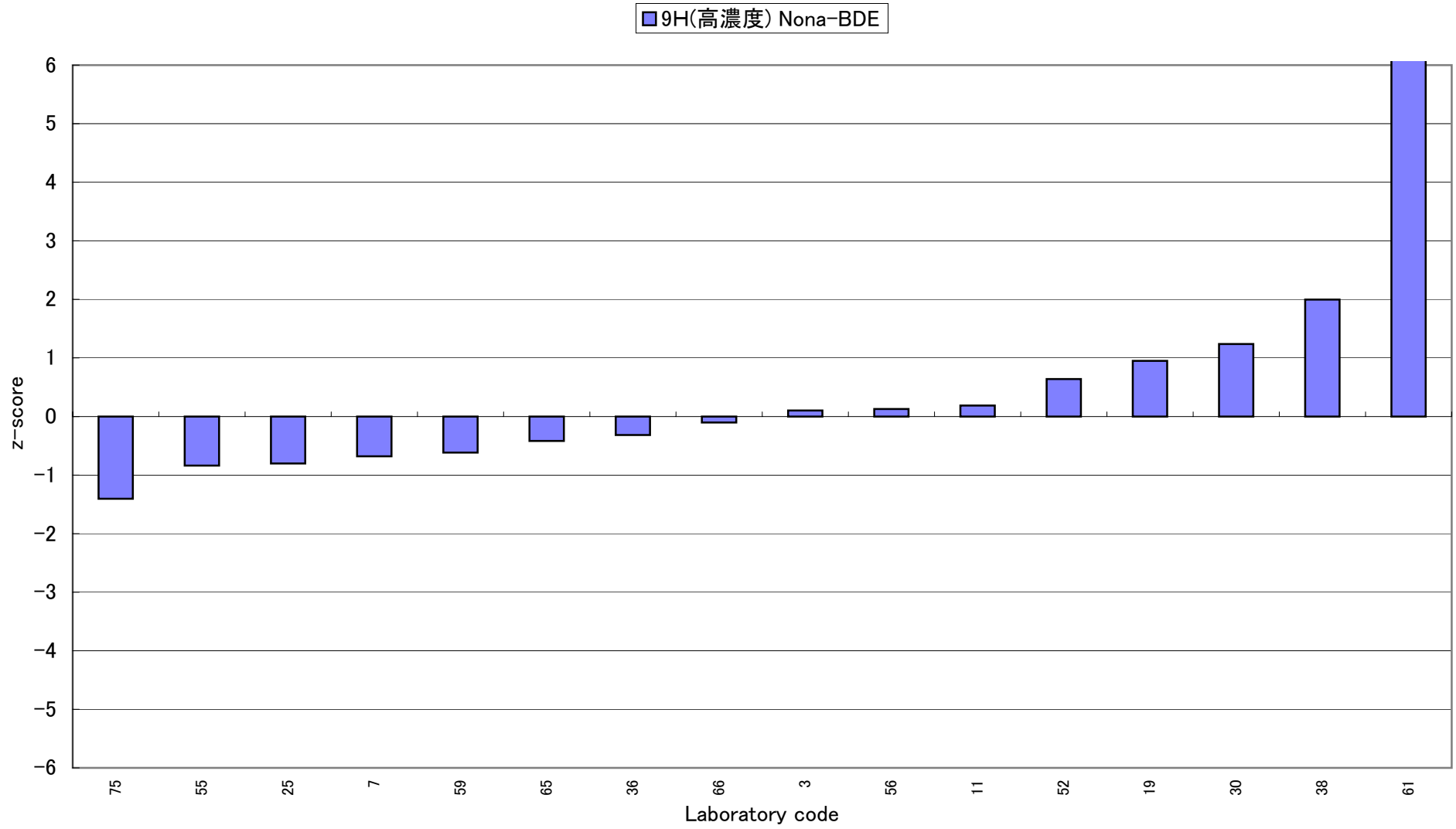


図-1-1-14 CA z-score bar chart



☒-1-1-15 CA z-score bar chart

■ 9H(高濃度) Deca-BDE

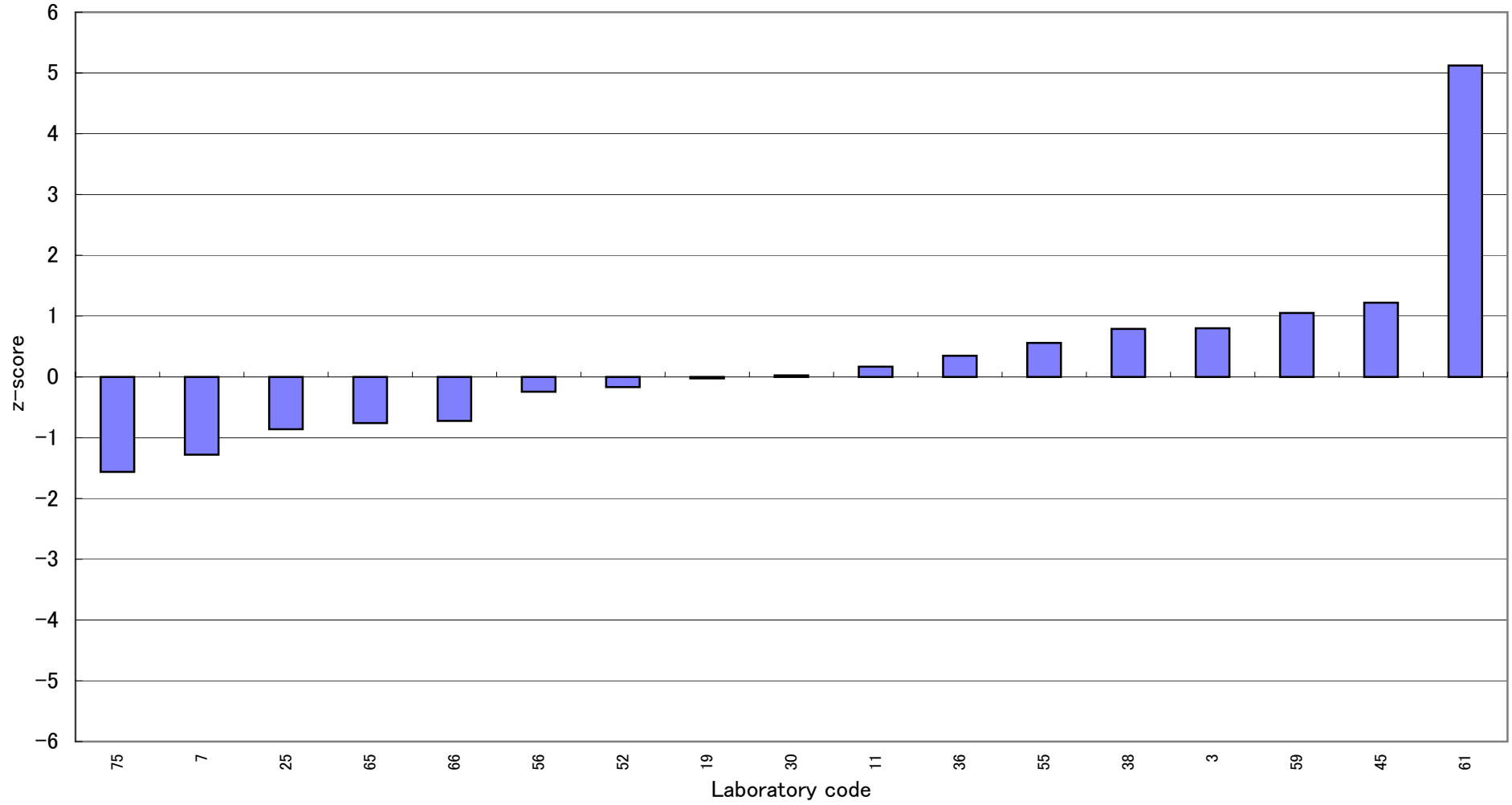


表-1-2

第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 結果(蛍光X線分析)

試験所番号	1	7	8	11	19	20	21	28	30	34	35	43	44	45	47	49	50	53
9LX(低濃度) Pb	65.50	65.24	67.25	71.90	68.20	69.70	65.31	81.25	67.72	65.45	66.40	67.24	66.30	67.70	68.50	67.55	55.50	70.45
robust z score	-0.740	-0.827	-0.153	1.405	0.165	0.668	-0.802	4.539	0.003	-0.757	-0.438	-0.155	-0.472	-0.003	0.266	-0.053	-4.091	0.919
								#									#	
9LX(低濃度) Cd	39.10	37.12	37.50	35.40	36.30	36.60	36.08	40.05	37.12	42.00	37.50	34.99	36.05	36.60	40.05	35.40	35.10	37.45
robust z score	1.530	0.184	0.442	-0.986	-0.374	-0.170	-0.520	2.173	0.184	3.502	0.442	-1.264	-0.544	-0.170	2.176	-0.986	-1.190	0.408
										#								
9LX(低濃度) Cr	47.95	51.84	49.60	51.05	50.85	47.85	49.32	52.08	48.69	52.85	49.10	50.52	49.60	48.55	53.10	48.45	58.40	40.65
robust z score	-0.738	0.999	0.000	0.648	0.559	-0.782	-0.127	1.109	-0.409	1.453	-0.224	0.410	0.000	-0.469	1.565	-0.514	3.934	-4.001
																	#	#
9LX(低濃度) Hg	76.25	81.00	82.95	81.55	79.40	81.50	79.81	92.82	79.98	80.55	78.70	80.41	77.75	74.75	77.60	79.30	74.80	79.30
robust z score	-1.002	0.509	1.130	0.684	0.000	0.668	0.132	4.270	0.185	0.366	-0.223	0.322	-0.525	-1.480	-0.573	-0.032	-1.464	-0.032
								#										
9LX(低濃度) Br	97.60	99.39		105.00	114.50	74.25	113.36	115.30	107.69	94.75	92.00	106.55	94.25	117.00	98.90	100.70	110.50	100.50
robust z score	-0.469	-0.305		0.212	1.085	-2.617	0.981	1.159	0.459	-0.731	-0.984	0.354	-0.777	1.315	-0.350	-0.184	0.717	-0.202
9HX(高濃度) Pb	135.95	127.85	143.15	139.50	139.00	139.25	129.43	160.65	137.35	139.05	135.00	123.88	134.50	135.00	134.50	140.00	111.50	142.50
robust z score	-0.242	-1.505	0.881	0.312	0.234	0.273	-1.259	3.610	-0.023	0.242	-0.390	-2.125	-0.468	-0.390	-0.468	0.390	-4.055	0.780
								#									#	
9HX(高濃度) Cd	185.55	181.65	173.20	175.00	170.00	169.95	178.86	189.20	176.53	172.25	173.00	183.33	178.00	165.50	194.00	179.50	165.50	169.50
robust z score	1.494	1.022	0.000	0.218	-0.387	-0.393	0.684	1.936	0.403	-0.115	-0.024	1.225	0.581	-0.932	2.516	0.762	-0.932	-0.448
9HX(高濃度) Cr	165.20	161.10	149.10	157.00	161.00	163.70	158.79	147.70	161.72	159.10	163.00	156.92	164.50	160.00	176.50	160.50	176.50	159.00
robust z score	0.794	-0.140	-2.875	-1.075	-0.163	0.452	-0.666	-3.194	0.000	-0.596	0.293	-1.093	0.635	-0.391	3.370	-0.277	3.370	-0.619
								#							#		#	
9HX(高濃度) Hg	134.75	139.45	143.10	137.00	139.00	143.35	140.08	172.70	145.17	135.60	138.00	142.62	133.00	130.50	134.50	142.00	133.00	143.00
robust z score	-0.667	0.071	0.643	-0.314	0.000	0.682	0.170	5.286	0.968	-0.533	-0.157	0.568	-0.941	-1.333	-0.706	0.471	-0.941	0.627
								#										
9HX(高濃度) Br	183.55	197.45		190.00	217.50	154.80	215.75	210.65	200.11	162.75	181.00	196.65	180.50	218.00	192.50	196.50	202.00	193.00
robust z score	-0.771	0.208		-0.317	1.619	-2.794	1.496	1.137	0.395	-2.235	-0.950	0.151	-0.985	1.654	-0.141	0.141	0.528	-0.106

表-1-2

第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 結果(蛍光X線分析)

試験所番号	55	56	57	58	59	65	70	71	72	74	75	77	79	80
9LX(低濃度) Pb	71.35	70.90	60.85	69.45	62.85	68.60	68.60	67.70	173.00	68.42	70.34	60.55	60.41	69.11
robust z score	1.221	1.070	-2.298	0.584	-1.628	0.299	0.299	-0.003	35.289	0.239	0.882	-2.399	-2.445	0.470
									#					
9LX(低濃度) Cd	35.90	37.40	37.15	33.80	34.15	37.05	36.65	39.90	35.39	35.56	37.34	42.10	33.67	38.65
robust z score	-0.646	0.374	0.204	-2.074	-1.836	0.136	-0.136	2.074	-0.993	-0.881	0.333	3.570	-2.161	1.224
												#		
9LX(低濃度) Cr	47.60	50.75	52.70	49.95	48.40	50.35	52.80	53.30	37.99	48.71	48.87	43.85	43.67	
robust z score	-0.894	0.514	1.386	0.156	-0.536	0.335	1.431	1.654	-5.193	-0.398	-0.327	-2.571	-2.651	
									#					
9LX(低濃度) Hg	74.40	83.25	75.05	78.50	73.10	78.30	79.80	80.10	221.65	82.27	81.33	69.90	75.20	
robust z score	-1.591	1.225	-1.384	-0.286	-2.005	-0.350	0.127	0.223	45.266	0.913	0.614	-3.023	-1.336	
									#			#		
9LX(低濃度) Br	96.90	120.50	102.70	101.00	98.70	104.50	105.50	102.50	313.05		84.49	118.00	114.58	
robust z score	-0.534	1.637	0.000	-0.156	-0.368	0.166	0.258	-0.018	19.350		-1.675	1.407	1.093	
									#					
9HX(高濃度) Pb	142.00	142.00	122.75	139.50	129.70	137.50	141.50	134.50	349.05	139.30	142.58	125.00	122.58	
robust z score	0.702	0.702	-2.300	0.312	-1.216	0.000	0.624	-0.468	32.992	0.280	0.792	-1.949	-2.327	
									#					
9HX(高濃度) Cd	166.50	172.00	181.30	172.00	153.60	172.50	179.50	186.50	180.95	169.50	170.72	200.50	152.07	
robust z score	-0.811	-0.145	0.980	-0.145	-2.371	-0.085	0.762	1.609	0.938	-0.448	-0.299	3.303	-2.557	
												#		
9HX(高濃度) Cr	160.50	163.00	168.10	165.50	152.80	166.00	158.50	163.50	167.20	163.55	163.04	144.50	165.13	
robust z score	-0.277	0.293	1.455	0.863	-2.032	0.977	-0.733	0.407	1.250	0.418	0.302	-3.924	0.778	
												#		
9HX(高濃度) Hg	135.25	146.50	133.50	139.00	128.40	137.50	139.00	144.00	387.70	146.04	147.64	123.50	130.25	
robust z score	-0.588	1.176	-0.863	0.000	-1.663	-0.235	0.000	0.784	39.011	1.104	1.355	-2.431	-1.372	
									#					
9HX(高濃度) Br	184.85	226.00	193.00	193.00	192.45	200.00	194.50	187.50	589.85		191.45	239.50	209.17	
robust z score	-0.679	2.217	-0.106	-0.106	-0.144	0.387	0.000	-0.493	27.827		-0.215	3.167	1.032	
									#			#		

表-2-2

第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 統計計算結果(蛍光X線分析)

表-1-2*

*締切後に受領したもの

	<i>N</i>	$ z \geq 3$	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%*</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%*CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
9LX(低濃度) Pb	32	3	70.603	67.708	1.055	19.193	2.984	1.5	27.2	4.4
		9%								
9LX(低濃度) Cd	32	2	37.035	36.850	0.520	2.101	1.471	1.4	5.7	4.0
		6%								
9LX(低濃度) Cr	31	3	49.334	49.600	0.804	3.867	2.237	1.6	7.8	4.5
		10%								
9LX(低濃度) Hg	31	3	83.589	79.400	1.129	25.935	3.143	1.4	31.0	4.0
		10%								
9LX(低濃度) Br	29	1	110.505	102.700	4.037	40.271	10.871	3.7	36.4	10.6
		3%								
9HX(高濃度) Pb	31	3	142.452	137.500	2.303	39.333	6.412	1.6	27.6	4.7
		10%								
9HX(高濃度) Cd	31	1	175.424	173.200	2.969	10.184	8.265	1.7	5.8	4.8
		3%								
9HX(高濃度) Cr	31	4	161.376	161.715	1.576	6.833	4.388	1.0	4.2	2.7
		13%								
9HX(高濃度) Hg	31	2	147.262	139.000	2.290	45.411	6.375	1.6	30.8	4.6
		6%								
9HX(高濃度) Br	29	2	210.137	194.500	5.276	75.034	14.207	2.5	35.7	7.3
		7%								

試験所番号	32*
9LX(低濃度) Pb	67.40
robust z score	-0.103
9LX(低濃度) Cd	37.15
robust z score	0.204
9LX(低濃度) Cr	48.30
robust z score	-0.581
9LX(低濃度) Hg	80.20
robust z score	0.255
9LX(低濃度) Br	112.50
robust z score	0.901
9HX(高濃度) Pb	136.50
robust z score	-0.156
9HX(高濃度) Cd	169.50
robust z score	-0.448
9HX(高濃度) Cr	161.50
robust z score	-0.049
9HX(高濃度) Hg	140.50
robust z score	0.235
9HX(高濃度) Br	213.00
robust z score	1.302

☒-1-2-1 XRF z score bar chart

■ 9LX(低濃度) Pb

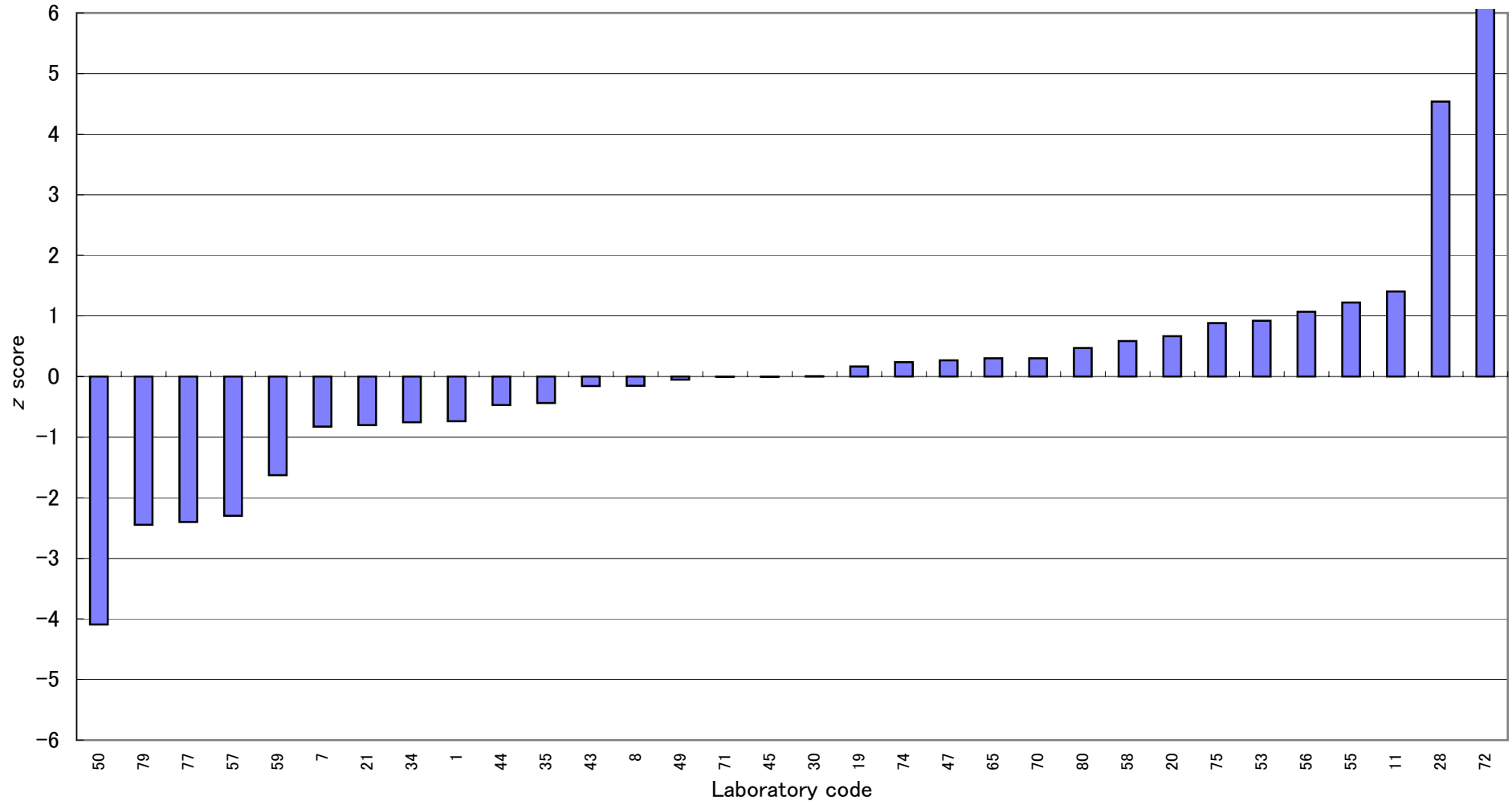


図-1-2-2 XRF z score bar chart

■ 9LX(低濃度) Cd

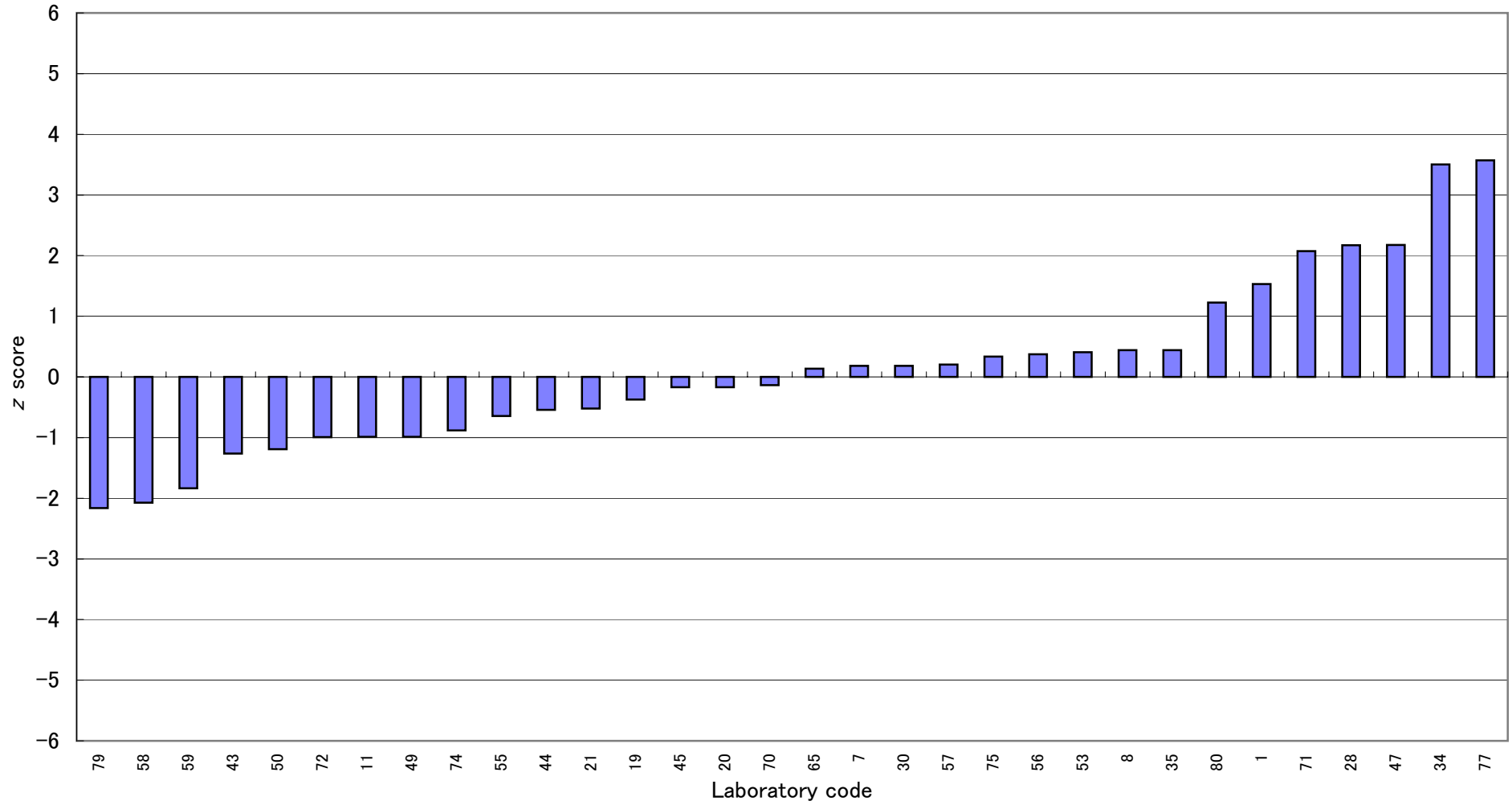


図-1-2-3 XRF z score bar chart

9LX(低濃度) Cr

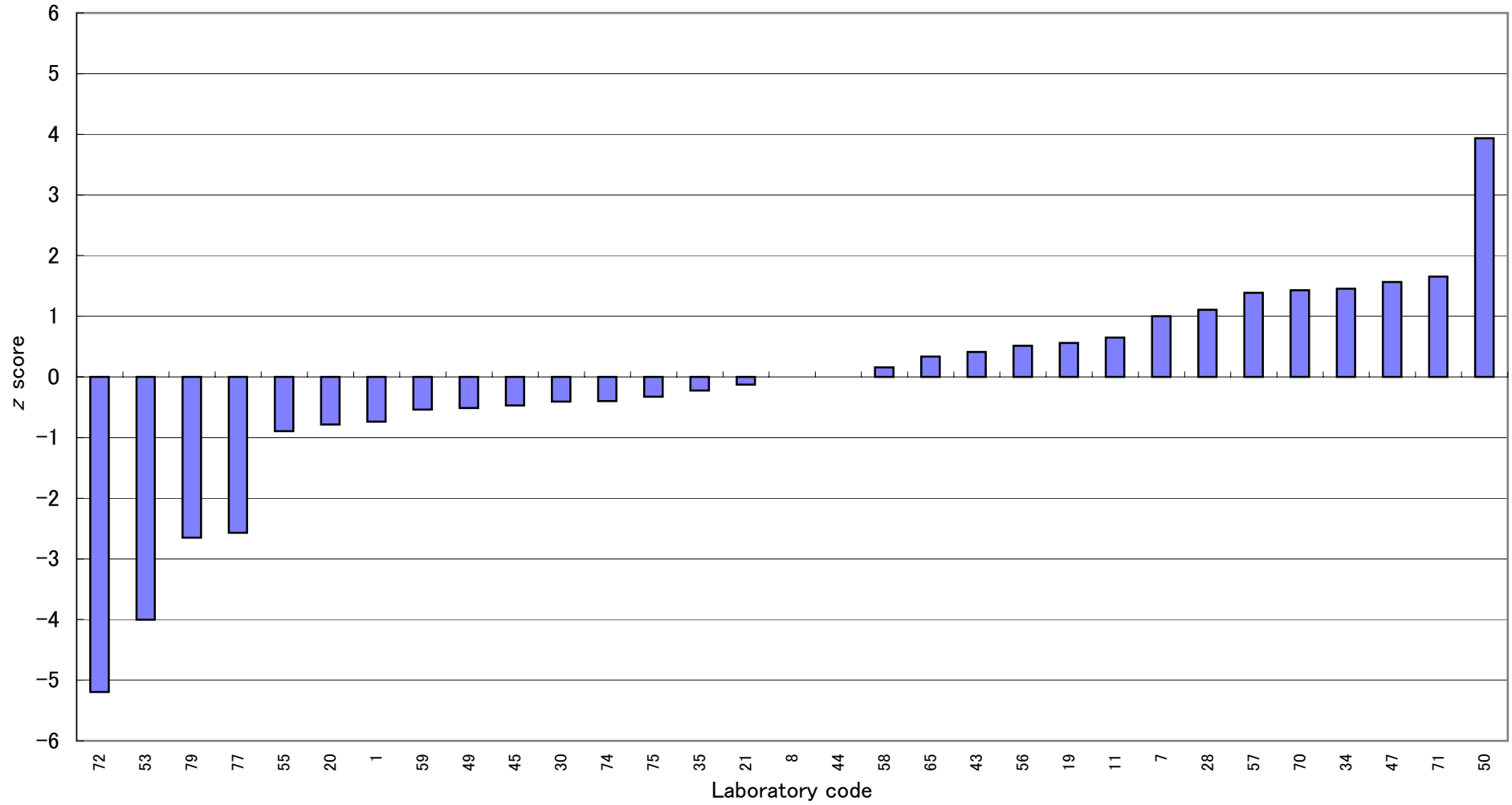
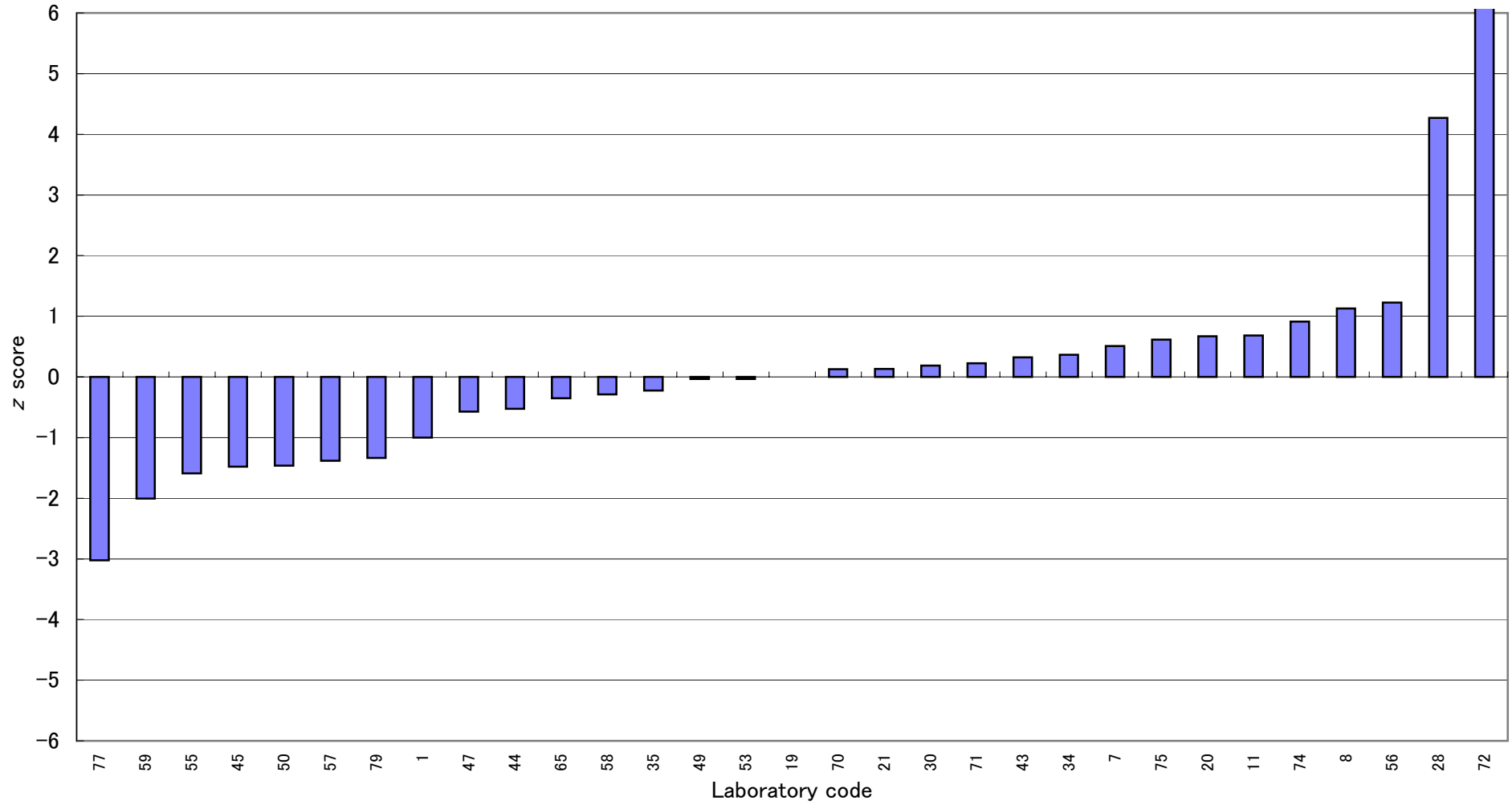


図-1-2-4 XRF z score bar chart

■ 9LX(低濃度) Hg



☒-1-2-5 XRF z score bar chart

■ 9LX(低濃度) Br

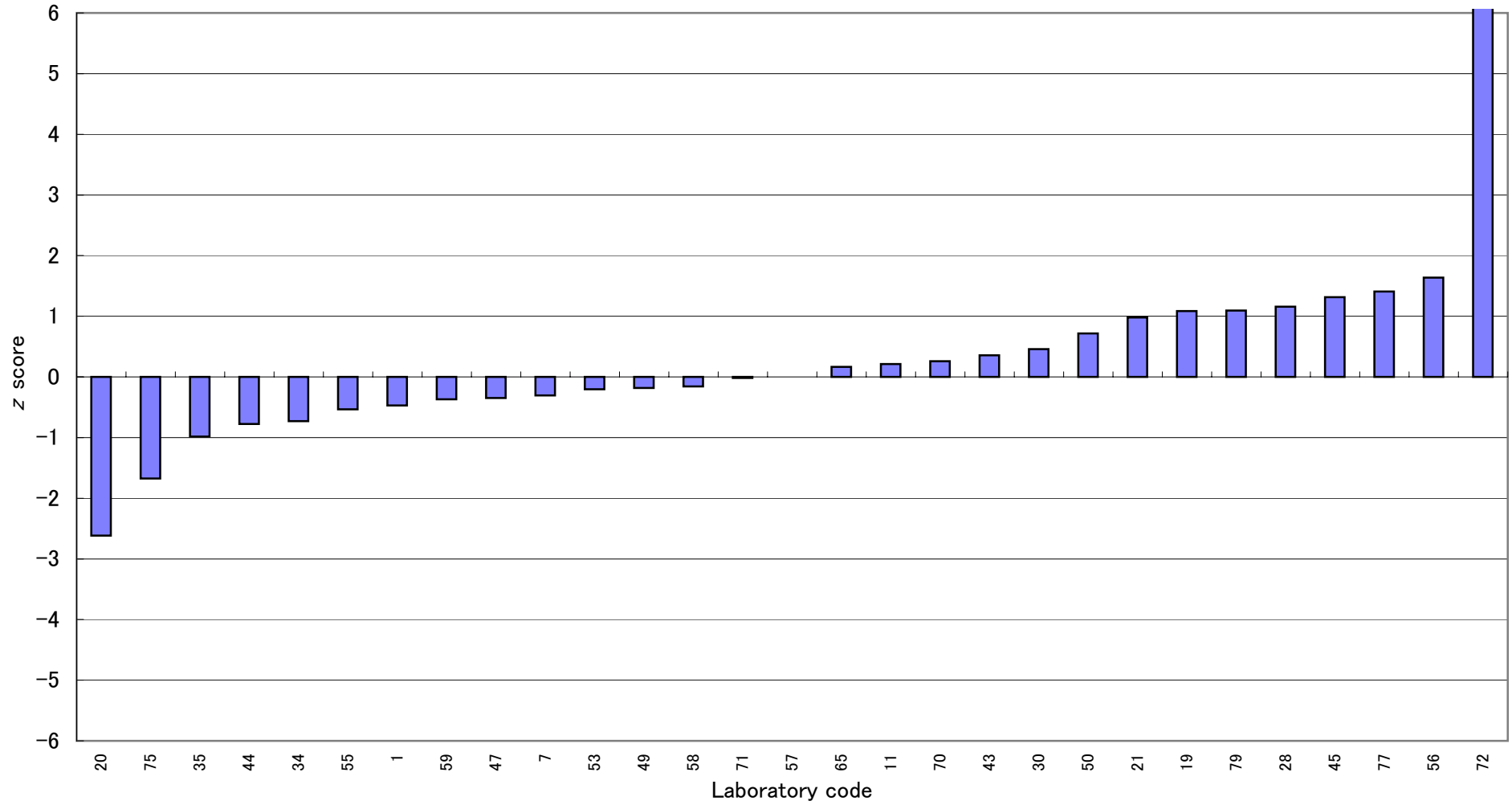


図-1-2-6 XRF z score bar chart

■ 9HX(高濃度) Pb

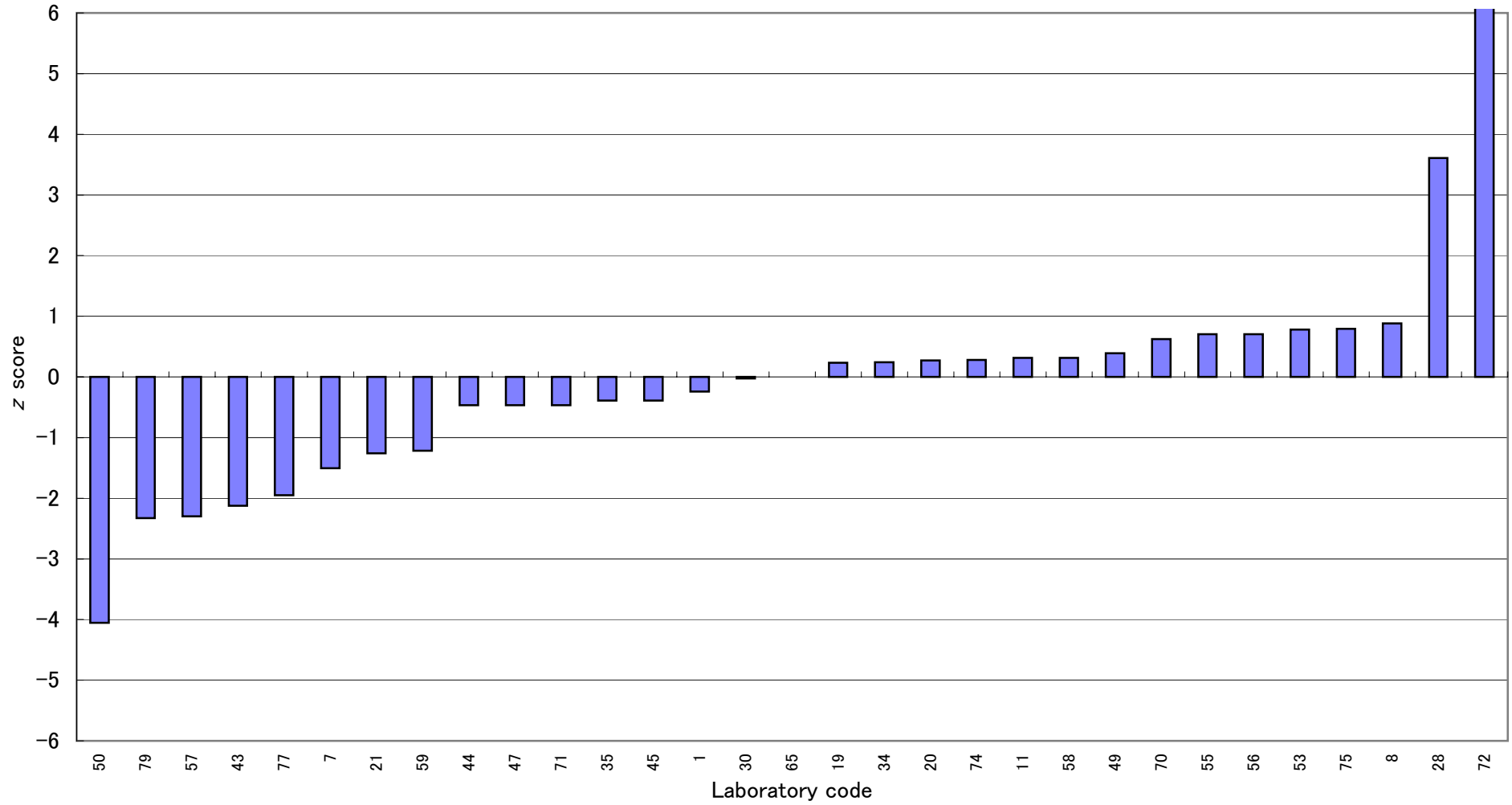


図-1-2-7 XRF z score bar chart

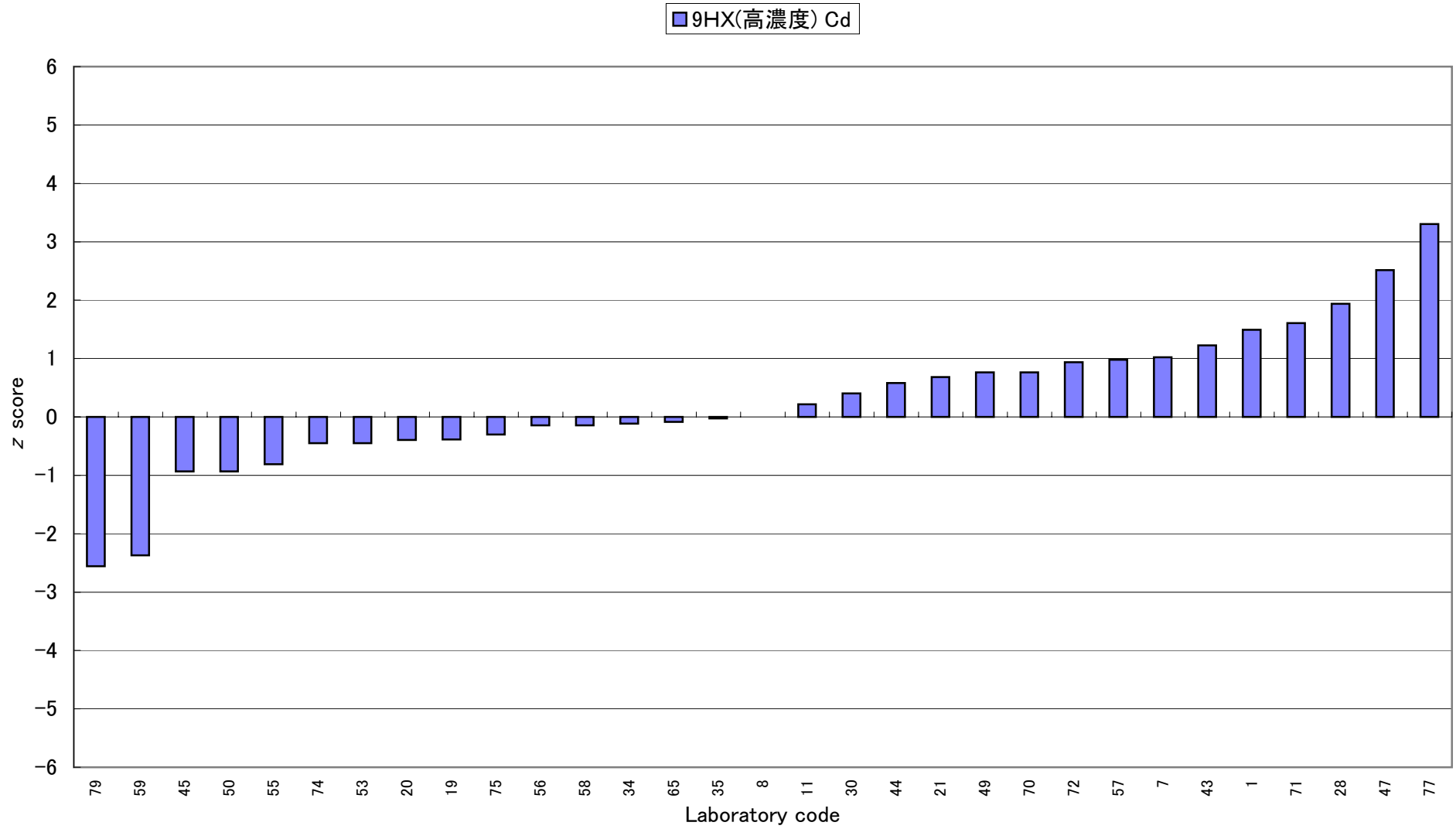
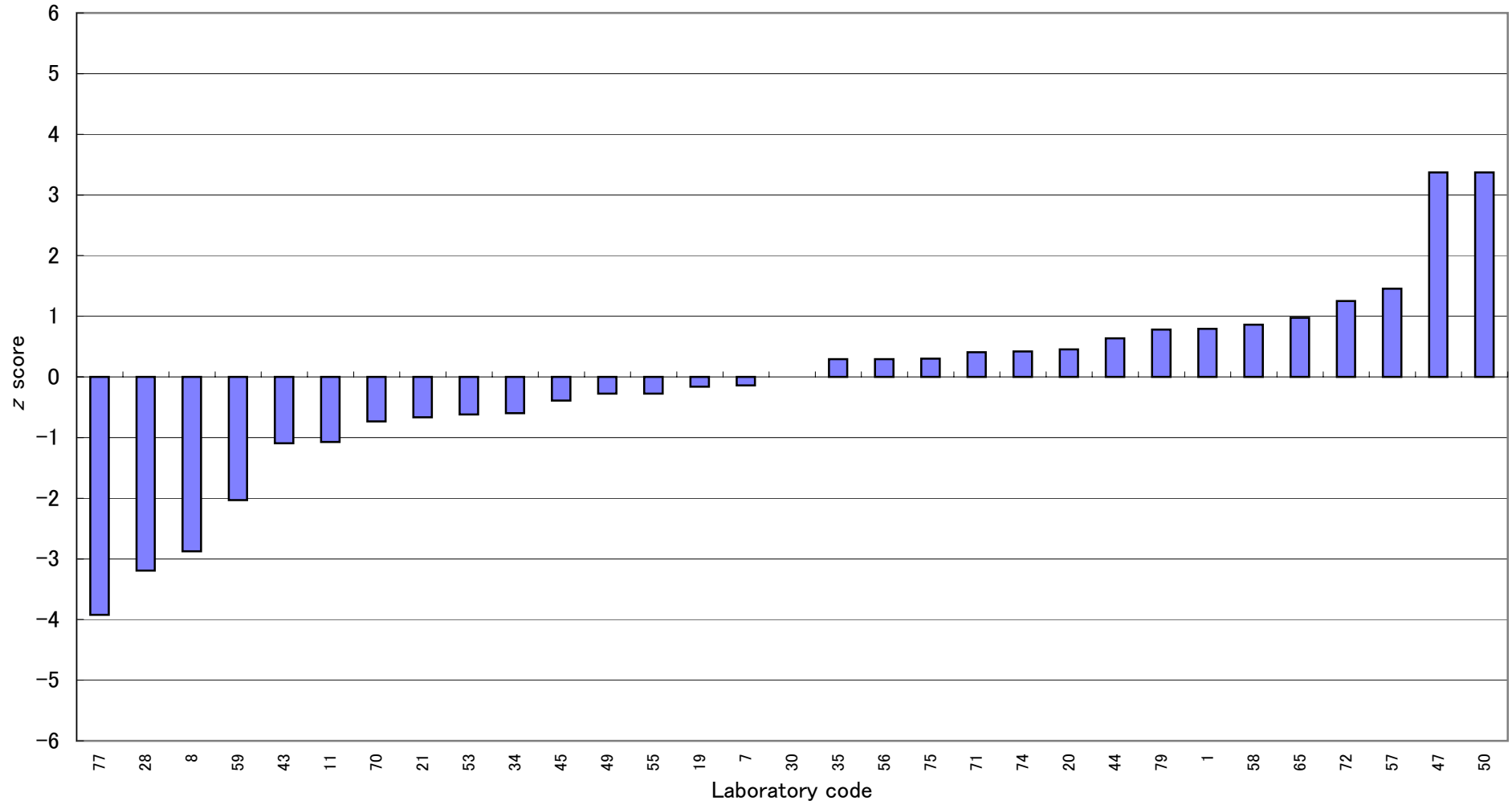


図-1-2-8 XRF z score bar chart

■ 9HX(高濃度) Cr



☒-1-2-9 XRF z score bar chart

■ 9HX(高濃度) Hg

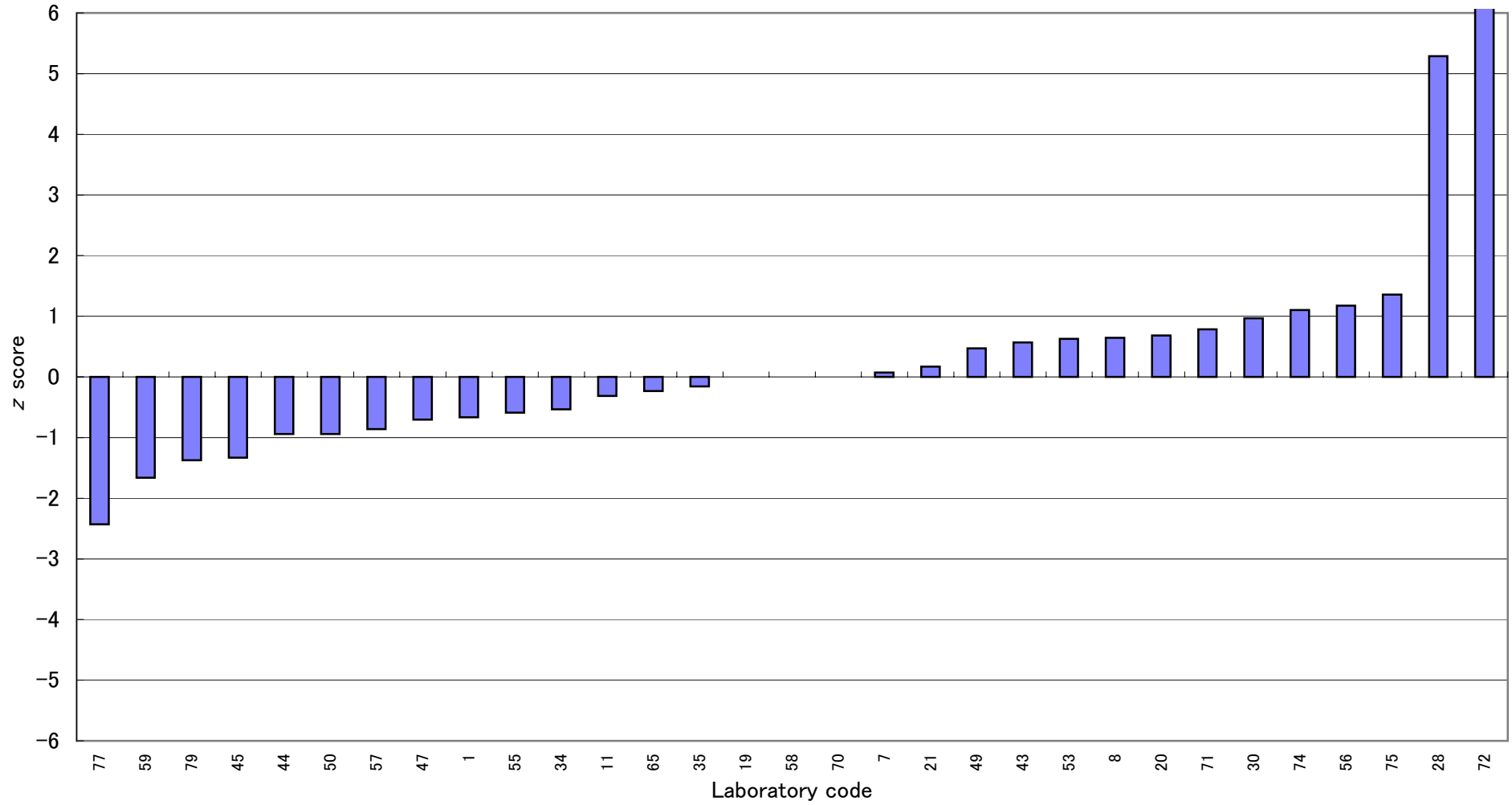
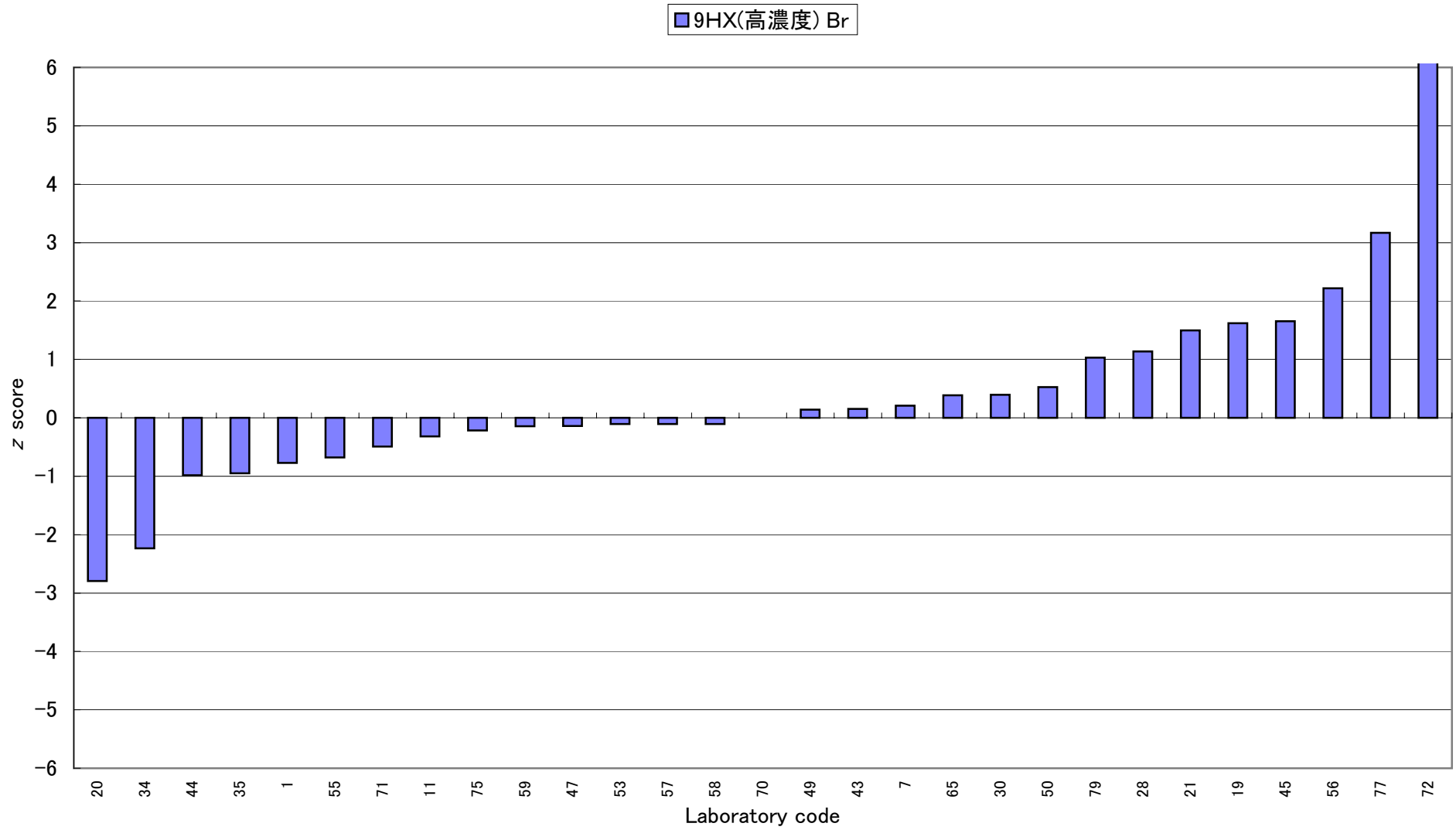


図-1-2-10 XRF z score bar chart



(2) 蛍光 X 線分析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* を用いて評価しその結果を表-1-3 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 *En* 数を計算して比較し、表-2-3 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 ($k=2$)

En 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 *En* 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 線分析の結果が低くなり、今回は *En* 数が -2.4 と明らかな差がみられる。
- ・ Cd, 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、前回・今回は有意差がなくなっている。
- ・ Hg は当初有意差はなかったが、次第に蛍光 X 線分析の結果が高くなり、前回は有意差が現れ、今回は 1 に近い値を示した。
- ・ 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。

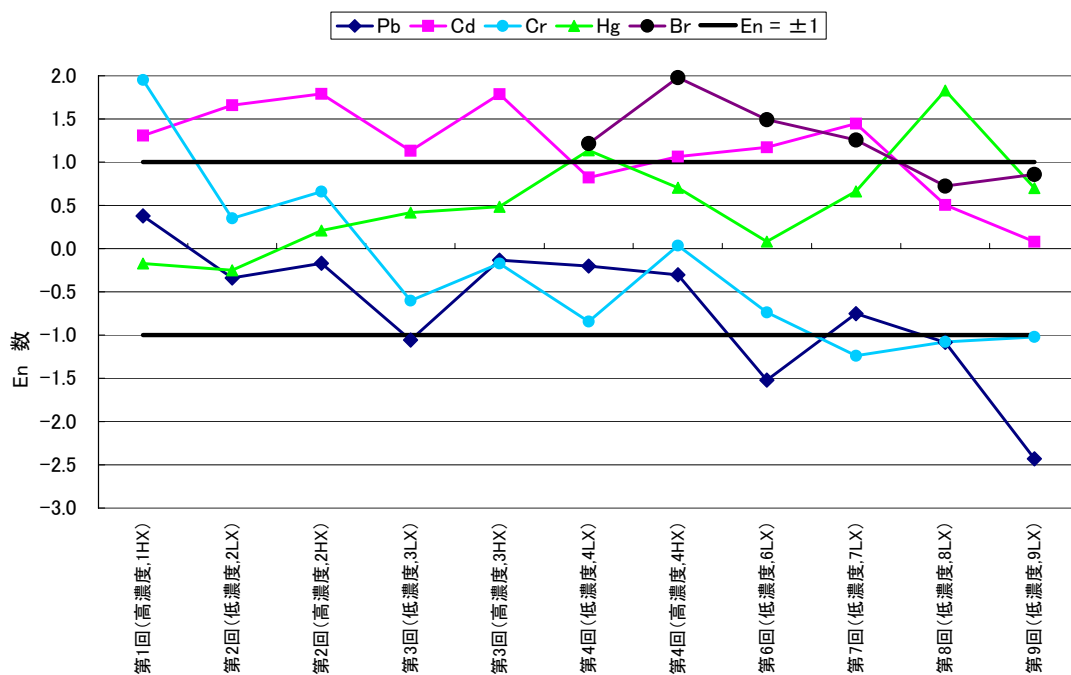


図-2 化学分析に対する蛍光 X 線分析のメディアンの差を *En* 数で比較したグラフ

表-1-3

第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 結果(蛍光X線分析:化学分析のメディアン・NIQRによる評価)

試験所番号	1	7	8	11	19	20	21	28	30	34	35	43	44	45	47	49
9LX(低濃度) Pb	65.50	65.24	67.25	71.90	68.20	69.70	65.31	81.25	67.72	65.45	66.40	67.24	66.30	67.70	68.50	67.55
robust z score	-2.010	-2.111	-1.326	0.493	-0.954	-0.368	-2.082	4.149	-1.144	-2.029	-1.658	-1.328	-1.697	-1.150	-0.837	-1.208
								#								
9LX(低濃度) Cd	39.10	37.12	37.50	35.40	36.30	36.60	36.08	40.05	37.12	42.00	37.50	34.99	36.05	36.60	40.05	35.40
robust z score	2.145	0.297	0.652	-1.309	-0.469	-0.189	-0.669	3.028	0.297	4.853	0.652	-1.690	-0.702	-0.189	3.032	-1.309
								#		#					#	
9LX(低濃度) Cr	47.95	51.84	49.60	51.05	50.85	47.85	49.32	52.08	48.69	52.85	49.10	50.52	49.60	48.55	53.10	48.45
robust z score	-1.638	0.858	-0.578	0.353	0.225	-1.702	-0.761	1.015	-1.166	1.510	-0.899	0.011	-0.578	-1.253	1.670	-1.317
9LX(低濃度) Hg	76.25	81.00	82.95	81.55	79.40	81.50	79.81	92.82	79.98	80.55	78.70	80.41	77.75	74.75	77.60	79.30
robust z score	-0.437	0.588	1.009	0.707	0.243	0.696	0.332	3.139	0.368	0.491	0.092	0.461	-0.113	-0.761	-0.146	0.221
								#								
9LX(低濃度) Br	97.60	99.39		105.00	114.50	74.25	113.36	115.30	107.69	94.75	92.00	106.55	94.25	117.00	98.90	100.70
robust z score	0.084	0.175		0.461	0.945	-1.104	0.887	0.985	0.598	-0.061	-0.201	0.540	-0.086	1.072	0.151	0.242

表-1-3

第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 結果(蛍光X線分析:化学分析のメディアン・NIQRによる評価)

試験所番号	50	53	55	56	57	58	59	65	70	71	72	74	75	77	79	80
9LX(低濃度) Pb	55.50	70.45	71.35	70.90	60.85	69.45	62.85	68.60	68.60	67.70	173.00	68.42	70.34	60.55	60.41	69.11
robust z score	-5.920	-0.074	0.278	0.102	-3.828	-0.465	-3.046	-0.798	-0.798	-1.150	40.024	-0.868	-0.117	-3.945	-3.999	-0.598
	#				#		#				#			#	#	
9LX(低濃度) Cd	35.10	37.45	35.90	37.40	37.15	33.80	34.15	37.05	36.65	39.90	35.39	35.56	37.34	42.10	33.67	38.65
robust z score	-1.589	0.605	-0.842	0.558	0.325	-2.803	-2.476	0.232	-0.142	2.892	-1.318	-1.164	0.502	4.946	-2.922	1.725
														#		
9LX(低濃度) Cr	58.40	40.65	47.60	50.75	52.70	49.95	48.40	50.35	52.80	53.30	37.99	48.71	48.87	43.85	43.67	
robust z score	5.075	-6.327	-1.863	0.161	1.413	-0.353	-1.349	-0.096	1.477	1.799	-8.039	-1.150	-1.049	-4.272	-4.388	
	#	#									#			#	#	
9LX(低濃度) Hg	74.80	79.30	74.40	83.25	75.05	78.50	73.10	78.30	79.80	80.10	221.65	82.27	81.33	69.90	75.20	
robust z score	-0.750	0.221	-0.836	1.074	-0.696	0.049	-1.117	0.005	0.329	0.394	30.946	0.862	0.659	-1.808	-0.663	
											#					
9LX(低濃度) Br	110.50	100.50	96.90	120.50	102.70	101.00	98.70	104.50	105.50	102.50	313.05		84.49	118.00	114.58	
robust z score	0.741	0.232	0.049	1.250	0.344	0.257	0.140	0.436	0.487	0.334	11.052		-0.583	1.123	0.949	
											#					

表-2-3 第9回プラスチック中有害金属成分分析 技能試験 結果(蛍光X線分析:化学分析のメディアン・NIQRによる評価)

試験所番号	N	$ z \geq 3$	化分median	化分NIQR
9LX(低濃度) Pb	32	7	70.640	2.557
		22%		
9LX(低濃度) Cd	32	4	36.802	1.071
		13%		
9LX(低濃度) Cr	31	5	50.500	1.557
		16%		
9LX(低濃度) Hg	31	2	78.275	4.633
		6%		
9LX(低濃度) Br	29	1	95.942	19.644
		3%		

化学分析		蛍光X線分析		En
median	U95%*	median	U95%*	
70.64	0.59	67.71	1.05	-2.43
36.80	0.25	36.85	0.52	0.08
50.50	0.36	49.60	0.80	-1.02
78.28	1.16	79.40	1.13	0.70
95.94	6.74	102.70	4.04	0.86

6. 考 察

(1) 蛍光 X 線分析と化学分析の比較

蛍光 X 線分析の低濃度試料と化学分析用試料の高濃度試料は同一成分のものを用い、化学分析による定量値を基準とした時の評価を行い、表-1-3 と表-2-3 に示したが、更に蛍光 X 線分析に使用した標準物質別にその平均値を比較して表-3 と図-2 に示す。また、各標準物質を使用した試験所の数を図-3 に示す。

ポリエステル（技能試験と同一のマトリックス）を使用した試験所の平均値の差は他に比べて少なく、全ての成分で 5 % 以下である。今回はポリ塩化ビニールを使用した試験所はいなかった。

表-3 使用した標準物質別蛍光 X 線分析 (XRF) と化学分析 (CA) の平均値の比較
median の単位：μg/g

	標準物質	Pb	Cd	Cr	Hg	Br
XRF-median	ポリエステル	67.7	36.6	49.8	79.3	100.9
	ABS	65.5	37.2	48.7	76.3	102.7
	ポリエチレン	69.1	38.3	48.3	81.9	108.9
	ポリ塩化ビニール	使用なし				
CA-median		70.6	36.8	50.5	78.3	95.9
(XRF-CA)/CA	ポリエステル	-0.04	-0.01	-0.01	0.01	0.05
	ABS	-0.07	0.01	-0.04	-0.03	0.07
	ポリエチレン	-0.02	0.04	-0.04	0.05	0.14
	ポリ塩化ビニール	使用なし				

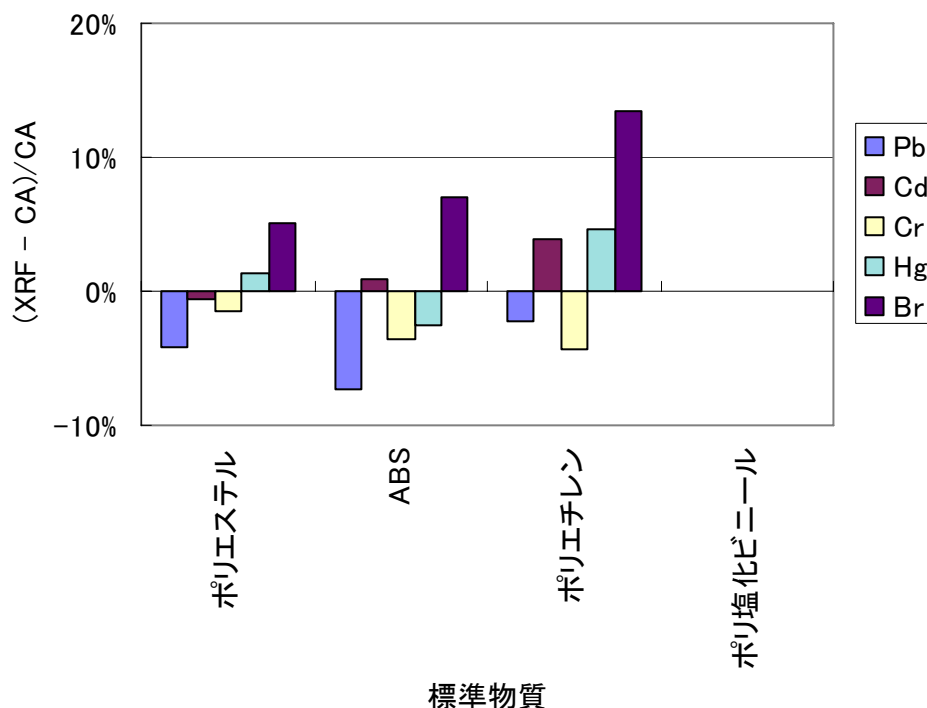


図-2 使用した標準物質別蛍光 X 線分析 (XRF) と化学分析 (CA) の平均値の比較

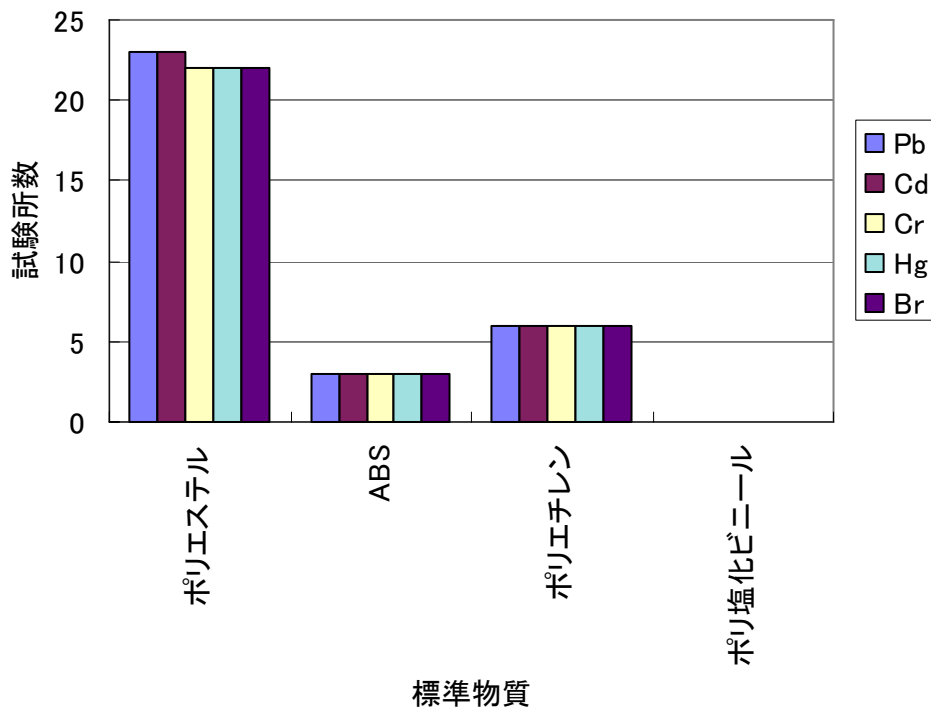


図-3 蛍光 X 線分析 (XRF) で各標準物質を使用した試験所数

(2) 今回までの技能試験について、試験所から回答された不満足な原因の例を下記に示す。

A. 化学分析 (CA)

①・試料粉碎を必要以上に行なったので、Cr について容器 (刃やモーターか?) からの汚染が発生した。(第 2 回)

・試料切削時の汚染により Cr で高い値を示した。清浄なチップと汚染したチップの比較結果は下記のようなであった。(第 4 回) (単位: $\mu\text{g/g}$)

試料	試験所の報告値	メディアン	清浄なチップを集めて分析	変色汚染した試料のみを集めて分析
4L	54.05	32.7	34.3	680
4H	119.05	81.9	89.1	110

・金属製ピンセットによるコンタミネーションが考えられる。今後はプラスチック製ピンセットで対応する。(第 5 回)

②前処理後のメスアップ容量が実際は 50 ml のところを 100 ml で計算したため倍の値を報告した。(第 4 回)

・サンプル粉碎時の乳鉢が原因。高濃度試料を扱った後の処置が不十分。器具のブランク値をチェックする。(第 7 回)

③燃焼法での Br の定量に関しては、 $10\text{--}25\ \mu\text{g/g}$ は定量下限に近い。(第 4 回)

④Cr の化学分析の検量線で、試料の硫酸と同じ量の硫酸が添加されてなかったため、低値を示した。(第 2 回)

⑤Hg の還流冷却装置で分解するさい、硝酸・硫酸濃度が不足していた。(第

2 回)

⑥PBDEs での計算ミス(4 倍)。(第 6 回)

⑦高濃度の 3 元素を確認したところ、検量線の作成ミスが原因で、再分析結果は良好。提出時の検量線と、再分析時の検量線を比較したところ、Pb・Cd と Cr の感度が違っていた。Pb・Cd と Cr は別に標準溶液を作成し、あとで混和して混合標準を作成する方法をとっているが、前者においては提出時の感度が再分析の感度の倍あり、一方後者においては提出時の感度が再分析の感度の 1/2 であった。(第 9 回)

⑧Hg については、分解に 3 日要しており、その間に揮発している可能性がある。開放系での分解から、今後密閉系での分解(加圧分解法)へ変更する。(第 9 回)

B. 蛍光 X 線分析 (XRF)

①XRF において、実際は曲線検量線であるが、マトリックス補正をすると直線検量線しか得られないため定量値が低めにずれた。(第 2 回)

XRF による Cr の分析において、標準物質は所有しているが感度チェック用のみ用い、検量線作成はしていない。装置組み込みの検量線により、材質・厚みの補正をソフト上で行っている。(第 3 回)

②XRF による Br の分析は、共存元素の影響を受けにくい K_{β} 線を選んだが、強度が弱くばらつきの原因となった。(第 4 回)

③ポリエチレン標準物質使用。試料厚みを等しく加工することにより改善。(第 6 回)

④使用している X 線装置には材質補正係数を設定する機能が備わっていないく、サンプルの塩素の有無により標準物質材質をポリエチレンか PVC にするかを決めるのみである。(第 7 回)

(6) 技能試験への試験所の希望と日本分析化学会の対応

技能試験の成分濃度に対して寄せられた主な試験所の意見は下記のようなものである。

①ポリエステル以外の材質、回毎にもう少し異なった組成値の技能試験を実施してほしい。(第 4 回)

②試料厚み 2 mm での試験を希望。(第 6 回)

③自試験所の認定範囲より低い濃度レベルで定量下限値レベルであるため、分析が非常に困難であった。今後は鉛、クロム、水銀の濃度レベルが 100 μ g/g 程度のもので調製願いたい。(第 7 回)

④データ検証のバックデータとしたいので、材質の組成情報が最終報告書に記載して欲しい。(第 7 回)

⑤規格 IEC 62321 では、定量範囲が ICP-AES、AA は 10mg/kg 以上、ICP-MS では 0.1mg/kg 以上となっております。従って、低濃度の試料は 10mg/kg 以上が望ましいと考えます。(第 7 回)

⑥RoHS 対象の成分はおおよそ Pb, Cr6+, PBB, PBDE1000ppm、Cd100ppm が対象となっておりますので、それに近い数値での技能試験を希望します。(第 7 回)

日本分析化学会では、技能試験(実行)委員会で審議を行いながら、成分濃度を決めています。主な、留意点は下記のようなものです。

① 微量域分析での認定がなされている状況に鑑み、 μ g/g オーダーの技能試

験が必要である。

- ② 蛍光 X 線 (XRF) のメディアンと、より基準的な分析法である ICP など化学分析 (CA) のそれとを比較する必要性があり、1 試料は XRF と CA とで共通にしている。
- ③ 成分や濃度範囲について、IEC 62321 や RoHS 対象だけでなく、より基準的な分析法に基づいた成分 (全 Cr, 全 Br) を含めまた色々な目的を持った参加試験所が希望する幅広い濃度値で技能試験を実施している。
- ④ ロバスト法を使って統計指標を計算しているため、技能試験のメディアンが材質の組成をほぼ正確に反映していると考ええる。
- ⑤ ロバスト法を使って統計指標を計算するため、より多くの参加試験所数が望ましい。そのために試料数を制限しており、一度に幅広い濃度域の技能試験を実施できない。回毎に異なった濃度値の技能試験を実施していく。
- ⑥ 組成試薬の添加方法から、高濃度の成分は制約されるものがある。
- ⑦ ハロゲンフリーに関する分析需要は年々高まっており、臭素、塩素、場合によってはフッ素、ヨウ素の分析を求められる、とのニーズから化学分析については、第 8 回から塩素を追加した。

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)

2013-07-10

	氏名	所属
委員長	松本 保輔	(一財)化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	千葉 光一	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
	鹿籠 康行	アジレント・テクノロジー(株) 技術部
	津上 昌平	(一社)日本環境測定分析協会
	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター
	津越 敬寿	(独)産業技術総合研究所
	森 曜子	(公財)日本適合性認定協会
	浅田 正三	(独)製品評価技術基盤機構
	国村 信祐	東京理科大学工学部工業化学科
オブザーバー	保坂 守男	(公財)日本適合性認定協会
	山村 英夫	(独)製品評価技術基盤機構 認定センター
	山澤 賢	(一財)化学物質評価研究機構 化学標準部
事務局	阿部 健一	(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

2013-06-27

	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)高輝度光科学研究センター
	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
	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

参考資料 A

試料の製造・調製と均質性試験

A.1 試料の製作

1) 試料溶液製造法

日本分析化学会が契約した試験所 環境テクノス(株)が下記の手順で製造を行った。プラスチック基材としてはポリエスエルを用い、これに金属化合物の有機溶媒溶液を溶解した。添加する金属成分としては、鉛はテトラフェニル鉛、カドミウムはカドミウムシクロヘキサンプチレート、クロムはクロム(Ⅲ)アセチルアセトネート、水銀は水銀シクロヘキサンプチレートの有機金属化合物、臭素は、試料 L, HX にはテトラブロモビスフェノール A(TBBPA)を、試料 H(LX)には TBDE-79X, DECA BDE を用いた。塩素は 1,3,5-トリクロロベンゼンを用いた。本法における溶媒にはキシレンを用いた。

2) 技能試験用ディスク状試料の作製

内径 40mm、深さ 5mm のアルミリング (型枠) をガラス板の上に置き、これに 1) で用意した溶液を手早く流し込み、室温で 6~12 時間放置し、硬化したディスクをフライス盤で厚さ 4mm に仕上げた。蛍光 X 線分析用試料は、厚みが測定値に影響を与える大きい因子であるためバフ研磨仕上げを行い、厚さ精度を ±0.02mm レベルに仕上げた。

A.2 均質性確認

1) 試料の選択

技能試験用試料から無作為で 10 個を抜き取り、Pb, Cd, Cr, Hg, Br, Cl について独立 2 回の分析 (n=2) を行った。

2) 試験方法と装置名

波長分散型蛍光 X 線分析法 装置：リガク Rix 3001

但し、試料 9L の Cd, Pb については 5 個の試料について粉碎後、硝酸、過塩素酸を加え加熱、酸分解し、乾固後、少量の塩酸と純水を加え ICP-AES にて定量した。

装置：島津製作所 ICPS-8100

A.3 均質性試験における統計計算手順

注：下記の文中における「瓶内・瓶間」という用語は均質性試験の一般用語で、ここでは「ディスク内・ディスク間」を意味する。

併行標準偏差 s_r は下記の式によって求めた。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times N} \sum_1^N (x_{i1} - x_{i2})^2 \quad (A1)$$

ここで、 x_{i1} と x_{i2} はそれぞれ同一瓶内の試料を併行条件で求めた二つの値である。 $N = 5 \sim 10$ の瓶で試験を行った。

瓶間標準偏差 (併行標準偏差を含む) s_{b+r} は下記の式によって求めた。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(N-1)} \sum_1^N \left(\bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } \bar{x}_i &= \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N \bar{x}_i}{N} \\ x &= \frac{1}{N} \end{aligned}$$

瓶間標準偏差（併行標準偏差を含まない実の瓶間標準偏差） s_b は下記の式によって求めた。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \quad (A3)$$

(A1)式で求められる併行標準偏差 s_r と(A2)式による s_{b+r} に含まれる併行標準偏差分はデータ数が少ない($N = 5 \sim 10$)場合は等しいとは限らない。

従って実の瓶間標準偏差が小さいと s_b^2 がマイナスになる時がある。この時はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

A. 4 均質性試験結果

均質性試験の結果を化学分析用低濃度試料 9L については表 A-1 及び図 A-1 に、高濃度試料 9H(蛍光 X 線分析用低濃度試料 9LX)については表 A-2 及び図 A-2 に示す。また、蛍光 X 線分析用高濃度試料 9HX については表 A-3 及び図 A-3 に示す。瓶間標準偏差 s_b はいずれも併行標準偏差 s_r 以下で、中には負の値を示すものもある。即ち、蛍光 X 線分析法では検出できないほど小さく、技能試験用試料として十分均質といえる。

塩素については、表-A1 にはカウント数で示した。

表-A1 化学分析用試料 均質性試験結果 (9L)

均質性試験結果 9L		2013-01-09								単位: $\mu\text{g/g}$			
成分	9L-Hg	9L-Hg	9L-Cd	9L-Cd	9L-Pb	9L-Pb	9L-Cr	9L-Cr	9L-Br	9L-Br	9L-Pb	9L-Pb	
分析方法	波長分散型蛍光X線		化学分析(酸分解-ICP-AES)		波長分散型蛍光X線		波長分散型蛍光X線		波長分散型蛍光X線		化学分析(酸分解-ICP-AES)		
瓶番号	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	
9L-1	7.117	7.101	6.76	6.69	9.047	9.581	10.823	10.642	11.180	11.950	10.37	9.62	
9L-2	7.296	7.171	6.80	6.71	9.509	9.536	10.070	10.447	11.756	11.930	10.00	9.82	
9L-3	7.075	7.217	6.69	6.77	9.430	9.493	10.116	10.563	11.025	11.926	10.77	10.55	
9L-4	7.746	7.474	6.73	6.83	8.969	9.347	11.215	10.529	11.434	11.651	10.82	10.41	
9L-5	7.152	6.871	6.81	6.88	9.319	9.252	10.369	10.229	11.230	11.466	9.99	9.81	
9L-6	7.131	7.213			9.091	9.110	11.063	11.545	11.157	11.647			
9L-7	7.511	7.277			9.335	9.029	10.217	10.243	11.717	11.784			
9L-8	7.204	7.394			9.112	9.092	10.860	10.480	11.197	11.656			
9L-9	7.311	7.184			9.426	9.652	10.479	10.024	11.716	11.550			
9L-10	7.148	7.203			9.279	9.081	10.941	10.112	11.006	11.697			
Average	7.240		6.767		9.285		10.548		11.534		10.218		
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	
sr	0.1236	1.71%	0.0564	0.83%	0.2091	2.25%	0.3268	3.10%	0.3534	3.06%	0.2920	2.86%	
sb+r	0.1886	2.60%	0.0630	0.93%	0.2193	2.36%	0.4196	3.98%	0.3010	2.61%	0.4380	4.29%	
sb	0.1424	1.97%	0.0282	0.42%	0.0660	0.71%	0.2632	2.50%	-0.1852	-1.61%	0.3264	3.19%	

*注: (s_b)²がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

技能試験の NIQR	0.378		0.287		0.435		0.666		2.86	
sb+r/NIQR	0.499		0.219		0.504		0.630		0.105	
sb/NIQR	0.377		0.098		0.152		0.395		-0.065	

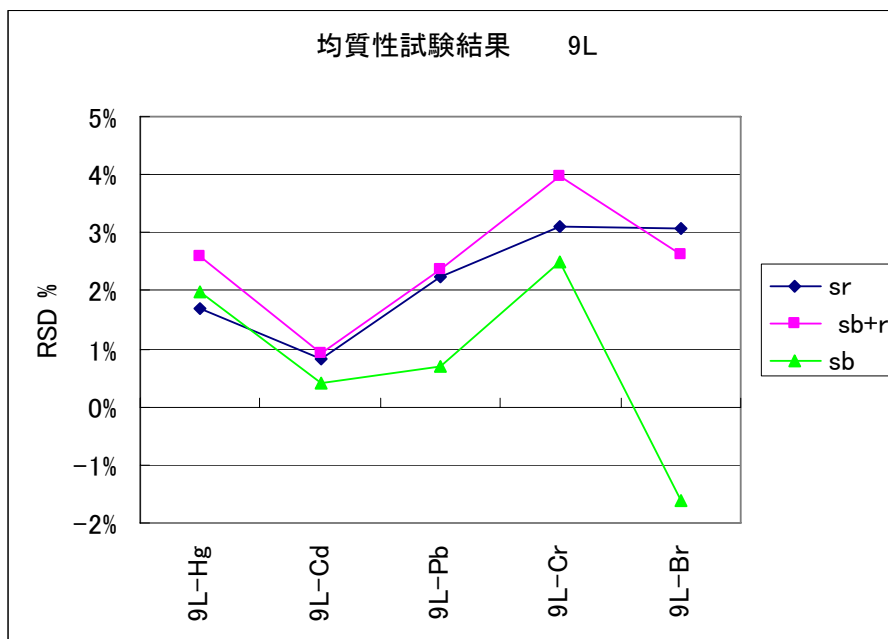


図-A1 化学分析用試料 均質性試験結果 (9L)

表-A2 化学分析及び蛍光 X 線分析用試料 均質性試験結果 (9H, 9LX)

成分→	9LX&9H-Hg		9LX&9H-Hg		9LX&9H-Cd		9LX&9H-Cd		9LX&9H-Pb		9LX&9H-Pb		9LX&9H-Cr		9LX&9H-Cr		9LX&9H-Br		9LX&9H-Br		9LX&9H-Cl		9LX&9H-Cl	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
9LX&9H-1	81.14	81.68	24.32	26.70	65.92	66.55	45.05	45.41	87.77	87.59	1.5937	1.6142												
9LX&9H-2	80.82	81.65	27.41	24.48	66.01	66.48	46.53	46.85	87.20	88.69	1.5880	1.5877												
9LX&9H-3	80.59	81.32	25.83	26.79	66.23	65.85	45.19	44.86	87.85	86.95	1.5850	1.6016												
9LX&9H-4	80.64	81.98	24.34	25.39	66.13	66.81	45.09	48.49	87.58	89.00	1.5802	1.5792												
9LX&9H-5	80.90	82.08	25.79	27.25	65.97	66.17	44.75	44.98	87.56	87.46	1.5737	1.5871												
9LX&9H-6	81.68	80.83	26.31	25.77	65.82	66.52	45.52	45.62	87.82	87.69	1.5772	1.5815												
9LX&9H-7	81.06	81.94	24.02	25.82	65.90	66.23	45.26	45.28	87.58	88.59	1.5674	1.5604												
9LX&9H-8	82.49	81.26	26.20	26.35	65.83	66.58	45.02	45.09	89.08	87.94	1.5666	1.5560												
9LX&9H-9	80.99	81.27	26.82	25.30	66.30	66.53	45.56	45.78	87.82	88.13	1.5668	1.5672												
9LX&9H-10	81.09	81.38	26.71	24.48	65.80	66.17	44.75	46.03	87.66	88.52	1.5462	1.5480												
Average	81.340		25.804		66.190		45.556		87.924		1.5764													
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)												
sr	0.627	0.77%	1.209	4.69%	0.362	0.55%	0.826	1.81%	0.643	0.73%	0.007	0.46%												
sb+r	0.509	0.63%	1.028	3.98%	0.301	0.46%	0.889	1.95%	0.570	0.65%	0.018	1.12%												
sb	-0.367	-0.45%	-0.637	-2.47%	-0.200	-0.30%	0.329	0.72%	-0.296	-0.34%	0.016	1.01%												

*注: (s_b)²がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけてs_bとした。

技能試験の NIQR(化分)	4.633	1.071	2.558	1.557	19.645	38.39
sb+r/NIQR	0.110	0.959	0.118	0.571	0.029	0.065
sb/NIQR	-0.079	-0.595	-0.078	0.211	-0.015	0.059

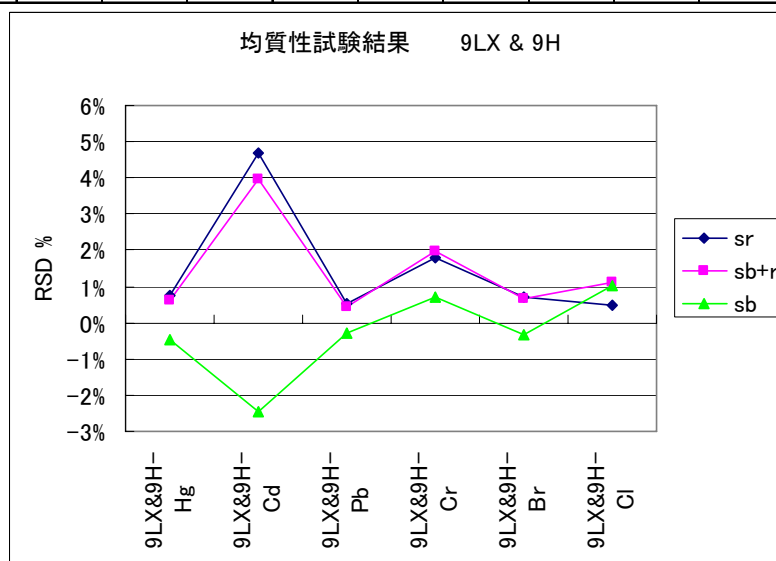


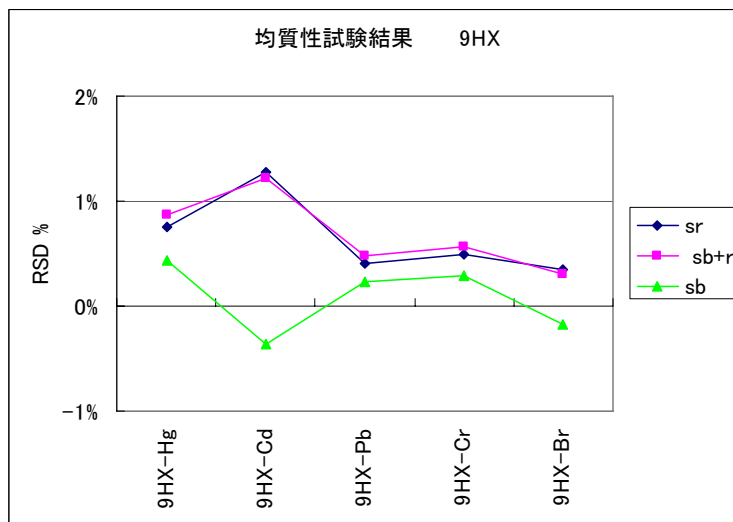
図-A2 化学分析用及び蛍光 X 線分析用試料 均質性試験結果 (9H, 9LX)

表一A3 蛍光X線分析用試料 均質性試験結果 (9HX)

均質性試験結果 9HX 2013-01-09										
成分→	9HX-Hg	9HX-Hg	9HX-Cd	9HX-Cd	9HX-Pb	9HX-Pb	9HX-Cr	9HX-Cr	9HX-Br	9HX-Br
分析方法→	波長分散型蛍光X線分析法									
瓶番号↓	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
9HX-1	141.14	141.81	117.15	117.57	132.65	133.57	150.49	152.18	166.87	167.40
9HX-2	143.64	143.81	120.29	119.83	133.68	132.24	150.68	150.15	166.53	167.41
9HX-3	141.56	142.65	119.65	118.73	132.95	133.72	150.34	150.69	167.24	166.54
9HX-4	140.88	141.01	119.66	116.78	132.02	132.51	150.88	151.85	168.12	166.35
9HX-5	140.52	142.05	117.70	119.41	133.18	132.82	151.21	149.81	167.19	166.81
9HX-6	141.31	142.63	118.36	118.18	133.84	134.46	153.04	151.87	167.36	167.00
9HX-7	143.15	141.26	120.63	117.13	133.92	134.11	151.04	149.91	166.85	167.17
9HX-8	139.04	142.61	120.35	116.59	132.87	133.54	151.11	152.17	167.38	166.17
9HX-9	141.47	140.84	120.48	117.97	132.56	133.55	149.98	150.96	167.96	167.57
9HX-10	140.28	140.12	116.64	116.60	132.87	132.38	150.95	151.03	167.54	167.31
Average	141.589		118.485		133.222		151.017		167.139	
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
sr	1.0608	0.75%	1.5029	1.27%	0.5474	0.41%	0.7381	0.49%	0.5798	0.35%
sb+r	1.2310	0.87%	1.4419	1.22%	0.6303	0.47%	0.8560	0.57%	0.5007	0.30%
sb	0.6246	0.44%	-0.4239	-0.36%	0.3124	0.23%	0.4335	0.29%	-0.2924	-0.17%

*注:(s_b)²がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけてs_bとした。

技能試験のNIQR	6.375		8.265		6.412		4.388		14.207	
sb+r/NIQR	0.193		0.174		0.098		0.195		0.035	
sb/NIQR	0.098		-0.051		0.049		0.099		-0.021	



図一A3 蛍光X線分析用試料 均質性試験結果 (9HX)

参考資料 B

各試験所の分析条件

1. 化学分析 (CA)

・試料破碎方法

- | | |
|------------------------|--------|
| (1) アルミナ乳鉢・乳棒による打撃粉碎法→ | アルミナ乳鉢 |
| (2) フィルムを用いる破碎・切断法 → | フィルム |
| (3) 機械切削法 → | 機械 |
| (4) その他 → | 名称を記入 |

・試料前処理

- | | |
|-----------------|------------|
| (1) 密閉系酸分解 → | 密閉酸 |
| (2) 開放系酸分解 → | 開放酸 |
| (3) 硫酸炭化・灰化融解 → | 硫酸炭・灰化 |
| (4) 還流冷却/酸分解 → | 還冷酸 |
| (5) 加熱気化 → | 加熱気化 |
| (6) 石英ガラス管燃焼 → | 石英管 |
| (7) フラスコ燃焼 → | フラスコ |
| (8) その他 → | 分解方法の概要を記入 |

・分析方法

- | | |
|---------------------|------------|
| (1) 高周波プラズマ質量分析法 → | ICP-MS |
| (2) 高周波プラズマ発光分光分析法→ | ICP-AES |
| (3) 還元気化原子吸光分析法 → | (H) AA |
| (4) 金アマルガム原子吸光分析法 → | (A) AA |
| (5) イオンクロマトグラフィ → | IC |
| (6) その他 → | 分析方法の概要を記入 |

2. 蛍光 X 線分析 (XRF)

・分析方法

- | | |
|---------------|-----|
| 1) 波長分散型 → | WDX |
| 2) エネルギー分散型 → | EDX |

・使用した標準物質材質

- 1) ポリエチレン
- 2) ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン
- 3) ポリエステル
- 4) ABS
- 5) その他 →名称を記入する。

表B.1 化学分析方法と条件

試験機関番号	1			2			3			4			5		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	ニッパ	開放酸	ICP-MS
Cd	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	フィルム	還冷酸	ICP-AES	ニッパ	開放酸	ICP-MS
Cr	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	フィルム	還冷酸	ICP-AES	ニッパ	開放酸	ICP-MS
Hg	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA				ニッパ	加熱気化	(A)AA
Br													ニッパ	石英管	IC
Cl													ニッパ	石英管	IC
試験機関番号	6			7			8			9			10		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	硫酸炭・灰化	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Cd	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	硫酸炭・灰化	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Cr	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	硫酸炭・灰化	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Hg	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	還冷酸	(H)AA	アルミナ乳鉢	還冷酸	(H)AA
Br	ニッパ	石英管	IC	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0
Cl	ニッパ	石英管	IC	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0
試験機関番号	11			12			13			14			15		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-MS	イルム-凍結粉	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕	開放酸	ICP-AES	切断	開放酸	その他(AAS)	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-MS	イルム-凍結粉	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕	開放酸	ICP-AES	切断	開放酸	その他(AAS)	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-MS	イルム-凍結粉	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕	開放酸	ICP-AES	切断	開放酸	その他(AAS)	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Hg	冷凍粉碎	還冷酸	(H)AA	イルム-凍結粉	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕	密閉酸	(H)AA	切断	還冷酸	(H)AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Br	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC
Cl	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC
試験機関番号	16			17			19			20			21		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	切断法	開放酸	ETAAS	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cd	切断法	開放酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cr	切断法	開放酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Hg	切断法	加熱気化	(A)AA	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Br	切断法	石英管	IC	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	凍結破砕法	熱加水分解	IC
Cl	切断法	石英管	IC	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	凍結破砕法	熱加水分解	IC
試験機関番号	22			23			25			26			27		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA
Hg	フィルム	密閉酸	(H)AA	0	0	0	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	還冷酸	(H)AA	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Br	フィルム	石英管	IC	0	0	0	凍結粉碎	石英管	IC	凍結破砕法	石英管	IC	0	0	0
Cl	フィルム	石英管	IC	0	0	0	凍結粉碎	石英管	IC	凍結破砕法	石英管	IC	0	0	0
試験機関番号	28			29			30			31			32		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	チタン製ニッパ	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Cd	チタン製ニッパ	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Cr	チタン製ニッパ	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Hg	チタン製ニッパ	密閉酸	(H)AA	機械	密閉酸	(H)AA	フィルム	密閉酸	(H)AA	切断	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Br	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC
Cl	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC

表B.1 化学分析方法と条件

試験機関番号	34						35			36			37		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ファーンネスAA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ファーンネスAA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ファーンネスAA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Hg	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	フィルム	加熱酸化	(A)AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Br	0	0	0	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0

試験機関番号	38			39			40			41			42		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-AES	3	1	2	鉄	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	原子吸光分
Cd	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-AES	3	1	2	鉄	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	原子吸光分
Cr	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-AES	3	1	2	鉄	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	原子吸光分
Hg	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-AES	3	--	Direct mercury analyzer	鉄	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	(A)AA
Br	凍結粉碎	石英管	IC	0	0	0	3	oxygen bomb combustion	5	0	0	0	--	--	--
Cl	凍結粉碎	石英管	IC	0	0	0	3	oxygen bomb combustion	5	0	0	0	--	--	--

試験機関番号	43			44			45			46			47		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Cd	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-MS
Cr	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS
Hg	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	(H)AA	0	0	0	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA
Br	0	0	0	切断法	石英管	IC	フィルム	ポンプ燃焼法	IC	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC
Cl	0	0	0	切断法	石英管	IC	フィルム	ポンプ燃焼法	IC	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC

試験機関番号	48			49			50			51			52		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	機械	開放酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS
Cd	機械	開放酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS
Cr	機械	開放酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS
Hg	0	0	0	機械	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	凍結粉碎法	還冷酸	(H)AA	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-MS
Br	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

試験機関番号	53			54			55			56			57		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	1	1	2	凍結粉碎	開放酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	ナイフで切削	密閉酸	ICP-AES
Cd	1	1	2	凍結粉碎	開放酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	ナイフで切削	密閉酸	ICP-AES
Cr	1	1	2	凍結粉碎	還冷酸	フレイムレス-AA	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	ナイフで切削	密閉酸	ICP-AES
Hg	1	1	2	凍結粉碎	還冷酸	(H)AA	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	(H)AA	ナイフで切削	密閉酸	(H)AA
Br	1	7	5	凍結粉碎	ポンプ燃焼	IC	0	0	0	--	--	--	ニッパで切削	フラスコ	IC
Cl	1	7	5	凍結粉碎	ポンプ燃焼	IC	0	0	0	--	--	--	ニッパで切削	フラスコ	IC

試験機関番号	58			59			60			61			62		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	硫酸炭・灰化	ICP-AES	(3)	(1)	(2)	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	硫酸炭・灰化	ICP-AES	(3)	(1)	(2)	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	開放酸	ICP-AES	(3)	(1)	(2)	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Hg	0	0	0	フィルム	還冷酸	(H)AA	(3)	(1)	(2)	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	0	0	0
Br	0	0	0	フィルム	フラスコ	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	フィルム	フラスコ	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表B.1 化学分析方法と条件

試験機関番号	63			64			65			66			67		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Cd	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Cr	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES
Hg	機械	還冷酸	(H)AA	-	-	-	凍結粉碎	密閉酸	(H)AA	フィルム	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	還冷酸	(H)AA
Br	0	0	0	凍結粉碎	石英管	IC	ニッパ-で切断	フラスコ	IC	フィルム	フラスコ	IC	アルミナ乳鉢	ポンベ式質量法	IC
Cl	0	0	0	凍結粉碎	石英管	IC	ニッパ-で切断	フラスコ	IC	フィルム	フラスコ	IC	アルミナ乳鉢	ポンベ式質量法	IC
試験機関番号	68			69			70			71			72		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	凍結粉碎	開放酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES	セラミックナイフ切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	切断法(ニッパ-使用)	硫酸炭・灰化	ICP-AES
Cd	凍結粉碎	開放酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES	セラミックナイフ切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	切断法(ニッパ-使用)	硫酸炭・灰化	ICP-AES
Cr	凍結粉碎	開放酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES	セラミックナイフ切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	切断法(ニッパ-使用)	硫酸炭・灰化	ICP-AES
Hg	凍結粉碎	加熱酸化	(A)AA	切断法	密閉酸	ICP-AES	セラミックナイフ切断法	還冷酸	(H)AA	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	切断法(ニッパ-使用)	還冷酸	(H)AA
Br	凍結粉碎	ポンプ法	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	凍結粉碎	ポンプ法	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
試験機関番号	73			74			75			77			78		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES
Hg	フィルム	密閉酸	(H)AA	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	加熱酸化	(A)AA	凍結破砕法	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES
Br	0	0	0	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0	0	0	0
試験機関番号	79			80			81								
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法						
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	0	0	0						
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	(2)	(4)EN1122	(2)						
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	0	0	0						
Hg	フィルム	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	0	0	0						
Br	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0						
Cl	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0						

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件

試験機関 番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質 メーカー	定量した異性体 数	その他の分析条件
3	凍結粉碎 ↓ トルエンソックスレー 2時間 ↓ シリカゲルクロマト処理	ガスクロマトグラフィ/ 質量分析法	InertCap 5MS/Sil 15m×025mm 膜厚0.10 μm	AccuStandard社製	Hepta-BDE: 4 Octa-BDE: 3 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
7	凍結粉碎→ソックスレー抽出(溶 媒:トルエン)→硫酸洗浄	GC-MS/SIM	ENV-5MS(関東化学), 0.25mmI.D., 15m, 0.1mm	BDE-MXE(PBDE混 合標準液) (Wellington Laboratories社製)	Hepta-BDE:3 Octa-BDE:2 Nona-BDE:2 Deca-BDE:1	
11	冷凍粉碎 0.1g試料採取 ソックスレー抽出	GC/MS SIM	DB-5HT 内径 0.25mm 膜厚 0.1 μm 長さ 15m	Cambridge Isotope Laboratories社製 EO-5405混合標準液	Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 3 Nona-BDE: 2 Deca-BDE: 1	
19	凍結粉碎-ソックスレー抽出	GC/MS	DB-1HT (0.25mm×15m, 0.1 μm)	Accustanard, WELLINGTON	Hepta-BDE: 7以 上 Octa-BDE: 4以 上 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
25	凍結粉碎、溶解抽出法	IEC 62321 Annex A	Elite-5MS 0.25mm×15m×0.1 μm	CIL	Hepta-BDE:3 Octa-BDE:3 Nona-BDE:2 Deca-BDE:1	
30	超音波抽出	GC/MS法	DB- 5HT(15mX0.25 μmX1.0 mm)	Accu Standard	Hepta-BDE: Octa-BDE: Nona-BDE: Deca-BDE:	

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件

試験機関 番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質 メーカー	定量した異性体 数	その他の分析条件
36	ソックスレー抽出 トルエン溶媒で16時間抽出	高分解能GCMS	DB5-MS 長さ15m、内径0.25mm、 膜厚0.15um	Wellington	同族体としては、全 成分定量している。 個別に異性体定量し ているのは下記の通 りである。 Hepta-BDE: 3種 Octa-BDE: 2種 Nona-BDE: 2種 Deca-BDE: 1種	今回試料は、ポリエステルとの事だ が、本来溶解するはずの溶媒で溶 解しなかった。結晶性の問題と考え られるが、IECマニュアルに従いソッ クスレー抽出を行った。
38	ソックスレー抽出	GC-MS	Ultra alloy-1 UA1(MS/HT)-15M- 0.1F	Accustandard	Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 3 Nona-BDE: 2 Deca-BDE: 1	
40	3	soxhlet extraction	Agilent DB-5MS 122- 1211 (length: 15m diameter: 0.250µm narrowbore film: 0.25µm)	Accustandard	Hepta-BDE: 2,2',3,4,4',5',6 Octa-BDE: 2,2',3,4,4',5,5',6 Nona-BDE: 2,2',3,3',4,4',5,5 ,6 Deca- BDE: Decabromodiphe nyl ether	
45	ソックスレー抽出法	GC-MS	VF-5ms 15m × 0.25mm 0.10 µ m	BDE-209S アキュスタンダード	Hepta-BDE: - Octa-BDE: - Nona-BDE: - Deca-BDE: 1	

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件

試験機関 番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質 メーカー	定量した異性体 数	その他の分析条件
52	ソックスレー抽出	GC-MS	UltraALLOY-PBDE 15m、0.25mm、 0.05 μ m	AccuStandard	Hepta-BDE: 12 Octa-BDE: 6 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
55	超音波抽出	GC-MS	DB-5HT:Agilent製 長さ:15m 内径:0.25mm 膜厚:0.1 μ m	AccuStandard,Inc	Hepta-BDE:1 Octa-BDE:3 Nona-BDE:1 Deca-BDE:1	
56	ソックスレー抽出	GC/MS分析	メーカー:agilent 銘柄:DB-5ht 内径:0.25mm 長さ:15m 膜厚:0.1 μ m	Wellington	Hepta-BDE: 6 Octa-BDE: 4 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
59	ソックスレー抽出(トルエン) → 多 層シリカゲルカラム	HRGC/LRMS分析 GC/MSシステム 型番: HP5890/HP5972A MSD (アジレ ント・テクノロジー(株))	phenomenex ZB-5 15m × 0.25mm (膜厚: 0.25 μ m)	Wellington Laboratories Inc.	Hepta-BDE: 3 Octa-BDE: 4 Nona-BDE: 1 Deca-BDE: 1	
61	凍結破砕法	トルエン溶媒でソックスレー抽出 後、GCMS-QP2010plus(島津)を 用いて、SIM分析を行った。 検量線は内部標準法を使用し た。	フロンティアラボ UltraALLOY-PBDE (Length:15m, I.D.:0.25mm, Film:0.05 μ m)	検量線液・・・関東化 学(株)PBDE-ST-A 内部標準液・・・関東 化学(株)MBDE-209	Hepta-BDE: 3 Octa-BDE: 4 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
65	ソックスレー抽出	GC-MS	VARIAN VF-5MS 15m × 0.25mm × 0.1 μ m	WELLINGTON	Hepta-BDE:3 Octa-BDE:2 Nona-BDE:2 Deca-BDE:1	

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件

試験機関 番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質 メーカー	定量した異性体 数	その他の分析条件
66	トルエンソックスレー抽出法	GC/MS	DB-5HT 長さ15m 膜厚0.10 μm 内径0.25mm	関東化学	Hepta-BDE:2 Octa-BDE:3 Nona-BDE:1 Deca-BDE:1	
75	<p>GC/MS-SIM法</p> <p>GC: 7890(アジレント) オープン温度: 60°C→10°C/min→320°C 注入口温度:300°C インターフェース温度: 300°C キャリアーガス:ヘリウム 1.5mL/min</p> <p>MS: 5975(アジレント) イオン源温度:300°C 検出モード:SIM</p> <p>モニターイオン Hepta:561.6 Octa:641.5 Nona:721.4 Deca:799.7</p> <p>(内標準物質) 13C-Octa:653.6 13C-Deca:811.7</p>	<p>カラム</p> <p>ENV-5MS(関東化学)</p> <p>15 m × 0.25 mm I.D. × 0.10 μm Filmthickness</p>	<p>・AccuStandard Inc.</p> <p>・WELLINGTON LABORATORIES</p>	<p>Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 1 Nona-BDE: 1 Deca-BDE: 1</p>	<p>定量計算:RF法 (Hepta,Octa,Nonaは13C-Octaを、 Decaは13C-Decaを内標準物質とした)</p>	

表B.3 泉分析方法と条件

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正 係数***	厚み補正 係数***	使用した 標準物質 材質**	使用した 標準物 質厚み (mm)
1	Pb	EDX	L α 、L β	ロジウム	50 kV	120	Hg、Br	大気	1	1	4	2
	Cd	EDX	K α	ロジウム	50 kV	150	無	大気	1	1	4	2
	Cr	EDX	K α	ロジウム	50 kV	320	無	大気	0.62	1	4	2
	Hg	EDX	L α 、L β	ロジウム	50 kV	120	Pb、Br	大気	1	1	4	2
	Br	EDX	K α 、K β	ロジウム	50 kV	120	Pb、Hg	大気	1	1	4	2
7	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	100	Hg、Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	100	—	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	15kV	100	—	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	100	Pb、Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	100	Pb、Hg	大気	1	1	3	4
8	Pb	EDX	PbL α	Rh	50kV	300	Hg	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	CdK α	Rh	50kV	300	—	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	CrK α	Rh	30kV	300	—	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	HgL α	Rh	50kV	300	Pb	大気	1	1	3	4
	Br											
11	Pb	EDX	L α	Rh	50	300	Hg,Br	大気	1	1	3)	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50	300	---	大気	1	1	3)	4
	Cr	EDX	K α	Rh	15	300	---	大気	1	1	3)	4
	Hg	EDX	K α	Rh	50	300	Pb,Br	大気	1	1	3)	4
	Br	EDX	K α	Rh	50	300	Pb,Hg	大気	1	1	3)	4
19	Pb	EDX	L	Rh	50keV	400	Hg,Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K	Rh	50keV	400	なし	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K	Rh	50keV	400	なし	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L	Rh	50keV	400	Pb,Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K	Rh	50keV	400	Pb,Hg	大気	1	1	3	4
20	Pb	EDX	L α	Rh	50KeV	300	Hg、Br	大気	1	1	1	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50KeV	300	なし	大気	1	1	1	4
	Cr	EDX	K α	Rh	15KeV	300	なし	大気	1	1	1	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50KeV	300	Pb、Br	大気	1	1	1	4
	Br	EDX	K β	Rh	50KeV	300	Hg、Pb	大気	1	1	1	4
21	Pb	EDX	Lb	Rh	50kV	180	Br,Hg	大気			3)	2mm
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	180	なし	大気			3)	2mm
	Cr	EDX	Ka	Rh	50kV	180	なし	大気			3)	2mm
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	180	Pb,Br	大気			3)	2mm
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	180	Pb,Hg	大気			3)	2mm

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正 係数***	厚み補正 係数***	使用した 標準物質 材質**	使用した 標準物 質厚み (mm)
28	Pb	EDX	PbLa	Oxford XTF5011A	50	100		大気			1	4
	Cd	EDX	CdKa	Oxford XTF5011A	50	100		大気			1	4
	Cr	EDX	CrKa	Oxford XTF5011A	50	100		大気			1	4
	Hg	EDX	HgLa	Oxford XTF5011A	50	100		大気			1	4
	Br	EDX	BrKa	Oxford XTF5011A	50	100		大気			1	4
30	Pb	EDX	L β	Rh	50	300	Br, Hg	大気	有	有	4	2
	Cd	EDX	K α	Rh	50	300	なし	大気	有	有	4	2
	Cr	EDX	K α	Rh	50	300	なし	大気	有	有	4	2
	Hg	EDX	L β	Rh	50	300	Br, Pb	大気	有	有	4	2
	Br	EDX	K α	Rh	50	300	Pb, Hg	大気	有	有	4	2
34	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	300	Hg,Br	大気	1	1	3	5
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	300		大気	1	1	3	5
	Cr	EDX	K α	Rh	50kV	300		大気	1	1	3	5
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	300	Pb,Br	大気	1	1	3	5
	Br	EDX	K β	Rh	50kV	300	Pb,Hg	大気	1	1	3	5
35	Pb	EDX	L α	Gd	自動(100kv)	180	Hg	真空	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Gd	自動(100kv)	180	無し	真空	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Gd	自動(40kv)	180	無し	真空	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Gd	自動(100kv)	180	Pb	真空	1	1	3	4
	Br	EDX	L α	Gd	自動(100kv)	180	無し	真空	1	1	3	4
43	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	300	無	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	300	無	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	50kV	300	無	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	300	無	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	300	無	大気	1	1	3	4
44	Pb	EDX	La	Rh	50kV	100	Hg、Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	100	なし	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	Ka	Rh	15kV	100	なし	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	100	Pb、Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	100	Pb、Hg	大気	1	1	3	4
45	Pb	EDX	L α	Rh	50	300	Pb・Hg・Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50	300	-	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	15	300	-	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50	300	Pb・Hg・Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50	300	Pb・Hg・Br	大気	1	1	3	4

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正 係数***	厚み補正 係数***	使用した 標準物質 材質**	使用した 標準物 質厚み (mm)
47	Pb	EDX	Pb-L α	Rh	50kV	500	Hg,Br	真空	なし	なし	3)	4
	Cd	EDX	Cd-K α	Rh	50kV	500	-	真空	なし	なし	3)	4
	Cr	EDX	Cr-K α	Rh	15kV	500	-	真空	なし	なし	3)	4
	Hg	EDX	Hg-L α	Rh	50kV	500	Pb,Br	真空	なし	なし	3)	4
	Br	EDX	Br-K α	Rh	50kV	500	Pb,Hg	真空	なし	なし	3)	4
49	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	400	Cd,Cr,Hg,Br	真空	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	400	Pb,Cr,Hg,Br	真空	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	50kV	400	Pb,Cd,Hg,Br	真空	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	400	Pb,Cd,Cr,Br	真空	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	400	Pb,Cd,Cr,Hg	真空	1	1	3	4
50	Pb	EDX	La	Rh	50	180	4元素	真空	無し	無し	3	4
	Cd	EDX	Ka	Rh	50	180	4元素	真空	無し	無し	3	4
	Cr	EDX	Ka	Rh	50	180	4元素	真空	無し	無し	3	4
	Hg	EDX	La	Rh	50	180	4元素	真空	無し	無し	3	4
	Br	EDX	Ka	Rh	50	100	無し	真空	無し	無し	3	4
53	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	100	5元素同時	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	500	5元素同時	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	50kV	100	5元素同時	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	100	5元素同時	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	100	5元素同時	大気	1	1	3	4
55	Pb	EDX	L α ,L β	Rh	50kV	300	無	大気	無	無	3	4
	Cd	EDX	K α ,K β	Rh	50kV	300	無	大気	無	無	3	4
	Cr	EDX	K α ,K β	Rh	50kV	300	無	大気	無	無	3	4
	Hg	EDX	L α ,L β	Rh	50kV	300	Br	大気	無	無		
	Br	EDX	K α ,K β	Rh	50kV	300	Hg	大気	無	無		
56	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	180	-	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	180	-	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	50kV	180	-	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	180	-	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	180	-	大気	1	1	3	4
57	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	60	Hg、Br	大気	有(自動)	有(自動)	4)	2
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	120		大気	有(自動)	有(自動)	4)	2
	Cr	EDX	K α	Rh	30kV	120		大気	有(自動)	有(自動)	4)	2
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	60	Pb、Br	大気	有(自動)	有(自動)	4)	2
	Br	EDX	L α	Rh	50kV	60	Pb、Hg	大気	有(自動)	有(自動)	4)	2

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正 係数***	厚み補正 係数***	使用した 標準物質 材質**	使用した 標準物 質厚み (mm)
58	Pb	WDX	L α	Rh	45kV	400	Cd,Cr,Hg	真空	1	1	3	4
	Cd	WDX	K α	Rh	45kV	400	Pb,Cr,Hg	真空	1	1	3	4
	Cr	WDX	K α	Rh	45kV	400	Pb,Cd,Hg	真空	1	1	3	4
	Hg	WDX	L α	Rh	45kV	400	Pb,Cd,Cr	真空	1	1	3	4
	Br	WDX	K α	Rh	45kV	400	なし	真空	1	1	3	4
59	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	100	Cd、Cr、Hg、Br	大気	1	1	3)	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	100	Pb、Cr、Hg、Br	大気	1	1	3)	4
	Cr	EDX	K α	Rh	30kV	100	Pb、Cd、Hg、Br	大気	1	1	3)	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	100	Pb、Cd、Cr、Br	大気	1	1	3)	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	100	Pb、Cd、Cr、Hg	大気	1	1	3)	4
65	Pb	EDX	L α 、L β	Rh	50kv	100s	Cd,Cr	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kv	100s	Pb,Cr	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Cr	EDX	K α 、K β	Rh	50kv	100s	Cd,Pb	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Hg	EDX	L α 、L β	Rh	50kv	100s	-	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Br	EDX	K α 、K β	Rh	50kv	100s	-	大気	自動補正	自動補正	3	4
70	Pb	EDX	Pb L	Rh	50kV	90	Br,Hg	大気圧	1	1	3	4
	Cd	EDX	Cd K	Rh	50kV	100	-	大気圧	1	1	3	4
	Cr	EDX	Cr K	Rh	50kV	120	-	大気圧	1	1	3	4
	Hg	EDX	Hg L	Rh	50kV	90	Pb,Br	大気圧	1	1	3	4
	Br	EDX	Br K	Rh	50kV	90	Pb,Hg	大気圧	1	1	3	4
71	Pb	EDX	Pb-K α	Rh	50	100	Br Hg	常圧大気			1	4
	Cd	EDX	Cd-K α	Rh	50	100		常圧大気			1	4
	Cr	EDX	Cr-K α	Rh	30	100		常圧大気			1	4
	Hg	EDX	Hg-K α	Rh	50	100	Br Pb	常圧大気			1	4
	Br	EDX	Br-K α	Rh	50	100	Br Hg	常圧大気			1	4
72	Pb	EDX	L α	Rh	50	100	Cd,Hg,Cr,Br,Cl	大気	1	1	1	5
	Cd	EDX	K α	Rh	50	100	Pb,Hg,Cr,Br,Cl	大気	1	1	1	5
	Cr	EDX	K α	Rh	30	100	Cd,Pb,Hg,Br,Cl	大気	1	1	1	5
	Hg	EDX	L α	Rh	50	100	Cd,Pb,Cr,Br,Cl	大気	1	1	1	5
	Br	EDX	K α	Rh	50	100	Cd,Pb,Hg,Cr,Cl	大気	1	1	1	5
74	Pb	WDX	L α	Rh	60 kV	20	Cd,Cr	真空	1	1	1	4
	Cd	WDX	K α	Rh	60 kV	20	Pb,Cr	真空	1	1	1	4
	Cr	WDX	K α	Rh	60 kV	20	Pb,Cd	真空	1	1	1	4
	Hg	WDX	L α	Rh	30 kV	20	無	真空	1	1	1	4
	Br											

試験所 番号	項目	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正 係数***	厚み補正 係数***	使用した 標準物質 材質**	使用した 標準物 質厚み (mm)
	元素											
75	Pb	WDX	L α	Rh	60	60	Cd,Cr,Br	真空	1	1	3	4
	Cd	WDX	K α	Rh	60	60	Pb,Cr,Br	真空	1	1	3	4
	Cr	WDX	K α	Rh	60	60	Pb,Cd,Br	真空	1	1	3	4
	Hg	WDX	L α	Rh	50	60	無	真空	1	1	3	4
	Br	WDX	K α	Rh	60	60	Pb,Cd,Cr	真空	1	1	3	4
77	Pb	EDX	L α	Rhターゲット	50(kV)	200	Hg、Br	大気			1)	
	Cd	EDX	K α	Rhターゲット	50(kV)	200		大気			1)	
	Cr	EDX	K α	Rhターゲット	15(kV)	200		大気			1)	
	Hg	EDX	L α	Rhターゲット	50(kV)	200	Pb、Br	大気			1)	
	Br	EDX	K β	Rhターゲット	50(kV)	200	Pb、Hg	大気			1)	
79	Pb	EDX	L α	Rh	50kV	200	Hg	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K α	Rh	50kV	200		大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K α	Rh	50kV	200	Br	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L α	Rh	50kV	200	Pb	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K α	Rh	50kV	200	Cr	大気	1	1	3	4
80	Pb	WDX	L β	Rh	50kV	110	Rh	真空	1	1	3	4
	Cd	WDX	K α	Rh	50kV	300	Rh	真空	1	1	3	4
	Cr											
	Hg											
	Br											

第9回 プラスチック中有害金属成分分析 技能試験実施要領

社団法人 日本分析化学会
プラスチック分析技能試験実行委員会
委員長 石橋 耀一

1. 分析試料

形状：ディスク状（40 mm 径×4.0 mm 厚、約8g）

材質：ポリエステル

参加希望に応じて、下記の試料が配布されます。

化学分析用試料	記号： 9 L（低濃度）、	記号： 9 H（高濃度）	計2個
蛍光X線分析用試料	記号： 9 LX（低濃度）、	記号： 9 HX（高濃度）	計2個

2. 分析対象

Pb, Cd, 全Cr, Hg, 全Br, 全Cl, PBDEs, (計7項目)。

Cl 及び PBDEs は、9 H に含まれています。前回と異なり塩素のみの試料はありません。

試料中の各成分の含有率は、おおよそ 5 ~ 250 µg/g の範囲に入るように調製しております。

3. 分析方法

[1] 化学分析法 (Pb, Cd, 全Cr, Hg, 全Br, 全Cl)

酸分解しやすいように試料を破碎した後、化学分析方法によって分析し、各成分含有率を求める。試料の破碎方法は、添付資料の「プラスチックディスク試料の破碎方法」又は類似の方法とし、外部からの汚染に注意する。

化学分析方法は、例えば、以下のような分析方法あるいは日常、実施している分析方法による。採用した分析方法は、報告シートに指定されたコード番号で記載する（規格としては、IEC 62321、日本分析化学会規格JSAC-D1001:2010”有機化学材料中のカドミウム、鉛、クロミウム、水銀及び臭素の化学分析方法”及び日化協からの出版物がある）。塩素分析は、日本分析化学会規格JSAC-D1001:2010の臭素分析法に準じる。

(1) 密閉系酸分解—誘導結合プラズマ質量分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr 及び Hg の m/z におけるイオン電流を測定し、Pb、Cd、Cr 及び Hg を定量する。

(2) 密閉系酸分解—誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波加熱分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

(3) 開放系酸分解—誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硝酸を含む適切な混酸で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

(4) 硫酸炭化・灰化融解—誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硫酸で炭化し、低温灰化し融解後、適当な酸で抽出したのち、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

(5) 密閉系酸分解—還元気化原子吸光分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波分解し、塩化すず(II)を加えて Hg を還元し、この溶液に通気して発生する Hg 蒸気による原子吸光を測定し、Hg を定量する。

(6) 還流冷却 / 酸分解—還元気化原子吸光分析法

試料を硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウム溶液で分解する。尿素溶液を加えて残存亜硝酸を分解後、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を加えて過剰の過マンガン酸カリウムを還元する。塩化すず(II)

溶液を加えて Hg を還元し、この溶液に通気して発生する Hg 蒸気による原子吸光を測定し、Hg を定量する。

(7) 加熱気化一金アマルガム原子吸光分析法

試料を加熱し、発生する Hg 蒸気を金アマルガムにした後、再加熱して Hg 蒸気による原子吸光を測定し、Hg を定量する。

(8) 石英ガラス管燃焼—イオンクロマトグラフィー

試料を、石英ガラス管内で酸素及びアルゴン気流中で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br, Cl を定量する。

(9) フラスコ燃焼—イオンクロマトグラフィー

試料を、酸素を十分に充てんした燃焼フラスコ内で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br, Cl を定量する。

(10) その他の方法

- 1) 開放系酸分解—誘導結合プラズマ質量分析法
- 2) 還流冷却 / 酸分解—誘導結合プラズマ質量分析法
- 3) 還流冷却 / 酸分解—誘導結合プラズマ発光分光分析法
- 4) 開放系酸分解—原子吸光分析法
- 5) EN112 (BS) 法

[2] 化学分析法 (PBDEs)

IEC 62321 Annex A による。MS フルスキャンを行って Hepta 24, Octa 12, Nona 3, Deca 1 の異性体を分析し、各同族体にまとめて報告することとする。自試験所独自の分析方法による場合は、報告シートのコメント欄にその旨注記する。PBDEs については、試料 9H のみを分析する。

[3] 蛍光 X 線分析法

各試験所の標準的な方法による。

下記に蛍光 X 線分析法で樹脂試料を測定する場合の注意事項を記す。ただし、これらの事項は一般的な注意事項であり、測定法は測定に用いる装置の推奨条件によるものとする。

(1) 標準物質の材質

蛍光 X 線の自己吸収量の違いにより測定試料と標準物質の材質が異なると測定誤差が生じる。試料内部での自己吸収量を補正する材質補正機能により、異なる材質の標準物質を用いることができる装置もある。材質補正などがない場合は、測定試料と同じ材質の標準物質を用いる。

(2) 標準物質の厚み

測定試料と標準物質の厚みが異なると蛍光 X 線の励起領域に差ができるため測定誤差が生じる。散乱線の X 線強度を用いて目的元素の X 線強度を規格化することにより、厚み補正を行うことができる装置もある。厚み補正がない場合は、測定試料と標準物質の厚みを揃える。

(3) ピークの重なり (エネルギー分散型の場合の注意事項)

エネルギー分散型 (EDS) の場合、ピークが重なり合う場合があるため、以下の点に注意する。

Pb 測定：樹脂試料の Pb 測定にあたっては、通常 Pb-L α 線を用いる。Pb-L β 線は、多くの樹脂に難燃剤として含まれている Br の K α 線と K β 線の間位置するため、検出感度が十分得られない場合があるためである。ただし、Pb-L α 線を用いる場合、As (砒素) の K α 線と重なるため As を含有している試料の場合は注意が必要である。

Cd 測定：樹脂試料の Cd 測定にあたっては、通常 Cd-K α 線を用いる。ただし、高濃度の Pb を含有する試料の場合は、Pb の L α 線+L β 線のサムピークが Cd-K α 線の位置に重なるため、試料電流などの測定条件に注意する必要がある。また、難燃剤として Br を大量に含有する試料の場合、Br-K α 線のサムピークが Cd-K α 線の近傍に検出されるため、Br の影響を受ける場合があるため注意が必要である。

Cr 測定：樹脂試料の Cr 測定にあたっては、通常 Cr-K α 線を用いる。塩化ビニール試料の場合は、CL-K α 線のサムピークが Cr-K α 線の近傍に検出されるため影響を受ける場合があるため注意が必要である。

Hg 測定：樹脂試料の Hg 測定に当っては、通常 Hg-L α 線を用いる。Hg-K β 線は、多くの樹脂に難燃剤として含まれる Br-K α 線と重なるため通常は分析に用いない。照射する一次 X 線の出力を大きくすると Hg 成分の一部が揮散する恐れがある。このため照射する一次 X 線の出力は、下記の値以

下を推奨する。特に高出力の波長分散型蛍光X線装置では、下記の出力以上の測定にならないように注意が必要である

- 1) 真空雰囲気・He 雰囲気下の場合 : 0.1 kW 以下
- 2) 大気雰囲気下の場合 : 0.25 kW 以下
- 3) 真空雰囲気 で Cu フィルターを入れた場合 : 0.5 kW 以下

4. 分析回数と報告桁数

(1) 化学分析法

1 試料について 2 個の分析を行う。2 個の分析は試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行（並行）して行う。

分析結果は、有効数字 4 桁目を四捨五入して 3 桁（統計処理上）で報告する。分析条件に関する事項を様式に従って報告する。

(2) 蛍光X線分析法

1 試料について同一面上の異なる分析点で 2 回の分析を行う。2 個の測定作業は引続いて短時間内に行う。

分析結果は、有効数字 4 桁目を四捨五入して 3 桁（統計処理上）で報告する。分析条件と使用した標準物質に関する事項を様式に従って報告する。

5. 報告シートのダウンロードとアップロードの仕方 → ダウンロードは 2 月 10 日頃から可能となります。

日本分析化学会ホームページ (<http://www.jsac.or.jp> → 学会の事業 → 技能試験 → 「第 9 回プラスチック分析技能試験」の結果報告シート Excel ファイルをダウンロードし、結果と分析条件など必要事項をご記入のうえ、同じ結果報告シート欄の[ここをクリック](#)し記載された手順でアップロードしてください。従来はメールに添付して送付いただきましたが、今回より変更しますのでご注意ください。もし、ホームページ上でのアップロードに不都合が生じた場合は、ウェブサイト上の指示に従うか、又は事務局まで直接お問い合わせください。

6. 報告期限

分析結果は、2013 年 5 月 10 日（金）までに 上記 5. の要領でアップロードする。

7. 技能試験結果の評価と日本分析化学会からの報告書の送付

(1) Pb, Cd, 全 Cr, Hg, 全 Br, 全 Cl および PBDEs（計 7 項目）の各成分の実測含有率を判定対象とします。

(2) ISO/IEC 17043(旧 Guide 43-1)に従い、 z スコアを表示します。

(3) 統計手法はロバスト法*を適用します。この場合、平均値及び標準偏差は化学分析法による値を基準にします。

* 技能試験に関する APLAC 文書 PT 002 (No.6, 03/08) 3.9 章による。

(4) スケジュール

分析結果の報告締切り：2012 年 5 月 10 日（金）

中間報告書の発行送付：2012 年 6 月 14 日（金）（インプット数字と統計処理方法などについて試験機関サイドでの確認などをさせていただきます）。

最終報告書の発行送付：2012 年 7 月 19 日（金）

(5) 試験機関名は、記号(コード番号)で表示します。他者に貴試験機関の結果が知られることはありません。事務局には守秘義務があり、試験結果情報が外部に漏れることはありません。また参加機関名の一覧表も掲載しません。但し、最終報告書の内容は、他機関の要求に応じてその全て又は一部を提供又は文書に掲載することがあります。

以上の内容に関する問い合わせは、下記問い合わせ先まで e-mail 又はファックスにてお願いします。電話での問い合わせには対応いたしかねますので、あらかじめご了承下さい。

問い合わせ先

〒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

(社)日本分析化学会 技能試験委員会事務局

E-mail : 9plastic-pro.test@jsac.or.jp TEL : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

ISO/IEC17043 に基づく技能試験報告書
第 9 回プラスチック中有害金属成分分析
最終報告書
2013 年 7 月 19 日発行

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ
公益社団法人日本分析化学会
技能試験委員会
電話：03-3490-3351
FAX：03-3490-3572

©2013 社団法人日本分析化学会