

# 開発成果報告書

## 金属成分蛍光 X 線分析用 鉛フリーはんだ認証標準物質

JSAC 0131  
JSAC 0132  
JSAC 0133  
JSAC 0134

2009 年 8 月

社団法人 日本分析化学会

# 目 次

1. はじめに	1
2. 標準物質候補の調製	2
2.1 原料	2
2.2 標準物質候補の調製	2
2.3 標準物質候補の均質性の確認	2
2.3.1 均質性試験	
2.3.2 ディスク試料面内偏析調査	
3. 認証値決定のための共同実験	11
3.1 共同実験方法	11
3.2 分析方法	11
3.3 分析結果	11
4. 認証値及び不確かさの決定	18
4.1 認証値決定のための統計計算	18
4.2 認証値及び不確かさの決定	18
4.2.1 認証値の決定	21
4.2.2 不確かさの決定	21
4.3 Cd 分析における測定径と測定時間の影響	23
5. 認証書	24
6. 製品安全データシート (MSDS)	25
7. おわりに	25
文献	25
付属資料リスト	27
1) 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ標準物質の認証値決定共同実験実施要領	
2) 共同実験結果報告シート	
3) 認証書 JSAC 0131～JSAC 0134 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質	
4) MSDS	

## 1. はじめに

従来から一般的に使用されてきた含鉛はんだ (Sn-Pb 合金) は人体に有害であり、また廃棄物として自然環境を汚染することから、鉛を含まない「鉛フリーはんだ」の開発が進められてきた。一方、欧州連合 (EU) の RoHS 指令により、電子・電気機器への含鉛はんだの使用が原則として禁止され (2006 年 7 月 1 日)、鉛フリーはんだへの切替が必須となった。以上のような社会的な要請から、RoHS 規制対応の分析管理や鉛フリーはんだを利用するはんだ工程の品質管理などを目的に、鉛フリーはんだ標準物質の開発が必要となった。これまで国内では、千住金属工業 (株) から蛍光 X 線分析用管理試料として、国外では英国 MBH 社が蛍光 X 線分析用と化学分析用の標準物質が供給されているだけである。本会では、鉛フリーはんだとして一般的な組成である Sn-Ag-Cu 合金を対象に標準物質を新規に開発することにした。開発する標準物質の特徴としては、①認証対象成分は、RoHS 規制対応として Pb、Cd を添加し、②鉛フリーはんだの品質管理として Ag、Cu を添加し、マトリックス補正を行わなくてもその影響を最小限とするために、Ag、Cu の濃度レベルを変えるが、その Ag+Cu の含量をほぼ一定とし、検量線作成用として利用できる。③さらに、作製方法において、金属の融解過程での酸化防止、成形時において組織を可能な限り微細化・均質化を図るための急冷凝固、圧延工程を採用し、偏析が少ない均質な材質になるように仕上げる。④国内では初めての認証標準物質。などである。

そこで、2007 年 7 月の第 5 回標準物質委員会で鉛フリーはんだ標準物質の開発が承認されたあと、製造方法の技術的検討を実施して作製の目途がついたので、鉛フリーはんだ標準物質作製委員会 (委員長: 伊永隆史 首都大学東京教授) を組織し、2008 年 7 月に第 1 回鉛フリーはんだ標準物質作製委員会を開催して開発を開始した。同作製委員会のもとで、標準物質候補を作製するための検討実験を行い、均質な試料作製方法が開発できたので、2008 年 11 月から認証値を決定するための共同実験を開始し、分析結果は 2009 年 1 月に回収して統計処理後、作製委員会で審議して 2009 年 6 月に認証値を決定し、2009 年 8 月から認証標準物質として供給を開始した。

開発にあたっての方針は、主に以下のような点が決められた。

- ① 蛍光 X 線分析用の検量線作成及び分析結果のバリデーションに用いることを目的とする。
- ② 認証成分は、Pb、Cd 及び Ag、Cu とし、各成分の含有率が異なる 4 水準を作製する。
- ③ 値決めは、これまでと同じく分析技術レベルの高い試験機関の参加による共同実験方式とする。  
標準物質候補の調製は、環境テクノス (株) に委託する。

以下、その経過の詳細について述べる。

表 1 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	伊永 隆史	首都大学東京 都市教養学部
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	久留須一彦	古河電気工業(株) 平塚事業所
委員	野呂 純二	(株)日産アーク 研究部
委員	水平 学	ブルカー・エイエックスエス(株) X線営業本部
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
オブザーバー	勝見 和彦	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会

## 2. 標準物質候補の調製

### 2.1 原料

第1水準の標準物質候補(予定製品番号 JSAC 0131)は金属スズ(三津和化学薬品(株)、純度:99.99%以上、特級 粒状スズ)を、第2~4水準の標準物質候補(同番号 JSAC 0132~JSAC 0134)は工業用鉛フリーはんだ製品(エバソル J3、石川金属社製)を用いた。それぞれのスズ系金属は溶湯最高温度 550°C で溶解を行った。

### 2.2 標準物質候補の調製

標準物質候補の含有成分は Ag、Cu、Pb、Cd として、それらの目標含有率をつぎのように決めた。Cu 濃度は 4% レベルまで高めると濃度偏析が起こりやすくなるので上限を 1% とし、Ag も同様に 4% とした。Pb、Cd 成分の分析においてはマトリックス成分 (Ag、Cu) 補正を行うのに影響が出にくい濃度にする。また、現在蛍光 X 線分析装置のほとんどにマトリックス補正ソフトが付属されているが、実際の RoHS 規制対応分析現場では必ずしもそれを適用して分析するとは限らないので、そのようなことも考慮してマトリックス補正を行わなくても、その影響を最小限とするために、Ag+Cu のマトリックス成分の含量をほぼ一定とするようにした。その目標含有率を表 2 に示した。

JSAC 0131 は金属スズ (Sn) を、JSAC 0132、JSAC 0133、JSAC 0134 は工業用はんだをそれぞれ約 8.3kg 使用して加熱炉内で融解(溶湯最高温度 550°C)する。それぞれ融解させた Sn に Ag、Cu、Pb、Cd の計算量を順次添加してよくかき混ぜ融解する。酸化を防止するために溶湯表面を還元剤等で覆う。溶融はんだを放冷凝固させた後、還元剤等を除去する。再融解してステンレス鋼製金型(W600×D215×H25 各 mm)に金属組織をできるだけ微細化するために、水で急冷し凝固させながら鑄込む(約 8 mm 厚さ程度)。金型から外し、表面の不純物等を研磨除去した後、圧延機ではんだの厚さを 2.4 mm に冷間圧延加工する。圧延板を回転歯により直径 30 mm のディスクを切り抜く。このようにして、Ag、Cu、Pb、Cd の含有率を変えた 4 水準からそれぞれ、JSAC 0131 を 327 個、JSAC 0132 を 303 個、JSAC 0133 を 295 個、JSAC 0134 を 326 個を作製した。

均質性試験と共同実験用には上・下面を旋盤で 0.2 mm 研削して、直径 30 mm × 厚さ 2.0 mm の試料を用いた。製品は直径 30 mm、厚さ 2.4 mm の試料を直径 40 mm × 高さ 5 mm のアルミニウムリングの中央に置いてポリエステル樹脂を流し込んで固化させて作製した。これは、はんだ試料の厚さが薄いため分析時の操作性や試料に直接接触しないことなどを考慮したものである。この際、鑄込み成型した試料の下面を下向きに置く。固化した後、リングを試料から外し、樹脂面をフライス盤で研磨し、樹脂の厚さを約 4.2 mm に仕上げた後、はんだ面を旋盤で約 0.2 mm 研削し、直径 40 mm × 厚さ 4.0 mm に仕上げた。はんだ自体の最終形状は直径 30 mm、厚さ 2.2 mm である。

表 2 標準物質候補の目標含有率

試料番号	成分	Ag	Cu	Pb	Cd	Sn
	単位	質量分率(%)	質量分率(%)	mg/kg	mg/kg	
JSAC 0131	第1水準	0.5	0.10	13	2	Remains
JSAC 0132	第2水準	3.0	1.00	500	100	Remains
JSAC 0133	第3水準	3.5	0.75	1000	800	Remains
JSAC 0134	第4水準	4.0	0.50	2000	1500	Remains

### 2.3 標準物質候補の均質性の確認

作製した標準物質候補の 4 水準の試料について均質性試験を実施した。均質性試験は、JIS Z 8405-2008(試験所間比較による技能試験のための統計的方法)及び JIS Q 0034-2001(標準物質生産者の能力に関する一般要求事項) / ISO Guide 34-2000 に準拠した本会の認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル(JSAC CRM QM 002) <sup>文献1)</sup>に従って行った。



また、均質性試験分析結果の評価は、下記の式によって瓶内標準偏差（併行標準偏差、 $s_r$ ）、瓶間標準偏差  $s_b$  及びその合成標準偏差  $s_{b+r}$  を求めた。

ここで、 $s_r$ 、 $s_b$ 、 $s_{b+r}$  はつぎのように表記される。

$s_r$  : 同一試料の 2 回繰り返し測定による併行標準偏差

$s_b$  :  $(s_{b+r}^2 - s_r^2)^{0.5}$  瓶間標準偏差

但し、 $s_b^2$  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。

$s_{b+r}$ : 合成標準偏差

瓶内標準偏差  $s_r$  は下記の式によって求められる。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times 10} \sum_1^{10} (x_{i1} - x_{i2})^2 \dots \dots \dots (1)$$

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。合成標準偏差  $s_{b+r}$  は下記の式によって求められる。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(10-1)} \sum_1^{10} \left( \bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{ここで } \bar{x}_i = \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2}$$

$$= \frac{\sum_1^{10} \bar{x}_i}{10}$$

瓶間標準偏差  $s_b$  は下記の式によって求められる。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \dots \dots \dots (3)$$

### 2.3.1 均質性試験

作製した 4 水準の試料について、打ち抜いた順に並べて、等間隔に各 10 個を抜き取り、Ag、Cu、Pb 及び Cd の 4 成分について蛍光 X 線分析法（測定径：25mm）により繰り返し 2 回分析した。その結果を表 3-1～表 3-4 と図 1-1～図 1-4 に示した。瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた合成標準偏差（RSD<sub>b+r</sub>）は、JSAC 0131 の Ag が 2.7%、Cu が 2.6% で（Pb、Cd は添加してないため分析は実施しなかった）、JSAC 0132 の Ag が 1.6%、Cu が 2.3%、Pb が 3.5%、Cd が 7.3% で、JSAC 0133 の Ag が 0.6%、Cu が 0.8%、Pb が 1.8%、Cd が 1.6% で、JSAC 0134 の Ag が 1.1%、Cu が 2.0%、Pb が 0.9%、Cd が 1.7% であった。各成分の瓶内、瓶間の合成 RSD は、通常のアナリ精度に近い値であることからいずれも均質であると判断した。

### 2.3.2 ディスク試料面内偏析調査

2.3.1 の均質性試験以外にさらに、1 枚のディスク試料面内における各成分の偏析状況の調査を行った。試料として JSAC 0133 と JSAC 0134 を選定して、Ag、Cu、Pb 及び Cd の 4 成分について蛍光 X 線分析法（測定径：8 mm）により分析を行った。その分析方法は図 2 に示したように、ディスク試料の測定箇所である中心部(1)、その上部(2)、左(3)、下部(4)、右(5)の順に 5 箇所について分析を行った。その結果を表 4-1、表 4-2 に示した。合成 RSD<sub>b+r</sub> は、JSAC 0133 の Ag が 0.4%、Cu が 1.2%、Pb が 0.8%、Cd が 3.8% で、JSAC 0134 の Ag が 1.3%、Cu が 2.4%、Pb が 2.5%、Cd が 4.1% であ

った。この結果から、ディスク面内の偏析はほとんどなく、均質であると判断した。

表 3-1 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0131)

試料番号	Ag		Cd		Cu		Pb	
	(質量分率, %)		(μg/g)		(質量分率, %)		(μg/g)	
	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2
1HK-1下	0.4921	0.4858			0.1038	0.0996		
1HK-2下	0.4854	0.4787			0.1003	0.1025		
1HK-3下	0.4819	0.4634			0.1011	0.1014		
1HK-4下	0.5129	0.5103			0.1051	0.1042		
1HK-5下	0.4823	0.4775			0.1032	0.1046		
1HK-6下	0.4946	0.4859			0.1005	0.1023		
1HK-7下	0.4954	0.4871			0.1000	0.1027		
1HK-8下	0.4990	0.4865			0.0989	0.1026		
1HK-9下	0.4803	0.4851			0.1052	0.1047		
1HK-10下	0.5113	0.5088			0.1085	0.1081		
N	10	10			10	10		
Average	0.490				0.103			
s <sub>r</sub>	0.006				0.002			
s <sub>b</sub> *注	0.012				0.002			
s <sub>b+r</sub>	0.013				0.003			
RSD <sub>r</sub>	1.28%				1.54%			
RSD <sub>b</sub>	2.38%				2.10%			
RSD <sub>b+r</sub>	2.70%				2.60%			

\*注:(s<sub>b</sub>)<sup>2</sup>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<sub>b</sub>とした。

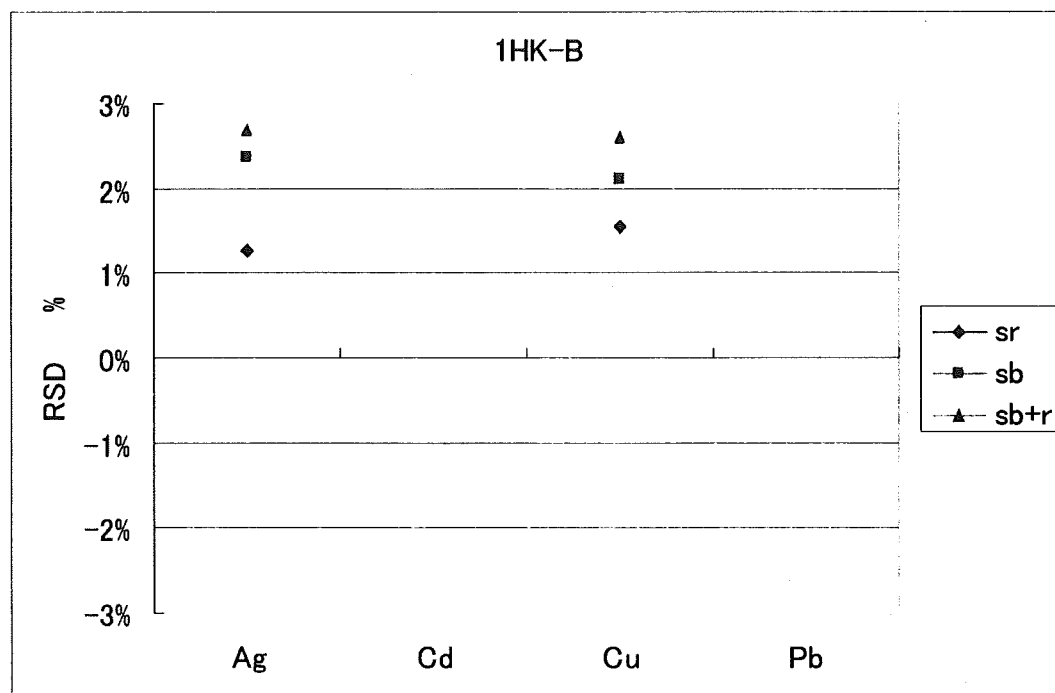


図 1-1 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0131)

表 3-2 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0132)

試料番号	Ag		Cd		Cu		Pb	
	(質量分率,%)		(μg/g)		(質量分率,%)		(μg/g)	
	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2
2HK-1下	2.97	2.97	86.7	88.5	1.05	1.04	534	531
2HK-2下	2.97	2.97	80.9	86.5	0.97	0.98	495	498
2HK-3下	2.98	2.99	82.4	82.2	0.99	0.98	511	503
2HK-4下	2.98	2.99	79.6	80.5	0.98	0.98	505	506
2HK-5下	2.97	2.98	88.1	98.1	0.98	0.98	494	488
2HK-6下	2.98	3.07	90.5	88.0	0.98	1.03	537	533
2HK-7下	2.97	2.96	92.8	88.8	0.98	1.00	540	544
2HK-8下	2.98	2.99	78.3	88.1	0.98	0.99	503	509
2HK-9下	3.12	3.12	91.1	102.5	1.00	1.03	535	533
2HK-10下	2.99	2.99	96.1	88.4	0.99	1.00	510	515
N	10	10	10	10	10	10	10	10
Average	2.997		87.905		0.996		516.292	
$s_r$	0.020		4.712		0.015		3.415	
$s_b$ *注	0.044		4.338		0.018		17.747	
$s_{b+r}$	0.048		6.404		0.023		18.073	
RSD <sub>r</sub>	0.65%		5.36%		1.46%		0.66%	
RSD <sub>b</sub>	1.48%		4.93%		1.76%		3.44%	
RSD <sub>b+r</sub>	1.62%		7.29%		2.29%		3.50%	

\*注: ( $s_b$ )<sup>2</sup> 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。

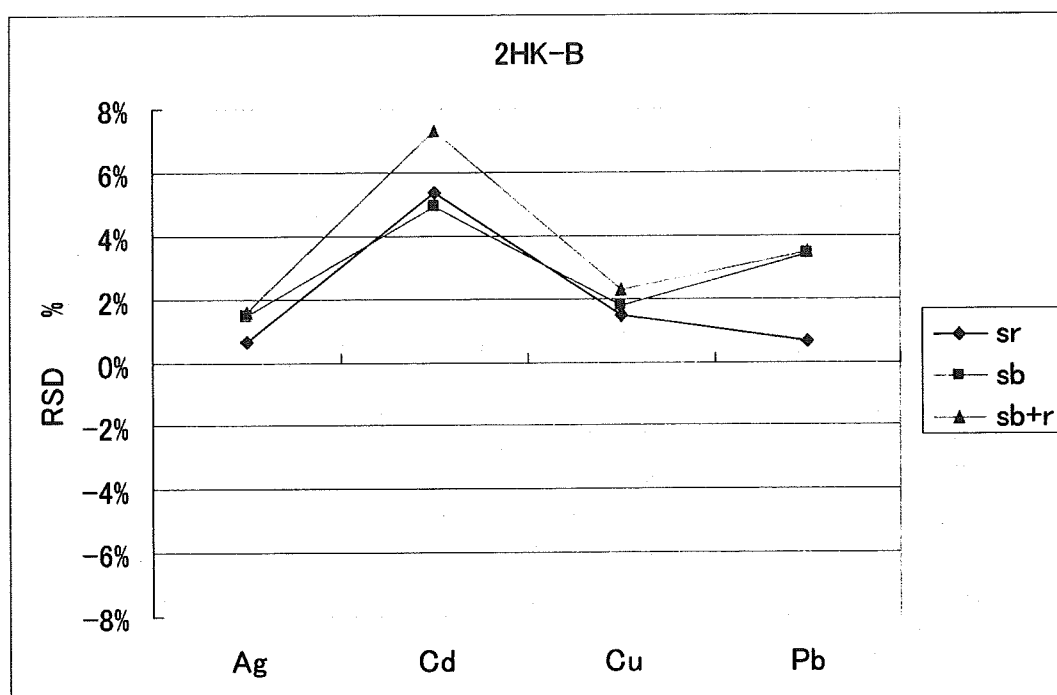


図 1-2 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0132)

表 3-3 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0133)

試料番号	Ag		Cd		Cu		Pb	
	(質量分率,%)		(μg/g)		(質量分率,%)		(μg/g)	
	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2
3HK-1下	3.45	3.41	846.50	820.05	0.76	0.76	1074.76	1066.74
3HK-2下	3.45	3.42	821.09	816.22	0.74	0.74	1013.46	1025.16
3HK-3下	3.47	3.43	838.49	788.37	0.74	0.75	1052.02	1057.16
3HK-4下	3.47	3.42	838.84	823.18	0.75	0.74	1038.35	1036.24
3HK-5下	3.46	3.43	830.14	821.44	0.75	0.74	1008.94	1015.61
3HK-6下	3.47	3.42	848.58	825.61	0.75	0.74	1052.17	1045.68
3HK-7下	3.48	3.43	832.92	827.70	0.75	0.75	1036.46	1040.36
3HK-8下	3.47	3.43	840.58	823.87	0.75	0.75	1023.88	1037.22
3HK-9下	3.48	3.44	832.57	830.49	0.75	0.74	1046.70	1044.69
3HK-10下	3.47	3.44	840.23	828.05	0.75	0.74	1015.32	1019.33
N	10	10	10	10	10	10	10	10
Average	3.447		828.746		0.747		1037.512	
$s_r$	0.028		15.071		0.003		5.157	
$s_b$ *注	-0.018		-7.675		0.004		17.949	
$s_{b+r}$	0.022		12.970		0.006		18.675	
RSD <sub>r</sub>	0.82%		1.82%		0.44%		0.50%	
RSD <sub>b</sub>	-0.51%		-0.93%		0.60%		1.73%	
RSD <sub>b+r</sub>	0.63%		1.57%		0.75%		1.80%	

\*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。

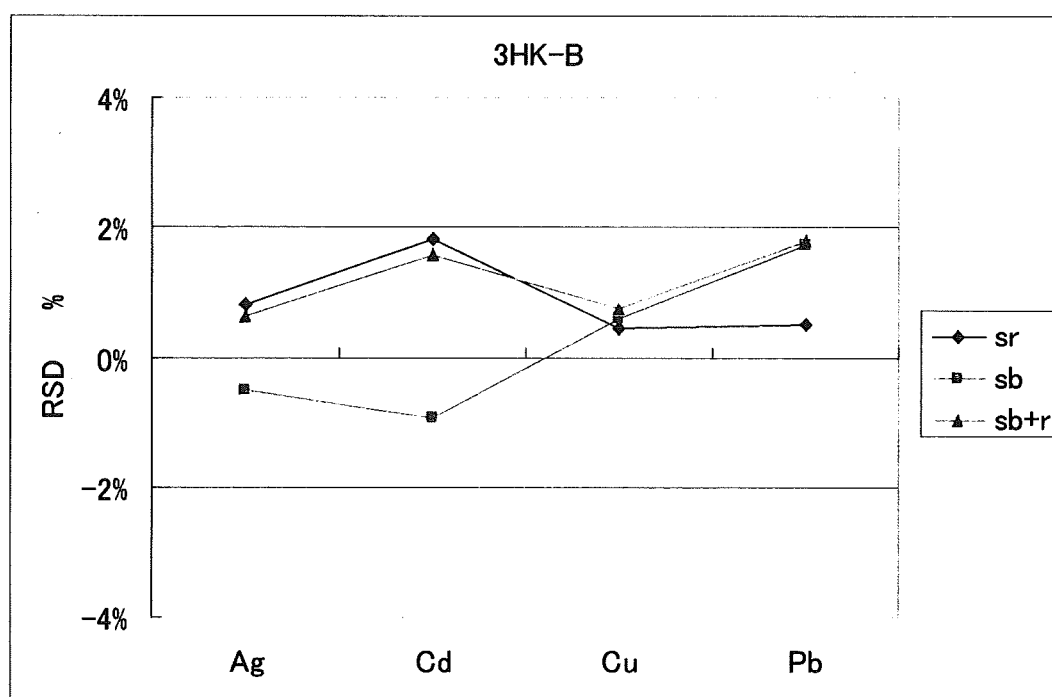


図 1-3 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0133)



表 3-4 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0134)

試料番号	Ag		Cd		Cu		Pb	
	(質量分率,%)		(μg/g)		(質量分率,%)		(μg/g)	
	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2	分析値1	分析値2
4HK-1下	3.88	3.94	1542.21	1551.26	0.51	0.51	2000.76	1998.50
4HK-2下	3.89	3.94	1510.54	1557.18	0.51	0.51	1977.14	1989.86
4HK-3下	3.97	4.03	1528.99	1478.17	0.51	0.51	1961.50	1967.92
4HK-4下	3.89	3.96	1550.22	1579.10	0.53	0.53	1942.91	1965.48
4HK-5下	3.88	3.94	1519.24	1538.38	0.50	0.51	1976.41	1991.61
4HK-6下	3.87	3.94	1515.76	1540.47	0.50	0.50	1952.97	1959.50
4HK-7下	3.88	3.95	1531.42	1592.68	0.50	0.50	1960.52	1982.93
4HK-8下	3.89	3.94	1568.31	1550.56	0.50	0.50	1969.78	2006.59
4HK-9下	3.91	3.97	1524.46	1578.75	0.51	0.51	1985.59	1996.46
4HK-10下	3.91	3.96	1537.69	1546.04	0.49	0.49	1951.55	1980.67
N	10	10	10	10	10	10	10	10
Average	3.928		1542.072		0.505		1975.932	
$s_r$	0.043		26.206		0.002		13.810	
$s_b$ *注	-0.012		4.123		0.010		12.037	
$s_{b+r}$	0.041		26.528		0.010		18.320	
RSD <sub>r</sub>	1.09%		1.70%		0.43%		0.70%	
RSD <sub>b</sub>	-0.30%		0.27%		1.93%		0.61%	
RSD <sub>b+r</sub>	1.05%		1.72%		1.98%		0.93%	

\*注: ( $s_b$ )<sup>2</sup> 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。

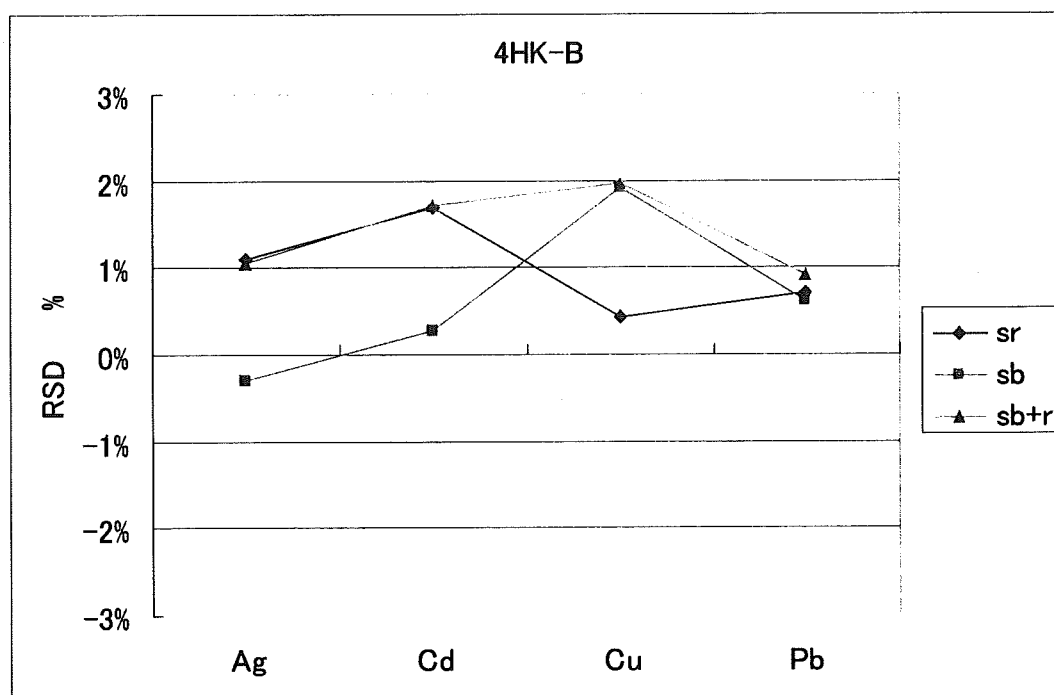
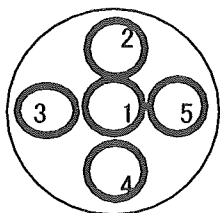


図 1-4 均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による、n=2)  
標準物質候補 (JSAC 0134)

試料は8mmφの円を中心から上下左右合わせて5箇所マークし、1→2→3→4→5の順に5回測定した

例えばJSAC0133-13は1の位置の3回目の測定値



- 中心 1
- 上 2
- 左 3
- 下 4
- 右 5

○の位置と大きさは図を見やすく変えているので、実際の位置と異なる。

測定番号	測定順序
JSAC0133-11	JSAC0133-11
JSAC0133-12	JSAC0133-21
JSAC0133-13	JSAC0133-31
JSAC0133-14	JSAC0133-41
JSAC0133-15	JSAC0133-51
JSAC0133-21	JSAC0133-12
JSAC0133-22	JSAC0133-22
JSAC0133-23	JSAC0133-32
JSAC0133-24	JSAC0133-42
JSAC0133-25	JSAC0133-52
JSAC0133-31	JSAC0133-13
JSAC0133-32	JSAC0133-23
JSAC0133-33	JSAC0133-33
JSAC0133-34	JSAC0133-43
JSAC0133-35	JSAC0133-53
JSAC0133-41	JSAC0133-14
JSAC0133-42	JSAC0133-24
JSAC0133-43	JSAC0133-34
JSAC0133-44	JSAC0133-44
JSAC0133-45	JSAC0133-54
JSAC0133-51	JSAC0133-15
JSAC0133-52	JSAC0133-25
JSAC0133-53	JSAC0133-35
JSAC0133-54	JSAC0133-45
JSAC0133-55	JSAC0133-55

図2 ディスク試料面内偏析調査方法

表 4-1 ディスク試料面内偏析調査結果 (JSAC 0133)

JSAC 0133		Pb (PPM)				
位置番号 ↓ 繰返し →	y1	y2	y3	y4	y5	
1	1142.5	1134.2	1133.2	1119.4	1120.9	
2	1131.8	1128.8	1124.8	1111.1	1124.3	
3	1120.0	1127.4	1128.4	1124.8	1130.4	
4	1131.4	1122.2	1114.3	1119.7	1117.2	
5	1133.8	1127.5	1144.9	1113.1	1113.4	

JSAC 013 Pb (PPM)		
Average	1125.580	
s		RSD
$s_r$	8.970	0.8%
$s_{b+tr}$	8.689	0.8%
$s_b$	#NUM!	#NUM!
$s_b$	-2.225	-0.2%

		Cd (PPM)				
位置番号 ↓ 繰返し →	y1	y2	y3	y4	y5	
1	827.3	833.9	817.4	812.3	833.6	
2	839.2	892.3	839.1	854.6	819.7	
3	920.9	814.5	797.1	799.0	813.3	
4	792.4	838.2	827.0	871.2	848.1	
5	762.4	849.3	823.5	839.0	846.5	

Cd (PPM)		
Average	832.472	
s		RSD
$s_r$	33.684	4.0%
$s_{b+tr}$	31.823	3.8%
$s_b$	#NUM!	#NUM!
$s_b$	-11.041	-1.3%

		Ag (mass%)				
位置番号 ↓ 繰返し →	y1	y2	y3	y4	y5	
1	3.438	3.425	3.451	3.436	3.429	
2	3.421	3.430	3.425	3.414	3.421	
3	3.433	3.438	3.420	3.397	3.420	
4	3.424	3.412	3.410	3.422	3.402	
5	3.440	3.437	3.446	3.428	3.412	

Ag (mass%)		
Average	3.425	
s		RSD
$s_r$	0.0113	0.3%
$s_{b+tr}$	0.0135	0.4%
$s_b$	0.0073	0.2%
$s_b$	#NUM!	#NUM!

		Cu (mass%)				
位置番号 ↓ 繰返し →	y1	y2	y3	y4	y5	
1	0.811	0.812	0.810	0.824	0.821	
2	0.803	0.804	0.803	0.809	0.808	
3	0.792	0.793	0.799	0.791	0.800	
4	0.794	0.795	0.795	0.795	0.795	
5	0.795	0.793	0.796	0.799	0.798	

Cu (mass%)		
Average	0.801	
s		RSD
$s_r$	0.0038	0.5%
$s_{b+tr}$	0.0098	1.2%
$s_b$	0.0090	1.1%
$s_b$	#NUM!	#NUM!

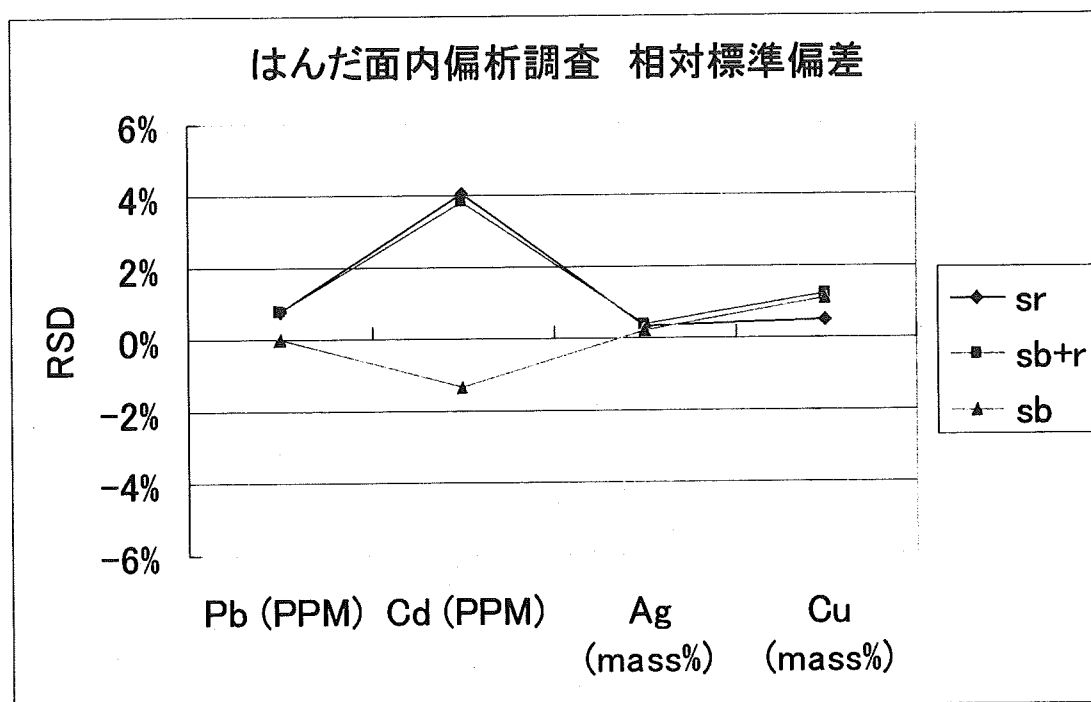


表 4-2 ディスク試料面内偏析調査結果 (JSAC 0134)

JSAC 0134 Pb (PPM)		y1	y2	y3	y4	y5
位置番号↓繰返し→						
1		2149.8	2136.1	2153.4	2124.3	2114.5
2		2204.7	2181.8	2187.6	2146.0	2144.9
3		2265.5	2253.1	2199.2	2230.8	2207.5
4		2097.2	2099.2	2127.2	2118.0	2134.1
5		2115.2	2114.4	2099.0	2098.3	2108.3

JSAC 0134 Pb (PPM)		
Average	2152.404	
s		RSD
s <sub>r</sub>	20.616	1.0%
s <sub>b+tr</sub>	54.140	2.5%
s <sub>b</sub>	50.061	2.3%
s <sub>b</sub>	#NUM!	#NUM!

Cd (PPM)		y1	y2	y3	y4	y5
位置番号↓繰返し→						
1		1422.9	1399.8	1457.8	1386.8	1328.9
2		1491.8	1434.9	1356.7	1364.8	1412.8
3		1366.5	1438.2	1458.1	1433.8	1393.5
4		1546.2	1382.6	1266.4	1360.6	1460.3
5		1482.4	1446.4	1393.7	1386.6	1358.7

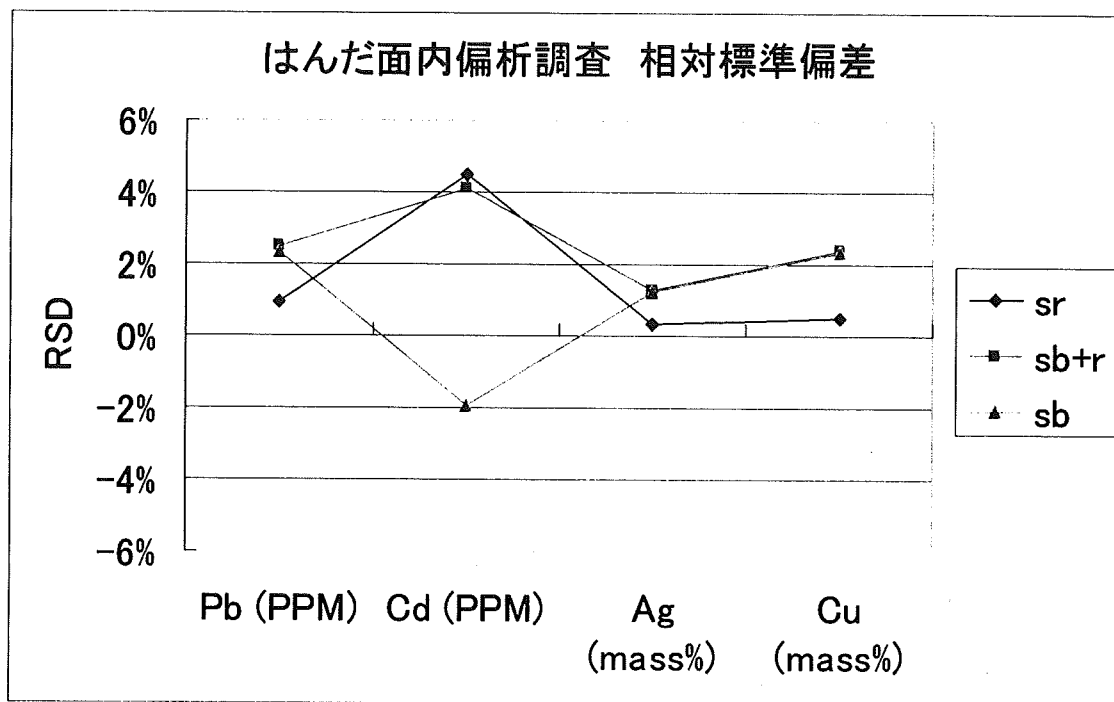
Cd (PPM)		
Average	1409.248	
s		RSD
s <sub>r</sub>	63.797	4.5%
s <sub>b+tr</sub>	57.586	4.1%
s <sub>b</sub>	#NUM!	#NUM!
s <sub>b</sub>	-27.456	-1.9%

Ag (mass%)		y1	y2	y3	y4	y5
位置番号↓繰返し→						
1		3.935	3.917	3.927	3.910	3.904
2		3.990	4.010	4.000	3.995	3.984
3		3.975	3.954	3.961	3.978	3.962
4		3.922	3.887	3.896	3.895	3.883
5		3.881	3.905	3.878	3.869	3.866

Ag (mass%)		
Average	3.931	
s		RSD
s <sub>r</sub>	0.0129	0.3%
s <sub>b+tr</sub>	0.0498	1.3%
s <sub>b</sub>	0.0481	1.2%
s <sub>b</sub>	#NUM!	#NUM!

Cu (mass%)		y1	y2	y3	y4	y5
位置番号↓繰返し→						
1		0.542	0.544	0.546	0.539	0.540
2		0.554	0.553	0.553	0.547	0.551
3		0.571	0.570	0.565	0.568	0.566
4		0.542	0.542	0.536	0.538	0.537
5		0.537	0.538	0.537	0.533	0.538

Cu (mass%)		
Average	0.547	
s		RSD
s <sub>r</sub>	0.0027	0.5%
s <sub>b+tr</sub>	0.0130	2.4%
s <sub>b</sub>	0.0127	2.3%
s <sub>b</sub>	#NUM!	#NUM!



### 3. 認証値決定のための共同実験

#### 3.1 共同実験方法

認証値の決定は、本学会の認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル (JSAC CRM QM 002) に従って共同実験方式によった。参加試験機関については過去の共同実験における実績及び分析業務の専門性を考慮して標準物質作製委員会でリストを作成し、参加案内状を送付する方式で選定した。参加した試験機関は次の 20 試験機関 (五十音順) である。

- ・(財) 上越環境科学センター
- ・エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 試験所
- ・(財) 化学物質評価研究機構 環境技術部
- ・(株) 環境技研 技術部
- ・環境テクノス(株) ひびき研究所
- ・コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 先端材料技術研究所
- ・(株) コベルコ科研 応用化学事業部
- ・(株) 島津テクノリサーチ 品質保証部
- ・(株) 住化分析センター 愛媛事業所
- ・住友金属テクノロジー(株) 和歌山事業部
- ・(株) 東海テクノ 環境事業部
- ・東芝ナノアナリシス (株) 化学分析センター
- ・(株) 東レリサーチセンター 無機分析化学研究部
- ・(株) 日産アーク 研究部
- ・(株) ニッテクリサーチ 材料技術部
- ・ハリソン東芝ライティング(株) 開発技術統括部
- ・(株) 分析センター 第1 技術研究所
- ・古河電気工業(株) 横浜研究所
- ・(株) 堀場製作所 分析センター
- ・(株) 三井化学分析センター 構造解析研究部

#### 3.2 分析方法

参加試験機関へ 2.2 で調製した 4 水準の標準物質候補 (JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134) を各 1 個ずつ配付し、同時に配付した共同実験実施要領 (付属資料 1) 及び共同実験結果報告シート (付属資料 2) に従って、Ag、Cu、Pb 及び Cd をそれぞれ化学分析方法で実施し、分析方法は、参加試験機関で通常実施している分析方法で行うことにした。なお、実施要領には、JIS Z 3910-2008 「はんだ分析方法」<sup>文献 2)</sup> を参考までに示した。各機関で実施した分析方法を表 5 に示した。また、各機関の試料採取量を表 6 に示した。

#### 3.3 分析結果

各試験機関から報告された JSAC 0131、JSAC 0132、JSAC 0133、JSAC 0134 の分析値について、独立 2 回の分析値の平均値を求めて整理した結果を表 7 (棄却前) に示した。なお、分析値欄が空欄になっている箇所は報告を受けていない成分である。

表5 鉛フリーはんだ標準物質候補の共同実験に適用された試験機関の分析方法

試験機関番号	試料前処理方法 / 分析方法
1	<p>1) 試料前処理方法 Cu, Cd...王水溶解 Ag, Pb...硝酸溶解</p> <p>2) 分析方法 ICP-AES</p> <p>3) その他特記事項</p>
2	<p>1) 試料前処理方法 Pb・Cd・Cu 王水分解 Ag 硫酸・硝酸分解</p> <p>2) 分析方法 ICP-MS法</p> <p>3) その他特記事項 Cd: JSAC0131試料につきましても、当社の分析において上記報告下限値未満の結果でした。</p>
3	<p>1) 試料前処理方法 JIS Z3910に準拠し、王水分解法を採用した。検量線用標準液に高純度Sn99.99%を添加し、マトリックス合わせを行った。Agの高濃度試料(JSAC0132、JSAC0133、JSAC0134)のみ、検量線にSnを添加せず、希釈して測定を行った。</p> <p>2) 分析方法 ICP発光分析法を採用した。</p> <p>3) その他特記事項 本法におけるCdの定量下限値は0.5<math>\mu</math>g/gであった。JSAC0131のCdの試験結果については十分な分析精度が得られなかった。</p>
4	<p>1) 試料前処理方法 ドリルで裁断</p> <p>2) 分析方法 Pb, Cd, Cuについては、JIS Z 3910の13 (ICP発光分光法) に準拠</p> <p>3) その他特記事項 Agについては、JIS Z 3910の7.2 (チオシアン酸カリウム滴定法) による</p>
5	<p>1) 試料前処理方法 ニツパーとカッターにより2mmアンダーの切粉にした。</p> <p>2) 分析方法 酸分解後、臭化水素酸によりスズ(Sn)を揮散させ、溶液を乾固後、塩類を酸で溶解した。</p> <p>JSAC 0131のCd, Pb:酸分解/ICP-MS法 その他については、酸分解/ICP-AES法</p> <p>3) その他特記事項 JISAC 0131のCdについて、検出されなかった。</p>
6	<p>1) 試料前処理方法 JIS Z 3910 2008年度版「はんだ分析手法」11原紙吸光法及び13ICP発光分光法の組合せ</p> <p>2) 分析方法 ICP-AES</p> <p>3) その他特記事項 JSAC 0131 のCdについては前処理した検液濃度が定量限界値以下</p>



表 5 の続き (1) 鉛フリーはんだ標準物質候補の共同実験に適用された試験機関の分析方法

7	<p>1) 試料前処理方法 試料をドリルで切削。切削片を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で加温溶解。適宜希釈して測定。 2) 分析方法 JSAC 0131のPb、Cd JSAC 0132のCdはICP質量分析法。その他はICP発光分光分析法で測定した。 3) その他特記事項 試料秤取からの繰り返し数2で分析した。JSAC 0131のCdは検出されなかった (下限値 0.1 μg/g)。</p>
8	<p>1) 試料前処理方法 機械切削 (タングステン刃) による試料粉碎 2) 分析方法 開放系酸分解-誘導結合プラズマ発光分光分析法 3) その他特記事項 JSAC 0131のCdですが、検出下限値以下としました。 上記の検出下限値は物質換算した検出下限値です。</p>
9	<p>1) 試料前処理方法 酸分解/ICP発光分光分析法 2) 分析方法 試料を硫酸で分解後、酒石酸を添加して試料溶液を調製し、マトリックスマッチングICP発光分光分析装置で測定した。 3) その他特記事項</p>
10	<p>1) 試料前処理方法 Pb、Cd、Cu: 王水分解、Ag: 硝酸分解 2) 分析方法 Pb、Cd、Cu: ICP-AES法、Ag: 原子吸光分析法 3) その他特記事項 JSAC0131の項目: Cdは、酸分解後ICP-AESで測定を行ったが、ピーク強度が得られなかった。よって定量下限値未満 (2未満) とした。この定量下限値は、以下から算出した。 JSAC0131の試料分取量1~2g (n1=1.0393g、n2=2.0602g)、酸分解後の定容量50ml、試料希釈倍数n1=1、n2=5、使用したICP-AESのCdにおける定量下限値0.01mg/lより、定量下限値n1=0.48、n2=1.21→報告値2未満。</p>
12	<p>1) 試料前処理方法 試料に硝酸・ふっ化水素酸・ほう酸の混酸を加え、加熱して溶解し、試料溶液とする。 検量線は、すずと酸類をマッチングして内標準としてコバルトを使用した。 2) 分析方法 Co内標準 ICP発光分光法 3) その他特記事項</p>

表 5 の続き (2) 鉛フリーはんだ標準物質候補の共同実験に適用された試験機関の分析方法

13	<p>1) 試料前処理方法 JIS Z 3910 - 2008 に準拠</p> <p>2) 分析方法 ICP発光分光分析法</p> <p>3) その他特記事項</p>
14	<p>1) 試料前処理方法 Pb, Cd, Cu : 王水50ml溶解 Ag : (1+1) 硝酸30ml溶解</p> <p>2) 分析方法 Pb, Cd, Cu : ICP-AES法 (Pb : 405.782nm, Cd : 226.502nm, Cu : 327.396nm) , Ag : チオアン酸カリウム滴定法 試料番号0131のPb, Cd : 電気加熱原子吸光法 (Pb : 283.3nm, Cd : 228.8nm)</p> <p>3) その他特記事項 ICP装置名 : 島津製作所製 ICP-S-8000 電気加熱原子吸光装置 : ハリソ社製 Spectr AA220Z</p>
15	<p>1) 試料前処理方法 王水分解 又は 王水分解+硝酸分解</p> <p>2) 分析方法 ICP-AES及びICP-MS法</p> <p>3) その他特記事項 上記方法でJSAC0131のCdは検出できませんでした。 ICP-AES : シーケンシャルの軸方向分析であるため試料量を増やしても定量限界に達しませんでした。 ICP-MS : マトリクスの影響を完全に除く事ができませんでした。</p>
16	<p>1) 試料前処理方法 希硝酸+酒石酸もしくは王水+酒石酸により加熱溶解し、目視により完全溶解を確認した。</p> <p>2) 分析方法 ICP-AESおよび ICP-MS法</p> <p>3) その他特記事項 JSAC 0131のCdが下限値未満でした。</p>
17	<p>1) 試料前処理方法 (1) Pb, Cd, Cu : JIS Z 3910 王水分解法 (2) Ag : JIS Z 3910 硝酸分解法</p> <p>2) 分析方法 (1) Pb, Cd, Cu : ICP-AES法 (2) Ag : チオアン酸カリウム滴定法</p> <p>3) その他特記事項</p>

表 5 の続き (3) 鉛フリーはんば標準物質候補の共同実験に適用された試験機関の分析方法

18	<p>1) 試料前処理方法 硝酸・塩酸の混酸にて、マイクロウェーブ分解</p> <p>2) 分析方法 Pb, CdについてはICP-MS、CuについてはICP-AESにて定量 (いずれも標準添加法)</p> <p>3) その他特記事項 試料採取量はおおよそその値です。(約0.05 g) Agについては、回収率が著しく低く、精度良く測定できなかつたため、データを記載していません。 (塩酸由来のClによりAgCl沈殿が生じたものと考えられる)</p>
19	<p>1) 試料前処理方法 Pb, Cd, Cu→HCl:HN03:H20=85:10:5 で溶解 Ag→希硝酸で溶解しろ過</p> <p>2) 分析方法 ICP-AES</p> <p>3) その他特記事項</p>
21	<p>1) 試料前処理方法</p> <p>1)-1 Ag-容量法 試料1.0 gをビーカーに秤取り、硝酸15mlを加え加熱して分解した。 常温まで冷却した後、水で100mlの全量フラスコに移し入れ定容した。</p> <p>1)-2 その他-ICP質量分析法、ICP発光分析法 試料0.1 gをビーカーに秤取り、塩酸40ml、硝酸2mlを加え加熱して分解した後、液量が30mlになるまで加熱して濃縮した。 常温まで冷却した後、塩酸(1+10)を用いて100mlの全量フラスコに移し入れ定容した。</p> <p>2) 分析方法 Agの分析についてはチオシアン酸カリウム滴定法、JSAC 0131のPb, CdについてはICP質量分析法、 その他元素についてはICP発光分析法で測定した。</p> <p>3) その他特記事項 JSAC 0131 Cd(<math>\mu\text{g/g}</math>)の参考値を次に示す。 分析値1 0.3669、分析値2 0.3551、平均値 0.3610</p>
11	<p>1) 試料前処理方法 2008年度版 JIS Z 3910 13.5.1 準拠</p> <p>2) 分析方法 ICP発光分析法</p> <p>3) その他特記事項</p>

表 6 鉛フリーはんだ標準物質候補の共同実験での試験機関で用いられた試料採取量 (g)

試験機関番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	15	16	17	18	19	21	11
JSAC 0131 Pb	0.5000	0.2000	1.0000	0.2594/0.2614	0.1000	2.0000	0.2490, 0.2290	0.5	0.5	n1=0.9881 n2=1.0277	0.20	1.0	1.0	0.1081 0.1088	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.5002	
JSAC 0132 Pb	0.5000	0.2000	0.1000	0.2636/0.2648	0.1000	0.2000	0.1789, 0.1754	0.1	0.5	n1=1.0818 n2=1.0399	0.20	1.0	1.0	0.1138 0.1081	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.1004	
JSAC 0133 Pb	0.2000	0.2000	0.1000	0.2540/0.2517	0.1000	0.2000	0.1519, 0.1855	0.1	0.5	n1=1.0431 n2=1.0092	0.20	1.0	1.0	0.1094 0.1038	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.1006	
JSAC 0134 Pb	0.2000	0.2000	0.1000	0.2552/0.2626	0.1000	0.2000	0.1447, 0.1789	0.1	0.5	n1=1.1088 n2=1.0790	0.20	1.0	1.0	0.1063 0.1012	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.1003	
JSAC 0131 Cd	0.5000	0.2000	1.0000	0.2594/0.2614	0.1000	2.0000	0.2490, 0.2290	0.5	0.5	n1=1.0393 n2=2.0602	0.20	1.0	1.0		1.00	0.0500	0.1	0.1	0.5002	
JSAC 0132 Cd	0.5000	0.2000	0.1000	0.2636/0.2520	0.1000	0.2000	0.1789, 0.1754	0.1	0.5	n1=1.0818 n2=1.0399	0.20	1.0	1.0	0.1138 0.1081	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.1004	
JSAC 0133 Cd	0.2000	0.2000	0.1000	0.2509/0.2590	0.1000	0.2000	0.1519, 0.1855	0.1	0.5	n1=1.0431 n2=1.0092	0.20	1.0	1.0	0.1094 0.1038	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.1006	
JSAC 0134 Cd	0.2000	0.2000	0.1000	0.2617/0.2545	0.1000	0.2000	0.1447, 0.1789	0.1	0.5	n1=1.1088 n2=1.0790	0.20	1.0	1.0	0.1063 0.1012	1.00	0.0500	0.1	0.1	0.1003	
JSAC 0131 Ag	0.5000	0.0500	0.1000	2.5064/2.5079	0.1000	0.2000	0.2490, 0.2290	0.1	0.5	n1=0.9612 n2=1.0244	0.20	0.1	2.0	0.1078 0.1031	1.00		0.1000	1.0	0.2501	
JSAC 0132 Ag	0.5000	0.0500	0.1000	1.0016/1.0147	0.1000	0.2000	0.1789, 0.1754	0.1	0.5	n1=1.0780 n2=0.6748	0.20	0.1	1.0	0.1042 0.1042	1.00		0.1000	1.0	0.1004	
JSAC 0133 Ag	0.2000	0.0500	0.1000	1.0050/1.0042	0.1000	0.2000	0.1519, 0.1855	0.1	0.5	n1=0.124 n2=1.0216	0.20	0.1	1.0	0.1094 0.1032	1.00		0.1000	1.0	0.1006	
JSAC 0134 Ag	0.2000	0.0500	0.1000	1.0069/1.0023	0.1000	0.2000	0.1447, 0.1789	0.1	0.5	n1=1.1491 n2=1.0402	0.20	0.1	1.0	0.1161 0.1059	1.00		0.1000	1.0	0.1003	
JSAC 0131 Cu	0.5000	0.2000	0.1000	0.2117/0.2594	0.1000	0.2000	0.2490, 0.2290	0.1	0.5	n1=1.0393 n2=1.0277	0.20	1.0	1.0	0.1078 0.1031	1.00	0.0500	0.1000	0.1	0.2501	
JSAC 0132 Cu	0.5000	0.2000	0.1000	0.2636/0.2520	0.1000	0.2000	0.1789, 0.1754	0.1	0.5	n1=1.0818 n2=1.0399	0.20	1.0	1.0	0.1130 0.1081	1.00	0.0500	0.1000	0.1	0.1004	
JSAC 0133 Cu	0.2000	0.2000	0.1000	0.2509/0.2590	0.1000	0.2000	0.1519, 0.1855	0.1	0.5	n1=1.0431 n2=1.0092	0.20	1.0	1.0	0.1094 0.1038	1.00	0.0500	0.1000	0.1	0.1006	
JSAC 0134 Cu	0.2000	0.2000	0.1000	0.2617/0.2545	0.1000	0.2000	0.1447, 0.1789	0.1	0.5	n1=1.1088 n2=1.0790	0.20	1.0	1.0	0.1063 0.1012	1.00	0.0500	0.1000	0.1	0.1003	

表 7 鉛フリーはんだ標準物質候補の共同実験分析結果 (JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134) (棄却前)

試験標識番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	15	16	17	18	19	21	11	
JSAC 0131 Pb $\mu R/k$	14.805	14.645	14.725	12.300	14.770	14.715	14.065	13.195	14.750	14.915	10.625	15.220	9.913	13.730	14.090	13.380	14.945	9.906	14.605	11.480	
z-score	0.346	0.225	0.285	-1.548	0.320	0.278	-0.214	-0.872	0.304	0.429	-2.815	0.660	-3.354	-0.467	-0.195	-0.732	0.452	-3.359	0.195	-2.169	
JSAC 0132 Pb	500.400	514.600	534.250	504.950	530.750	563.500	543.100	511.500	520.750	527.300	506.100	508.075	560.250	527.300	501.650	501.650	457.370	491.500	529.500	517.600	
z-score	-0.882	-0.084	1.020	-0.107	-0.627	0.823	2.102	1.518	-0.259	0.261	0.630	-0.562	-0.451	2.482	0.630	-0.812	-3.301	-1.383	0.753	0.084	
JSAC 0133 Pb	1004.500	1003.250	1023.500	1066.500	1021.500	1043.000	1041.000	1024.500	991.600	1030.000	1031.500	991.000	1026.500	1125.000	983.500	967.450	880.980	941.400	1038.500	1046.000	
z-score	-0.552	-0.387	-0.014	1.203	-0.071	0.538	0.481	0.014	-0.917	0.170	0.212	-0.934	0.071	2.858	-1.146	-1.034	-4.047	-2.337	0.410	0.622	
JSAC 0134 Pb	1974.5	1930.5	1983.5	2041.5	2033.0	2052.0	2079.5	1968.5	2004.5	2007.5	1976.5	2039.0	2018.5	2105.0	1916.2	1940.0	1816.3	1971.5	2034.5	2047.5	
z-score	-0.617	-1.479	-0.441	0.695	0.529	0.901	1.440	-0.734	-0.029	0.029	-0.578	0.646	0.245	1.339	-1.760	-1.293	-3.715	-0.676	0.558	0.813	
JSAC 0131 Cd $\mu R/k$				0.038	2.099													1.150	0.390		
z-score				-0.909	1.651													0.473	-0.473		
JSAC 0132 Cd	84.380	92.610	100.500	94.315	84.745	81.530	83.125	104.600	88.989	85.130	83.895	82.19	80.855	109.200	79.770	89.435	88.990	86.660	87.500	82.265	
z-score	-0.450	0.921	2.236	1.205	-0.389	0.741	-0.659	2.919	0.318	-0.325	-0.531	-0.815	-1.037	3.685	-1.218	0.392	0.318	-0.070	0.070	-0.802	
JSAC 0133 Cd	807.55	814.65	841.50	806.95	819.20	858.80	856.30	842.90	832.20	824.60	849.35	812.00	838.90	854.40	811.00	849.20	824.97	798.45	858.60	840.80	
z-score	-1.072	-0.800	0.228	-1.094	-0.626	0.890	0.794	0.281	-0.128	-0.419	0.528	-0.901	0.128	0.721	-0.940	0.522	-0.405	-1.420	0.920	0.201	
JSAC 0134 Cd	1511	1468	1524	1535	1531	1574	1602	1522	1527	1511	1530	1577	1515	1569	1460	1506	1515	1508	1576	1549	
z-score	-0.439	-1.788	-0.047	0.314	0.172	1.521	2.415	-0.110	0.047	-0.455	0.141	1.615	-0.329	1.364	-2.040	-0.596	-0.314	-0.549	1.600	0.763	
JSAC 0131 Ag mass %	0.4838	0.5143	0.4854	0.4892	0.4830	0.5015	0.4824	0.4917	0.4901	0.4872	0.4728	0.4798	0.4670	0.5084	0.5040	0.4745		0.4968	0.4762	0.4967	
z-score	-0.119	2.076	0.000	-1.169	-0.176	1.158	-0.219	0.453	0.335	0.126	-0.907	-0.403	-1.324	1.655	1.340	-0.784		0.820	-0.665	0.809	
JSAC 0132 Ag	3.0450	3.0120	3.1170	2.8910	2.8845	2.9850	2.9295	2.9740	2.9540	2.8820	2.9685	3.0010	3.0053	3.0325	3.0380	3.0105		2.8316	2.9800	2.9940	
z-score	1.619	0.728	3.561	-2.536	-0.013	0.000	-1.497	-0.297	-0.836	-2.779	-0.445	0.432	0.546	1.282	1.430	0.688		-4.139	-0.135	0.243	
JSAC 0133 Ag	3.4105	3.5435	3.5150	3.4435	3.3505	3.4575	3.3810	3.3465	3.4170	3.3795	3.4330	3.4360	3.4214	3.4075	3.4060	3.4000		3.3376	3.4120	3.4450	
z-score	-0.041	3.602	2.821	0.863	-1.685	1.246	-0.849	-1.794	0.137	-0.890	0.575	0.657	0.256	-0.123	-0.164	-0.329		-2.039	0.000	0.904	
JSAC 0134 Ag	3.9760	3.9915	3.9885	3.9135	3.8635	3.9090	3.8960	3.8430	3.8700	3.9805	3.8385	3.9115	3.9276	4.0630	3.9010			3.8537	3.8585	3.8660	
z-score	1.146	1.383	1.307	0.191	-0.573	0.122	-0.076	-0.886	-0.474	1.215	-0.955	0.160	0.329	2.476	-1.482	0.000		-0.724	-0.649	-0.229	
JSAC 0131 Cu mass %	0.0980	0.1044	0.0984	0.1048	0.1050	0.1033	0.1018	0.0915	0.1003	0.1006	0.0982	0.1065	0.1000	0.1024	0.1028	0.0992		0.1053	0.0988	0.1023	
z-score	-0.998	0.599	-0.903	0.899	0.736	0.312	-0.062	-2.629	-0.414	-0.361	-0.953	1.622	-0.502	0.100	0.195	-0.699		0.811	-0.804	0.062	
JSAC 0132 Cu	0.9905	0.9670	1.0000	1.0140	1.0380	1.0025	0.9867	0.9358	1.0095	0.9923	0.9894	0.9805	0.9912	1.0725	1.0083	1.0600		1.0481	1.0315	1.0635	
z-score	-0.333	-1.056	-0.038	0.383	1.132	0.038	-0.450	-2.017	0.252	-0.277	-0.366	-0.640	-0.311	2.194	0.217	1.809		0.931	-0.371	1.917	
JSAC 0133 Cu	0.7425	0.7452	0.7534	0.7500	0.7653	0.7728	0.7528	0.7040	0.7450	0.7439	0.7625	0.7379	0.7533	0.7862	0.7517	0.7728		0.7698	0.7454	0.7874	
z-score	-0.584	-0.436	0.019	-0.171	0.671	1.087	-0.014	-2.701	-0.447	-0.507	0.520	-0.838	0.014	2.373	-0.075	1.087		0.907	0.922	-0.425	
JSAC 0134 Cu	0.4982	0.4983	0.5038	0.5117	0.5156	0.5155	0.5122	0.4756	0.5245	0.5109	0.4989	0.5218	0.4993	0.5372	0.4940	0.5271		0.5663	0.4959	0.5340	
z-score	-0.728	-0.720	-0.430	-0.013	0.190	0.185	0.013	-1.910	0.662	-0.058	-0.794	0.520	-0.665	1.330	-0.945	0.797		2.866	0.615	-0.847	

(# : ロバスト法 z スコア 絶対値 3 以上)

#### 4. 認証値及び不確かさの決定

##### 4.1 認証値決定のための統計計算

共同実験分析結果から認証値を決める統計計算に先立ち、分析値の評価は本会の認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル (JSAC CRM QM 002) に従って、ロバスト法による  $z$  スコアの計算結果から  $z$  スコアの絶対値が 3 以上となったものを外れ値とみなし、作製委員会で総合的に判断してそれを棄却するかどうかを決める。この方式で計算した結果を表 8 (外れ値を除外) (棄却後) に示した。外れ値とみなされた値は  $z$  スコア欄に # マークを付与した。

ロバスト法  $z$  スコアは、各試験機関の平均値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差に相当する  $NIQR$  で除した値であり、下式で表される。

$$z = (\text{試験機関の平均値} - \text{Median}) / NIQR \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで

$Median$  (ロバスト法) : 中央値。全体のデータ数が偶数のときは二つの中央値の平均値。

$NIQR$  : normalized interquartile range. 正規化四分位範囲。  $IQR \times 0.7413$ 。

$IQR$  (interquartile range、四分位範囲) は上四分位数と下四分位数の差。  
正規分布の場合、 $NIQR$  は従来法の標準偏差に一致する。

##### 4.2 認証値及び不確かさの決定

表 8 を用いて通常の統計手法によって平均値 ( $Average$ ) (認証値)、95%信頼限界 ( $U_{95\%}$ 、不確かさ)、所間標準偏差 ( $SD$ ) などを算出した結果を表 9 に示した。ここで用いた項目や計算方法などについて下記に記した。

- (1)  $N$  : 不満足なデータを削除した後の、最終的な統計計算に使用したデータ数。
- (2)  $Average$  : 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効桁までを含有率の値として採用した。
- (3)  $Median$  : ロバスト法による中央値 (メディアン) (従来法の平均値に相当)
- (4)  $U_{95\%}$  : 採用したデータの平均値の不確かさ。  $t \times SD / \sqrt{N}$
- (5)  $SD$  : 採用したデータの平均値の標準偏差。
- (6)  $NIQR$  : ロバスト法による正規化された四分位範囲 (従来法の標準偏差に相当)。
- (7)  $U_{95\%} CV\%$  :  $U_{95\%} / Average$  を % 表示した。
- (8)  $CV\%_{clas}$  :  $SD / Average$  を % 表示した。相対標準偏差  $RSD$  に同じ。
- (9)  $CV\%_{rob}$  :  $NIQR / Median$  を % 表示した。
- (10) ロバスト法  $z$  スコア = (各試験機関の値 -  $Median$ ) /  $NIQR$ 。但し、外れ値を削除する前の値を使用した。



表 8 鉛フリーはんば標準物質候補の共同実験分析結果 (JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134) (棄却後)  
 # : ロバスト法  $\sigma$  コア 絶対値 3 以上

試験機番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	15	16	17	18	19	21	11
JSAC 0131 Pb	14.805	14.645	14.725	12.300	14.770	14.715	14.065	13.195	14.750	14.915	10.625	15.220		13.730	14.090	13.380	14.945		14.605	11.480
z-score	0.346	0.225	0.285	-1.548	0.320	0.278	-0.214	-0.872	0.304	0.429	-2.815	0.660	-3.354	-0.467	-0.195	-0.732	0.452		-3.359	0.195
JSAC 0132 Pb	500.400	514.600	534.250	514.200	504.950	530.750	553.500	543.100	511.500	520.750	527.300	506.100	508.075	560.250	527.300	501.650		491.500	529.500	517.600
z-score	-0.882	-0.084	1.020	-0.107	-0.627	0.823	2.102	1.518	-0.259	0.261	0.630	-0.562	-0.451	2.482	0.630	-0.812	-3.301	-1.383	0.753	0.084
JSAC 0133 Pb	104.500	100.350	102.350	106.650	102.150	104.300	104.100	102.500	991.600	1030.000	1031.500	991.000	1026.500	1125.000	993.500	987.450		941.400	1038.500	1046.000
z-score	-0.552	-0.587	-0.014	1.203	-0.071	0.538	0.481	0.014	-0.917	0.170	0.212	-0.934	0.071	2.858	-1.146	-1.034	-4.047	-2.337	0.410	0.622
JSAC 0134 Pb	1974.500	1930.500	1983.500	2041.500	2033.000	2052.000	2079.500	1968.500	2004.500	2007.500	1976.500	2039.000	2018.500	2105.000	1916.150	1940.000		1971.500	2034.500	2047.500
z-score	-0.617	-1.479	-0.441	0.695	0.529	0.901	1.440	-0.734	-0.029	0.029	-0.578	0.646	0.245	1.939	-1.760	-1.293	-3.715	-0.676	0.558	0.813
JSAC 0131 Cd				0.038	2.099													1.150	0.390	
z-score				-0.909	1.651													0.473	-0.473	
JSAC 0132 Cd	84.380	92.610	100.500	94.315	84.745	91.530	83.125	104.600	88.989	85.130	83.895	82.185	80.855		79.770	89.435	88.990	86.660	87.500	82.265
z-score	-0.450	0.921	2.236	1.205	-0.389	0.741	-0.659	2.919	0.318	-0.325	-0.531	-0.815	-1.037		3.685	-1.218	0.392	0.318	-0.070	0.070
JSAC 0133 Cd	807.55	814.65	841.50	806.95	819.20	858.80	856.30	842.90	832.20	824.60	849.35	812.00	838.90	854.40	811.00	849.20	824.97	798.45	859.60	840.80
z-score	-1.072	-0.800	0.228	-1.094	-0.626	0.890	0.794	0.281	-0.128	-0.419	0.528	-0.901	0.128	0.721	-0.940	0.522	-0.405	-1.420	0.920	0.201
JSAC 0134 Cd	1511.00	1468.00	1523.50	1535.00	1530.50	1573.50	1602.00	1521.50	1526.50	1510.50	1529.50	1576.50	1514.50	1568.50	1459.95	1506.00	1515.00	1507.50	1576.00	1549.00
z-score	-0.439	-1.788	-0.047	0.314	0.172	1.521	2.415	-0.110	0.047	-0.455	0.141	1.615	-0.329	1.364	-2.040	-0.596	-0.314	-0.549	1.600	0.753
JSAC 0131 Ag	0.4938	0.5143	0.4854	0.4692	0.4930	0.5015	0.4824	0.4917	0.4901	0.4872	0.4728	0.4798	0.4670	0.5084	0.5040	0.4745		0.4968	0.4762	0.4967
z-score	-0.119	2.076	0.000	-1.169	-0.176	1.158	-0.219	0.453	0.335	0.126	-0.907	-0.403	-1.324	1.655	1.340	-0.784		0.820	-0.665	0.809
JSAC 0132 Ag	3.0450	3.0120		2.8910	2.9845	2.9850	2.9295	2.9740	2.9540	2.8820	2.9685	3.0010	3.0053	3.0325	3.0380	3.0105			2.9800	2.9940
z-score	1.619	0.728	3.561	-2.536	-0.013	0.000	-1.497	-0.297	-0.836	-2.779	-0.445	0.432	0.546	1.282	1.430	0.688			-4.139	0.243
JSAC 0133 Ag	3.41050		3.51500	3.44350	3.35050	3.45750	3.381	3.34650	3.41700	3.37950	3.43300	3.43600	3.42135	3.40750	3.40600	3.40000		3.33755	3.41200	3.44500
z-score	-0.041	3.602	2.821	0.863	-1.685	1.246	-0.849	-1.794	0.137	-0.890	0.575	0.657	0.256	-0.123	-0.164	-0.329		-2.039	0.000	0.904
JSAC 0134 Ag	3.9760	3.9915	3.9865	3.9135	3.8635	3.9090	3.8960	3.8430	3.8700	3.9805	3.8385	3.9115	3.9226	4.0630	3.8040	3.9010		3.8537	3.8585	3.8860
z-score	1.146	1.383	1.307	0.191	-0.573	0.122	-0.076	-0.886	-0.474	1.215	-0.955	0.160	0.329	2.476	-1.482	0.000		-0.724	-0.649	-0.22922
JSAC 0131 Cu	0.0980	0.1044	0.0984	0.1048	0.1050	0.1033	0.1018	0.0915	0.1003	0.1006	0.0982	0.1085	0.1000	0.1024	0.1028	0.0992	0.1063	0.1053	0.0988	0.1023
z-score	-0.998	0.599	-0.903	0.699	0.736	0.312	-0.062	-2.629	-0.414	-0.361	-0.953	1.622	-0.502	0.100	0.195	-0.699	1.067	0.811	-0.804	0.062
JSAC 0132 Cu	0.9905	0.9670	1.0000	1.0140	1.0380	1.0025	0.9867	0.9358	1.0095	0.9923	0.9894	0.9805	0.9912	1.0725	1.0083	1.0600	1.0481	1.0315	0.9892	1.0635
z-score	-0.333	-1.056	-0.038	0.393	1.132	0.038	-0.450	-2.017	0.282	-0.277	-0.366	-0.640	-0.311	2.194	0.217	1.809	1.441	0.931	-0.371	1.917
JSAC 0133 Cu	0.7425	0.7452	0.7534	0.7500	0.7653	0.7728	0.7528	0.7040	0.7450	0.7439	0.7625	0.7379	0.7533	0.7962	0.7517	0.7728	0.7695	0.7698	0.7454	0.7874
z-score	-0.584	-0.436	0.019	-0.171	0.671	1.087	-0.014	-2.701	-0.447	-0.507	0.520	-0.838	0.014	2.373	-0.075	1.087	0.907	0.922	-0.425	1.888
JSAC 0134 Cu	0.498	0.498	0.504	0.512	0.516	0.515	0.512	0.476	0.525	0.511	0.497	0.522	0.499	0.537	0.4940	0.5271	0.566	0.524	0.496	0.534
z-score	-0.728	-0.720	-0.430	-0.013	0.190	0.185	0.013	-1.910	0.662	-0.058	-0.794	0.520	-0.665	1.330	-0.945	0.797	2.866	0.615	-0.847	1.161

表9 鉛フリーはんだ標準物質候補の共同実験結果の統計計算結果 (JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134)

試料番号、成分、単位	N	z ≥3	average	median	U95%	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob	認証値	不確かさ
JSAC 0131 Pb $\mu\text{g/g}$	18	2	13.9422	14.6250	0.6501	1.2955	0.9618	4.6625	9.2916	6.5767	13.9422	± 0.6501
z-score		11%										
JSAC 0132 Pb $\mu\text{g/g}$	19	1	520.9092	517.6000	8.8875	18.2758	17.0777	1.7062	3.5084	3.2994	520.9092	± 8.8875
z-score		5%										
JSAC 0133 Pb $\mu\text{g/g}$	19	1	1022.1158	1024.5000	18.5311	38.1064	31.3755	1.8130	3.7282	3.0625	1022.1158	± 18.5311
z-score		5%										
JSAC 0134 Pb $\mu\text{g/g}$	19	1	2006.5079	2007.5000	24.6324	50.6526	49.8524	1.2276	2.5244	2.4833	2006.5079	± 24.6324
z-score		5%										
JSAC 0131 Cd $\mu\text{g/g}$	4	0	0.9191	0.7698	1.4525	0.9129	0.8045	158.0315	99.3284	104.5094	0.9191	± 1.4525
z-score		0%										
JSAC 0132 Cd $\mu\text{g/g}$	19	1	87.9726	86.6600	3.1796	6.5383	5.1687	3.6143	7.4322	5.9644	87.9726	± 3.1796
z-score		5%										
JSAC 0133 Cd $\mu\text{g/g}$	20	0	832.1659	835.5500	9.2053	19.5526	26.1308	1.1062	2.3496	3.1274	832.1659	± 9.2053
z-score		0%										
JSAC 0134 Cd $\mu\text{g/g}$	20	0	1530.2223	1525.0000	16.8677	35.8277	31.8845	1.1023	2.3413	2.0908	1530.2223	± 16.8677
z-score		0%										
JSAC 0131 Ag mass %	19	0	0.4876	0.4854	0.0065	0.0134	0.0139	1.3322	2.7395	2.8635	0.4876	± 0.0065
z-score		0%										
JSAC 0132 Ag mass %	17	2	2.9816	2.9850	0.0240	0.0464	0.0311	0.8056	1.5573	1.0430	2.9816	± 0.0240
z-score		12%										
JSAC 0133 Ag mass %	18	1	3.4111	3.4113	0.0217	0.0432	0.0367	0.6353	1.2661	1.0757	3.4111	± 0.0217
z-score		6%										
JSAC 0134 Ag mass %	19	0	3.9089	3.9010	0.0317	0.0653	0.0654	0.8119	1.6695	1.6775	3.9089	± 0.0317
z-score		0%										
JSAC 0131 Cu mass %	20	0	0.1016	0.1020	0.0018	0.0038	0.0040	1.7601	3.7386	3.9282	0.1016	± 0.0018
z-score		0%										
JSAC 0132 Cu mass %	20	0	1.0085	1.0013	0.0163	0.0346	0.0325	1.6168	3.4341	3.2438	1.0085	± 0.0163
z-score		0%										
JSAC 0133 Cu mass %	20	0	0.7560	0.7531	0.0093	0.0198	0.0182	1.2337	2.6205	2.4116	0.7560	± 0.0093
z-score		0%										
JSAC 0134 Cu mass %	20	0	0.5131	0.5120	0.0093	0.0197	0.0189	1.8112	3.8471	3.7014	0.5131	± 0.0093
z-score		0%										

#### 4.2.1 認証値の決定

4.2による統計計算結果に基づいて、平均値を認証値と決定した。  
認証値は、4.2.2に従って算出した不確かさと共に下記のように表記した。

$$\text{平均値 (Average)} \pm \text{不確かさ (} U_{95\%} \text{)}$$

認証値と不確かさ及び *SD* の桁数は、本会の認証標準物質及び標準物質生產品質マニュアル (JSAC CRM QM 002) の付属書 C (不確かさの有効桁数について) に記載されているように不確かさの有効桁数を原則 2 桁とし、認証値及び *SD* の桁数をそれに合わせることにしている。ただし、本標準物質においては作製委員会でつぎのように決定した。その成分の適用した分析方法、含有率を考慮して表示する有効桁数を決め、定量限界以下については不等号 (<) で括弧を付けて注記することにした。なお、JSAC 0131 の Cd の分析値は以上の前提から不等号 (<) で括弧を付けて表示することにした。

#### 4.2.2 不確かさの決定

##### (1) 平均値の 95%信頼限界

本共同実験結果は、以下の方式に基づいて不確かさを決定した。

Laplace (ラプラス) の中心極限定理によると、いかなる分布でもその標本平均値は、標本数 *N* が大きくなるにつれて標準偏差 (*SD*)/ $\sqrt{N}$  の正規分布に近づく。また、自由度 (*N*-1) により分布の形が変わる *t* 分布表による考えかたによると、不確かさは平均値 (認証値) の 95% 信頼限界 ( $U_{95\%}$ ) の値で下記の式で求められる。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで

- t* : *t* 分布表による
- SD* : 所間標準偏差
- N* : 採用データ数 (参加試験機関数)

*t* は表 10 に示したように *t* 分布表による確率で、有意水準 5% でデータ数が十分多い場合は *t* = 1.96 と正規分布と等しくなる。ISO Guide 31:1981 では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨していた。ISO Guide 31:2000 ではこの記述はないが、GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) 1995 の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、*SD* は多数の試験機関による共同実験のため、GUM に述べられた Type B の不確かさもすべて含んでいると考えた。

##### (2) 試験機関全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差)

標準物質の使用者自身のニーズに基づいて別の不確かさが計算できるよう試験機関全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差、*SD*) は認証値及び不確かさに併記した。

2×*SD*、3×*SD*が必要な場合は、使用者が自らこの値から計算を行うことができる。平均値の不確かさの桁までの表示を行った。

以上の結果に基づいて、決定した認証値と不確かさを表 11 に示し、*SD*、採用データ数を同表に併記した。

表 10 分布表

自由度 $n$	$N$	$t$	$\sqrt{N}$	$t/\sqrt{N}$
1	2	12.7060	1.414	8.9845
2	3	4.3080	1.732	2.4872
3	4	3.1820	2.000	1.5910
4	5	2.7760	2.236	1.2415
5	6	2.5710	2.449	1.0496
6	7	2.4470	2.646	0.9249
7	8	2.3650	2.828	0.8362
8	9	2.3060	3.000	0.7687
9	10	2.2620	3.162	0.7153
10	11	2.2280	3.317	0.6718
11	12	2.2010	3.464	0.6354
12	13	2.1790	3.606	0.6043
13	14	2.1600	3.742	0.5773
14	15	2.1450	3.873	0.5538
15	16	2.1310	4.000	0.5328
20	21	2.0860	4.583	0.4552
25	26	2.0600	5.099	0.4040
30	31	2.0420	5.568	0.3668
40	41	2.0210	6.403	0.3156
60	61	2.0000	7.810	0.2561

自由度  $n = N - 1$

表 11 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ標準物質の認証値  
JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134

標準物質番号	単位	成分	注 1)	注 2)	採用データ数 (N)
			認証値 ± 不確かさ	所間標準偏差 (SD)	
JSAC 0131	mg/kg	Pb	13.9 ± 0.7	1.3	18
		Cd	(< 3) 注 3)	-	4
	質量分率 (%)	Ag	0.488 ± 0.007	0.013	19
		Cu	0.102 ± 0.002	0.004	20
JSAC 0132	mg/kg	Pb	520.9 ± 8.9	18.3	19
		Cd	88.0 ± 3.2	6.5	19
	質量分率 (%)	Ag	2.98 ± 0.02	0.05	17
		Cu	1.01 ± 0.02	0.03	20
JSAC 0133	mg/kg	Pb	1022 ± 19	38	19
		Cd	832 ± 9	20	20
	質量分率 (%)	Ag	3.41 ± 0.02	0.04	18
		Cu	0.756 ± 0.009	0.020	20
JSAC 0134	mg/kg	Pb	2007 ± 25	51	19
		Cd	1530 ± 17	36	20
	質量分率 (%)	Ag	3.91 ± 0.03	0.07	19
		Cu	0.513 ± 0.009	0.020	20

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95%信頼限界 ( $U_{95\%}$ ) で、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$  で計算した ( $t$ :  $t$  分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

注 3) 括弧内の分析値は参考値。

#### 4.3 Cd 分析における測定径と測定時間の影響

本標準物質候補の成分のうち、とくに蛍光 X 線分析法の低濃度域での Cd 分析は測定感度が低いので精度よい分析値が得られにくいことから、通常の分析時において関係する測定径と測定時間について本作製委員会委員の試験機関において試料 JSAC 0132 を用いて検討を行った。検討条件は必ずしも十分ではないが、測定径と測定時間を変えてそれぞれ繰り返し 10 回分析した分析値の相対標準偏差 (RSD, sr) を求めた結果について図 3 に示した。測定時間は 100 秒では、測定径 8mm の RSD sr が 50.5%、同 28mm の値が 26.6%で、測定時間が 300 秒では測定径 8mm の RSD sr が 5.2%、同 28mm の値が 7.1%、同 25mm の値が 5.3%であり、少なくとも 300 秒以上かけて分析することが望ましい。また、測定径については、本標準物質候補は金属であり調製時に結晶粒径をできるだけ小さくなるように作製しているが、粒径に起因する偏析も考えられるため、蛍光 X 線分析法による局所分析は適切ではなく、おおよそ 10 mm 以上で分析するのが望ましいことが分かった。

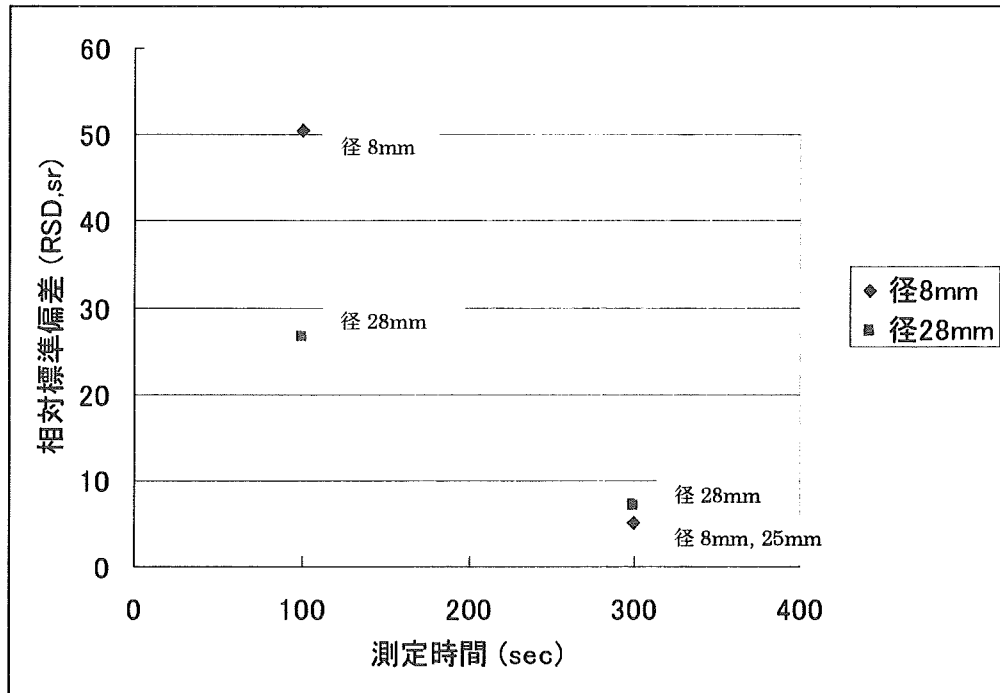


図3 Cd分析における測定径と測定時間の影響  
(試料 JSAC 0132)

## 5. 認証書

以上の結果から、本会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」に基づいて、認証書を作成した。認証標準物質の記号名称を「金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質 JSAC 0131、JSAC 0132、JSAC 0133、JSAC 0134」とし、本認証書は、主に試料の調製方法、均質性の確認、認証値の決定を行った分析方法、参加試験機関、認証日付など並びに認証値表として Pb、Cd、Ag 及び Cu 成分の認証値、不確かさ、採用データ数及び適用した分析方法を番号で表記し、さらに *SD* も併記した。認証書は付属資料 3) として巻末に添付した。認証標準物質を収納した専用容器を写真 1 に示した。

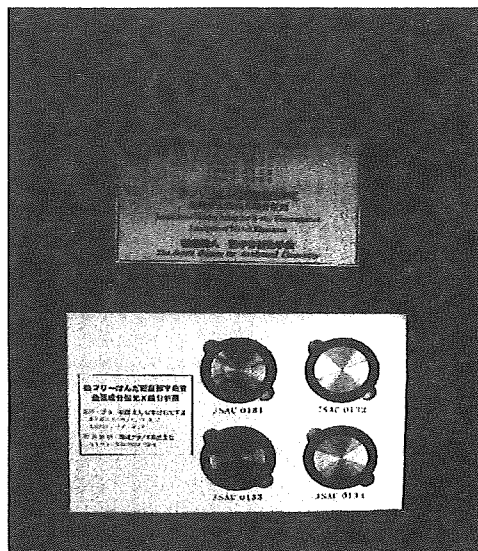


写真1 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質の外観  
(JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134)



## 6. 製品安全データシート

金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質に関する、製品安全データシート (MSDS) を作成した。同 MSDS を付属資料 4) として巻末に添付した。

## 7. おわりに

含鉛はんだは人体並びに自然環境に対して有害・汚染物質であることから、代替品として鉛フリーはんだの開発が進められてきた。さらに、EU の RoHS 規制により、Pb、Cd などの有害金属が規制対象物質となっていることから、鉛フリーはんだ標準物質の供給の要請が高くなったが、国内では認証標準物質がなかった。本会では、鉛フリーはんだとして一般的な組成である Sn·Ag·Cu 系合金を対象に、RoHS 規制対応成分としての Pb、Cd 及び鉛フリーはんだの品質管理として Ag、Cu の 4 成分を認証対象成分として、Sn·Ag·Cu 系鉛フリーはんだ金属成分蛍光 X 線分析用の認証標準物質の開発を行った。

国内では初めての認証標準物質として、2009 年 8 月から供給を開始した。

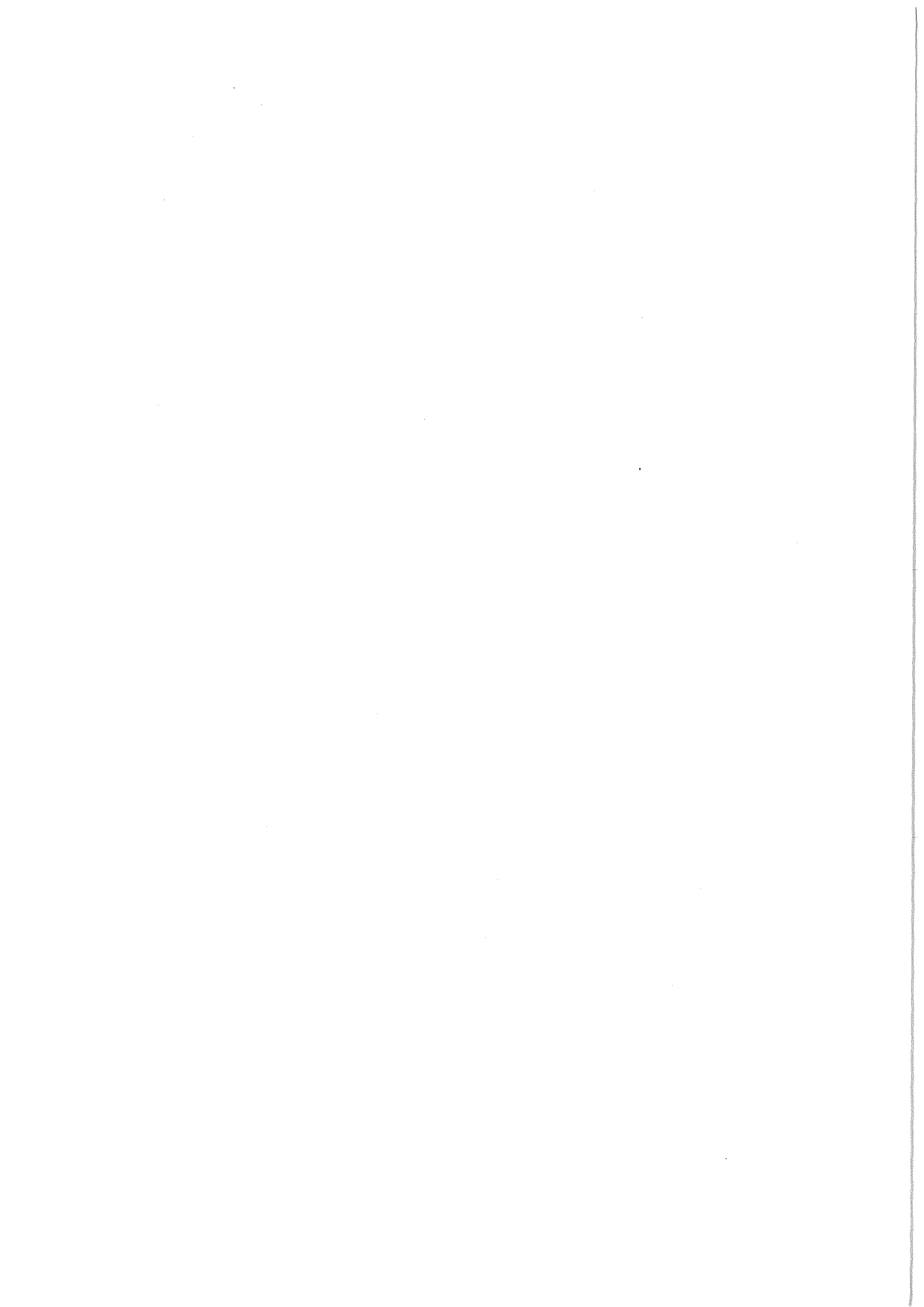
本認証標準物質は、Pb、Cd、Ag 及び Cu の含有率を変えた 4 水準で、それぞれ認証値を付与しており、蛍光 X 線分析用の検量線作成及び分析結果のバリデーション用に適用でき、また、作製方法は、金属の融解過程での酸化防止、成形時において組織を可能な限り微細化・均質化を図るための急冷凝固、圧延工程を研究開発して、偏析が少ない均質化を図ったことなどが特徴である。本認証標準物質は鉛フリーはんだの分析値の信頼性を保証するために、有効な役割を果たすものと考えている。

開発計画の立案と検討、製品の製作、そして共同実験への参加、データ解析その他多くの面でこの開発事業を支えていただいた関係者各位に深く感謝する次第である。

## 文 献

- 1) (社)日本分析化学会、標準物質委員会 : 認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル (JSAC CRM QM 002) 2009 年 6 月
- 2) 日本規格協会 : JIS Z 3910-2008 「はんだ分析方法」

以 上



有害金属成分蛍光 X 線分析用半田標準物質  
作製のための共同実験実施要領

(社)日本分析化学会  
半田標準物質作製委員会  
委員長 伊永 隆史

1. 分析試料  
JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134 (4水準)  
蛍光線分析用標準物質候補 ディスク状試料  
試料形状：30mm 径×2.0mm 厚さ、各1個
2. 分析対象成分  
Pb、Cd、Ag 及び Cu、
3. 試料採取方法  
ディスク試料を分析成分の汚染がないように配慮したドリルあるいは金バサミを用いてなるべく全面から採取する。採取試料の大きさは酸分解しやすくなるべく小さくする。
4. 分析方法  
化学分析法による。化学分析法は、貴試験機関で通常実施している分析方法を適用する。また、JIS Z 3910 2008 年版「はんだ分析方法」も参考にしてください。なお、使用した分析方法を報告書に記載してください。
5. 分析回数  
各試料とも、独立した2回の分析を行う。
6. 分析結果の報告  
(1) 報告数値の桁数は、有効数字5桁目を四捨五入して4桁とする(統計処理のため)。  
(2) 分析結果を、採用した分析方法とともに別途送付する電子ファイルの分析結果報告シートに記入し、その電子ファイルをE-メールに添付して(aono@jsac.or.jp)までお送りください。
7. 報告期限  
2009年1月20日(火) 着

参考までに試料作製時の各成分の目標含有率を下記に示す。

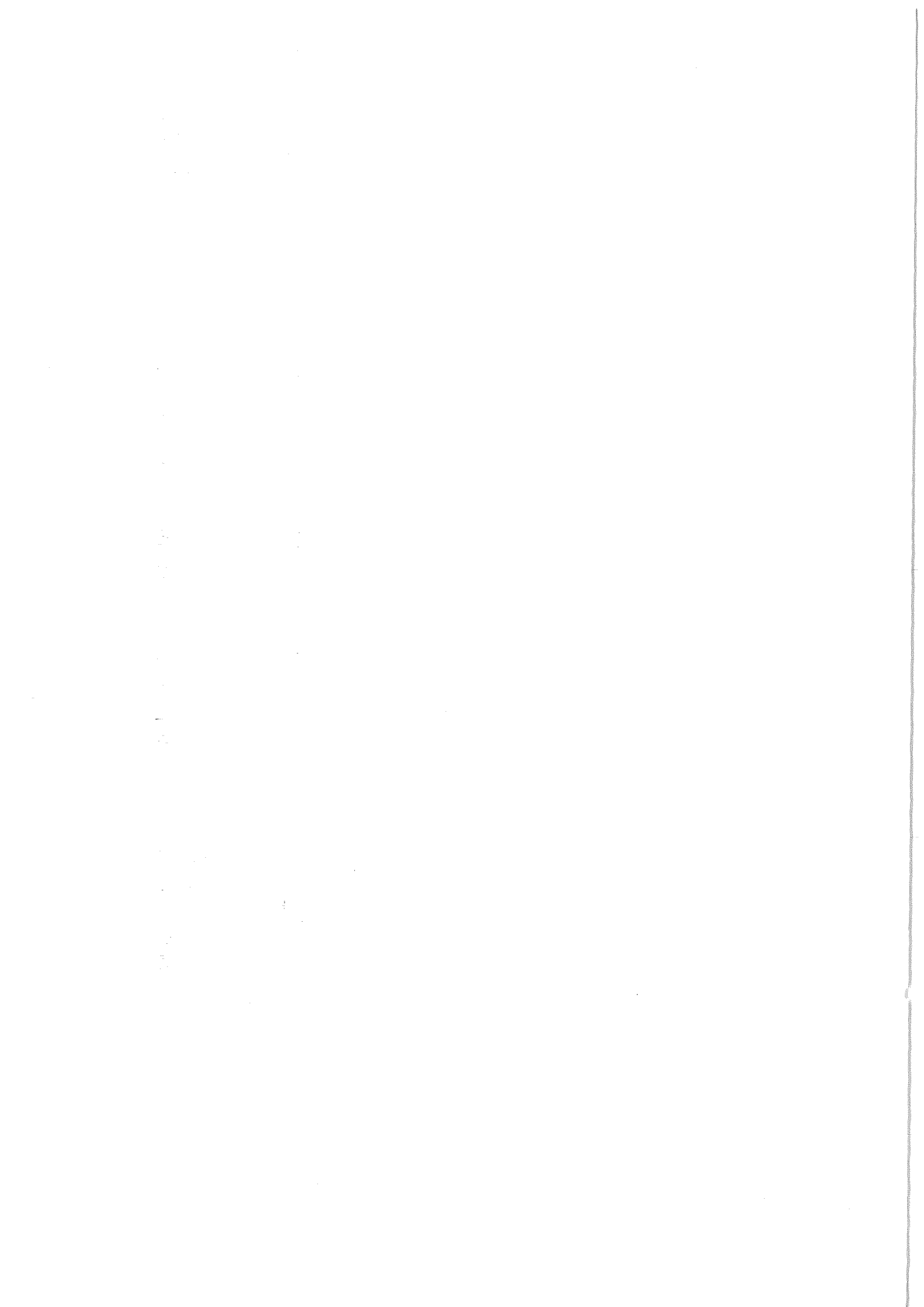
	Pb (µg/g)	Cd (µg/g)	Ag (%)	Cu (%)
JSAC 0131	13	2	0.5	0.1
JSAC 0132	500	100	3	1.0
JSAC 0133	1000	800	3.5	0.75
JSAC 0134	2000	1500	4	0.5

問合せ先

〒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 社会貢献活動部門事務局 小野昭紘

E-mail : aono@jsac.or.jp TEL : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572



2008.11.17

有害金属成分蛍光X線分析用半田標準物質共同実験 分析結果報告シート

試料 : Sn-Ag-Cu系 JSAC 0131~JSAC 0134

試験機関名	試料受領年月日
部課名	分析開始年月日
責任者名	報告年月日
担当者名	
TEL	
FAX	
E-mail	

の部分にご記入下さい

1. 分析結果

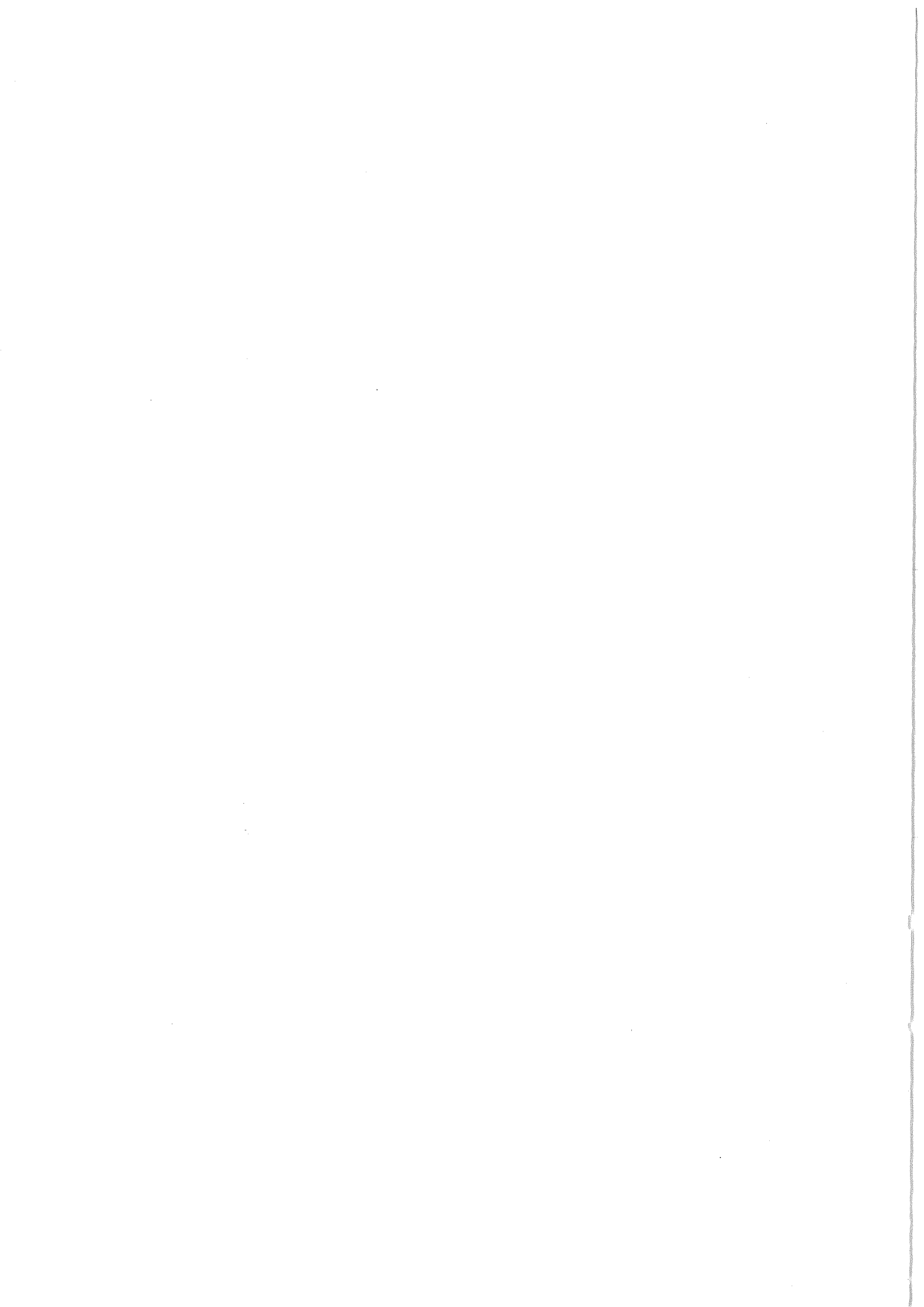
成分	Pb (µg/g)			Cd (µg/g)			Ag (%)			Cu (%)		
	試料採取量(g)	分析値1	分析値2	平均値	試料採取量(g)	分析値1	分析値2	平均値	試料採取量(g)	分析値1	分析値2	平均値
JSAC 0131				#DIV/0!				#DIV/0!				#DIV/0!
JSAC 0132				#DIV/0!				#DIV/0!				#DIV/0!
JSAC 0133				#DIV/0!				#DIV/0!				#DIV/0!
JSAC 0134				#DIV/0!				#DIV/0!				#DIV/0!

2. 分析方法

1) 試料前処理方法

2) 分析方法

3) その他特記事項





*The Japan Society for Analytical Chemistry***社団法人 日本分析化学会****認 証 書****Certified Reference Material****JSAC 0131****JSAC 0132****JSAC 0133****JSAC 0134****鉛フリーはんだ認証標準物質****金属成分蛍光 X 線分析用**

本標準物質は、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、銅(Cu)の含有率を認証したスズ(Sn) ベースのディスク状鉛フリーはんだである。表 1 にその成分含有率の認証値を示す。鉛フリーはんだに含まれるこれらの金属成分の蛍光 X 線分析にあたり、検量線作成あるいは、本標準物質も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。

本標準物質は、はんだの形状が直径 30 mm、厚さ 2.2 mm で、分析する片面を除いて樹脂に埋め込み、試料形状を直径 40 mm、厚さ 4.0 mm のディスク状に仕上げてあり、Pb、Cd、Ag、Cu の含有率がそれぞれ異なる 4 水準である。この 4 個を 1 セットとして紙製の箱に収納してある。

**使用上の注意**

1. 標準物質を容器から取り出すときは、ディスクの側面を持つようにし、測定面には触れないように注意する。
2. 使用後は容器に標準物質を収納し、ふたを閉じておく。
3. ディスクの樹脂部は有機溶剤に侵されるので、有機溶剤に接触するような環境では使用しない。また、塩化ビニールシートなど、可塑剤を含む樹脂などの上に直接置かない。
4. 標準物質を用いて実試料の分析を行なうにあたっては、材質・厚さ・表面性状などの差異が X 線強度に影響を与えることを考慮する必要がある。
5. 本標準物質に含有される Sn, Ag, Cu, Pb, Cd は労働安全衛生法における化学物質に指定されているため取り扱いに注意する。

**蛍光 X 線測定上の注意**

本標準物質は、金属試料であり調製時に結晶粒径をできるだけ小さくなるように作製しているが、粒径に起因する偏析も考えられるため、蛍光 X 線分析法による局所分析は適切ではなく、測定径はおおよそ 10 mm 以上で分析するのが望ましい。

**保管上の注意及び認証値の安定性**

本標準物質は、使用後は必ず容器に戻し、冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには、容器をプラスチックフィルムバッグなどに入れておくのが安全である。

安定性又は有効期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、

表 1 認証値 成分含有率

標準物質番号	単位	成分	注1) 認証値 ± 不確かさ	所間標準偏差 注2) (SD)	採用データ数 (N)	主な分析方法 番号は分析方法を示す 本文 認証値の決定 方法 1. を参照
JSAC 0131	mg/kg	Pb	13.9 ± 0.7	1.3	18	(1),(2),(3),(5)
		Cd	(< 3) 注3)	-	4	(1),(2),(3),(5)
	質量分 率(%)	Ag	0.488 ± 0.007	0.013	19	(1),(2),(4),(5)
		Cu	0.102 ± 0.002	0.004	20	(1),(2),(3)
JSAC 0132	mg/kg	Pb	520.9 ± 8.9	18.3	19	(1),(2),(3),(5)
		Cd	88.0 ± 3.2	6.5	19	(1),(2),(3),(5)
	質量分 率(%)	Ag	2.98 ± 0.02	0.05	17	(1),(2),(4),(5)
		Cu	1.01 ± 0.02	0.03	20	(1),(2),(3)
JSAC 0133	mg/kg	Pb	1022 ± 19	38	19	(1),(2),(3),(5)
		Cd	832 ± 9	20	20	(1),(2),(3),(5)
	質量分 率(%)	Ag	3.41 ± 0.02	0.04	18	(1),(2),(4),(5)
		Cu	0.756 ± 0.009	0.020	20	(1),(2),(3)
JSAC 0134	mg/kg	Pb	2007 ± 25	51	19	(1),(2),(3),(5)
		Cd	1530 ± 17	36	20	(1),(2),(3),(5)
	質量分 率(%)	Ag	3.91 ± 0.03	0.07	19	(1),(2),(4),(5)
		Cu	0.513 ± 0.009	0.020	20	(1),(2),(3)

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95%信頼限界 ( $U_{95\%}$ ) で、  
( $t \times SD$ )  $\div \sqrt{N}$  で計算した ( $t$ :  $t$  分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮する  
のが妥当である (本認証書付録参照)。

注 3) 括弧内の分析値は参考値。

## 標準物質の調製方法及び均質性の確認

### 1. 調製方法

JSAC 0131 は金属スズ (Sn) を、JSAC 0132、JSAC 0133、JSAC 0134 は工業用はんだをそれぞれ約 8.3kg 使用して加熱炉 (溶湯最高温度 550°C) 内で融解する。それぞれ融解させた Sn に Ag、Cu、Pb、Cd の計算量を順次添加してよくかき混ぜ融解する。酸化を防止するために溶湯表面を還元剤等で覆う。溶融はんだを放冷凝固させた後、還元剤等を除去する。再融解してステンレス鋼製金型 (W600×D215×H25 各 mm) に金属組織をできるだけ微細化・均質化を図るために、水で急冷し凝固させながら鑄込む (約 8 mm 厚さ程度)。金型から外し、表面の不純物等を研磨除去した後、圧延機ではんだの厚さを 2.4 mm に冷間圧延加工する。圧延板を回転歯により直径 30 mm のディスクを切り抜く。このようにして、Ag、Cu、Pb、Cd の含有率を変えた 4 水準からそれぞれ、JSAC 0131 を 327 個、JSAC 0132 を 303 個、JSAC 0133

を 295 個、JSAC 0134 を 326 個を作製した。均質性試験と共同実験用には上・下面を旋盤で 0.2 mm 研削して、直径 30 mm×厚さ 2.0 mm の試料を用いた。製品は直径 30 mm、厚さ 2.4 mm の試料を直径 40 mm ×高さ 5 mm のアルミニウムリングの中央に置いて樹脂を流し込んで調製した。この際、鑄込み成型した試料の下面を下向きに置く。固化した後、リングを試料から外し、樹脂面をフライス盤で研磨し、樹脂の厚さを約 4.2 mm に仕上げた後、はんだ面を旋盤で約 0.2 mm 研削し、直径 40 mm×厚さ 4.0 mm に仕上げた。はんだ自体の最終形状は直径 30 mm、厚さ 2.2 mm である。

## 2. 均質性試験

作製した 4 水準の試料について、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」<sup>文献 1)</sup>に従って均質性試験を実施した。各試料を打ち抜いた順に並べて、等間隔に各 10 個を抜き取り、Ag、Cu、Pb 及び Cd の 4 成分 について蛍光 X 線分析法（測定径：25mm）により繰り返し 2 回分析した。その結果、瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた合成標準偏差（RSD<sub>b+r</sub>）は、JSAC 0131 の Ag が 2.7%、Cu が 2.6%で、JSAC 0132 の Ag が 1.6%、Cu が 2.3%、Pb が 3.5%、Cd が 7.3%で、JSAC 0133 の Ag が 0.6%、Cu が 0.8%、Pb が 1.8%、Cd が 1.6%で、JSAC 0134 の Ag が 1.1%、Cu が 2.0%、Pb が 0.9%、Cd が 1.7%であった。各成分の瓶内、瓶間の合成 RSD は、通常の分析精度に近い値であることからいずれも均質であると判断した。これは平均的な均質性試験による結果であるが、さらに、1 枚のディスク面内における各成分の偏析状況の調査を行った。試料として JSAC 0133 と JSAC 0134 を選定して、Ag、Cu、Pb 及び Cd の 4 成分 について蛍光 X 線分析法（測定径：8 mm）により、ディスクの中心部、その上部、左部、下部、右部の順に 5 箇所について分析を行った。その結果の合成 RSD<sub>b+r</sub> は、JSAC 0133 の Ag が 0.4%、Cu が 1.2%、Pb が 0.8%、Cd が 3.8%で、JSAC 0134 の Ag が 1.3%、Cu が 2.4%、Pb が 2.5%、Cd が 4.1%であった。この結果から、ディスク面内における各成分の偏析はほとんどなく、均質であると判断した。<sup>文献 2)</sup>

## 認証値の決定方法

認証値の決定方法は、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」に従い、分析技術レベルの高い試験機関の参加による共同実験方式を採用した。すなわち、4 水準のディスク状試料を打ち抜き順に並べ、等間隔に 20 本抜き出した試料を剪定された 20 試験機関に配付し、化学分析法によって Pb、Cd、Ag 及び Cu を独立 2 回繰り返して分析し含有率を求めた。分析方法は、参考として JIS 分析方法<sup>文献 3)</sup>を提示したが、試験機関で通常実施している分析方法で行うことにした。共同実験で採用された主な分析方法はつぎの通りである<sup>文献 2)</sup>（表 1 の分析方法欄には下記の番号を示した）。

### 1. 分析方法及び分析成分

#### (1) 硝酸・塩酸混酸分解－

誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) : Ag,Cu,Pb,Cd

(2) 硝酸・フッ化水素酸混酸分解－ICP-AES : Ag,Cu,Pb,Cd

#### (3) 硝酸・塩酸混酸分解－

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) : Cu,Pb,Cd

(4) 酸分解－チオシアン酸カリウム滴定分析法 : Ag

#### (5) その他

### 2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2008 年 11 月から 2009 年 1 月の間に行われた。

## 3. 分析結果の評価と認証値の決定

報告された 20 試験機関の分析値についてロバスト法  $z$  スコアを計算し、その絶対値が 3 以上となるデータを外れ値として棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値から認証値を決定した。さらに 95%信頼限界 ( $U_{95\%}$ 、不確かさ)、所間標準偏差 ( $SD$ ) を求めて表 1 に認証値と併記した。なお、計算した不確かさの CV% が 20 % を超えるものは参考値とし、括弧を付けて表記した<sup>文献 2)</sup>。

認証日付                      2009 年 6 月 8 日

**認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)**

(財) 上越環境科学センター  
 エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 試験所  
 (財) 化学物質評価研究機構 環境技術部  
 (株) 環境技研 技術部  
 環境テクノス(株) ひびき研究所  
 コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 先端材料技術研究所  
 (株) コベルコ科研 応用化学事業部  
 (株) 島津テクノリサーチ 品質保証部  
 (株) 住化分析センター 愛媛事業所  
 住友金属テクノロジー(株) 和歌山事業部  
 (株) 東海テクノ 環境事業部  
 東芝アナリシス(株) 化学分析センター  
 (株) 東レリサーチセンター 無機分析化学研究部  
 (株) 日産アーク 研究部  
 (株) ニッテクリサーチ 材料技術部  
 ハリソン東芝ライティング(株) 開発技術統括部  
 (株) 分析センター 第 1 技術研究所  
 古河電気工業(株) 横浜研究所  
 (株) 堀場製作所 分析センター  
 (株) 三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 20 試験機関

**生産及び頒布機関**              社団法人 日本分析化学会

**調製機関**                      環境テクノス株式会社 (北九州市戸畑区中原新町 2-4)

**認証責任者**                    社団法人 日本分析化学会  
    標準物質委員会  
    委員長 保母 敏行

## 作業委員会：金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	伊永 隆史	首都大学東京 都市教養学部
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	久留須一彦	古河電気工業(株) 平塚事業所
委員	野呂 純二	(株)日産アーク 研究部
委員	水平 学	ブルカー・エイエックスエス(株) X線営業本部
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
オブザーバー	勝見 和彦	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会

## 参考文献

- 1) 日本分析化学会 標準物質委員会：「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」  
2007年6月 社団法人 日本分析化学会
- 2) 日本分析化学会編：開発成果報告書「金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質 JSAC 0131~JSAC 0134」 2009年8月
- 3) 日本規格協会：JIS Z 3910 2008 「はんだ分析方法」

問合せ先

社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 東京都品川区西五反田1丁目26-2 五反田サンハイツ 304号  
社会貢献活動部門事務局 TEL 03 (3490) 3351 FAX 03 (3490) 3572

発行日：2009年7月23日

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差(*SD*)とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界( $U_{95\%}$ )の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $t$  : スチューデントの  $t$   
 $SD$  : 所間標準偏差  
 $N$  : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを  $N$  が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 $SD$  を 1 とし、その  $SD$  を  $\sigma$  とし求めた正規分布である。曲線 b は、 $N$  が 20 の場合に  $t=2.093$  であるため、 $U_{95\%}(=2\sigma)$  が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$  の 1/2 を  $\sigma$  とし描いた正規分布である。なお、図中の横軸は  $SD$  の倍数  $k$  を目盛りとした。

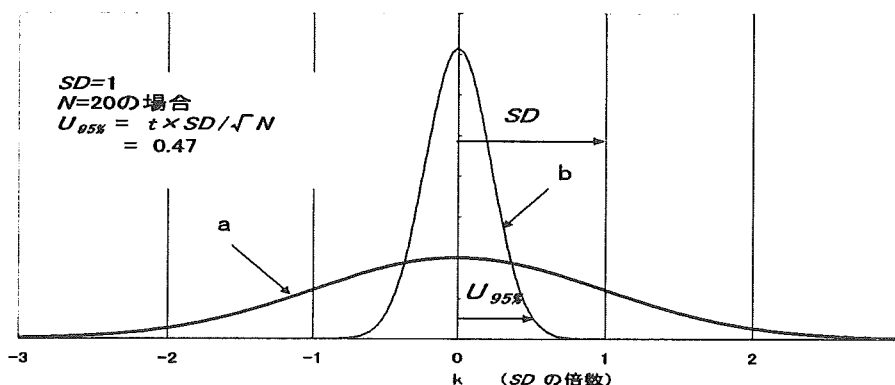


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  とし描いた正規分布

この図における  $U_{95\%}$  の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍 ( $2SD$ ) 以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める  $z$  スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \dots\dots\dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は  $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。

# 製品安全データシート

作成日 平成 21 年 7 月 23 日

## 1. 製品及び会社情報

製品名 : 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質  
製品コード番号 : JSAC 0131、JSAC 0132、JSAC 0133、JSAC 0134  
MSDS 整理番号 : MSDS-JSAC 0131、0132、0133、0134  
会社名 : 社団法人 日本分析化学会  
住所 : 〒141-0031 東京都品川区西五反田一丁目 26 番 2 号  
五反田サンハイツ 304 号  
電話番号 : TEL: 03-3490-3351  
FAX 番号 : FAX: 03-3490-3572  
緊急時の連絡先 : TEL: 03-3490-3351  
推奨用途及び使用上の制限 : 金属成分分析用の鉛フリーはんだ標準物質

## 2. 危険有害性の要約

### GHS 分類

#### 1) 物理化学的危険性

火薬類 : 分類対象外  
可燃性固体 : 分類できない  
自己反応性化学品 : 分類対象外  
自然発火性固体 : 分類対象外  
自己発火性化学品 : 分類対象外  
水反応可燃性化学品 : 分類対象外  
酸化性固体 : 分類対象外  
金属腐食性物質 : 分類できない

#### 2) 健康に対する有害性

急性毒性(経口) : 分類できない  
急性毒性(経皮) : 分類できない  
急性毒性(吸入:ガス) : 分類できない  
急性毒性(吸入:蒸気) : 分類できない  
急性毒性(吸入:粉じん) : 分類できない  
皮膚腐食性/刺激性 : 分類できない  
眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性 : 分類できない  
呼吸器感作性 : 分類できない  
皮膚感作性 : 分類できない  
生殖細胞変異原性 : 分類できない  
発がん性 : 分類できない  
生殖毒性 : 分類できない

特定標的臓器全身毒性(単回暴露) : 分類できない

特定標的臓器全身毒性(反復暴露) : 区分1(肺)

吸引性呼吸器有害性 : 分類できない

### 3) 環境に対する有害性

水生環境有害性(急性) : 分類できない

水生環境有害性(慢性) : 分類できない

### GHS ラベル要素

- ・ 絵表示 又はシンボル



- ・ 注意喚起語

危険

- ・ 危険有害性情報

長期または反復暴露による臓器(肺)の障害

### 3. 組成及び成分情報

- ・ 単一製品・混合物の区別 : 混合物  
化学名又は一般名 : スズ  
分子式 : Sn  
官報公示整理番号 : 対象外 (元素のため)  
(化審法、安衛法)  
CAS No. : 7440-31-5  
TSCA : 有り  
EINECS : 2311418

- ・ 添加物質及び濃度

- (1) 添加物質名 : 銀  
分子式 : Ag  
官報公示整理番号 : 対象外 (元素のため)  
(化審法、安衛法)  
CAS No. : 7440-22-4  
TSCA : 有り  
EINECS : 2311313  
添加物質濃度 : 表1 参照

- (2) 添加物質名 : 銅  
分子式 : Cu  
官報公示整理番号 : 対象外 (元素のため)  
(化審法、安衛法)  
CAS No. : 7440-50-8



TSCA : 有り  
EINECS : 2311596  
添加物質濃度 : 表 1 参照

(3) 添加物質名 : 鉛  
分子式 : Pb  
官報公示整理番号 : 対象外 (元素のため)  
(化審法、安衛法)  
CAS No. : 7439-92-1  
TSCA : 有り  
EINECS : 2311004  
添加物質濃度 : 表 1 参照

(4) 添加物質名 : カドミウム  
分子式 : Cd  
官報公示整理番号 : 対象外 (元素のため)  
(化審法、安衛法)  
CAS No. : 7440-43-9  
TSCA : 有り  
EINECS : 2311528  
添加物質濃度 : 表 1 参照

表 1 添加物質濃度

単位:質量分率

	銀	銅	鉛	カドミウム
JSAC 0131	0.5%	0.10%	-	-
JSAC 0132	3.1%	1.0%	0.051%	0.010%
JSAC 0133	3.5%	0.75%	0.10%	0.088%
JSAC 0134	4.0%	0.50%	0.20%	0.16%

・ 参考

付帯物質 : ポリエステル樹脂

本製品はディスク状鉛フリーはんだの片面を除いて、ポリエステル樹脂に埋め込まれている。

4. 応急措置

- ・ 吸入した場合 : 本製品は該当しない。
- ・ 皮膚に付着した場合 : 本製品は該当しない。
- ・ 眼に入った場合 : 本製品は該当しない。
- ・ 飲み込んだ場合 : 本製品は該当しない。

## 5. 火災時の措置

- ・ 消火剤 : 乾燥砂、乾燥珪藻土、炭酸ガス、粉末消火剤
- ・ 火災時の特定危険有害性 : 火災時に刺激性もしくは有毒なヒュームが発生する可能性があるため、消化の際には煙を吸い込まないように適切な保護具を着用する。
- ・ 特定の消火方法 : 風上から、水や炭酸ガスにより消火する。
- ・ 消火を行う者の保護 : 大規模な火災の場合は、呼吸器用保護具を着用する。

本製品はポリエステル樹脂に埋め込まれているため、樹脂に起因した以下の対応も必要。

- ・ 火災時の特定危険有害性 : 不完全燃焼すると一酸化炭素、二酸化炭素等の有毒ガスを発生するため、消化の際には煙を吸い込まないように適切な保護具を着用する。

---

## 6. 漏出時の措置

- ・ 人体に対する注意事項 : 人体に対する危険有害性は小さいと考えられる。
- ・ 環境に対する注意事項 : 情報が無いが、環境中に廃棄しない。
- ・ 除去方法 : ほうきなどで掃き集め、袋に入れて廃棄に備えて保管する。

---

## 7. 取扱い及び保管上の注意

- ・ 取扱い上の注意 :  
換気をよくする。使用后ただちに専用容器に収める。熱源・火花・裸火から遠ざける。
- ・ 保管上の注意 :  
直射日光に当たらない、熱源から離れた冷暗所に保管する。  
強酸化剤、酸性溶液との混触は禁止。

本製品はポリエステル樹脂に埋め込まれているため、つぎのことにも注意が必要。

- ・ 取扱い上の注意 :  
常温では引火性はないが、消防法指定可燃物であり、火気の取り扱いには注意する。
- ・ 保管上の注意 :  
直射日光に当たらない、熱源から離れた冷暗所に保管する。  
強酸化剤、酸性溶液との混触は禁止。

---

## 8. 暴露防止及び保護措置

- ・ スズ  
設備対策 : 快適な作業環境を得るため、作業箇所の密閉化及び換気・排気などを設けることが望ましい。
- 管理濃度 : データなし
- 許容濃度 : 日本産業衛生学会 ( 年版 ) データなし  
ACGIH ( 2006 年版 )  
TLV-TWA 2mg/m<sup>3</sup>  
OSHA PEL TWA 2mg/m<sup>3</sup>  
MSHA TWA 2mg/m<sup>3</sup>

## 保護具

- 呼吸器用の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。
- 手の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。
- 眼の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。
- 皮膚及び身体の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。

### ・添加物質 : 銀

- 設備対策 : 局所排気装置を使用する。  
取扱い場所の近くに、洗眼及び身体洗浄施設を設置する。
- 管理濃度 : 設定されていない。
- 許容濃度 : 日本産業衛生学会(2000年度版) 0.01mg/m<sup>3</sup> (銀及びその化合物、銀として)  
ACGIH (2000年度版) 0.1mg/m<sup>3</sup> (金属)

## 保護具

- 呼吸器用の保護具 : 防塵マスク
- 手の保護具 : 保護手袋
- 眼の保護具 : 保護眼鏡
- 皮膚及び身体の保護具 : 保護服、保護長靴

### ・添加物質 : 銅

- 設備対策 : 局所排気装置を使用する。  
取扱い場所の近くに、洗眼及び身体洗浄施設を設置する。
- 管理濃度 : 設定されていない。

## 保護具

- 呼吸器用の保護具 : 防塵マスク
- 手の保護具 : 保護手袋
- 眼の保護具 : 保護眼鏡
- 皮膚及び身体の保護具 : 保護服、保護長靴

### ・添加物質 : 鉛

- 設備対策 : 局所排気装置を使用する。  
取扱い場所の近くに、洗眼及び身体洗浄施設を設置する。
- 管理濃度 : 0.1mg/m<sup>3</sup> (鉛及びその化合物、鉛として)
- 許容濃度 : 日本産業衛生学会(2000年度版) 0.1mg/m<sup>3</sup> (鉛及びその化合物、鉛として  
アルキル鉛化合物を除く。)  
ACGIH (2000年度版) 0.05mg/m<sup>3</sup> (鉛及びその無機化合物、鉛として TWA)

## 保護具

- 呼吸器用の保護具 : 防塵マスク
- 手の保護具 : 保護手袋
- 眼の保護具 : 保護眼鏡
- 皮膚及び身体の保護具 : 保護服、保護長靴

### ・添加物質 : カドミウム

- 設備対策 : 局所排気装置を使用する。  
取扱い場所の近くに、洗眼及び身体洗浄施設を設置する。

管理濃度 : 0.05mg/m<sup>3</sup> (カドミウム及びその化合物、カドミウムとして)  
許容濃度 : 日本産業衛生学会(2000年度版) 0.05mg/m<sup>3</sup> (カドミウム及びその化合物、カドミウムとして)

#### 保護具

呼吸器用の保護具 : 防塵マスク  
手の保護具 : 保護手袋  
眼の保護具 : 保護眼鏡  
皮膚及び身体の保護具 : 保護服、保護長靴

・付帯物質 : ポリエステル樹脂

設備対策 : 快適な作業環境を得るため、作業箇所の密閉化及び換気・排気などを設けることが望ましい。

管理濃度 : データなし

許容濃度 : 日本産業衛生学会 ( 2004 年版)  
第3種粉塵 8mg/m<sup>3</sup> (総粉塵)、2mg/m<sup>3</sup> (吸入性粉塵)  
ACGIH ( 年版) データなし

#### 保護具

呼吸器用の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。  
手の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。  
眼の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。  
皮膚及び身体の保護具 : 通常の使用条件では該当しない。

---

## 9. 物理的及び化学的性質

### スズ

外観(物理的状态、形状、色等) : 粒状 銀白色  
臭い : データなし  
pH : データなし  
沸点 : 2270℃  
融点 : 231.9℃  
蒸気圧 :  $9.87 \times 10^{-4} \text{Pa} = 7.4 \times 10^{-6} \text{mmHg}(726.85^\circ\text{C})$ ;  $22.7 \text{Pa} = 0.17 \text{mmHg}(1226.85^\circ\text{C})$ ;  $85059.6 \text{Pa} = 638 \text{mmHg}(2226.85^\circ\text{C})$   
密度 : 7.265(20℃)  
溶解性 : 酸…可溶 -ただし、濃硝酸では表面に不動態を形成し溶解しなくなる。-

---

## 10. 安定性及び反応性

### スズ

安定性 : 常温・常圧で安定である。  
反応性 : 塩酸と反応して可燃性の水素ガスを発生する。  
硫酸と反応して有毒な酸化硫黄ガスを発生する。  
硝酸と反応して有毒な酸化窒素ガスを発生する。

避けるべき条件 : 酸との接触・混合  
危険有害な分解生成物 : 生成しない。

---

## 11. 有害性情報

### ・スズ

急性毒性 : データなし。  
局所効果 : データなし。

### ・銀

急性毒性 : データなし。  
局所効果 : データなし。

### ・銅

急性毒性 : マウス、腹腔内、LD<sub>50</sub>、3,500 μg/kg(RTECS)  
局所効果 : 皮膚に接触すると皮膚炎を起こす。  
毛髪と皮膚の変色を起こす。

感作性 : 皮膚感作性第2群(JSOH)

人間に対しておそらく感作性があると考えられる物質。-銅-

※RTECS = Registry of Toxic Effects of Chemical Substances

※JSOH = the Japan Society for Occupational Health (日本産業衛生学会)

### ・鉛

急性毒性 : データなし。  
局所効果 : データなし。

発がん性 : グループ2B(IARC) ヒトに対して発がん性があるかもしれない。  
-鉛及び鉛化合物(無機物)-  
グループ2B(JSOH) ヒトに対して発がん性があるかもしれない。  
-鉛及びその化合物(無機物)-

※IARC = International Agency for Research on Cancer

※JSOH = the Japan Society for Occupational Health (日本産業衛生学会)

### ・カドミウム

急性毒性 : ラット、経口、LD<sub>50</sub>、2,330mg/kg(RTECS)  
局所効果 : データなし。  
発がん性 : グループ1(JSOH) ヒトに対して発がん性がある。

※RTECS = Registry of Toxic Effects of Chemical Substances

※JSOH = the Japan Society for Occupational Health (日本産業衛生学会)

### ・付帯物質 : ポリエステル樹脂

急性毒性 (LD50 等) : データなし。  
局所効果 (皮膚、眼) : データなし。

---

## 12. 環境影響情報

- ・スズ データなし。
- ・銀 データなし。
- ・銅 データなし。

- ・鉛 データなし。
  - ・カドミウム データなし。
- 

### 13. 廃棄上の注意

- ・『廃棄物の処理及び清掃に関する法律』に基づいて処理する。その他、使用地域の関係法規制等に準拠して実施すること。
  - ・廃棄は都道府県認可の産廃業者に委託する。
- 

### 14. 輸送上の注意

- ・国連分類他輸送に関する法規制には該当しない。
  - ・運搬に際しては、直射日光を避け、転倒、落下、損傷がないように積載、梱包し容器を破損させない等の一般的な注意事項に従う。
  - ・酸類及び強酸化性物質と混載してはならない。
  - ・その他、毒物及び劇物取締法などの法令に定める規定に従う。
- 

### 15. 適用法令及び関係法令

- ・化学物質排出把握管理促進法(PRTR 法) 第1種指定化学物質
    - 法第2条第2項、施行令第1条別表第1第64号 -銀及びその水溶性化合物-
    - 法第2条第2項、施行令第1条別表第1第230号 -鉛及びその化合物-
    - 法第2条第2項、施行令第1条別表第1第60号 -カドミウム及びその化合物-  
及び施行令第4条第1号イ
  - ・労働安全衛生法
    - 名称等を通知すべき有害物
      - 法第57条の2、施行令第18条の2別表第9第322号 -すず及びその化合物-
      - 法第57条の2、施行令第18条の2別表第9第137号 -銀及びその水溶性化合物-
      - 法第57条の2、施行令第18条の2別表第9第379号 -銅及びその化合物-
      - 法第57条の2、施行令第18条の2別表第9第411号 -鉛及びその化合物-
      - 法第57条の2、施行令第18条の2別表第9第129号 -カドミウム及びその化合物-
  - ・労働基準法
    - 疾病化学物質
      - 法第75条第2項、施行規則第35条別表第1の2第4号 -銀、鉛、カドミウム-
  - ・大気汚染防止法
    - 有害物質
      - 施行令第1条 -銀、鉛、カドミウム-
  - ・水質汚濁防止法
    - 有害物質
      - 施行令第2条、排水基準を定める省令第1条 -鉛、カドミウム-
  - ・土壌汚染防止法
    - 特定有害物質
      - 施行令第1条 -鉛、カドミウム-
-

## 16. その他の情報

### 引用文献

- ・ 三津和化学薬品(株):MSDS(整理番号 MSDS・Sn・007, MSDS・Ag・011, MSDS・Cu・006, MSDS・Pb・012, MSDS・Cd・003)
  - ・ 化学工業日報社:労働安全衛生法 MSDS 対象物質全データ GHS 対応 改訂第2版
- 

### <記載内容の取扱い>

- ・ 本製品はポリエステル樹脂に埋め込まれた金属成分蛍光X線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質として使用するもので、物理化学的性質、危険性・有害性情報等に関しては、いかなる保証をするものではありません。詳細は各物質のMSDSを参照下さい。
- ・ 注意事項は、本製品の通常取扱いを対象としたものなので、特殊な取扱いを行った場合には、かならず用途、用法に適した安全対策を実施のうえご利用下さい。
- ・ 添加物質の化合物の状態と本製品になった状態との関係が不明のため、危険・有害性の評価は必ずしも十分ではないので、取扱いには十分に注意して下さい。

以上

日本分析化学会 / 標準物質委員会

	氏名	所属
委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
委員	新井 崇史	(独) 製品評価技術基盤機構 認定センター
委員	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	小川 信明	秋田大学 工学資源学部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	伊永 隆史	首都大学東京 都市教養学部
委員	田中 龍彦	東京理科大学 工学部
委員	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	平井 昭司	東京都市大学 工学部
委員	松田 りえ子	国立医薬品食品衛生研究所 食品部
委員	松本 保輔	(財) 化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	宮村 一夫	東京理科大学 理学部
委員	安井 明美	(独) 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
委員	鎗田 孝	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
事務局	木村 宗明	(社) 日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会

金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	伊永 隆史	首都大学東京 都市教養学部
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	久留須一彦	古河電気工業(株) 平塚事業所
委員	野呂 純二	(株) 日産アーク 研究部
委員	水平 学	ブルカー・エイエックスエス(株) X線営業本部
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
オブザーバー	勝見 和彦	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会 2009年8月31日 印刷 発行  
 印刷所 〒113-0033 東京都文京区本郷2-5-2 福々印刷株式会社  
 発行所 〒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  
 社団法人 日本分析化学会  
 電話 : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572  
 URL : <http://www.jsac.or.jp/>