

開発成果報告書

有害金属成分分析用 プラスチック認証標準物質

蛍光 X 線分析用

JSAC 0611-2

JSAC 0612-2

JSAC 0613-2

JSAC 0614-2

JSAC 0615-2

2012年3月1日

公益社団法人 日本分析化学会

1. はじめに

(公社)日本分析化学会は、欧州連合(EU)のRoHS指令規制に対応して有害金属含有プラスチック認証標準物質を開発・頒布してきた。蛍光X線分析用のディスク状標準試料としては微量金属含有プラスチックの開発の先駆者である明治大学工学部中村利廣教授を委員長とする有害金属分析用プラスチック標準物質作製委員会を組織して開発を行い、現在下記の標準物質シリーズを頒布中である。

- ① JSAC 0611～JSAC 0615 シリーズ (Pb, Cd, Cr)
- ② JSAC 0621～JSAC 0625 シリーズ (Hg)
- ③ JSAC 0631, JSAC 0632 シリーズ (Pb, Cd, Cr, Hg)
- ④ JSAC 0651～JSAC 0655 シリーズ (Br)

本標準物質についての要望が多く、この度、① JSAC 0611～JSAC 0615 シリーズ (Pb, Cd, Cr)の第2ロットを作製した。

第1ロットと同様の要領¹⁾で、中村利廣教授を委員長とする標準物質作製委員会を組織し、2010年に試料の作製と調製を行い、2011年に共同実験を行った。分析結果は統計処理後作製委員会に報告され、その内容について十分に精査し、認証値を決定した。

以下にその経過を報告する。

2. 標準物質の調製

2. 1 作製量

頒布予想量と現時点で確認されている耐用年数とから(9セット/年:10年分=90セット)、作製数量は90セットとした。ただし、認証値決定などの作業に35セット(均質性確認試験用:10セット、認証値決定共同分析用:20セット、予備:5セット)と合わせて、標準物質の総作製数量は125セットとした。

2. 2 有害金属成分の目標濃度

既存CRMは、Cdの濃度が一番高いもので43.4mg/kgである。その後の試作による検討や技能試験分析用試料(実績:第6回²⁾技能試験76mg/kg)から、同様の添加試薬(カドミウムシクロヘキサンプチレート)で100mg/kg前後でも均質な試料が得られていることから下記の濃度を目標濃度とした。

既存CRM		
JSAC	Cd	Pb,Cr
0611	0	0
0612	5	25
0613	10	50
0614	25	100
0615	50	200

※大まかな濃度

⇒

新規追加CRM		
JSAC	Cd	Pb,Cr
0611	0	0
0612	10	25
0613	25	50
0614	50	100
0615	100	200

※大まかな濃度

2. 3 原料

プラスチック基材にはポリエスエルを用いた。これは目的元素を含む有機金属錯体を原料プラスチックに溶解することによって、均質な金属含有量・組成の試験片が得られやすいからである。

有機金属錯体としては、テトラフェニル鉛、シクロヘキサンプチレートカドミウム及びアセチルアセトネートクロム(Ⅲ)を使用した。

2. 4 蛍光 X 線分析用ディスク状標準物質原料の調製

2. 4. 1 ディスクの製作と加工

使用するポリエステル（クリアーポリエステル）の質量に対して所定の濃度となるようにテトラフェニル鉛、シクロヘキサンプチレートカドミウム及びアセチルアセテネートクロム(III)を秤り取り、トルエンに溶解した。これにポリエステルを溶解し、硬化剤パーメック N を加えて攪拌混合した後、型枠に流し込んだ。型枠は内径 40 mm、深さ 5 mm のアルミリングで、これをガラス板の上に置いたものである。

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 4 mm に削り、バフ研磨仕上げを行い、厚さ精度を±0.02 mm レベルに仕上げた。これは蛍光 X 線分析においては試料の厚みは測定値に影響を与える大きい因子であるからである。

2. 4. 2 ディスクの均質性の確認

各水準につき無作為に 10 枚を抽出、ディスクの両面をフライス盤で研削して厚さ 4.00 ±0.02 mm とし、バフ研磨により表面仕上げを行った。蛍光 X 線分析法により Pb, Cd 及び Cr の分析を行い、均質性の確認を行った。分析条件として、Pb, Cd, Cr はピーク角度 40s、BG 角度 20s の測定時間で行ったが、0612 の Cd については、これまでの技能試験試料均質性試験結果等から十分な強度が得られないことが推測されたため、ピーク角度 240s、BG 角度 120s で測定した。

各元素の蛍光 X 線強度の相対標準偏差 (*RSD*) は、濃度結果から Pb 1%以下、Cd 3%以下、Cr 2%以下の結果が得られ概ね均質であることを確認した。0611 についてはblank であるため *RSD* は大きな値となり評価の対象にはしなかった。

別紙 1 は分析条件を示す。別紙 2 はblank 試料の JSAC 0611 を除いた濃度結果と分散分析結果としての標準偏差を示す。計算は各種規格・ガイド^{1) 2) 3)}に従って下記の式に従った。但し、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。

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

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。 $n = 10$ 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。

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

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

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

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。

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

(1)式で求められる併行標準偏差 s_r と(2)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($N = 10$ 、繰り返し数=2)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。

別紙3に、この結果をグラフ化して示した。別紙4にブランク試料のJSAC 0611についての測定値、平均値、標準偏差のみを参考までに掲載した。

3. 認証値決定のための共同実験

認証値の決定は共同実験方式によった。参加機関については過去の共同実験や技能試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製し、参加案内状を送付する形で選定した。参加した試験機関は次の19機関（五十音順）である。

- ・ SGS ファー・イースト・リミテッド日本支店 グリーンテストセンター
- ・ 一般財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所
- ・ KOA 株式会社 品質保証イニシアティブ 品質保証センター
- ・ コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社 材料技術研究所
- ・ 東邦化研株式会社 環境分析センター
- ・ 株式会社島津テクノリサーチ 品質保証部
- ・ 住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部
- ・ TDK 株式会社 評価解析センター 八幡地区
- ・ 株式会社DJK 横浜ラボトリーズ
- ・ 株式会社東レリサーチセンター 無機分析化学研究部
- ・ 日本電産株式会社 中央開発技術研究所
- ・ 日本碍子株式会社
- ・ 株式会社分析センター 技術管理本部
- ・ 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部
- ・ 株式会社三菱化学アナリティック 応用分析部
- ・ 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所
- ・ ミツミ電機株式会社 品質環境本部
- ・ 株式会社ユニチカ環境技術センター 関西事業所

- ・ ルネサス武蔵エンジニアリングサービス株式会社

各試験機関へディスク状試料 5 種各 1 枚計 5 枚を送付し、Pb, Cd 及び Cr の、いずれも化学分析による含有率の報告をお願いした。試料の破碎と化学分析方法は、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 IEC 62321⁵⁾によった。

共同実験は 2011 年 5 月から 7 月の間に実施した。

4. 分析結果及びその統計的評価（認証値案の決定及び不確かさの計算）

4. 1 報告データ

各試験機関からの報告値について、独立した 2 回の分析値の平均値を測定値とし、統計計算を行った。

4. 2 含有率の値付けのための基礎データ

共同実験結果の統計計算においては、異常値を見分け、それを除外したうえで平均値や標準偏差を求めることが必要である。当共同実験結果の統計計算においてはまずロバスト法 z スコアを計算してその絶対値が 3 以上となったものを棄却し、統計計算を行った。別紙 5 と別紙 6 に棄却を行う前の全測定値と、統計計算結果を示す。#マークはロバスト法 z スコアを計算してその絶対値が 3 以上となったものに表示した。

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。

$$z = (\text{試験機関平均値} - \text{メディアン}) / \text{NIQR} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに

メディアン (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。異常値の削除を行った後、平均値の計算及び不確かさ、所間 (室間) 標準偏差等の計算を行った結果を別紙 7 に示す。

ここで用いた項目とその意味や計算方法などについて下記に述べる。

- (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(従来法の平均値に相当)
- (4) $U95\%$: 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) *U95%CV%* : $U95\% / Average$ を%表示。
- (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 *z* スコア = (各所の値 - *Median*) / *NIQR*。但し、削除前の値を使用した。

4. 3 標準物質の認証値と不確かさの決定

異常値を除外し採用したデータの平均値を認証値とした。共同実験方式による認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35-1989⁶⁾において次のように述べられている。即ち、認証標準物質の不確かさになる要素としては、

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験所、測定者や測定方法によるもの
- 4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくものを挙げている。

認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者に留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることはできない。潜在的使用者も含めて参考になるすべての情報を含むことが必要であると記されている。

不確かさ記述の例としては

(1) 平均値の 95%信頼限界

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 Student の *t* 分布の考えかたによると、不確かさは $t \times SD / \sqrt{N}$ で表される。*t* は Student の *t* 分布の確率で、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 31-1981⁷⁾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 31-2000⁸⁾ではこの記述はないが、GUM⁹⁾ の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、*SD* は多数の試験所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¹⁰⁾。

2) 試験所全体の所間(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所全体の所間(室間)標準偏差も表示した。 $2 \times SD$, $3 \times SD$ 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。

4. 4 認証値の決定

上記の検討により表10、別紙7の *Average* と *U95%* を用い、有効数字を考慮したものを標準物質の認証値とした。

認証値 : $Average \pm U95\%$

4. 5 認証値表の利用の仕方

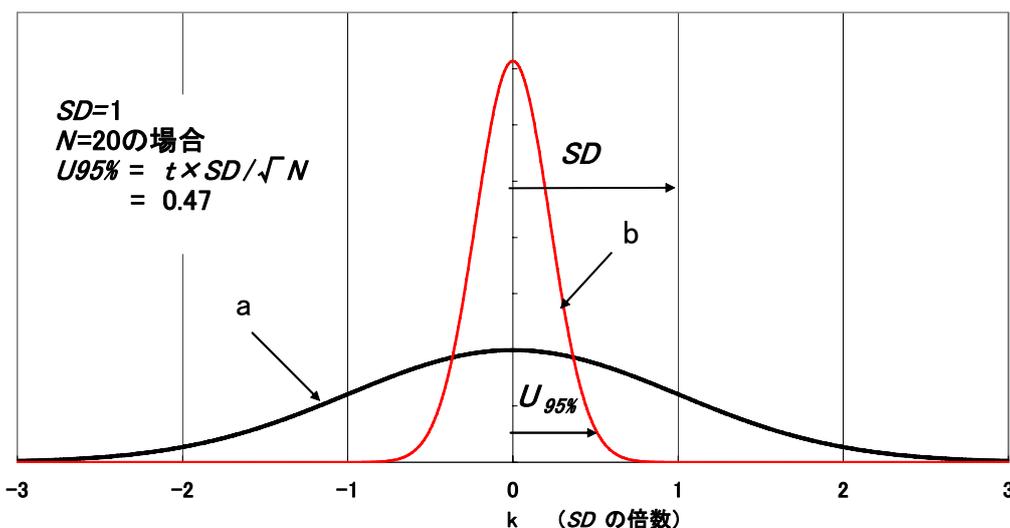
この認証標準物質には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差とが表示されている。所間（室間）標準偏差は認証値決定のために参加した試験所（異常値を除いた後）の測定値の平均値（認証値）を基準として求めた標準偏差である。認証値土の後に記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界($U_{95\%}$)の値で下記の式で求められる。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで

- t : スチューデントの t
- SD : 所間（室間）標準偏差
- N : 採用データ数（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 として、その SD を σ として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 σ として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。



この認証値の不確かさは平均値の不確かさであり、試験所においてこの標準物質を分析した場合に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すると、認証値との差が所間（室間）標準偏差の2倍以内にあることが望ましい。例えば技能試験で使われる下記の z スコア式にて計算し、その絶対値が2以下になれば「満足」な結果と評価できる。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の値} - \text{認証値}) / \text{所間（室間）標準偏差}$$

注：認証値の値付けは化学分析法で行われているので、蛍光X線による所間（室間）標準偏差は技能試験の結果などを利用する必要がある。

しかし、一つの試験所で長期間にわたり、分析を行なった場合の累積平均値は認証値との差が所間（室間）標準偏差の 2 倍以内にあるだけでは不十分で、95%信頼限界（不確かさ）内に入ることが望ましい。そうでない場合は、その試験所はバイアスを持っていると考えるのが妥当である。

試験所における長期（月単位又は年単位）にわたる測定値の平均値と認証値を比較するには E_n 値を使用するのが便利である。

$$E_n = (x - X) / (U_x^2 + U_{95\%}^2)^{0.5} \dots \dots \dots (3)$$

ここで x : 試験所の値
 X : 認証値
 U_x : 試験所の値の不確かさ
 $U_{95\%}$: 認証値の不確かさ

試験所の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = t \times SD_{WR} / \sqrt{n} \dots \dots \dots (4)$$

ここで t : スチューデントの t
 SD_{WR} : 所内標準偏差
 n : 採用データ数

注：標準物質の分析は、定期的に行う必要があるとともに特に良好な条件のみを選ぶのではなく、通常の作業条件を網羅する各種条件を選んで実施する必要がある。

5. 認証書

以上の結果より JSAC 0611-2～0615-2 の認証書を作成した。

7. 結語

ここに有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック標準物質、JSAC 0611-2～JSAC 0615-2 を再度製作した。

欧州連合 RoHS 指令によるプラスチック中の有害金属の規制による分析需要は依然として強く、その分析値は国際間取引で参照される機会が多いことから、分析値の信頼性向上はますます重要になっている。このような状況下で、この認証標準物質は引き続き有効な役割を果たすことが期待される。

業務計画の立案と検討、製品の試作、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頂いた関係者各位に深く感謝する次第である。

8. 参照資料

- 1) 日本分析化学会：有害金属成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質(Pb, Cd, Cr) 開発成果報告書, 2008
- 2) ISO 5725-2:1994(JIS Z 8402-2:1999)測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)－第2部：標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法
- 3) ISO 13528:2005(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
- 4) ISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)標準物質の認証 - 一般的及び統計学的原則
- 5) IEC 62321:2008 Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)
- 6) ISO Guide 35:1989(JIS Q 0035:1997)標準物質の認証 - 一般的及び統計学的原則 (旧版)
- 7) ISO Guide 31:1981 (JIS Q 0031:) 標準物質－認証書及びラベルの内容 (旧版)
- 8) ISO Guide 31:2000 (JIS Q 0031:2002) 標準物質－認証書及びラベルの内容
- 9) ISO et al GUM(Guide to the expression of uncertainty in measurement):1995
- 10) ISO/TS 21748:2004(JIS Z 8404-1:2006) 測定の不確かさ－第1部：測定の不確かさの評価における併行精度, 再現精度及び真度の推定値の利用の指針

別紙1

JSAC0611-0615 第2ロット 追加作製 均質性試験条件

環境テクノス株式会社
企画開発部 研究開発G

測定機器:波長分散型蛍光X線装置 Rigaku Rix 3001

	Pb測定	Cd測定	Cr測定
測定径	30mm	30mm	30mm
雰囲気	Vac	Vac	Vac
スペクトル	Pb-LA	Cd-KA	Cr-KA
TG	Rh	Rh	Rh
フィルタ	OUT	F-Zr	OUT
アッテネータ	1/1	1/1	1/1
スリット	Std.	Fine	Std.
分光結晶	LiF1	LiF1	LIF1
kV-mA	50-80	50-80	50-80
測定時間	ピーク角度 40 s, バックグラウンド角度各 20 s	ピーク角度 40 s(240s), バックグラウンド角度各 20	ピーク角度 40 s, バックグラウンド角度各 20 s

Cd測定、0612(同位置10回繰返し
を除く)のみピーク角度 240s,バック
クグラウンド角度各 120s

- ・均質性試験試料は40mmφ × 4.00mm±0.05mm厚に機械加工
- ・0611-0615各10サンプルを均質性試験に使用した
- ・JSAC0611-0615第1ロットの標準物質を使用した検量線により均質性試験用試料を定量

別紙 2

均質性試験結果

2010-08-06

瓶番号↓	0612 Pb		0612 Cd		0612 Cr	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
1	24.48	24.22	9.12	9.07	24.45	24.86
2	24.36	24.03	8.69	9.47	24.63	24.64
3	24.27	23.88	9.00	8.98	25.25	24.39
4	24.04	24.77	8.88	8.63	24.77	24.65
5	24.03	24.02	8.87	8.57	24.40	24.55
6	24.32	24.32	9.18	8.93	23.90	24.39
7	24.15	24.01	8.87	9.04	24.21	24.89
8	24.23	24.03	8.59	8.82	24.44	24.52
9	24.35	24.08	9.13	8.97	23.53	24.49
10	23.61	23.94	9.04	9.01	24.77	24.35
Average	24.157		8.943		24.504	
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
sr	0.23484	0.97%	0.216171	2.42%	0.370918	1.51%
sb+r	0.248336	1.03%	0.217803	2.44%	0.362238	1.48%
sb	0.08075	0.33%	0.026615	0.30%		
sb					-0.07977	-0.33%

0613 Pb		0613 Cd		0613 Cr	
測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
49.26	49.27	22.50	21.61	48.99	49.74
49.31	49.10	21.22	21.94	50.42	49.56
48.81	49.26	21.98	23.05	49.57	50.07
48.91	48.80	22.00	21.42	49.29	49.55
48.87	49.07	22.96	22.91	49.53	49.28
48.63	49.26	22.95	22.29	49.51	49.34
48.93	48.98	22.15	23.16	49.50	49.03
49.51	48.56	22.83	21.81	50.10	48.72
48.80	48.86	22.50	22.46	49.19	48.93
48.71	48.60	21.43	22.65	48.96	49.26
48.975		22.291		49.427	
s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
0.284289	0.58%	0.582254	2.61%	0.446878	0.90%
0.268129	0.55%	0.599034	2.69%	0.426375	0.86%
		0.140791	0.63%		
-0.09448	-0.19%			-0.13381	-0.27%

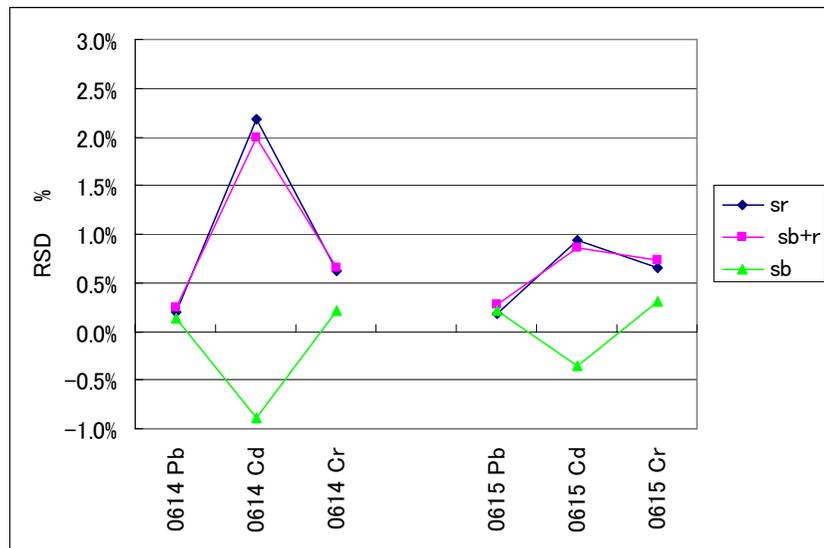
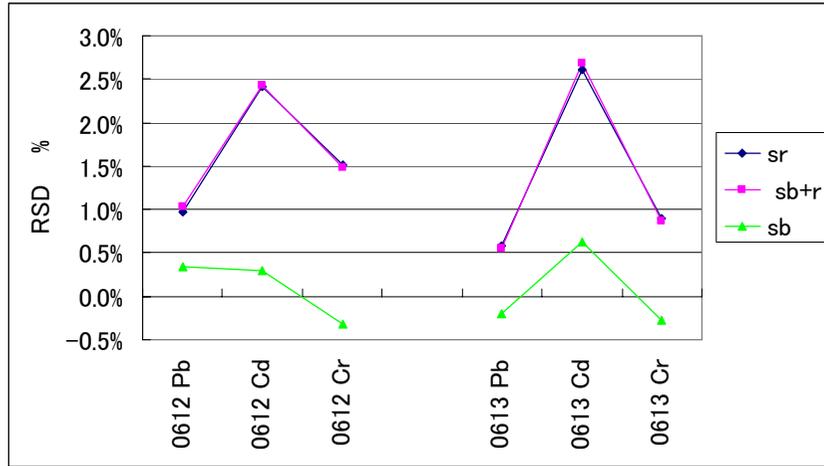
均質性試験結果

2010-08-06

瓶番号↓	0614 Pb		0614 Cd		0614 Cr	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
1	96.32	96.70	42.10	44.54	96.82	98.35
2	96.47	96.39	43.84	43.76	97.47	99.13
3	96.19	96.32	45.39	44.59	97.82	97.40
4	96.22	96.19	44.06	44.02	97.45	97.10
5	96.04	96.47	44.59	42.50	96.21	96.82
6	96.25	96.50	43.05	42.97	96.82	97.71
7	96.20	96.61	44.45	42.65	97.24	96.77
8	96.27	96.56	44.07	42.56	97.83	97.40
9	96.79	96.70	44.72	43.45	97.07	97.11
10	95.98	96.15	43.56	43.81	97.79	97.26
Average	96.366		43.734		97.3785	
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
sr	0.187776	0.19%	0.953195	2.18%	0.601993	0.62%
sb+r	0.229083	0.24%	0.871171	1.99%	0.636442	0.65%
sb	0.131221	0.14%			0.206552	0.21%
sb			-0.38683	-0.88%		

0615 Pb		0615 Cd		0615 Cr	
測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
190.17	190.16	86.88	87.19	193.79	193.29
190.76	190.30	87.31	86.87	196.71	193.22
189.74	189.19	87.10	88.45	192.95	193.04
189.84	189.66	86.18	86.52	194.22	195.25
190.34	190.39	85.89	87.23	192.57	193.61
190.80	190.89	85.39	88.30	196.15	196.41
190.72	190.80	88.00	87.47	194.00	195.18
190.13	190.04	87.00	87.02	193.08	193.02
190.61	189.81	86.79	86.43	196.05	192.10
190.30	191.32	87.22	87.68	192.68	193.71
190.2985		87.046		194.0515	
s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
0.335567	0.18%	0.809753	0.93%	1.278822	0.66%
0.516917	0.27%	0.750888	0.86%	1.412505	0.73%
0.393189	0.21%			0.599821	0.31%
		-0.3031	-0.35%		

別紙 3



別紙 4

均質性試験結果

2011-08-06

瓶番号↓	0611 Pb		0611 Cd		0611 Cr	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
1	-0.84	-0.05	-0.07	0.37	0.25	-0.10
2	-0.27	-0.55	-0.83	-0.28	0.21	-0.01
3	0.16	-0.23	0.08	-0.25	-0.04	0.03
4	-0.51	-0.40	-0.89	-0.47	-0.16	0.14
5	-0.16	-0.26	-0.26	-0.92	0.67	0.86
6	-0.18	0.00	0.63	0.42	-0.21	0.21
7	-0.31	-0.32	-0.24	0.71	0.08	-0.10
8	-0.21	-0.25	-0.03	1.03	0.01	-0.40
9	-0.40	-0.41	0.17	0.04	0.28	-0.11
10	-0.21	-0.10	-0.60	-0.38	-0.13	0.12
Average	-0.275		-0.0885		0.08	
	s		s		s	
sr	0.215		0.409		0.211	
sb+r	0.216		0.543		0.295	
sb	0.018		0.357		0.206	

別紙 5

表-1-1 JSAC 0611/0615 プラスチック認証標準物質共同実験結果 棄却前

分析所名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
JSAC 0611 Pb	-0.084	0.000	-0.040	0.375	0.035	1.335	-0.213	0.000	-0.053	-0.022
Robust Z-score	-0.714	0.000	-0.342	3.202	0.299	11.400	-1.815	0.000	-0.451	-0.187
				#	#	#				
JSAC 0611 Cd	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.09	-0.18	0.12	0.00	-0.02	-0.03
Robust Z-score	-0.952	0.000	-0.561	0.000	7.208	-14.136	9.330	0.000	-1.746	-2.230
					#	#	#			
JSAC 0611 Cr	0.39	0.00	0.04	0.00	-0.89	0.04	-0.66	0.58	-0.07	0.09
Robust Z-score	5.057	0.000	0.468	0.000	-11.351	0.449	-8.452	7.471	-0.954	1.141
					#	#	#			
JSAC 0612 Pb	24.8	23.9	23.3	24.4	20.7	24.3	24.5	23.4	24.0	23.6
Robust Z-score	1.063	-0.362	-1.234	0.386	-5.125	0.226	0.603	-1.055	-0.226	-0.739
					#					
JSAC 0612 Cd	8.9	8.5	8.8	8.8	7.5	8.9	8.8	8.6	8.4	8.5
Robust Z-score	0.991	-0.078	0.642	0.567	-3.125	0.956	0.600	0.000	-0.571	-0.257
					#					
JSAC 0612 Cr	24.0	24.1	24.8	24.7	20.3	24.1	23.6	25.6	21.9	23.7
Robust Z-score	-0.201	-0.097	0.828	0.746	-4.839	-0.126	-0.691	1.760	-2.891	-0.550
					#					
JSAC 0613 Pb	47.79	47.46	47.26	48.46	40.15	49.80	47.90	48.55	48.00	45.65
Robust Z-score	-0.485	-0.728	-0.868	0.000	-6.052	0.979	-0.405	0.068	-0.332	-2.044
					#					
JSAC 0613 Cd	23.77	21.24	22.12	21.79	18.65	22.25	21.90	22.20	21.15	21.64
Robust Z-score	2.088	-0.739	0.241	-0.118	-3.638	0.392	0.000	0.336	-0.840	-0.291
					#					
JSAC 0613 Cr	47.89	48.00	49.34	49.22	41.95	49.70	48.45	48.45	47.55	48.89
Robust Z-score	-0.622	-0.511	0.737	0.624	-6.175	1.076	-0.094	-0.094	-0.936	0.313
					#					
JSAC 0614 Pb	99.04	93.41	95.93	95.12	84.40	95.95	95.45	96.15	98.50	90.53
Robust Z-score	0.862	-0.707	-0.007	-0.233	-3.221	0.000	-0.139	0.056	0.711	-1.511
					#					
JSAC 0614 Cd	46.10	41.65	43.92	42.96	37.40	44.15	43.25	44.55	42.00	42.93
Robust Z-score	1.326	-0.744	0.313	-0.136	-2.721	0.419	0.000	0.605	-0.581	-0.150
					#					
JSAC 0614 Cr	93.525	92.701	98.068	97.364	83.250	99.600	97.200	94.300	93.150	98.620
Robust Z-score	-1.214	-1.487	0.287	0.054	-4.609	0.793	0.000	-0.958	-1.338	0.469
					#					
JSAC 0615 Pb	189.9500	191.9921	187.259	189.2325	167.5000	191.500	190.500	192.0000	198.000	193.203
Robust Z-score	-0.360	0.000	-0.834	-0.486	-4.314	-0.087	-0.263	0.001	1.058	0.213
					#					
JSAC 0615 Cd	83.5050	86.0792	88.039	85.6065	75.4000	89.450	85.800	88.4000	84.450	86.018
Robust Z-score	-0.523	0.013	0.421	-0.086	-2.212	0.715	-0.045	0.496	-0.327	0.000
					#					
JSAC 0615 Cr	189.7500	191.5223	195.505	193.7345	171.5000	192.500	194.000	190.0000	186.500	196.215
Robust Z-score	-0.820	-0.478	0.290	-0.051	-4.343	-0.290	0.000	-0.772	-1.448	0.428
					#					

表-1-1 JSAC 0611/0615 プラスチック認証標準物質共同実験結果 棄却前

分析所名	11	12	13	14	15	16	17	19	20
JSAC 0611 Pb	0.139	-0.395	-0.105	0.092	0.000	0.131	0.024	0.280	0.000
Robust Z-score	1.181	-4.310	-1.330	0.703	-0.244	1.105	0.000	2.638	-0.244
	#								
JSAC 0611 Cd	-0.04	0.00	-0.01	0.03	0.00	0.02	-0.05	0.00	0.00
Robust Z-score	-9.079	0.000	-1.349	6.489	0.000	5.867	-11.948	0.000	0.000
	#			#		#	#		
JSAC 0611 Cr	-0.21	-0.05	0.00	0.09	0.00	0.05	-0.01	-0.09	0.00
Robust Z-score	-5.919	-1.290	0.059	2.393	0.000	1.494	-0.234	-2.519	0.000
	#								
JSAC 0612 Pb	24.0	24.5	25.1	21.7	26.4	24.9	24.6	23.7	24.1
Robust Z-score	-0.824	0.000	0.911	-4.272	2.880	0.525	0.075	-1.274	-0.600
				#					
JSAC 0612 Cd	8.2	7.6	8.9	8.1	9.8	9.1	8.7	8.5	8.4
Robust Z-score	-0.564	-1.701	0.785	-0.700	2.396	1.128	0.327	0.000	-0.218
JSAC 0612 Cr	25.1	23.7	24.4	23.8	24.6	25.2	24.8	24.9	24.2
Robust Z-score	0.793	-1.725	-0.370	-1.545	0.000	0.973	0.344	0.523	-0.826
JSAC 0613 Pb	47.35	48.35	51.39	56.45	48.77	49.40	49.55	48.95	50.05
Robust Z-score	-2.157	-1.105	2.093	7.419	-0.665	0.000	0.158	-0.474	0.684
				#					
JSAC 0613 Cd	20.30	19.30	23.48	20.95	22.91	23.90	22.55	21.90	21.45
Robust Z-score	-1.103	-1.793	1.086	-0.655	0.694	1.379	0.448	0.000	-0.310
JSAC 0613 Cr	50.75	46.85	48.78	48.15	49.90	50.55	48.55	52.10	48.15
Robust Z-score	1.106	-1.087	0.000	-0.356	0.625	0.993	-0.131	1.864	-0.356
JSAC 0614 Pb	87.60	97.10	99.12	91.35	99.61	99.65	97.25	100.50	94.45
Robust Z-score	-2.522	-0.039	0.490	-1.542	0.617	0.627	0.000	0.849	-0.732
JSAC 0614 Cd	38.80	38.50	45.72	41.55	44.03	47.30	44.90	44.95	42.00
Robust Z-score	-2.075	-2.194	0.669	-0.983	0.000	1.298	0.346	0.366	-0.805
JSAC 0614 Cr	99.900	95.000	94.305	98.150	98.007	100.500	96.75	112.000	94.450
Robust Z-score	0.521	-0.828	-1.019	0.039	0.000	0.686	-0.346	3.852	-0.979
								#	
JSAC 0615 Pb	185.000	196.0000	200.310	183.000	205.741	198.000	196.50	209.5000	191.5000
Robust Z-score	-1.761	-0.077	0.583	-2.067	1.415	0.230	0.000	1.990	-0.766
JSAC 0615 Cd	83.700	78.8000	91.996	81.200	92.216	92.850	91.65	93.9500	86.0000
Robust Z-score	-1.259	-2.035	0.055	-1.655	0.090	0.190	0.000	0.364	-0.895
JSAC 0615 Cr	199.500	198.5000	194.624	194.000	199.586	199.500	197.00	235.5000	187.5000
Robust Z-score	0.277	0.000	-1.072	-1.245	0.300	0.277	-0.415	10.235	-3.043
								#	#

別紙 6

表-2-1

JSAC 0611/0615 棄却前 統計指標

	N	$ Z \geq 3$	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	CV%clas	CV%rob
JSAC 0611 Pb	19	3 16%	0.0789	0.0000	0.1682	0.3459	0.1171	-	-	-
JSAC 0611 Cd	19	5 26%	-0.0042	0.0000	0.0279	0.0573	0.0125	-	-	-
JSAC 0611 Cr	19	4 21%	-0.0366	0.0000	0.1524	0.3134	0.0780	-	-	-
JSAC 0612 Pb	19	3 16%	23.9733	24.1000	0.5960	1.2256	0.6635	2.5	5.1	2.8
JSAC 0612 Cd	19	2 11%	8.5712	8.5650	0.2568	0.5280	0.3503	3.0	6.2	4.1
JSAC 0612 Cr	19	1 5%	24.0600	24.1500	0.5925	1.2184	0.7956	2.5	5.1	3.3
JSAC 0613 Pb	19	2 11%	48.4882	48.4560	1.4533	2.9884	1.3725	3.0	6.2	2.8
JSAC 0613 Cd	19	1 5%	21.7598	21.9000	0.6619	1.3611	0.8933	3.0	6.3	4.1
JSAC 0613 Cr	19	2 11%	48.5899	48.5500	0.9881	2.0318	1.0689	2.0	4.2	2.2
JSAC 0614 Pb	19	1 5%	95.3216	95.9500	2.0909	4.2996	3.5862	2.2	4.5	3.7
JSAC 0614 Cd	19	0 0%	42.9816	43.2500	1.2752	2.6222	2.1500	3.0	6.1	5.0
JSAC 0614 Cr	19	2 11%	96.6757	97.2000	2.6044	5.3555	3.0265	2.7	5.5	3.1
JSAC 0615 Pb	19	2 11%	192.4572	191.9921	4.3454	8.9355	5.6774	2.3	4.6	3.0
JSAC 0615 Cd	19	0 0%	86.5847	86.0175	2.3860	4.9065	4.7999	2.8	5.7	5.6
JSAC 0615 Cr	19	2 11%	195.1019	194.0000	5.7023	11.7260	5.1808	2.9	6.0	2.7

別紙 7

表-2-1

JSAC 0611/0615 棄却後 統計指標

	N	Z ≥ 3	Average	Median	U95%	sr	SD(y _R)	NIQR	U95%CV%	CV%clas	CV%rob	認証値	U95%	SD
JSAC 0611 Pb	16	3	0.0115	0.0000	0.0601	4.76	0.1129	0.0686	522.9	981.4	-	0.00	± 0.06	0.11
		19%												
JSAC 0611 Cd	14	5	-0.0016	0.0000	0.0084	0.74	0.0145	0.0049	-508.5	-880.8	-	0.00	± 0.01	0.01
		36%												
JSAC 0611 Cr	15	4	-0.0086	0.0000	0.0419	6.00	0.0756	0.0467	-487.6	-880.5	-	0.00	± 0.04	0.08
		27%												
JSAC 0612 Pb	16	3	24.1700	24.1750	0.2857	2.90	0.5362	0.5226	1.2	2.2	2.2	24.2	± 0.3	0.5
		19%												
JSAC 0612 Cd	17	2	8.5626	8.5650	0.1941	0.84	0.3752	0.3039	2.3	4.4	3.5	8.6	± 0.2	0.4
		12%												
JSAC 0612 Cr	18	1	24.2689	24.2767	0.4180	2.82	0.8330	0.7389	1.7	3.4	3.0	24.3	± 0.4	0.8
		6%												
JSAC 0613 Pb	17	2	48.5103	48.4560	0.6822	1.42	1.3188	1.1935	1.4	2.7	2.5	48.5	± 0.7	1.3
		12%												
JSAC 0613 Cd	18	1	21.9326	21.9000	0.5854	0.52	1.1666	0.8767	2.7	5.3	4.0	21.9	± 0.6	1.2
		6%												
JSAC 0613 Cr	17	2	48.7740	48.5500	0.5383	0.93	1.0405	0.8803	1.1	2.1	1.8	48.8	± 0.5	1.0
		12%												
JSAC 0614 Pb	18	1	95.9284	96.0500	1.7504	0.96	3.4883	3.1793	1.8	3.6	3.3	95.9	± 1.8	3.5
		6%												
JSAC 0614 Cd	19	0	42.9816	43.2500	1.2752	0.17	2.6222	2.1500	3.0	6.1	5.0	43.0	± 1.3	2.6
		0%												
JSAC 0614 Cr	17	2	96.5640	97.2000	1.2995	0.74	2.5120	2.8506	1.3	2.6	2.9	96.6	± 1.3	2.5
		12%												
JSAC 0615 Pb	17	2	192.9228	191.9921	2.9496	0.24	5.7019	4.8555	1.5	3.0	2.5	192.9	± 3	5.7
		12%												
JSAC 0615 Cd	19	0	86.5847	86.0175	2.3860	0.06	4.9065	4.7999	2.8	5.7	5.6	86.6	± 2.4	4.9
		0%												
JSAC 0615 Cr	17	2	194.1139	194.0000	2.1223	0.05	4.1027	4.0606	1.1	2.1	2.1	194.1	± 2.1	4.1
		12%												