

開発成果報告書

**水銀成分蛍光X線分析用
プラスチック認証標準物質(ディスク状)
JSAC 0621 ~ JSAC 0625**

2006年 2月

社団法人 日本分析化学会

目次

	ページ
1. はじめに	1
2. 標準物質の調製	1
2.1 原料	1
2.2 標準物質候補の調製	2
3. 認証値決定のための共同実験	6
4. 分析結果及びその統計的評価（認証値の決定及び不確かさの計算）	8
4.1 報告データ	8
4.2 ロバスト法 σ スコアによる異常値の棄却	12
4.3 標準物質の認証値と不確かさの決定	12
4.4 含有率の値付のための基礎データ	14
4.5 共同実験結果の概要	15
4.6 認証値の決定	16
4.7 認証値表の利用の仕方	18
5. 認証書	21
6. 結 語	21
文 献	21
付属資料リスト	21
1) 水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質（ディスク状）作製材料配合表	
2) 水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質の認証値決定のための 共同実験実施要領	
3) 共同実験結果 報告シート	
4) プラスチックディスク試料の破碎方法	
5) 認証書 JSAC 0621 ~ JSAC 0625 水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準 物質（ディスク状）	



1. はじめに

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標準物質の需要が高まり、これを受け(社)日本分析化学会は共同実験方式による認証標準物質の開発に着手した。

明治大学理工学部中村利廣教授が開発した金属定量用プラスチック標準物質の製造方法に基づいて、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、クロム(Cr)、水銀(Hg)を含む有害金属成分分析用プラスチック認証標準物質としてチップ状の化学分析用(JSAC 0601-2、JSAC 0602-2)及びHgを含まないディスク状の蛍光X線分析用(JSAC 0611 ~ JSAC 0615)を作製し、社会への供給を行っている。これまでは、X線照射条件によってHg成分の損失が心配されたためHg成分の添加を行わず、そのためにHgを含有した蛍光X線分析用の標準物質がなかった。

一方、Hg成分の化学分析は熟練した分析技術が必要で、時間や手間がかかるためにHg成分を含む蛍光X線分析用の認証標準物質の供給の要請が強かった。

そこで本学会は、同標準物質の作製委員会(表1)を設立し、水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質(ディスク状)の作製に着手した。2005年6月から標準物質候補を製造し、同年7月から認証値を決定するための共同実験を開始した。共同実験に参加した15機関に分析試料を配付して共同実験を実施し、分析結果は同年8月に回収して統計処理後、委員会で審議して認証値を決定した。2006年1月から供給を開始した。

以下にその経過を報告する。

表1 Hg成分分析用プラスチック認証標準物質作製委員会名簿

	氏名	所属
委員長	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)
委員	今井 真/長谷川幹男	(株)住化分析センター 千葉事業所
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) 技術情報事業部
委員	稲本 勇	(株)日鐵テクノリサーチ 解析センター
委員	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 市原分析部
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
オブザーバー	中村 啓子	経済産業省 産業技術環境局
オブザーバー	中野 和彦	現 大阪市立大学大学院 (元 明治大学理工学部)
オブザーバー	日置 昭治	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
オブザーバー	高田 芳矩	(財)日本分析センター
オブザーバー	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
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

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(株)：株式会社、(社)：社団法人

2. 標準物質の調製

2.1 原料

プラスチック基材には不飽和ポリエステル(商品名 クリアーポリエステル、(株)エポック)を用いた。この原料を用いることは、添加するHg化合物の有機溶媒溶液に原料プラスチックを溶解する簡易な操作によってHg成分組成が均質な試験片が容易に調製できる利点がある。

BCR標準物質(現 European reference Material、ERM標準物質)などのように、ポリエチレンなどを基材とするものは加熱・混合・成型など複雑な工程を必要とし、均質化に工夫が必要

である。添加する Hg 成分としては、シクロヘキサンプチレート水銀の有機金属錯体を用いた。ポリエステル溶解には、有機溶媒としてトルエンを用いた。

2.2 標準物質候補の調製

2.2.1 ディスクの調製と加工

a) ディスクの調製

有機金属錯体のシクロヘキサンプチレート水銀を 4 水準の含有率に相当する量を秤量してそれぞれトルエンに溶解した。ポリエステル基材（パラフィン入り）を秤りとり、これに上記のトルエン溶液を加え、十分攪拌した。この混合液に硬化剤（メチルエチルイソブチルケトンパーオキサイド、商品名：パーメック N）を加え、ガラス板上に置いた内径 40mm、深さ 5mm のアルミニウム製リングの型に同溶液を手早く流し込み、6～12 時間以上放置し硬化させた。

Hg の濃度水準を、Hg 10 μ g/g、50 μ g/g、125 μ g/g 及び 250 μ g/g 含有を目標とした 4 水準のポリエステル樹脂ディスクをそれぞれ 220 個（約 1.5kg）作製した。なお、4 水準以外に空試験用としてシクロヘキサンプチレート水銀を添加しないものを同様に 220 個作製した。なお、各材料の配合割合の詳細を付属資料 1) に示した。^{注 1)}

注 1) 水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質作製材料配合と分析結果の比較

b) 加工

硬化させたポリエステル樹脂ディスクの両面をフライス盤で研削して 40 mm 径 × 4.0 mm ± 0.05 mm 厚とし、バフ研磨により最終表面仕上げを行った。

2.2.2 標準物質候補の均質性の確認

a) 均質性確認分析条件

2.2.1 b) で作製した各水準のディスク 11 個につき 1 個の割合で無作為に 20 個を採取し、蛍光 X 線分析法¹⁾により均質性の確認試験を行った。同試験は、それぞれの試料について併行条件で 2 回行った。蛍光 X 線分析装置の測定条件は表 2 の通りである。

表 2 均質性試験用蛍光 X 線分析装置の測定条件

装置	波長分散型蛍光 X 線分析装置
X 線管球	4 kw-Rh
分析線	Hg-La (9.99keV)
Filter	Cu
管電圧	50 kV
管電流	10 mA (JSAC 0623~0625)、 20 mA (JSAC 0621、0622)
分光結晶	LiF (200)
検出器	シンチレーションカウンター
測定径	30 mm
測定時間	ピーク角度：40 s、バックグラウンド角度各 20 s
測定雰囲気	真空

水銀標準物質は、照射する一次X線の線量が高いと揮散してしまうので、一次X線の線量を下げて測定を行った。しかし、Hg含有量が低い試料のJSAC 0622 (Hg見込み濃度 10mg/kg) 及び JSAC 0621 (空試験用)は、X線強度のカウント数が少ないため、管電流を 20mA まで上げて測定した。

b) 蛍光X線測定上の注意

蛍光X線測定上の注意事項を下記に示す。特に下記 b)②の「一次X線の出力」については、注意事項を遵守しない場合、標準物質の正確度を著しく損なう恐れがある。

① 分析線について

水銀の分析線には、Hg-L_α線とHg-L_β線が使用できる。しかしHg-L_β線は、樹脂中に難燃剤として含まれる臭素 (Br) のBr-K_α線とエネルギーが近接しているため、ピークが重なる。このため、測定樹脂試料中にBrが含まれている場合、Hgの分析線にはHg-L_α線(9.99keV)を推奨する。

② 一次X線の出力

本標準物質中のHgは、照射する一次X線の出力を大きくすると一部が揮散してしまう。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。もし、この出力以上で長時間の測定を行った場合、標準物質の認証値の保証はできない。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
- ・ 大気雰囲気下の場合 : 0.25 kw 以下
- ・ 真空雰囲気で Cu フィルターを入れた場合 : 0.5 kw 以下

c) 均質性試験結果

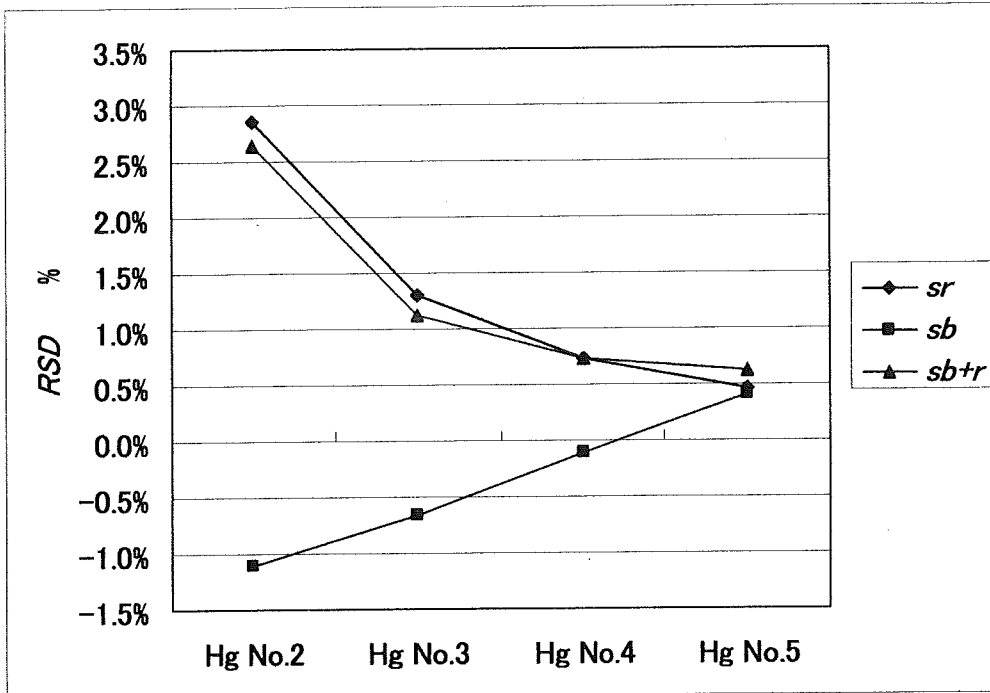
均質性試験分析結果と統計計算した結果を表3と図1に示した。下記の式によって瓶内標準偏差(併行標準偏差、 s_r)、瓶間標準偏差 s_b 及びその合成標準偏差 s_{b+r} を求めた。瓶内標準偏差 s_r は下記の式によって求められる。なお、本標準物質はディスク試料であるが統計処理上では「瓶内標準偏差」、「瓶間標準偏差」と表記した。これは別のタイプのパッケージや別の物理的形状の試料にも適用するISO Guide 35 改定版(2005年)に準拠したものである。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times 20} \sum_1^{20} (x_{i1} - x_{i2})^2 \dots \dots \dots (1)$$

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。20本のディスクで試験を行った。

表3 均質性試験結果及び統計計算結果（1試験所、蛍光X線分析による。n=2）

JSAC 0621			JSAC 0622			JSAC 0623			JSAC 0624			JSAC 0625		
No.	Hg濃度 / mg/kg		No.	Hg濃度 / mg/kg		No.	Hg濃度 / mg/kg		No.	Hg濃度 / mg/kg		No.	Hg濃度 / mg/kg	
	1 st	2 nd		1 st	2 nd		1 st	2 nd		1 st	2 nd		1 st	2 nd
1	-0.3	-0.1	1	10.1	10.7	1	53.1	51.8	1	130	131	1	260	260
2	-0.2	-0.1	2	10.4	10.5	2	53.2	53.6	2	131	129	2	256	257
3	-0.1	0.0	3	10.3	9.9	3	51.9	52.6	3	131	130	3	258	261
4	-0.3	0.2	4	10.5	9.8	4	53.1	52.8	4	131	131	4	260	259
5	-0.1	-0.2	5	9.9	10.0	5	53.1	52.1	5	131	130	5	259	260
6	0.0	-0.2	6	10.4	10.5	6	53.8	51.2	6	130	132	6	259	258
7	0.0	-0.1	7	10.7	9.8	7	53.0	52.2	7	130	130	7	257	257
8	-0.4	-0.2	8	10.1	10.5	8	52.2	53.0	8	130	130	8	262	265
9	0.0	0.2	9	10.5	10.0	9	52.8	51.6	9	131	130	9	261	257
10	0.1	-0.2	10	10.0	9.7	10	51.7	52.0	10	131	130	10	258	261
11	0.1	0.0	11	10.0	10.2	11	52.5	52.9	11	132	132	11	259	258
12	0.1	0.1	12	10.1	10.2	12	51.6	53.1	12	130	129	12	258	260
13	-0.1	0.0	13	10.4	10.4	13	51.9	52.3	13	131	132	13	260	259
14	0.2	-0.3	14	10.4	10.2	14	52.8	52.4	14	129	130	14	258	260
15	-0.1	0.2	15	10.0	9.9	15	52.0	52.9	15	133	130	15	259	259
16	-0.5	-0.5	16	10.0	10.4	16	52.3	53.1	16	131	131	16	260	260
17	-0.4	-0.4	17	9.7	10.6	17	52.0	53.1	17	131	132	17	260	261
18	-0.4	-0.5	18	10.4	10.1	18	53.0	52.6	18	129	131	18	262	259
19	-0.1	0.1	19	10.0	10.0	19	53.2	52.5	19	130	130	19	259	258
20	-0.4	0.0	20	9.9	10.2	20	52.8	52.8	20	131	128	20	258	259
平均値 / mg/kg	-0.1	-0.1	平均値 / mg/kg	10.2	10.2	平均値 / mg/kg	52.6	52.5	平均値 / mg/kg	131	130	平均値 / mg/kg	259	259
Sd / mg/kg	0.2	0.2	Sd / mg/kg	0.3	0.3	Sd / mg/kg	0.6	0.6	Sd / mg/kg	0.80	1.1	Sd / mg/kg	1.5	1.7
Rsd / %	147	226	Rsd / %	2.6	2.8	Rsd / %	1.2	1.1	Rsd / %	0.61	0.83	Rsd / %	0.59	0.66



JSAC 0622 JSAC 0623 JSAC 0624 JSAC 0625

図1 均質性試験結果 (蛍光X線分析)

<凡例>

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 : $(s_{b+tr}^2 - s_r^2)^{0.5}$ 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+tr} : 合成標準偏差

合成標準偏差 s_{b+tr} は下記の式によって求められる。

$$s_{b+tr}^2 = \frac{1}{(20-1)} \sum_1^{20} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + \frac{s_r^2}{2} \dots \dots \dots (2)$$

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

$$= \sum_1^{20} \bar{x}_i$$

$$\bar{x} = \frac{1}{20}$$

瓶間標準偏差 s_b は下記の式によって求められる。

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

(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) 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。

均質性の試験結果は、蛍光X線分析による合成標準偏差 s_{b+r} が JSAC 0623 ~ JSAC 0625 で 0.6 ~ 1.2%、JSAC 0622 で 2.8% であり、また各試料とも瓶間標準偏差 s_b は求められないほど小さく、従って本標準物質は十分に均質であることが確認された。

d) 試料の加熱減量の検討結果

成形したポリエステル樹脂内に含まれるトルエンが経過時間により質量変化があれば Hg の分析値に影響を与えるためその確認試験をつぎのように行った。ディスク試料(JSAC 0622)を小片に破碎してその中から約 1.4g を容器内に秤り取り、試料を 100℃で 0 分間から 340 分間保持し一定時間ごとに質量を測定した。その結果を表 4 に示した。

同表からも分かるように水分が除去した程度の変化量で、減量率はごく僅かであることから常温ではほとんど Hg の分析値に影響がないことが分かった。

表 4 加熱による試料の減量試験結果

標準物質番号	温度 (℃)	保持時間(min)	試料質量(g)	減量(g)	減量率(%)
JSAC 0622	100	0	1.38426	0	0.000
		30	1.38192	0.00234	0.169
		65	1.38047	0.00379	0.274
		122	1.37847	0.00579	0.418
		195	1.37801	0.00625	0.452
		280	1.37683	0.00743	0.537
		340	1.37563	0.00863	0.623

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における実績及び分析業務の専門性など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形で選定した。参加した試験機関は次の 15 機関 (五十音順) である。

- ・ イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 応用技術部
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
- ・ 株式会社 環境技研 技術 1 課
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 環境化学事業部

- ・ 株式会社 島津テクノロジーサーチ 試験分析部
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 材料技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノロジーサーチ 解析センター
- ・ 日本総研株式会社 環境技術部
- ・ 株式会社 分析センター 技術管理部
- ・ 株式会社 三井化学分析センター 構造解析研究部

認証値は、上記 15 機関の参加による共同実験結果を統計的に処理して得られたものである。すなわち、各水準について、キャストイング順にほぼ均等割で参加機関数の共同実験用試料を取り、参加機関に送付した。配付した分析方法マニュアル²⁾に準じて分析は 2 回の独立した化学分析法により含有率を求めた。

共同実験実施要領^{注 2)}、共同実験結果報告シート^{注 3)}及び適用したディスク試料の破碎方法^{注 4)}として付属資料に示した。分析方法の要旨は以下の通りである。

注 2) 付属資料 2) 認証値決定のための共同実験実施要領

注 3) 付属資料 3) 共同実験結果報告シート

注 4) 付属資料 4) プラスチックディスク試料の破碎方法

3.1 適用した破碎方法

参加機関では以下の方法にしたがって試料の破碎を行った。

- ① アルミナ乳鉢・乳棒による打撃粉碎法（アルミナ乳鉢と略記）
- ② フィルムに収納してから破碎する方法（フィルムと略記）
- ③ 機械切削法（機械と略記）
- ④ ディスクミル法（その他と記載）
- ⑤ めのう乳鉢・乳棒による打撃粉碎法（その他と記載）
- ⑥ ニッパ切断-密閉系タングステン電動鉢粉碎法（その他と記載）
- ⑦ 園芸用鋏裁断法（その他と記載）

3.2 適用した分析方法

参加機関では以下の分析方法にて分析を行った。

- ① 還流冷却/酸分解-還元気化原子吸光法（還流酸-AA と略記）
試料を硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムで分解する。尿素を加えて残存亜硝酸を分後、塩化ヒドロキシルアンモニウム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)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。
- ② 密閉系酸分解-還元気化原子吸光法（密閉酸-AA と略記）
試料を適切な試薬で密閉系内で分解した後、3.2 ①の分析方法に準じて Hg を定量する。

- ③ 開放系酸分解－還元気化原子吸光法（開放酸-AA と略記）
試料を適切な試薬により開放系内で分解した後、上記 3.2 ①の分析方法に準じて Hg を定量する。
- ④ 密閉系酸分解－電気加熱方式原子吸光法（密閉酸-ET-AAS と略記）
試料を適切な試薬で密閉系内で分解した後、溶液を電気加熱炉で原子化し、Hg による原子吸光を測定して Hg を定量する。
- ⑤ 高温燃焼－還元気化原子吸光法（高温燃焼-AA と略記）
- ⑥ 密閉系酸分解－高周波プラズマ発光分光分析法（密閉酸-ICP-AES と略記）
試料を適切な試薬で密閉系内で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Hg による発光強度を測定して Hg を定量する。
- ⑦ 密閉系酸分解－高周波プラズマ質量分析法（密閉酸-ICP-MS と略記）
試料を適切な試薬で密閉系内で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Hg の m/z におけるイオン電流を測定して Hg を定量する。

4. 分析結果及びその統計的評価（認証値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分析値を取りまとめた結果、4 試験機関の分析値が JSAC 0621 を除いた 4 試料について、他試験機関の分析値と比べて大きく低値を示したので再分析を行った。再分析値と差し替えて 5 試料の独立 2 回の分析値の平均値を求めた結果を表 5（棄却前）に示した。各試験機関の分析値と再分析結果を併せてバーチャートで表示したものを図 2 に示した。なお、参考として各試験機関で採用した破碎方法、分解方法及び測定方法を表 6 に示した。

(#:ロバスト法 zスコア 絶対値が3以上)

表5 ディスク状試料の共同実験分析結果 (棄却前)

試験所番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
No.1			0.03387			0.45		0.021385		0.1709	0.0024	0.2892	0.04807		
z-score			0			3.331464		-0.099953		1.0970382	-0.251943	2.0441273	0.1136827		
No.2	9.937	10.605	10.1725	10.235	9.9055	10.45	10.405	9.7465	9.96	10.34	9.4505	9.5675	10.0295	9.823	9.3
z-score	-0.061714	1.7306675	0.5701811	0.7378815	-0.146235	1.3147706	1.1940264	-0.572864	0	1.0196181	-1.367093	-1.053158	0.1864828	-0.367599	-1.770916
No.3	48.05	49.785	50.795	49.23	40.385	52.2	48.57	48.94	51.86	48.04	46.83	50.03	48.51	47.075	46.775
z-score	-0.298498	0.6974521	1.2772272	0.3788629	-4.698474	2.0837459	0	0.2123928	1.8885741	-0.304238	-0.99882	0.8380906	-0.034442	-0.858182	-1.030392
No.4	119.75	125.05	121.05	126.75	118.85	124.4	120.8	121.05	126.7	121.45	114.95	124.45	119.15	119.2	112.9
z-score	-0.334034	1.0277984	0	1.4646085	-0.565287	0.8607787	-0.064237	3.651E-15	1.4517611	0.1027795	-1.567388	0.8736261	-0.488203	-0.475355	-2.094133
No.5	231.6	249.1	245.35	248.3	259.35	247.4	244.45	250.65	259.4	247.25	226.7	255.45	247.25	231.75	222.35
z-score	-1.792914	0.2119419	-0.21767	0.1202913	1.3862146	0.0171845	-0.320777	0.3895148	1.3919427	0	-2.354273	0.9394181	0	-1.775729	-2.852623

* No.1の空欄部は各試験所の分析報告値が0または検出下限以下の表示であったので統計計算から除外した。

表6 試料の破砕法、分解法及び測定法

試験所No→ 方法区分→	1			2			3			4			5		
	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法
No. 3	その他	その他	AA	機械	密閉酸	ICP-AES	その他	密閉酸	AA	フィルム	還流酸	AA	その他	その他	ET-AAS
No. 4	その他	その他	AA	機械	密閉酸	ICP-AES	その他	密閉酸	AA	フィルム	還流酸	AA	その他	その他	ET-AAS
No. 5	その他	還流酸	AA	機械	密閉酸	ICP-AES	その他	密閉酸	AA	フィルム	還流酸	AA	その他	その他	ET-AAS
0	その他	還流酸	AA	機械	密閉酸	ICP-AES	その他	密閉酸	AA	フィルム	還流酸	AA	その他	その他	ET-AAS
0	その他	還流酸	AA	機械	密閉酸	ICP-AES	その他	密閉酸	AA	フィルム	還流酸	AA	その他	その他	ET-AAS
試験所No→	6			7			8			9			10		
方法区分→	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法
No. 1	フィルム	還流酸	AA	その他	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA
No. 2	フィルム	還流酸	AA	その他	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA
No. 3	フィルム	還流酸	AA	その他	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA
No. 4	フィルム	還流酸	AA	その他	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA
No. 5	フィルム	還流酸	AA	その他	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA
試験所No→	11			12			13			14			15		
方法区分→	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法	破砕法	分解法	測定法
No. 1	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA
No. 2	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA
No. 3	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA
No. 4	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA
No. 5	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	AA

ディスクの破砕方法

- (1) アルミナ乳鉢・乳棒による打撃粉砕法
- (2) アルミナを用いる破砕・切断法
- (3) 機械切削法
- (4) その他

分解方法

- (1) 還流冷却/酸分解→還流酸
- (2) 開放系酸分解→開放酸
- (3) 密閉系酸分解→密閉酸
- (4) その他→(簡略に方法を記入)

測定方法

- (1) (還元酸化) 原子吸光法→AA
- (2) 高周波プラズマ発光分析法→ICP-AES
- (3) 高周波プラズマ質量分析法→ICP-MS
- (4) 電気加熱方式原子吸光法→ET-AAS
- (5) その他→(簡略に方法を記入)

注) Lab 1: (園芸用鉢で裁断)
(開放系 加熱酸化)

Lab 3: 試料の粉砕方法はニツパーで5mm角程度に小さくした後

Lab 5: 密閉系のタングステン製電動鉢による粉砕を採用した。
破砕後、電気加熱方式原子吸光法より測定。抽出操作はしておりません。

Lab 7: 密閉系のタングステン製電動鉢による粉砕を採用した。

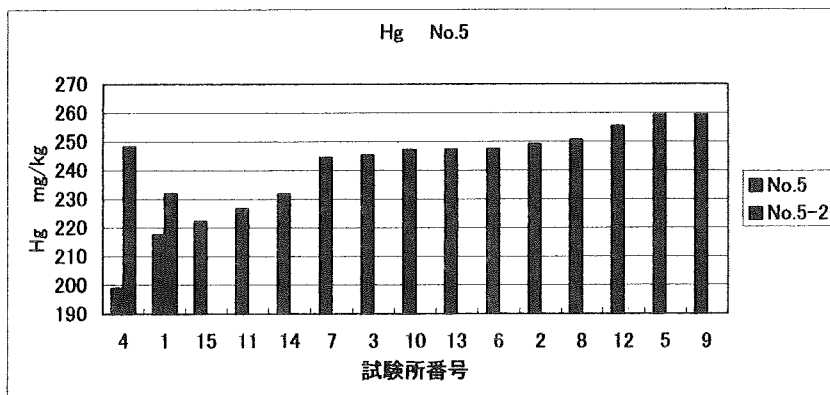
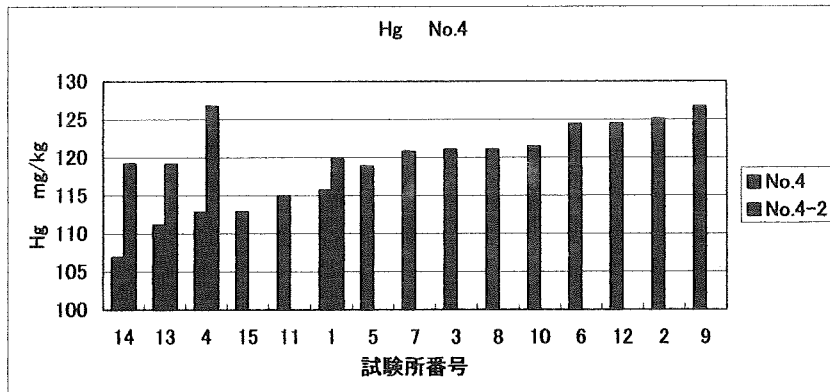
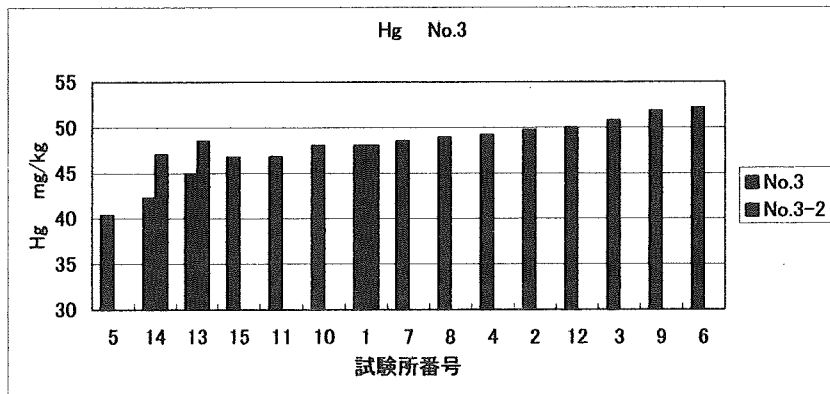
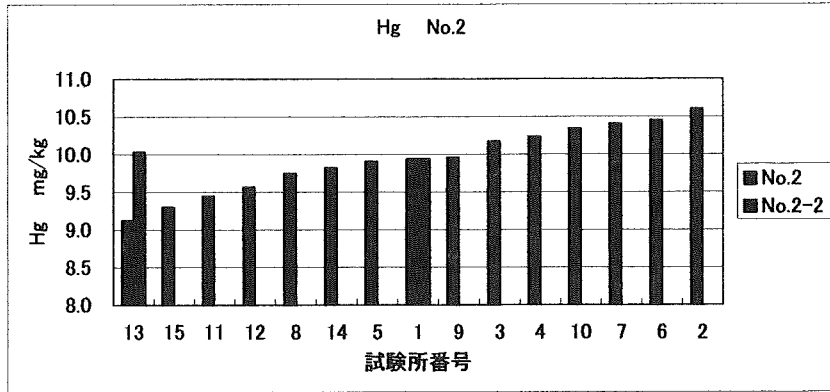


図2 共同実験結果の分析値バーチャート (濃い色が再分析値)

4.2 ロバスト法 z スコアによる異常値の棄却

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異常値とみなし、作製委員会で総合的に判断してそれを除いたのち、統計計算を行った。異常値とみなされた値はその z スコアのみが#マークとともに表5に示した。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。

$$z = (\text{試験機関平均値} - \text{メディアン}) / NIQR \dots\dots\dots (4)$$

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。

4.3 標準物質の認証値と不確かさの決定

認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35-1989に次のように述べられている。すなわち、認証標準物質の不確かさになる要素としては、

- 1) 物質の不均質さによるもの
- 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も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。不確かさの考え方として、下記の(1)、(2)に記述した。

(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 31-1981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と考えた。

平均値の不確かさを表すために標準偏差に乗ずる係数 (t 分布、95%信頼限界) は表7による。分析値の不確かさは小数点以下1桁の表示とし、濃度値は不確かさの表示桁まで表示した。

(2) 試験所全体の標準偏差 (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に試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差) 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。濃度値の不確かさの桁までの表示を行った。

表7 t 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 $n = N - 1$

4.4 含有率の値付けのための基礎データ

異常値の削除を行った後、平均値の計算及び不確かさ、室間（所間）標準偏差等の計算を行った結果を表8（棄却後）に示す。平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来の統計手法によった。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) *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%* : $U_{95\%} / \text{average}$ を%表示。
- (8) *CV%clas* : $SD / \text{average}$ を%表示した。相対標準偏差 *RSD*に同じ。
- (9) *CV%rob* : $NIQR / \text{median}$ を%表示した。
- (10) ロバスト法 *z*スコア = (各所の値 - *median*) / *NIQR*。但し、削除前の値を使用した。

表8 ディスク状試料共同実験結果の統計計算結果（棄却後）

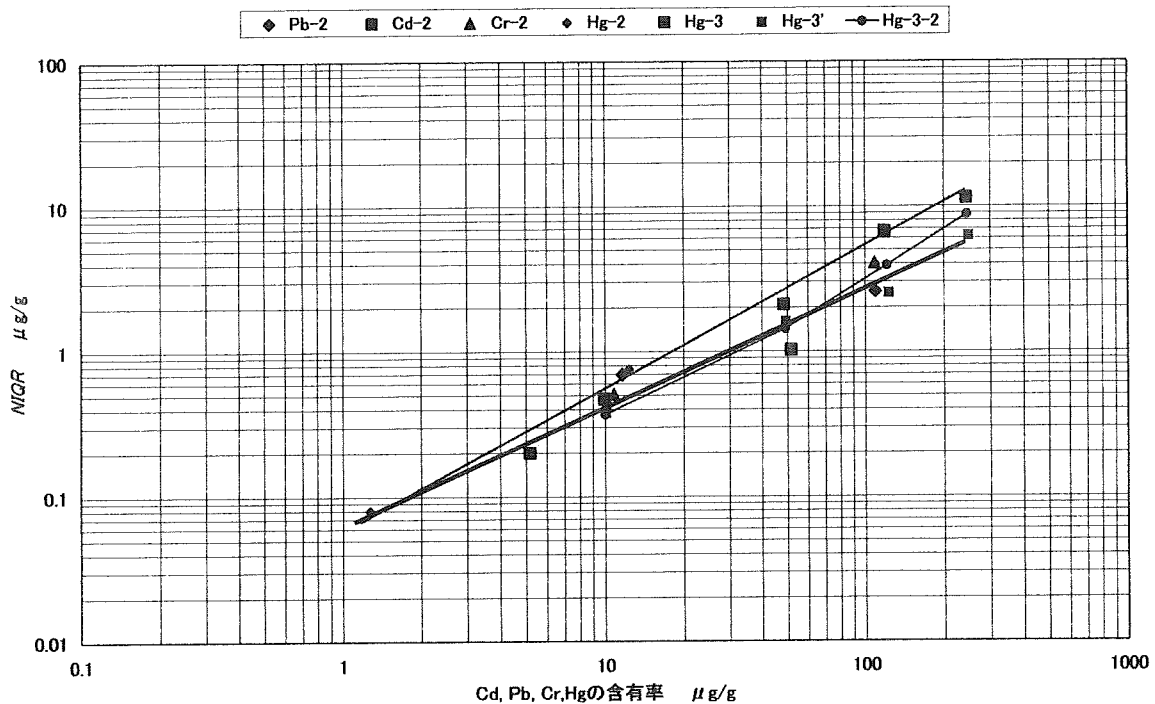
試料	<i>N</i>	$ z \geq 3$	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U_{95%}</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U_{95%}CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>	認証値	±	不確かさ
No.1	6	1	0.094	0.041	0.118	0.1	0.086	125.334	119.411	209.320	0.1	±	0.1
z-score		17%											
No.2	15	0	9.995	9.960	0.211	0.4	0.373	2.106	3.803	3.742	10.0	±	0.2
z-score		0%											
No.3	14	1	49.049	48.755	0.999	1.7	1.428	2.037	3.529	2.929	49.0	±	1.0
z-score		7%											
No.4	15	0	121.100	121.050	2.198	4.0	3.892	1.815	3.278	3.215	121.1	±	2.2
z-score		0%											
No.5	15	0	244.423	247.250	6.273	11.3	8.729	2.567	4.634	3.530	244.4	±	6.3
z-score		0%											

* *CV% clas* : *CV% classical*

* *CV% rob* : *CV% robust*

4.5 共同実験結果の概要

- 1) 各試験所の2分析値の平均値を測定値として統計計算を行った結果、所間相対標準偏差は5%以下である。また95%信頼限界の不確かさは3%以下である。参考までに、チップ状プラスチック認証標準物質 (JSAC 0601-2 : Pb、Cd、Cr、Hg) と本認証標準物質において含有率と標準偏差 (*NIQR*) との関係を図3に示した。今回極端に低値を示した試験機関について再分析を行い、その値に差し替えて統計処理を行うと、良好な結果が得られたチップ状プラスチック認証標準物質とほぼ同等な結果が得られる。ただし、含有率が高くなると精度が悪くなる傾向にある。
- 2) 添加量からの計算濃度に対する認証値 (候補) との比について各試料と比較した結果を図4に示した。Hgの高濃度では同低濃度やJSAC 0601-2、JSAC 0602-2 のPb、Crに比べてその比率が1.0より低く、JSAC 0601-2、JSAC 0602-2 のHgと同等 (約0.95) である。この原因については現在不明であるが、今後の課題として検討を要する。



-2 : JSAC 0601-2 の認証値 -3 : 今回再分析した値と差し替える前
 -3' : 今回低値を示した全ての値を棄却 -3-2 : 今回再分析し改善された値と差し替え

図3 共同実験におけるロバスト標準偏差 (*NIQR*)

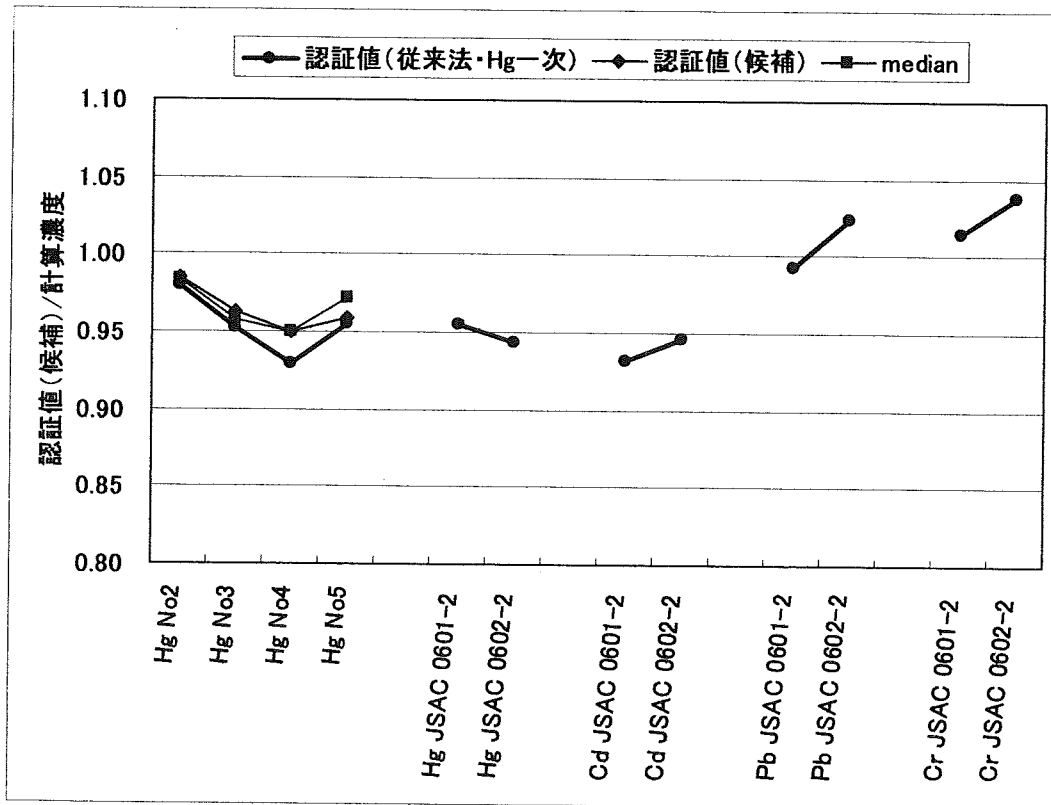


図4 計算濃度と認証値との比

4.6 認証値の決定

上記の検討により表8のaverageと $U_{95\%}$ を用い、有効数字を考慮した $average \pm U_{95\%}$ (小数点以下1桁) を標準物質の認証値とした。なお、Hg無添加の空試験用試料の認証値は参考値(1未満)として表示した。

それぞれの記号名称は、水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質(ディスク状) JSAC 0621、同JSAC 0622、同JSAC 0623、同JSAC 0624、同JSAC 0625とする。認証値をそれぞれ表9に示す。また、これら認証標準物質の形状と専用容器を写真1に示す。

表9 JSAC 0621 ~ JSAC 0625 プラスチック認証標準物質 (ディスク状) の認証値

試料番号	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} ($\mu\text{g/g}$)	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 本文 認証値決定の 分析方法 3.2 参照
JSAC 0621 (空試験用)	参考値 1 未満	—	—	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0622	10.0 ± 0.2	0.4	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0623	49.0 ± 1.0	1.7	14	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0624	121.1 ± 2.2	4.0	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0625	244.4 ± 6.3	11.3	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦

注1) 不確かさは95%信頼限界で (Studentの $t \times$ 所間標準偏差 SD) \div (採用データ数 N 平方根)で計算した。この表の不確かさは認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差 (SD)も考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

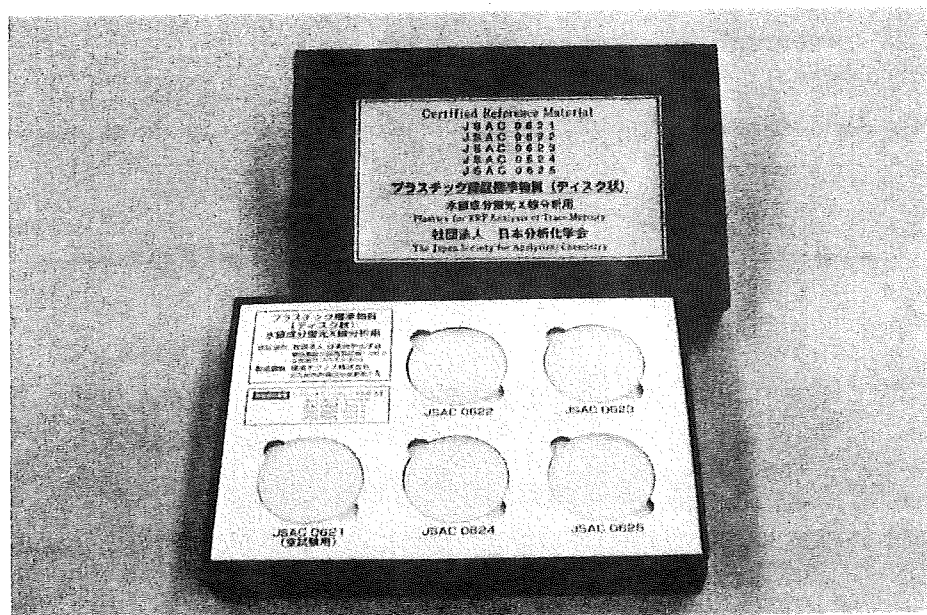


写真1 水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質 (ディスク状)
(JSAC 0621 ~ JSAC 0625)

4.7 認証値表の利用の仕方

4.7.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係

この認証書には認証値の不確かさと所間（空間）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の場合を例として図5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。

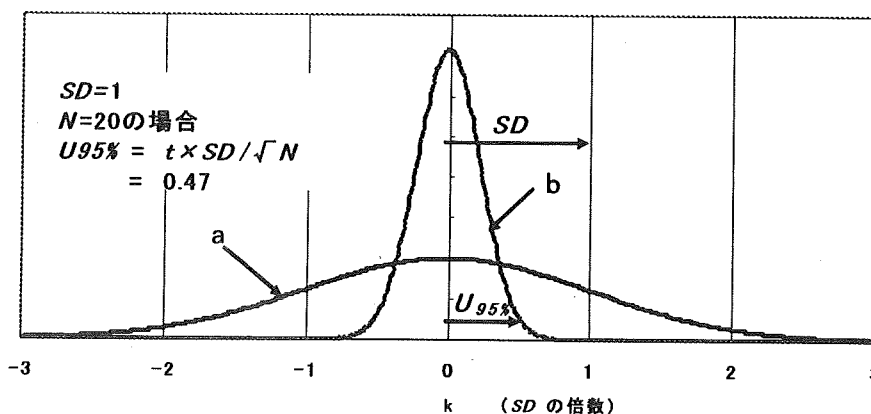


図5 SD と $U_{95\%}$ の1/2を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。

4.7.2 所間標準偏差を利用する場合

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標準偏差の2倍以内にあることが望ましい。これは、例えば技能試験でzスコアの絶対値が2以下に入ることと同等であ

る。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の値} - \text{認証値}) / \text{所間標準偏差} \dots\dots\dots (6)$$

7 試験所 (A-G) が 4 回にわたり実施した共同実験結果の z スコアの例を図 6、7 に示す。図 6 はある類似の測定の 4 回にわたる共同実験において、結果が良好であった 7 試験所(A~G)の測定値の z スコア値と試験回数との関係をそのままプロットしたものである。いずれの試験所も z スコアの絶対値が 2 以下であるが、必ずしも付与値の不確かさの範囲内には入っていない。

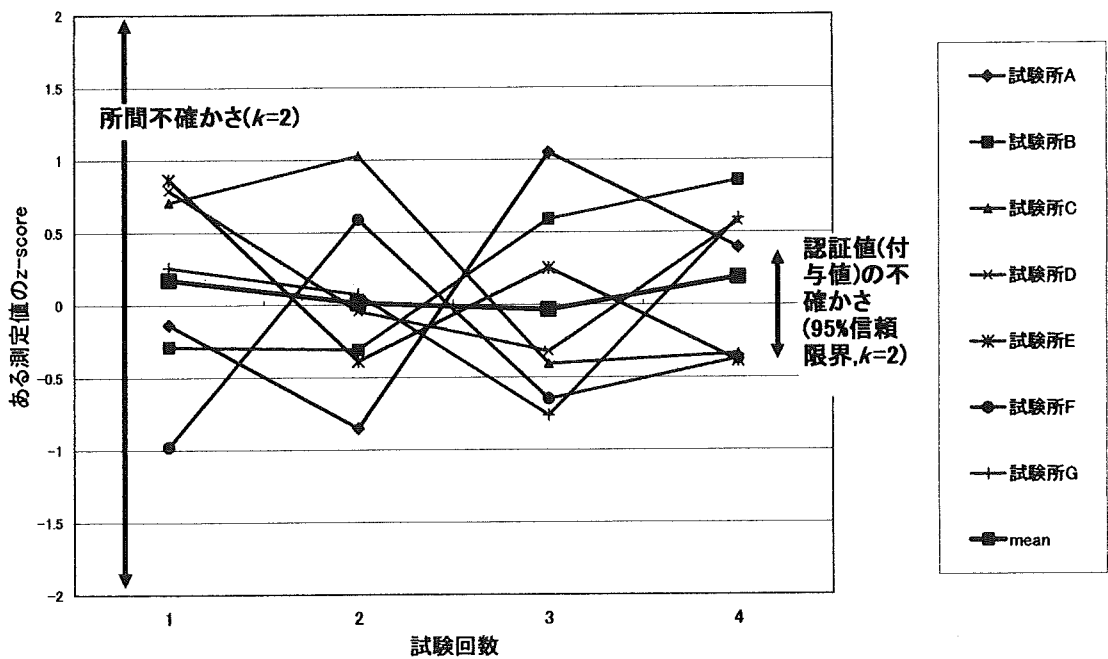


図 6 共同実験における各試験所のある測定値の z スコアの例

4.7.3 認証値の不確かさを利用する場合

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。これらに関して、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 En 値を使用するのが便利である。

$$En = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5} \dots\dots\dots (7)$$

- 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_X : 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。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{n} \dots \dots \dots (8)$$

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。

参考 : N (又は n)、 t 、 \sqrt{N} (又は \sqrt{n}) 及び t/\sqrt{N} (又は t/\sqrt{n}) の関係については、表 7 を参照。

また認証値の不確かさは室間標準偏差を \sqrt{n} で除しているため、試料の不均質性に相当する不確かさより小さいこともあり得る。同一瓶内の非常に接近した試料を併行条件で分析したとき異なった値を示すが、この違いは試料の不均一性と分析そのもののばらつきによって生じるものであり、これを分別することはできない。従って、多くの試料を分析してその平均値と不確かさを求め、認証値とその不確かさとの比較から、分析の精確さを確かめることが必要である。

図 7 は図 6 と同じ試験所の測定値の z スコア値と試験回数を示すが、試験回数ごとの z スコアの累積平均値をプロットしたものである。いずれの試験所も 3~4 回以降の累積平均値は付与値の不確かさの範囲内にあり、これらの試験所にはバイアスがないことがわかる。

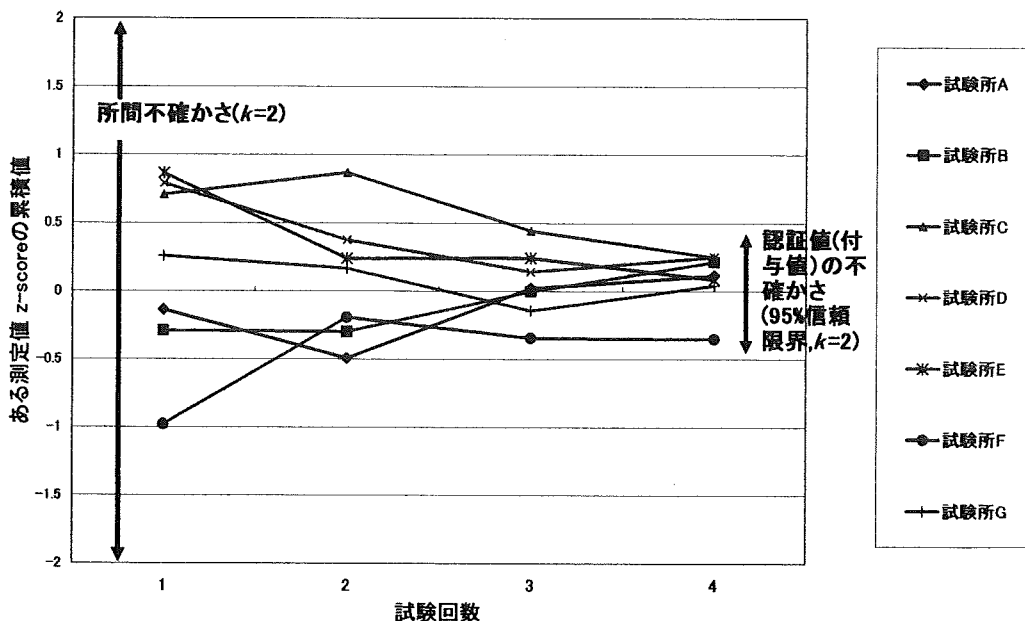


図 7 共同実験における各試験所のある測定値の z スコア累積値の例

5. 認証書

以上の結果より JSAC 0621～JSAC 0625 の認証書を付属資料 5^{注5)}のように作成した。

注5) 認証書 JSAC 0621 ～ JSAC 0625 水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質(ディスク状)

6. 結 語

ここに水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質、JSAC 0621、JSAC 0622、JSAC 0623、JSAC 0624、JSAC 0625 (ディスク状)を作製した。ここで用いられた作製手法は溶液試料を原料とする方法であり、製品の均質性を保証するすぐれた手段である。

欧州連合によるプラスチック中の有害金属の規制は我が国では RoHS 指令としてよく知られており、その対策としての分析需要は今後大きく成長することが予想されている。その分析値は国際間取引で参照される機会が多いと思われ、分析値の信頼性は十分に担保されなければならない。水銀成分についての蛍光 X線分析用認証標準物質は今まで作製していなかったもので、そのような場ではこの認証標準物質は有効な役割を果たすと考える。

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。

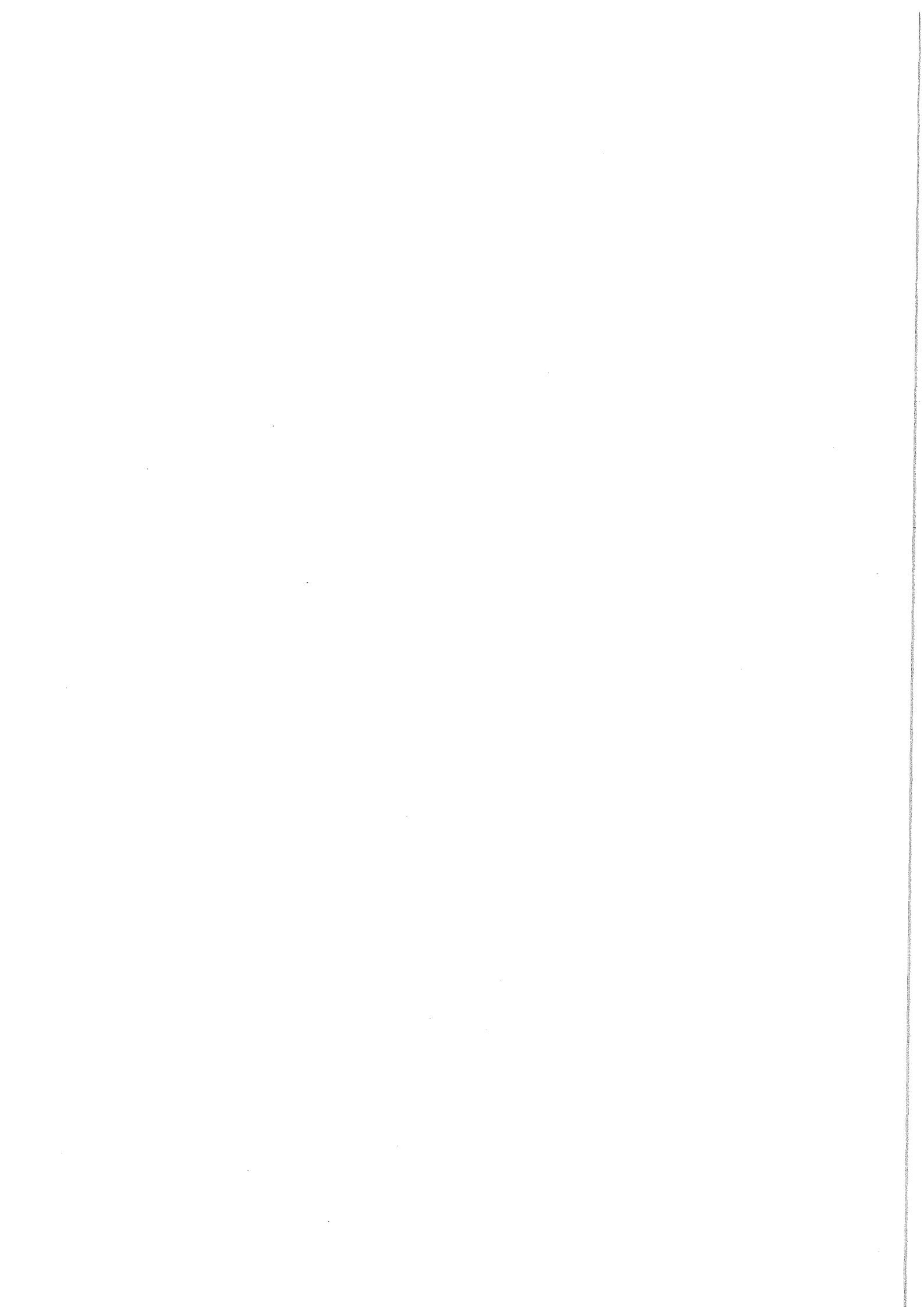
文 献

- 1) 中野 和彦、中村 利廣 「Hg 定量用プラスチック標準物質の開発」 (社) 日本分析化学会 X線分析研究懇談会 第 40 回 X線分析討論会講演要旨集 p89～90 (2004)
- 2) 化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化：平成 15 年度経済産業省委託事業成果 2004 年 3 月、(社) 日本化学工業協会

付属資料リスト

- 1) 水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質 (ディスク状) 作製材料配合表
- 2) 水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質の認証値決定のための共同実験実施要領
- 3) 共同実験結果 報告シート
- 4) プラスチックディスク試料の破碎方法
- 5) 認証書 JSAC 0621 ～ JSAC 0625 水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質 (ディスク状)

以 上



付属資料 1)

水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質

作製材料配合と分析結果の比較

1. 水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質 (ディスク状) 作製材料配合表

1) 作製日

2005 年 6 月 1 日

2) 材料

① 水銀シクロヘキサンプチレート $C_{20}H_{34}HgO_4$ (99% : ラベル表示)

$$Hg / C_{20}H_{34}HgO_4 = (200.6 / 539.1) = 0.3721$$

$$Hg \text{ 有効率} = 0.3721 \times \text{純度 } 0.99 = 0.3684$$

※ 品質規格で Hg 36.8%以上の保証となっている。

② 母材 : クリアポリエステル

③ 試薬溶解剤 : トルエン (特級 Min 99.5% : ラベル表示)

④ 硬化剤 : パーマック N

3) 配合

水銀成分蛍光 X線分析用プラスチック(ディスク状)標準物質配合表

	JSAC 0621	JSAC 0622	JSAC 0623	JSAC 0624	JSAC 0625
$C_{20}H_{34}HgO_4$ 添加量	0 g	0.052g	0.261g	0.653g	1.305g
クリアポリエステル量	1799.01g	1800.49 g	1800.46g	1800.20g	1800.02g
トルエン 添加量	76g (90ml)	76g (90ml)	76g (90ml)	76g (90ml)	76g (90ml)
パーメック N	11.7ml	11.7ml	11.7ml	11.7ml	11.7ml
総量(上記材料合計)	1886.7g	1888.2g	1888.4 g	1888.5g	1889.0g
Hg 含有量 (算出は③による)	0 g	0.01916g	0.09615g	0.24057g	0.48076g
Hg 計算含有率 (Hg 含有量) / 総量	0 mg/kg	10.15 mg/kg	50.9 mg/kg	127.5 mg/kg	254.5 mg/kg
Hg 認証値	参考値 1 未 満 (µg/g)	10.0±0.2 (µg/g)	49.0±1.0 (µg/g)	121.1±2.2 (µg/g)	244.4±6.3 (µg/g)

※ 参考データ

① 水銀シクロヘキサンプチレート $C_{20}H_{34}HgO_4$ (99% : ラベル表示)

$$② \text{ Hg} / C_{20}H_{34}HgO_4 = (200.6 / 539.1) = 0.3721$$

$$③ \text{ Hg 含有量} = \text{添加量} \times (200.6 / 539.1) \times \text{純度}(0.99)$$

2. 有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質（チップ状）作製材料配合表

参考までに、有害金属成分化学分析用プラスチック(チップ状)認証標準物質(JSAC 0601-2、0602-2)の配合割合と分析結果の比較を以下に示す。

有害金属成分化学分析用プラスチック(チップ状)標準物質配合表

	JSAC 0601-2	JSAC 0602-2
C ₂₀ H ₃₄ HgO ₄ 添加量	0.075 g	0.747g
C ₂₀ H ₃₄ CdO ₄ 添加量	0.480 g	4.733g
C ₂₄ H ₂₀ Pb 添加量	0.623g	5.696g
C ₁₅ H ₂₁ CrO ₆ 添加量	1.532g	15.083g
ｸﾘｱﾌﾞﾘｴｽﾃﾙ量	19000g	19030 g
ﾄﾙｴﾝ添加量	1621.33g	1587.42g
ﾊﾟｰﾒｯｸ N 添加量	141ml	141ml
総量（上記材料合計）	20765.04g	20784.68g
Hg 含有量（算出は①による）	0.02763 g	0.275g
Hg 計算含有率（Hg 含有量）／総量	1.33 mg/kg	13.15 mg/kg
Hg 認証値	1.3±0.1 (µg/g)	12.4±0.4 (µg/g)
Cd 含有量（算出は②による）	0.1152g	1.136g
Cd 計算含有率（Cd 含有量）／総量	5.55 mg/kg	54.66 mg/kg
Cd 認証値	5.2±0.1(µg/g)	51.7±0.6 (µg/g)
Pb 含有量（算出は③による）	0.2428g	2.220g
Pb 計算含有率（Pb 含有量）／総量	11.69 mg/kg	106.81 mg/kg
Pb 認証値	11.6±0.3 (µg/g)	109.3±1.6 (µg/g)
Cr 含有量（算出は④による）	0.2212g	2.178g
Cr 計算含有率（Cr 含有量）／総量	10.65 mg/kg	104.79 mg/kg
Cr 認証値	10.8±0.4 (µg/g)	108.8±2.2 (µg/g)

※ 参考データ

①水銀シクロヘキサンプチレート C₂₀H₃₄HgO₄（純度 99%：ラベル表示）

$$\text{Hg}/\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{HgO}_4 = (200.6/539.1) = 0.3721$$

$$\text{Hg 含有量} = \text{添加量} \times (200.6 / 539.1) \times \text{純度}(0.99)$$

②カドミウムシクロヘキサンプチレート C₂₀H₃₄CdO₄（Cd24%：ラベル表示）

$$\text{Cd}/\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{CdO}_4 = (112.4/450.9) = 0.2493$$

$$\text{Cd 含有量} = \text{添加量} \times (112.4/450.9)$$

③テトラフェニル鉛 C₂₄H₂₀Pb（純度 97%：ラベル表示）

$$\text{Pb}/\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Pb} = (207.2/515.6) = 0.4019$$

$$\text{Pb 含有量} = \text{添加量} \times (207.2/515.6) \times \text{純度}(0.97)$$

④クロム(Ⅲ)アセチルアセトナート C₁₅H₂₁CrO₆（純度 97%：ラベル表示）

$$\text{Cr}/\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CrO}_6 = (52.0/349.3) = 0.1489$$

$$\text{Cr 含有量} = \text{添加量} \times (52.0/349.3) \times \text{純度}(0.97)$$

以上

2005年7月12日

Hg 成分蛍光 X 線分析用プラスチック標準物質の認証値決定 のための共同実験実施要領

(社) 日本分析化学会
プラスチック標準物質作製委員会
委員長 中村 利廣
公印省略

1. 分析試料

プラスチックディスク (蛍光 X 線分析用標準物質候補) 5 枚

2. 分析対象元素

Hg

3. 分析方法

化学分析方法は、前回送付した経済産業省資料「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」を参考にし、使用した方法名称を報告書に記載して下さい (なお、経済産業省資料は必要があればお送りしますのでご連絡下さい)。試料の破碎方法については添付資料を参考にしてください。

これ以外の方法を適用しても構いませんが、その際はその方法の内容を報告して下さい。

4. 分析回数 (報告データ数)

濃度水準ごとに独立した 2 回の分析を行う (計 10 データ)。

5. 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 桁とします (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同封の分析結果報告シートに記入し、その電子ファイルをメールに添付して aono@jsac.or.jp までお送りください。

6. 報告期限及び報告書の送付先

(1) 報告期限 2005年 8月 31日 (水)

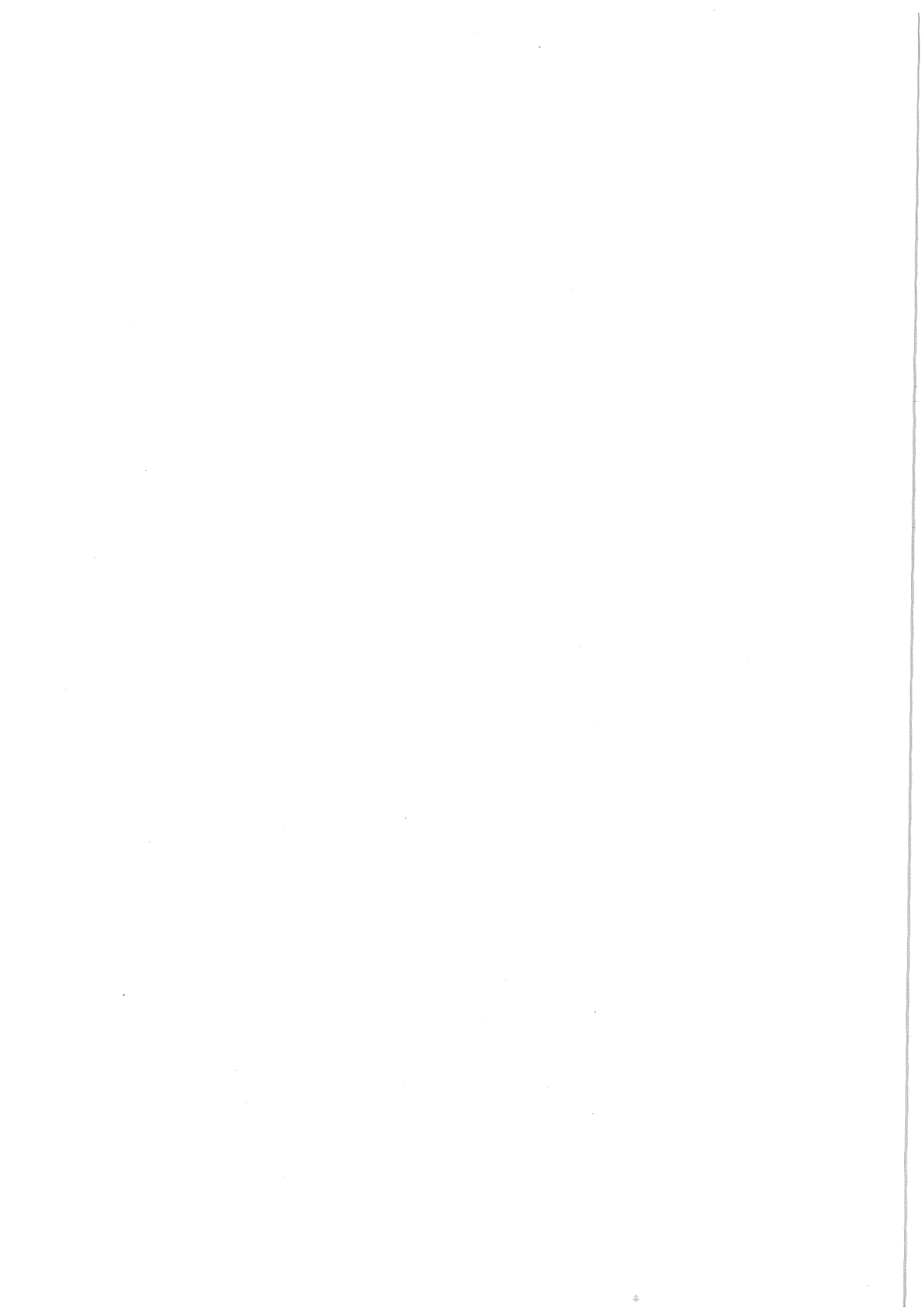
(2) 送付先

〒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 プラスチック標準物質作製委員会
E-mail : aono@jsac.or.jp
Tel 03-3490-3351 Fax 03-3490-3572

なお不明な点があれば上記アドレスの小野昭紘 (社会貢献活動部門長) (aono@jsac.or.jp) までお問い合わせ下さい。

参考までに試料作製時の目標水銀濃度を下記します。

ディスク No.	1	2	3	4	5
予定含有率	0 µg/g	10 µg/g	50 µg/g	125 µg/g	250 µg/g



共同実験結果 報告シート

年 月 日

分析機関名			
連絡担当者	部課名	氏名	Tel
			Fax
			E-mail

1. 分析結果

単位：μg/g

試料番号	レベル	目標含有率	分析 1	分析 2	破碎方法 (注*1)	抽出方法 (注*2)	測定方法 (注*2)
Hg	1	0					
	2	10					
	3	50					
	4	125					
	5	250					

2. ディスクの破碎方法(注*1)

下記の略号を記入して下さい。

- | | |
|-----------------------|--------------|
| (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 |
| (3) その他 | → (簡略に方法を記入) |

3. 化学分析方法(注*2)

下記の略号を記入して下さい。

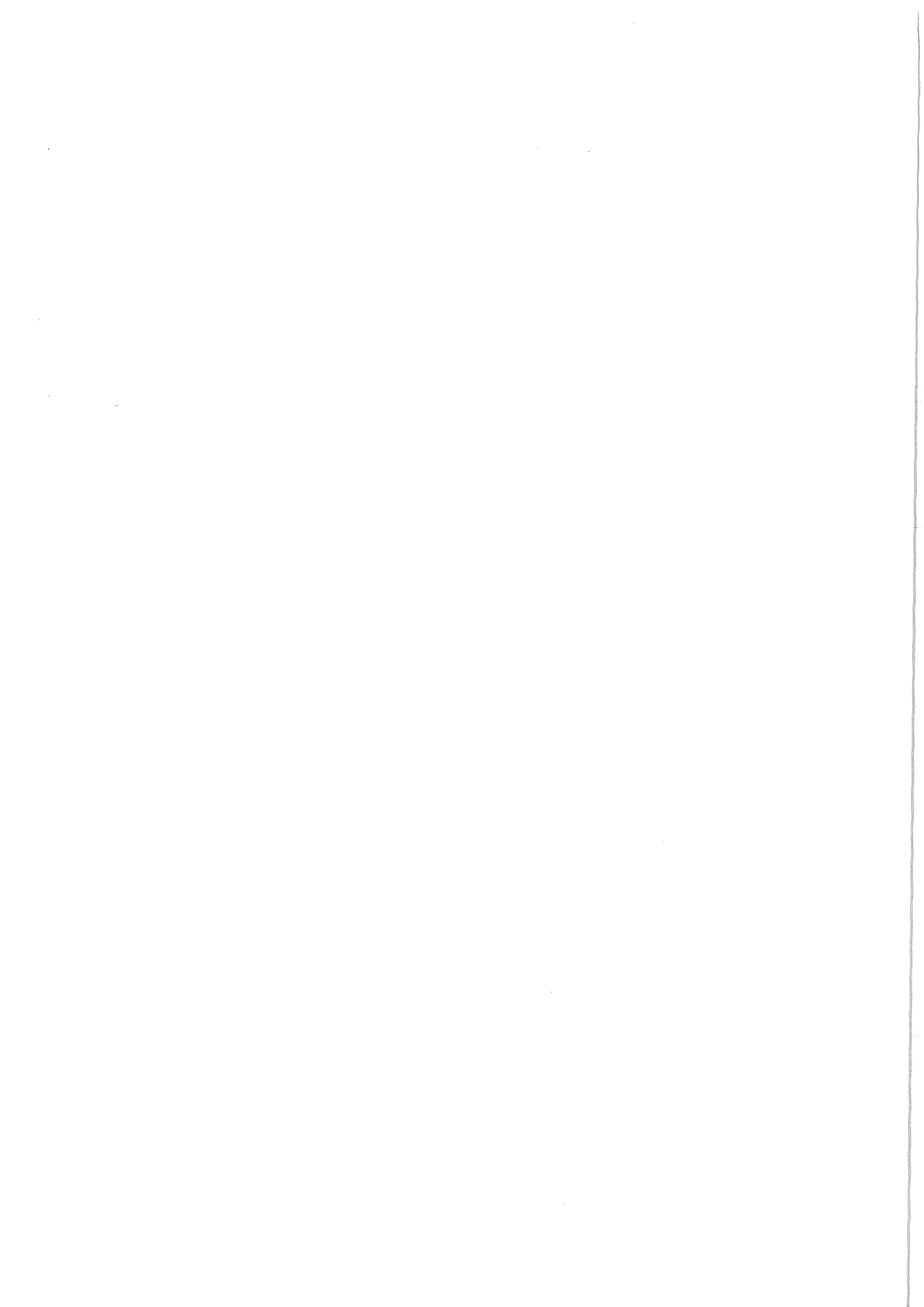
抽出方法

- | | |
|--------------|--------------|
| (1) 還流冷却/酸分解 | → 還流酸 |
| (2) 開放系酸分解 | → 開放酸 |
| (3) 密閉系酸分解 | → 密閉酸 |
| (4) その他 | → (簡略に方法を記入) |

測定方法

- | | |
|--------------------|--------------|
| (1) (還元気化) 原子吸光法 | → AA |
| (2) 高周波プラズマ発光分光分析法 | → ICP-AES |
| (3) 高周波プラズマ質量分析法 | → ICP-MS |
| (4) 電気加熱方式原子吸光法 | → ET-AAS |
| (5) その他 | → (簡略に方法を記入) |

4. 分析方法の変更点その他コメント



プラスチックディスク試料の破碎方法

1. 破碎粒子の大きさ

化学分析における試料の採取量は経済産業省マニュアルによれば、密閉系酸分解で 0.1 g、開放系酸分解で 0.5 g である。もし、破砕片が 1 個あるいは 2~3 個でこれに該当する程度の大きさであると、このサンプリングには均質性に問題が生ずる可能性がある。したがって、少なくとも 0.5 mm ないし 1 mm 程度の大きさまで破碎し、混合して均質化したのち、採取することが望ましい。

2. 汚染の防止

破碎・篩い分けなどに用いた器具からの分析目的元素の汚染がないよう、方法や使用器具の材質をあらかじめ検討しておく必要がある。たとえば破碎器具の材質が普通鋼なら問題はない (Fe の汚染はあるが Fe は測定対象ではない) が、ステンレス鋼は Cr の汚染源となる。なお、篩とか鉢など、衝撃を加えない器具はあまり汚染に寄与しないようである。

3. 破碎方法の例

(1) アルミナ乳鉢・乳棒による打撃粉碎法

試料ディスク 1 枚をアルミナ乳鉢に入れ、試料が飛散しないように適当なサイズのポリエチレン袋で覆い、袋越しに乳棒を用いてディスクを破碎する。できるだけ細かく砕いたのち、全量を小サイズのポリエチレン袋に入れてよく混合し、試料適量を採取する。

(2) フィルムを用いる破碎・切断法

試料ディスク 1 枚をルミラーフィルム (マイラーフィルム) で包む。フィルム材質はポリプロピレンあるいはポリエチレンでもよいが、ルミラーフィルムは耐衝撃性にすぐれているので推奨する。

これをハンマーで叩いてディスクを叩き割る。ハンマーは金槌 (錆びていないもの) でもよいが、プラスチック製が安全である。粗碎物をポリエチレンなどのシートの上に移し、錆びていない園芸用鋏やペンチなどで細かく切断する。

よく混合し、試料適量を採取する。

(3) 機械切削法

工作機械による切削で細片にする方法。例えば旋盤を用いる方法を下記する。

旋盤のチャック側にくわえこんだ円盤（試料ディスクの径 40 mm より大きい径の円盤）と、回転センター側に当てた径 10 mm 程度の円盤でディスク 1 枚をはさみ、固定する。

ハイスピード鋼のバイトを試料ディスクの外周側から当てて中心方向に削り込んで行く。試料ディスクのチャック側厚みの残り代が 0.8 mm 程度、試料ディスクの中心部の残りが 10 mm 程度になるまで切削する。これでディスクの 75 %程度まで削れるが、これを全量とみなす。

切削物は厚さ 0.05 mm、幅 3 mm 程度の蔓巻き状である。切削物は旋盤の周囲に敷いた清浄なポリエチレンシート上に落とし、ポリエチレン袋に集め、袋越しに手で揉んで細片とし、よく混合して試料適量を採取する。

以 上

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0621 ~ JSAC 0625

プラスチック認証標準物質 (ディスク状)
水銀成分蛍光X線分析用

本標準物質は、微量の水銀 (Hg) の含有率が認証されたディスク状のポリエステル樹脂である。表 1 にその含有率の認証値を示す。

本標準物質は、プラスチック成型品等に含まれる Hg の蛍光 X 線分析に当り、検量線作成あるいは、併行して分析し、得られた値を認証値と比較することにより、試料の分析値が妥当であるかどうかを判断するのに有用である。本標準物質は 40 mm 径×4.0 mm 厚のディスク状で、荷姿は Hg 無添加 1 個 (空試験用) と Hg 含有率が異なる 4 個の計 5 個がセットとして紙製の箱に収納されている。

表 1 認証値 Hg 含有率

標準物質番号	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} ($\mu\text{g/g}$)	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 本文 認証値の決定方法 1. 参照
JSAC 0621 (空試験用)	参考値 1 未満			①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0622	10.0 ± 0.2	0.4	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0623	49.0 ± 1.0	1.7	14	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0624	121.1 ± 2.2	4.0	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0625	244.4 ± 6.3	11.3	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦

注 1) 不確かさは 95%信頼限界で (Student の $t \times$ 所間標準偏差 SD) \div (採用データ数 N の平方根) で計算した。この表の不確かさは認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差 (SD) も考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、ディスクのエッジを持つようにし、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、直ちにふたを閉じる。

3. ディスク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、可塑性を含む材料の上に直接置いてはならない。
4. 標準物質を用いて実試料の分析を行なうに当たっては、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。

蛍光X線測定上の注意

水銀成分蛍光X線分析用標準物質に関する測定上の注意事項を記す。特に下記2の「一次X線の出力」については、注意事項を遵守しない場合、標準物質としての正確さを著しく損なう恐れがある。

1. 分析線について

Hgの分析線には、Hg-L_α線とHg-L_β線が使用できる。しかしHg-L_β線は、樹脂中に難燃剤として含まれるBr-K_αとエネルギーが近接しているため、ピークが重なってしまう。このため、測定樹脂試料中に臭素が含まれている場合、Hgの分析線にはHg-L_α線(9.99keV)を推奨する。

2. 一次X線の出力

本標準物質中のHgは、照射する一次X線の出力を大きくすると一部飛散する恐れがある。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。もし、この出力以上で長時間の測定を行った場合、標準物質の認証値の保証はできない。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^{注3)}。

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

注3) 中野和彦、中村利廣「水銀定量用プラスチック標準物質の開発」(社)日本分析化学会 X線分析研究懇談会 第40回X線分析討論会講演要旨集 p89~90 (2004)

保管上の注意及び認証値の有効期限

1. 本標準物質は冷暗所に保管する。
2. 本標準物質の有効期限については現在試験中である。結果が得られ次第、本学会誌・ホームページ等に掲載する。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. 有機金属錯体のシクロヘキサンプチレート水銀を4種類の含有率に相当する量を秤量し、それぞれトルエンに溶解した。ポリエステル基材を秤りとり、これに前記トルエン溶液を加え、十分攪拌した。この混合液に硬化剤を加え、ガラス板上に置いた直径40mm、深さ5mmのアルミニウム製リングの型に流し込む。なお、4種類以外に1種類は空試験用としてシクロヘキサンプチレート水銀を添加せず、同様に作製した。硬化後、ディスクの両面をフライス盤で研削して40mm径×4mm厚とし、各水準(5種類)についてそれぞれ220個を作製し、表面研磨を行い、40mm径×4.0mm±0.05mm厚の形状にした後、バフ研磨により最終仕上げを行った。
2. 作製した各水準のディスク11個につき1個の割合で均質性試験用試料20個を取り、蛍光X線分析法^{注3)}によりそれぞれの試料について併行条件で2回分析し、均質性の確認試験を行った。均質性の試験結果は、蛍光X線分析による併行標準偏差を含む瓶間標準偏差がJSAC 0623~JSAC 0625で0.6~1.1%、JSAC 0622で2.6%であり^{注4)}、また各試料とも瓶間標準偏差は求められないほど小さく、従って本標準物質は十分に均質であることが確認された。

注4) 「水銀成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質 JSAC 0621 ~ JSAC 0625 (ディスク状)」 開発成果報告書 (社)日本分析化学会 2005年2月

認証値の決定方法

認証値は、別記の 15 機関の参加による共同実験結果を統計的に処理して得られたものである。すなわち、キャスティング順にほぼ均等割で共同実験用試料を各水準毎に採取し、参加機関に配付した。各参加機関で適宜破碎後、配付した分析方法マニュアル^{注5)} に準じて独立 2 回繰り返しで化学分析により含有率を求めた。認証した Hg の分析に用いられた方法は表 1 に併記したが、詳細は本標準物質の開発成果報告書^{注4)} に示した。

注 5) 「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」平成 15 年度経済産業省委託事業成果 2004 年 3 月 (社)日本化学工業協会

1. 分析方法の要旨

参加機関では以下の分析方法にて分析を行った。

① 還流冷却/酸分解-還元気化原子吸光法

試料を硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムで分解する。尿素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)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。

② 密閉系酸分解-還元気化原子吸光法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、上記 1.①の分析方法に準じて Hg を定量する。

③ 開放系酸分解-還元気化原子吸光法

試料を適切な試薬により開放系内で分解した後、上記 1.①の分析方法に準じて Hg を定量する。

④ 密閉系酸分解-電気加熱方式原子吸光法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、溶液を電気加熱炉で原子化し、Hg による原子吸光を測定して Hg を定量する。

⑤ 高温燃焼-還元気化原子吸光法

試料を高温燃焼させた後、上記 ①の分析方法に準じて Hg を定量する。

⑥ 密閉系酸分解-高周波プラズマ発光分光分析法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Hg による発光強度を測定して Hg を定量する。

⑦ 密閉系酸分解-高周波プラズマ質量分析法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Hg の m/z におけるイオン電流を測定して Hg を定量する。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2005 年 7 月から 8 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 15 試験所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異常値として棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値、95%信頼限界 ($U_{95\%}$ 、不確かさ)、標準偏差 (SD) を求めて表 1 に示す認証値とした。

認証日付 2005 年 12 月 1 日

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

- ・ イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 応用技術部
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
- ・ 株式会社 環境技研 技術 1 課

- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 環境化学事業部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 試験分析部
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 材料技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノリサーチ 解析センター
- ・ 日本総研株式会社 環境技術部
- ・ 株式会社 分析センター 技術管理部
- ・ 株式会社 三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 15 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

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
 TEL 03 (3490) 3351 FAX 03 (3490) 3572

作業委員会： 水銀成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)
委員	今井 真/長谷川幹男	(株)住化分析センター 千葉事業所
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) 技術情報事業部
委員	稲本 勇	(株)日鐵テクノリサーチ 解析センター
委員	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 市原分析部
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
オブザーバー	中村 啓子	経済産業省 産業技術環境局
オブザーバー	中野 和彦	現 大阪市立大学大学院 (元 明治大学理工学部)
オブザーバー	日置 昭治	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
オブザーバー	高田 芳矩	(財)日本分析センター
オブザーバー	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
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

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(株)：株式会社、(社)：社団法人

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 σ 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 σ 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。

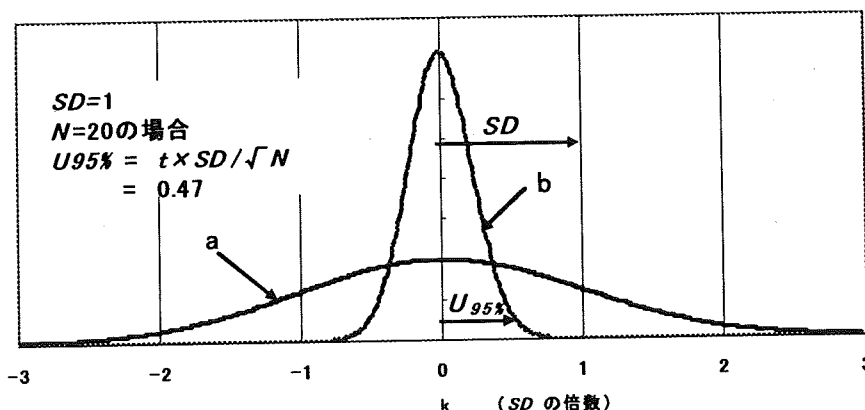


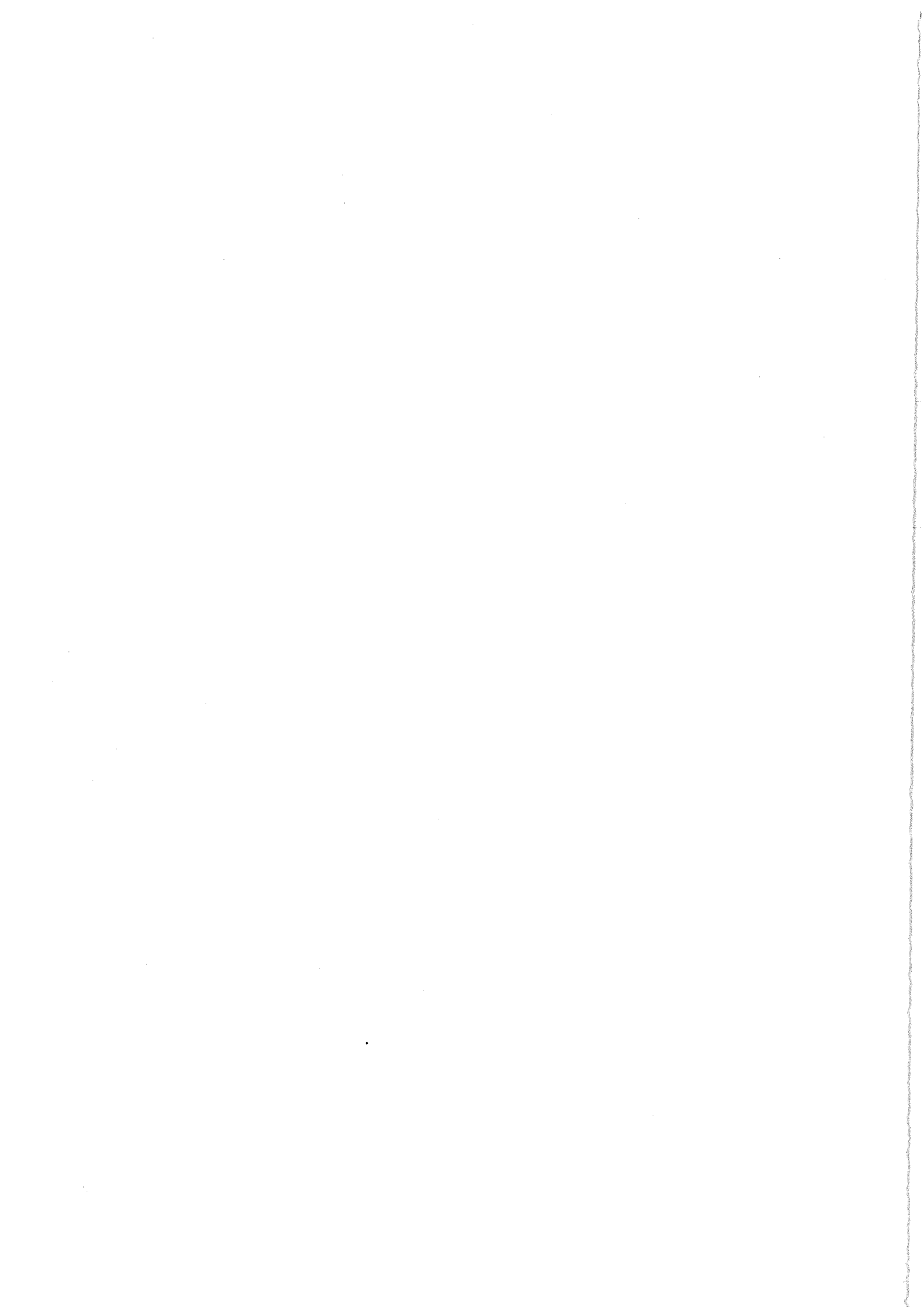
図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。



日本分析化学会 / 標準物質委員会 (2006年)

	氏名	所属
委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
委員	朝海 敏昭	(独) 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
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) 技術情報事業部
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	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	原口 紘き	名古屋大学 工学研究科
委員	平井 昭司	武蔵工業大学 工学部
委員	松本 保輔	(財) 化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	安井 明美	(独) 食品総合研究所 分析科学部
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	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

(独) : 独立行政法人、(財) : 財団法人、(株) : 株式会社、(社) : 社団法人

水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)
委員	今井 真 / 長谷川 幹男	(株) 住化分析センター 千葉事業所
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) 技術情報事業部
委員	稲本 勇	(株) 日鐵テクノリサーチ 解析センター
委員	須藤 和冬	(株) 三井化学分析センター 市原分析部
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
委員	鶴田 暁	環境テクノス (株)
オブザーバー	中村 啓子	経済産業省 産業技術環境局
オブザーバー	中野 和彦	現 大阪市立大学大学院 (元 明治大学理工学部)
オブザーバー	日置 昭治	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
オブザーバー	高田 芳矩	(財) 日本分析センター
オブザーバー	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
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

(独) : 独立行政法人、(財) : 財団法人、(株) : 株式会社、(社) : 社団法人

編集兼発行人	社団法人 日本分析化学会	2006年2月28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://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/	