

開発成果報告書

ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用
プラスチック認証標準物質

JSAC 0641
JSAC 0642

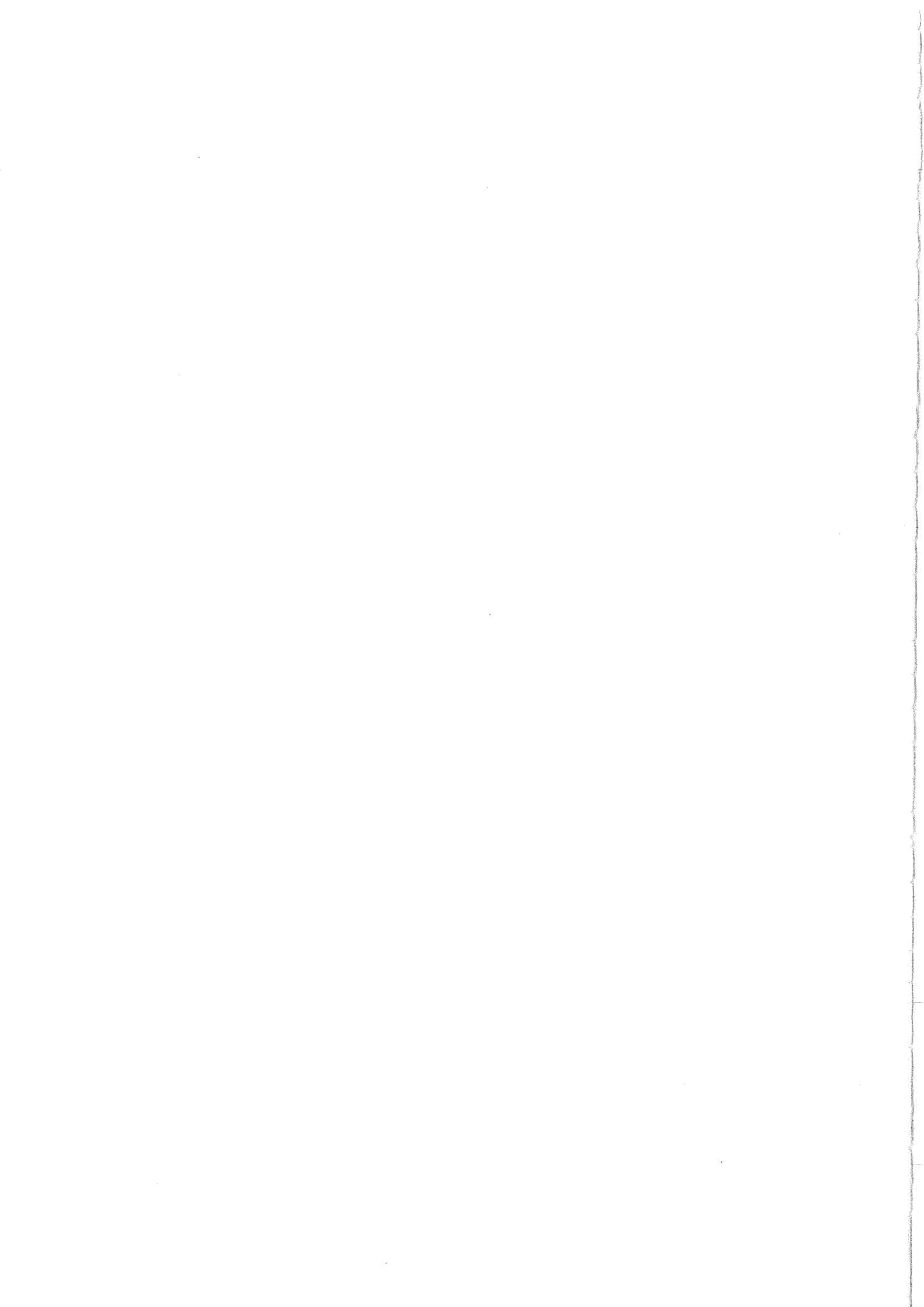
2009年7月

社団法人 日本分析化学会

目次

ページ

1. はじめに	1
2. 標準物質候補の調製	2
2.1 原料	2
2.2 調製方法	2
2.3 標準物質候補の均質性の確認	3
2.3.1 全 Br の均質性試験結果	
2.3.2 PBDEs の均質性試験結果	
3. 認証値決定のための共同実験	10
3.1 共同実験方法	10
3.2 分析方法	10
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）	19
4.1 分析結果	19
4.2 ロバスト法 \bar{z} スコアによる外れ値の棄却	21
4.2.1 外れ値の棄却の仕方	21
4.2.2 JSAC 0641 Nona 成分の分析結果	21
4.3 含有率の認証値決定のための基礎データ	24
4.4 不確かさ及び認証値の決定	27
4.4.1 不確かさの決定	27
4.4.2 認証値の決定	28
5. 認証書	30
6. おわりに	30
文献	30
付属資料リスト	31
1) ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用プラスチック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 0641、JSAC 0642 ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用 プラスチック認証標準物質	



1. はじめに

欧州連合(EU)の RoHS 規制に対応して、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、クロム(Cr)、水銀(Hg) 並びに臭素 (Br) を含む有害成分化学分析用及び蛍光 X 線分析用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^{文献1)~4)}を行ってきた。RoHS 規制に関しては、我が国をはじめ中国版・韓国版 RoHS の運用が適用されてきており、近年国内では新たに資源有効利用促進法の規制が施行された。これに対応して、本学会開発の臭素関係標準物質は、まず全 Br 成分蛍光 X 線分析用を優先して開発し、次に臭素系難燃剤のポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDEs) 成分を含有する標準物質の開発を計画した。現在、既に市販されている臭素系難燃剤含有する標準物質は、海外では ERM (European Reference Materials) があるが、これはポリエチレン樹脂をベースとした PBDEs 及びポリ臭化ビフェニル (PBB) 成分のプラスチック標準物質 (ERM-EC590, ERM- EC591)があるが、各 Br 数成分の含有率はほぼ同じである。また、国内では産業技術総合研究所の NMIJ CRM 8108-a 及び NMIJ CRM 8110-a があるが、これはポリスチレン樹脂をベースとした Deca BDE の 1成分を対象としたものである。そこで、Br 数が5~7の成分でそれぞれ含有率を変えた検量線を作成できる認証標準物質の開発に強い要望があった。

そこで、2007年3月の第7回プラスチック標準物質作製委員会(委員長:中村利廣 明治大学教授)において PBDEs 成分化学分析用プラスチック標準物質の開発を行うことを決定した。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、均質性のある試料を作る作製方法を開発できたので、2008年10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、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取り決められた。

- ①PBDEs 成分の含有率が異なる2水準を標準物質候補とする。
- ②認証成分は、1水準目が Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa, Penta, Tetra の BDE (7成分) と全 Br、2水準目が Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa の BDE (5成分) と全 Br とする。
- 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。

表1 ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学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	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	稲本 勇	(株) 日鐵テクノリサーチ 解析センター
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	須藤 和冬	(株) 三井化学分析センター 市原分析部
委員	鶴田 暁	環境テクノス (株)
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	野呂 純二	(株) 日産アーク 研究部
委員	能美 政男	(株) 住化分析センター 営業本部
委員	坂東 篤	(株) 堀場製作所 分析センター
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
アドバイザー	中野 和彦	大阪市立大学大学院
アドバイザー	古崎 勝	環境テクノス (株)
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

2. 標準物質候補の調製

2.1 原料

プラスチック基材には不飽和ポリエステル (株)エポック製 商品名：クリアーポリエステル、)を用いた。この原料は、従来から本学会のプラスチック標準物質の調製に使用しており、PBDEs を添加した有機溶媒溶液に原料の上記プラスチック基材を容易に溶解でき、PBDEs 成分が均質な試験試料を簡単な操作で調製できる利点がある。

不飽和ポリエステルに添加するPBDEs としては、難燃剤試薬 Deca BDE (東京化成製)、難燃剤工業薬品 DE-79 (Great Lakes 製) 及び同 DE-71 (同製) の3種類を用いた。PBDEs を溶解する有機溶媒はトルエンを用いた。

2.2 調製方法

標準物質候補は不飽和ポリエステル (ポリエステル基材) に PBDEs を添加し、製品番号として JSAC 0641 (低含有率) と JSAC 0642 (高含有率) の2水準を作製した。JSAC 0641 は、Deca BDE、DE-79 及び DE-71 (同製) を対象成分 (Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa, Penta, Tetra の7成分) 含有率に相当する計算量 (Deca BDE: 0.3g, DE-79: 1.6g, DE-71: 0.6g) を、同じく JSAC 0642 は、Deca BDE 及び DE-79 を対象成分 (Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa の5成分) 含有率に相当する計算量 (Deca BDE: 1.5g, DE-79: 9.5g) をそれぞれトルエンに溶解した。ポリエステル基材を各水準 7kg を秤りとり、これに前記各トルエン溶液を加え、十分にかき混ぜた。この混合溶液に硬化剤 (メチルエチルケトンパーオキサイド(パーメック N)、エポック製) を計算量添加してかき混ぜ、520mm×520mm のガラス板上に 3~4 mm 厚に流し込み、6~12 時間以上放置し硬化させた。十分に硬化した後、せん断破砕機で約 1.5 mm 以下に粗砕後、ボールミルで粉末状に粉碎した。篩い分けを行い 0.15 mm 以下の粉末を褐色ガラス瓶 1 本あたり 25g を詰め、各水準とも 340 本作製した。

表2 標準物質候補の目標濃度 (単位: µg/g)

番号	Deca	Nona	Octa	Hepta	Hexa	Penta	Tetra	全 Br
JSAC 0641	26.1	14.6	48.1	64.1	21.3	27.3	14.8	167.0
JSAC 0642	138.5	86.5	285.5	380.7	95.2	—	—	783.4

2.3 標準物質候補の均質性の確認

全 Br と PBDEs 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) ^{文献5)} 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、表3、表4、図1及び図2に示した 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。

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

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

$$= \frac{\sum_1^{10} x_i}{10}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{10}$$

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 全 Br の均質性試験結果

作製した各水準の試料は瓶詰め順に並べ、等間隔に10本抜き出し、各瓶から2試料ずつ蛍光

X線分析法用に1.50gを秤りとり、平板の上に置いた30 mm径×5 mm高の塩化ビニル製のリング内に入れて、試料のこぼれ落ちを防ぐために、この上にリング形状よりも大きい5 μm厚ポリエチレンフィルム1枚を被せ、プレス(100kg/cm²)してブリケット試料を作製した。それぞれの試料について蛍光X線分析法により繰り返し2回全Brを分析し、均質性の確認試験を行った。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。この結果から、JSAC 0641の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた相対標準偏差(RSD_{b+r})が、1.3~2.0%、JSAC 0642の同RSD_{b+r}が1.5~1.6%であった。

表3 全Brの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)

瓶番号	JSAC 0641(L) 試料No.1		JSAC 0641(L) 試料No.2		JSAC 0642(H) 試料No.1		JSAC 0642(H) 試料No.2	
	(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)	
	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2
2	167.28	178.47	175.58	173.77	730.00	752.86	731.55	753.72
30	174.11	175.14	174.38	175.97	737.75	741.91	737.97	741.63
80	169.89	169.96	171.11	171.98	731.31	743.22	731.26	746.02
140	177.99	167.94	174.24	170.29	760.85	734.96	761.95	735.57
180	173.51	174.24	174.06	172.72	745.77	748.59	745.74	748.56
220	177.20	177.92	177.09	171.68	732.29	725.37	732.54	725.93
250	177.79	175.96	175.85	177.19	747.93	744.58	759.43	744.71
260	176.17	172.84	176.35	173.84	730.36	748.62	734.98	751.79
300	172.13	172.51	171.40	172.95	721.46	753.37	722.65	755.97
340	170.59	170.36	170.49	171.03	728.89	761.84	729.70	763.24
N	10	10	10	10	10	10	10	10
Average	173.600		173.600		741.096		742.746	
s _r	3.486		1.789		13.886		14.499	
s _b *注	-0.230		1.365		-7.864		-7.954	
s _{b+r}	3.478		2.250		11.445		12.123	
RSD _r	2.01%		1.03%		1.87%		1.95%	
RSD _b	-0.13%		0.79%		-1.06%		-1.07%	
RSD _{b+r}	2.00%		1.30%		1.54%		1.63%	

* 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。

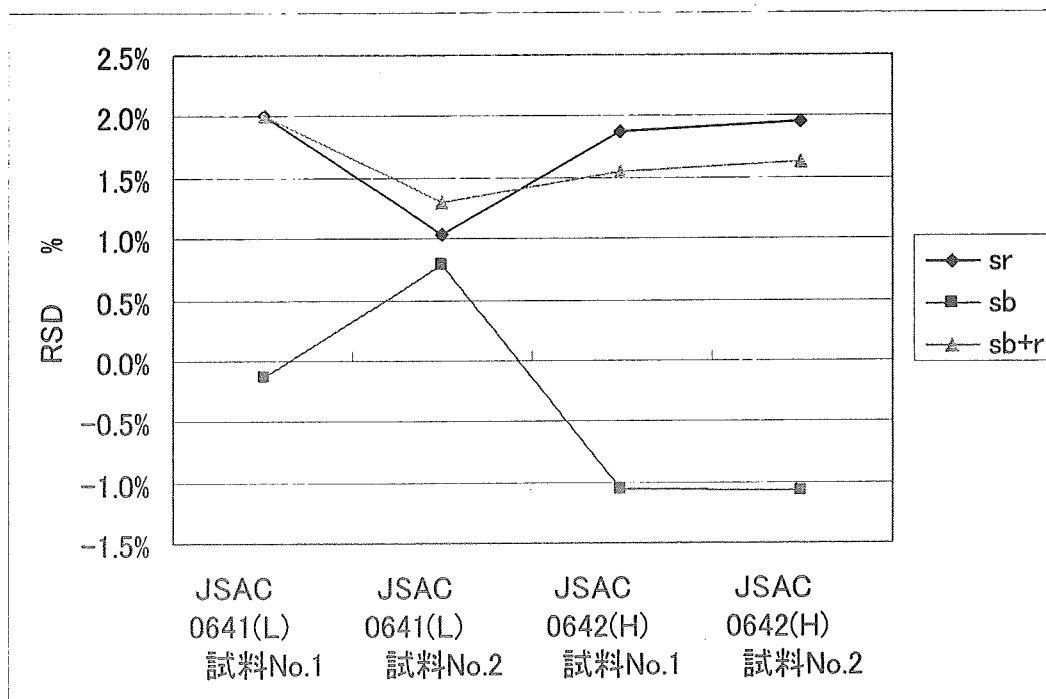


図1 全 Br の均質性試験結果 (1 試験機関、蛍光 X 線分析による。n = 2)

2.3.2 PBDEs の均質性試験結果

試料を瓶詰め順に並べ、等間隔に 5 本抜き出し、各瓶から 2 試料ずつ PBDEs の化学分析法用 (抽出・精製・ガスクロマトグラフ・質量分析法) に 0.5g を、全 Br の化学分析法用 (石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフ分析法) に 0.1g を秤りとり、PBDEs と全 Br を繰り返し 2 回分析し、均質性試験分析結果と統計計算した結果を表 4 と図 2 に示した。その結果は、JSAC 0641 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた成分の相対標準偏差 (RSD_{b+r}) が、2.9~5.9%、JSAC 0642 の同 RSD_{b+r} が 3.6~4.7% であった。同時に全 Br を化学分析法 (石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフ分析法) により繰り返し 2 回分析を実施し、JSAC0641 の同 RSD_{b+r} が 1.8%、JSAC 0642 の同 RSD_{b+r} が 0.5% であり、蛍光 X 線分析法結果とほぼ同様な結果が得られた。

以上の(1)及び(2)の均質性試験結果の RSD は共同実験結果での RSD (CV% rob) に比べていずれも低値であり、本標準物質は均質であることが確認された。

表 4 JSAC 0641 PBDEs の均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、化学分析による。n = 2)

試料番号	Deca		Nona		Octa		Hepta		Hexa		Penta		Tetra		Total Br	
20	24.816	24.994	18.564	19.333	41.263	43.940	55.221	57.578	14.422	14.499	24.646	26.332	15.435	16.354	160.137	160.606
100	24.555	25.646	18.993	19.065	40.486	40.993	55.786	57.107	14.269	15.049	23.216	24.441	15.733	17.106	161.981	165.576
160	24.639	25.589	20.442	21.063	41.740	42.197	52.182	55.108	13.894	14.196	25.978	26.299	14.369	15.794	160.463	161.466
240	23.464	24.332	19.562	21.397	40.284	42.552	52.624	53.211	14.564	14.955	24.045	24.663	14.389	15.870	165.447	157.812
320	23.944	24.166	19.444	20.019	39.562	42.830	54.360	55.628	13.593	14.357	23.942	24.585	14.389	16.224	157.295	158.695
N	5		5		5		5		5		5		5		5	
Average	24.614		19.788		41.585		54.880		14.380		24.815		15.566		160.948	
SD	0.541		0.684		1.531		1.335		0.380		0.724		1.016		2.728	
s_r	0.541	2.20%	0.684	3.46%	1.531	3.68%	1.335	2.43%	0.380	2.64%	0.724	2.92%	1.016	6.53%	2.728	1.69%
s_b *注	0.450	1.83%	0.663	3.35%	-0.809	-1.94%	1.284	2.34%	0.233	1.62%	0.814	3.26%	-0.429	-2.75%	0.814	0.51%
s_{b+}	0.704	2.86%	0.953	4.81%	1.300	3.13%	1.852	3.37%	0.445	3.10%	1.089	4.39%	0.921	5.92%	2.847	1.77%

* 注(sb)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 sb とした。

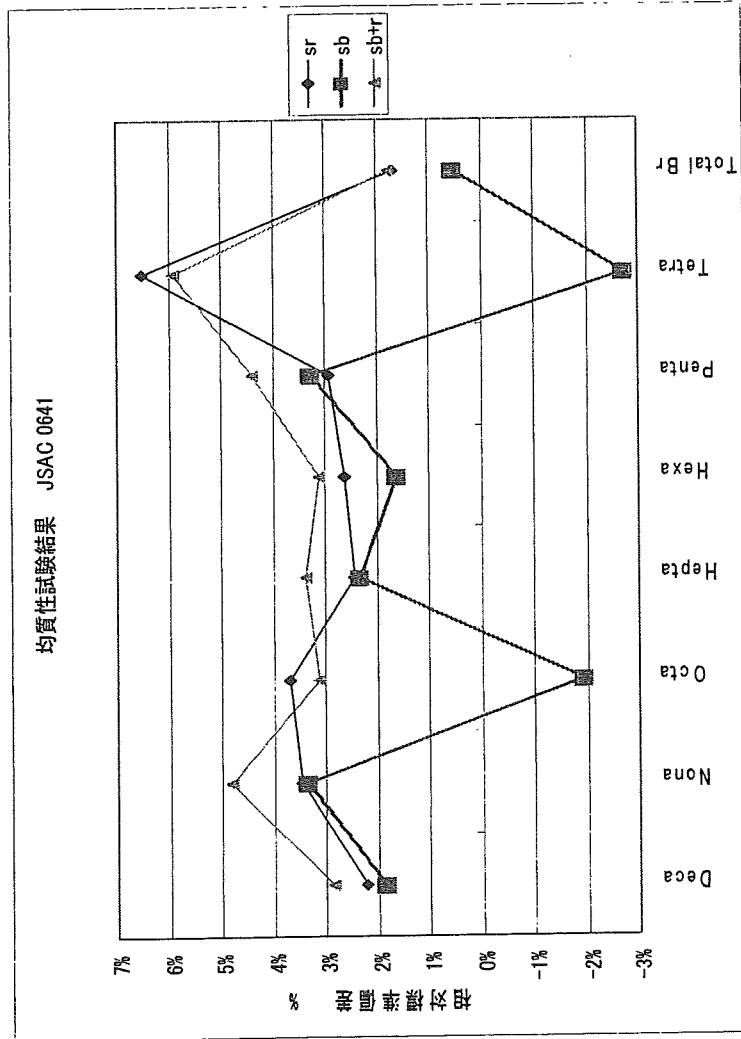


図2 JSAC 0641 PBDEs の均質性試験結果 (1 試験機関、化学分析による。n = 2)

表 4 の続き JSAC 0642 PBDEs の均質性試験結果及び統計計算結果 (1 試験機関、化学分析による。n = 2)

試料番号	Deca		Nona		Octa		Hepta		Hexa		Total Br	
20	119.285	121.690	100.621	105.046	238.569	243.380	293.478	303.679	59.269	63.124	805.056	797.715
100	117.615	118.644	98.493	103.360	215.231	227.287	279.877	284.593	62.348	64.390	797.985	800.525
160	110.080	115.643	95.832	104.420	220.159	231.287	266.506	271.980	59.942	61.246	799.264	800.719
240	109.268	113.457	104.390	106.243	238.537	246.914	274.633	289.097	62.490	65.216	804.086	793.206
320	112.340	116.354	101.095	108.224	232.708	244.679	283.250	289.231	58.496	59.007	794.755	806.000
N	5		5		5		5		5		5	
Average	115.438		102.772		233.875		283.632		61.553		799.931	
SD	2.673		4.139		7.112		6.335		1.686		5.543	
s _r	2.673	2.32%	4.139	4.03%	7.112	3.04%	6.335	2.23%	1.686	2.74%	5.543	0.69%
s _b *注	3.274	2.84%	-1.858	-1.81%	8.313	3.55%	9.514	3.35%	1.718	2.79%	-3.776	-0.47%
s _{b+r}	4.227	3.66%	3.698	3.60%	10.940	4.68%	11.430	4.03%	2.407	3.91%	4.058	0.51%

* 注 (sb)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 sb とした。

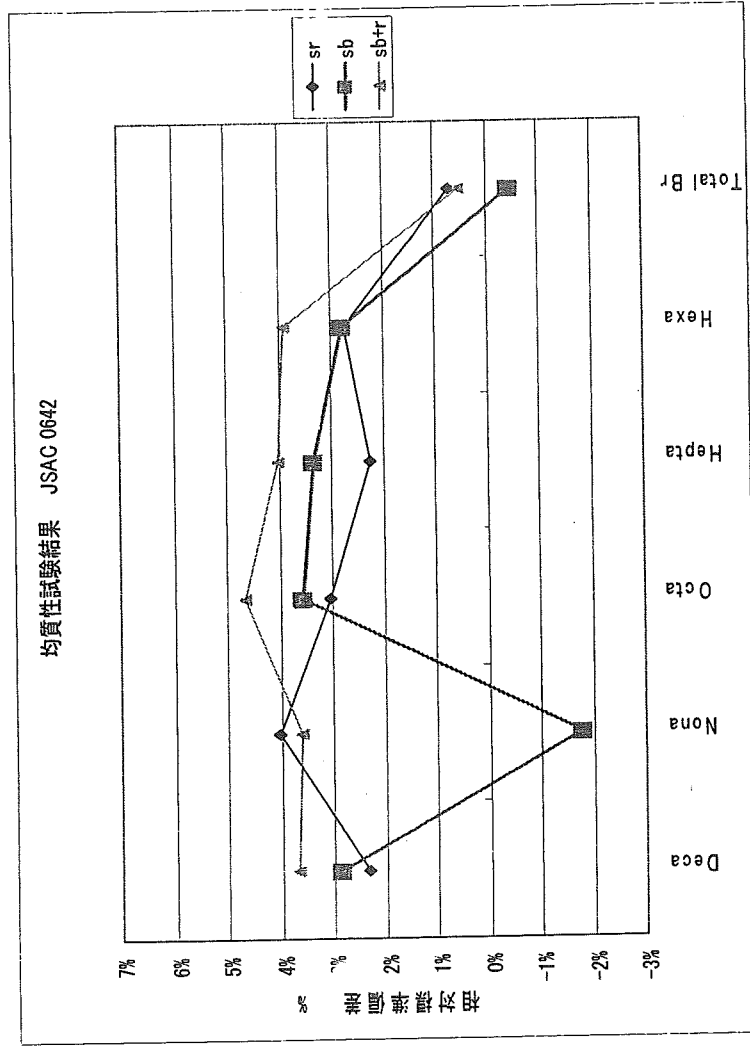


図 2 の続き JSAC 0642 PBDEs の均質性試験結果 (1 試験機関、化学分析による。n = 2)

3. 認証値決定のための共同実験

3.1 共同実験方法及び参加試験機関

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形式で依頼を行った。参加した試験機関は次の 17 試験機関 (五十音順) である。

- ・株式会社 環境アシスト
- ・株式会社 環境技研
- ・株式会社 コベルコ科研 応用化学事業部
- ・株式会社 産業公害・医学研究所 八戸分室
- ・株式会社 島津テクノロジー 品質保証部
- ・株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・中外テクノス株式会社 関東環境技術センター
- ・株式会社 テルム 環境エンジニアリング事業部 環境分析部
- ・東芝ナノアナリシス株式会社 化学分析技術センター
- ・株式会社 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部
- ・東和環境科学株式会社 環境計測部
- ・株式会社 日産アーク 研究部
- ・株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・株式会社 日東分析センター 有機構造解析研究部
- ・財団法人 日本食品分析センター 環境科学部
- ・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 三菱化学アナリテック 四日市分析事業所

3.2 分析方法

参加試験機関へ 2.2 で調製し、瓶詰した 2 種類 (JSAC 0641、JSAC 0642) を各 1 本ずつ配付し、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、JSAC 0641 は Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa, Penta, Tetra の BDE (7 成分)、JSAC 0642 は Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa の BDE (5 成分) 及び各試料とも全 Br の分析を実施した。実施要領には、PBDEs 成分を抽出-精製-ガスクロマトグラフ・質量分析法 (GC-MS 分析法)、全 Br が石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフ分析法 (IC 分析法) 又はフラスコ燃焼-IC 分析法を参考までに記載したが、試験機関で通常実施している分析方法で行うこととした。分析は独立 2 回繰り返しで行い含有率を求めた。共同実験で採用された主な分析方法を表 5-1~表 5-8 に示した。

表5-1 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析手法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	1				2					
	試料採取量 (g)JSAC0641	試料採取量 (g)JSAC0642	試料前処理方法	分析手法	分析条件	試料採取量 (g)JSAC0641	試料採取量 (g)JSAC0642	試料前処理方法	分析手法	分析条件
Deca	0.9965, 1.0122	1.0027, 0.9972	ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039	0.1025	溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
Nona	0.9965, 1.0122	1.0027, 0.9972	ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039	0.1025	溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
Octa	0.9965, 1.0122	1.0027, 0.9972	ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039	0.1025	溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
Hepta	0.9965, 1.0122	1.0027, 0.9972	ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039	0.1025	溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
Hexa	0.9965, 1.0122	1.0027, 0.9972	ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039	0.1025	溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
Penta	0.9965, 1.0122		ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039		溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
Tetra	0.9965, 1.0122		ソックスレー抽出—ジカゲル精製	GC/MSn ガスクロマトグラフィー/イオン Trap質量分析法	別紙1を参照	0.1039		溶媒抽出—精製	GC-MS法	抽出方法:超音波 抽出 使用カラム:VARIAN RAPID-MS
全Br	0.02021, 0.02097	0.02079, 0.02354	プラスチック燃焼法	イオンクロマトグラフィー	吸収液: 弱アルカリ+還元剤	0.01~0.02	0.01~0.02	溶媒抽出—精製	GC-MS法	燃焼条件:1000℃, Ar 200ml/min, O2 400ml/min IC条件:分離カラム AST7, 1ml/min

異素同族体成分の弊社通常分析では、別紙2に示す後量操作成
用標準液
(Wellington Laboratories 社製)の27成分について定量している。
上表には、27成分の分析値を記載した。

特記事項

表5-2 PBDEs 成分プラスティック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	3			4					
	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件
Deca	1.111	1.0387	トルエン溶解 → 定容 → 分取 → クリーアップ スハイク添加	多層シリカゲルカラム (5%DCM/Hex 150mL) → シンジスハイク添 加 → 測定用試料	HR-GC/MS:JMS- 700 Mstation	0.5	0.5	ヘキサフルオロ-2-プロパノール	カラム: Mo~HpDB-17HT(30m ×0.25mmID.×0.15μ m) Oc~DeDB-5MS(15m ×0.25mmID.×0.10μ m)
Nona	1.111	1.0387			Te~HpBDEs:HP- 5MS 30m×0.25mm(id) ×0.15μm 注入法:スプリットス 法 GC昇温条件: 90°C(2min)→10°C /min→190°C →5°C/min→280°C (13min)	0.5	0.5	↑	
Octa	1.111	1.0387				0.5	0.5	↑	
Hepta	1.111	1.0387				0.5	0.5	↑	
Hexa	1.111	1.0387			Oc~DeBDE:DB- 5MS 15m×0.25mm(id) ×0.10μm 注入法:スプリットス 法 GC昇温条件: 170°C(1min)→15°C /min→280°C →10°C/min→ 310°C(8min)	0.5	0.5	↑	
Penta	1.111					0.5		↑	
Tetra	1.111					0.5		↑	
全Br	0.00728	0.00612	試料燃焼 → 吸収 瓶	石英ガラス管燃焼 イオンクロマトグラ フィー	AQF-100 Dionex IC 2000	0.1	0.1	石英管燃焼	イオンクロマトグラフ

特記事項

表5-3 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	5					6				
	試料採取量 (g)JSAC0641	試料採取量 (g)JSAC0642	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (g)JSAC0641	試料採取量 (g)JSAC0642	試料前処理方法	分析方法	分析条件
Deca	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500	0.0300		GC-MS分析法 装置 JMS-700D 二重収束型高分解 能質量分析計	GC測定条件 分離カラム ENVY-5MS 0.25mmID x15m (Film 0.1μm)
Nona	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500	0.0300	秤量⇒ トルエンソックス レー抽出(20h, 120 回還流)⇒	質量分解能 10000 以上 イオン化 EI, 38eV, 600nA PFKを用いた LockMass-SIM法 加速電圧 8.5KV	GC注入量 2μL スプリットレス注入法 (90s) 注入口温度 300°C キャリアーガス He1.2ml/min インターフェース温度 330°C イオン源温度 330°C カラム温度 110°C (3min)~(20°C/min) ~170°C(0min)~ (8°C/min)~330°C (3min)
Octa	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500	0.0300	濃縮メスアップ(100 ml)⇒ 分取(1.00ml)⇒		
Hepta	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500	0.0300	13Cクリーンアップ スパイク(各同族体 毎1成分)⇒		
Hexa	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500	0.0300	シリカゲルクロマト 処理⇒ 50μLに濃縮⇒ GC-MS測定	GC-MS分析法 装置 JMS-700D 二重収束型高分解 能質量分析計	上記に同じ条件に て測定しました。
Penta	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500			質量分解能 10000 以上 イオン化 EI, 38eV, 600nA PFKを用いた LockMass-SIM法 加速電圧 10KV	
Tetra	0.5000	0.5000	ソックスレー抽出	GC-MS法		0.0500				
全Br	0.4g	0.4g	燃焼ポンプ法	イオンクロマトグラフ法		0.1000	0.0250	石英ガラス管燃焼 法 (1000°C)	イオンクロマトグラ フィー	UV検出器 210nm で測定

特記事項

表5-4 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	7				8				9						
	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件
Deca						0.5040	0.5092				0.5040	0.5092			Instrument: Agilent GC6890N MS-5973 Column: DB- 5MS(15m x 0.25um x 0.1um) Inj.Press:20psi(He constant flow) Inj.Temp:250°C Interface.Temp:250 °C Inj.mode:Splitless(1. 0min) column Temp: 100°C(1.0min) 320°C (10°C (/min) 3min hold MS mode:SIM
Nona						0.5040	0.5092				0.5040	0.5092			
Octa						0.5040	0.5092				0.5040	0.5092			
Hepta						0.5040	0.5092				0.5040	0.5092	ソックスレー抽出-シ リカゲルリーニアッ プ	GC/MS法	
Hexa						0.5040	0.5092				0.5040	0.5092			
Penta						0.5040					0.5040				
Tetra						0.5040					0.5040				
全Br	0.033	0.0310	石英ガラス管 燃焼-イオンク ロマトグラ フィー	イオンクロ マトグラ フィー	溶離液: 15mM- KOH	0.01	0.01	石英ガラス管 燃焼法	イオンクロ マトグラ 法	吸取液: NaHCO3+H 2O2 電気炉温 度:1100°C	0.061620 (0.033156)	0.030744 (0.035310)	なし	石英管燃焼 -イオンクロ マトグラ フィー	-

特記事項

分析方法の特記事項(T-ion/Q-ion) 13C(T-ion/Q-ion)

TetraBDE	485.8/483.8	497.8/495.8
PentaBDE	563.7/565.7	575.7/577.7
HexaBDE	483.7/481.7	495.7/493.7

表5-5 PBDEs 成分プラスティック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	11			12											
	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件
Deca	0.21		トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
Nona	0.21	0.1080	トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
Octa	0.21		トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
Hepta	0.21	0.1080	トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
Hexa	0.21		トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
Penta	0.21	0.1080	トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
Tetra	0.21		トルエン/メタノール抽出 →ジカゲルクロマト	四重極GC-MSによるSIM測定		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法		0.1044, 0.1070	0.1008, 0.1083	溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)	GC-MS (高分解能 MS) 法	
全Br	0.1	0.1000	プラスティック燃焼 →ジカゲルクロマト	イオンクロマトグ ラフィー	東ソー IC-20010	0.1976, 0.2076	0.2103, 0.2026	ポンプ燃焼	イオンクロマトグ ラフィー				溶媒溶解抽出法 (試料を有機溶媒 に溶解)		

特記事項

表5-6 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	13			14						
	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件
Deca						0.005	0.001	溶解-再沈法 (抽出)	ガスクロマト グラフィー質 量分析法	溶解:ヘキサフルオロイソプロパノール/ クロロホルム混合溶媒 再沈:ヘキササン、メタノール、トルエン
Nona						0.005	0.001	硫酸処理(精 製)	(GC/MS-SIM 法)	内部標準物質: Tri、Penta、Octa、Deca-13C体
Octa		分析値1)0.2009 分析値2)0.5167				0.005	0.001	シリカゲルカラ ラム処理(精製)		GC/MS: TraceGC、VoyagerMS(ThermoElectron) カラム: ENV-5MS(15m)(関東化学) オーブン温度: 60°C→10°C/min→320°C
Hepta	分析値1)0.2167 分析値2)0.5018		還流抽出及び 再沈蔵法	GC-MS法		0.005	0.001			注入: Splitless法 2 μL 260°C キャリアーガス: ヘリウム 1.5mL/min インレット温度: 300°C
Hexa						0.005	0.001			イオン化法: EI 検出モード: SIM イオン源温度: 260°C
Penta						0.005				定量計算: 内部標準法(相対感度係数(RF)にて計算)
Tetra						0.005				
全Br	分析値1)1.0035 分析値2)1.2098	分析値1)1.0076 分析値2)1.2030	乾式灰化	GC(ECD)法		0.009	0.008	石英ガラス管燃 焼	イオンクロマト グラフィー	<燃焼・吸取条件> 電気炉温度: Inlet 900°C Outlet 1000°C, ガス: Ar/O ₂ 200mL/分 O ₂ 400mL/分 <イオンクロマトグラフィイー・アニオン分析条件> システム: ICS1500(DIONEX(株)社製) 移動相: 2.7mmol/L Na ₂ CO ₃ / 0.3mmol/L NaHCO ₃ 流速: 1.50mL/分 検出器: 電気伝導度検出器 注入量: 100 μL

特記事項

表5-7 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	15							16			
	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 (@JSAC0641)	試料採取量 (@JSAC0642)	試料前処理方法	分析方法	分析条件	
Deca	0.5179	0.5350	溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500	0.500	溶剤抽出(トルエン)	GC/MS一斉分析	装置: HP5973	
Nona	0.5179	0.5350	溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500	0.500	室温×24H		カラム: DB-5HT (15m × 0.25 μm × 0.1mm)	
Octa	0.5179	0.5350	溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500	0.500				
Hepta	0.5179	0.5350	溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500	0.500				
Hexa	0.5179	0.5350	溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500	0.500			オーブン: 110°C(2min)→ (40°C/min)→200°C→ (10°C/min)→260°C→ (20°C/min)→340°C	
Penta	0.5179		溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500					
Tetra	0.5179		溶解再沈法	GC/MS/MS	120°C→10°C/min →320°C	0.500					
全Br	0.1005	0.0501	燃焼管式空気法	IC(イオンクロマト トグラフイー)							

特記事項

表5-8 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同実験で適用された試験機関の分析方法 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	17				10					
	試料採取量 ①JSAC0641	試料採取量 ②JSAC0642	試料前処理方法	分析方法	分析条件	試料採取量 ①JSAC0641	試料採取量 ②JSAC0642	試料前処理方法	分析方法	分析条件
Deca	0.060	0.042	溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS	注入口温度 280°C イオン源温度 280°C 使用カラム ENV-5MS 120°C(1min)-20°C/min- 220°C- 5°C/min-300°C(8min) total30min	0.0500	0.0500	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
Nona	0.060	0.042	溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS		0.0500	0.0500	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
Octa	0.060	0.042	溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS		0.0500	0.0500	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
Hepta	0.060	0.042	溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS		0.0500	0.0500	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
Hexa	0.060	0.042	溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS		0.0500	0.0500	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
Penta	0.060		溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS		0.0500		溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
Tetra	0.060		溶剤溶解 多層シリカ ゲル	HRGC/HRMS		0.0500		溶媒抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	
全Br							0.2000	0.2000	石英カラム燃焼 法	ガスクロマトグラフ イオンクロマトグラフ法

特記事項

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 分析結果

各試験機関から報告された JSAC 0641 と JSAC 0642 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 6（棄却前）に示した。

表 6 PBDEs 成分プラスチック標準物質共同試験結果 JSAC 0641, JSAC 0642 棄却前 (#: ロバスト法 zスコアー 絶対値 3 以上)

試験機関番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	10
JSAC 0641 Deca	26.580	22.075	27.140	17.982	31.015	30.785			31.100	33.705	30.940	18.435	25.550	29.935	29.900	26.275	25.840
z-score	-0.146	-1.322	0.000	-2.391	1.012	0.952			1.034	1.714	0.992	-2.272	-0.415	0.730	0.721	-0.226	-0.339
JSAC 0641 Nona	20.615	28.455	21.355	14.510	15.870	20.485			19.095	20.545	20.695	15.580	26.860	32.515	20.650	19.575	20.250
z-score	0.056	6.314	0.647	-4.817	-3.732	-0.048			-1.157	0.000	0.120	-3.963	5.041	9.555	0.084	-0.774	-0.235
JSAC 0641 Octa	43.480	40.955	57.195	21.741	49.075	52.735			35.525	68.435	49.170	59.460	46.240	129.000	51.060	40.815	40.700
z-score	-0.536	-0.778	0.778	-2.619	0.000	0.351			-1.298	1.855	0.009	0.995	-0.272	7.657	0.190	-0.791	-0.802
JSAC 0641 Hepta	61.965	53.970	64.725	22.683	60.965	63.485			50.000	68.590	53.480	74.615	105.750	45.665	60.200	58.900	63.165
z-score	0.130	-0.909	0.489	-4.975	0.000	0.327			-1.425	0.991	-0.973	1.774	5.820	-1.988	-0.099	-0.268	0.286
JSAC 0641 Hexa	16.495	14.590	18.430	12.921	12.400	16.500			11.600	20.215	16.760	11.610	22.950	13.925	19.665	17.125	21.025
z-score	-0.001	-0.458	0.463	-0.858	-0.983	0.000			-1.175	0.891	0.062	-1.173	1.547	-0.618	0.759	0.150	1.085
JSAC 0641 Penta	33.640	21.220	32.980	17.381	13.325	37.595			32.055	26.405	28.680	28.510	23.985	32.345	32.050	35.525	27.545
z-score	0.896	-1.348	0.777	-2.041	-2.774	1.610			0.610	-0.411	0.000	-0.031	-0.848	0.662	0.609	1.237	-0.205
JSAC 0641 Tetra	19.4650	12.3300	19.5200	9.5420	49.1250	20.7350			19.9250	22.5950	18.1000	17.2650	19.6650	51.9350	24.2550	16.6100	23.2200
z-score	-0.052	-1.894	-0.037	-2.614	7.606	0.276			0.067	0.756	-0.404	-0.620	0.000	8.331	1.185	-0.789	0.918
JSAC 0641 全Br	165.1000	171.7500	162.9500	152.4711	176.4000	179.3500	171.1000	167.0000	190.0500	170.0500	169.6300	179.4000	161.7000	179.10	160.9000	160.9000	160.9000
z-score	-0.486	0.167	-0.698	-1.727	0.624	0.914	0.103	-0.300	1.965	0.000	-0.041	0.919	-0.820	0.889			-0.899
JSAC 0642 Deca	151.6500	130.9000	149.4500	102.8449	201.0000	142.6000			155.5000	144.8500	156.3000	105.8450	135.0500	166.1500	99.5700	243.6500	145.4000
z-score	0.368	-0.853	0.238	-2.504	3.272	-0.165			0.594	-0.032	0.641	-2.328	-0.609	1.221	-2.697	5.781	0.000
JSAC 0642 Nona	124.1000	159.9000	124.1500	90.1163	83.3350	114.8500			106.5000	97.0150	119.9000	80.5350	157.4000	210.9000	104.0500	206.5000	108.3000
z-score	0.310	1.510	0.312	-0.829	-1.056	0.000			-0.280	-0.598	0.169	-1.150	1.426	3.220	-0.362	3.072	-0.220
JSAC 0642 Octa	263.45000	249.75000	353.05000	117.29150	242.95000	316.00000			207.90000	383.90000	296.50000	327.00000	266.90000	959.50000	334.45000	394.25000	258.85000
z-score	-0.498	-0.705	0.853	-2.703	-0.808	0.294			-1.336	1.318	0.000	0.460	-0.446	9.999	0.572	1.474	-0.568
JSAC 0642 Hepta	366.50000	318.80000	364.80000	154.42380	295.70000	376.10000			287.90000	433.25000	382.80000	397.15000	659.85000	308.95000	393.45000	694.60000	405.60000
z-score	-0.148	-0.883	-0.174	-3.418	-1.240	0.000			-1.360	0.881	0.103	0.325	4.375	-1.035	0.267	4.910	0.455
JSAC 0642 Hexa	68.7400	56.7300	70.0500	58.6272	51.9150	70.8800			48.9400	99.1400	67.6400	41.5400	108.3000	62.5100	93.0450	125.3500	96.3250
z-score	0.000	-0.438	3.148	-0.369	-0.613	0.078			-0.722	1.108	-0.040	-0.992	1.442	-0.227	0.886	2.064	1.006
JSAC 0642 全Br	805.800	811.200	753.150	813.518	772.650	800.100	801.500	791.150	888.250	792.250	812.550	812.300	764.800	786.550	766.950	766.950	766.950
z-score	0.239	0.466	-1.970	0.563	-1.152	0.000	0.059	-0.376	3.699	-0.329	0.522	0.512	-1.481	-0.569			-1.391

4.2 ロバスト法 z スコアによる外れ値の棄却

4.2.1 外れ値の棄却の仕方

共同実験結果の統計計算においては、外れ値を見分け、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。本学会では、標準物質作製時の共同実験結果の統計計算においてはロバスト法を採用している。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外れ値とみなし、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する。共同実験結果で外れ値とみなされた値は z スコア欄に#マークを付与し、その値を除いて統計計算（棄却後）を行う。

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。

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

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。

4.2.2 JSAC 0641 Nona 成分の分析結果について

全成分の分析結果について統計計算した結果、とくに JSAC 0641 の Nona 成分の値に特異的な状況を示すことが分かった。すなわち、図3の各試験機関の分析値をバーチャートに示したように、15機関のうち9機関が $Median$ (中央値) に集中しており、 IQR の差が極端に小さいことが分かった。各成分の中央値と棄却後の $NIQR$ の関係を図4に示したが、とくに同図内に棄却前の Nona 成分の値も記載したが、棄却前の $NIQR$ 値が 1.253 に対して棄却後の同値が 0.297 であった。Nona 成分については、分析操作を通した結果としては不自然なほど小さい値を示すことが分かった。

以上の結果から、棄却をせずにすべての値を採用しても、他の成分の棄却後の $NIQR$ とほとんど変わらないため、作製委員会では、JSAC 0641 の Nona 成分は棄却を行わずに統計計算を実施することにした。

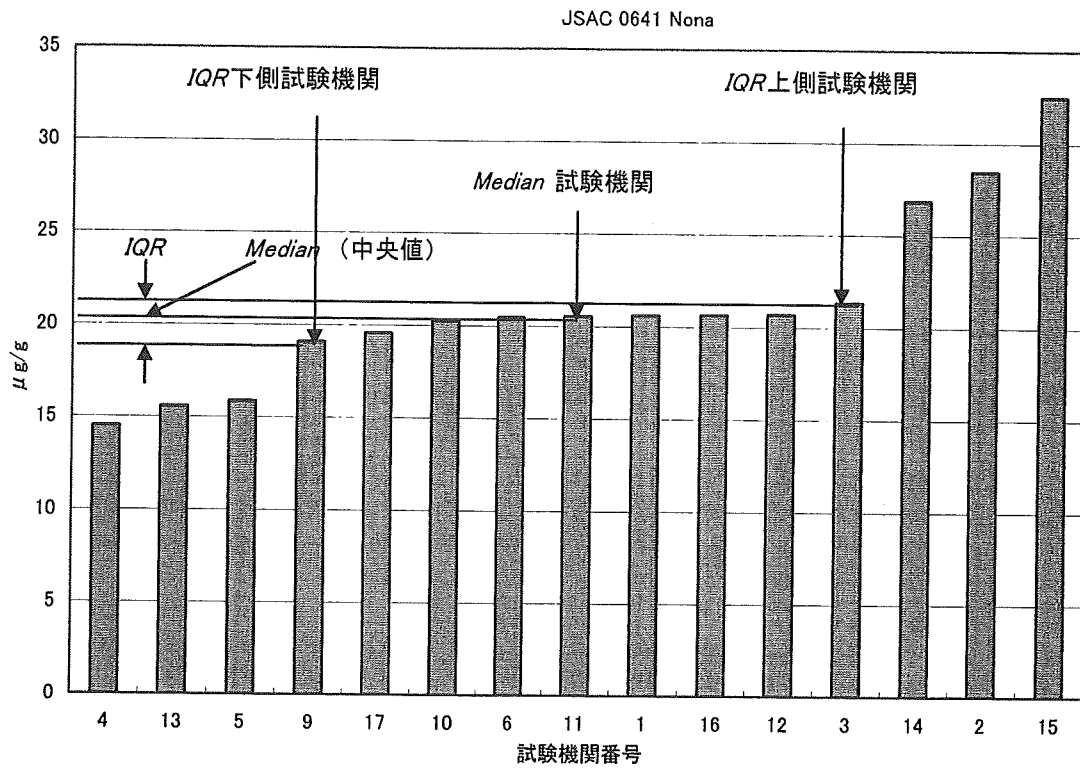


図3 JSAC 0641 Nona 成分の参加試験機関分析値のバーチャート

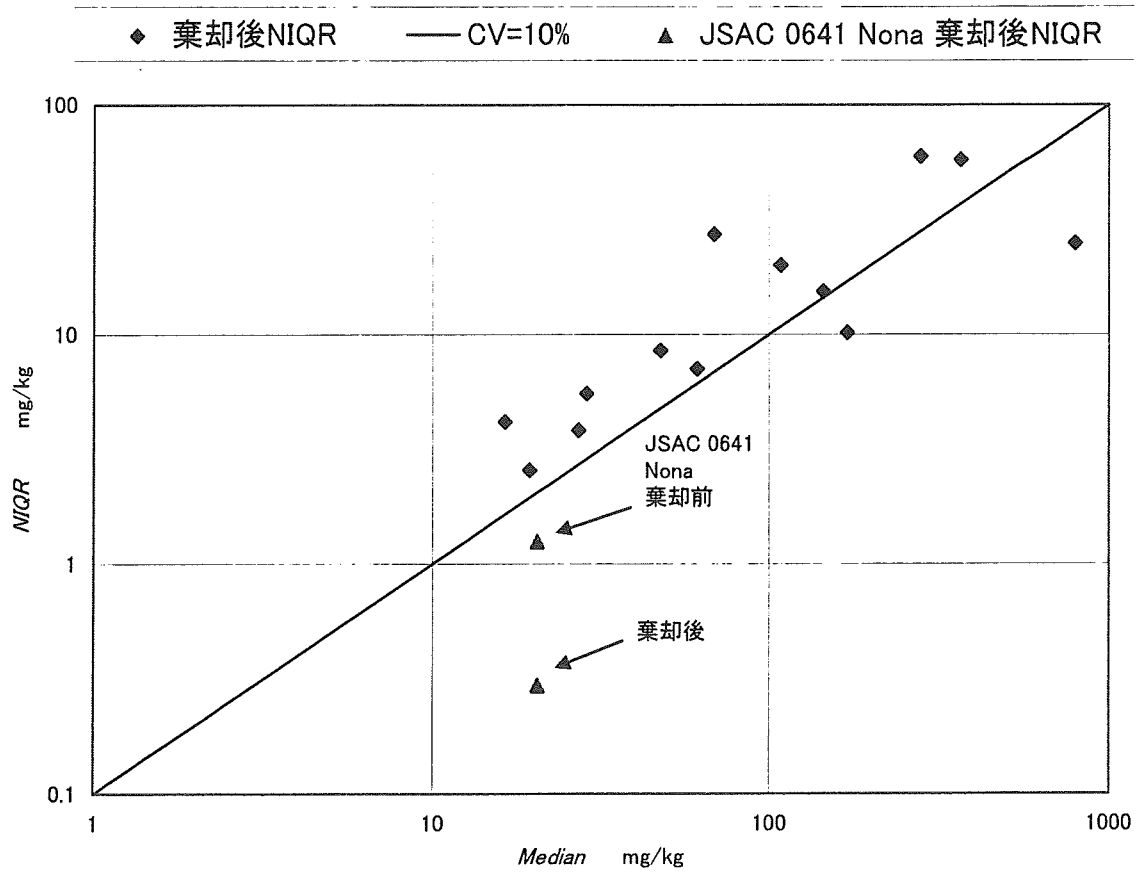


図4 JSAC 0641 の各成分の *Median* (中央値) と *NIQR* との関係図

4.3 含有率の認証値決定のための基礎データ

4.2 にもとづいて共同実験分析結果の外れ値を棄却した後の分析結果(棄却後)を表7に示した。なお、Nona成分に関しては4.2.2で述べたことから、念のため外れ値に付与する#マークはそのまま記載することにした。表7の分析値から統計計算を行った結果を表8に示した。

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7 PBDEs成分プラスチック標準物質共同試験結果 JSAC 0641, JSAC 0642 棄却後 (#: ロバスト法 zスコアー 絶対値3以上)

試験機番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	10
JSAC 0641 Deca	26.580	22.075	27.140	17.982	31.015	30.785			31.100	33.705	30.940	18.435	25.550	29.935	29.900	26.275	25.840
z-score	-0.146	-1.322	0.000	-2.391	1.012	0.952			1.034	1.714	0.992	-2.272	-0.415	0.730	0.721	-0.226	-0.339
JSAC 0641 Nona	20.615	28.455	21.355	14.510	15.870	20.485			19.095	20.545	20.695	15.580	26.860	32.515	20.650	19.575	20.250
z-score	0.056	6.314	0.647	-4.817	-3.732	-0.048			-1.157	0.000	0.120	-3.963	5.041	9.555	0.084	-0.774	-0.235
JSAC 0641 Octa	43.480	40.955	57.195	21.741	49.075	52.735			35.525	68.435	49.170	59.460	46.240		51.060	40.815	40.700
z-score	-0.536	-0.778	0.778	-2.619	0.000	0.351			-1.298	1.855	0.009	0.995	-0.272	7.657	0.190	-0.791	-0.802
JSAC 0641 Hepta	61.965	53.970	64.725		60.965	63.485			50.000	68.590	53.480	74.615		45.665	60.200	58.900	63.165
z-score	0.130	-0.909	0.489	-4.975	0.000	0.327			-1.425	0.991	-0.973	1.774	5.820	-1.988	-0.099	-0.268	0.286
JSAC 0641 Hexa	16.495	14.590	18.430	12.921	12.400	16.500			11.600	20.215	16.760	11.610	22.950	13.925	19.665	17.125	21.025
z-score	-0.001	-0.458	0.463	-0.858	-0.983	0.000			-1.175	0.891	0.062	-1.173	1.547	-0.618	0.759	0.150	1.085
JSAC 0641 Penta	33.640	21.220	32.980	17.381	13.325	37.595			32.055	26.405	28.680	28.510	23.985	32.345	32.050	35.525	27.545
z-score	0.896	-1.348	0.777	-2.041	-2.774	1.610			0.610	-0.411	0.000	-0.031	-0.848	0.662	0.609	1.237	-0.205
JSAC 0641 Tetra	19.465	12.330	19.520	9.542		20.735			19.925	22.595	18.100	17.265	19.665		24.255	16.610	23.220
z-score	-0.052	-1.894	-0.037	-2.614	7.606	0.276			0.067	0.756	-0.404	-0.620	0.000	8.331	1.185	-0.789	0.918
JSAC 0641 全Br	165.10	171.75	162.95	152.47	176.40	179.35	171.10	167.00	190.05	170.05	169.63	179.40	161.70	179.10			160.90
z-score	-0.486	0.167	-0.698	-1.727	0.624	0.914	0.103	-0.300	1.965	0.000	-0.041	0.919	-0.820	0.889			-0.899
JSAC 0642 Deca	151.650	130.900	149.450	102.845		142.600			155.500	144.850	156.300	105.845	135.050	166.150	99.570		145.400
z-score	0.368	-0.853	0.238	-2.504	3.272	-0.165			0.594	-0.032	0.641	-2.328	-0.609	1.221	-2.697	5.781	0.000
JSAC 0642 Nona	124.100	159.900	124.150	90.116	83.335	114.850			106.500	97.015	119.900	80.535	157.400		104.050		108.300
z-score	0.310	1.510	0.312	-0.829	-1.056	0.000			-0.280	-0.598	0.169	-1.150	1.426	3.220	-0.362	3.072	-0.220
JSAC 0642 Octa	263.45	249.75	353.05	117.29	242.95	316.00			207.90	383.90	296.50	327.00	266.90		334.45	394.25	258.85
z-score	-0.498	-0.705	0.853	-2.703	-0.808	0.294			-1.336	1.318	0.000	0.460	-0.446	9.999	0.572	1.474	-0.568
JSAC 0642 Hepta	366.50	318.80	364.80		295.70	376.10			287.90	433.25	382.80	397.15		308.95	393.45		405.60
z-score	-0.148	-0.883	-0.174	-3.418	-1.240	0.000			-1.360	0.881	0.103	0.325	4.375	-1.035	0.267	4.910	0.455
JSAC 0642 Hexa	68.7400	56.7300	70.0500	58.6272	51.9150	70.8800			48.9400	99.1400	67.6400	41.5400	108.3000	62.5100	93.0450	125.3500	96.3250
z-score	0.000	-0.438	2.695	-0.369	-0.613	0.078			-0.722	1.108	-0.040	-0.992	1.442	-0.227	0.886	2.064	1.006
JSAC 0642 全Br	805.800	811.200	753.150	813.518	772.650	800.100	801.500	791.150	792.250	812.550	812.300	812.300	764.800	786.550			766.950
z-score	0.239	0.466	-1.970	0.563	-1.152	0.000	0.059	-0.376	3.699	-0.329	0.522	0.512	-1.481	-0.569			-1.391

表8 PBDEs成分プラスチック標準物質共同試験結果の統計計算結果 JSAC 0641, JSAC 0642

試験機関番号	N	$ z \geq 3$	average	median	U95%	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob	認証値	不確かさ
JSAC 0641 Deca z-score	15	0 0%	27.150	27.140	2.596	4.687	3.831	10	17	14	27.2	± 2.6
JSAC 0641 Nona z-score	15	6 40% 棄却せず	21.137	20.545	2.677	4.835	1.253	13	23	6	21.1	± 2.7
JSAC 0641 Octa z-score	14	1 7%	46.899	47.658	6.551	11.348	8.500	14	24	18	46.9	± 6.6
JSAC 0641 Hepta z-score	13	2 15%	59.98	60.97	4.688	7.76	7.05	8	13	12	60.0	± 4.7
JSAC 0641 Hexa z-score	15	0 0%	16.41	16.50	1.974	3.56	4.17	12	22	25	16.4	± 2.0
JSAC 0641 Penta z-score	15	0 0%	28.2	28.7	3.773	6.8	5.5	13	24	19	28.2	± 3.8
JSAC 0641 Tetra z-score	13	2 15%	18.7	19.5	2.501	4.1	2.6	13	22	13	18.7	± 2.5
JSAC 0641 全Br z-score	15	0 0%	170.463	170.050	5.221	9.428	10.177	3	6	6	170	± 5
JSAC 0642 Deca z-score	13	2 15%	137.39	144.85	13.141	21.75	15.38	10	16	11	137	± 13
JSAC 0642 Nona z-score	13	2 15%	113.09	108.30	14.932	24.71	20.08	13	22	19	113	± 15
JSAC 0642 Octa z-score	14	1 7%	286.59	281.70	42.414	73.47	59.72	15	26	21	287	± 42
JSAC 0642 Hepta z-score	12	3 25%	360.92	371.30	29.935	47.11	57.85	8	13	16	361	± 30
JSAC 0642 Hexa z-score	15	0 0%	74.6	68.7	13.427	24.2	27.4	18	32	40	75	± 13
JSAC 0642 全Br z-score	14	1 7%	791.7	796.2	11.649	20.2	25.0	1	3	3	792	± 12

4.4 不確かさ及び認証値の決定

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) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験機関、分析者や分析方法によるもの
- 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。また、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。

4.4.1 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、上記の要素を考慮して以下の方式に基づいて不確かさ（95%信頼限界、 $U_{95\%}$ ）を決定することにした。

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 9 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）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。

表9 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 $n = N - 1$

4.4.2 認証値の決定

4.3による統計計算結果に基づいて本作製委員会で審議した結果、本共同実験では平均値を認証値とすることに決定した。認証値は、4.4.1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。

平均値 (*Average*) \pm 不確かさ ($U_{95\%}$)

なお、参考までに所間標準偏差 (*SD*) も併記した。さらに、それぞれの標準物質の記号名称を「ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0641、JSAC 0642」とした。認証値及び *SD* の桁数は、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) 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。本共同実験の不確かさは、本作製委員会において表示する認証値の桁数を決めた。その認証値を表10に示した。また、認証標準物質を収納した専用容器を写真1に示す。

表 10 JSAC 0641、JSAC 0642 PBDEs 成分化学分析用プラスチック標準物質の認証値

	成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)}	採用 データ数 (<i>N</i>)
		μg / g	(<i>SD</i>) μg / g	
JSAC 0641	Deca	27.2 ± 2.6	4.7	15
	Nona	21.1 ± 2.7	4.8	15
	Octa	46.9 ± 6.6	11.3	14
	Hepta	60.0 ± 4.7	7.8	13
	Hexa	16.4 ± 2.0	3.6	15
	Penta	28.2 ± 3.8	6.8	15
	Tetra	18.7 ± 2.5	4.1	13
	全 Br	170 ± 5	9	15
JSAC 0642	Deca	137 ± 13	22	13
	Nona	113 ± 15	25	13
	Octa	287 ± 42	73	14
	Hepta	361 ± 30	47	12
	Hexa	75 ± 13	24	15
		全 Br	792 ± 12	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)。



写真 1 PBDEs 成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (JSAC 0641、JSAC 0642)

5. 認証書

以上の結果から、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)」に基づいて、PBDEs 成分化学分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0641 及び JSAC 0642 の認証書を作成した。本認証書は、認証値表を示しその中に認証値（不確かさを含む）、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。その他、認証日付、保管上の注意・安定性、試料の調製方法、均質性の試験、認証値の決定を行った分析方法、参加試験機関を記載した。認証書は付属資料 3)として巻末に添付した。

6. おわりに

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大きい。その分析値は国際間取引で参照されるので、分析値の信頼性は十分に担保されなければならない。わが国以外に中国版・韓国版 RoHS の適用、近年国内では新たに資源有効利用促進法の規制が施行された。これらに対応する標準物質として、本学会では種々開発を行ってきており、臭素系については化学分析用及び蛍光 X 線分析用の全 Br 成分を対象とした認証標準物質に加えて、今回新たに臭素系難燃剤の PBDEs 成分含有率が異なる 2 種類の認証標準物質を開発した。本認証標準物質は、PBDEs 成分の化学分析を行うにあたり 2 水準の認証値があり、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られる。

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) 日本分析化学会編：開発成果報告書「有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0601-3, JSAC 0602-3」2008 年 4 月
- 2) 日本分析化学会編：開発成果報告書「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 JSAC 0631, JSAC 0632」2006 年 9 月
- 3) 日本分析化学会編：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 JSAC 0621～JSAC 0625」2006 年 2 月
- 4) 日本分析化学会編：開発成果報告書「臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0651～JSAC 0655」2007 年 9 月
- 5) (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

臭素同族体成分 (PBDE) 化学分析用プラスチック標準物質
作製のための共同実験実施要領

(社)日本分析化学会
プラスチック標準物質作製委員会
委員長 中村 利廣

1. 分析試料

JSAC 0641 (低含有率) 約 25g 入り 1 本

JSAC 0642 (高含有率) 約 25g 入り 1 本

化学分析用で、いずれもポリエステル粉碎品 (粉末状 : 0.15 mm 以下)。

2. 分析対象成分

1) JSAC 0641 : ① Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa, Penta, Tetra の BDE (7 成分)

② 全 Br の分析

2) JSAC 0642 : ① Deca, Nona, Octa, Hepta, Hexa の BDE (5 成分)

② 全 Br の分析

3. 分析方法

1) 臭素同族体成分は抽出・精製・GC・MS 分析法、全 Br は石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフィーまたはフラスコ燃焼-イオンクロマトグラフィーなど貴試験機関で通常実施している分析方法で実施してください。

2) 使用した分析方法及び分析条件を報告書に記載して下さい。

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。ただし、所内での分析回数は制限しない。

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。

6. 報告期限

2008年12月25(木) 着

参考までに試料作製時の PBDEs の目標含有率を下記に示す。

(単位 : $\mu\text{g/g}$)

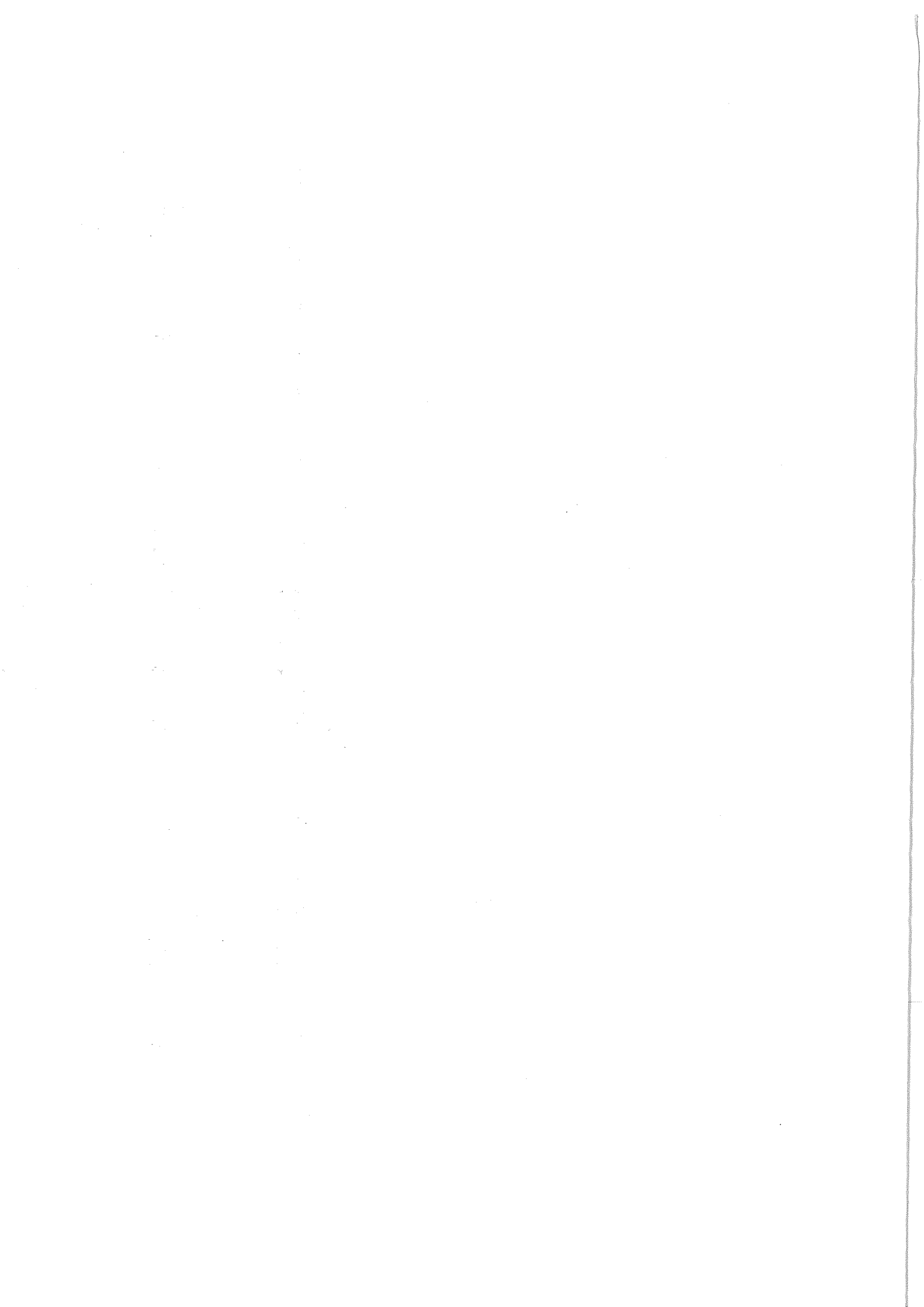
	Deca	Nona	Octa	Hepta	Hexa	Penta	Tetra	T-Br
JSAC 0641	30	20	50	60	20	30	20	170
JSAC 0642	150	100	300	400	100	—	—	800

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



付属資料 2)

2008.10.24

臭素成分 (PBDE) 化学分析用プラスチック標準物質共同実験 分析結果報告シート 試料 : ポリエステル

試験機関名	試験受領年月日
部 課 名	分析開始年月日
責任者名	報告年月日
連絡担当者名	
TEL	
FAX	
E-mail	

の部分にご記入下さい

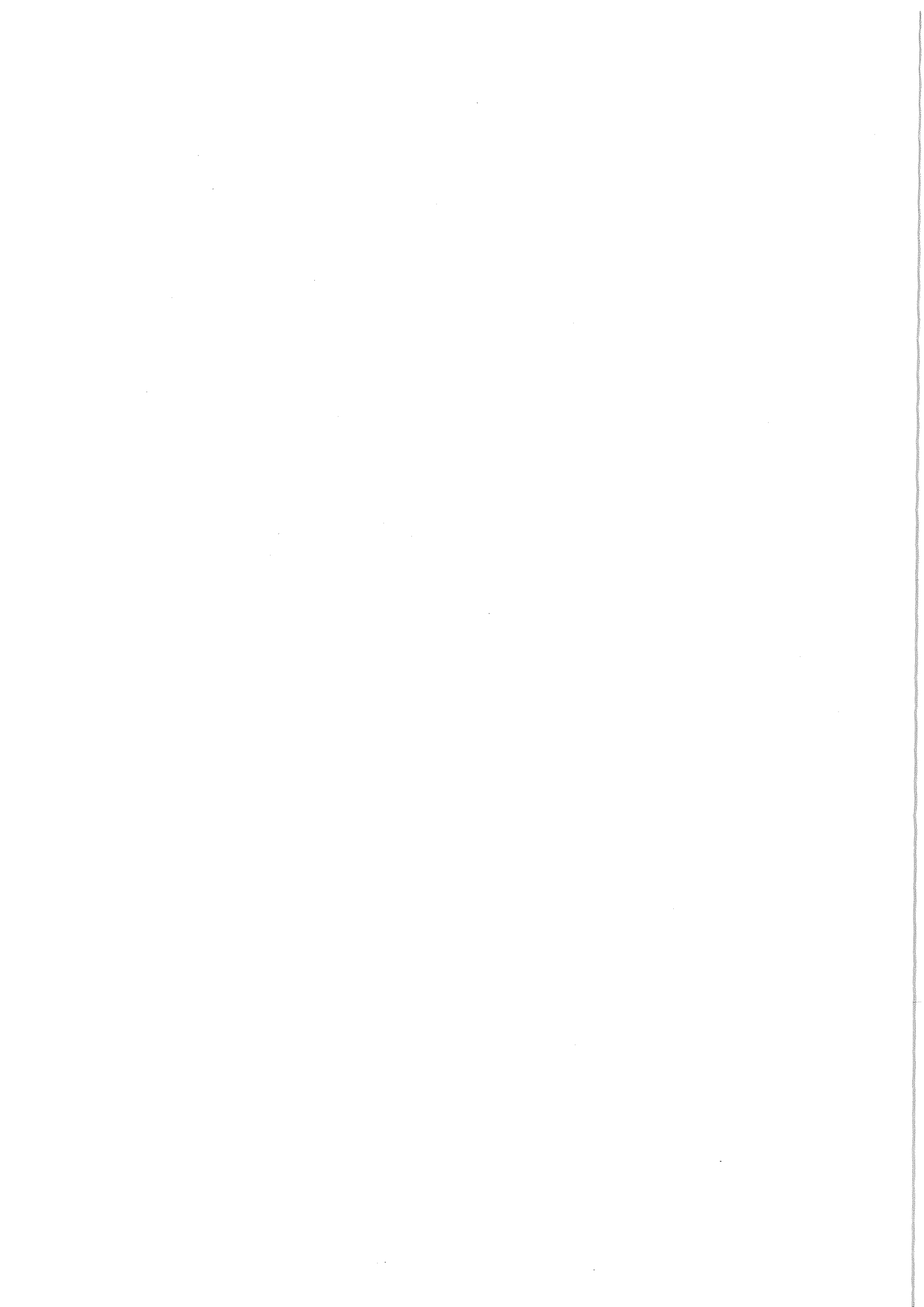
(単位: $\mu\text{g/g}$)

2. 分析方法

1. 分析結果

成分	JSAC 0641			JSAC 0642			試料前処理方法	分析方法	分析条件
	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			
Deca				#DIV/0!					#DIV/0!
Nona				#DIV/0!					#DIV/0!
Octa				#DIV/0!					#DIV/0!
Hepta				#DIV/0!					#DIV/0!
Hexa				#DIV/0!					#DIV/0!
Penta				#DIV/0!					#DIV/0!
Tetra				#DIV/0!					#DIV/0!
I-Br				#DIV/0!					#DIV/0!

分析方法の特記事項など:



The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material

JSAC 0641

JSAC 0642

プラスチック認証標準物質

ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用

本標準物質は、微量のポリ臭化ジフェニルエーテルであるポリブロモジフェニルエーテル (PBDEs、臭素数：4～10 及び臭素数：6～10 の 2 種類) と全 Br の含有率を認証した粉末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。プラスチック成型品等に含まれる臭素系難燃剤であるポリ臭化ジフェニルエーテル成分の化学分析にあたり、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、ポリ臭化ジフェニルエーテル成分を添加して調製したポリエステル樹脂を粉砕して 0.15 mm 以下の粉末状にしたものであり、PBDEs 成分の含有率が異なる 2 本を 1 セットとして、各 25 g を褐色ガラス瓶に入れ外観は紙製の箱に収納してある。

表 1 認証値 成分含有率

	成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)}	採用	分析方法
		µg / g	(SD) µg / g	データ数 (N)	番号は方法を示す 本文 認証値の決定 方法 1. を参照
JSAC 0641	Deca	27.2 ± 2.6	4.7	15	①、②
	Nona	21.1 ± 2.7	4.8	15	①、②
	Octa	46.9 ± 6.6	11.3	14	①、②
	Hepta	60.0 ± 4.7	7.8	13	①、②
	Hexa	16.4 ± 2.0	3.6	15	①、②
	Penta	28.2 ± 3.8	6.8	15	①、②
	Tetra	18.7 ± 2.5	4.1	13	①、②
	Br	170 ± 5	9	15	③、④、⑤
JSAC 0642	Deca	137 ± 13	22	13	①、②
	Nona	113 ± 15	25	13	①、②
	Octa	287 ± 42	73	14	①、②
	Hepta	361 ± 30	47	12	①、②
	Hexa	75 ± 13	24	15	①、②
	Br	792 ± 12	20	14	③、④、⑤

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)。

使用上の注意

1. 標準物質を容器から採取したあとは容器の口を開けたまま放置せず、直ちに栓をする。
2. 標準物質を容器から取り出して、いったん薬包紙上や他の容器に移した標準物質は元の容器に戻さない。

保管上の注意及び認証値の安定性

1. 標準物質は冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには、容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。
2. 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、安定性又は有効期限については今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第、本会誌・ホームページなどで報告する。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. 調製方法

JSAC 0641 は、PBDEs の難燃剤試薬 Deca BDE、難燃剤工業薬品 DE-79 及び同 DE-71 を対象成分 (Deca, Nona Octa, Hepta, Hexa, Penta, Tetra の 7 成分) 含有率に相当する計算量を、JSAC 0642 は、PBDEs の Deca BDE 及び DE-79 を対象成分 (Deca, Nona Octa, Hepta, Hexa の 5 成分) 含有率に相当する計算量をそれぞれトルエンに溶解した。ポリエステル基材を各水準 7kg 秤りとり、これに前記各トルエン溶液を加え、十分にかき混ぜた。この混合液に硬化剤 (パーメック N) を計算量添加してかき混ぜ、520 mm×520 mm のガラス板上に 3~4 mm 厚に流し込み、6~12 時間以上放置し硬化させた。十分に硬化した後、せん断破砕機で約 1.5 mm 以下に粗砕後、ボールミルで粉末状に粉砕した。篩い分けを行い 0.15 mm 以下の粉末を褐色ガラス瓶 1 本あたり 25g を詰め、各水準とも 340 本作製した。

2. 均質性試験

(1) 全 Br の均質性試験

作製した各水準の試料について、試料を瓶詰め順に並べ等間隔に 10 本抜き出し、各瓶から 2 試料ずつ蛍光 X 線分析法用に 1.50 g を秤りとり、平板の上に置いた径 30 mm×高 5 mm の塩化ビニル製のリング内に入れて、試料のこぼれ落ちを防ぐために、この上にリング形状よりも大きい 5 μ m 厚ポリエチレンフィルム 1 枚を被せ、プレス (100 kg / cm²) してブリケット試料を作製した。それぞれの試料について蛍光 X 線分析法により繰り返し 2 回全 Br を分析し、均質性の確認試験を行った。その結果は、JSAC 0641 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた相対標準偏差 (RSD_{b+tr}) が、1.3~2.0 %、JSAC 0642 の同 RSD_{b+tr} が 1.5~1.6 %であった。

(2) PBDEs 成分の均質性試験

各水準の瓶詰め試料から等間隔に 5 本抜き出し、各瓶から 2 試料ずつ採取して化学分析法 (抽出・精製・ガスクロマトグラフ・質量分析法) により繰り返し 2 回 PBDEs 成分を分析し、均質性試験を行なった。その結果は、JSAC 0641 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた各成分の相対標準偏差 (RSD_{b+tr}) が、2.9~5.9 %、JSAC 0642 の同 RSD_{b+tr} が 3.6~4.7 %であった。同時に全 Br を化学分析法 (石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフ分析法) により繰り返し 2 回分析を実施し、JSAC0641 の同 RSD_{b+tr} が 1.8 %、JSAC 0642 の同 RSD_{b+tr} が 0.5 %であり、蛍光 X 線

分析法結果とほぼ同様な結果が得られた。

以上の結果から、共同実験結果での RSD (CV% rob) の値と比べていずれも低値であり、本標準物質は均質であることが確認された。

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」^{文献 1)}に従って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、2 水準の試料を瓶詰め順に並べ、等間隔に 17 本抜き出し 17 試験機関に配付した。分析方法は、PBDEs 成分が抽出-精製-ガスクロマトグラフ・質量分析法 (GC-MS 分析法)、全 Br が石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフ分析法 (IC 分析法) 又はフラスコ燃焼-IC 分析法など試験機関で通常実施している分析方法で行うこととした。分析は独立 2 回繰り返して行って含有率を求めた。共同実験で採用された主な分析方法はつぎの分析方法である^{文献 2)}。

1. 分析方法

参加試験機関では主に以下の分析方法で分析を行った(表 1 の分析方法欄に示した番号)。

(1) PBDEs 成分

- ① ソックスレー抽出-シリカゲル精製-GC-MS 分析法
- ② 溶媒溶解抽出-GC-MS 分析法

(2) 全 Br

- ③ 石英ガラス管燃焼-IC 分析法
- ④ フラスコ燃焼-IC 分析法
- ⑤ 乾式灰化-GC 分析法

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2008 年 10 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

分析結果の評価と認証値の決定は、17 試験機関から報告された 2 つの分析値から平均値を算出し、この平均値をその機関の報告値とした。この値を用いてこれまで本学会で採用してきた統計計算法であるロバスト法 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後、あらためて計算を行って平均値と不確かさ (95%信頼限界、 $U_{95\%}$) を算出し^{文献 2)}、認証値として決定したこの値を表 1 に示し、所間標準偏差 (SD) を併記した。

認証日付 2009 年 6 月 8 日

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

株式会社 環境アシスト
 株式会社 環境技研
 株式会社 コベルコ科研 応用化学事業部
 株式会社 産業公害・医学研究所 八戸分室
 株式会社 島津テクノリサーチ 品質保証部
 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
 中外テクノス株式会社 関東環境技術センター
 株式会社 テルム 環境エンジニアリング事業部 環境分析部
 東芝ナノアナリシス株式会社 化学分析技術センター
 株式会社 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部

東和環境科学株式会社 環境計測部
 株式会社 日産アーク 研究部
 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
 株式会社 日東分析センター 有機構造解析研究部
 財団法人 日本食品分析センター 環境科学部
 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 三菱化学アナリテック 四日市分析事業所

以上 17 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 番 4 号)

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：ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学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	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	稲本 勇	(株)日鐵テクノリサーチ 解析センター
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	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 市原分析部
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	野呂 純二	(株)日産アーク 研究部
委員	能美 政男	(株)住化分析センター 営業本部
委員	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
ワザバー	中野 和彦	大阪市立大学大学院
ワザバー	古崎 勝	環境テクノス(株)
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

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) 開発成果報告書：「ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用プラスチック標準物質 JSAC 0641、JSAC 0642」 (社) 日本分析化学会 2009 年 7 月

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 番 2 号 五反田サンハイツ 304 号
 TEL 03 (3490) 3351 FAX 03 (3490) 3572

発行日：2009 年 6 月 26 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機関の測定値（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機関数

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。

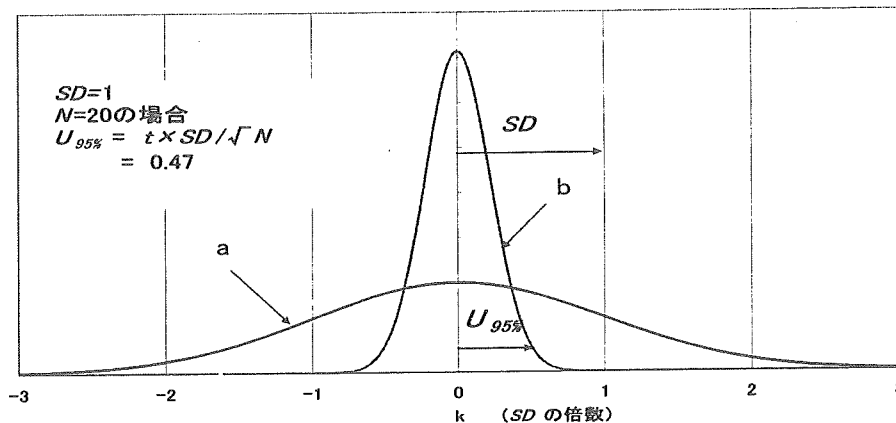


図 SD と $U_{95\%}$ の1/2を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。

一般に、試験機関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。

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

しかしながら、試験機関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

	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

ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学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	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	稲本 勇	(株) 日鐵テクノリサーチ 解析センター
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	須藤 和冬	(株) 三井化学分析センター 市原分析部
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	野呂 純二	(株) 日産アーク 研究部
委員	能美 政男	(株) 住化分析センター 営業本部
委員	坂東 篤	(株) 堀場製作所 分析センター
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
オブザーバー	中野 和彦	大阪市立大学大学院
オブザーバー	古崎 勝	環境テクノス(株)
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

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会 2009年7月10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/>