

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(ディスク状)

JSAC 0651

JSAC 0652

JSAC 0653

JSAC 0654

JSAC 0655

2007年9月

社団法人 日本分析化学会

目次

ページ

1. はじめに	1
2. 標準物質候補の作製	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
3.1 ディスク試料の破碎方法	7
3.2 分析方法	7
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）	7
4.1 報告データ	7
4.2 ロバスト法 z スコアによる異常値の棄却	13
4.3 認証値の決定	13
4.4 標準物質の認証値と不確かさの決定	22
4.5 含有率の値付のための基礎データ	22
4.6 認証値表の利用の仕方	26
5. 認証書	28
6. おわりに	29
文献	29
付属資料リスト	29
1) 臭素成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質（ディスク状）作製材料配合実績表	
2) 臭素成分蛍光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) 共同実験分析結果報告シート	
4) プラスチック・ディスク試料の破碎方法	
5-1) 化学分析方法操作手順書（石英ガラス管燃焼）	
5-2) 化学分析方法操作手順書（フラスコ燃焼）	
6) 有機化学材料中の臭素の化学分析方法に関する検討試験結果	
7) 認証書 JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、JSAC 0655 臭素成分蛍光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を行ってきた。

明治大学理工学部 中村利廣教授が開発した金属成分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化学分析用プラスチック認証標準物質(チップ状)(JSAC 0601-2、JSAC 0602-2)^{1),2)}、Hgを含まないディスク状の蛍光 X線分析用(JSAC 0611 ~ JSAC 0615)^{3),4),5)}、Hgのみを含むディスク状の蛍光 X線分析用(JSAC 0621 ~ JSAC 0625)^{6),7)}及び Pb、Cd、Cr、Hgを含むディスク状の蛍光 X線分析用(JSAC 0631、JSAC 0632)^{8),9)}を作製し、社会への供給を行っている。これまでは、含有成分としては上記の4成分について作製してきたが、規制対象成分である臭素(Br)を含有した標準物質がなかったために Br 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。

そこで臭素成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質作製委員会(委員長:中村利廣明治大学教授)を組織し、2004年4月に第1回作製委員会を開催して同標準物質の開発に着手した。同作製委員会名簿は表1のとおりである。2006年8月から標準物質候補を製造し、同年12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19試験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2007同年3月に回収して統計処理後、委員会で審議して同年8月に認証値を決定した。2007年9月から供給を開始した。

以下にその経過を報告する。

表1 臭素成分蛍光 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	稲本 勇	(株)日鐵テクノロジー 解析センター
委員	石橋 耀一	JFE テクノロジー(株) マネジメント支援部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 市原分析部
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	長谷川 幹男	(株)住化分析センター 千葉事業所
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	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
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社)日本分析化学会

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

2. 標準物質候補の作製

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。この原料を用いることは、添加する Br 化合物の有機溶媒溶液に原料プラスチック基材を溶解する簡易な操作によって Br 成分組成が均質な試験試料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。不飽和ポリエステルに添加する Br 成分としては、テトラブロモビスフェノール A (TBBPA 東京化成製) 試薬を用いた。ポリエステルの溶解には、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

試薬 TBBPA 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 (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直径 40 mm、深さ 5 mm 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。

Br の濃度水準を、Br 100 μ g/g、300 μ g/g、600 μ g/g 及び 1000 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 300 個 (約 2.0kg) 作製した。なお、4 水準以外に空試験用として TBBPA を添加しないものを同様に 1 種類 300 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。

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 \times 4.00 mm \pm 0.05 mm 厚の形状にした後、バフ研磨により最終仕上げを行った。

2.2.2 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試料を型に流し込んだ順にほぼ均等割で 20 個を採取し、蛍光 X 線分析法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。蛍光 X 線分析装置の測定条件は表 2 の通りである。

表 2 臭素の均質性試験用蛍光 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
測定径	30mm
雰囲気	Vacuum
スペクトル	Br-K α
TG	Rh
フィルタ	OUT
アッテネータ	1 / 1
スリット	Std
分光結晶	LiF1
kV-mA	50 / 80
測定時間	ピーク角度、40sec

b) 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 試験機関、蛍光 X 線分析による。n = 2)

瓶番号	Blank ($\mu\text{g/g}$)		100 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)		300 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)		600 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)		1000 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)	
	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	測定値1	測定値2
1	-1.01	-1.12	116.26	116.46	304.81	304.98	601.28	602.30	999.26	1001.04
2	-1.42	-1.19	116.01	116.55	304.42	303.84	601.37	602.17	999.47	1000.11
3	-1.19	-1.22	116.32	116.75	305.27	305.00	600.75	601.28	994.74	995.20
4	-1.21	-1.21	116.57	116.69	304.91	304.83	600.56	601.26	996.87	997.41
5	-1.13	-1.10	116.18	116.63	304.91	304.98	601.00	601.74	999.31	999.08
6	-1.33	-1.14	116.45	116.68	304.52	304.46	599.74	600.87	998.81	1000.67
7	-1.15	-1.12	116.42	116.73	305.04	305.41	600.54	603.27	999.53	1001.43
8	-1.10	-1.23	116.46	116.76	305.53	306.07	600.23	601.22	998.38	1000.83
9	-1.37	-1.06	115.86	116.32	306.42	306.52	600.75	602.15	1002.30	1004.12
10	-1.28	-1.25	116.74	116.85	305.37	305.91	603.43	604.11	991.61	991.63
11	-1.29	-0.99	116.35	116.57	306.57	306.15	600.46	601.37	1001.60	1002.61
12	-1.19	-1.31	116.67	116.94	306.42	306.57	602.17	602.36	998.32	999.20
13	-1.39	-1.16	116.18	116.44	305.68	305.99	600.69	601.53	1000.90	1002.53
14	-1.14	-1.24	116.49	116.91	304.79	305.80	600.38	601.06	1003.15	1003.70
15	-1.29	-1.19	116.67	116.77	305.55	305.74	601.06	601.76	1003.35	1003.23
16	-1.15	-1.22	116.26	116.73	305.10	306.13	600.77	601.66	1001.08	1002.98
17	-1.03	-1.06	116.25	116.59	305.41	305.74	601.86	602.05	1001.66	1003.02
18	-1.07	-1.16	116.35	116.69	304.67	304.85	601.68	602.21	1002.34	1003.08
19	-1.03	-1.07	116.55	116.80	304.94	305.08	602.42	602.83	1002.44	1003.39
20	-1.04	-1.27	116.42	116.48	304.69	304.91	601.33	601.88	1002.22	1001.49
N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Average	-1.178		116.519		305.350		601.538		1000.352	
s_r	0.107		0.229		0.308		0.694		0.905	
s_b *注	0.007		0.082		0.610		0.606		2.949	
s_{b+r}	0.107		0.243		0.684		0.921		3.085	
RSD_r	9.07%		0.20%		0.10%		0.12%		0.09%	
RSD_b	0.63%		0.07%		0.20%		0.10%		0.29%	
RSD_{b+r}	9.09%		0.21%		0.22%		0.15%		0.31%	

* (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 とする。

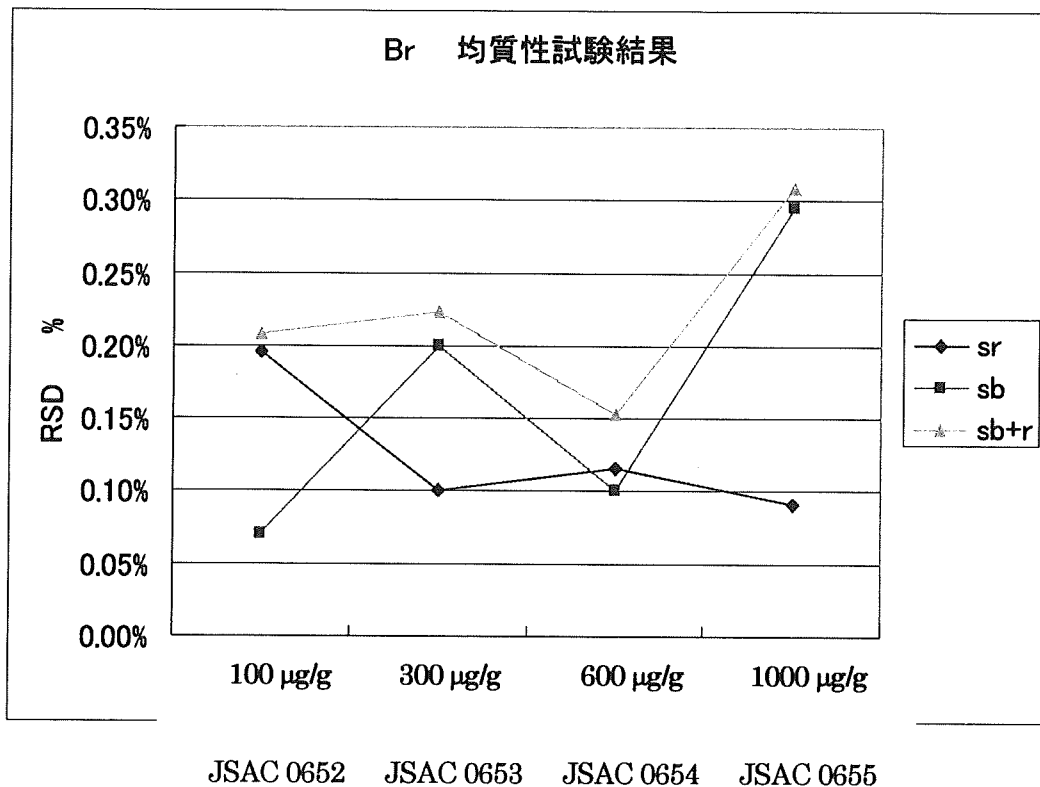


図1 均質性試験結果 (蛍光X線分析)

<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 : $(s_{b+r}^2 - s_r^2)^{0.5}$ 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

合成標準偏差 s_{b+r} は下記の式によって求められる。

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

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

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

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 ($n=20$) 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 とする。本標準物質候補 (試料 100 $\mu\text{g/g}$ ~ 1000 $\mu\text{g/g}$) の均質性試験は蛍光 X 線分析法により分析を行なった。分析結果は、併行標準偏差が 0.09% ~ 0.20%、瓶間標準偏差が 0.07 ~ 0.29% であり、均質であることを確認した。

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で選定した。参加した試験機関は次の 19 試験機関 (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
- ・財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
- ・株式会社 環境アシスト 分析課
- ・株式会社 環境技研 技術 1 課
- ・株式会社 クレハ分析センター 分析本部
- ・株式会社 コベルコ科研 環境化学事業部
- ・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 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部
- ・株式会社 東芝 研究開発センター
- ・東芝ナノアナリシス株式会社 第 1 分析評価センター
- ・日化テクノサービス株式会社 分析・技術部門日立分析部
- ・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 豊橋事業所
- ・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 ユニチカ環境技術センター 関西事業所

認証値は、上記 19 試験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、作製した各水準の試料を型に流し込んだ順にほぼ均等割で 20 個を採取して共同実験用試料とし、共同実験実施要領 (付属資料 2)、共同実験結果報告シート (付属資料 3) 及びディスク試料の破碎方法 (付属資料 4) を参加試験機関に送付し、共同実験を行なった。配付した化学分析方法操作手順書 (付属資料 5-1): 石英管燃焼、付属資料 5-2): フラスコ燃焼) 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。なお、分析方法に関しては、あらかじめ「有機化学材料中の臭素の化学分析方法に関する検討試験結果¹⁰⁾ (付属資料 6) を踏まえて

分析方法を決定した。

3.1 プラスチック・ディスク試料の破碎方法

プラスチック・ディスク試料の破碎は付属資料 4)に従って行なった。

- 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）

3.2 分析方法

分析方法は付属資料 5)に従って行なった。

- ① 石英ガラス管燃焼－イオンクロマトグラフィー
- ② フラスコ燃焼－イオンクロマトグラフィー

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

各試験機関から報告された石英ガラス管燃焼法とフラスコ燃焼法の分析値をまとめた結果を表 4（棄却前）に示した。600 µg/g 以下の低濃度では、石英ガラス管燃焼法は 15 試験機関で、フラスコ燃焼法は 4 試験機関といずれかの方法を選択して実施したが、1000 µg/g については 8 試験機関が双方の分析法を実施し 27 個のデータが得られた。参考として各試験機関で採用したディスク試料の破碎方法、分解方法及び分析方法を表 5 に示した。なお、共同実験の結果、ディスク試料の破碎方法は、①のアルミナ乳鉢法が 5 試験機関、②のフィルム法が 5 試験機関、③の機械切削法が 2 試験機関及び、④のその他の方法では冷凍粉碎法が 5 試験機関で適用された。分析方法は、上記①の石英ガラス管燃焼－イオンクロマトグラフィー、②のフラスコ燃焼－イオンクロマトグラフィーを用いた試験機関以外に、石英ガラス管燃焼のうち ICP・MS を適用した箇所が 1 試験機関あった。

表 4 臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック・ディスク状試料の共同実験結果 (棄却前)
 (# : ロバースト法 Zスコアー 絶対値 3 以上)

試験機番号と燃焼方法	1石英	2石英	4石英	5石英	6石英	7石英	8石英	10石英	11石英	13石英	14石英	15石英ICPMs	16石英	17石英	19石英
0 µg/g	0	0	0	0	0	0	0	0	<3	—	0	0	—	<10.00	<3
"0"信号の報告があった試験機関 は"0"を記入。その他で検出下限 の報告があった試験機関は記入。															
100 µg/g	115.80	106.50	104.41	104.10	115.69	116.90	92.52	105.00	106.87	71.29	103.20	106.50	105.75	107.30	68.00
robust Z-score	3.319	0.248	-0.443	-0.545	3.282	3.683	-4.371	-0.248	0.369	-11.382	-0.842	0.248	-0.000	0.512	-12.468
	#				#	#	#			#					#
300 µg/g	307.45	281.00	300.44	281.51	300.45	289.80	259.45	293.80	274.60	178.36	290.80	291.81	307.25	275.30	220.00
robust Z-score	0.946	-0.654	0.522	-0.623	0.523	-0.122	-1.958	0.120	-1.041	-6.865	-0.061	0.000	0.934	-0.999	-4.345
										#					#
600 µg/g	638.1	571.5	597.0	579.9	597.9	592.6	523.5	590.2	551.83	372.8	596.3	605.1	603.6	561.7	460.00
robust Z-score	1.821	-0.842	0.179	-0.507	0.213	0.000	-2.760	-0.093	-1.628	-8.788	0.148	0.501	0.442	-1.236	-5.300
										#					#
1000 µg/g	1010.70	973.50	982.95	1010.90	1015.27	992.20	887.30	978.40	974.21	699.59	994.80	1090.55	1030.05	994.40	755.00
robust Z-score	0.752	-0.256	0.000	0.757	0.876	0.251	-2.592	-0.123	-0.237	-7.678	0.321	2.916	1.276	0.310	-6.177
										#					#

表 4 の続き 臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック・ディスク状試料の共同実験結果 (棄却前)
 (# : ロバスト法 Zスコアー 絶対値 3 以上)

試験機関番号と燃焼方法	1フラスコ	2フラスコ	3フラスコ	4フラスコ	5フラスコ	8フラスコ	9フラスコ	10フラスコ	13フラスコ	14フラスコ	20フラスコ	21フラスコ
0 µg/g "0"信号の報告があった試験機関は"0"を記入。その他で検出下限の報告があった試験機関は記入。			0				0				0	0.000
100 µg/g			105.75				118.68				96.00	102.80
robust Z-score			0.000				4.272				-3.220	-0.974
							#				#	
300 µg/g			310.90				321.98				295.50	292.55
robust Z-score			1.155				1.826				0.223	0.045
600 µg/g			576.3				640.5				595.0	602.8
robust Z-score			-0.652				1.918				0.098	0.408
1000 µg/g	1102.00	960.00	979.35	982.30	959.83	896.42	1109.97	902.80	822.00	1008.70	993.50	1003.2
robust Z-score	3.226	-0.622	-0.098	-0.018	-0.626	-2.345	3.442	-2.172	-4.361	0.698	0.286	0.547
	#						#		#			

表5 試料の破砕法、分解法及び分析手法など

試験項目番号、試験方法	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃	55℃	60℃	65℃	70℃	75℃
0 mg/g	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100
100 mg/g	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100
300mg/g	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100
600mg/g	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100
1000 mg/g (石英)	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100
1000mg/g (フラスコ)	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100	分取方法 分取量 100
吸収液名	0.01mol/L水酸化ナトリウム・30-800mg/L過酸化水素水・100mg/Lリン酸・イオン調整液													
吸収液量 mL	10													
電気伝導度 °C	800													
電気伝導率測定方法	制御装置のモニター表示													
内部標準液名	リン酸・イオン調整液													
サンプリング	100µL													
吸収液名														
内部標準液名														
サンプリング														
備考	<p>① 石英粉子破砕法：超音波法</p> <p>② 試料を液体窒素中に分取後、室温で乾燥させる。</p> <p>③ これを2回にわたって行う。</p> <p>④ ハンダーで分取後、分取した試料を乾燥装置に投入して乾燥させる。</p> <p>⑤ 乾燥装置の減圧装置を行った。</p>													
備考	<p>① 石英粉子の過酸化水素濃度を1800mg/Lに変更しました。(手順書：30-800mg/L)</p> <p>② 石英粉子の過酸化水素濃度を100mg/Lに変更し、乾燥後の試料を100mg/Lの過酸化水素液で調整した。</p> <p>③ フラスコ破砕法・イオン調整液を使用した。吸収液は100mg/Lで、これを2回にわたって行った。</p>													

4.2 ロバスト法 z スコアによる異常値の棄却

共同実験結果の評価は、まず、異常値を見分け、それを除いた後全体の平均値や標準偏差などを求める。共同実験結果から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、総合的に判断してそれを除いたのち、統計計算を行う。異常値とみなされた値はその z スコアのみが#マークとともに表に示し、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、下式で表される。

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

ここに *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。

4.3 認証値の決定

これまでの認証標準物質は共同実験結果から認証値を決定する際に、 z スコアが3 (又は2) 以上となる分析値を異常値として棄却した後、計算で得られた *Average* (平均値) を認証値とし、 $U_{95\%}$ を不確かさとして *Average* \pm $U_{95\%}$ と表現してきた。今回の共同実験は、試料 0 $\mu\text{g/g}$ \sim 1000 $\mu\text{g/g}$ と濃度範囲が広く、分析値は従来にない傾向を示したので、認証値決定までの検討を含めて以下に述べる。

4.3.1 試料 100 $\mu\text{g/g}$ \sim 1000 $\mu\text{g/g}$

分析値の報告結果から、従来法の統計計算で棄却して求めた各濃度の平均値と中央値をまとめた結果を表6に示した。表からも分かるように、とくに、試料 600 $\mu\text{g/g}$ と 1000 $\mu\text{g/g}$ については平均値と中央値の差が大きい。これは、正規分布ではなく、低分析値を報告した試験機関群の存在がランダムなものではなく系統的なものによるものと思われる。理由としては、前処理時の溶解不十分さなどに要因があることが推測される。これは図2のバーチャートからも分かる。このため認証値は、従来のような棄却後の平均値を用いる方式をとらずに中央値を採用することにした。ただし、とくに低値を示した2試験機関の石英管燃焼法の値を棄却 (1試験機関についてはフラスコ燃焼法の値も含む) した後の分析値から中央値を求めた。

表6 平均値と中央値の比較 (従来法による棄却後)

試料	平均値	中央値
100 $\mu\text{g/g}$	105.29	105.75
300 $\mu\text{g/g}$	292.62	292.55
600 $\mu\text{g/g}$	589.62	595.00
1000 $\mu\text{g/g}$	982.78	987.58

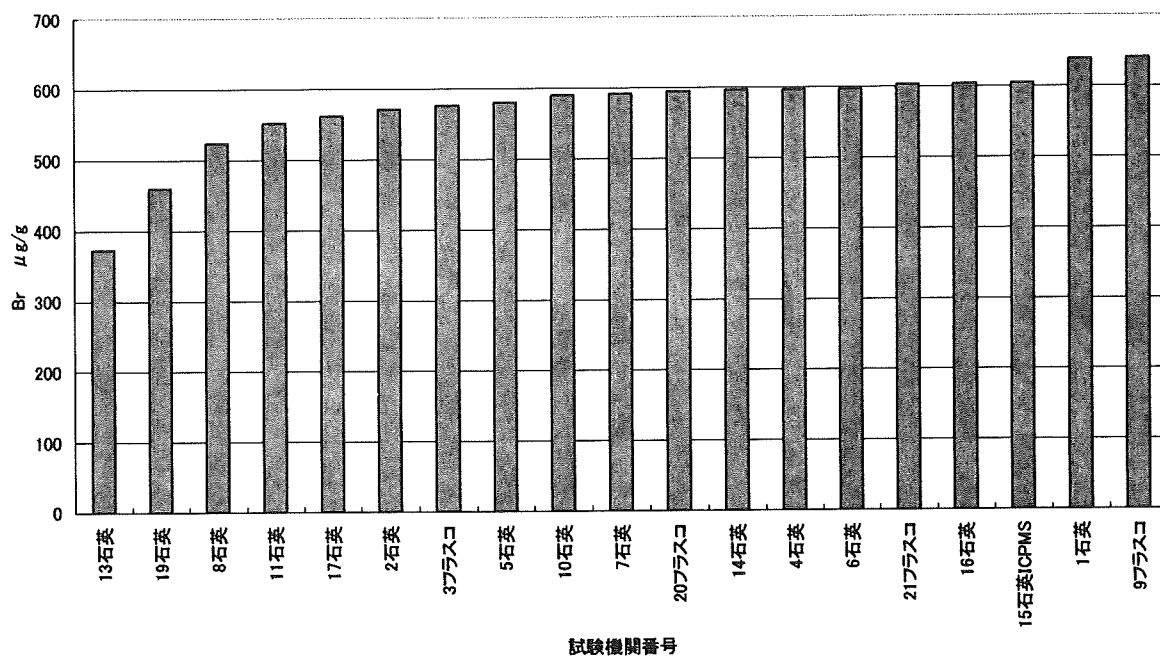


図2 参加試験機関の臭素の分析結果 (試料 600 μg/g)

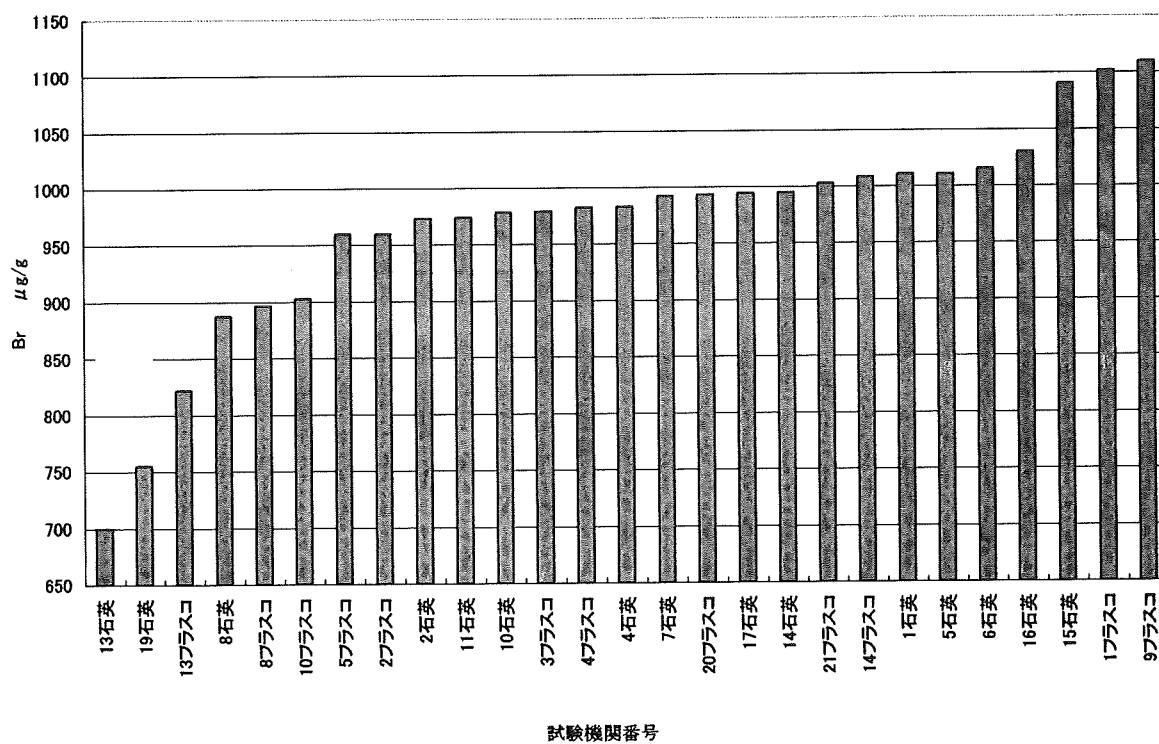


図2の続き 参加試験機関の臭素の分析結果 (試料 1000 μg/g)

4.3.2 ブランク試料 (0 µg/g、空試験用)

ブランク試料 (0 µg/g、空試験用) の当初の分析値は、8 試験機関が "0" と報告し、5 試験機関が数値を報告し、その他は検出下限以下との報告であったので、参加試験機関の平均値から認証値の付与は困難であった。このことから、低濃度域の標準溶液を用いて図 3 に示す検量線を作成し、図 4-1、図 4-2 に示したブランク試料の測定チャートの Br が検出されるリテンションタイムの位置 (約 9.8min) のノイズの高さを測定し、その繰り返し信号強度の測定結果及び標準偏差 (SD) (表 7) を算出し、以下に示した検出下限の考え方にもとづいて定量下限値を求めた。ブランク試料の値はこの定量下限値から算出することにし、その値は 1 ppm 以下であった。

検出下限は以下のような考えにより算出できる。

- ①代表的な試験機関の分析器では、信号 (面積) が 0.001 以下は 0 と計算されるシステムになっている。これは、次のように約 0.5 ppm に相当する。

$$(0.001/0.055) \times (5/0.2) = 0.5 \text{ ppm}$$

- ②ブランクの信号 (高さ) の標準偏差から計算すると約 0.26 ppm となる。

$$\text{ブランク値信号 (高さ) } 0.01 \text{ の標準偏差} = 0.00135 \text{ (表 7)}$$

$$\text{検出下限} = (0.00135/0.386) \times 3 \times (5/0.2) = 0.26 \text{ ppm}$$

定量下限は、標準偏差の 10 倍とされるので、いずれも約 1 ppm である。

4.3.3 ブランク試料の検討結果に述べるように、各試験機関の追加調査結果と追加実験⁸⁾の低濃度域の検量線作成試験結果にもとづき、各試験機関の信号強度 (面積) はゼロ、定量下限値は 1 ppm 以下であることになった。標準物質作製委員会の審議の結果、認証書には "1 未満" とし、「ブランク試料 (空試験用試料) のバックグラウンド信号の標準偏差の 10 倍から求めた。」を認証値表に注として追記し、採用データ数は、信号をゼロと報告した試験機関の 14 とすることになった。

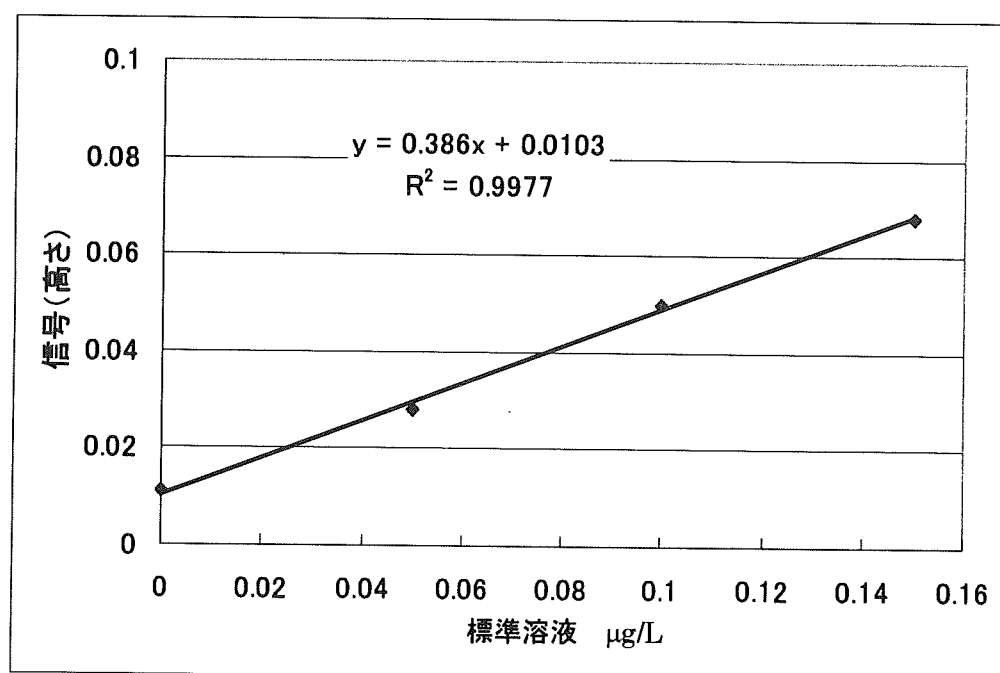


図 3 低濃度域でブランク試料の信号値 (高さ) による検量線

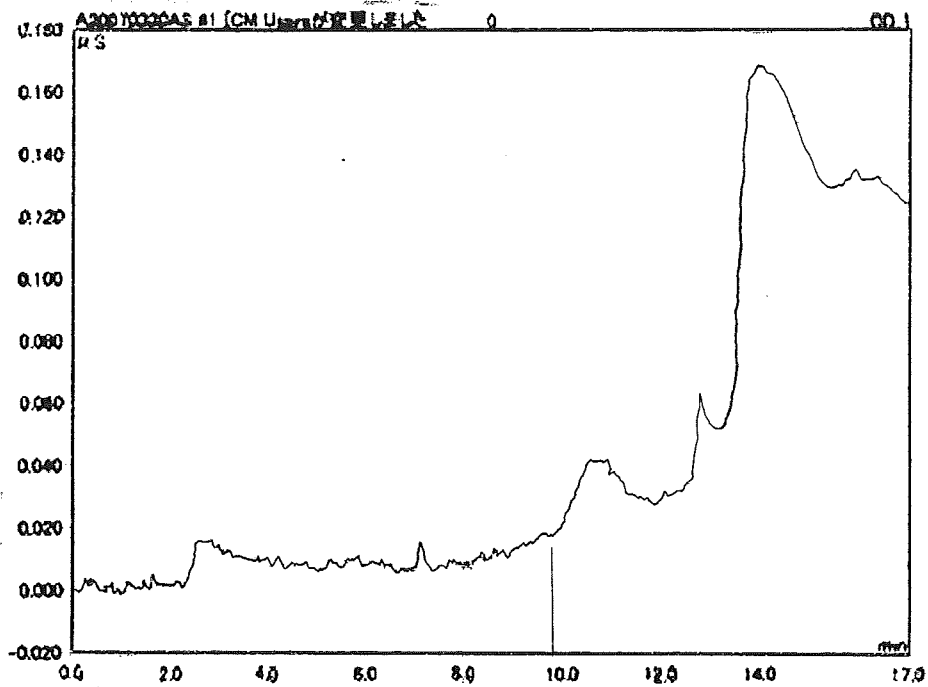


図 4-1 ブランク試料の測定チャート

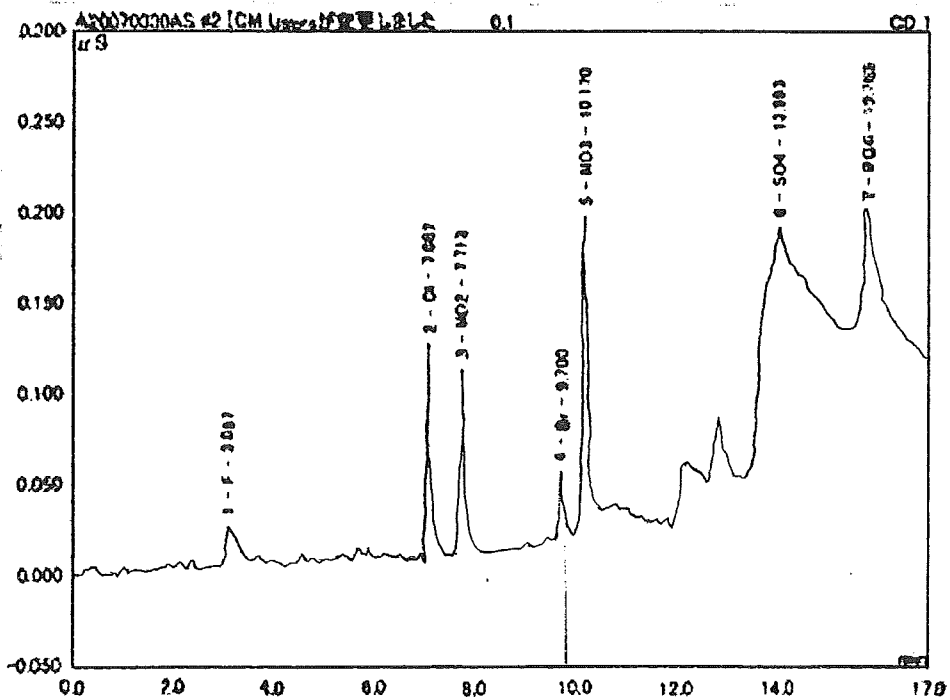


図 4-2 臭素を含む試料の測定チャート

表7 ブランク試料の繰り返し信号強度（高さ）

測定回数	信号強度
1	0.01162
2	0.01208
3	0.00906
4	0.01255
5	0.01208
6	0.01185
7	0.00929
8	0.01208
平均値	0.01133
<i>SD</i>	0.00135

4.3.3 ブランク試料の検討結果¹⁾

前述したように、ブランク試料の当初の分析値は検出下限以下、0から25及び数字表示でくという表記であった。図5に示したようにばらつきが大きく、参加試験機関の平均値からは認証値の付与は困難であった。標準物質作製委員会の決定にもとづいて、ブランク試料の分析値と検出下限の報告がなかった参加試験機関に再度調査を行い、すべての試験機関の結果を表8にまとめた。

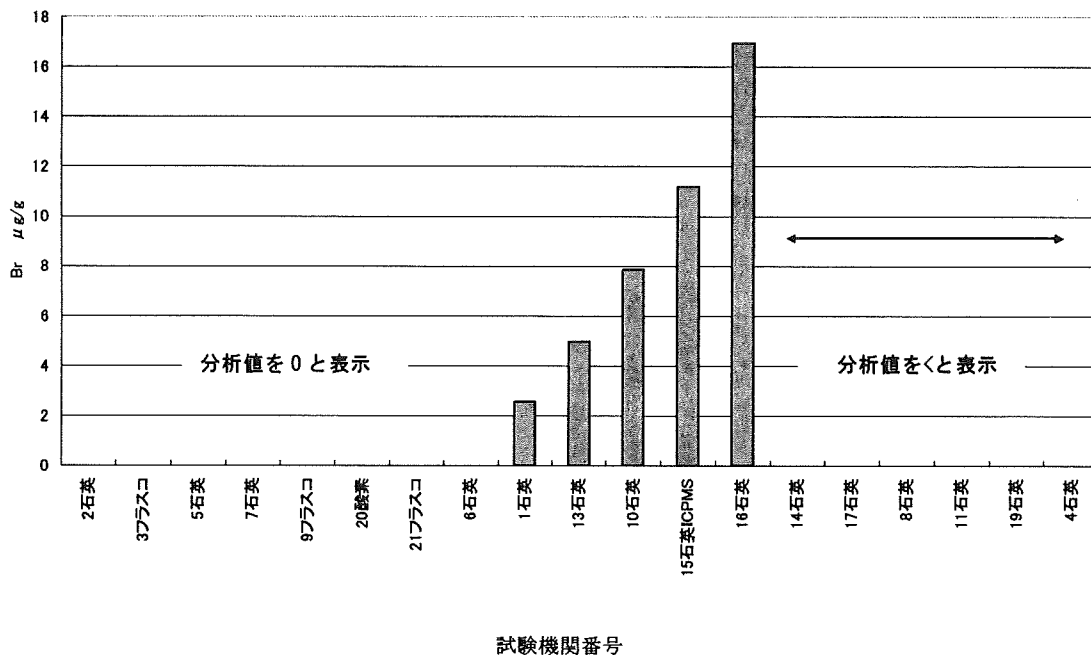


図5 ブランク試料（0 µg/g、空試験用）の当初の報告値

表 8 ブランク試料 (0 µg/g、空試験用) に関する試験機関からの回答

試験機 関番号	シグナ ル"0"回答	報告値	検出限界 ppm	定量限界 ppm	備考
1	0**	2.6/2.6			
2		0			
3	0	0	15	50	
4	0	0.8845/0.8885	5		検量線回 帰式報告 あり
5	0	当初"0" 4.245/4.277	8.3	10	
6	(0)*	当初"0" 0.0089/0.0034			
7	(0)*	当初"0" 8.346/8.309		20	
8	0	0		25	
9	0	当初"0" 0.8106/0.7954	3	15	検量線回 帰式報告 あり
10	0	6.986/7.634	8.9	50	検量線回 帰式報告 あり
11					
13		5.0/4.9			
14	0	0	10		
15	0	14.51/7.87***	5		検量線回 帰式報告 あり
16		13.05/20.84			
17			10		
19			3		
20	0	当初"0"			
21	0	当初"0" 0.8545/2.938		50	

注：(0)*は当初報告値を"0"と回答し、後に"0"以外の数値を報告された。

0**は電話連絡による。

14.51/7.87***は社内で検討後撤回。正式には<5とだけ報告。

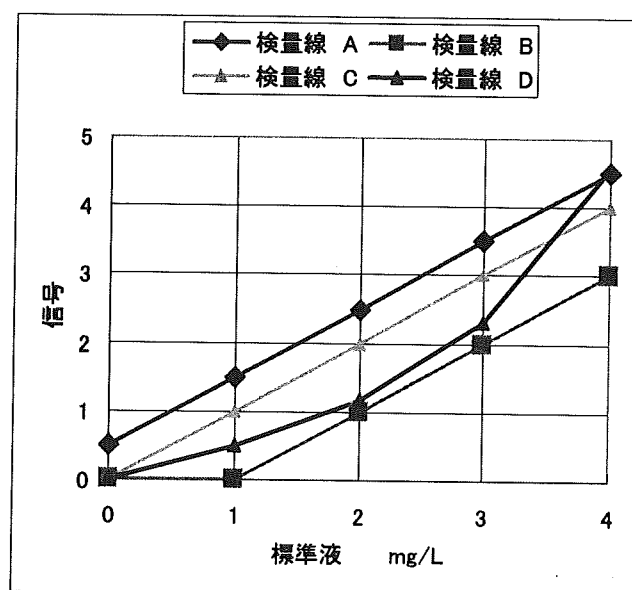


図6 検量線の概念図

検量線の概念図を図6に示したが、検出下限は検量線Aタイプのように、ブランクで信号が出る場合にその標準偏差から求めるものであるが、調査によって提出された検量線の"0" (ブランク) の信号は"0"であるが、高濃度域と直線関係がない場合は、検量線B、Dの場合が考えられる。ほとんどの試験機関が作成した検量線は、点の多い高濃度域に支配されるため、切片が負になる。従って、シグナルは"0"でも、測定値は"正の値"として報告される。検量線は0点を通る非線形式と考えると、ブランクの信号は報告した全試験機関が0である。従って、「定量値は0である」と結論できるが、その不確かさを求める必要がある。

そこで、参加試験機関から作製委員会で選定した代表的な試験機関に依頼して標準液を用いて低濃度域の検量線を作成し試験を行なった。その結果は、検量線Dのタイプで、高濃度域と低濃度域を含む検量線は非線形になるが、"0"を通る4次式近似でよい相関の回帰式が得られ、低濃度域のみを拡大して見れば、表7のブランク値の繰り返し分析値を含めた検量線は図7-1に示すように"0"点を通る曲線であることが分かった。当初、試験機関から報告された値は、このことを考慮せずに直線で検量線の回帰式を求めたため図7-2の矢印に相当した値が報告されたものと考えられる。なお、図7-3は図7-2を拡大した図で、参考までに示した。

以上から、「定量値は0である」と結論できるが、その不確かさを求める必要がある。試験機関から報告された検出下限、定量限界の値(表8)はIUPACで定義されたブランクの標準偏差の3倍や10倍の値ではなく、検量線のブランクを除いた最低濃度の溶液での繰り返し標準偏差から求められていることもわかった。これは、本分析方法では信号からノイズを引いた値が計算されて表示されるので、ブランク溶液では面積を求めると0になり、標準偏差が求まらないからである。そこで図4-1に示したブランク試料のノイズ高さ(リテンションタイム約9.8 minの位置)を繰り返し測定してその高さを直接チャートから読み取り、表7で示したように標準偏差(SD)を計算し、(真の)定量下限値を求めた。なお、図4-2はBrを含む試料の測定チャートを参考までに示したもので、Brはリテンションタイム約9.8 minの位置にそのピークが得られる。

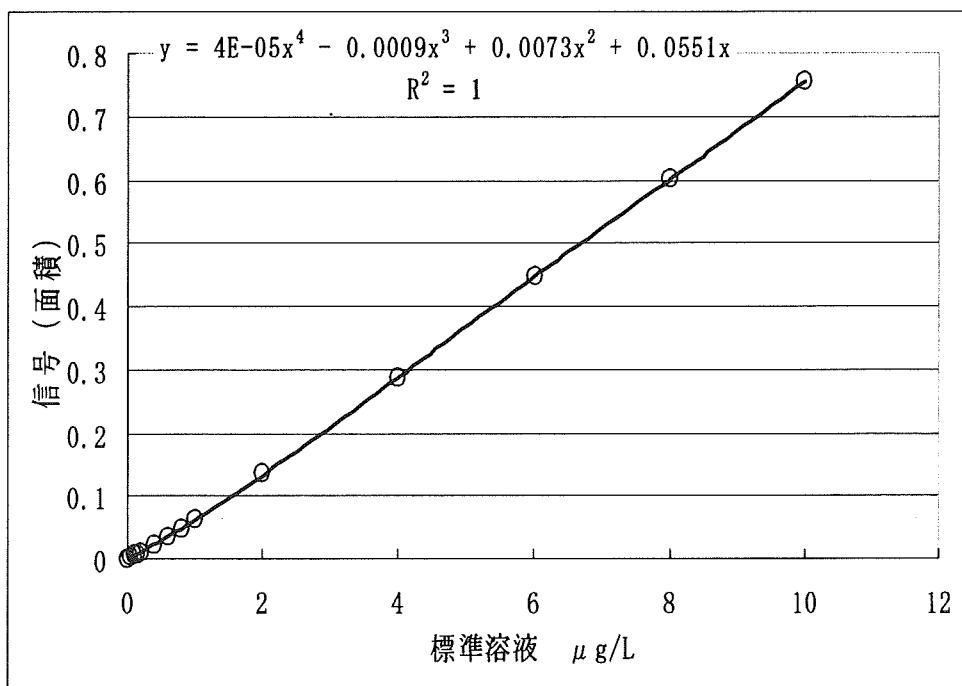


図 7-1 低濃度域を含む検量線

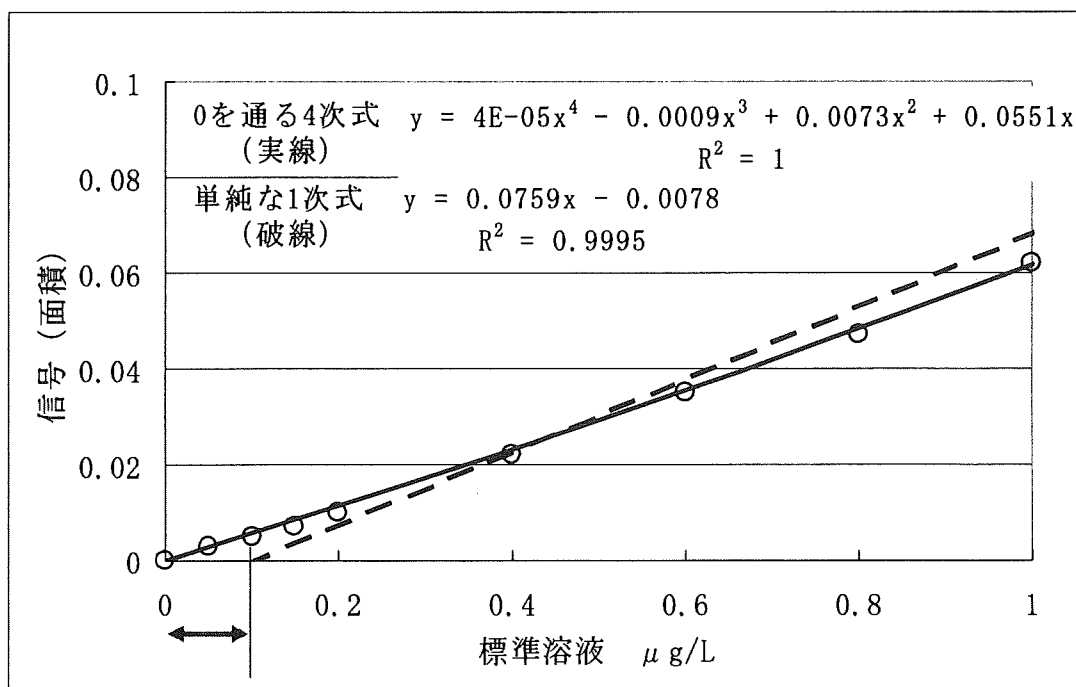


図 7-2 低濃度域の検量線 / 1次式と0を通る4次式の比較

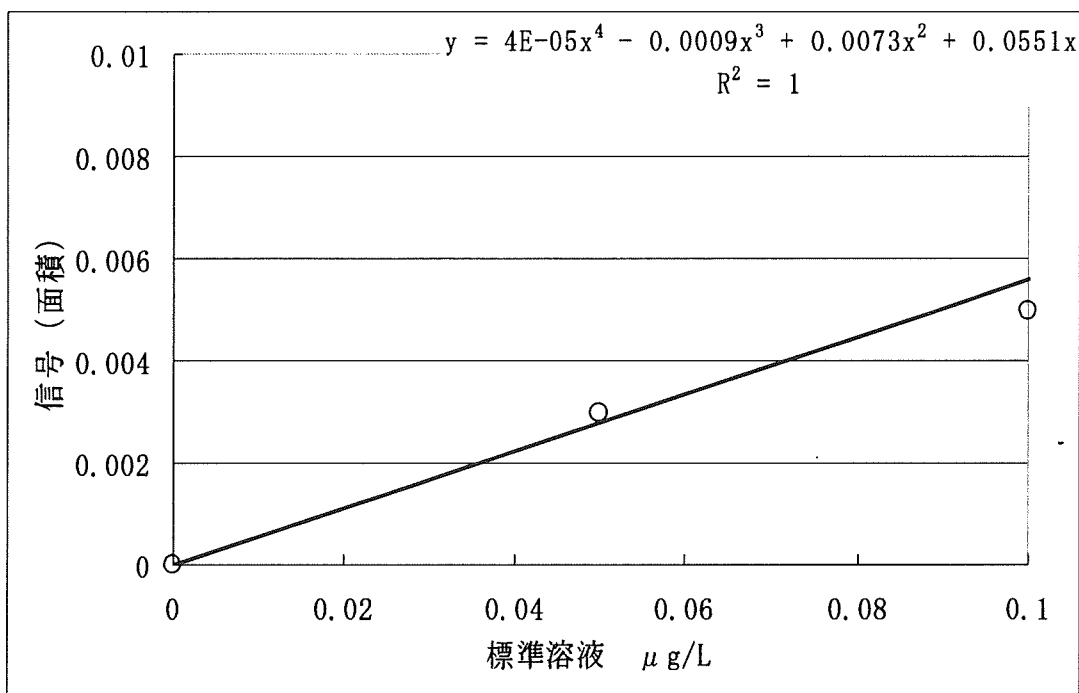


図 7-3 低濃度域を拡大した信号値 (面積) による検量線

4.4 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) 試験機関、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利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。潜在的利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スチューデントの 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 はスチューデントの 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 9 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×SD、3×SDが必要な場合は、使用者が自らこの値から計算を行うことができる。濃度値の不確かさの桁までの表示を行った。

表 9 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 $n = N - 1$

4.5 含有率の値付けのための基礎データ

不確かさ、室間 (所間) 標準偏差等の計算を行うために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) 標準偏差等及び中央値の計算を行なった結果を表 10 に示した。なお、平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来 of 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) $U_{95\%}CV\%$: $U_{95\%}/Average$ 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) ロバスト法 z スコア = (各試験機関の値 - $Median$) / $NIQR$ 。ただし、削除前の値を使用した。

表10 臭素成分蛍光X線分析用プラスチック・ディスク状試料共同実験結果の統計計算結果

試験機関名	N	$ z \geq 3$	$Average$	$Median$	$U_{95\%}$	SD	$NIQR$	$U_{95\%}CV\%$	$CV\%_{clas}$	$CV\%_{rob}$	認証値	不確かさ
0 $\mu\text{g/g}$	14	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	---	---	---	< 1	
*0"信号の報告があった試験機関は"0"を記入。その他で検出下限の報告があった試験機関は記入。												
100 $\mu\text{g/g}$	17	8	106.6919	105.7500	3.5922	6.9442	2.3733	3.4	6.5	2.2	105.8	± 3.6
300 $\mu\text{g/g}$	17	2	292.6231	292.5500	7.9279	15.3255	14.0435	2.7	5.2	4.8	292.6	± 7.9
600 $\mu\text{g/g}$	17	2	589.6234	595.0000	14.7060	28.4283	19.6445	2.5	4.8	3.3	595	± 15
1000 $\mu\text{g/g}$ (石英+プラスチック)	24	5	993.0513	992.8500	23.3290	55.2117	27.2193	2.3	5.6	2.7	993	± 23

* $CV\%_{clas}$: $CV\%_{classical}$

* $CV\%_{rob}$: $CV\%_{robust}$

上記の検討結果から、作製委員会の決定にもとづいて、認証値は平均値ではなく異常値の棄却を行わず（ただし、とくに低値を示した2試験機関の値を棄却後）中央値を採用することにした。すなわち、表10の $Median$ （中央値）と $U_{95\%}$ を用い、有効数字を考慮した $Median \pm U_{95\%}$ を標準物質の認証値とし、Br無添加の空試験用試料の認証値は"1 未満"として表示した。それぞれの記号名称は、臭素成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質（ディスク状）JSAC0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、及びJSAC 0655とする。認証値をそれぞれ表11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 11 JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、JSAC 0655 臭素成分蛍光 X線分析用プラスチック標準物質（ディスク状）の認証値

試料番号	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} μg/g	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) μg/g	採用データ数 (N)	分析方法 本文 3.2 適用した分 析方法 参照
JSAC 0651 (空試験用)	1 未満 ^{注3)}	—	14	①、②、③
JSAC 0652	105.8 ± 3.6	6.9	17	①、②、③
JSAC 0653	292.6 ± 7.9	15.3	17	①、②、③
JSAC 0654	595 ± 15	28	17	①、②、③
JSAC 0655	993 ± 23	55	24	①、②、③

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95%信頼限界 ($U_{95\%}$) で、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ で計算した (t はスチューデントの t)。

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 (認証書付録参照)。

注 3) この数値は、ブランク試料 (空試験用) の石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフィーによるバックグラウンド信号の標準偏差の 10 倍から求めた。

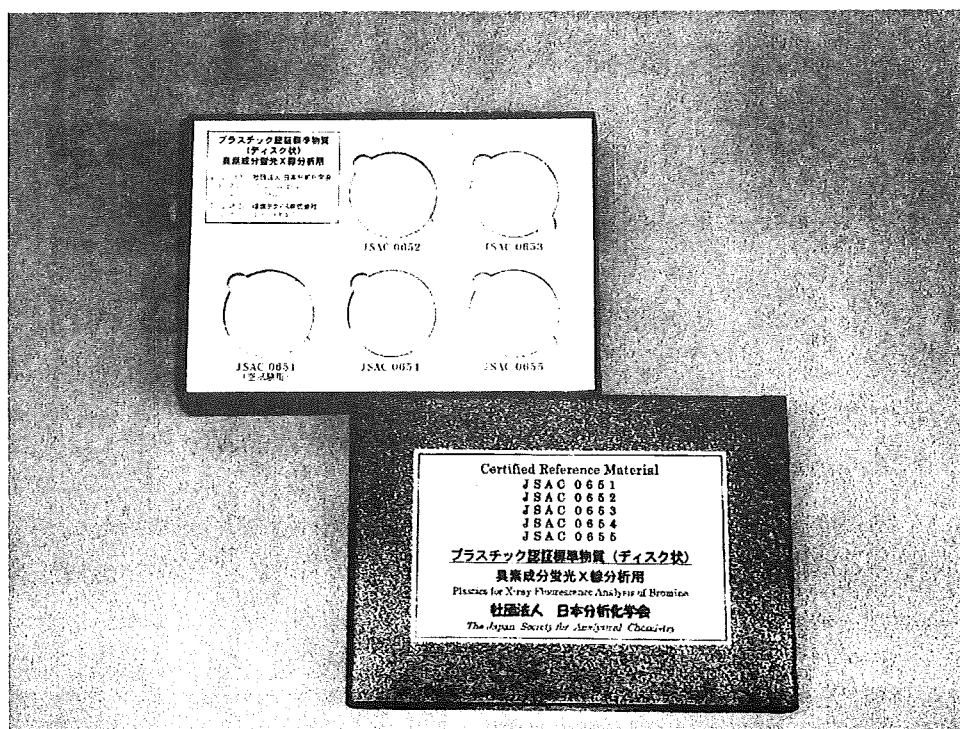


写真 1 臭素成分蛍光 X線分析用プラスチック認証標準物質（ディスク状）
(JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、JSAC 0655)

4.6 認証値の利用の仕方

4.6.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係

本認証標準物質に添付される認証書には、中央値の認証値と不確かさ、所間（室間）標準偏差（SD）及び採用データ数が示されている。ここで、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分析値（異常値を除いた後）の平均値（中央値ではなく）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。

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

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 の場合を例として図 8 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 0.470 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。

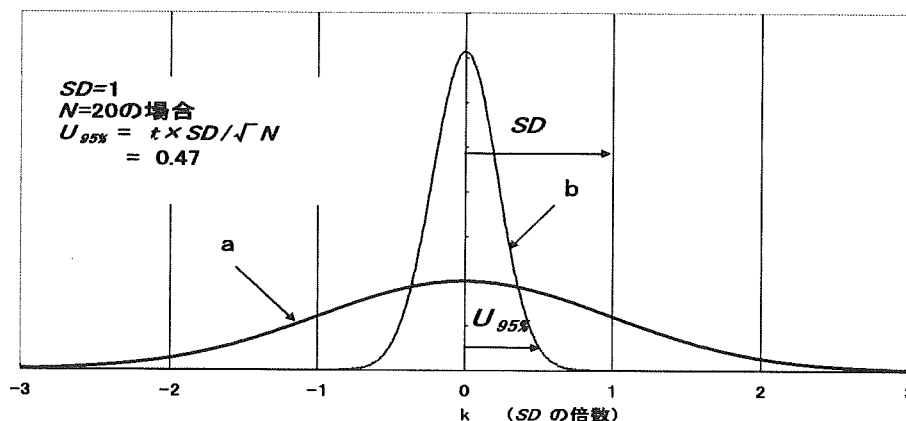


図 8 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

4.6.2 所間標準偏差を利用する場合

一般に、試験機関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。

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

7 試験機関 (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 9、図 10 に示す。

図9はある類似の測定4回にわたる共同実験において、結果が良好であった7試験機関(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。いずれの試験機関も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。

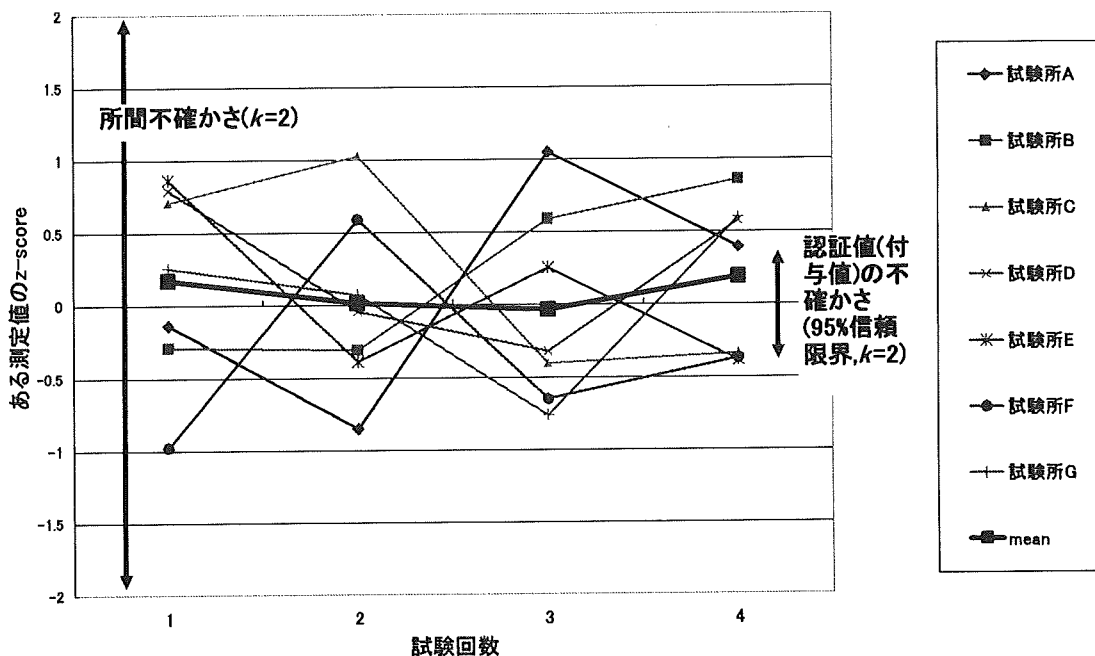


図9 共同実験における各試験機関のある測定値のzスコアの例

4.6.3 認証値の不確かさを利用する場合

しかし、一つの試験機関で長期間にわたり、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、その試験機関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、試験機関における長期(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 : 試験機関の値
 - X : 認証値
 - U_x : 試験機関の値の不確かさ
 - U_X : 認証値の不確かさ

試験機関の値の不確かさは、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 9 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、分析の正確さを確かめることが必要である。

図 10 は図 9 と同じ試験機関の測定値の 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。いずれの試験機関も 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、これらの試験機関にはバイアスがないことがわかる。

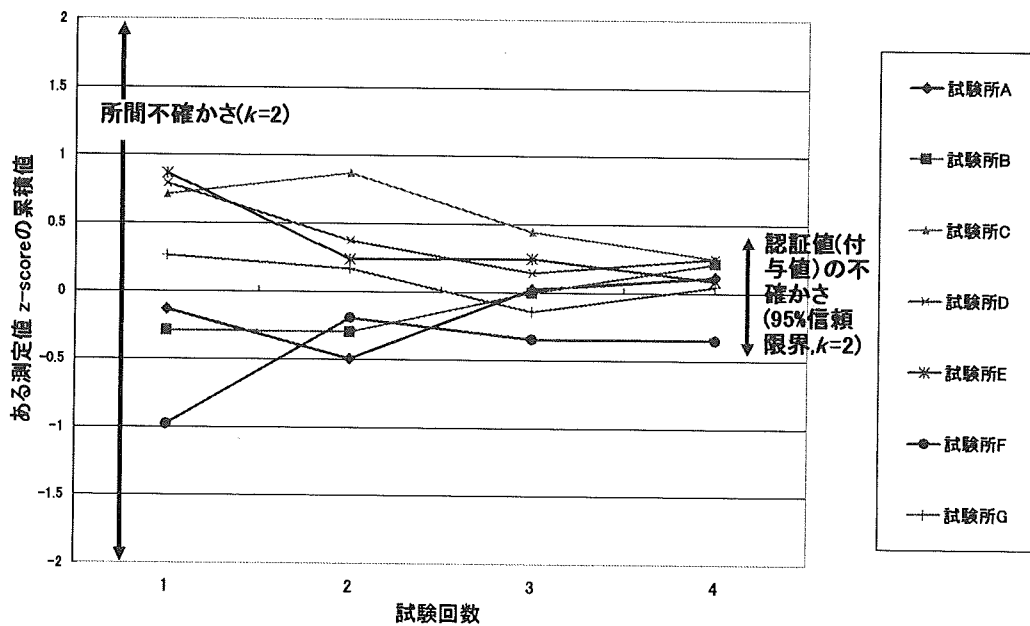


図 10 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコア累積値の例

5. 認証書

以上の結果から、JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、JSAC 0655 の認証書を付属資料7)のように作成した。

6. おわりに

ここに臭素成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質、JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC0653、JSAC 0654、JSAC 0655 (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ますます大きくな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。臭素成分についての蛍光X線分析用認証標準物質は実際の分析において検量線作成に使用でき、適用領域がかなり広く取れ、分析者にとって使いやす認証標準物質として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)有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0601-2,JSAC 0602-2 (チップ状) 開発成果報告書：社団法人 日本分析化学会 2005年8月
- 2)中野 和彦, 中村 利廣, 中井 泉, 川瀬 晃, 今井 眞, 長谷川 幹男, 石橋 耀一, 稲本 勇, 須藤 和冬, 古崎 勝, 鶴田 暁, 小野 昭紘, 柿田 和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 799 (2006)
- 3)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 0611~JSAC 0615 (ディスク状) 開発成果報告書：社団法人 日本分析化学会 2004年12月
- 4) K. Nakano, K. Tsuji, M. Kozaki, K. Kakita, A. Ono, T. Nakamura: *Adv. in X-Ray Anal.*, **49**, 280 (2006)
- 5)中野 和彦, 中村 利廣, 中井 泉, 川瀬 晃, 今井 眞, 長谷川 幹男, 石橋 耀一, 稲本 勇, 須藤 和冬, 古崎 勝, 鶴田 暁, 本間 寿, 小野 昭紘, 柿田 和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 501 (2006)
- 6)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 (ディスク状) 開発成果報告書：社団法人 日本分析化学会 2006年2月
- 7) K. Nakano, T. Nakamura, I. Nakai, A. Kawase, M. Imai, M. Hasegawa, Y. Ishibashi, I. Inamoto, K. Sudou, M. Kozaki, S. Turuta, A. Ono, K. Kakita, M. Sakata: *Anal. Sci.*, **22**, 1265 (2006)
- 8)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 (ディスク状) 開発成果報告書：社団法人 日本分析化学会 2006年9月

- 9)中野 和彦,中村 利廣, 中井 泉 川瀬 晃, 今井 眞, 長谷川幹男, 石橋 耀一, 稲本 勇,
須藤 和冬, 古崎 勝, 鶴田 暁, 坂東 篤, 小野 昭紘, 柿田 和俊, 滝本 憲一, 坂田 衛:
分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 56, 363 (2007)
- 10)有機化学材料中の臭素の化学分析方法に関する検討試験結果:第6回プラスチック標準
物質作製委員会提出資料 P6-6 社団法人 日本分析化学会 2006.11.13
- 11)Br ブランク試料の調査結果まとめ:第8回プラスチック標準物質作製委員会提出資
料 P8-3 社団法人 日本分析化学会 2007.4.25

以上

付属資料 1)

2006年12月8日

臭素成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質作製材料配合実績

樹脂、薬品類の配合実績等は下表のとおりである。

作業室温：25℃

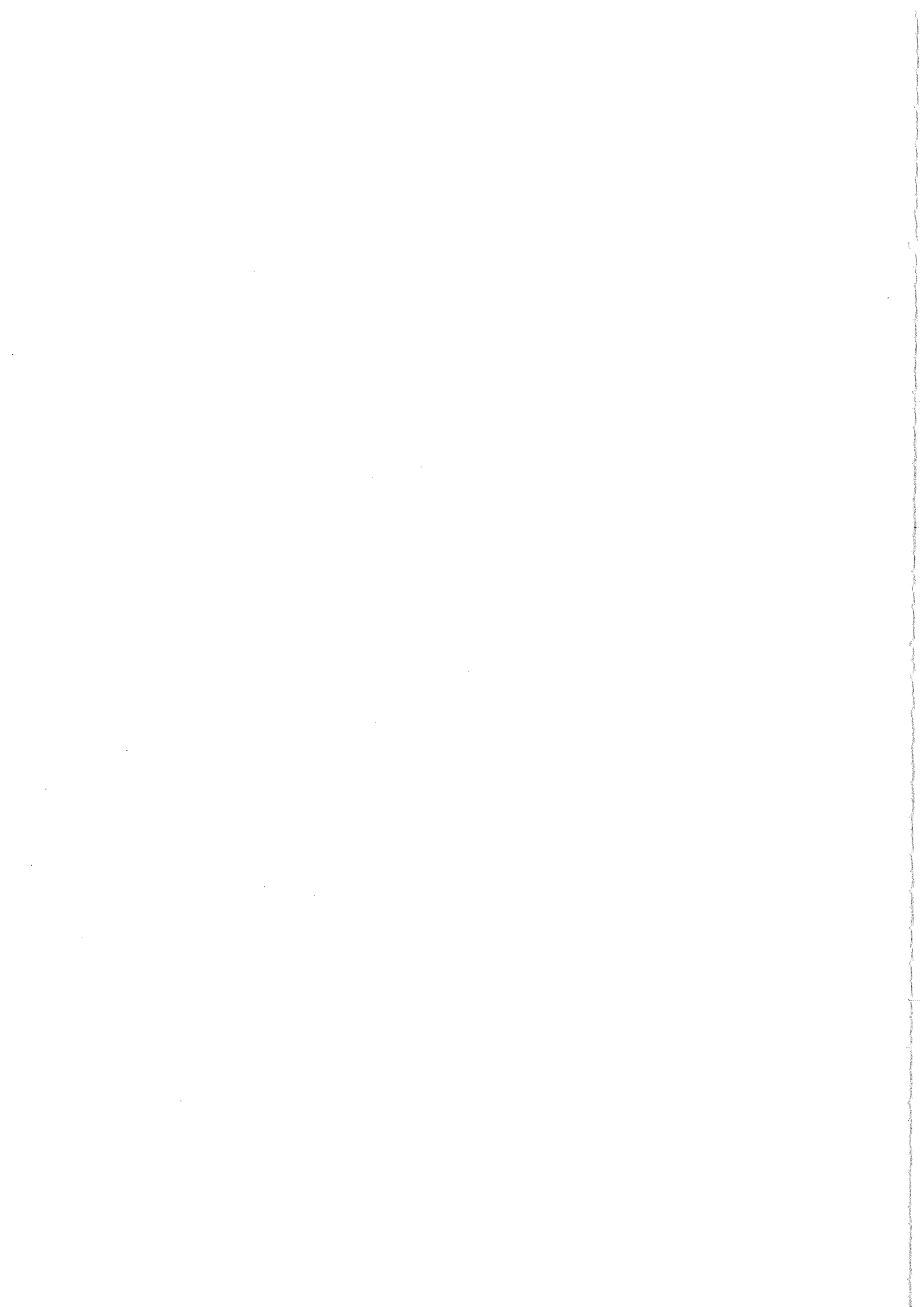
水 準	水準 1 (BL)	水準 2	水準 3	水準 4	水準 5
目標濃度 $\mu\text{g/g}$	0	100	300	600	1000
ポリエステル樹脂 g	2300	2300	2300	2300	2300
トルエン g	92	92	92	92	92
硬化剤	0.6ml/100ml樹脂	0.6ml/100ml樹脂	0.6ml/100ml樹脂	0.6ml/100ml樹脂	0.6ml/100ml樹脂
TBBPA g	0	0.474	1.254	2.507	4.181
キャスティング数	299	285	294	294	297

ポリエステル樹脂：不飽和ポリエステル樹脂(エポック社製 クリアポリエステル)

硬化剤：メチルエチルケトンパーオキシド(エポック社製 パーマックN)

TBBPA 98% (Br 有効率 58.7%) (東京化成製)

トルエン(特級) 比重 0.85g/cc (関東化学製)



全臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック標準物質認証値決定 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

1. 分析試料
プラスチック (ポリエステル) ディスク状試料 5 個。
フラスコ燃焼法のみの場合、1000mg/kg Br 含有ディスク状試料 1 個。
原則として、上記 5 水準の試料を分析する。フラスコ燃焼法のみで参加する場合は、5 水準目の試料 1 個のみを行う。
2. 分析対象元素
全臭素
3. 分析方法
石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフィー (Br 含有率 5 水準、各 1 個)。
フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフィー (1000 mg / kg Br 含有試料のみ)。
添付した以下の資料を参考にする。
 - (1) 分析試料の破碎方法
 - (2) 石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフィー 共同実験分析手順書
 - (3) フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフィー 共同実験分析手順書
 原則として、上記、二種類の方法で実施する。フラスコ燃焼法のみで参加の場合はこの限りではない。また、これら以外の方法を適用しても構いません。その場合は、採用した分析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)。ただし、所内での分析回数は制限しない。
5. 分析結果の桁数、及び分析結果の報告先
 - (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別途送られた電子ファイルの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
2007年 1月 31日 (水)

参考までに試料作製時の目標臭素濃度を下記します。

ディスク No.	Br・1	Br・2	Br・3	Br・4	Br・5
予定含有率	0 µg/g	100 µg/g	300 µg/g	600 µg/g	1000 µg/g

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: 03-3490-3351 FAX: 03-3490-3572



付属資料 3)

Br分析用標準物質 共同実験報告シート

試験所番号（事務局にて記載）	
試験機関名	
部課名	
責任者名	
連絡担当者名	
TEL	
FAX	
E-mail	

試料受領年月日	年 月 日
分析開始年月日	年 月 日
報告年月日	年 月 日

コメント(試験方法の変更内容やその他お気づきの点をご記入下さい)	
----------------------------------	--

全臭素成分蛍光X線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
化学分析結果報告シート

欄にインプットして下さい。

試験所番号	試料準備及び化学分析方法*			試料番号			ブランク値 ($\mu\text{g/g}$) 代表値
記入不要	破碎方法	分析方法	試料量 mg	実測値 1 ($\mu\text{g/g}$)	実測値 2 ($\mu\text{g/g}$)	平均値	
成分							
ブランク材						#DIV/0!	
100 $\mu\text{g/g}$						#DIV/0!	
300 $\mu\text{g/g}$						#DIV/0!	
600 $\mu\text{g/g}$						#DIV/0!	
1000 $\mu\text{g/g}$ (方法1)						#DIV/0!	
1000 $\mu\text{g/g}$ (方法2)						#DIV/0!	

分析方法詳細は下記の条件表にご記入下さい。

***下記の略号を記入**

・試料破碎方法

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

・分析方法

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| (1) 石英ガラス管燃焼－イオンクロマトグラフィ → | 石英管－イオンクロ |
| (2) フラスコ燃焼－イオンクロマトグラフィ → | フラスコ－イオンクロ |
| (3) その他の方法 → | 名称記入 例: 石英管－ICP-MS |

・石英管－イオンクロの分析条件

吸収液名	
吸収液量 mL	
電気炉温度 $^{\circ}\text{C}$	
電気炉温度確認方法	
内部標準液名	
サンプルループ	

・フラスコ－イオンクロ、その他の分析法の分析条件

主な分析条件をここに記載してください。

付属試料 4)

プラスチック・ディスク試料の破碎方法

分析の対象となる試料には、液状、粉末状、繊維状、フィルム状、布状、板状など種々の形態のものがある。この中で液状の試料はそのまま又は希釈などを行って分析用試料とする。固体試料は、偏析が起らないようように製品又は原料の特性を代表する部位を選び、分析方法に適した量¹⁾を得るために適切な手段²⁾を用いて破碎、切断、切削などを行い、分析用試料とする。主な方法は、次による。

注¹⁾ この規格における試料採取量は、密閉酸分解法による場合は約 0.1 g、開放酸分解法による場合は約 0.5 g と少ない試料を採取するため、また、酸分解を促進するために、試料の粒度はなるべく小さくする。

²⁾ 用いる器具からの汚染がないようにその材質に注意する。例えば、破碎器具及び工具がステンレス鋼製の場合は、クロムの汚染源となるため、使用を避ける。

a) 乳鉢破碎法

試料をアルミナ製の乳鉢に入れ、試料が飛散しないように適切なサイズのポリエチレンフィルムで覆い、フィルムの上から乳棒を用いて試料を破碎する。できるだけ細かく砕いた後、全量をポリエチレン袋などに入れてよく混合する。

b) フィルム包装破碎法

試料を耐衝撃性に優れ、破損しにくい強靱なフィルム³⁾に包む。フィルム材質は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどとする。これをハンマー²⁾で叩いて破碎する。ハンマーは金属製又はプラスチック製のものを用いる。プラスチック製の方が汚染の危険が少なく安全である。

注³⁾ 袋状に成型されたものでもよい。

c) 切断法

粗碎物をポリエチレンなどのシートの上に移し、園芸用鋏、ペンチ、ニッパーなど²⁾で細かく切断する。錆による汚染に注意する。

d) 機械切削法

工作機械による切削で細片にする方法で、例えば旋盤を用いる方法は、次による。旋盤のチャック側に装着した試料片を回転センター側に当てた径 10 mm 程度の円盤で挟み、固定する。ハイスピード鋼のバイト²⁾を試料片の外周側から当てて中心方向に削り込んでいく。試料片のチャック側厚みの残り代が 0.8 mm 程度になるまで切削する。切削物は厚さ 0.05 mm、幅 3 mm 程度のかずら（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、袋の上から手で揉んで細片とし、よく混合して適量¹⁾を採取する。

e) 凍結破碎法

液化窒素によって分析用試料を冷却し、試料をぜい（脆）化させた後、衝撃を与えて破碎する。



全臭素成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質の 認証値決定共同実験 化学分析方法 操作手順書(その1)

1. 石英ガラス管燃焼－イオンクロマトグラフィーによる分析手順

1.1 概要

この分析方法は、臭素含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

試料を加熱した石英ガラス管に導入し、酸素とアルゴン気流中で燃焼させる。燃焼ガスを、過酸化水素水を含む 0.01 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に吸収させる。この吸収液中の臭素イオン (Br) を、リン酸イオンを内標準として定量する。

1.2 試薬

試薬は、次による。

- a) 水 JIS K 0050 付属書 1 (規定) の表 1 に定める種別 A3 又は A4 のもの。
- b) 臭素イオン標準液 (1000 µg/ mL) 検量線作成用標準液には、国家標準にトレーサブルな標準液 (計量標準供給制度に基づき供給されている JCSS のロゴ付証明書を付した標準液) を用いる。この標準液がない場合には、市販の標準液を用いる。
- c) リン酸イオン標準液 (1000 µg/ mL) 検量線作成用標準液には、国家標準にトレーサブルな標準液 (計量標準供給制度に基づき供給されている JCSS のロゴ付証明書を付した標準液) を用いる。この標準液がない場合には、市販の標準液を用いる。
- d) 水酸化ナトリウム溶液 (0.1mol/L) JIS K 8575 に規定する水酸化ナトリウムを用いて調製する。
- e) 過酸化水素水 JIS K 8230 に規定するもの。
- f) 吸収液 1L の全量フラスコに 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 100 mL, 過酸化水素水¹⁾ を 30~900 µg/ml, 及びリン酸イオン標準液を 5 µg/ml を加えて、水で 1L に調製する。
- g) 酸素 JIS K 1101 に規定するもの。
- h) アルゴンガス 純度 99.99% 以上のもの。

注¹⁾ 過酸化水素水の濃度が高くなるとイオンクロマトグラフのカラムが劣化するため、試料中の臭素の量によって過酸化水素水の濃度を調整する。

1.3 装置及び器具

装置及び器具は、次による。

- a) 全量フラスコ 1000 mL のもの。
- b) セミマイクロ電子天秤 0.01 mg のけたまでひょう量できるもの。
- c) イオンクロマトグラフ 臭化物イオンを定量できるもの。
- d) 石英ガラス燃焼管装置²⁾ 装置の一例を図 1 に示す。

注²⁾ 次の構成要素の機能を満足するもの。

- 1) 燃焼炉 : 石英ガラス製で、燃焼炉の入口部分、出口部分を個別に加熱調節できるもの。

- 2) 石英ガラス製で、内管と外管の2重構造となっており、試料を酸素及びアルゴンガス気流中で燃焼させることができ、かつ、加湿したアルゴンガスを内管に送ることができるもの。
- 3) 吸収液用ユニット： 石英ガラス燃焼管の排出ガスを吸収する5~20 mLの吸収液を収容する吹きこぼれしない容器を備え、燃焼管の出口部を水で洗浄することができるもの。

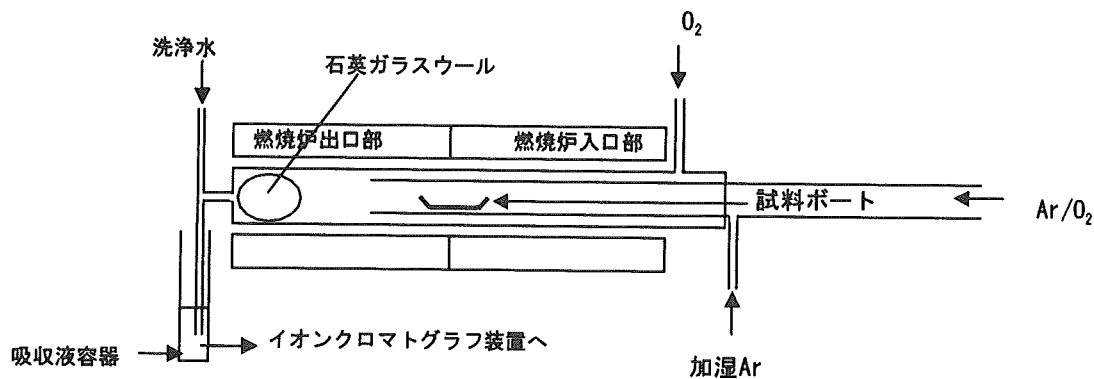


図1—石英ガラス管燃焼装置の一例

1.4 操作

操作は、次による。

- a) 試料のはかりとり量 エタノールなどで洗浄した器具を用いて可能な限り小片とした試料を、セミマイクロ天秤を用いて1 mg~100 mgを0.01 mgのけたまで正確にはかりとり、試料ポートに入れる。なお、このとき試料中の全臭素量が20 µgを超えないようにする。
- b) 装置の準備及び安定化 電源を入れ、石英ガラス燃焼管を加熱し、各部が安定するのを待って、装置の安定化の確認を行う。
- c) 試料溶液の調製
 - 1) 試料を入れた試料ポートを石英ガラス製の燃焼管の入口に設置し、アルゴンガスを燃焼管の内管の入口から、また、加湿したアルゴンガスを燃焼管内管の燃焼炉に入る部分から流し、酸素ガスを燃焼管の外管に流す。
 - 2) 試料ポートを徐々に石英ガラス燃焼管の中央部に導入し、燃焼管の内管に流していたアルゴンガスを酸素ガスに切り替えて、試料を完全に燃焼させ、燃焼ガスを発生させる。
 - 3) 発生したガスを5~20 mlの吸収液に吸収させる。
 - 4) 燃焼ガスを十分吸収した後、石英ガラス燃焼管の出口部付近を洗浄水で洗浄する。
 - 5) 吸収液と洗浄液を合せて吸収液量 v とする。

1.5 測定

イオンクロマトグラフ分析装置を用いて試料溶液を測定し、臭化物イオン及びりん酸イオンの指示値を求め、これらの比を求める。イオンクロマトグラフ分析条件の一例を表に示す。

表ーイオンクロマトグラフ分析条件の一例

カラム	陰イオン測定用カラム
溶離液	0.3 mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 2.7 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液
溶離液流量	1.5 mL/min
試料注入量	25～50 μ l
恒温槽温度	30 $^{\circ}$ C
検出器	電気伝導度検出器

1.6 空試験

試料を用いないで、17.4 の操作を行ない、空試験液を調製する。

1.7 検量線の作成

検量線の作成は次による。

- 臭化物イオン標準液 (1000 μ g/mL) を段階的に水で希釈し、吸収液と同じ濃度となるようにリン酸イオンを加え、検量線用混合標準液を数点調製する。
- 検量線用混合標準液を用いてイオンクロマトグラフにより測定し、臭化物イオン濃度 (μ g/mL) に対する指示値とリン酸イオンの指示値との比の関係線を作成する。

1.8 計算

1.5 で求めた臭化物イオンの指示値とリン酸イオンの指示値との比、及び 1.7 で作成した検量線から、試料溶液中の臭化物イオンの濃度 a 、空試験溶液中の臭化物イオン濃度 b を求め、試料中の臭素含有量 c を次の式によって算出する。

$$c = \frac{(a-b) \times v}{m}$$

ここに、 c : 試料中の臭素含有量 (μ g/g)

a : 試料溶液中の臭化物イオン濃度 (μ g/mL)

b : 空試験溶液中の臭化物イオン濃度 (μ g/mL)

v : 吸収液量 (mL)

m : 試料はかりとり量 (g)

全臭素成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質の 認証値決定共同実験 化学分析方法 操作手順書(その2)

2. フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフィーによる分析手順

2.1 概要

この分析方法は、臭素含有量 100 $\mu\text{g/g}$ 以上の試料に適用する。試料を高濃度の酸素雰囲気中で密閉した 500~1 000 mL の燃焼フラスコ内で燃焼させ、その燃焼ガスを過酸化水素を含む 0.01 mol/L の水酸化ナトリウム溶液に吸収させる。この吸収液をイオンクロマトグラフで測定して臭素イオン (Br^-) を測定し試料中の臭素を定量する。

2.2 試薬

試薬は次による。

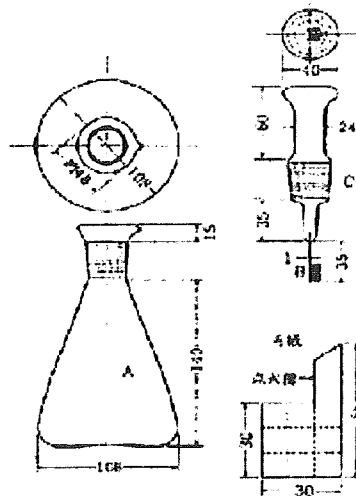
- a) 水 JIS K 0050 附属書 1 (規定) の表 1 に定める種別 A3 又は A4 のもの。
- b) 臭素イオン標準液 (1000 $\mu\text{g/mL}$) 検量線作成用標準液には、国家標準にトレーサブルな標準液 (計量標準供給制度に基づき供給されている JCSS のロゴ付証明書を付した標準液) を用いる。この標準液がない場合には、市販の標準液を用いる。
- c) リン酸イオン標準液 (1000 $\mu\text{g/mL}$) 検量線作成用標準液には、国家標準にトレーサブルな標準液 (計量標準供給制度に基づき供給されている JCSS のロゴ付証明書を付した標準液) を用いる。この標準液がない場合には、市販の標準液を用いる。
- d) 水酸化ナトリウム溶液 (0.1mol/L) JIS K 8575 に規定する水酸化ナトリウムを用いて調製する。
- e) 過酸化水素水 過酸化水素水 JIS K 8230 に規定するもの。
- f) 吸収液 1Lの全量フラスコに0.1 mol/L水酸化ナトリウム溶液 100 mL, 過酸化水素水¹⁾を 30~900 $\mu\text{g/ml}$, 及びリン酸イオン標準液を 5 $\mu\text{g/ml}$ を加えて、水で 1Lに調製する。
- g) 酸素 JIS K 1101 に規定するもの。

2.3 装置及び器具

装置及び器具は、次による。

- a) 全量フラスコ 50 mL 及び 1L のもの。
- b) セミマイクロ電子天秤 0.01 mg のけたまでひょう量できるもの。
- c) 燃焼フラスコ²⁾装置 500 ~1 000 mL のフラスコ付き装置。
- d) イオンクロマトグラフ 臭化物イオンを定量できるもの。

注記³⁾ フラスコ燃焼又は酸素フラスコともいう。その装置の構造は、JIS K 7229 の図-1 酸素フラスコ燃焼装置の一例 によるもの。ここでは、参考までに類似のものとして次に図示したものなどによる。



- A : 内容 500mL の無色、肉厚 (約 2mm) の硬質ガラス製のフラスコで、口の上部を受け皿上にしたもの。
- B : 白金製のかご又は網筒 (白金線を用いて栓 C の下端につす。)
- C : 硬質ガラス製の共栓

参考図—酸素フラスコ装置の一例

2.4 操作

操作は、次による。

- a) 試料のはかりとり量 エタノールなどで洗浄した器具を用いて可能な限り小片とした試料を、セミマイクロ電子天秤を用いて 5 ~ 10 mg を 0.01 mg のけたまではかりとり、その質量を記録しておく。
- b) 試料溶液の調製 臭素の測定に用いる試料溶液は、次の手順によって調製する。
 - 1) はかりとった分析用試料を約 3 cm × 3 cm に切り取ったろ紙に包み、あらかじめ水で良く洗浄し乾燥させた 500 ~ 1 000 mL の燃焼フラスコの点火部を外に出して、白金網又は白金かごの中に入ろ紙を入れる。
 - 2) 燃焼フラスコに吸収液 20 mL を全量ピペットを用いて正確に入れる。
 - 3) 燃焼フラスコ内に酸素を十分に充てんし、分析試料を取り付けた共栓で密閉する。
 - 4) 点火部に点火する。燃焼フラスコに点火源が備えられていない場合には、ろ紙をライターなどで点火した後、すばやく燃焼フラスコ内に入れて密封する。すばやく栓を下にして分析試料を燃焼させる。燃焼時、フラスコの内圧が上昇するため、燃焼ガスが漏れないように気密を保持する。
 - 5) 燃焼フラスコ内の白煙が完全に消えるまで時々振り混ぜ、30 分間放置する。回収率が悪いときには、燃焼後の放置時間を延長し、再度振り混ぜる。
 - 6) 燃焼ガスを吸収した吸収液を 50 mL 全量フラスコに移す。燃焼フラスコを水で洗い、洗浄液を全量フラスコに加え、水で 50 mL にする。

2.5 測定

イオンクロマトグラフ分析装置を用いて試料溶液を測定し、臭化物イオンの指示値を求める。イオンクロマトグラフ分析条件の一例を次の表に示す。

表一 イオンクロマトグラフ分析条件の一例

カラム	陰イオン測定用カラム
溶離液	0.3 mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 2.7 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液
溶離液流量	1.5 mL/min
試料注入量	25~50 μ l
恒温槽温度	30 $^{\circ}$ C
検出器	電気伝導度検出器

2.6 空試験

試料を用いないで 2.4 b) の操作を行ない、空試験液を調製する。

2.7 検量線の作成

検量線の作成は次の手順によって行う。

- 1) 臭化物イオン標準液 (1000 μ g/mL) を段階的に水で希釈し、試料溶液の濃度を含む数点の標準液を調製する。
- 2) 検量線用標準液を用いてイオンクロマトグラフにより測定し、臭化物イオン濃度 (μ g/mL) に対する指示値との検量線を作成する。検量線の作成は試料溶液の測定時に行う。

2.8 計算

18.5 の臭化物イオンの指示値及び 18.7 で作成した検量線から試料溶液臭化物イオン濃度 a 及び空試験溶液中の臭化物イオン濃度 b を求め、試料中の臭素含有量 c を次の式によって算出する。

$$c = \frac{(a - b) \times 100 \times n}{m}$$

ここに、 c : 試料中の臭素含有量 (μ g/g)

a : 試料溶液中の臭化物イオン濃度 (μ g/mL)

b : 空試験溶液中の臭化物イオン濃度 (μ g/mL)

n : 試料溶液の希釈倍率

m : 試料はかりとり量 (g)

100 : 吸収液量 (mL)

付属資料 6)

有機化学材料中の臭素の化学分析方法に関する検討試験結果

●検討1

本分析法により BCR680、および BCR681 標準物質による精度確認、および再現性確認を行った。

分析条件：吸収液 : 0.01mol NaOH+600ppmH₂O₂
 吸収液量 : 5ml
 電気炉温度 : 900°C-1000°C
 内部標準液 : P04 5ppm
 サンプルループ : 100 μl

BCR680 の測定結果を表 1 に、BCR681 の測定結果を表 2 す。

表 1 BCR680 精度確認分析結果

試料	規格値 (μg/g)	試料量 (mg)	Br 量 (μg)	結果 n:1 (μg/g)	結果 n:2 (μg/g)	結果 n:3 (μg/g)
BCR680	808±19	5	4.0	783.4	773.3	813.6
		10	8.1	813.3	819.9	813.9
		15	12.1	809.6	815.1	819.0
		20	16.2	809.1	798.5	801.9
		25	20.2	797.8	796.6	788.7
		30	24.2	777.9	755.7	779.0
		100	80.8	671.0	680.5	679.3

試料	規格値 (μg/g)	試料量 (mg)	Br 量 (μg)	平均 (μg/g)	RSD (%)	回収率
BCR680	808±19	5	4.0	790.1	2.65	97.8
		10	8.1	815.7	0.45	101.0
		15	12.1	814.6	0.58	100.8
		20	16.2	803.1	0.68	99.4
		25	20.2	794.4	0.63	98.3
		30	24.2	770.9	1.71	95.4
		100	80.8	677.0	0.76	83.8
Br 量 4~20.2 μg までの結果				803.6	1.72	99.5

表 2 BCR681 精度確認分析結果

試料	規格値 ($\mu\text{g/g}$)	試料量 (mg)	Br 量 (μg)	結果 n:1 ($\mu\text{g/g}$)	結果 n:2 ($\mu\text{g/g}$)	結果 n:3 ($\mu\text{g/g}$)
BCR681	98 \pm 5	20	2.0	101.22	101.38	99.47
		40	3.9	97.00	100.00	98.37
		60	5.9	98.04	96.23	96.20
		80	7.8	97.30	96.74	96.36
		100	9.8	98.43	95.69	97.51

試料	規格値 ($\mu\text{g/g}$)	試料量 (mg)	Br 量 (μg)	平均 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	回収率
BCR681	98 \pm 5	20	2.0	100.7	1.05	102.7
		40	3.9	98.5	1.52	100.5
		60	5.9	96.8	1.09	98.8
		80	7.8	96.8	0.49	98.8
		100	9.8	97.2	1.43	99.2
全結果				98.0	1.85	100.0

本条件では Br の量が 25 μg 程度であると回収率が低下する現象が見られた。これは過酸化水素水の濃度を濃くすることにより回避が可能であると思われる。ただし、カラムの寿命等を考慮し、JIS では Br の上限を 20 μg 以下と定めることが適切かと思われる。

●検討 2

本分析法、および蛍光 X 線分析法により分析化学会が作成した臭素標準物質を測定し、相関を調べた。

分析条件：吸収液 : 0.01mol NaOH+600ppmH₂O₂
 吸収液量 : 5ml
 電気炉温度 : 900 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$
 内部標準液 : P04 5ppm
 サンプルループ : 100 μl

蛍光X線分析装置：理学電機工業社製 ZSX-100s型

蛍光X線測定エリア：20 ϕ

測定結果を表 3 に示す。また、本結果と蛍光 X 線の強度とのグラフを図 1 に示す。

表3 測定結果

試料	予想値 ($\mu\text{g/g}$)	試料量 (mg)	Br 量 (μg)	結果 n:1 ($\mu\text{g/g}$)	結果 n:2 ($\mu\text{g/g}$)	結果 n:3 ($\mu\text{g/g}$)
Br-1	0	100	0	0.0	0.0	0.0
Br-2	100	50	5	117.8	118.3	118.7
Br-2	100	100	10	111.5	115.9	115.5
Br-3	300	30	9	306.9	309.5	304.7
Br-3	300	60	18	297.8	300.7	300.2
Br-4	600	15	9	617.8	611.6	608.1
Br-4	600	30	18	599.1	593.6	596.6
Br-5	1000	10	10	1037.7	1028.1	1033.8
Br-5	1000	20	20	1000.8	1012.6	1017.9

試料	予想値 ($\mu\text{g/g}$)	平均 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	X 線強度
Br-1	0	0	—	0.0568
Br-2	100	116.3	2.30	6.8838
Br-3	300	303.3	1.48	18.0658
Br-4	600	604.5	1.57	35.4677
Br-5	1000	1021.8	1.37	60.7863

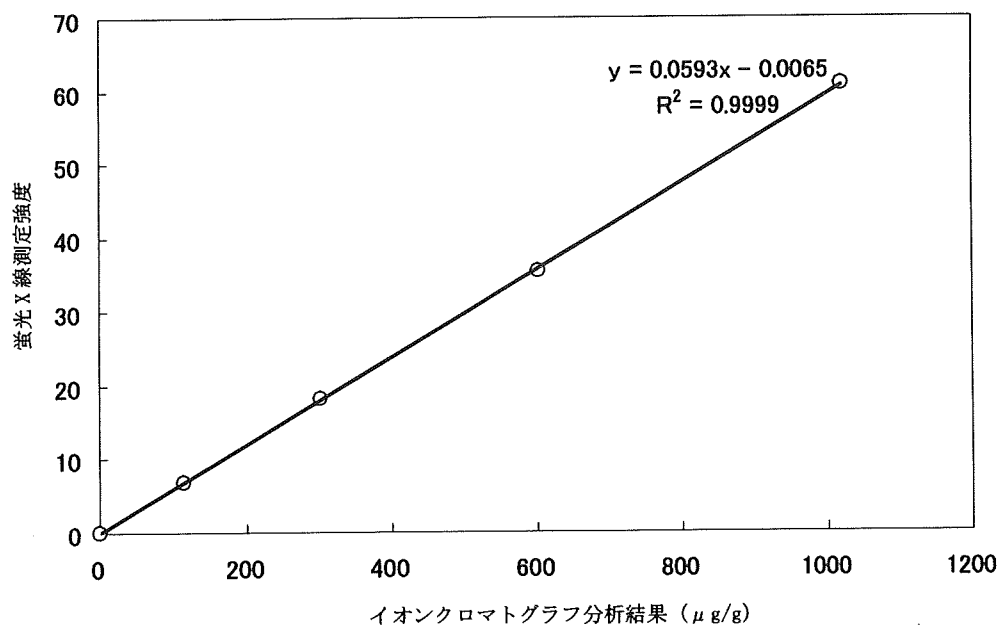


図1 蛍光 X 線の強度と本分析結果との相関

●検討3

本分析法により KBr より作成された臭素の標準溶液による精度確認、および再現性確認を行った。

分析条件：吸収液 : 0.01mol NaOH+600ppmH₂O₂
 吸収液量 : 5ml
 電気炉温度 : 900°C-1000°C
 内部標準液 : PO4 5ppm
 サンプルループ : 100 μl

表4 測定結果

試料	規格値 (μg/g)	試料量 (g)	Br 量 (μg)	結果 n:1 (μg/g)	結果 n:2 (μg/g)	結果 n:3 (μg/g)
10ppm 標準溶液	10	0.1	1	11.3	11.2	10.8
	10	0.2	2	10.0	9.9	10.3
	10	0.3	3	10.0	10.2	10.3
	10	0.5	5	10.3	10.2	10.0
	10	0.7	7	9.9	9.9	10.2
100ppm 標準溶液	100	0.1	10	96.9	97.4	100.2
	100	0.2	20	100.3	97.8	99.9
	100	0.3	30	99.1	99.6	97.6
	100	0.5	50	100.9	102.7	101.6
	100	0.7	70	95.3	96.6	97.4

試料	規格値 (μg/g)	試料量 (g)	Br 量 (μg)	平均 (μg/g)	RSD (%)	回収率
10ppm 標準溶液	10	0.1	1	11.1	2.42	110.8
	10	0.2	2	10.1	2.15	100.9
	10	0.3	3	10.2	1.09	101.7
	10	0.5	5	10.2	1.24	101.6
	10	0.7	7	10.0	1.96	100.2
100ppm 標準溶液	100	0.1	10	98.2	1.83	98.2
	100	0.2	20	99.3	1.36	99.3
	100	0.3	30	98.8	1.05	98.8
	100	0.5	50	101.7	0.86	101.7
	100	0.7	70	96.5	1.11	96.5

Br 量が少ない領域ではイオンクロマトグラフの精度の問題で、ばらつきや回収率が高い結果が得られたが、臭素量が $3\mu\text{g}$ 以上であればばらつき、回収率とも良好な結果を得た。また、Br 量が $70\mu\text{g}$ になると回収率が低下した。過酸化水素水の濃度の問題に加え、KBr の燃え残りの問題が危惧される。

以上の検討結果より、本分析の下限値はイオンクロマトグラフの精度を考えて Br 量 $1\mu\text{g}$ 以上（吸収液 5ml で $1\mu\text{g/ml}$ 試料量 100mg で $10\mu\text{g/g}$ ）、上限値を $20\mu\text{g}$ 以下（試料量 1mg で $20000\mu\text{g/g}$ ）とすることが適当と考える。但し、過酸化水素水の濃度を増やすと上限値を高めることが可能となるが、実用的には不要と考える。

KBr の燃焼は、Br 量 $50\mu\text{g}$ 程度まではよい回収率が得られているために、完全に燃焼していると思われる。但し、アルカリ金属やアルカリ土類金属が多量に共存すると難燃性が増すことが予想される。これは酸化タングステン等の助燃剤を加えることによって回避が可能と思われるが、今回の検討には間に合わなかったために、今後の課題としたい。また、助燃剤を燃焼させることにより燃焼管の痛みが懸念される問題がある。

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 0651

JSAC 0652

JSAC 0653

JSAC 0654

JSAC 0655

プラスチック認証標準物質 (ディスク状)
臭素成分蛍光 X 線分析用

本標準物質は、微量の臭素 (Br) 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。

プラスチック成型品等に含まれる Br の蛍光 X 線分析にあたり、検量線作成あるいは、分析試料と本標準物質とを併行して分析し、得られた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×4.00 mm 厚のディスク状で、荷姿は Br 無添加 1 個 (空試験用) と Br 含有率が異なる 4 個の計 5 個を 1 セットとして紙製の箱に収納されている。

表 1 認証値 (Br 含有率)

標準物質 番 号	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} μg/g	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) μg/g	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 0651 (空試験用)	1 未満 ^{注3)}	—	14	①、②、③
JSAC 0652	105.8 ± 3.6	6.9	17	①、②、③
JSAC 0653	292.6 ± 7.9	15.3	17	①、②、③
JSAC 0654	595 ± 15	28	17	①、②、③
JSAC 0655	993 ± 23	55	24	①、②、③

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95%信頼限界 ($U_{95\%}$) で、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ で計算した (t はスチューデントの t)。

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

注 3) この数値は、空試験用試料の石英ガラス燃焼-イオンクロマトグラフィーによるバックグラウンド信号の標準偏差の 10 倍から求めた。

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、可塑剤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あたっては、材質・厚さ・表面性状などの差異がX線強度に影響を与えることを考慮する必要がある。

保管上の注意及び認証値の安定性

1. 本標準物質は冷暗所に保管する。
2. 冷暗所で保存すれば、特性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. 試薬テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) 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 40 mm、深さ 5 mm 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 TBBPA 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 40 mm 径 × 4.00 mm ± 0.05 mm 厚の形状にした後、バフ研磨により最終仕上げを行い、各水準 (5 種類) についてそれぞれ 300 個を作製した。
2. 作製した各水準の試料を型に流し込んだ順にほぼ均等割で 20 個を採取し、蛍光 X 線分析法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。分析結果は、併行標準偏差が 0.09% ~ 0.20%、瓶間標準偏差が 0.07 ~ 0.29% であり、均質であることを確認した。

認証値の決定方法

認証値は、別記の 19 試験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、作製した各水準の試料を型に流し込んだ順にほぼ均等割で 20 個を採取して共同実験用試料とし、参加試験機関に配付した。配付した化学分析方法マニュアルに準じて独立 2 回繰り返して分析し含有率を求めた。認証した Br 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^{文献 1)}に示した。

1. 分析方法

参加試験機関では以下の分析方法にて分析を行った。

- ① 石英ガラス管燃焼-イオンクロマトグラフィー
- ② フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフィー
- ③ 石英ガラス管燃焼-ICP-MS

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2006 年 12 月から 2007 年 4 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 19 試験機関の分析値から中央値を認証値とした。また、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、通常の統計手法によって平均値から 95%信頼限界 ($U_{95\%}$ 、不確かさ)、標準偏差 (SD) を求め認証値と合わせて表 1 に示した。

認証日付 2007 年 7 月 31 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
 財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
 株式会社 環境アシスト 分析課
 株式会社 環境技研 技術 1 課
 株式会社 クレハ分析センター 分析本部 高分子試験室
 株式会社 コベルコ科研 環境化学事業部
 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 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部
 株式会社 東芝 研究開発センター
 東芝ナノアナリシス株式会社 第 1 分析評価センター
 日化テクノサービス株式会社 分析・技術部門日立分析部
 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 豊橋事業所
 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 ユニチカ環境技術センター 関西事業所

以上 19 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：臭素成分蛍光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	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)
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
委員	長谷川幹男	(株)住化分析センター 千葉事業所
委員	坂東 篤	(株)堀場製作所
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
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	中野 和彦	大阪市立大学大学院
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
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社)日本分析化学会

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(株)：株式会社、(社)：社団法人

文 献

- 1) 開発成果報告書：「臭素成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質(ディスク状) JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、JSAC 0655」(社)日本分析化学会 2007年9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

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、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。

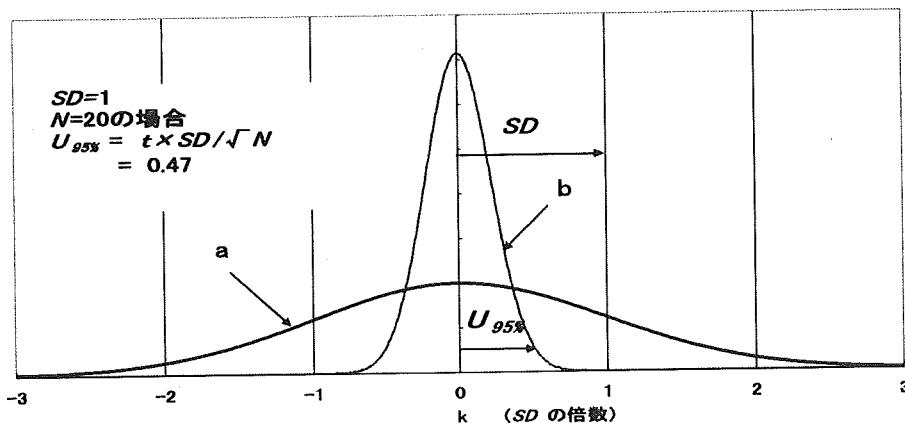


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

(社) 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	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	上本 道久	(地方独) 東京都立産業技術研究センター研究開発部
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	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

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

臭素成分蛍光 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	稲本 勇	(株) 日鐵テクノリサーチ 解析センター
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	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー (株)
委員	鶴 暁	環境テクノス (株)
委員	須藤 和冬	(株) 三井化学分析センター 市原分析部
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	長谷川 幹男	(株) 住化分析センター 千葉事業所
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	現 大阪市立大学大学院 (元 明治大学理工学部)
アドバイザー	日置 昭治	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
アドバイザー	高田 芳矩	(財) 日本分析センター
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会

(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

2007年9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 丁目 26 番 2 号 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>