

P - PPM - 2019

報告書番号 JSAC / PTP 66

## ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書

第 15 回

プラスチック中有害成分分析  
(ポリエステル及びポリエチレン)

実施期間 : 2019 年 3 月 ~ 6 月

最 終 報 告 書

2019 年 8 月 30 日

公益社団法人 日本分析化学会



報告書番号	JSAC/PTP - 66
発行年月日	2019-08-30

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験  
 第 15 回 プラスチック中有害成分分析  
 最終報告書

概 要

1. 参加試験所数：74 試験所（うち、無機元素及び PBDEs の化学分析：65，蛍光 X 線分析：31，フタル酸エステル of 化学分析：37）申込：75 試験所
2. 試験項目：プラスチック（ポリエステル）中の鉛、カドミウム、（全）クロム、水銀、臭素、（合計 5 項目）各 2 水準。化学分析用には塩素と PBDEs の 4 同族体 1 水準を追加。  
プラスチック（ポリエチレン）中のフタル酸エステルの 7 異性体。
3. 評価結果  
ロバストな指標による  $z$  スコアで評価した結果は次ページのとおりであった。  
但し、3.3 化学分析（フタル酸エステル）のスクリーニング法（s 法）については、参加試験所数が少ないため、ロバスト法を使うのは不相当と判断し、従来法による平均値と標準偏差から  $z$  スコアを計算した。  
但し、  
 $|z| \leq 2$  : 満足  
 $2 < |z| < 3$  : 疑わしい（どちらともいえない）  
 $|z| \geq 3$  : 不満足

(公社)日本分析化学会  
 技能試験委員会

承認	作成
	

〒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  
 Tel : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572 E-mail: pro.test@jsac.or.jp

## 概 要 (続き)

### 3.1 化学分析 (無機元素及びPBDEs)

	参加試験所数	$ z  \leq 2$		$2 <  z  < 3$		$ z  \geq 3$	
15L (低濃度) Pb	54	50	93%	3	6%	1	2%
15L (低濃度) Cd	59	51	86%	4	7%	4	7%
15L (低濃度) Cr	49	41	84%	3	6%	5	10%
15L (低濃度) Hg	42	37	88%	4	10%	1	2%
15L (低濃度) Br	20	18	90%	1	5%	1	5%
15H (高濃度) Pb	61	57	93%	2	3%	2	3%
15H (高濃度) Cd	63	51	81%	9	14%	3	5%
15H (高濃度) Cr	53	45	85%	7	13%	1	2%
15H (高濃度) Hg	45	39	87%	1	2%	5	11%
15H (高濃度) Br	24	18	75%	4	17%	2	8%
15 Cl	25	24	96%	0	0%	1	4%
15H (高濃度) Hepta-BDE	20	17	85%	1	5%	2	10%
15H (高濃度) Octa-BDE	20	18	90%	2	10%	0	0%
15H (高濃度) Nona-BDE	19	17	89%	0	0%	2	11%
15H (高濃度) Deca-BDE	19	14	74%	2	11%	3	16%

### 3.2 蛍光X線分析

	参加試験所数	$ z  \leq 2$		$2 <  z  < 3$		$ z  \geq 3$	
15L X (低濃度) Pb	31	27	87%	2	6%	2	6%
15L X (低濃度) Cd	30	26	87%	1	3%	3	10%
15L X (低濃度) Cr	30	28	93%	1	3%	1	3%
15L X (低濃度) Hg	29	27	93%	1	3%	1	3%
15L X (低濃度) Br	28	24	86%	3	11%	1	4%
15H X (高濃度) Pb	31	25	81%	4	13%	2	6%
15H X (高濃度) Cd	30	22	73%	2	7%	6	20%
15H X (高濃度) Cr	30	26	87%	3	10%	1	3%
15H X (高濃度) Hg	29	23	79%	5	17%	1	3%
15H X (高濃度) Br	28	25	89%	2	7%	1	4%

### 3.3 化学分析 (フタル酸エステル)

	参加試験所数	$ z  \leq 2$		$2 <  z  < 3$		$ z  \geq 3$	
15P DEHP	37	33	89%	0	0%	4	11%
15P BBP	37	31	84%	1	3%	5	14%
15P DBP	37	31	84%	3	8%	3	8%
15P DIBP	35	30	86%	3	9%	2	6%
15P DINP	20	18	90%	1	5%	1	5%
15P DIDP	20	17	85%	1	5%	2	10%
15P DNOP	22	20	91%	0	0%	2	9%
15P (S法) DEHP	8	8	100%	0	0%	0	0%
15P (S法) BBP	8	8	100%	0	0%	0	0%
15P (S法) DBP	8	7	88%	1	13%	0	0%
15P (S法) DIBP	8	7	88%	1	13%	0	0%
15P (S法) DINP	3	3	100%	0	0%	0	0%
15P (S法) DIDP	3	3	100%	0	0%	0	0%
15P (S法) DNOP	4	4	100%	0	0%	0	0%

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 技能試験の実施要領 .....	1
2.1 実施機関 .....	1
2.2 実施項目 .....	1
2.3 技能試験実施のための手順書 .....	1
2.4 実施日程 .....	2
2.5 試料調製と均質性試験 .....	2
3. 統計計算方法と用語の説明 .....	2
3.1 試験所別の値に関連するもの .....	2
3.2 統計計算値に関連するもの .....	3
4. 試験結果とその評価方法 .....	4
5. 技能試験結果のまとめと評価 .....	56
6. 考察 .....	58
7. 技能試験委員会及びプラスチック分析技能試験実行委員会 .....	63
参考資料A 試料の製造・調製と均質性試験 .....	64
参考資料B 参加試験所の分析条件 .....	72
参考資料C プラスチック分析技能試験実施要領 .....	100

**第 15 回プラスチック中有害成分分析  
(ポリエステル及びポリエチレン)  
技能試験結果**

**1. はじめに**

試験所間比較・技能試験は ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に従って、通常下記の方法で行われることが多い。

- (1) 参照試験所が値付けをした、特性値が既知の機器や試料を試験所間に回付して技能試験を行うもの。この時、その特性値は試験所には前もって知らされない。評価は *En* 数で行うことが多い。
  - (2) 均質な試料を試験所間に配付して技能試験を行うもの。特性値は未知で、評価は *z* スコアで行うことが多い。
- 今回の試験は、未知の均質な試料を使用する(2)のスキームで実施した。

**2. 技能試験の実施要領**

**2.1 実施機関**

主催者 公益社団法人 日本分析化学会  
〒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  
Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

協力者 (契約試験所)

ポリエステル試料の作製及び均質性試験  
環境テクノス 株式会社  
〒804-0003 福岡県北九州市戸畑区中原新町 2-4

ポリエチレン試料の作製  
株式会社 エクセルジャパン  
〒410-0005 静岡県沼津市双葉町 9-12-2

ポリエチレン試料の均質性試験  
SGS ジャパン 株式会社ケミカルラボトリー  
〒240-0005 神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町 134

**2.2 実施項目**

分析成分：プラスチック（ポリエステル）中の鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、(全)クロム(Cr)、水銀(Hg)、臭素(Br) の合計 5 成分 2 水準、化学分析用別試料として塩素(Cl) 1 水準。化学分析用高濃度試料については、PBDEs の 4 同族体。

プラスチック（ポリエチレン）中のフタル酸エステル、7 異性体。

分析用試料：化学分析用（ポリエステル）

2 水準；低濃度(L) 及び高濃度(H)

1 水準；塩素

蛍光 X 線分析用（ポリエステル）

2 水準；低濃度(XL) 及び高濃度(XH)

化学分析用（ポリエチレン） 1 水準；フタル酸エステル

### 2.3 技能試験実施のための手順書

以下の手順書に従って実施した。

- ・ 第 15 回プラスチック分析技能試験用試料作製・調製及び送付依頼 : 2018-09-19
- ・ QPC-301 均質性試験実施手順 : 2005-08-23
- ・ 第 15 回プラスチック中有害成分分析技能試験実施要領 : 2019-03-12

### 2.4 実施日程

受験申込締切 : 2019 年 2 月 22 日  
技能試験用試料の配付 : 2019 年 3 月 12 日  
分析結果の報告締切 : 2019 年 6 月 14 日  
中間報告書の発行送付 : 2019 年 7 月 19 日  
最終報告書の発行送付 : 2019 年 8 月 30 日

### 2.5 試料調製と均質性試験

ポリエステル試料の調製と均質性試験は(公社)日本分析化学会が契約した環境テクノス(株)に、ポリエチレン試料の作製は(株)エクセルジャパンに、その均質性試験は SGS ジャパン(株)に依頼した(2.1 参照)。試料の製造・調製と均質性試験結果の詳細は参考資料 A として巻末に示す。化学分析用高濃度(H)試料と蛍光 X 線分析用低濃度(XL)試料は同一成分・同一ロットのものを用いた。

## 3. 統計計算方法と用語の説明

試験所間比較・技能試験結果の統計計算を行うにあたっては、ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)を指針とした。

従来から行われている共同実験結果などの統計計算では、ISO 5725-2 (JIS Z 8402-2)等に従い、一つの試験項目について繰り返し測定を行い、それから平均値や併行標準偏差、室内及び室間標準偏差などの統計指標を求めている。この場合は外れ値の検出のために Cochran の検定や Grubbs の検定等が使用される。

一方 ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)では、ロバスト(robust)な統計手法を使うことも推奨している。この方法だと外れ値も最後まで表示されるので参加試験所に対し透明性が確保されるという利点がある。学会が採用しているロバスト法の場合は試験値の中央約 50%のデータをもとに統計指標を計算するので、その外にある値の影響を受けにくい。今回の結果の解析にもこの手法を用いた。但し、化学分析(フタル酸エステル)のスクリーニング法(s 法)については、参加試験所数が少ないため、ロバスト法を使うのは不相当と判断し、従来から行われている方法(従来法)による平均値と標準偏差から z スコアを計算した。

z スコアは一般的に下記の式で求められる。

$$z = (x - \bar{X}) / s$$

但し、 $x$  : 参加試験所の値

$\bar{X}$  : 付与された値 (例えば認証値、参加試験所全体の平均値、メディアン等)

$s$  : 技能試験の目的にあったばらつきの推定値 (参加試験所全体の標準偏差、正規四分位範囲等を使うことが多い)

以下に、統計手法に関する用語と計算方法の概要を示す。

### 3.1 試験所別の値に関連するもの (表-1 の記号の説明)

#### 3.1.1 試験所番号

各試験所に任意の番号を付した。番号と試験所名の対応は試験所に対して個々に知らされるのみで、一般には公表されない。各試験所は自分の番号から全体に

占める自分の位置を把握することができる。表-1-1 では若い番号順に表示した。締切期日を過ぎて結果を送付した試験所、追加の結果掲載を希望した試験所、及び中間報告書発行の後で修正値を再報告した試験所は、修正前の値とは別に、R 印を付して掲載した。欄外に記載した値は、統計計算には含まない。

### 3.1.2 測定結果（第1 試料と第2 試料の平均値）

各試験所の2 個の測定値の平均値。有効数字とは関係なく Excel 表計算で得られる値を使って計算し、表示した。

### 3.1.3 測定結果の $z$ スコア(ロバストな方法による)

各試験所の平均値の全体のメディアンからの隔たりを見るための指標。ばらつきの推定として  $NIQR$  を使用する。図表中の記号は  $z$  スコアとした。

$$z = (\text{各試験所の平均値} - \text{メディアン}) / NIQR$$

但し  $NIQR = \text{normalized interquartile range}$   
(標準化された四分位範囲) 3.1.5 参照

### 3.1.4 メディアン(median)

全体の値の中央値。全体数が偶数の場合は二つの中央値の平均値。

### 3.1.5 $NIQR$ (normalized interquartile range)

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

但し、 $IQR =$  上四分位数と下四分位数の差 (四分位範囲)

### 3.1.6 ロバスト(robust)法及びロバスト $z$ スコア

統計計算において、Cochran の検定や Grubbs の検定等により外れ値を除外せずに、外れ値の影響を受けにくい統計量を求める方法で、ロバストな平均値及びロバストな標準偏差を求める。上述のメディアン(median)と  $NIQR$  はそれぞれロバストな平均値とロバストな標準偏差の一種である。他にもロバストな統計量がある。ロバスト法によって求めた指標から計算した  $z$  スコアを robust  $z$  score と標記する。

### 3.1.7 従来法及び従来法による $z$ スコア

従来から行われている算術平均値と実験標準偏差を指標とする統計計算。Cochran の検定や Grubbs の検定等により外れ値を求めて計算から除外する。従来法によって求めた指標から計算した  $z$  スコアを clas.  $z$  score と標記する (clas. は classical の略)。

桁違いなどで、極端に他とことなる値については、統計計算から除外して欄外に掲載した。このような場合、試験所に連絡して正しい値を再提出していただき、統計計算を行う場合もある。その時試験所番号には 3.1.1 に従って R を付した。

## 3.2 統計計算値に関連するもの (表-2 の記号の説明)

### 3.2.1 $N$ : 参加試験所の数 (データ数)。

### 3.2.2 $|z| \geq 3$ : $z$ スコアの絶対値が 3 以上となった試験所の数及び全試験所数に占める%。

### 3.2.3 *average* : 全データの総平均 (外れ値を棄却しない従来法) 。mean。

### 3.2.4 *median* : 3.1.4 と同じ。

### 3.2.5 $U_{95\%*}$ : 全試験所データのメディアンの不確かさで $t \times NIQR / \sqrt{(N/2)}$ で計算。 $NIQR$ を標準偏差とみなして計算した 95%信頼限界。 $t$ は $t$ -分布表で自由度 $(N/2-1)$ の、両側で 5%確率の値。 $N/2$ とした理由は、シミュレーションの結果では $NIQR$ への $N$ 数の寄与度は約 $N/2$ のためである。

- 3.2.6 *SD* : 全データの標準偏差 (外れ値を棄却しない従来法)。  
 3.2.7 *NIQR* : 3.1.5 と同じ。  
 3.2.8  $U_{95\%}^* CV\%$  :  $U_{95\%} / median$  を%表示した。*CV*は *RSD* と同意。  
 3.2.9 *CV% clas* :  $SD / average$  を%表示した。*CV*は *RSD* と同意。  
 3.2.10 *CV% rob* :  $NIQR / median$  を%表示した。*CV*は *RSD* と同意。

#### 4. 試験結果とその評価方法

報告書には、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、(全)クロム(Cr)、水銀(Hg)、臭素(Br)、塩素(Cl)、PBDEs、フタル酸エステルについての試験所データを表-1に、それから得られる統計計算値を表-2に掲載した。

蛍光X線分析方法については、化学分析のメディアンと *NIQR* を使った *z* スコアも計算して表示した。

*z* スコアは下記の様に評価し、図示した。

- (1) 各試験所測定値の *z* スコア

ISO/IEC 17043 に従って、次のような評価を行う。

$|z| \leq 2$  : 満足

$2 < |z| < 3$  : 疑わしい (どちらともいえない)

$|z| \geq 3$  : 不満足

「不満足」な結果のものについて、「#印」の表示をした (表-1)。

- (2) *z* スコア (ロバスト法) のバーチャート

ロバスト法 *z* スコアを昇順で配列した (図-1)。

図表の番号は下記のようになる。

	参加試験所別の値と <i>z</i> スコア	統計計算値	成分別 <i>z</i> スコアバーチャート
	表-1	表-2	図-1
化学分析 (CA) 無機元素及び PBDEs	表-1-1	表-2-1	図-1-1-1/15
蛍光 X 線分析 (XRF)	表-1-2	表-2-2	図-1-2-1/10
蛍光 X 線分析 (XRF) -化学分析との比較-	表-1-3	表-2-3	図-1-3-1/5
化学分析 (CA) フタル酸エステル	表-1-4	表-2-4	図-1-4-1/7 スクリーニング法 (S 法) を除く



表-1-1 第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 結果(化学分析:無機成分及びPBDEs)

試験所番号	1	2	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	17	19	20	21	22	23	25	26	27	28	29	30	31	33
15L(低濃度)Pb	7.03	6.08		6.04		6.84	6.74	6.27	6.02	6.74	6.88	6.26	7.03	6.83	6.13	6.77	7.36	6.26	6.41	6.17	6.22		6.61	6.77		6.45
robust z score	1.542	-0.408		-0.490		1.150	0.944	-0.026	-0.542	0.954	1.233	-0.036	1.560	1.140	-0.315	1.016	2.223	-0.027	0.280	-0.227	-0.119		0.678	1.006		0.363
15L(低濃度)Cd	7.77	7.61		7.55	7.34	8.22	7.66	7.27	7.30	7.76	8.14	7.46	7.42	7.59	7.47	7.70	7.36	7.00	7.66	7.50	7.65		7.18	7.54		7.62
robust z score	1.341	0.566		0.265	-0.811	3.594	0.793	-1.136	-0.986	1.291	3.219	-0.178	-0.391	0.440	-0.160	1.016	-0.711	-2.493	0.811	0.000	0.766		-1.574	0.190		0.593
						#					#															
15L(低濃度)Cr	9.09	8.89		8.79		10.40	10.22	9.05	9.35	9.61	9.72	9.08	9.38	9.16	8.38	9.30	9.02	9.09	9.78	9.06	9.33			9.21		8.97
robust z score	-0.343	-0.916		-1.187		3.419	2.917	-0.443	0.415	1.144	1.459	-0.358	0.502	-0.129	-2.375	0.257	-0.534	-0.323	1.635	-0.421	0.358			0.000		-0.664
						#																				
15L(低濃度)Hg	8.06			7.95					7.32	8.20	7.62	7.93	8.36	8.71	8.61	7.21	5.69	7.62	7.99	8.07	8.29		8.09	9.17		
robust z score	-0.057			-0.329					-1.816	0.262	-1.096	-0.358	0.649	1.466	1.230	-2.064	-5.650	-1.104	-0.216	-0.036	0.474		0.022	2.564		
																	#									
15L(低濃度)Br	8.18	10.20	9.91						8.45		8.67		9.81	11.50	9.03	8.64	18.04				9.17			8.09		
robust z score	-1.303	0.468	0.214						-1.063		-0.875		0.123	1.605	-0.560	-0.901	7.323				-0.431			-1.377		
																	#									
15H(高濃度)Pb	38.60	39.35		37.55	39.95	43.95	41.76	41.00	38.33	42.29	41.40	40.69	40.28	44.15	39.95	39.30	40.81	38.84	39.50	39.11	39.33	39.30	41.70	40.25	38.40	40.57
robust z score	-0.786	-0.273		-1.503	0.137	2.869	1.375	0.854	-0.973	1.732	1.127	0.644	0.359	3.005	0.137	-0.307	0.725	-0.624	-0.172	-0.438	-0.287	-0.307	1.334	0.342	-0.926	0.560
																	#									
15H(高濃度)Cd	115.00	124.50		119.50	121.40	127.00	120.91	117.00	120.64	120.97	123.50	123.62	121.31	123.00	122.00	121.10	118.61	114.87	119.59	120.08	121.00	118.75	117.23	118.50	119.40	122.57
robust z score	-2.230	2.007		-0.223	0.624	3.122	0.405	-1.338	0.283	0.433	1.561	1.614	0.584	1.338	0.892	0.491	-0.618	-2.287	-0.183	0.033	0.446	-0.557	-1.237	-0.669	-0.270	1.146
						#																				
15H(高濃度)Cr	45.40	44.25		42.75		48.80	46.42	43.40	43.45	45.54	44.60	45.18	45.15	46.25	45.95	45.05	45.58	42.51	46.09	43.70	44.15	44.50		45.00	44.27	45.01
robust z score	0.370	-0.693		-2.079		3.511	1.315	-1.478	-1.432	0.494	-0.370	0.170	0.141	1.155	0.878	0.046	0.540	-2.300	1.003	-1.204	-0.785	-0.462		0.000	-0.674	0.009
						#																				
15H(高濃度)Hg	22.90			23.60					22.37	22.94	23.00	24.64	24.78	25.70	25.00	24.10	23.63	23.14	24.53	23.60	24.40		28.66	25.00		
robust z score	-0.655			-0.002					-1.153	-0.622	-0.561	0.965	1.097	1.955	1.302	0.464	0.025	-0.427	0.867	0.000	0.743		4.712	1.302		
																							#			
15H(高濃度)Br	71.90	74.00	77.30						70.25		66.65		77.53	59.90	70.10	80.70	85.51	72.05			73.91		84.28	74.45		
robust z score	-0.675	-0.145	0.688						-1.092		-2.001		0.746	-3.706	-1.130	1.547	2.762	-0.637			-0.168		2.450	-0.031		
														#												
15 Cl	208.8		226.0				310.0		228.9					230.6	206.5	213.0	241.0	203.9	228.5		236.2	238.5	198.9	214.0		
robust z score	-1.205		-0.151				5.001		0.027					0.129	-1.346	-0.948	0.769	-1.506	0.000		0.476	0.616	-1.814	-0.886		
							#																			
15H(高濃度) Hepta-BDE	25.90					38.55	53.79		23.15	24.62				21.44		40.10	26.00						66.16			
robust z score	-0.627					0.689	2.275		-0.913	-0.761				-1.091		0.851	-0.617						3.563			
																							#			
15H(高濃度) Octa-BDE	40.70					30.20	41.78		29.00	30.47				21.51		38.00	21.75						52.93			
robust z score	1.004					-0.046	1.112		-0.166	-0.019				-0.915		0.734	-0.891						2.227			
15H(高濃度) Nona-BDE	15.80					13.10	31.05		18.35	10.55				7.98		14.05	9.65						36.93			
robust z score	0.486					-0.003	3.248		0.948	-0.464				-0.930		0.169	-0.627						4.311			
							#																#			
15H(高濃度) Deca-BDE	10.80					16.95	33.61		17.85	13.46				18.46		19.05	14.10		16.05				40.45			
robust z score	-2.534					0.000	6.864		0.371	-1.440				0.623		0.865	-1.174		-0.370				9.681			
							#																#			

表-1-1 第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 結果(化学分析:無機成分及びPBDEs)

試験所番号	34	35	36	37	38	39	40	41	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	59	60	61	62
15L(低濃度)Pb		6.74	6.03	6.44	6.45	6.16	6.10	6.19		6.08	6.18	6.36		5.80		6.00	7.45	6.46	6.76	6.74	5.68	6.57	6.05	6.59	6.29	6.99
robust z score		0.954	-0.521	0.325	0.356	-0.242	-0.366	-0.181		-0.418	-0.201	0.170		-0.985		-0.573	2.419	0.377	0.985	0.944	-1.243	0.604	-0.469	0.645	0.026	1.470
15L(低濃度)Cd	7.45	7.66	7.41	7.61	7.16	7.33	7.36	7.36		7.95	7.46	7.44	7.35	7.70		8.00	7.56	7.79	7.74	7.71	7.63	7.70	7.47	7.55	7.47	7.40
robust z score	-0.260	0.816	-0.461	0.566	-1.687	-0.861	-0.686	-0.711		2.267	-0.185	-0.285	-0.736	1.016		2.518	0.290	1.467	1.216	1.041	0.652	1.016	-0.135	0.240	-0.160	-0.511
15L(低濃度)Cr	9.55	10.72	9.13	9.44	9.14	10.60	8.93	9.35			9.28			9.45		9.00	9.38					8.96	9.16	8.60	9.28	9.11
robust z score	0.987	4.334	-0.215	0.658	-0.186	3.991	-0.801	0.415			0.215			0.701		-0.587	0.501					-0.707	-0.143	-1.745	0.215	-0.286
		#				#																				
15L(低濃度)Hg	8.08	8.86	8.16	7.37	8.11		7.32	8.13		8.75	8.17			7.35		9.00	8.15					7.87	8.17	6.94	8.11	8.24
robust z score	-0.022	1.820	0.167	-1.698	0.061		-1.804	0.097		1.572	0.203			-1.734		2.163	0.144					-0.508	0.203	-2.702	0.061	0.356
15L(低濃度)Br	12.15						9.61				7.74											9.05	9.73			
robust z score	2.173						-0.052				-1.683											-0.535	0.052			
15H(高濃度)Pb	39.50	38.35	38.91	40.70	38.60	38.80	39.75	41.15		40.00	40.35	39.14		41.30	39.06	40.00	38.38	39.45	40.50	40.80	37.71	41.10	40.90	42.20	40.06	38.15
robust z score	-0.171	-0.956	-0.577	0.649	-0.786	-0.649	0.000	0.956		0.171	0.410	-0.417		1.059	-0.475	0.171	-0.939	-0.205	0.512	0.717	-1.395	0.922	0.786	1.674	0.212	-1.093
15H(高濃度)Cd	121.50	121.05	118.93	119.50	112.50	111.00	123.50	119.50		120.00	113.50	120.40	119.00	121.45	119.70	122.00	117.90	118.00	120.00	120.00	116.57	120.00	120.00	122.50	119.81	119.50
robust z score	0.669	0.468	-0.477	-0.223	-3.345	-4.013	1.561	-0.223		0.000	-2.899	0.178	-0.446	0.647	-0.136	0.892	-0.936	-0.892	0.000	0.000	-1.529	0.000	0.000	1.115	-0.087	-0.223
					#	#																				
15H(高濃度)Cr	44.40	45.66	44.66	44.30	43.50	48.00	44.10	45.00			45.45			48.10	43.64	45.00	44.80					45.34	43.20	45.90	45.50	44.96
robust z score	-0.554	0.610	-0.319	-0.647	-1.386	2.772	-0.832	0.000			0.416			2.864	-1.261	0.000	-0.189					0.312	-1.663	0.832	0.462	-0.037
15H(高濃度)Hg	23.75	27.74	23.41	19.90	23.45		23.10	24.95			24.00			24.10	22.04	25.00	23.44					22.99	24.30	23.90	23.10	25.21
robust z score	0.137	3.856	-0.184	-3.451	-0.142		-0.468	1.256			0.370			0.464	-1.456	1.302	-0.156					-0.575	0.650	0.277	-0.468	1.493
		#		#																						
15H(高濃度)Br	74.45						74.65				75.60					59.00						74.50	76.60			
robust z score	-0.031						0.019				0.259					-3.933						-0.019	0.511			
																#										
15 Cl	223.0					216.5	220.0		249.0		221.5											227.5	231.0			
robust z score	-0.335					-0.733	-0.519		1.260		-0.427											-0.056	0.156			
15H(高濃度)Hepta-BDE	40.85			32.45			31.40															32.95			29.30	
robust z score	0.929			0.055			-0.055															0.107			-0.273	
15H(高濃度)Octa-BDE	31.90			27.30			24.10															31.95			25.55	
robust z score	0.124			-0.336			-0.656															0.129			-0.511	
15H(高濃度)Nona-BDE	19.95			12.90			11.90															12.80			11.00	
robust z score	1.238			-0.039			-0.220															-0.057			-0.383	
15H(高濃度)Deca-BDE	22.35			19.10			15.75															19.25			16.85	
robust z score	2.225			0.886			-0.494															0.948			-0.041	

表-1-1 第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 結果(化学分析:無機成分及びPBDEs)

試験所番号	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
15L(低濃度)Pb	6.26	6.61	6.20	4.61	5.80	5.93	5.72				5.66	7.30	6.23
robust z score	-0.046	0.676	-0.160	-3.451	-0.996	-0.725	-1.161				-1.284	2.110	-0.098
				#									
15L(低濃度)Cd	7.50	8.22	7.41	7.60	7.18	7.41	7.03		7.51	4.62	7.39	7.43	7.76
robust z score	-0.010	3.594	-0.435	0.491	-1.612	-0.415	-2.363		0.040	-14.392	-0.561	-0.335	1.291
		#								#			
15L(低濃度)Cr	8.96	9.46	8.86		8.50	9.71	9.49		9.12	11.55	12.10	8.54	9.67
robust z score	-0.701	0.730	-0.987		-2.017	1.456	0.815		-0.243	6.707	8.283	-1.903	1.316
										#	#		
15L(低濃度)Hg	7.71	7.64	8.76	7.88	8.24	7.57	8.17						7.95
robust z score	-0.883	-1.061	1.584	-0.494	0.368	-1.207	0.191						-0.329
15L(低濃度)Br	9.88						10.55				10.20		
robust z score	0.188						0.774				0.468		
15H(高濃度)Pb	41.30	41.30	39.22	37.65	37.65	36.06	39.00	39.31		37.07	37.80	44.30	40.75
robust z score	1.059	1.059	-0.362	-1.434	-1.434	-2.521	-0.512	-0.301		-1.833	-1.332	3.108	0.683
												#	
15H(高濃度)Cd	118.00	125.00	114.05	119.50	115.00	118.30	114.50	118.59	122.25	117.36	120.50	122.00	125.00
robust z score	-0.892	2.230	-2.653	-0.223	-2.230	-0.758	-2.453	-0.631	1.002	-1.175	0.223	0.892	2.230
15H(高濃度)Cr	44.75	45.05	44.20		42.40	43.85	42.35	47.08	44.94	47.93	45.75	45.90	46.70
robust z score	-0.231	0.046	-0.739		-2.402	-1.063	-2.448	1.922	-0.060	2.706	0.693	0.832	1.571
15H(高濃度)Hg	24.05	22.30	19.04	18.00	21.15	22.34	23.65	23.24	22.95	22.87			24.10
robust z score	0.417	-1.214	-4.252	-5.221	-2.286	-1.181	0.044	-0.342	-0.606	-0.679			0.464
			#	#									
15H(高濃度)Br	76.30						83.70				77.70		75.10
robust z score	0.436						2.304				0.789		0.133
15 Cl	237.5		253.8				249.5						243.0
robust z score	0.555		1.551				1.290						0.892
15H(高濃度) Hepta-BDE	34.12					30.05	21.45	30.25	68.52				33.95
robust z score	0.228						-0.195	-1.091	-0.174	3.808			0.211
										#			
15H(高濃度) Octa-BDE	23.29					32.55	46.60	22.77	60.23				30.85
robust z score	-0.737					0.189	1.595	-0.789	2.958				0.019
15H(高濃度) Nona-BDE	13.12					11.50		21.89	22.63				14.40
robust z score	0.000							-0.292	1.589	1.724			0.233
15H(高濃度) Deca-BDE	16.89						14.85		27.75				16.95
robust z score	-0.027							-0.865		4.450			0.000
										#			

表-2-1

第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 統計計算結果(化学分析:無機成分及びPBDEs)

	<i>N</i>	$ z  \geq 3$	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%*</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%*CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
15L(低濃度)Pb	54	1	6.37	6.28	0.19	0.49	0.48	3.0	7.7	7.7
		2%								
15L(低濃度)Cd	59	4	7.49	7.50	0.08	0.45	0.20	1.0	6.1	2.7
		7%								
15L(低濃度)Cr	49	5	9.38	9.21	0.15	0.70	0.35	1.6	7.5	3.8
		10%								
15L(低濃度)Hg	42	1	7.99	8.08	0.19	0.61	0.42	2.4	7.6	5.2
		2%								
15L(低濃度)Br	20	1	9.93	9.67	0.82	2.21	1.14	8.2	22.3	11.8
		5%								
15H(高濃度)Pb	61	2	39.88	39.75	0.54	1.64	1.46	1.4	4.1	3.7
		3%								
15H(高濃度)Cd	63	3	119.68	120.00	0.82	3.08	2.24	0.7	2.6	1.9
		5%								
15H(高濃度)Cr	53	1	45.01	45.00	0.43	1.41	1.08	1.0	3.1	2.4
		2%								
15H(高濃度) Hg	45	5	23.56	23.60	0.47	1.82	1.07	2.0	7.7	4.5
		11%								
15H(高濃度) Br	24	2	74.42	74.57	2.52	6.40	3.96	3.4	8.6	5.3
		8%								
15 Cl	25	1	230.28	228.46	10.15	22.16	16.31	4.4	9.6	7.1
		4%								
15H(高濃度) Hepta-BDE	20	2	35.25	31.93	6.87	13.38	9.61	19.5	38.0	30.1
		10%								
15H(高濃度) Octa-BDE	20	0	33.17	30.66	7.15	10.63	10.00	21.6	32.0	32.6
		0%								
15H(高濃度) Nona-BDE	19	2	16.29	13.12	4.13	7.46	5.52	25.4	45.8	42.1
		11%								
15H(高濃度) Deca-BDE	19	3	19.50	16.95	1.82	7.20	2.43	9.3	36.9	14.3
		16%								

図-1-1-1 CA z score bar chart

■ 15L(低濃度)Pb

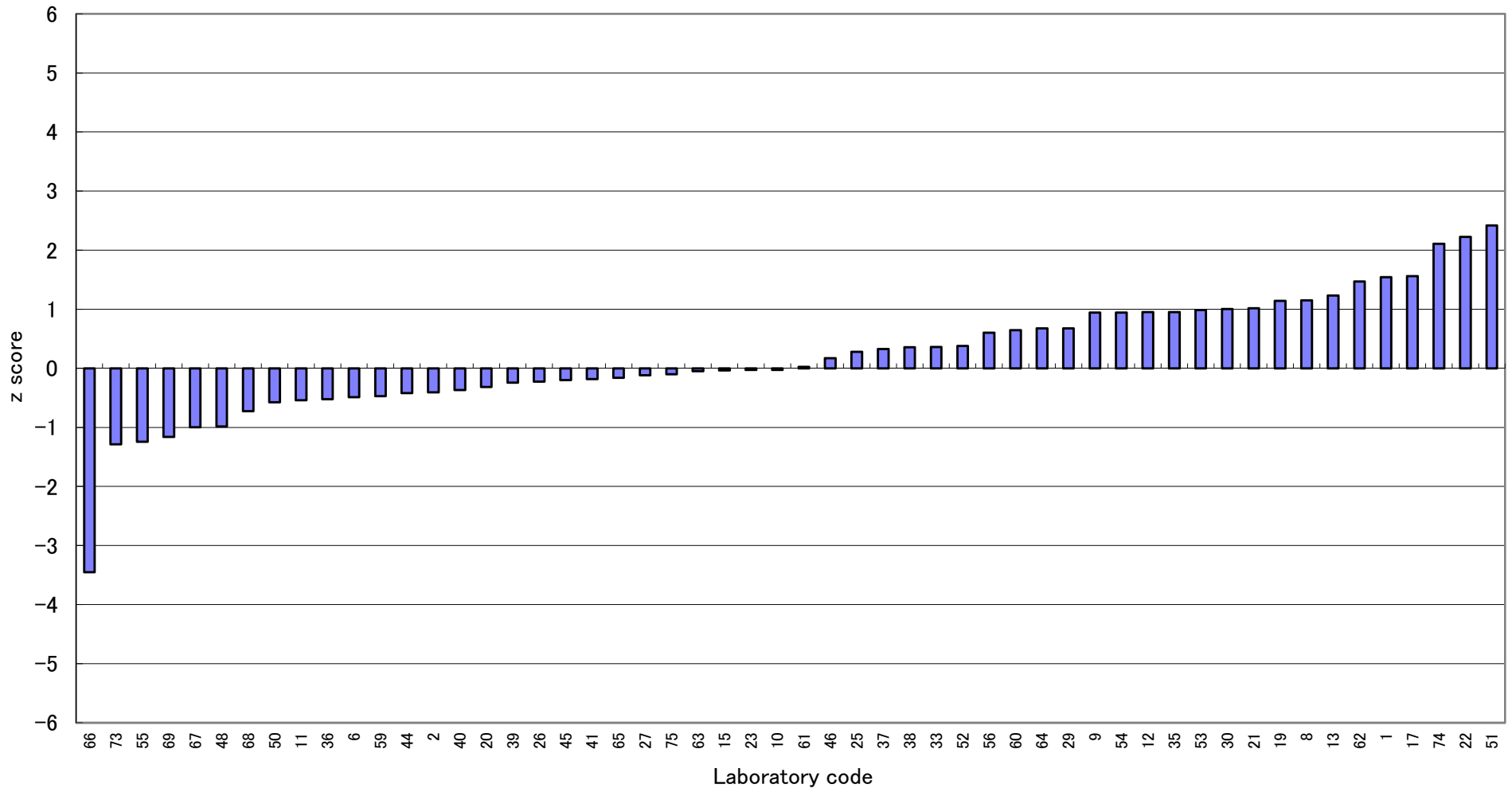


図-1-1-2 CA z score bar chart

■ 15L(低濃度)Cd

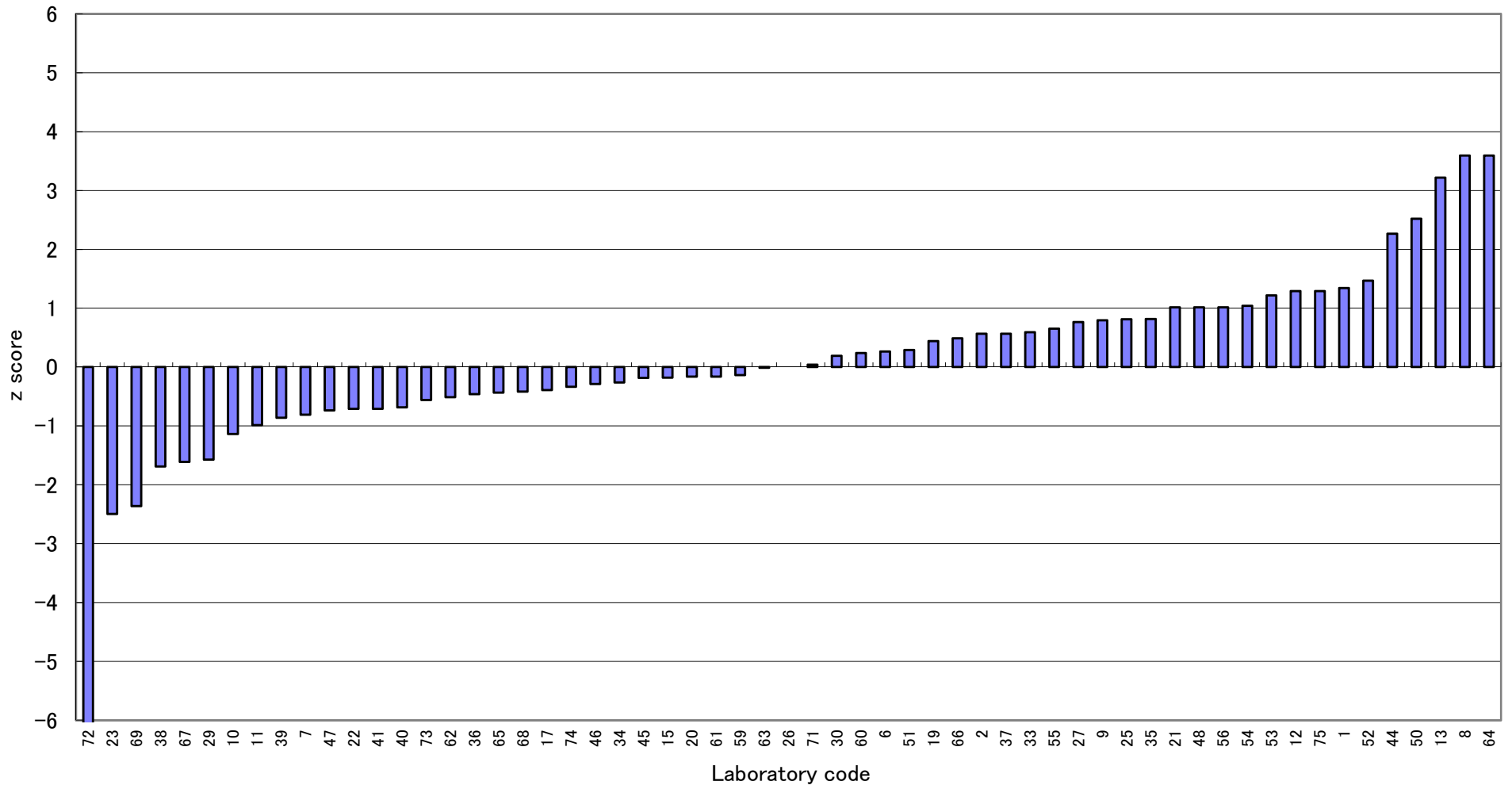


図-1-1-3 CA z score bar chart

■ 15L(低濃度)Cr

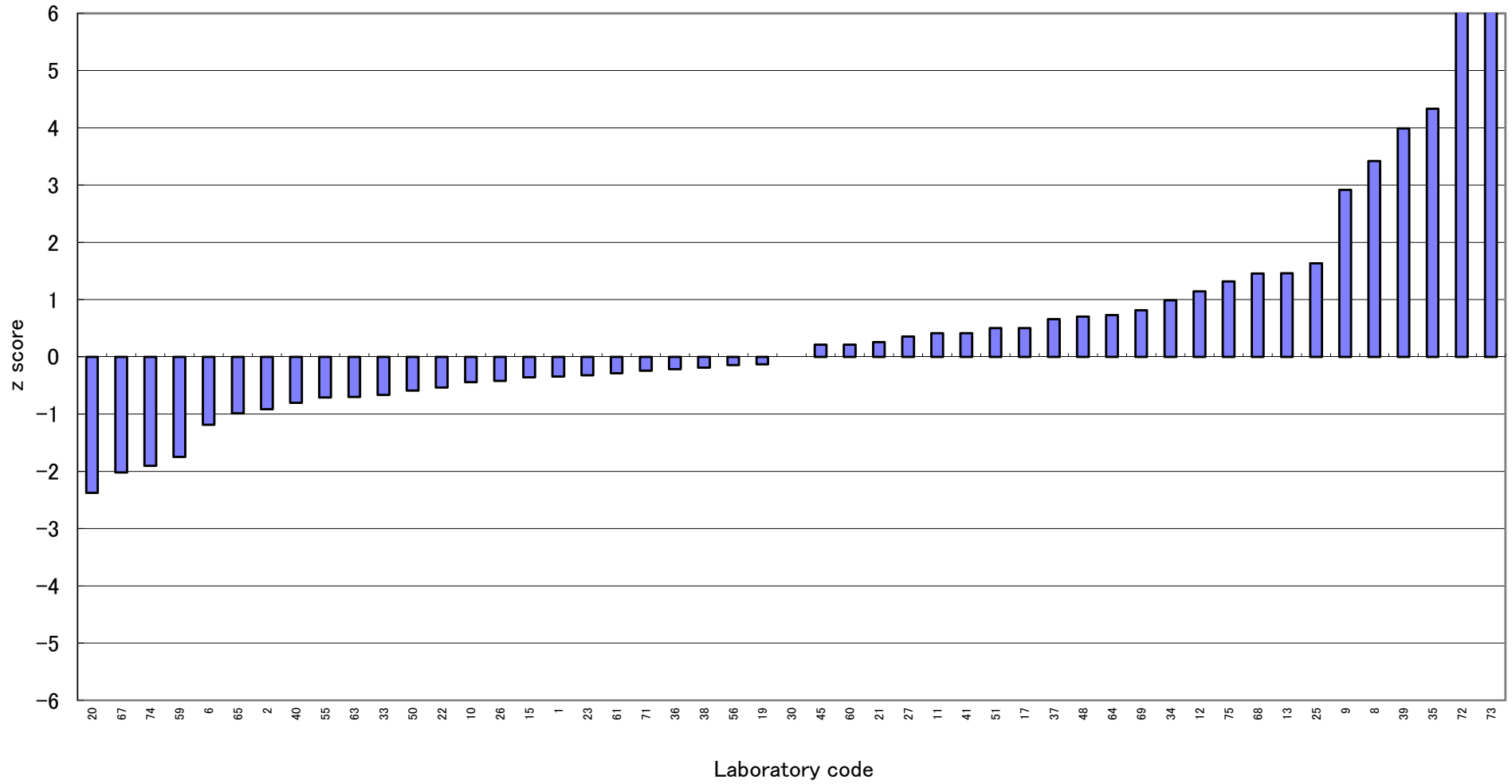


図-1-1-4 CA z score bar chart

■ 15L(低濃度)Hg

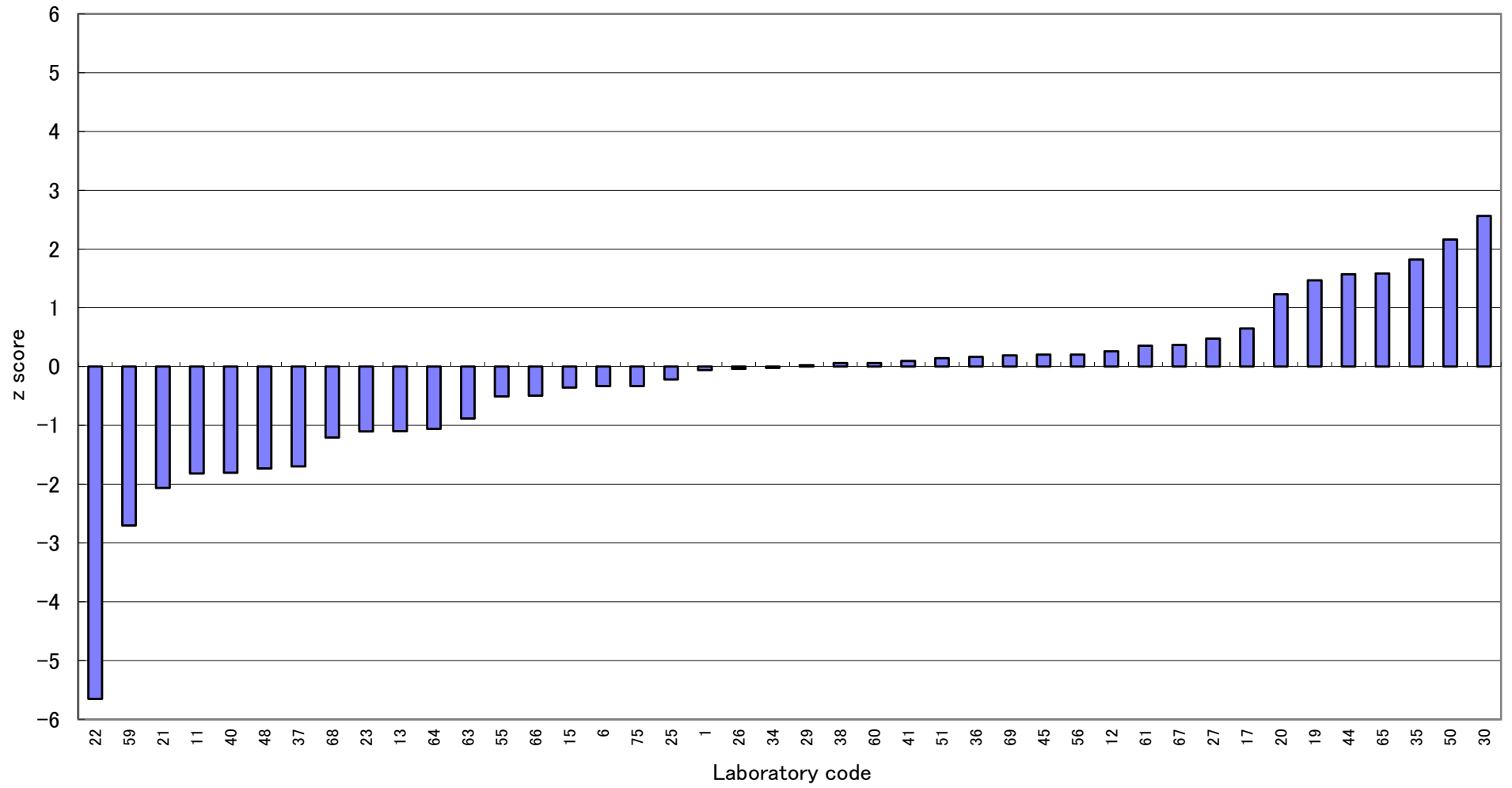




図-1-1-5 CA z score bar chart

■ 15L(低濃度)Br

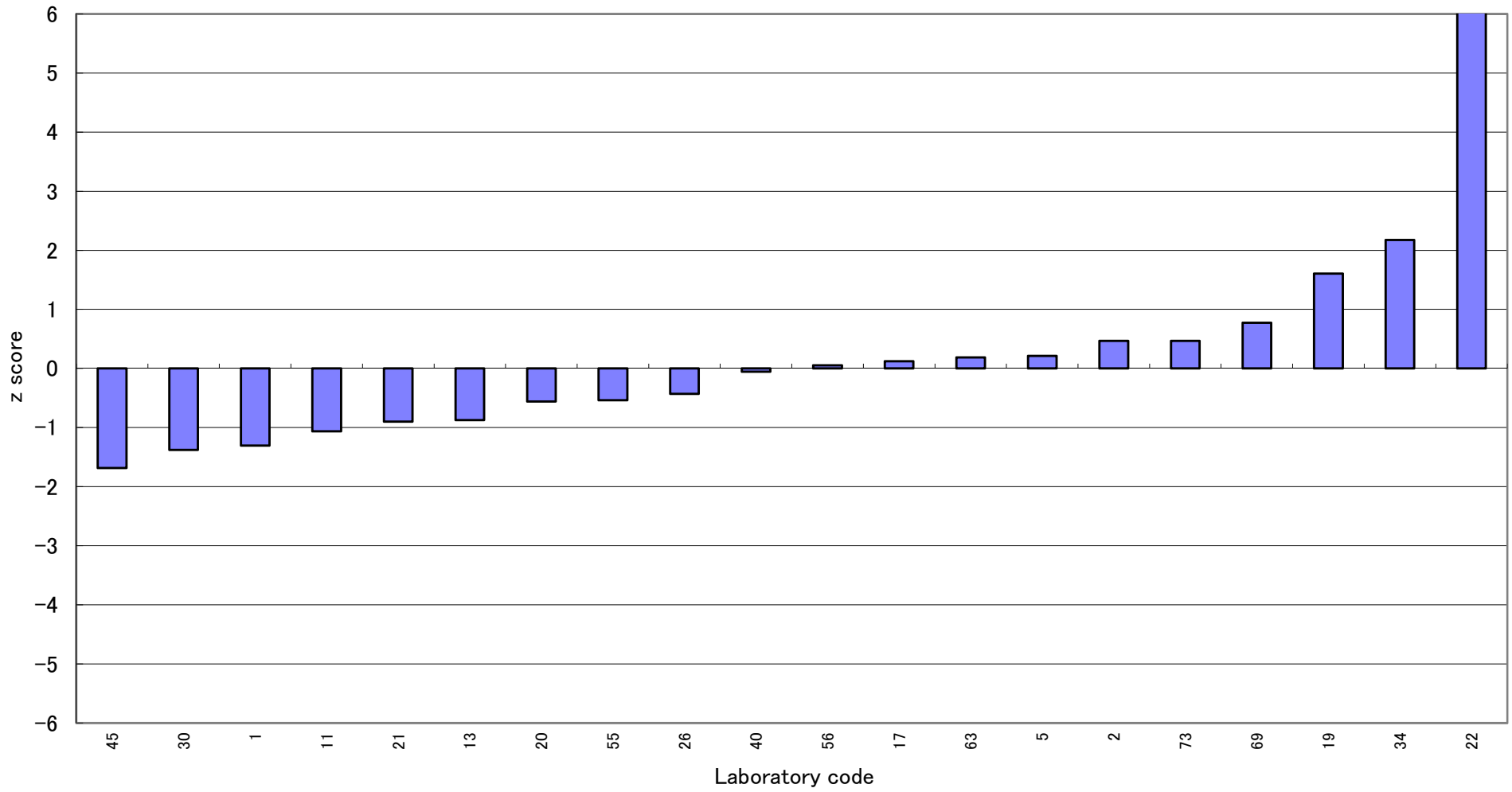


図-1-1-6 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度)Pb

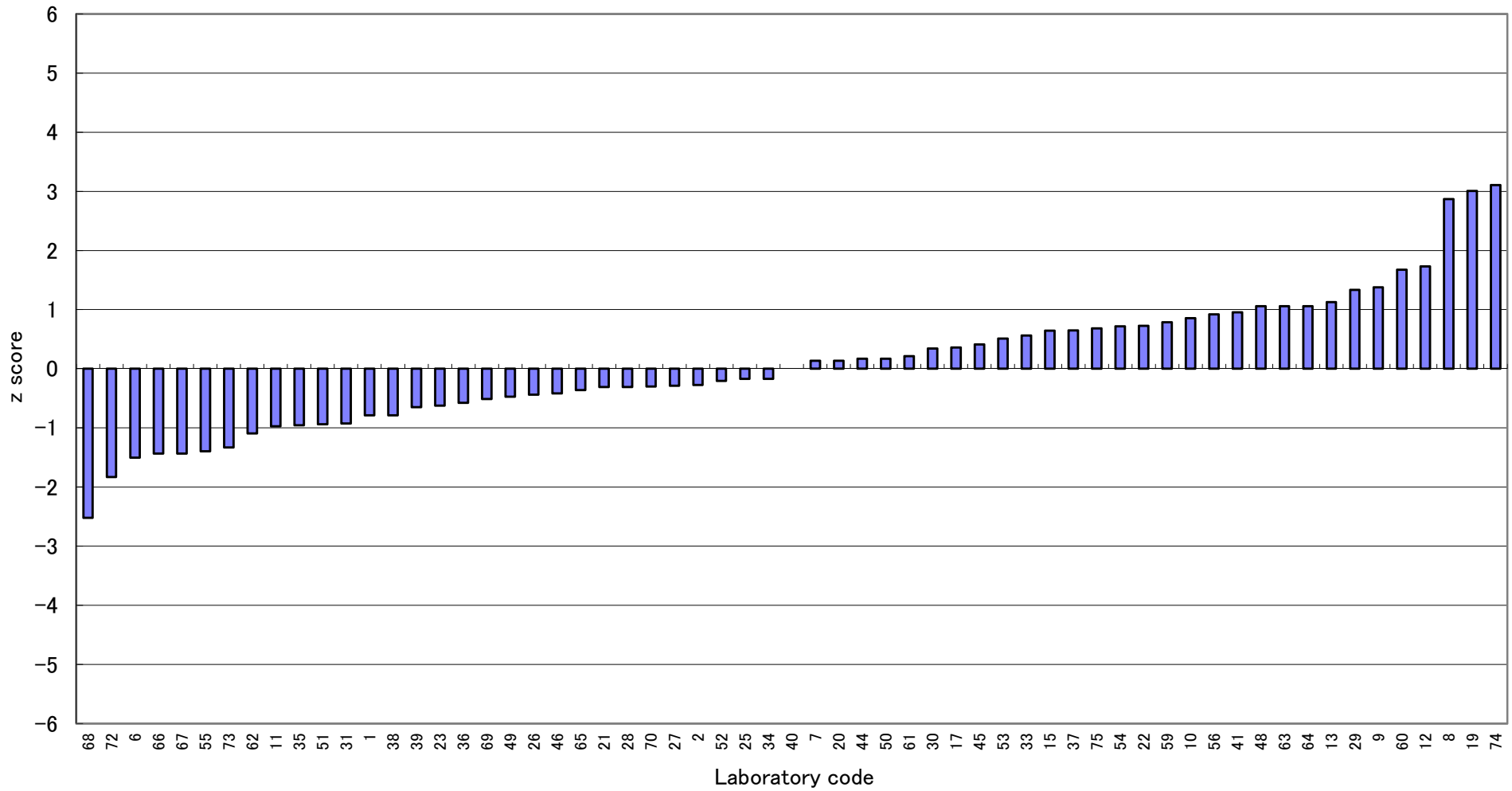


図-1-1-7 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度)Cd

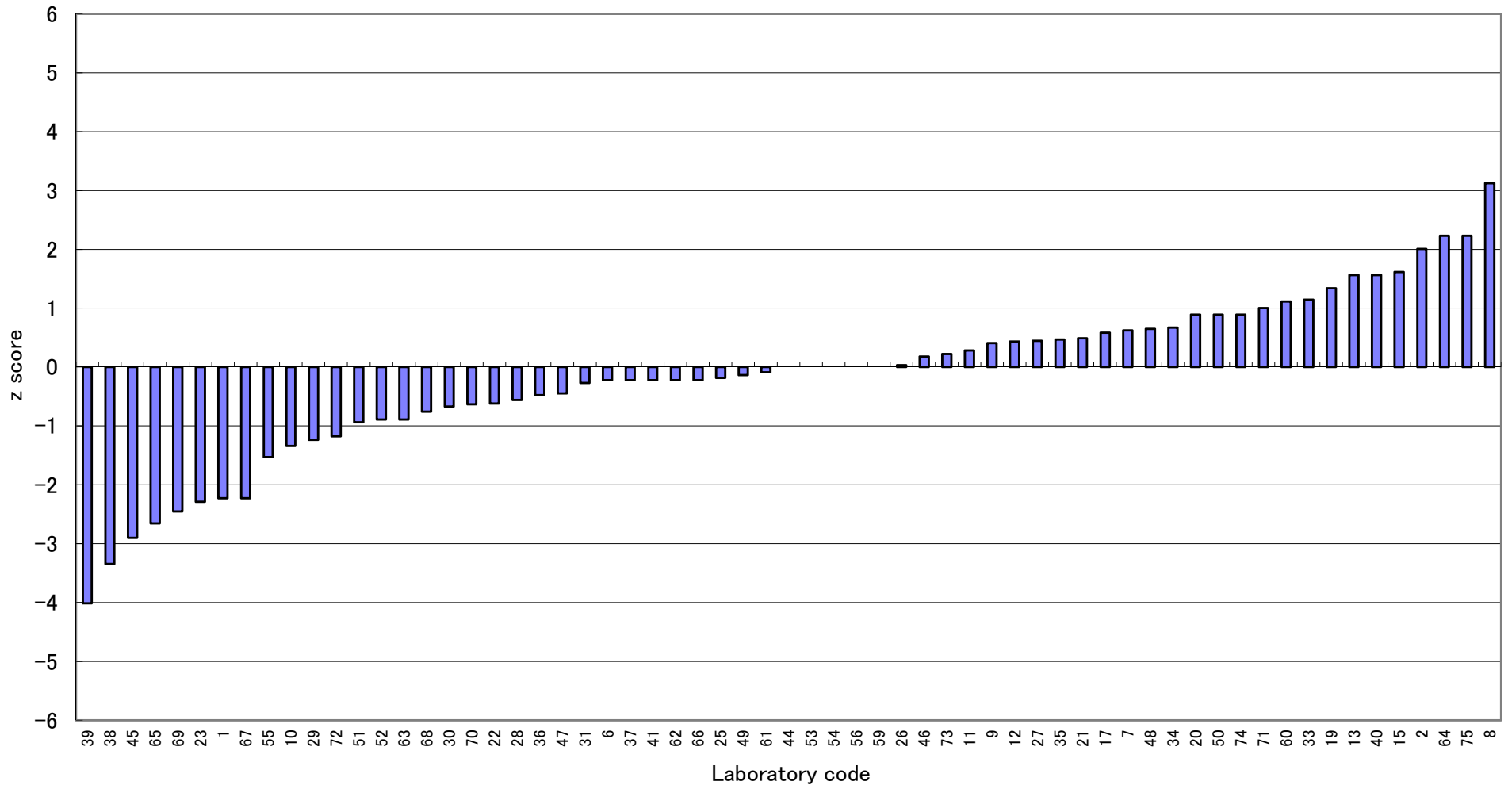


図-1-1-8 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度)Cr

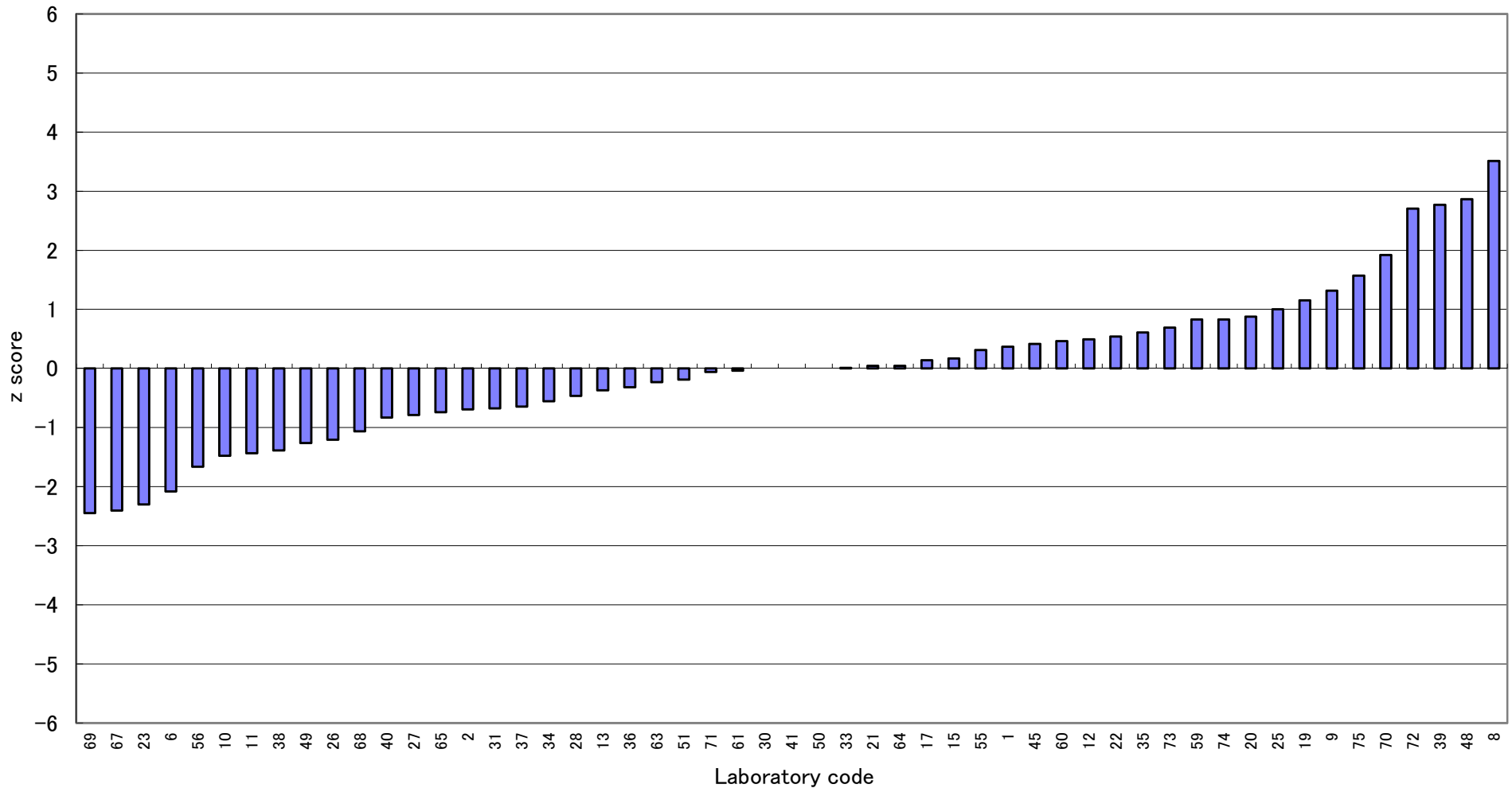


図-1-1-9 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度) Hg

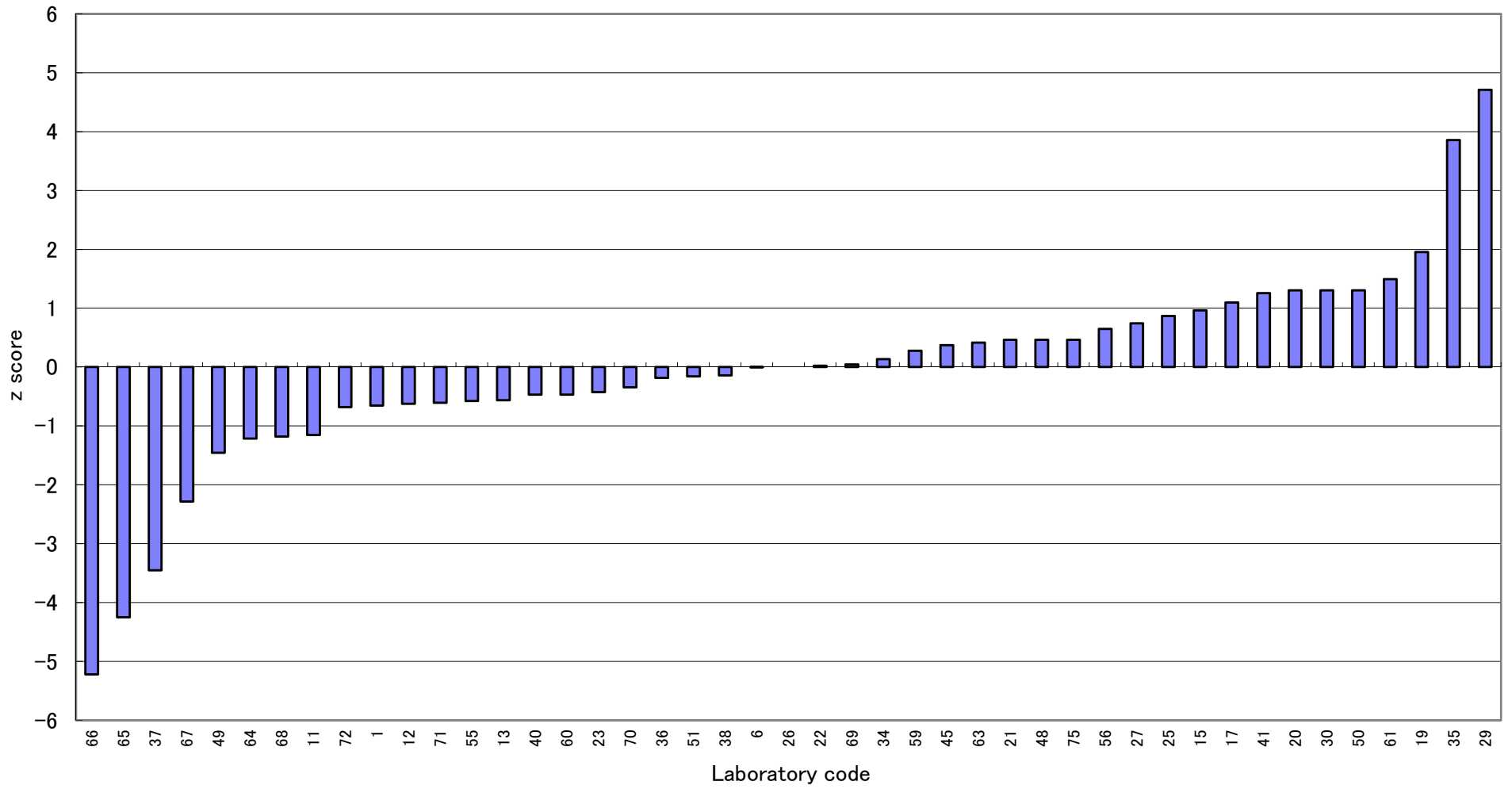
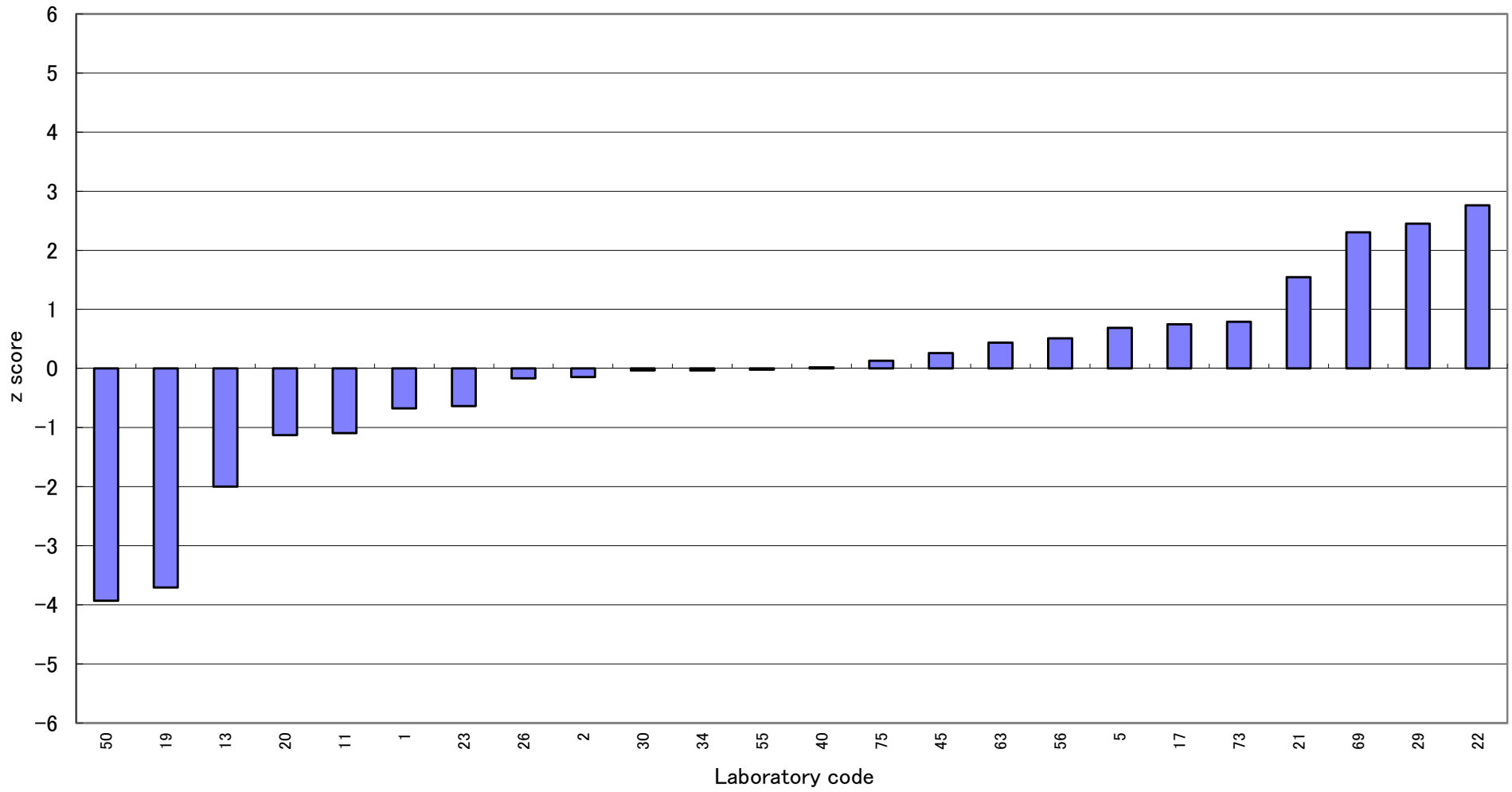


図-1-1-10 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度) Br



☒-1-1-11 CA z score bar chart

■ 15 CI

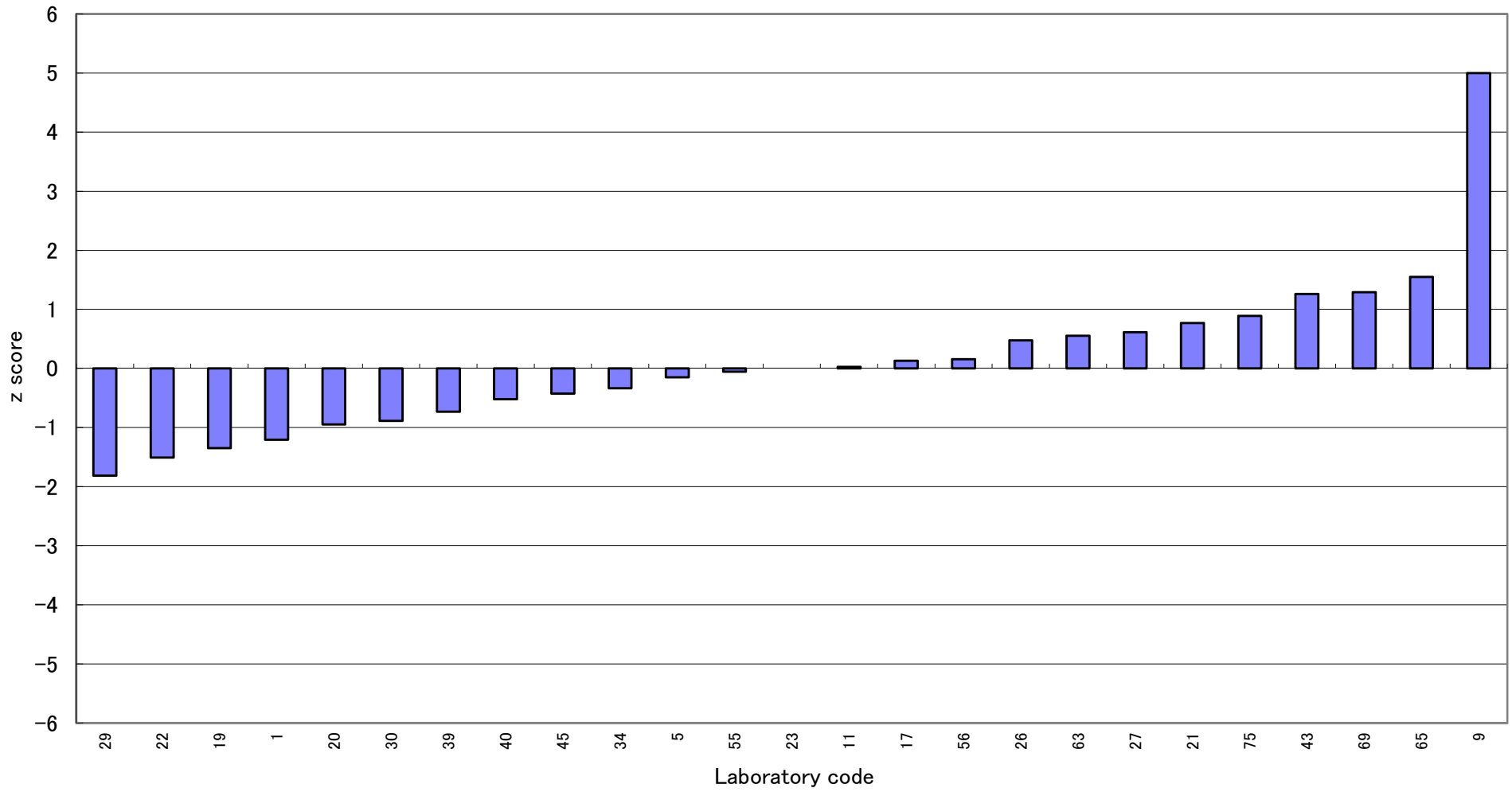


図-1-1-12 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度) Hepta-BDE

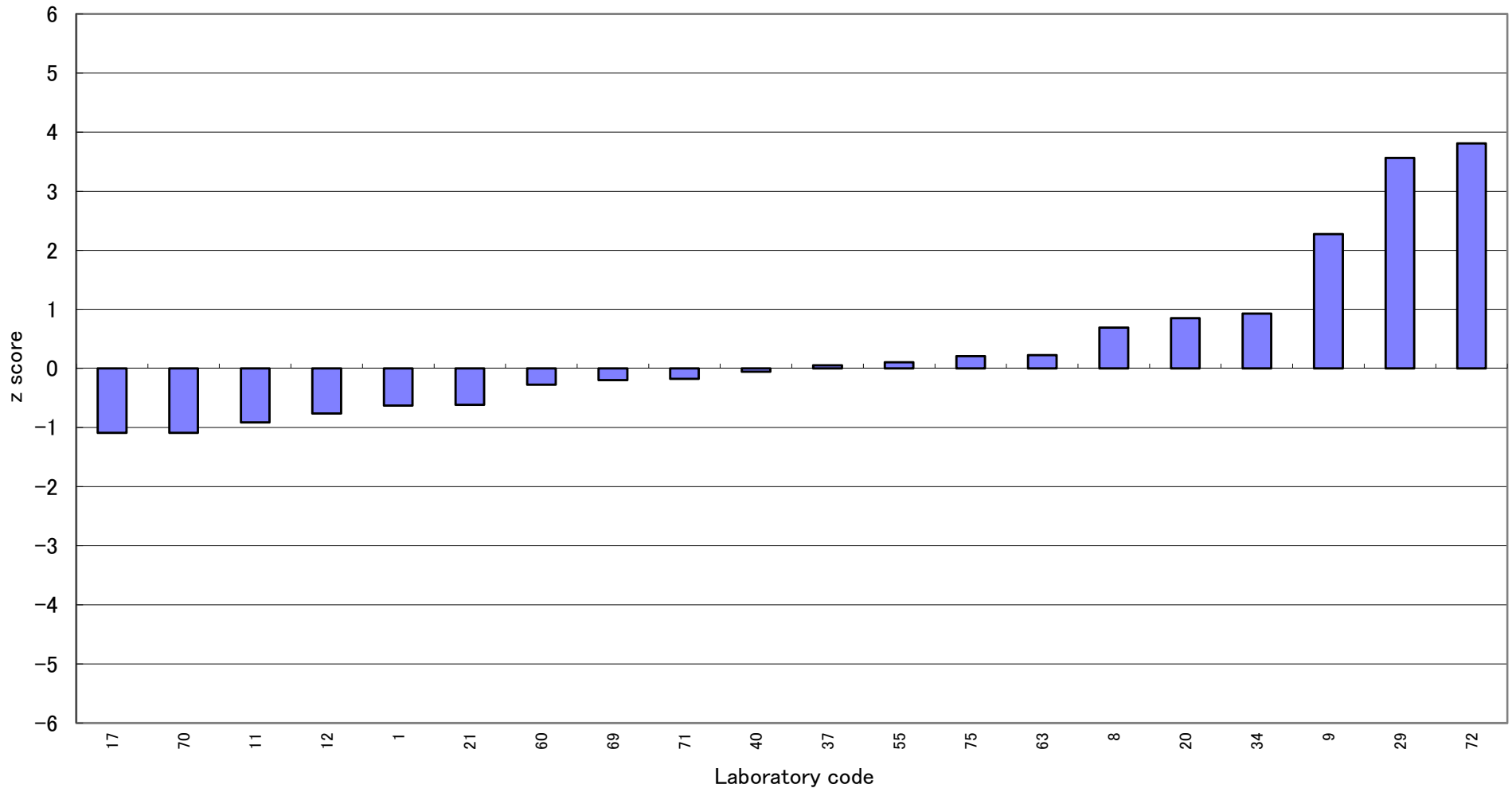




図-1-1-13 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度) Octa-BDE

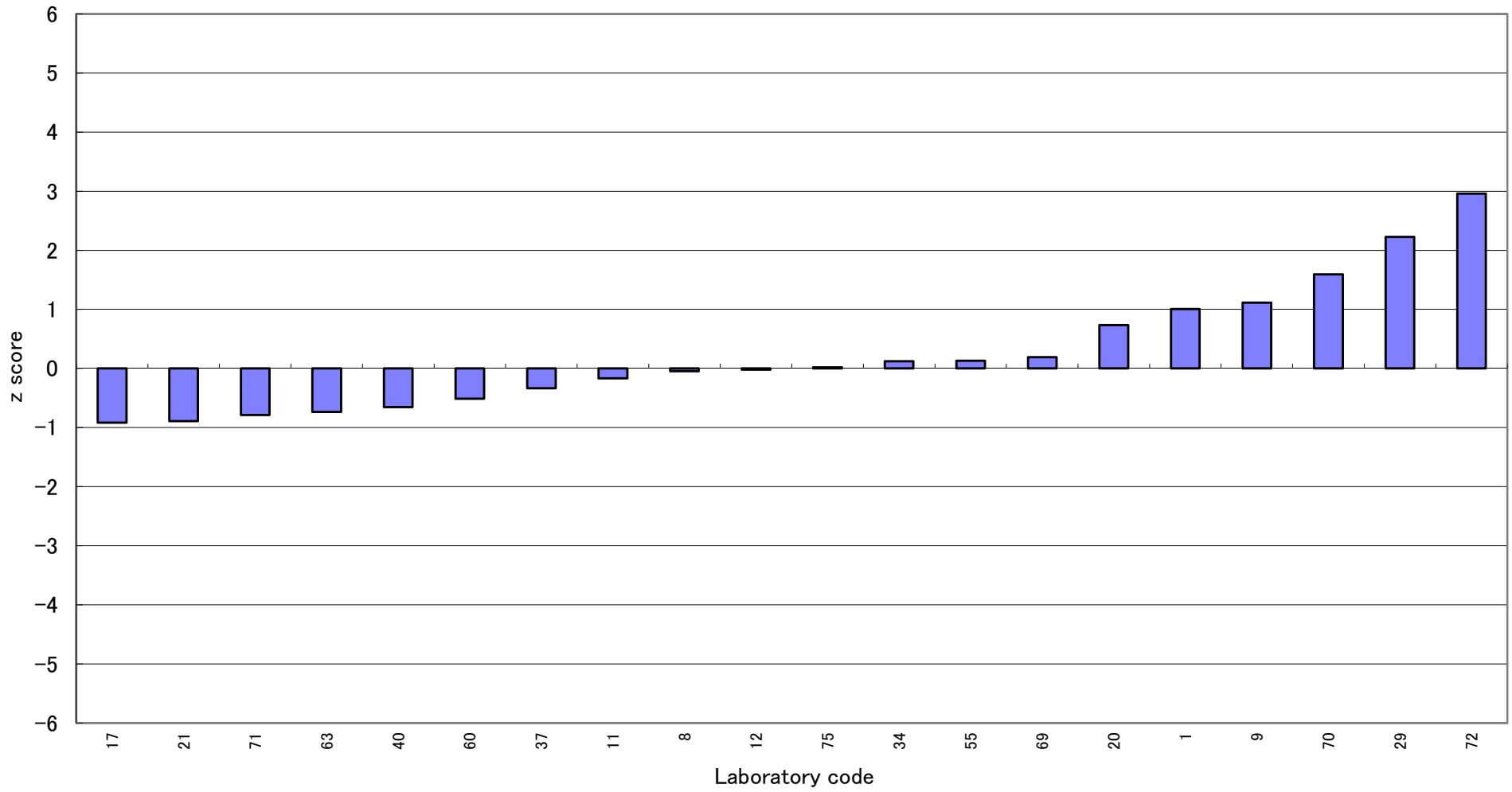


図-1-1-14 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度) Nona-BDE

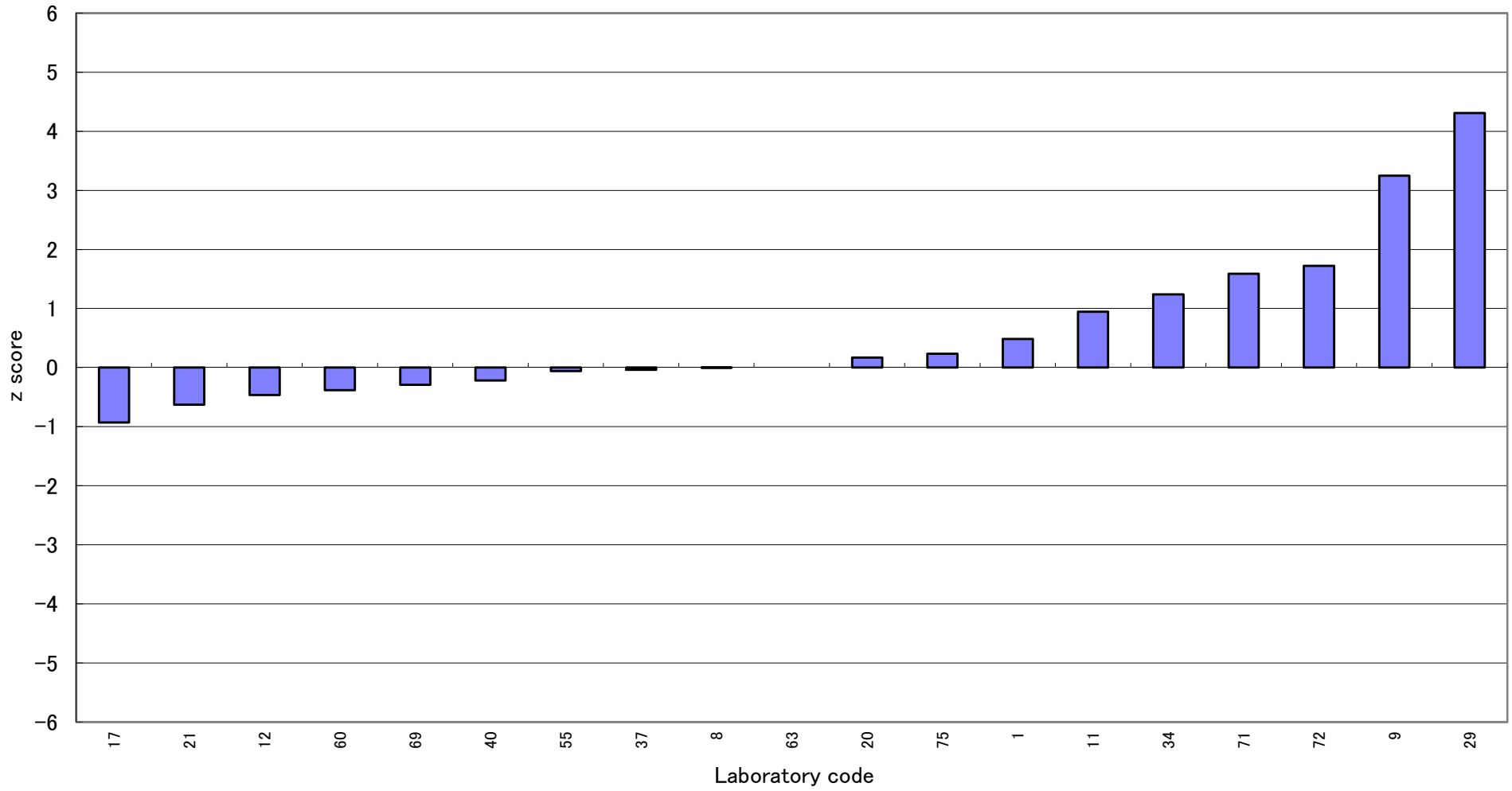


図-1-1-15 CA z score bar chart

■ 15H(高濃度) Deca-BDE

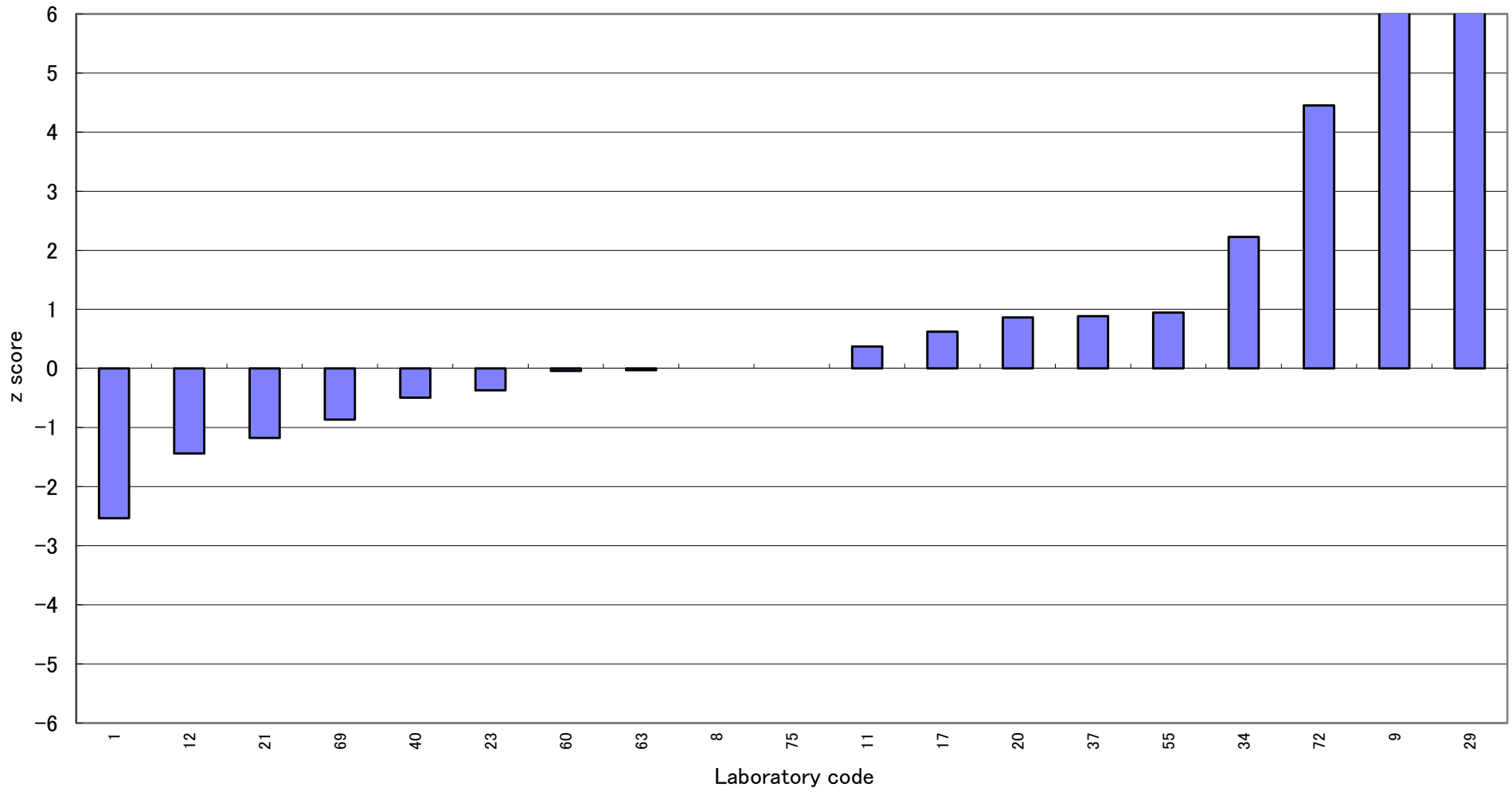


表-1-2

第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 結果(蛍光X線分析)

試験所番号	1	3	5	7	12	15	16	19	20	21	22	23	25	28	31	36	45	50
15LX(低濃度) Pb	38.50	34.50	39.75	38.95	37.95	37.45	39.30	54.85	38.75	39.80	37.16	39.67	40.39	38.79	37.52	40.60	40.15	38.60
robust z score	-0.168	-2.472	0.552	0.091	-0.485	-0.773	0.293	9.247	-0.024	0.580	-0.942	0.506	0.917	0.000	-0.733	1.038	0.782	-0.111
								#										
15LX(低濃度) Cd	119.00	129.50	117.50		121.50	123.95	122.50	163.00	122.50	118.00	120.80	120.95	118.60	117.74	127.41	116.84	120.00	122.05
robust z score	-0.495	2.282	-0.891		0.166	0.814	0.431	11.141	0.431	-0.759	-0.020	0.020	-0.602	-0.827	1.730	-1.067	-0.230	0.312
								#										
15LX(低濃度) Cr	43.05	38.50	42.25		42.55	45.70	43.70	43.10	43.90	45.00	40.56	44.22	43.78	41.24	43.90	43.45	42.55	42.30
robust z score	-0.514	-3.437	-1.028		-0.835	1.188	-0.096	-0.482	0.032	0.739	-2.117	0.234	-0.045	-1.676	0.033	-0.260	-0.835	-0.996
		#																
15LX(低濃度) Hg	24.10	26.00	24.80		24.15	23.00	24.00	25.10	23.15	23.55	23.04	23.11	22.48	23.17	8.44	26.05	23.20	23.60
robust z score	0.409	1.962	0.981		0.450	-0.491	0.327	1.226	-0.368	-0.041	-0.460	-0.405	-0.920	-0.350	-12.392	1.999	-0.327	0.000
															#			
15LX(低濃度) Br	75.45	71.50	78.15		73.20	69.85	72.65	88.70	88.00	74.10	76.55	79.66	63.89		83.79	65.90	81.40	75.70
robust z score	0.385	-0.437	0.946		-0.083	-0.780	-0.198	3.140	2.994	0.104	0.613	1.259	-2.019		2.118	-1.601	1.622	0.437
								#										
15HX(高濃度) Pb	118.55	105.50	117.00	121.65	116.50	110.95	117.00	169.00	116.00	121.50	102.84	114.34	117.31	215.01	111.44	122.24	119.00	116.05
robust z score	0.295	-2.191	0.000	0.886	-0.095	-1.153	0.000	9.908	-0.191	0.857	-2.698	-0.507	0.058	18.674	-1.060	0.997	0.381	-0.181
								#						#				
15HX(高濃度) Cd	218.80	242.00	228.50		221.50	229.65	220.00	291.00	220.00	218.00	206.20	215.38	220.30	121.89	222.02	209.56	225.50	223.15
robust z score	-0.572	4.847	1.694		0.058	1.962	-0.292	16.293	-0.292	-0.759	-3.515	-1.371	-0.222	-23.209	0.180	-2.732	0.993	0.444
		#						#			#			#				
15HX(高濃度) Cr	97.10	88.50	96.95		99.75	99.15	95.50	91.05	97.60	101.00	97.70	97.88	98.38	96.97	97.35	96.41	99.75	100.35
robust z score	-0.425	-3.945	-0.486		0.660	0.414	-1.080	-2.901	-0.220	1.172	-0.177	-0.107	0.097	-0.477	-0.321	-0.707	0.660	0.906
		#																
15HX(高濃度) Hg	180.05	194.00	186.00		172.00	179.10	178.00	180.50	181.00	176.50	169.88	181.13	180.95	173.53	180.81	179.84	185.50	178.20
robust z score	0.395	4.628	2.200		-2.049	0.106	-0.228	0.531	0.683	-0.683	-2.691	0.721	0.666	-1.585	0.625	0.331	2.049	-0.167
		#																
15HX(高濃度) Br	253.25	233.00	276.00		263.50	246.50	241.50	283.00	240.00	214.50	278.62	254.39	259.09		353.66	225.46	254.00	239.35
robust z score	0.052	-1.149	1.401		0.660	-0.348	-0.645	1.816	-0.734	-2.246	1.556	0.119	0.398		6.006	-1.596	0.096	-0.772
															#			



表-2-2

第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 統計計算結果(蛍光X線分析)

	<i>N</i>	$ z  \geq 3$	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%*</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%*CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
15LX(低濃度) Pb	31	2	39.454	38.792	0.95	3.575	1.736	2.4	9.1	4.5
		6%								
15LX(低濃度) Cd	30	3	121.404	120.871	2.09	9.698	3.782	1.7	8.0	3.1
		10%								
15LX(低濃度) Cr	30	1	43.650	43.850	0.86	1.698	1.557	2.0	3.9	3.6
		3%								
15LX(低濃度) Hg	29	1	23.418	23.600	0.69	3.123	1.223	3.0	13.3	5.2
		3%								
15LX(低濃度) Br	28	1	74.730	73.600	2.78	6.185	4.809	3.7	8.3	6.5
		4%								
15HX(高濃度) Pb	31	2	121.169	117.000	2.86	20.755	5.248	2.4	17.1	4.5
		6%								
15HX(高濃度) Cd	30	6	218.952	221.250	2.37	24.464	4.281	1.1	11.2	1.9
		20%								
15HX(高濃度) Cr	30	1	98.398	98.138	1.35	3.223	2.443	1.4	3.3	2.5
		3%								
15HX(高濃度) Hg	29	1	178.731	178.750	1.87	5.007	3.295	1.0	2.8	1.8
		3%								
15HX(高濃度) Br	28	1	255.802	252.375	9.74	25.547	16.865	3.8	10.0	6.7
		4%								

図-1-2-1 XRF z score bar chart

15 L X (低濃度) Pb

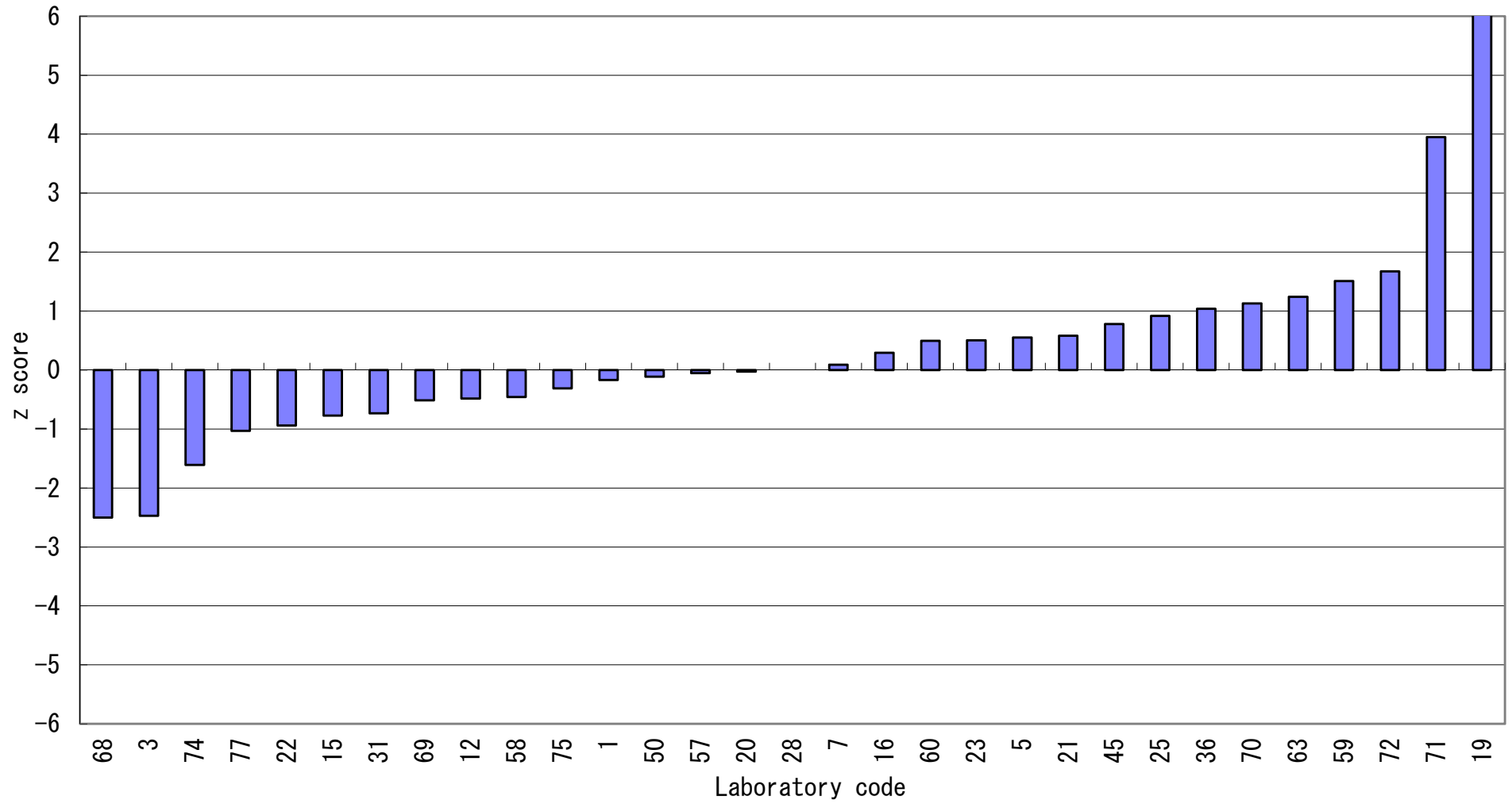


図-1-2-2 XRF z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Cd

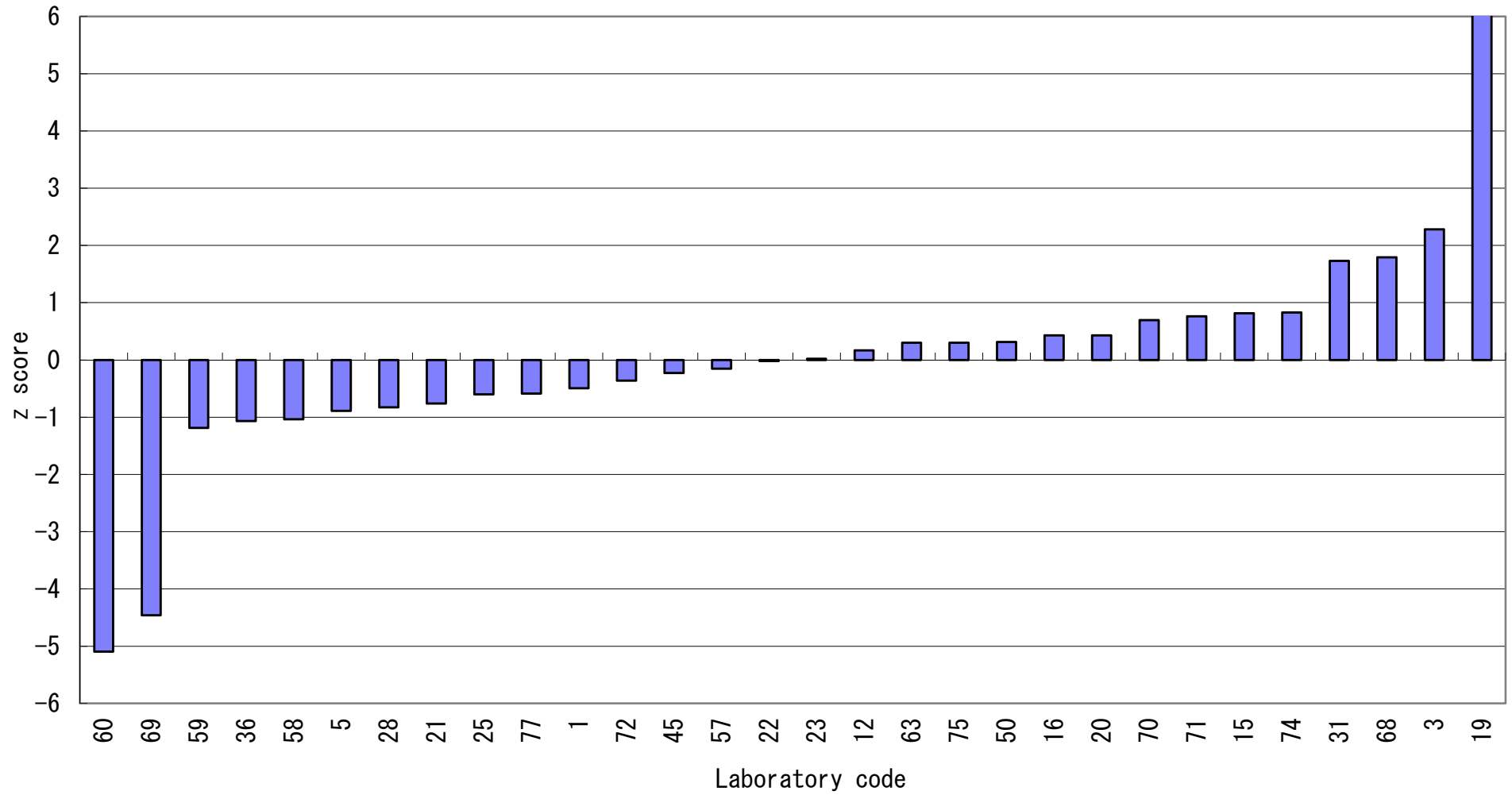




図-1-2-3 XRF z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Cr

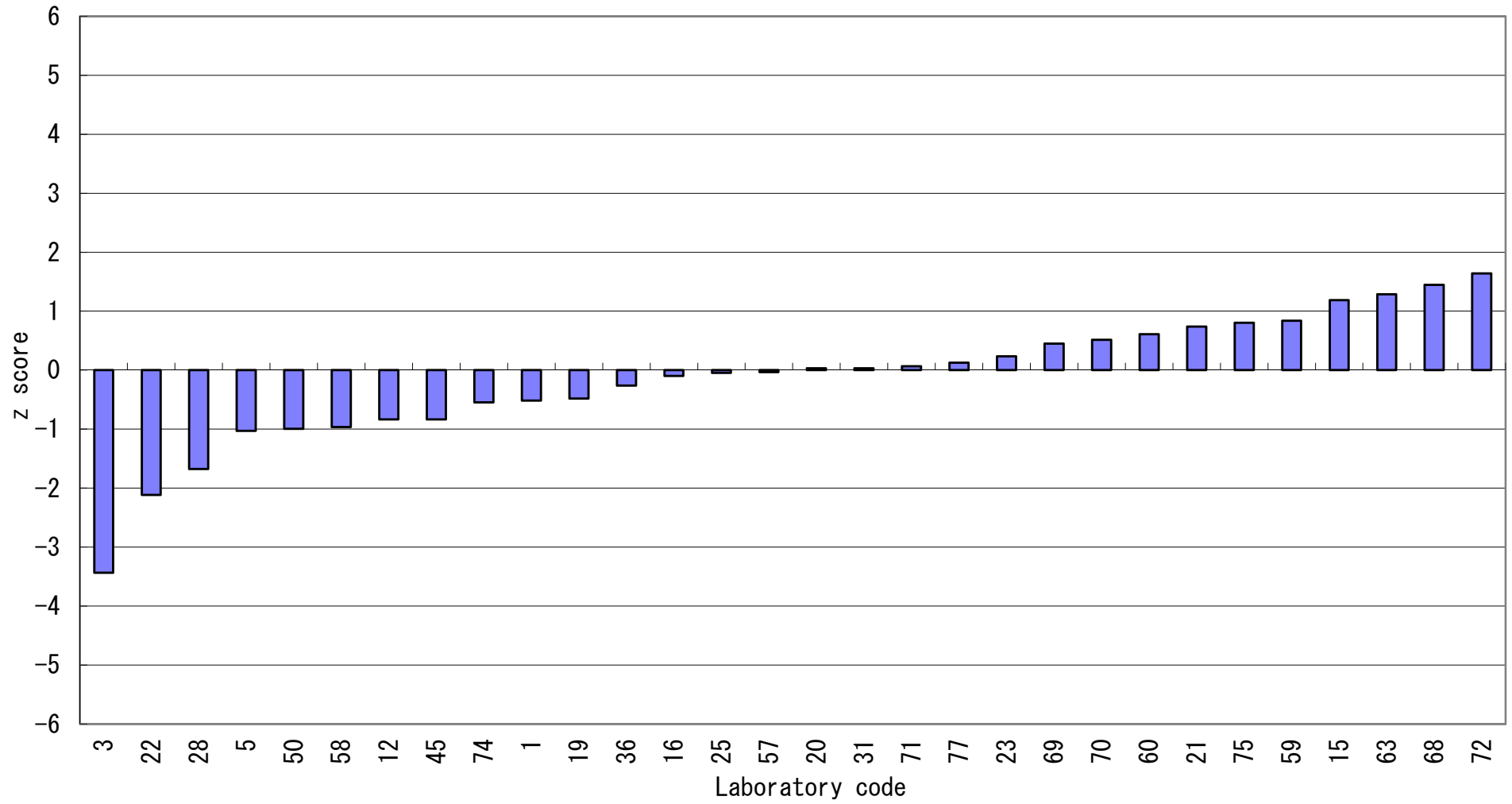


図-1-2-4 XRF z score bar chart

15 L X (低濃度) Hg

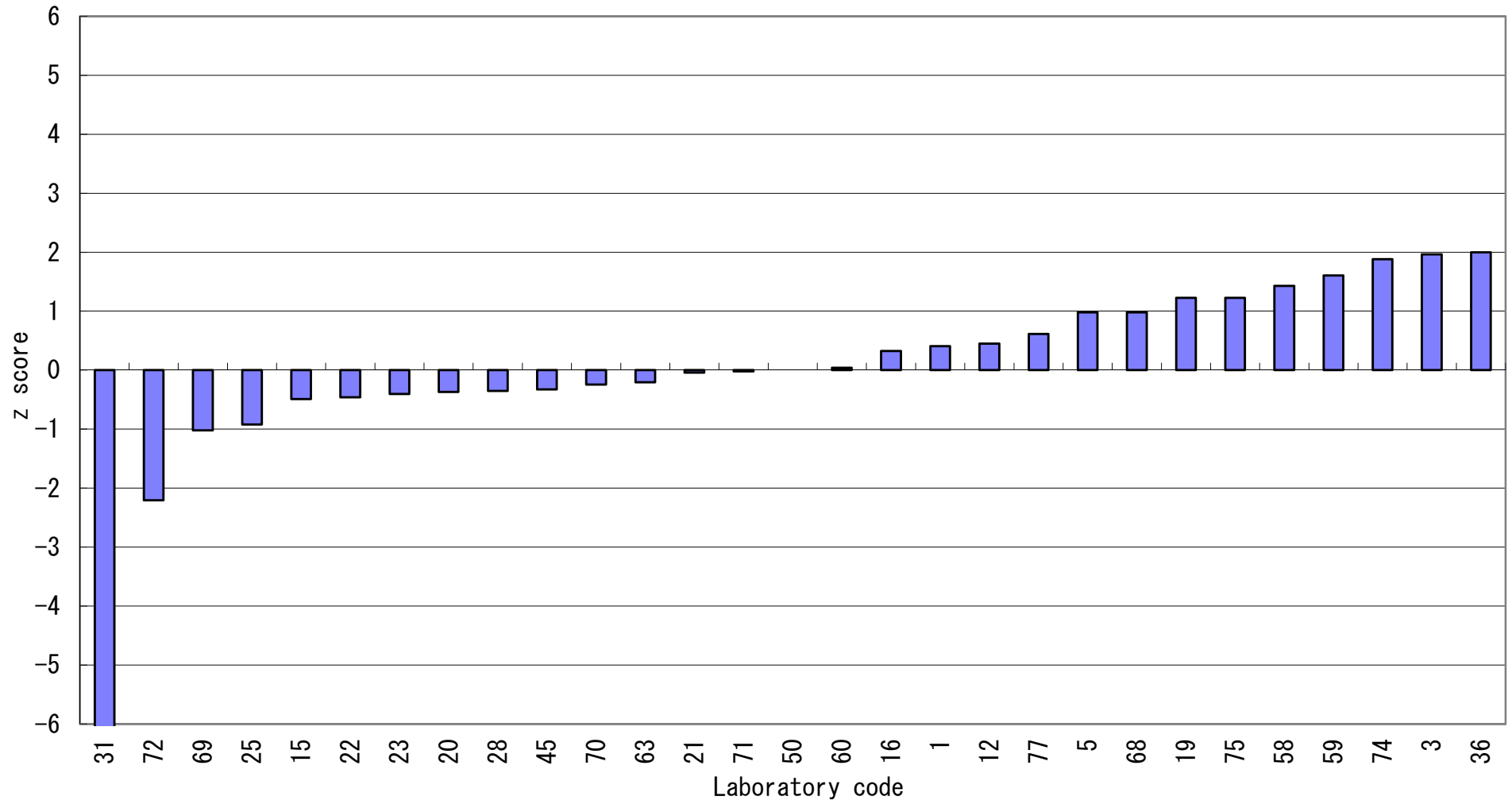


図-1-2-5 XRF z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Br

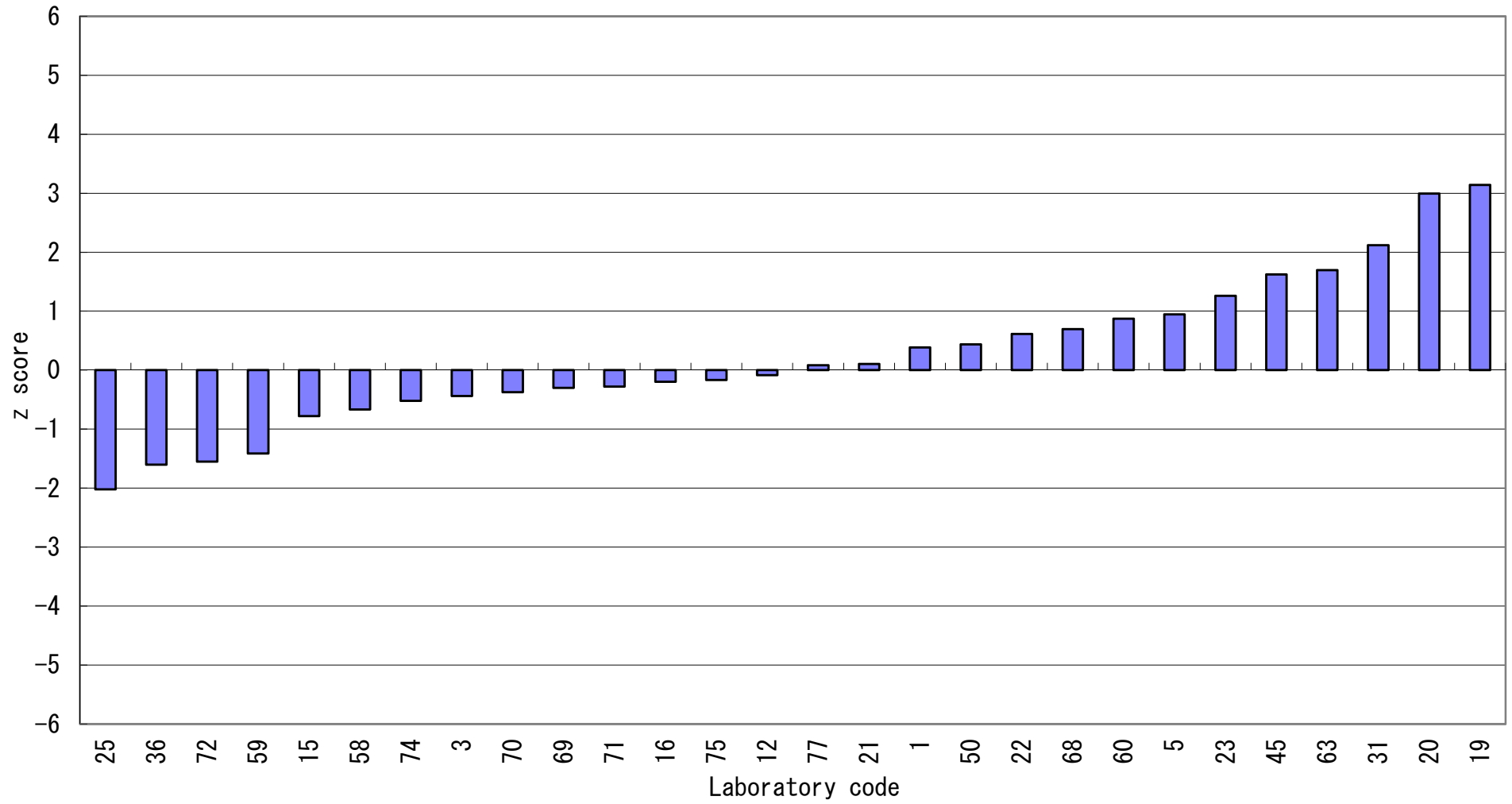


図-1-2-6 XRF z score bar chart

■ 15H X (高濃度) Pb

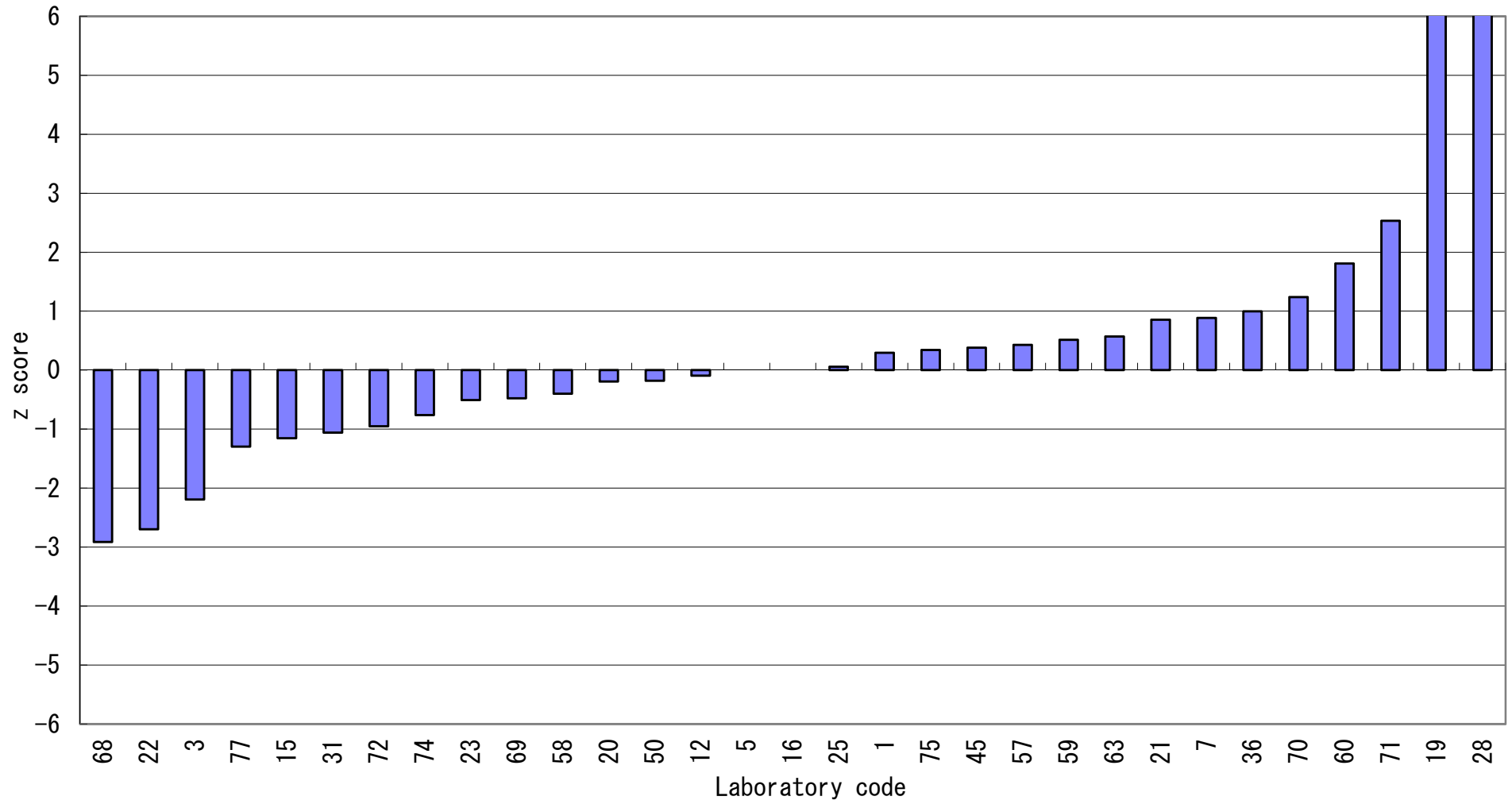


図-1-2-7 XRF z score bar chart

■ 15HX (高濃度) Cd

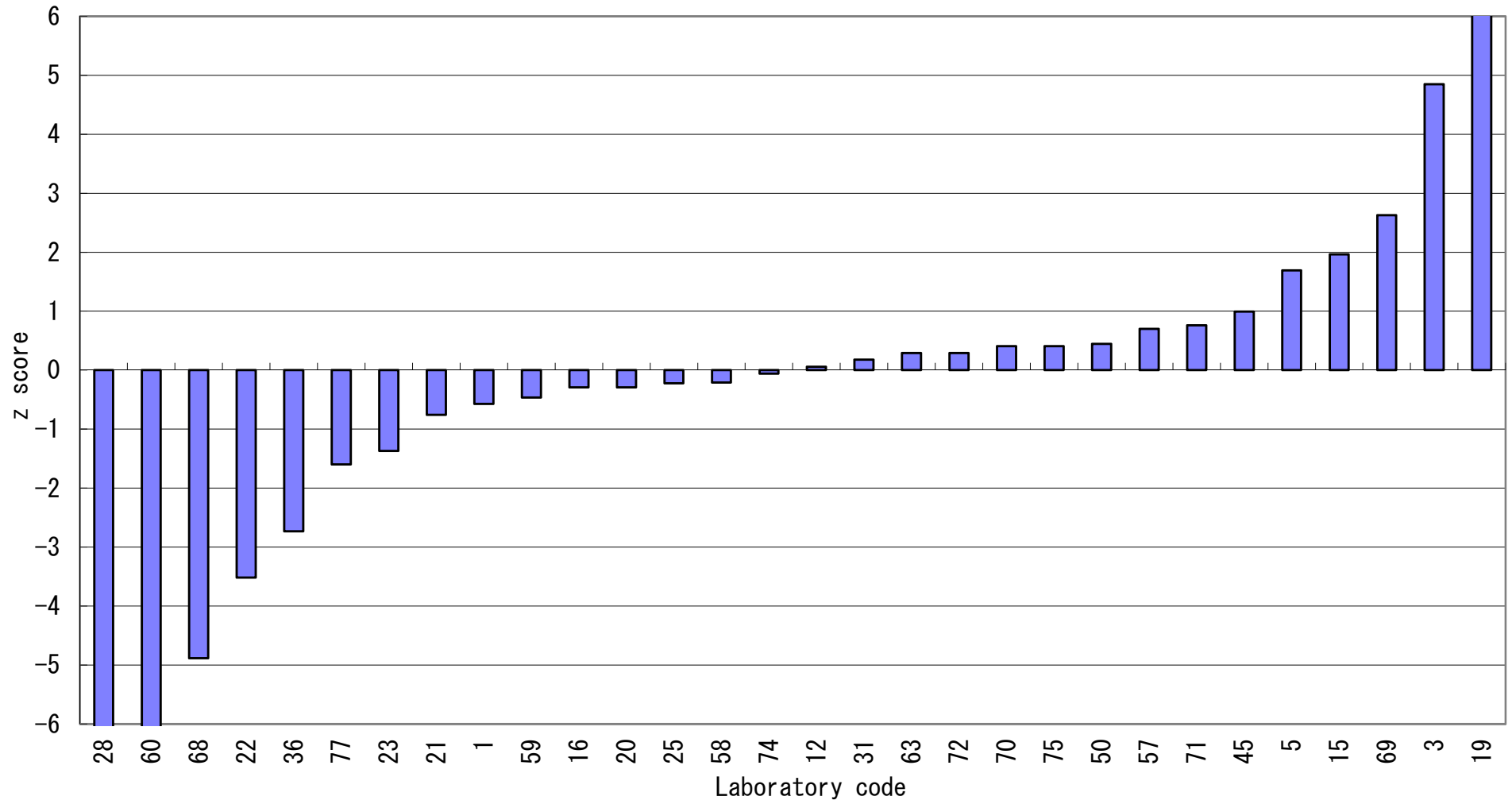


図-1-2-8 XRF z score bar chart

■ 15H X (高濃度) Cr

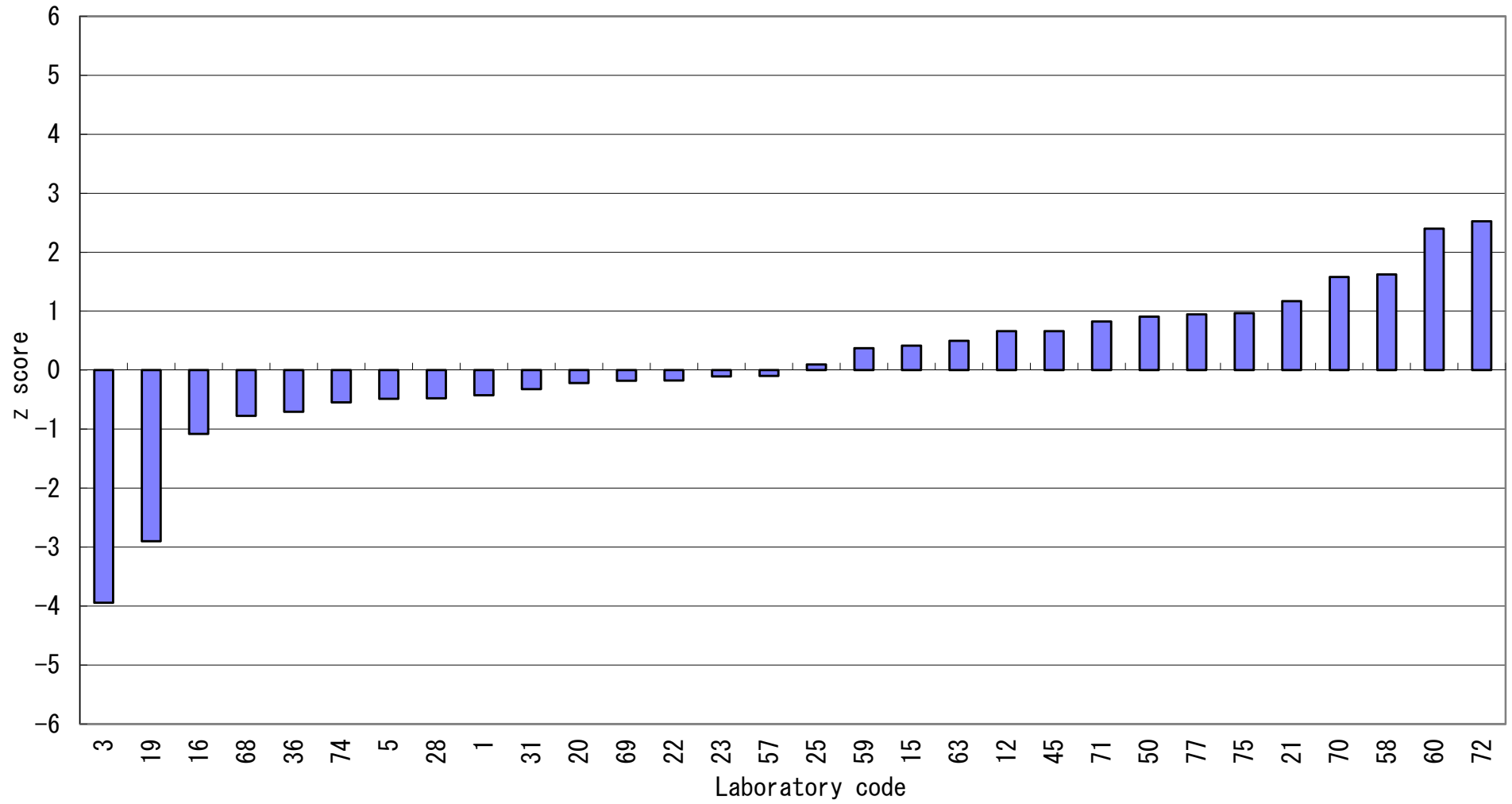


図-1-2-9 XRF z score bar chart

■ 15H X (高濃度) Hg

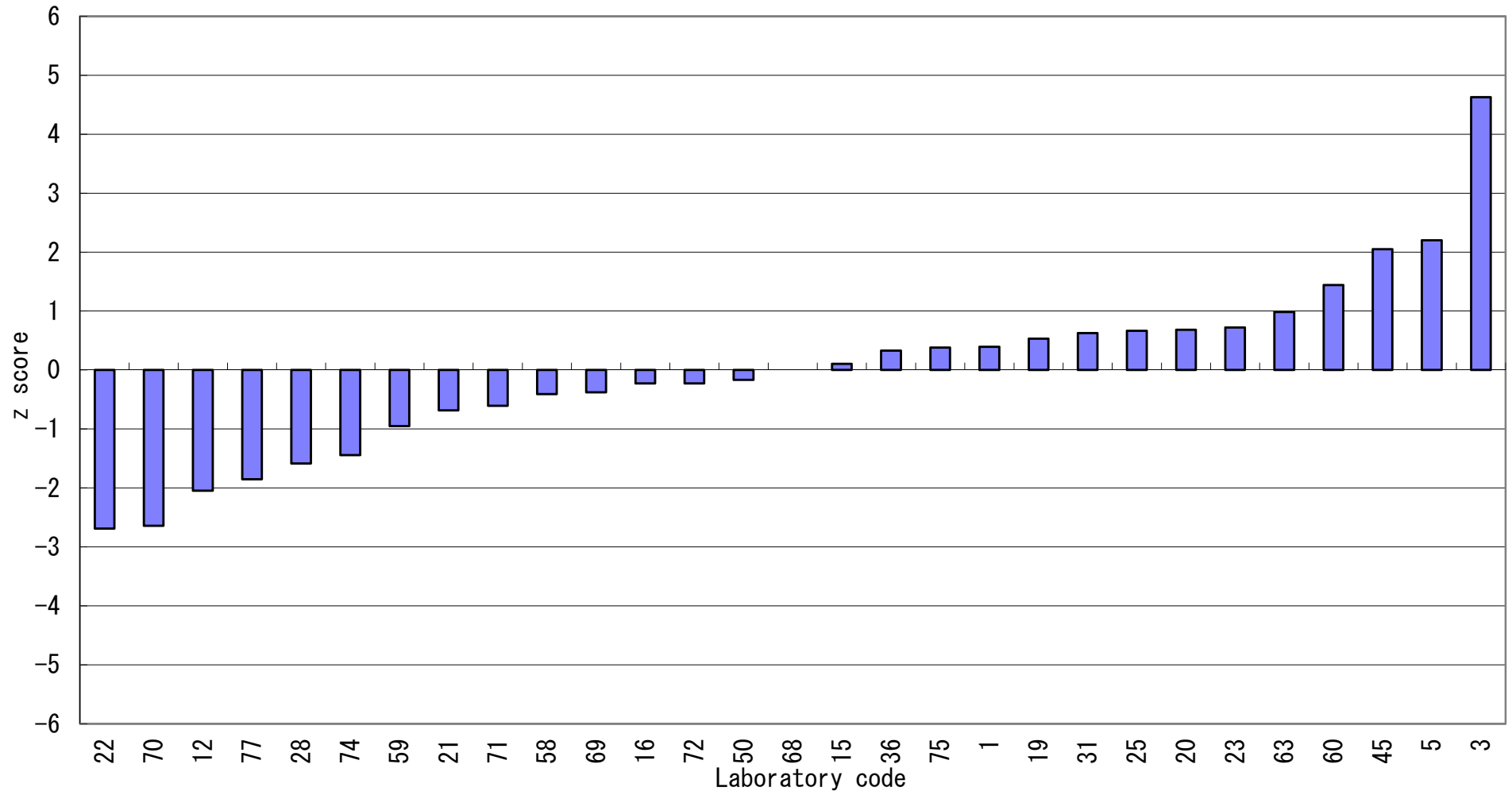
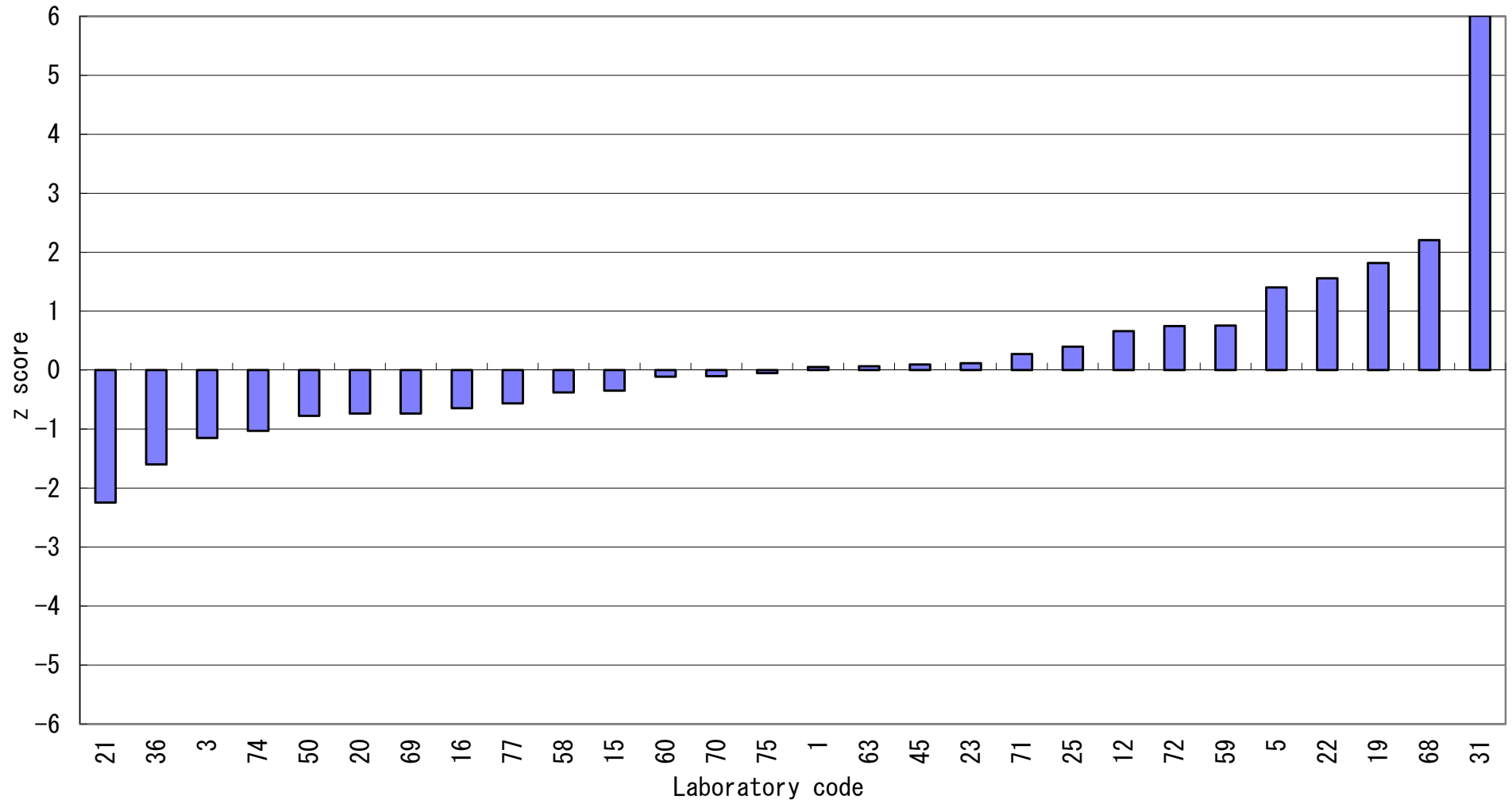


図-1-2-10 XRF z score bar chart

■ 15H X (高濃度) Br





試験所番号	1	3	5	7	12	15	16	19	20	21	22	23	25	28	31	36	45	50
15LX(低濃度) Pb	38.50	34.50	39.75	38.95	37.95	37.45	39.30	54.85	38.75	39.80	37.16	39.67	40.39	38.79	37.52	40.60	40.15	38.60
robust z score	-0.760	-3.194	0.000	-0.487	-1.095	-1.399	-0.274	9.186	-0.608	0.030	-1.577	-0.049	0.386	-0.583	-1.357	0.514	0.243	-0.700
		#						#										
15LX(低濃度) Cd	119.00	129.50	117.50		121.50	123.95	122.50	163.00	122.50	118.00	120.80	120.95	118.60	117.74	127.41	116.84	120.00	122.05
robust z score	-0.608	5.779	-1.521		0.913	2.403	1.521	26.160	1.521	-1.217	0.485	0.575	-0.855	-1.373	4.511	-1.925	0.000	1.247
		#						#							#			
15LX(低濃度) Cr	43.05	38.50	42.25		42.55	45.70	43.70	43.10	43.90	45.00	40.56	44.22	43.78	41.24	43.90	43.45	42.55	42.30
robust z score	-1.186	-3.954	-1.673		-1.490	0.426	-0.791	-1.156	-0.669	0.000	-2.704	-0.478	-0.742	-2.287	-0.669	-0.946	-1.490	-1.643
		#																
15LX(低濃度) Hg	24.10	26.00	24.80		24.15	23.00	24.00	25.10	23.15	23.55	23.04	23.11	22.48	23.17	8.44	26.05	23.20	23.60
robust z score	0.303	1.459	0.729		0.333	-0.367	0.242	0.911	-0.275	-0.032	-0.344	-0.303	-0.686	-0.262	-9.223	1.486	-0.245	-0.002
															#			
15LX(低濃度) Br	75.45	71.50	78.15		73.20	69.85	72.65	88.70	88.00	74.10	76.55	79.66	63.89		83.79	65.90	81.40	75.70
robust z score	0.533	-1.870	2.175		-0.836	-2.874	-1.171	8.593	8.168	-0.289	1.200	3.091	-6.500		5.603	-5.277	4.152	0.685
								#	#			#	#		#	#	#	

試験所番号	57	58	59	60	63	68	69	70	71	72	74	75	77
15LX(低濃度) Pb	38.70	38.00	41.41	39.65	40.95	34.45	37.90	40.75	45.65	41.70	36.00	38.25	37.00
robust z score	-0.639	-1.065	1.010	-0.061	0.730	-3.224	-1.125	0.608	3.589	1.186	-2.281	-0.913	-1.673
						#			#				
15LX(低濃度) Cd	120.30	116.95	116.38	101.60	122.00	127.65	104.00	123.50	123.75	119.50	124.00	122.00	118.65
robust z score	0.183	-1.856	-2.202	-11.194	1.217	4.654	-9.734	2.129	2.281	-0.304	2.433	1.217	-0.821
				#		#	#						
15LX(低濃度) Cr	43.80	42.35	45.16	44.80	45.85	46.10	44.55	44.65	43.95	46.40	43.00	45.10	44.05
robust z score	-0.730	-1.612	0.094	-0.122	0.517	0.669	-0.274	-0.213	-0.639	0.852	-1.217	0.061	-0.578
15LX(低濃度) Hg		25.35	25.57	23.65	23.35	24.80	22.35	23.30	23.58	20.90	25.90	25.10	24.35
robust z score		1.063	1.194	0.029	-0.154	0.729	-0.762	-0.184	-0.017	-1.644	1.398	0.911	0.455
15LX(低濃度) Br		70.40	66.81	77.80	81.75	76.95	72.15	71.80	72.25	66.15	71.10	72.80	74.00
robust z score		-2.540	-4.724	1.962	4.365	1.445	-1.475	-1.688	-1.414	-5.125	-2.114	-1.080	-0.349
			#		#					#			

表-2-3 第14回プラスチック中有害成分分析 技能試験 統計計算結果

(蛍光X線分析: 化学分析のメディアン・NIQRによる評価)

試験所番号	N	z  ≥ 3	化分median	化分NIQR	化学分析		蛍光X線分析		En
					median	U95%*	median	U95%*	
15LX(低濃度) Pb	31	4	39.75	1.64	39.75	0.54	38.79	0.95	-0.88
		13%							
15LX(低濃度) Cd	30	6	120.00	1.64	120.00	0.54	120.87	2.09	0.40
		20%							
15LX(低濃度) Cr	30	1	45.00	1.64	45.00	0.54	43.85	0.86	-1.13
		3%							
15LX(低濃度) Hg	29	1	23.60	1.64	23.60	0.54	23.60	0.69	0.00
		3%							
15LX(低濃度) Br	28	10	74.57	1.64	74.57	0.54	73.60	2.78	-0.34
		36%							

図-1-3-1 XRF vs CA z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Pb

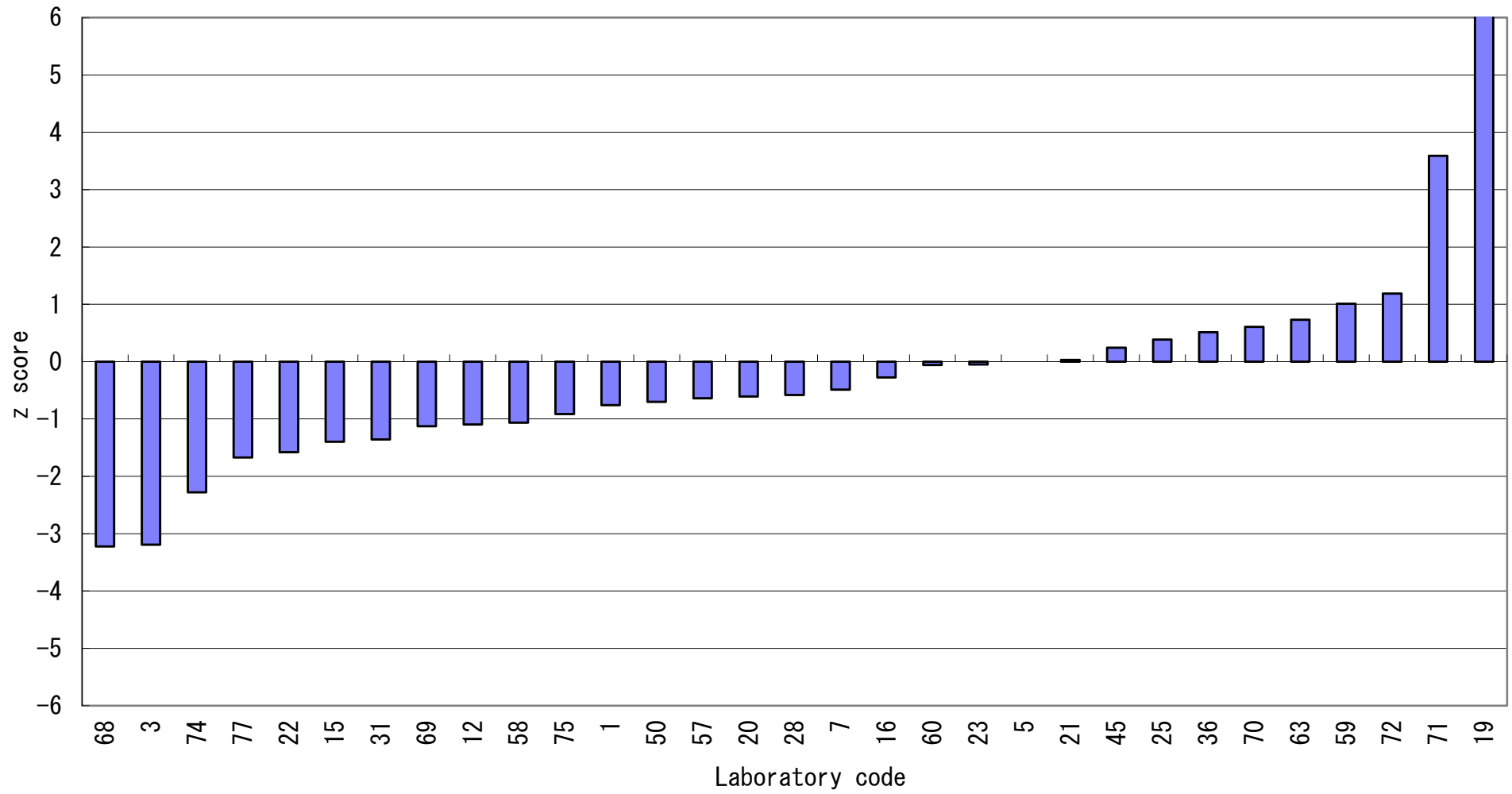


図-1-3-2 XRF vs CA z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Cd

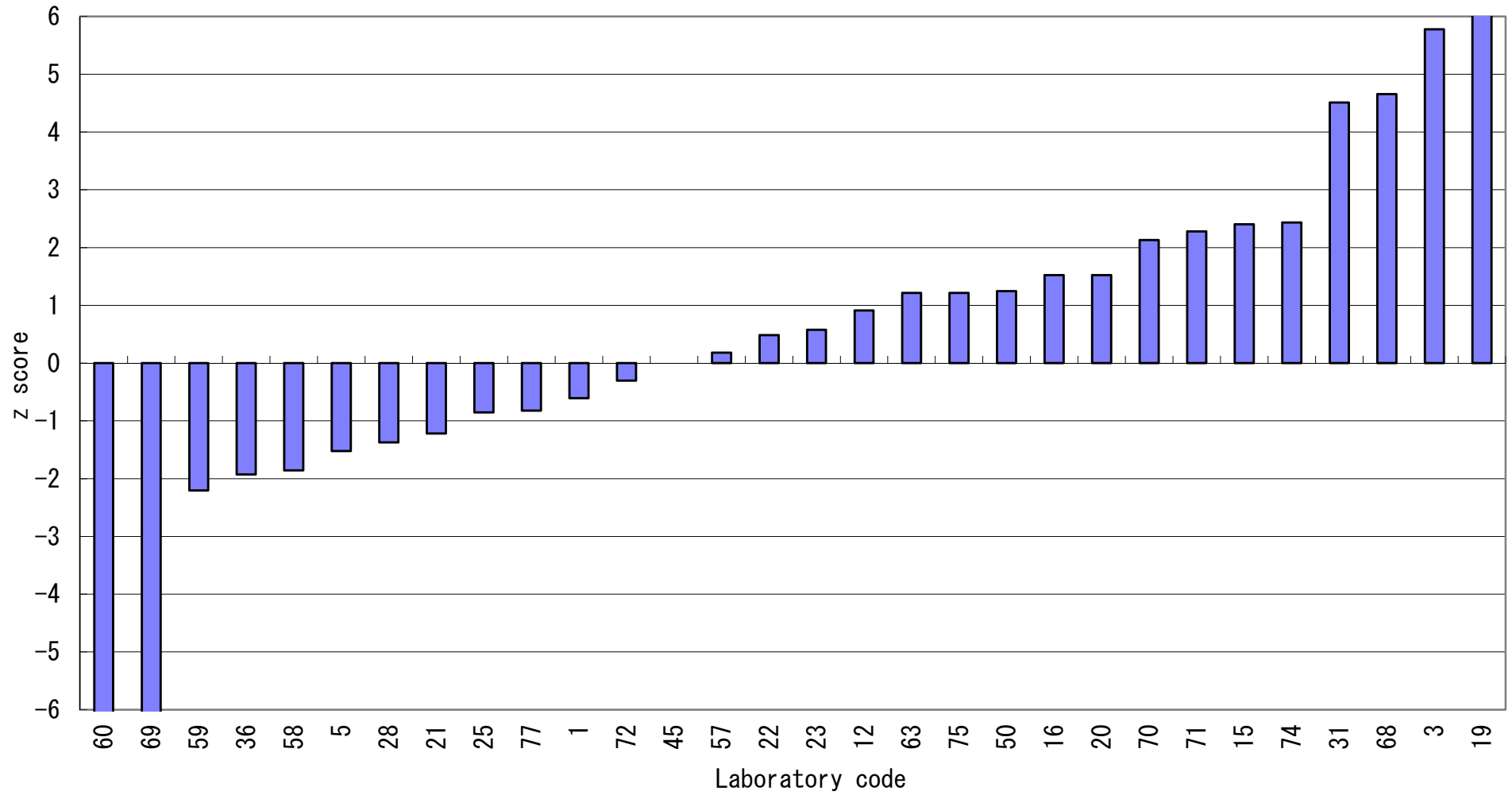


図-1-3-3 XRF vs CA z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Cr

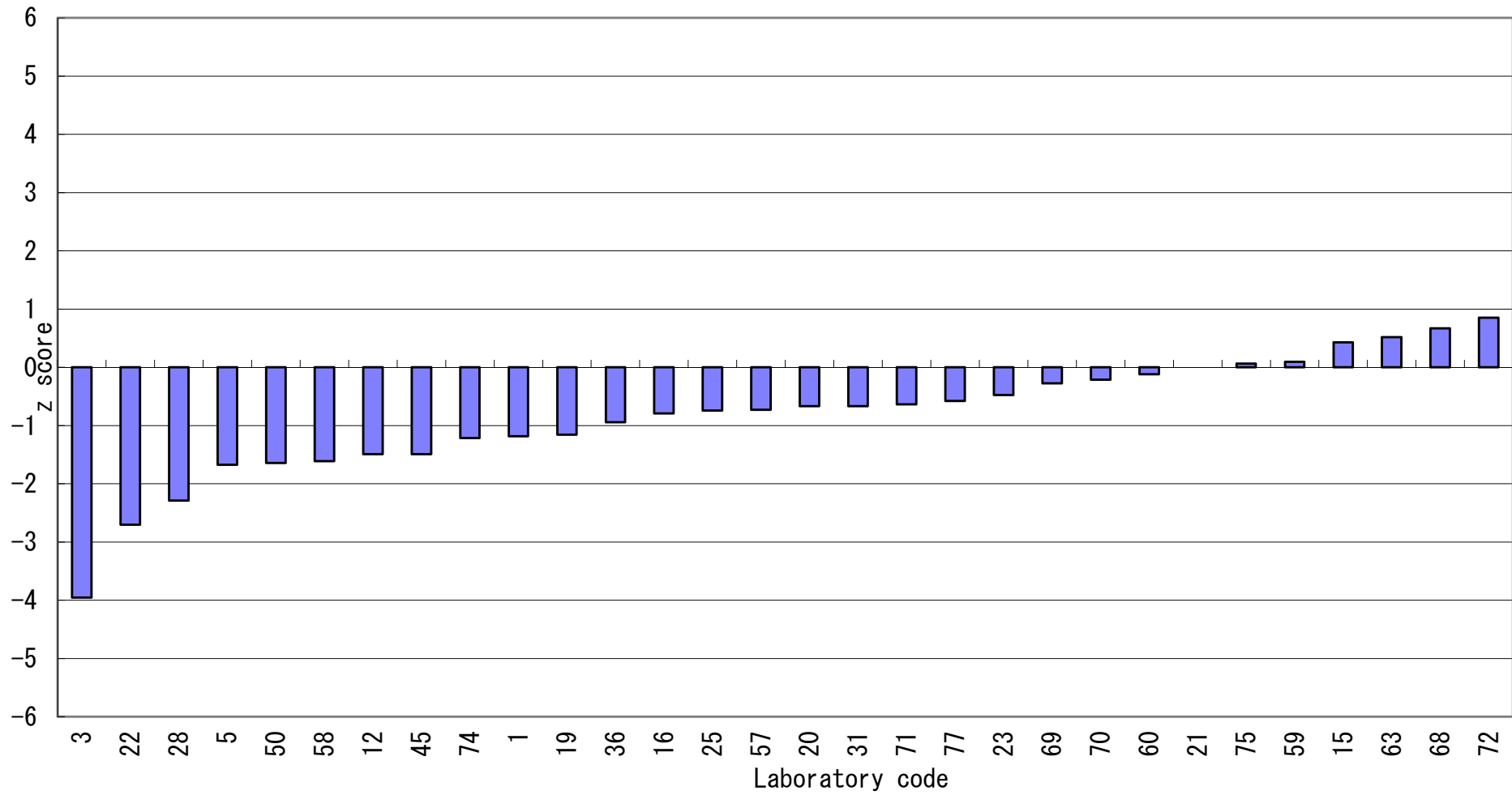


図-1-3-4 XRF vs CA z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Hg

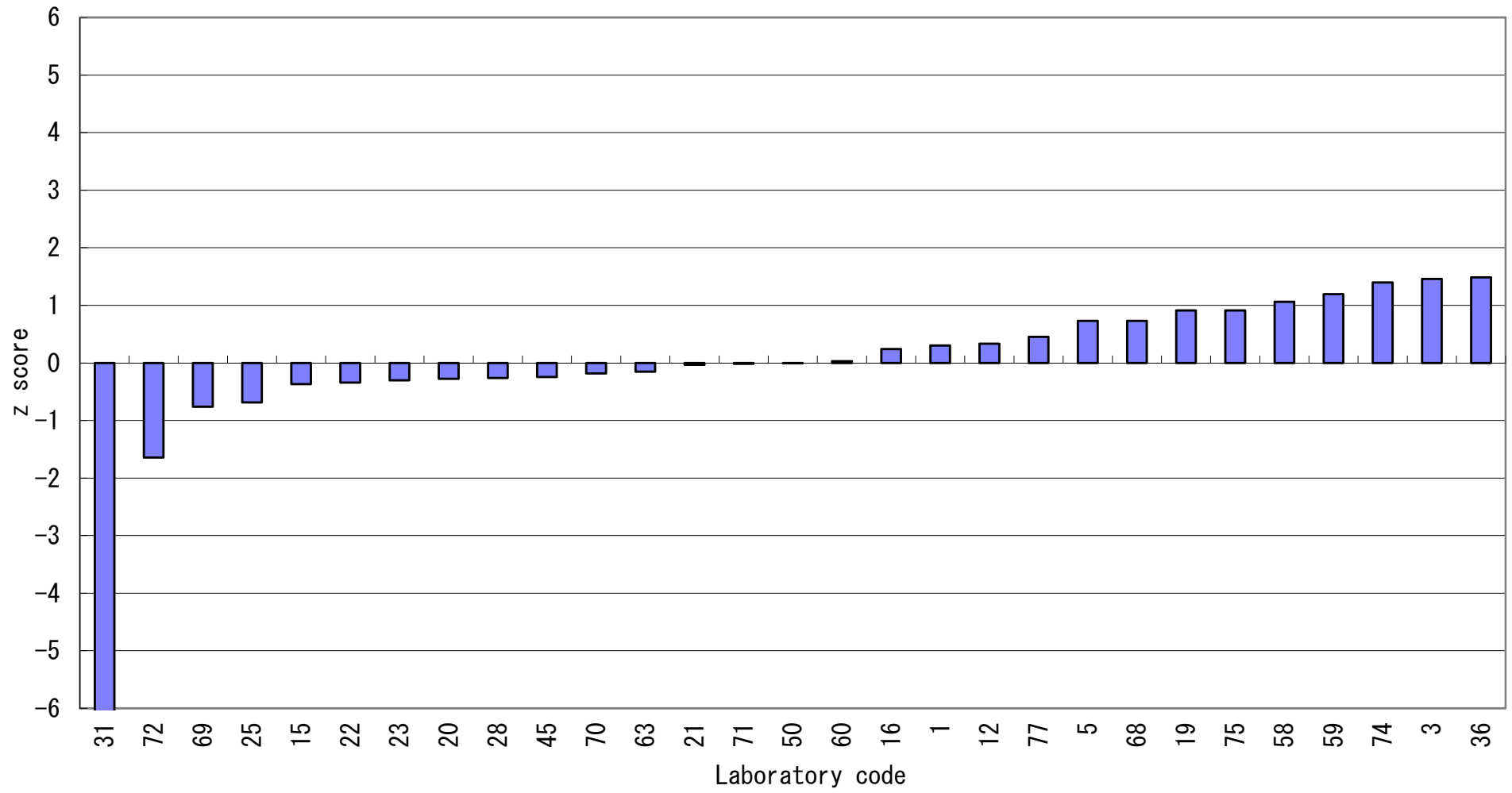


図-1-3-5 XRF vs CA z score bar chart

■ 15 L X (低濃度) Br

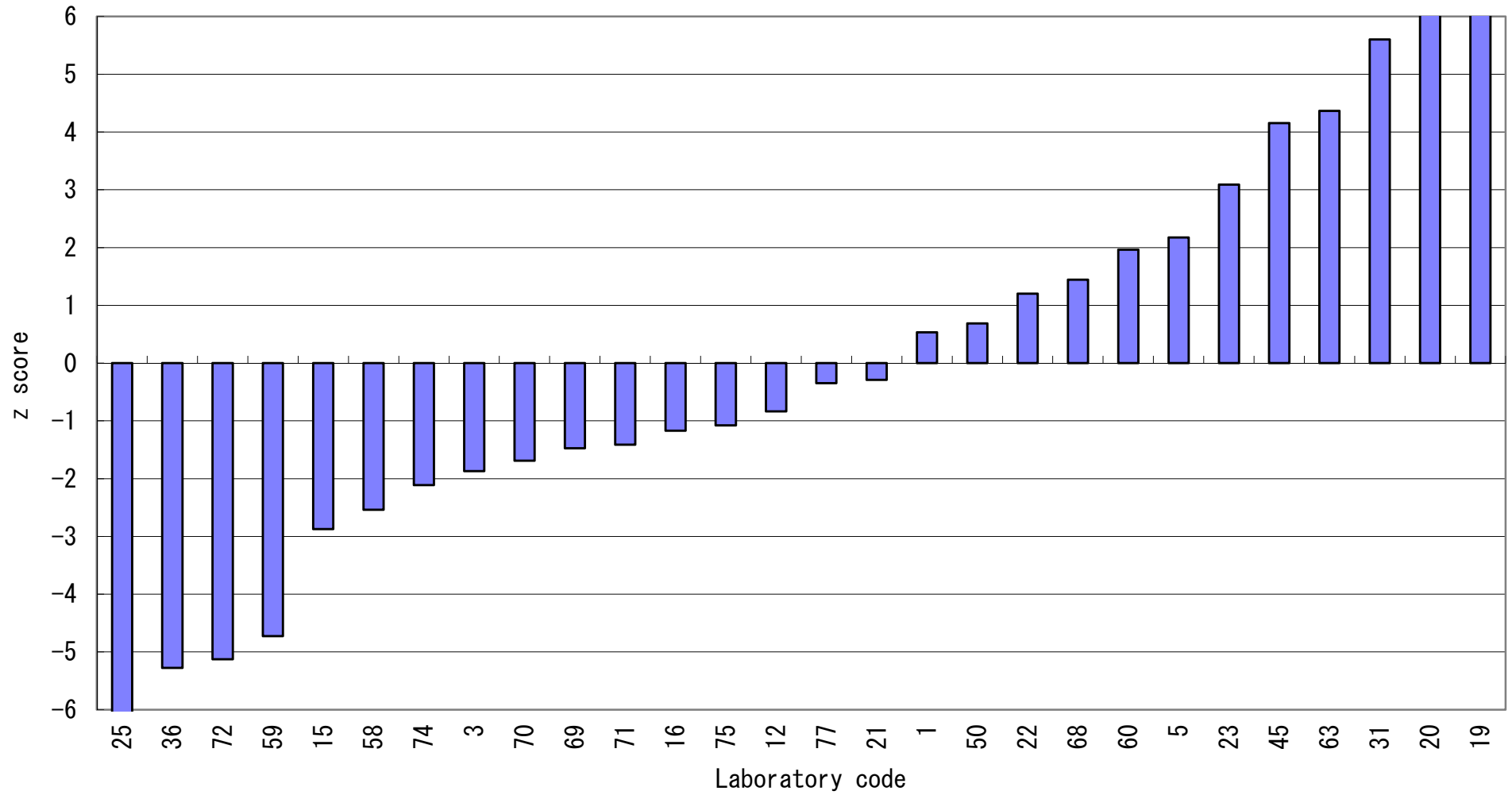




表-1-4

第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 結果(化学分析:フタル酸エステル)

試験所番号	1	3	5	8	9	11	12	13	16	19	20	21	23	29
15P DEHP	280	1020	360	921	1040	988	953	967	1039	949	847	1043	991	1353
robust z score	-7.655	0.555	-6.771	-0.549	0.771	0.200	-0.187	-0.039	0.760	-0.235	-1.371	0.812	0.231	4.257
	#		#											#
15P BBP	474	1035	187	1039	948	896	1039	945	987	1042	781	1070	938	1801
robust z score	-6.085	1.118	-9.783	1.163	0.000	-0.668	1.164	-0.045	0.495	1.208	-2.146	1.566	-0.134	10.959
	#		#											#
15P DBP	543	904	642	1016	984	929	901	924	962	961	814	941	940	1948
robust z score	-7.454	-0.688	-5.596	1.415	0.814	-0.209	-0.742	-0.303	0.401	0.400	-2.377	0.021	0.000	18.920
	#		#											#
15P DIBP	483	855	753	933	1051	892	923	904	960	768	825	943	919	1623
robust z score	-6.076	-0.941	-2.352	0.138	1.771	-0.429	0.000	-0.263	0.519	-2.145	-1.349	0.278	-0.050	9.688
	#													#
15P DINP	252			938		705				979	818	1068	986	
robust z score	-7.575			-0.374		-2.819				0.059	-1.633	0.987	0.135	
	#													
15P DIDP	230			848		638				980	843	1091	948	
robust z score	-10.915			-1.583		-4.759				0.414	-1.659	2.092	-0.071	
	#					#								
15P DNOP	335			987		895				1047	853	1010	1015	1363
robust z score	-6.872			0.029		-0.950				0.664	-1.394	0.273	0.328	4.007
	#													#
15P(S法) DEHP			541								925			1299
clas. z score			-1.514								-0.191			1.101
15P(S法) BBP			401								824			1806
clas. z score			-1.430								-0.440			1.857
15P(S法) DBP			510								825			1881
clas. z score			-1.225								-0.470			2.062
15P(S法) DIBP			762								753			1695
clas. z score			-0.935								-0.965			2.126
15P(S法) DINP											909			
clas. z score											-1.154			
15P(S法) DIDP											899			
clas. z score											-1.041			
15P(S法) DNOP											903			1322
clas. z score											-0.918			1.320

表-1-4

試験所番号	30	31	32	34	36	37	40	41	42	45	48	55	56	57
15P DEHP	921	826	905	994	1035	485	1060	970	1079	927	943	976	1070	861
robust z score	-0.549	-1.601	-0.721	0.266	0.721	-5.383	0.999	0.000	1.215	-0.483	-0.305	0.071	1.110	-1.215
						#								
15P BBP	967	844	936	971	1000	570	1038	972	1067	927	930	941	1060	937
robust z score	0.238	-1.340	-0.161	0.295	0.662	-4.863	1.150	0.302	1.525	-0.270	-0.231	-0.093	1.439	-0.141
						#								
15P DBP	966	922	969	955	1035	862	964	996	1087	960	876	934	1010	928
robust z score	0.476	-0.346	0.533	0.279	1.781	-1.476	0.439	1.049	2.764	0.373	-1.204	-0.110	1.311	-0.237
15P DIBP	980	988	929	943	1019	805	875		1075	789	834	848	1010	891
robust z score	0.789	0.911	0.090	0.284	1.328	-1.633	-0.664		2.110	-1.854	-1.231	-1.033	1.211	-0.443
15P DINP					1060		1135	1009	1038	888	965		1090	
robust z score					0.907		1.694	0.372	0.672	-0.898	-0.090		1.222	
15P DIDP					1040		1055	982	952	914	953		1070	
robust z score					1.327		1.554	0.450	-0.004	-0.578	0.004		1.781	
15P DNOP					1055		1006	982	1077	930	943		1090	
robust z score					0.749		0.230	-0.029	0.978	-0.574	-0.442		1.119	
15P(S法) DEHP	786	1458	934						1050					
clas. z score	-0.668	1.649	-0.160						0.241					
15P(S法) BBP	737	1401	928						1052					
clas. z score	-0.645	0.910	-0.198						0.093					
15P(S法) DBP	747	1136	964						1258					
clas. z score	-0.656	0.276	-0.137						0.569					
15P(S法) DIBP	894	1019	941						1194					
clas. z score	-0.504	-0.092	-0.350						0.481					
15P(S法) DINP		1025							1019					
clas. z score		0.620							0.533					
15P(S法) DIDP		1017							1108					
clas. z score		0.089							0.953					
15P(S法) DNOP		1114							961					
clas. z score		0.207							-0.609					

表-1-4

試験所番号	59	60	63	67	68	69	71R	72	75
15P DEHP	1055	904	897	987	913	945	986	1049	982
robust z score	0.943	-0.733	-0.816	0.189	-0.628	-0.277	0.180	0.879	0.128
15P BBP	942	931	950	925	882	930	1191	991	990
robust z score	-0.084	-0.225	0.026	-0.295	-0.845	-0.231	3.117	0.556	0.533
							#		
15P DBP	985	975	1006	925	782	877	903	919	897
robust z score	0.842	0.645	1.236	-0.293	-2.969	-1.185	-0.704	-0.389	-0.819
15P DIBP	994	912	942	872		859	941	946	948
robust z score	0.982	-0.152	0.263	-0.706		-0.885	0.259	0.319	0.353
15P DINP	1065			968	917	1065		942	960
robust z score	0.959			-0.059	-0.596	0.959		-0.330	-0.148
15P DIDP	1025			939	922	1004		1000	928
robust z score	1.100			-0.207	-0.464	0.775		0.727	-0.366
15P DNOP	1025			969	877	928	866	1074	910
robust z score	0.431			-0.167	-1.139	-0.600	-1.246	0.951	-0.791
15P(S法) DEHP			847						
clas. z score			-0.458						
15P(S法) BBP			949						
clas. z score			-0.149						
15P(S法) DBP			846						
clas. z score			-0.419						
15P(S法) DIBP			1120						
clas. z score			0.239						
15P(S法) DINP									
clas. z score									
15P(S法) DIDP									
clas. z score									
15P(S法) DNOP									
clas. z score									

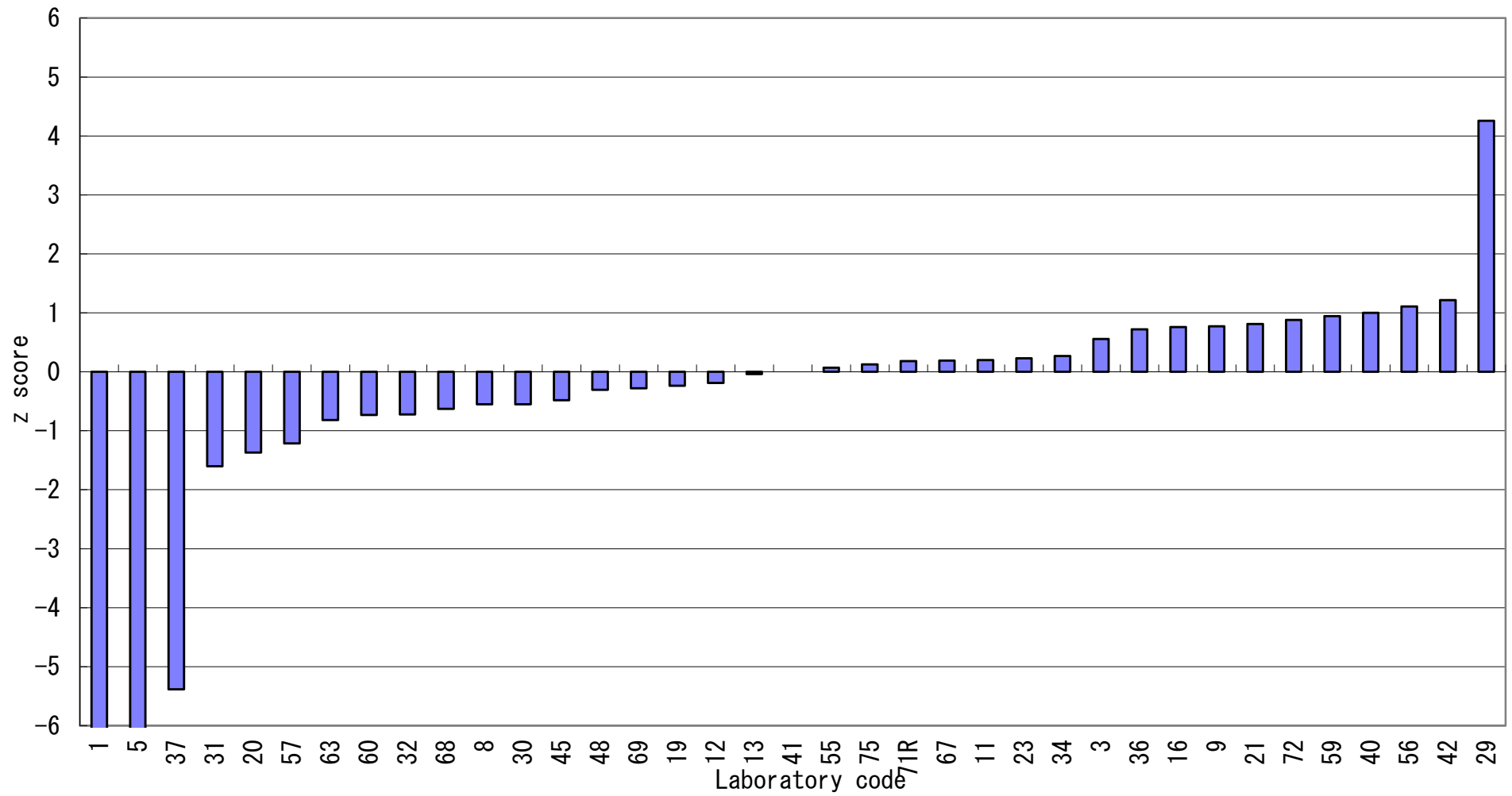
表-2-4

第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験 統計計算結果(フタル酸エステル化学分析)

	<i>N</i>	$ z  \geq 3$	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%*</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%*CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
15P DEHP	37	4	932.91	970.00	44.19	191.52	90.09	5	21	9
		11%								
15P BBP	37	5	947.74	948.00	38.18	228.13	77.84	4	24	8
		14%								
15P DBP	37	3	949.63	940.13	26.13	195.76	53.28	3	21	6
		8%								
15P DIBP	35	2	920.62	922.50	36.63	160.91	72.28	4	17	8
		6%								
15P DINP	20	1	942.36	973.60	68.17	190.45	95.29	7	20	10
		5%								
15P DIDP	20	2	917.89	952.22	47.31	190.00	66.14	5	21	7
		10%								
15P DNOP	22	2	965.15	984.25	63.50	177.61	94.52	7	18	10
		9%								
15P(S法) DEHP	8	0	979.86	929.00	330.84	290.14	207.92	34	30	22
		0%								
15P(S法) BBP	8	0	1012.07	938.00	397.74	427.46	249.96	39	42	27
		0%								
15P(S法) DBP	8	0	1020.77	904.75	426.41	417.30	267.98	42	41	30
		0%								
15P(S法) DIBP	8	0	1047.07	979.78	327.63	304.72	205.90	31	29	21
		0%								
15P(S法) DINP	3	0	984.37	1019.46	448.63	65.77	43.24	46	7	4
		0%								
15P(S法) DIDP	3	0	1008.05	1017.40	806.58	105.19	77.75	80	10	8
		0%								
15P(S法) DNOP	4	0	1074.83	1037.14	1460.97	187.23	162.61	136	17	16
		0%								

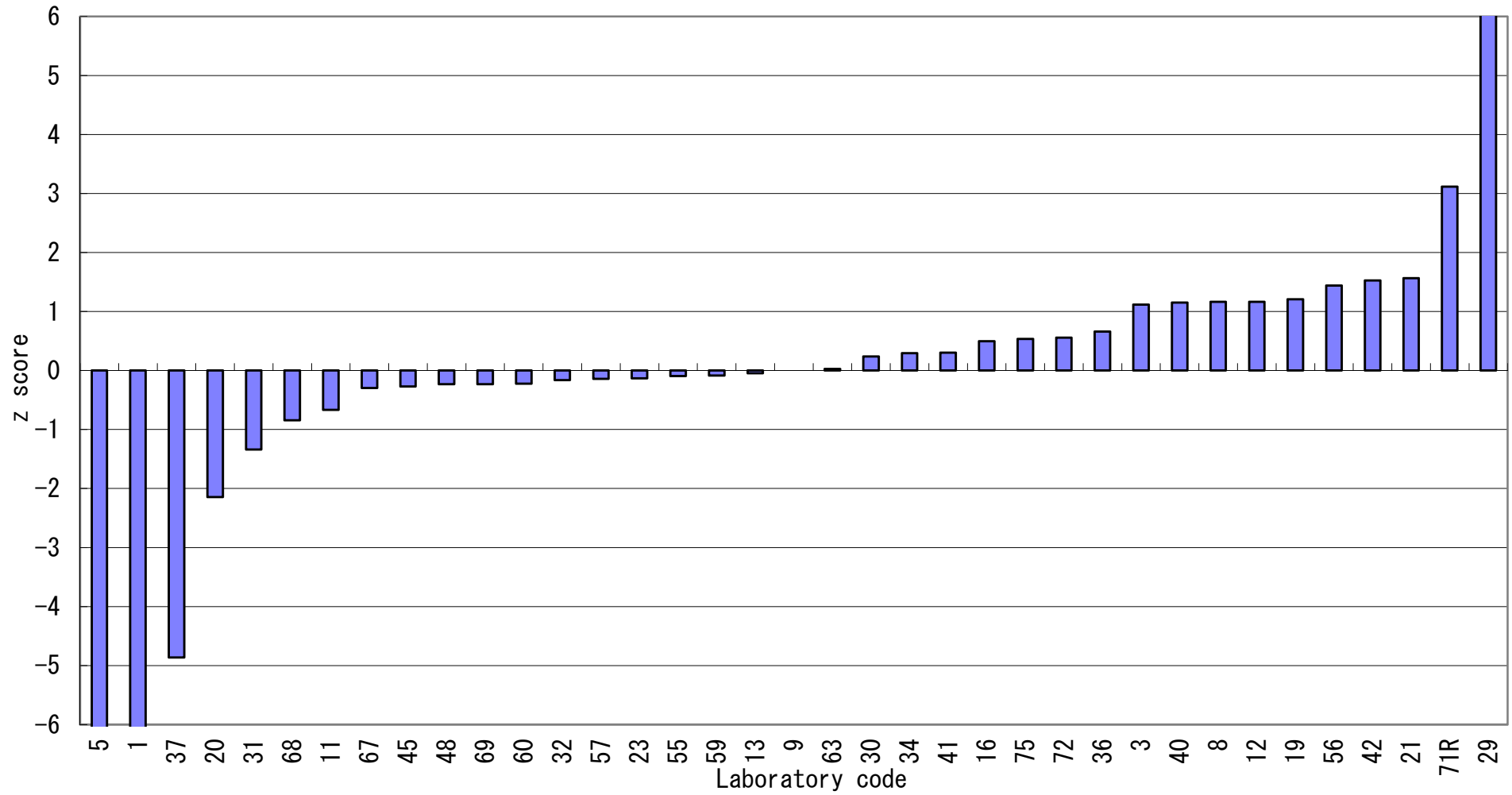
☒-1-4-1 CA : Phthalates z score bar chart

■ 15P DEHP



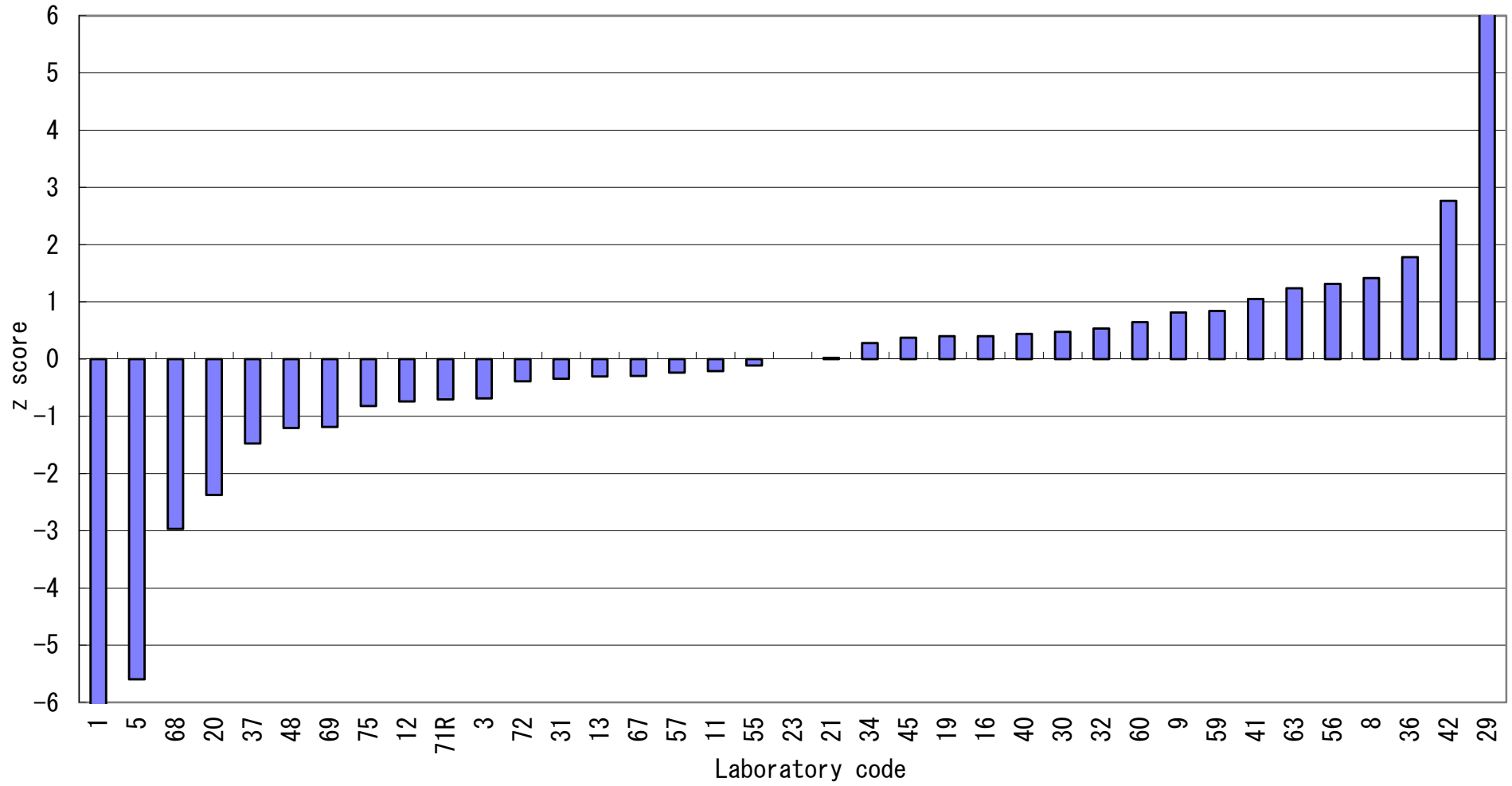
☒-1-4-2 CA : Phthalates z score bar chart

■ 15P ■ BBP



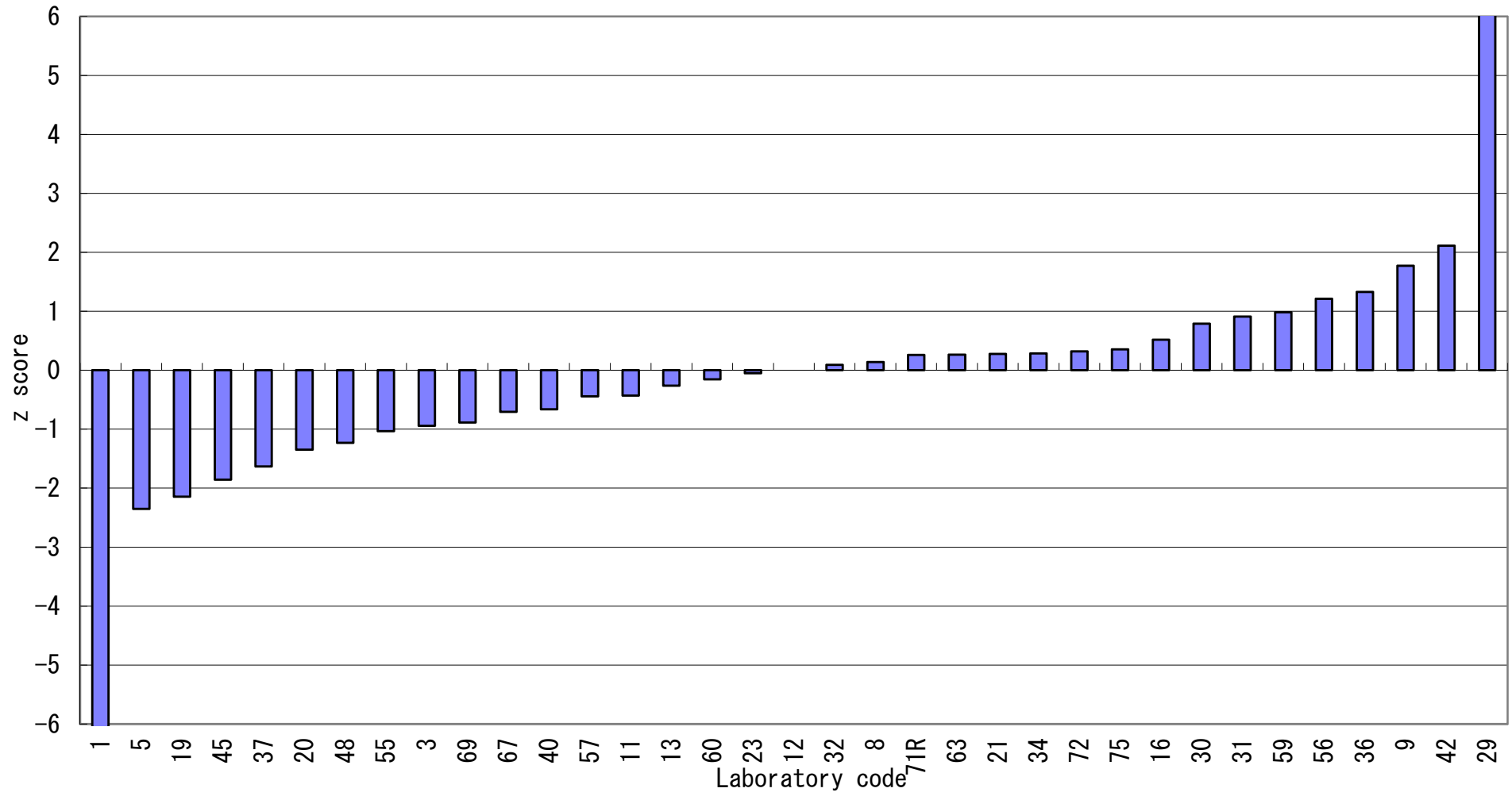
☒-1-4-3 CA : Phthalates z score bar chart

■ 15P DBP



☒-1-4-4 CA : Phthalates z score bar chart

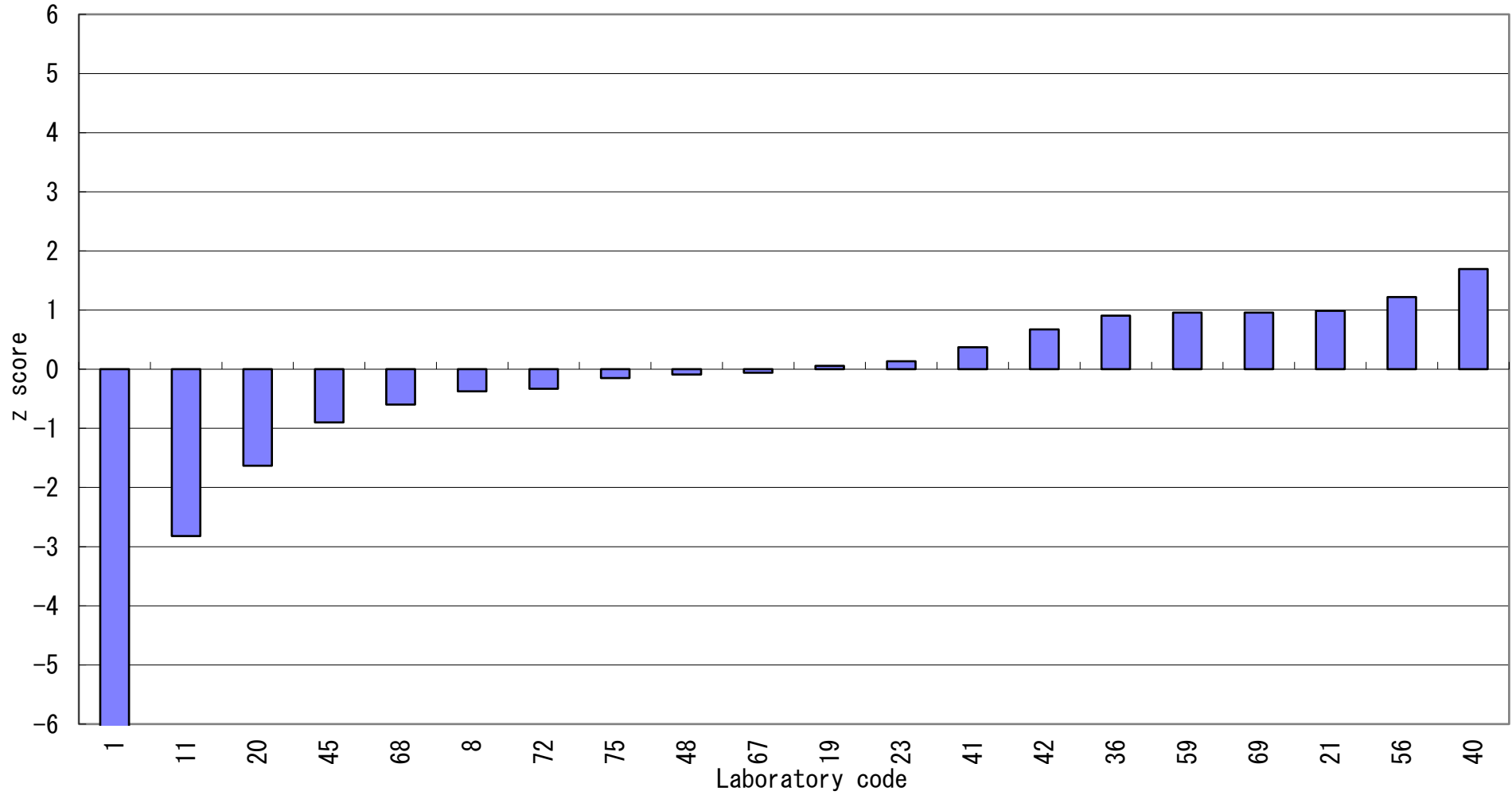
■ 15P DIBP





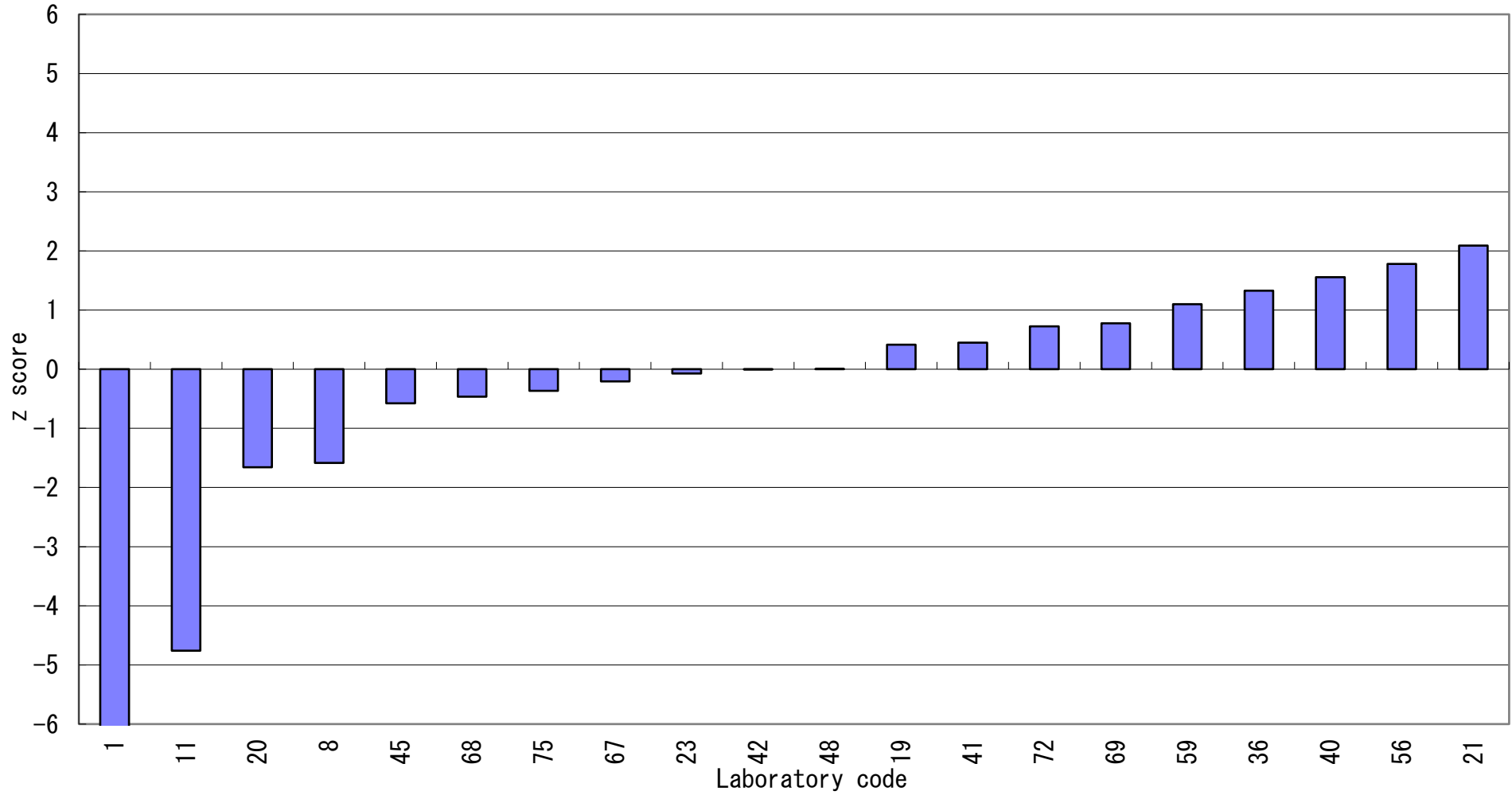
☒-1-4-5 CA : Phthalates z score bar chart

■ 15P DINP



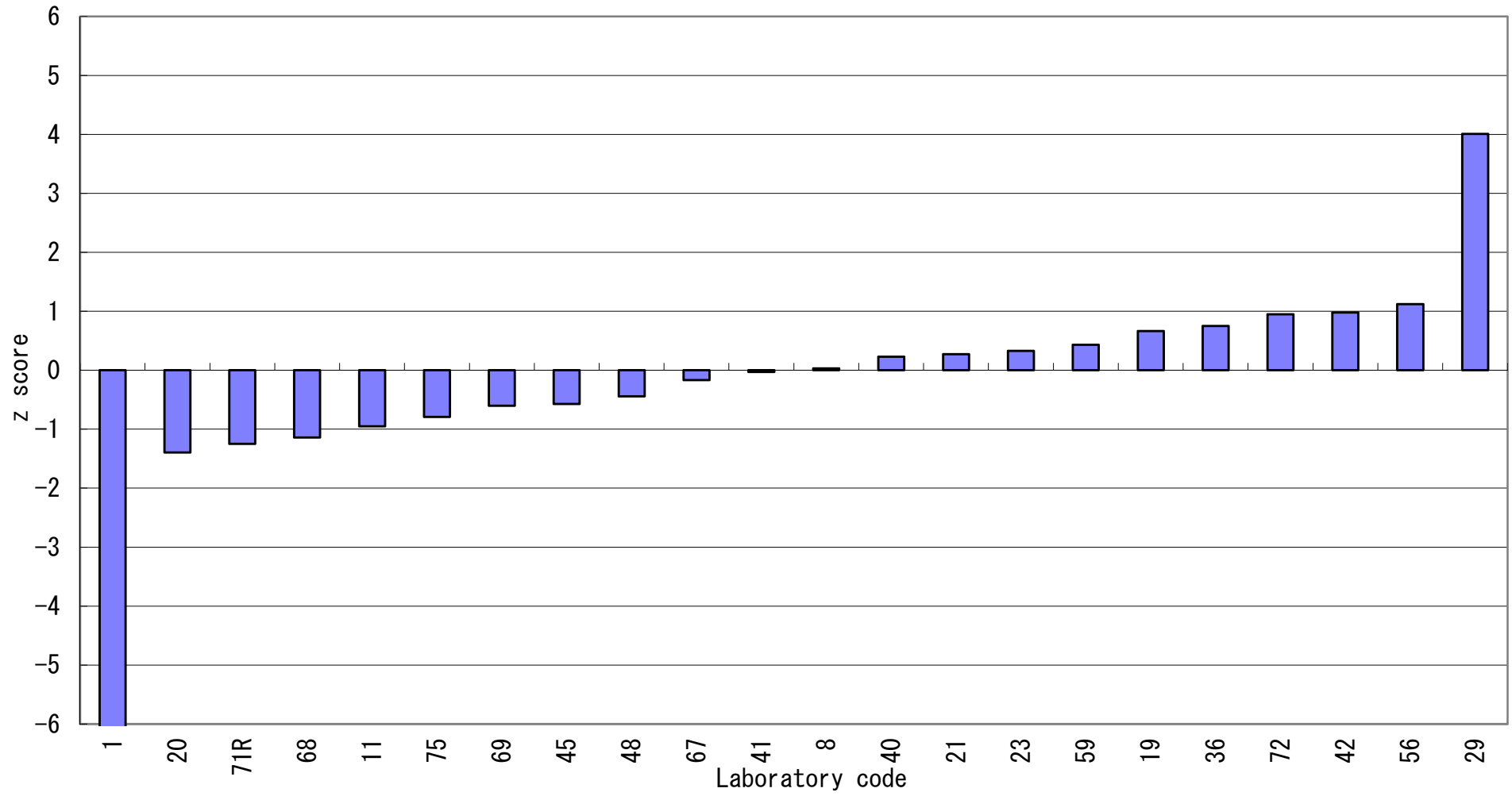
☒-1-4-6 CA : Phthalates z score bar chart

■ 15P DIDP



☒-1-4-7 CA : Phthalates z score bar chart

■ 15P DNOP



## 5. 技能試験結果のまとめと評価

(1) 参加試験所の成績を $z$ スコアで整理して、化学分析の結果を表-3に、蛍光X線の結果を表-4に、フタル酸エステルの結果を表-5に示した。

表-3 分析項目ごとの $z$ スコア別試験所の数（化学分析：無機元素とPBDEs）

	参加試験所数	$ z  \leq 2$		$2 <  z  < 3$		$ z  \geq 3$	
		数	%	数	%	数	%
15L（低濃度）Pb	54	50	93%	3	6%	1	2%
15L（低濃度）Cd	59	51	86%	4	7%	4	7%
15L（低濃度）Cr	49	41	84%	3	6%	5	10%
15L（低濃度）Hg	42	37	88%	4	10%	1	2%
15L（低濃度）Br	20	18	90%	1	5%	1	5%
15H（高濃度）Pb	61	57	93%	2	3%	2	3%
15H（高濃度）Cd	63	51	81%	9	14%	3	5%
15H（高濃度）Cr	53	45	85%	7	13%	1	2%
15H（高濃度）Hg	45	39	87%	1	2%	5	11%
15H（高濃度）Br	24	18	75%	4	17%	2	8%
15 Cl	25	24	96%	0	0%	1	4%
15H（高濃度）Hepta-BDE	20	17	85%	1	5%	2	10%
15H（高濃度）Octa-BDE	20	18	90%	2	10%	0	0%
15H（高濃度）Nona-BDE	19	17	89%	0	0%	2	11%
15H（高濃度）Deca-BDE	19	14	74%	2	11%	3	16%

表-4 分析項目ごとの $z$ スコア別試験所の数（蛍光X線分析：無機元素）

	参加試験所数	$ z  \leq 2$		$2 <  z  < 3$		$ z  \geq 3$	
		数	%	数	%	数	%
15L X（低濃度）Pb	31	27	87%	2	6%	2	6%
15L X（低濃度）Cd	30	26	87%	1	3%	3	10%
15L X（低濃度）Cr	30	28	93%	1	3%	1	3%
15L X（低濃度）Hg	29	27	93%	1	3%	1	3%
15L X（低濃度）Br	28	24	86%	3	11%	1	4%
15H X（高濃度）Pb	31	25	81%	4	13%	2	6%
15H X（高濃度）Cd	30	22	73%	2	7%	6	20%
15H X（高濃度）Cr	30	26	87%	3	10%	1	3%
15H X（高濃度）Hg	29	23	79%	5	17%	1	3%
15H X（高濃度）Br	28	25	89%	2	7%	1	4%

表-5 分析項目ごとの  $z$  スコア別試験所の数 (化学分析：フタル酸エステル)

	参加試験所数	$ z  \leq 2$		$2 <  z  < 3$		$ z  \geq 3$	
		数	割合	数	割合	数	割合
15P DEHP	37	33	89%	0	0%	4	11%
15P BBP	37	31	84%	1	3%	5	14%
15P DBP	37	31	84%	3	8%	3	8%
15P DIBP	35	30	86%	3	9%	2	6%
15P DINP	20	18	90%	1	5%	1	5%
15P DIDP	20	17	85%	1	5%	2	10%
15P DNOP	22	20	91%	0	0%	2	9%
15P(S法) DEHP	8	8	100%	0	0%	0	0%
15P(S法) BBP	8	8	100%	0	0%	0	0%
15P(S法) DBP	8	7	88%	1	13%	0	0%
15P(S法) DIBP	8	7	88%	1	13%	0	0%
15P(S法) DINP	3	3	100%	0	0%	0	0%
15P(S法) DIDP	3	3	100%	0	0%	0	0%
15P(S法) DNOP	4	4	100%	0	0%	0	0%

(2) 参加試験所の分析条件を添付資料Bに掲載した。

(3) 蛍光X線分析用低濃度(XL)試料は、化学分析用高濃度(H)試料と同一成分・同一ロットのものを用いた。従って、この低濃度試料については、各試験所の値をより基準的な分析法である化学分析のメディアン、 $NIQR$ を用いて評価することができ、その結果を表-1-3に示した。化学分析と蛍光X線分析について、そのメディアンとその不確かさをもとに  $En$  数を計算して比較し、表-2-3に示した。ここで、

$$E_n = \frac{XRF - CA}{\sqrt{U_{95\% XRF}^2 + U_{95\% CA}^2}}$$

但し、 $XRF$  : 蛍光X線分析のメディアン

$CA$  : 化学分析のメディアン

$U_{95\% XRF}$  : 蛍光X線分析メディアンの不確かさ ( $k=2$ )

$U_{95\% CA}$  : 化学分析メディアンの不確かさ ( $k=2$ )

メディアンの不確かさについて；

図-2において、第1回から第12回までの折れ線グラフについては、 $U_{95\%*} = 2 \times NIQR / \sqrt{N}$ で計算した値である。第13回以降の不確かさ再評価は、3.2.5で定義したものである。シミュレーションの結果、従来の式では不確かさが小さいことがわかり修正を行った。

$En$ 数の絶対値が1を超える場合は、両者間に有意な差があると考えられる。この $En$ 数について、第1回技能試験以来の推移を図-2に示す。いくつかの元素で、メディアンに有意差があり、元素によってその差の増減傾向が異なっているようにみられる。即ち、

- Pbは当初有意差はなかったが、次第に蛍光X線分析の結果が相対的に低くなり、 $En$ 数が-1程度になっている。
- Cdについては、従来は $En$ 数がほぼ1で、蛍光X線分析の結果が高めの傾向

にあったが、今回の  $En$  数は 1 以下である。

- ・ Cr については、当初蛍光 X 線分析が有意差をもって高かったが、次第に低くなり、今回は  $En$  数がほぼ -1 であった。
- ・ Hg は  $En$  数が 1 を超えた回もあったが、今回の  $En$  数はほぼゼロで有意差はなかった。
- ・ Br については、 $En$  数がほぼ 1 付近で上下しており、蛍光 X 線分析の結果が高い傾向にあったが、今回の  $En$  数はほぼゼロで有意差はなかった。

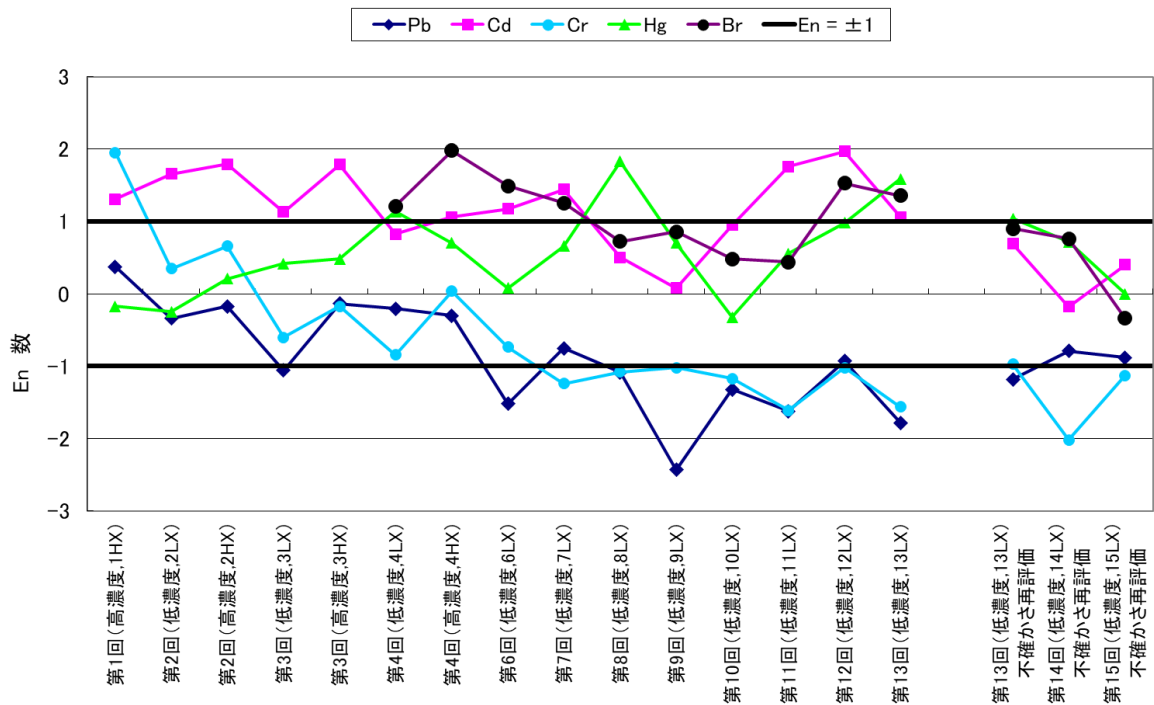


図-2 化学分析に対する蛍光X線分析のメディアンの差を  $En$  数で比較したグラフ

## 6. 考 察

### (1) 蛍光X線分析と化学分析の比較

蛍光X線分析の低濃度試料と化学分析用試料の高濃度試料は同一成分のものを用い、化学分析による定量値を基準とした時の評価を行い、表-1-3 と表-2-3 に示したが、更に蛍光X線分析に使用した標準物質別にその平均値を比較して表-4 と図-3 に示す。また、各標準物質を使用した試験所の数を図-4 に示す。

ポリエステル（技能試験と同一のマトリックス）を使用した試験所の平均値の差は他に比べて少なく、全ての成分で 5 % 以下である。

表-4 使用した標準物質別蛍光 X 線分析 (XRF) と化学分析 (CA) の平均値の比較  
median の単位 :  $\mu\text{g/g}$

	標準物質	Pb	Cd	Cr	Hg	Br
XRF-median	ポリエステル	38.8	120.0	43.8	23.6	74.0
	ABS	37.5	124.0	45.7	23.0	69.9
	ポリエチレン	40.8	123.8	43.1	24.3	80.1
	ポリ塩化ビニール	54.9	163.0	43.1	-	-
CA-median		39.8	120.0	45.0	23.6	74.6
(XRF-CA)/CA	ポリエステル	-0.03	0.00	-0.03	0.00	-0.01
	ABS	-0.06	0.03	0.02	-0.03	-0.06
	ポリエチレン	0.03	0.03	-0.04	0.03	0.07
	ポリ塩化ビニール	0.38	0.36	-0.04	-	-

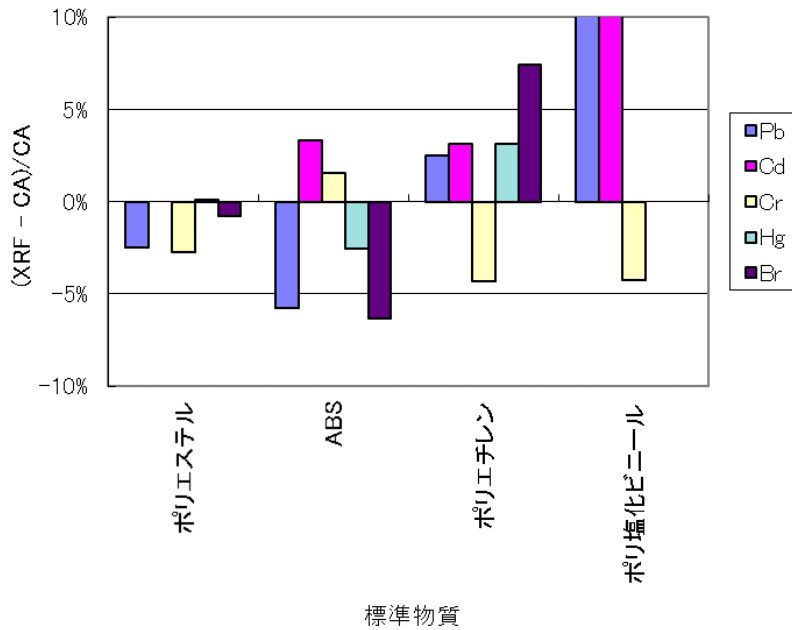


図-3 使用した標準物質別蛍光 X 線分析 (XRF) と化学分析 (CA) の平均値の比較

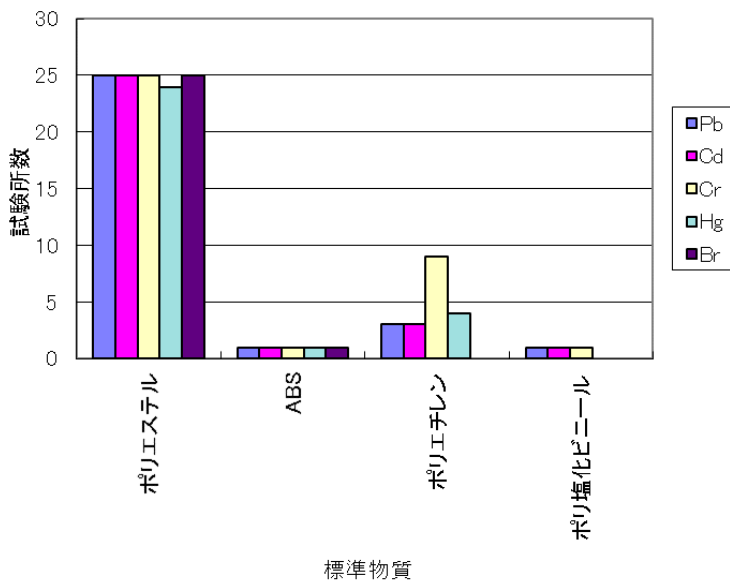


図-4 蛍光 X 線分析 (XRF) で各標準物質を使用した試験所数

(2) 蛍光 X 線技能試験に参加した試験所 71 からは、Pb の外れ値の原因を検討するために、バックグラウンドの自動補正機能を外して測定した値が報告されたので 71R として欄外に掲載した。同試験所からは、現状 Pb 値が外れる理由が判明したわけではなく、一時的な対応処置であり、原因については今後究明する、とのコメントが寄せられた。

一方、この試験所は標準物質としてポリエチレンを使用している。第 11 回から第 15 回の技能試験でポリエチレンを使用した試験所の報告値とその平均値、標準偏差を下表に示す。技能試験ではポリエステル標準物質を使用した試験所が多いので蛍光 X 線技能試験全体の平均値と NIQR はそれに支配されるが、それに比べてポリエチレン標準物質を使用した試験所の標準偏差は大きい。材質の異なった標準物質の場合のマトリックスマッチングと合わせて検討が必要ではないかと思われる。

ポリエチレン標準物質を使用した試験所のLX-Pbの測定値								単位：μg/g			
技能試験回数	個々の試験所の報告値							平均値	標準偏差	技能試験 (XRF)	
	median	NIQR									
第11回	90.6	93.5	92.1	80.3	114.9	83.5	89.5	92.04	11.14	91.40	2.68
第12回	47.6	56.5	49.5	48.5		58.7		52.15	5.05	55.18	2.81
第13回	111.5	56.5	113.5	113.0				98.62	28.10	110.00	2.67
第14回	70.4	87.5	90.6	69.8	75.2	71.3	60.0	74.95	10.69	70.20	1.48
第15回	34.5	40.8	45.7					40.30	5.59	38.79	1.74

- (3) 試験所 71 はフタル酸エステルについて、溶媒抽出法をスクリーニング法の欄に記載してあったので、修正報告がなされた。71R として掲載し、統計計算に含めた。
- (4) 試験所 28 の蛍光 X 線分析では、試料 15HX の Pb, Cd が入れ替えられて記載してあったので、修正報告がなされた。28R として掲載し、統計計算には含めなかった。
- (5) 技能試験期間中の安定性について

フタル酸エステルの測定は、安定性を考慮して、実施要領書には、なるべく 1 ヶ月以内に試験をするよう記載した。実際には 3 か月にわたって試験が行われた。DEHP, BBP, DBP, DIBP の 4 異性体について、試験所からの報告値を試験日順に並べて図-A5 に示した。但し、 $|z| \geq 3$  のあった試験所の値は除いた。傾向線とその相関係数から、室間のばらつきに比べて、技能試験期間中の変化は認められない。

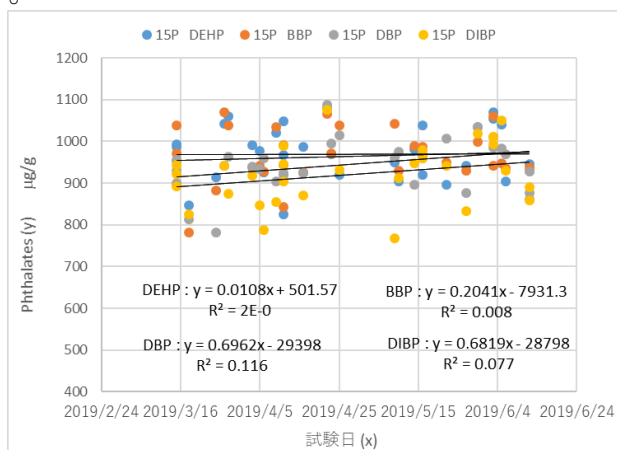


図-5 参加試験所のフタル酸エステル試験日と報告値との関係



(6) 前回までの技能試験について、試験所から回答された不満足な原因の例を下記に示す。

#### A. 化学分析(CA)

- ①・試料粉砕を必要以上に行なったので、Cr について容器（刃やモーターか？）からの汚染が発生した。（第2回）
- ・試料切削時の汚染により Cr で高い値を示した。清浄なチップと汚染したチップの比較結果は下記のようなであった。（第4回）

(単位：μg/g)

試料	試験所の報告値	メディアン	清浄なチップを集めて分析	変色汚染した試料のみを集めて分析
4L	54.05	32.7	34.3	680
4H	119.05	81.9	89.1	110

- ・金属製ピンセットによるコンタミネーションが考えられる。今後はプラスチック製ピンセットで対応する。（第5回）
- ②前処理後のメスアップ容量が実際は 50 ml のところを 100 ml で計算したため倍の値を報告した。（第4回）
- ・サンプル粉砕時の乳鉢が原因。高濃度試料を扱った後の処置が不十分。器具のブランク値をチェックする。（第7回）
- ③燃焼法での Br の定量に関しては、10-25 μg/g は定量下限に近い。（第4回）
- ④Cr の化学分析の検量線で、試料の硫酸と同じ量の硫酸が添加されてなかったため、低値を示した。（第2回）
- ⑤Hg の還流冷却装置で分解するさい、硝酸・硫酸濃度が不足していた。（第2回）
- ⑥PBDEs での計算ミス(4倍) (第6回)。10HX Br での記入ミス (第10回)。
- ⑦高濃度の3元素を確認したところ、検量線の作成ミスが原因で、再分析結果は良好。提出時の検量線と、再分析時の検量線を比較したところ、Pb・Cd と Cr の感度が違っていた。Pb・Cd と Cr は別に標準溶液を作成し、あとで混和して混合標準を作成する方法をとっているが、前者においては提出時の感度が再分析の感度の倍あり、一方後者においては提出時の感度が再分析の感度の 1/2 であった。（第9回）
- ⑧Hg については、分解に3日要しており、その間に揮発している可能性がある。開放系での分解から、今後密閉系での分解（加圧分解法）へ変更する。（第9回）
- ⑨100 μg/g 程度の Br でも炭酸ナトリウム水溶液を吸収液として使用した方がよい結果が得られた。（第12回。試験所62）
- ⑩転記ミス（第14回、Pb と Cr、試験所79）、入力ミス（第14回、低濃度 Br、試験所13）。

#### B. 蛍光 X 線分析 (XRF)

- ①XRF において、実際は曲線検量線であるが、マトリックス補正をすると直線検量線しか得られないため定量値が低めにずれた。（第2回）
- XRF による Cr の分析において、標準物質は所有しているが感度チェック用のみ使い、検量線作成はしていない。装置組み込みの検量線により、材質・厚みの補正を

- ソフト上で行っている。(第3回)
- ②XRFによるBrの分析は、共存元素の影響を受けにくい $K_{\beta}$ 線を選んだが、強度が弱くばらつきの原因となった。(第4回)
  - ③ポリエチレン標準物質使用。試料厚みを等しく加工することにより改善。(第6回)
  - ④使用しているX線装置には材質補正係数を設定する機能が備わっていないく、サンプルの塩素の有無により標準物質材質をポリエチレンかPVCにするかを定めるのみである。(第7回)

### (3) 技能試験への試験所の希望と日本分析化学会の対応

技能試験の成分濃度に対して寄せられた主な試験所の意見は下記のようなものである。

- ①ポリエステル以外の材質、回毎にもう少し異なった組成値の技能試験を実施してほしい。(第4回)
- ②試料厚み2mmでの試験を希望。(第6回)
- ③自試験所の認定範囲より低い濃度レベルで定量下限値レベルであるため、分析が非常に困難であった。今後は鉛、クロム、水銀の濃度レベルが $100\mu\text{g/g}$ 程度のものので調製願いたい。(第7回)
- ④データ検証のバックデータとしたいので、材質の組成情報が最終報告書に記載して欲しい。(第7回)
- ⑤規格IEC 62321では、定量範囲がICP-AES、AAは $10\text{mg/kg}$ 以上、ICP-MSでは $0.1\text{mg/kg}$ 以上となっております。従って、低濃度の試料は $10\text{mg/kg}$ 以上が望ましいと考えます。(第7回)
- ⑥RoHS対象の成分はおよそPb, Cr6+, PBB, PBDE1000ppm, Cd100ppmが対象となっておりますので、それに近い数値での技能試験を希望します。(第7回)

日本分析化学会では、技能試験(実行)委員会で審議を行いながら、成分濃度を決めています。主な、留意点は下記のようなものです。

- ① 微量域分析での認定がなされている状況に鑑み、 $\mu\text{g/g}$ オーダーの技能試験が必要である。
- ② 蛍光X線分析(XRF)のメディアンと、より基準的な分析法であるICP-AESやICP-MSなど化学分析(CA)のそれとを比較する必要性があり、1試料はXRFとCAとで共通にしている。
- ③ 成分や濃度範囲について、IEC 62321やRoHS対象だけでなく、より基準的な分析法に基づいた成分(全Cr, 全Br)を含めまた色々な目的を持った参加試験所が希望する幅広い濃度値で技能試験を実施している。
- ④ ロバスト法を使って統計指標を計算しているため、技能試験のメディアンが材質の組成をほぼ正確に反映していると考えられる。
- ⑤ ロバスト法を使って統計指標を計算するため、より多くの参加試験所数が望ましい。そのために試料数を制限しており、一度に幅広い濃度域の技能試験を実施できない。回毎に異なった濃度値の技能試験を実施していく。
- ⑥ 組成試薬の添加方法から、高濃度の成分は制約されるものがある。
- ⑦ ハロゲンフリーに関する分析需要は年々高まっており、臭素、塩素、場合によってはふっ素、よう素の分析を求められる、とのニーズから化学分析については、第8回から塩素を追加した。
- ⑧ 第14回よりフタル酸エステルを分析項目に追加した。

## 7. 技能試験委員会及びプラスチック分析技能試験実行委員会

(公社)日本分析化学会では、技能試験の実施にあたり ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に従って、専門家及び試験の参加者等の方に委員としてご参加をいただき、技能試験全般についての諮問グループ(技能試験委員会)を設置し、技術上、統計手法等に関する意見を、また当技能試験の実行に当たっての具体的な事項については技能試験実行委員会の方々の意見を戴いている(委員名簿参照)。

参考：ISO/IEC 17043(JIS Q 17043)抜粋

“4.4.1.4 技能試験提供者は、関連する試験、校正、サンプリング又は検査、及び統計の分野に関して、必要な技術的専門知識及び経験を利用できなければならない。これは、必要ならば、諮問グループ(適切な名称のもの)を結成して達成してもよい。”

### 技能試験委員会 (順不同)

2019-08-19

	氏名	所属
委員長	松本 保輔	標準物質協議会
委員	国村 伸裕	東京理科大学
	須藤 欣一	(一社)日本環境測定分析協会
	平井 昭司	東京都市大学
	浅田 正三	元(独)製品評価技術基盤機構
	岡田 章	元東芝環境ソリューション(株)
	黒岩 貴芳	(国研)産業技術総合研究所
	四角目 和広	(一財)化学物質評価研究機構
	山田 明子	(一財)日本食品分析センター
	須藤 和冬	元(株)三井化学分析センター
担当理事	宮野 博	味の素(株)
オブザーバー	保坂 守男	(公財)日本適合性認定協会
	磯 節子	(独)製品評価技術基盤機構
	山澤 賢	(一財)化学物質評価研究機構
事務局	小島 勇夫	(公社)日本分析化学会
	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会
	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

### プラスチック分析技能試験実行委員会

2019-08-19

	氏名	所属
委員長	須藤 和冬	元(株)三井化学分析センター
委員	中野 和彦	麻布大学
	坂東 篤	(株)堀場製作所
	佐竹 肇	(株)住化分析センター
	並木 健二	(株)日立ハイテクサイエンス
	宮川 治彦	(株)島津製作所
	藤巻 成彦	SGS ジャパン(株)
	丸山 文隆	SGS ジャパン(株)
事務局	小島 勇夫	(公社)日本分析化学会
	大澤 隆雄	
	柿田 和俊	

以上

## 参考資料 A

### A.1 ポリエステル試料の製造・調製と均質性試験(Pb, Cd, Cr, Hg, Br, PBDEs 分析用)

#### A.1.1 試料の製作

##### 1) 試料溶液製造法

日本分析化学会が契約した試験所 環境テクノス株が下記の手順で製造を行った。プラスチック基材としてはポリエスエルを用い、これに金属化合物の有機溶媒を溶解した。添加する金属成分としては、鉛はテトラフェニル鉛、カドミウムはカドミウムシクロヘキサジブチレート、クロムはクロム(Ⅲ)アセチルアセトネート、水銀は塩化 p-トリル水銀、臭素は、試料 L, HX にはテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) を、試料 H (LX) には TBDE-79X, DECA BDE を用いた。塩素は 1,3,5-トリクロロベンゼンを用いた。溶媒にはトルエンを用いた。

##### 2) 技能試験用ディスク状試料の作製

内径 40 mm、深さ 5 mm のアルミリング (型枠) をガラス板の上に置き、これに 1) で用意した溶液に硬化剤を加えたものを手早く流し込み、室温で 6~12 時間放置して硬化させた。蛍光 X 線分析用試料は、厚みが測定値に影響を与える大きい因子であるため、ディスクをフライス盤で厚さ 4 mm に仕上げ、バフ研磨仕上げを行い、厚さ精度を ±0.02 mm レベルに仕上げた。

#### A.1.2 均質性確認

##### 1) 試料の選択

技能試験用試料はから無作為で 5 個を抜き取り、Pb, Cd, Cr, Hg, Br, Cl について独立 2 回の分析 (n=2) を行った。従来 10 個を採取していたが、実績を踏まえて 5 個とした。

##### 2) 試験方法と装置名

波長分散型蛍光 X 線分析法 装置：リガク Rix 3001

但し、化学分析用低濃度試料の Cd については濃度が低いため、試料を粉碎後、硝酸、過塩素酸を加え加熱、酸分解し、乾固後、少量の塩酸と純水を加え ICP-AES にて定量した。 装置：島津製作所 ICPS-8100

#### A.1.3 均質性試験における統計計算手順

手順は ISO 13528:2015 に準拠し、(公社)日本分析化学会 技能試験品質マニュアルの「均質性試験実施手順書」(QPC-301)に従った。下記の文中における「瓶内・瓶間」という用語は均質性試験の一般用語で、ここでは「ディスク内・ディスク間」を意味する。

併行標準偏差  $s_r$  は下記の式によって求めた。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times N} \sum_1^N (x_{i1} - x_{i2})^2 \quad (A1)$$

ここで、 $x_{i1}$  と  $x_{i2}$  はそれぞれ同一瓶内の試料を併行条件で求めた二つの値である。 $N = 5$  の瓶で試験を行った。

瓶間標準偏差 (併行標準偏差を含む)  $s_{b+r}$  は下記の式によって求めた。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(N-1)} \sum_1^N \left( \bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } \bar{x}_i &= \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N \bar{x}_i}{N} \\ \bar{x} &= \frac{1}{N} \end{aligned}$$

瓶間標準偏差（併行標準偏差を含まない実の瓶間標準偏差） $s_b$  は下記の式によって求めた。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \quad (\text{A3})$$

(A1)式で求められる併行標準偏差  $s_r$  と (A2)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 ( $N = 5 \sim 10$ ) 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。

#### A. 1. 4 均質性試験結果

均質性試験の結果を、化学分析用低濃度試料 15L については表 A-1 及び図 A-1 に、高濃度試料 15H (蛍光 X 線分析用低濃度試料 15LX) については表 A-2 及び図 A-2 に示す。また、蛍光 X 線分析用高濃度試料 15HX については表 A-3 及び図 A-3 に示す。瓶間標準偏差  $s_b$  は、いくつかの元素を除いて、併行標準偏差  $s_r$  以下で、中には負の値を示すものもあり、今回の均質性試験では検出できないほど小さかった。

化学分析用低濃度試料の Br については、濃度が低いため、表 A-1 及び図 A-1 に示すように  $s_r$ ,  $s_{b+r}$ ,  $s_b$  の値が大きくなった。他の元素の均質性は良好であり、過去の技能試験での均質性の実績も良好なことから、試料の均質性に問題はなかったと考える。

表-A1 均質性試験結果 15L 2019-02-19

単位:  $\mu\text{g/g}$

抜き取り試  
料No.  
12  
35  
58  
81  
104

成分→	15L-Hg	15L-Hg	15L-Cd	15L-Cd	15L-Pb	15L-Pb	15L-Cr	15L-Cr	15L-Br	15L-Br
分析方法→	波長分散型蛍光X線		加熱酸分解ICP-AES		波長分散型蛍光X線		波長分散型蛍光X線		波長分散型蛍光X線	
瓶番号↓	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
15L-1	8.563	8.403	7.448	7.434	4.887	4.467	8.420	8.790	7.730	7.695
15L-2	8.612	8.461	7.408	7.412	4.949	4.318	8.784	8.753	6.543	7.520
15L-3	8.489	8.611	7.360	7.337	4.239	4.532	9.151	8.518	7.250	8.965
15L-4	8.590	9.261	7.367	7.395	5.252	5.059	8.618	8.828	5.418	4.850
15L-5	8.388	8.491	7.385	7.350	4.831	4.688	8.939	8.857	6.424	8.019
Average	8.587		7.390		4.722		8.766		7.041	
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
sr	0.229	2.67%	0.017	0.23%	0.268	5.68%	0.243	2.77%	0.822	11.68%
sb+r	0.253	2.95%	0.038	0.52%	0.338	7.15%	0.205	2.34%	1.286	18.26%
sb	0.107	1.25%	0.034	0.47%	0.205	4.35%	-0.130	-1.49%	0.988	14.03%

\*注:( $s_b$ )<sup>2</sup>がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて $s_b$ とした。

技能試験の NIQR(JSAC D 1001附属書A回 帰式より推定)	0.81		0.35		0.23		0.41		0.69	
sb+r/NIQR	0.313		0.109		1.464		0.499		1.873	
sb/NIQR	0.133		0.098		0.890		-0.318		1.440	

	15L-Hg	15L-Cd	15L-Pb	15L-Cr	15L-Br
sr	2.67%	0.23%	5.68%	2.77%	11.68%
sb+r	2.95%	0.52%	7.15%	2.34%	18.26%
sb	1.25%	0.47%	4.35%	-1.49%	14.03%

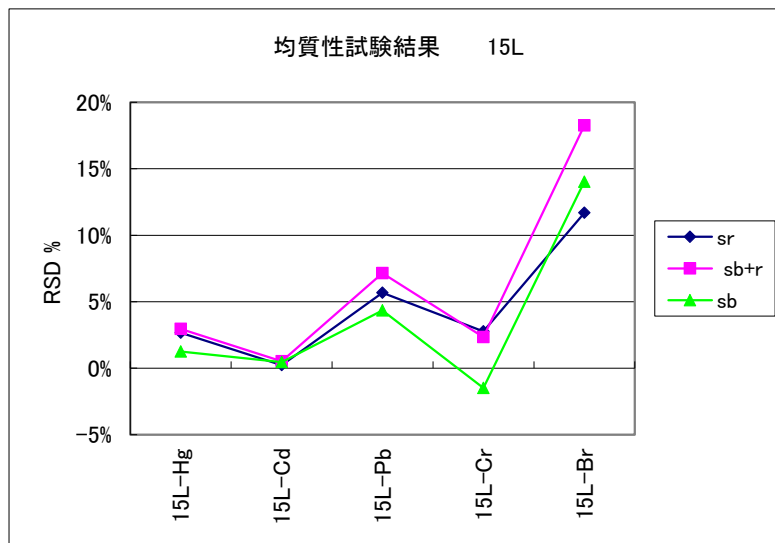


表-A2 均質性試験結果 15LX & 1 2019-02-19

単位:  $\mu\text{g/g}$

CIは別試料

抜き取り試料No.

抜き取り試料No.

成分→	15LX&15H -Hg	15LX&15H -Hg	15LX&15H -Cd	15LX&15H -Cd	15LX&15H -Pb	15LX&15H -Pb	15LX&15H -Cr	15LX&15H -Cr	15LX&15H -Br	15LX&15H -Br	
分析方法→	波長分散型蛍光X線分析法										
瓶番号↓	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	
14	15LX&15H-1	25.58	25.86	119.6	123.1	39.41	38.80	44.25	43.90	65.64	67.34
41	15LX&15H-2	25.84	25.81	117.9	116.9	39.37	39.17	44.34	44.69	68.98	67.41
69	15LX&15H-3	25.82	25.74	121.2	119.0	38.82	39.01	44.44	44.65	66.35	66.67
96	15LX&15H-4	25.61	25.48	118.8	116.8	38.89	39.44	44.10	44.78	67.26	64.65
123	15LX&15H-5	25.49	26.03	119.6	120.2	38.18	39.65	44.17	44.00	65.86	67.18
	Average	25.726		119.321		39.075		44.331		66.732	
		s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
	sr	0.197	0.77%	1.501	1.26%	0.539	1.38%	0.279	0.63%	1.183	1.77%
	sb+r	0.177	0.69%	1.966	1.65%	0.413	1.06%	0.306	0.69%	1.193	1.79%
	sb	-0.087	-0.34%	1.270	1.06%	-0.347	-0.89%	0.124	0.28%	0.150	0.22%

15-CI	15-CI	
波長分散型蛍光X線分析法		
測定1	測定2	
7	228.90	229.63
21	230.85	231.28
35	230.55	232.15
49	231.05	232.16
63	231.25	230.76
	230.858	
	s	RSD(CV)
	0.689	0.30%
	1.043	0.45%
	0.783	0.34%

\*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。

技能試験の NIQR(JSAC D 1001附属書A回)	1.98		4.69		1.66		1.86		4.33		11.97	
sb+r/NIQR	0.089		0.419		0.249		0.164		0.275		0.087	
sb/NIQR	-0.044		0.270		-0.209		0.067		0.035		0.065	

	15LX&15H	15LX&15H	15LX&15H	15LX&15H	15LX&15H-Br
sr	0.77%	1.26%	1.38%	0.63%	1.77%
sb+r	0.69%	1.65%	1.06%	0.69%	1.79%
sb	-0.34%	1.06%	-0.89%	0.28%	0.22%

15-CI
0.30%
0.45%
0.34%

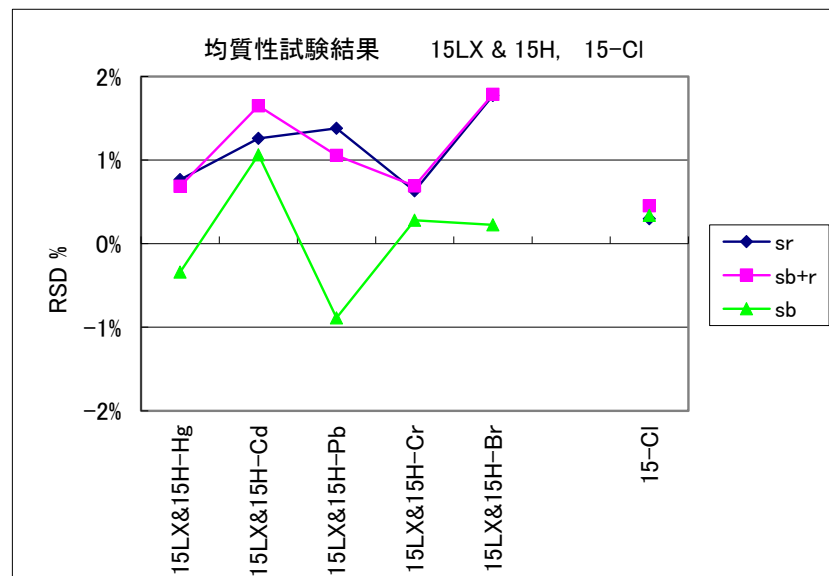


表-A3 均質性試験結果 15HX 2019-02-19

単位:  $\mu\text{g/g}$

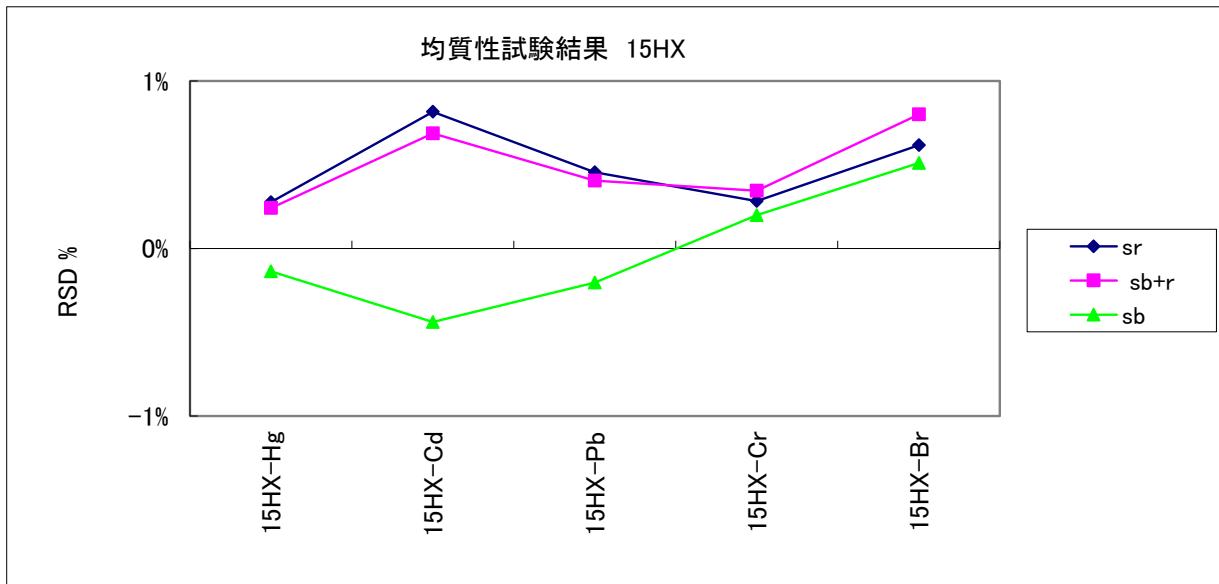
抜き取り  
試料No.  
6  
20  
34  
47  
61

成分→	15HX-Hg		15HX-Cd		15HX-Pb		15HX-Cr		15HX-Br	
分析方法→	波長分散型蛍光X線分析法									
瓶番号↓	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
15HX-1	185.6	185.1	216.8	220.6	120.0	120.7	98.83	99.33	210.9	209.2
15HX-2	184.7	185.5	216.4	218.1	120.0	121.1	99.76	99.51	213.8	211.0
15HX-3	184.4	185.0	220.9	217.8	120.5	121.5	99.21	98.84	209.4	210.7
15HX-4	184.4	185.5	218.2	217.4	120.1	120.6	99.06	98.81	212.3	210.7
15HX-5	185.5	185.1	217.1	219.1	120.1	120.4	99.33	98.80	209.5	208.0
Average	185.081		218.241		120.501		99.148		210.557	
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
sr	0.5125	0.28%	1.7803	0.82%	0.5475	0.45%	0.2805	0.28%	1.2970	0.62%
sb+r	0.4463	0.24%	1.5008	0.69%	0.4891	0.41%	0.3426	0.35%	1.6844	0.80%
sb	-0.2519	-0.14%	-0.9576	-0.44%	-0.2461	-0.20%	0.1967	0.20%	1.0747	0.51%

\*注:( $s_b$ )<sup>2</sup>がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて $s_b$ とした。

技能試験の NIQR(JSAC D 1001附属書A回 帰式より推定)	9.99	8.25	4.74	3.95	11.10
sb+r/NIQR	0.045	0.182	0.103	0.087	0.152
sb/NIQR	-0.025	-0.116	-0.052	0.050	0.097

	15HX-Hg	15HX-Cd	15HX-Pb	15HX-Cr	15HX-Br
sr	0.28%	0.82%	0.45%	0.28%	0.62%
sb+r	0.24%	0.69%	0.41%	0.35%	0.80%
sb	-0.14%	-0.44%	-0.20%	0.20%	0.51%





## A.2 フタル酸エステル分析用ポリエチレン試料の製造・調製と均質性試験

### A.2.1 試料の調製

試料は(株)エクセルジャパンより購入した。

ポリエチレン原料に、DEHP, BBP, DBP, DIBP, DINP, DIDP, DNOPが各々ほぼ1000 mg/kgになるよう試薬を添加し、混練して均一化し、約3 mm径の棒状に伸ばし、約3 mm長に切断して柱状の粒(ペレット)とし、冷蔵保存した。同一ロットのポリエチレン試料を500 gを確保し、その中から任意に抜き取った試料を、均質性試験、安定性試験、技能試験用とした。

### A.2.2 均質性及び安定性試験の方法

500 gの試料母集団の任意の位置から3 gずつ抜き取り、均質性及び安定性試験試料とし、溶媒抽出GC-MSでフタル酸エステル分析を行った。

試験は2018年6月に5瓶、2018年11月に3瓶、2019年2月に3瓶(内1瓶からは2試料採取)、2019年3月に1瓶(2試料採取)について行った。

### A.2.3 測定結果

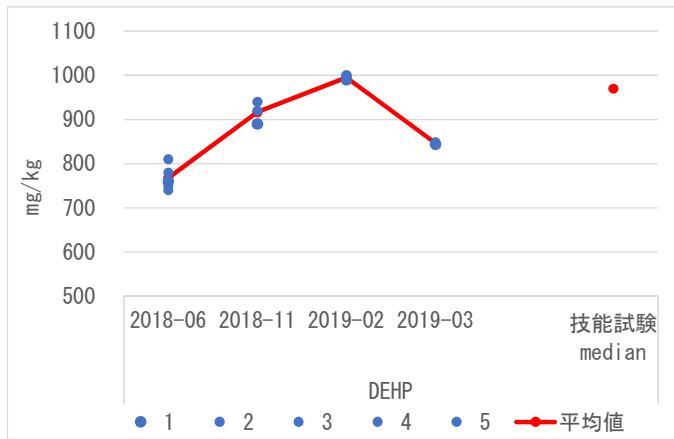
結果は表-A4と図-A4に示す。各回の標準偏差は技能試験のNIQRとSDより小さく、均質性は良好であった。

各回の平均値の変化についての傾向はみられないが、技能試験のNIQRと同程度の変動がみられた。これは、試料中のフタル酸エステル濃度の変動ではなく、分析の室内再現精度によるものと思われる。

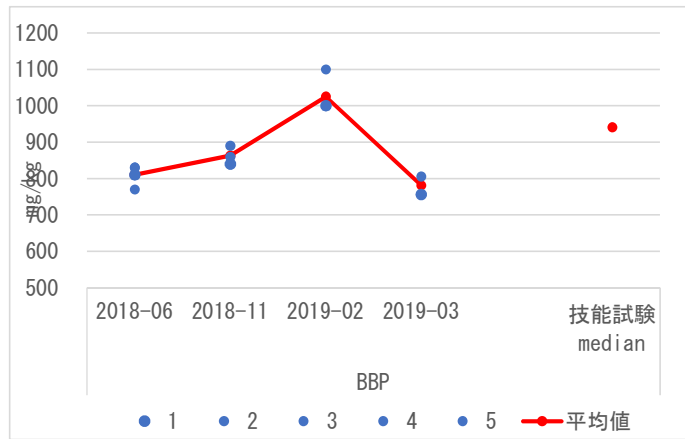
表-A4, 図-A4均質性及び安定性試験結果

単位: mg/kg

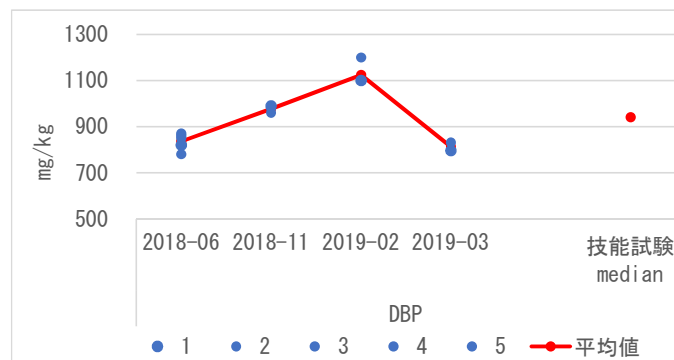
試験年月→ 測定瓶数↓	DEHP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	760	890	990	844	
2	740	920	1000	849	
3	780	940	990		
4	750		1000		
5	810				
平均値	768	917	995	847	970
標準偏差	28	25	6	4	



試験年月→ 測定瓶数↓	BBP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	810	840	1000	756	
2	770	890	1000	806	
3	830	860	1100		
4	810		1000		
5	830				
平均値	810	863	1025	781	941
標準偏差	24	25	50	35	



試験年月→ 測定瓶数↓	DBP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	820	990	1100	796	
2	780	980	1100	831	
3	870	960	1100		
4	850		1200		
5	860				
平均値	836	977	1125	814	940
標準偏差	36	15	50	25	



試験年月→ 測定瓶数↓	DIBP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	780	860	920	836	
2	780	870	970	814	
3	820	880	920		
4	810		960		
5	800				
平均値	798	870	943	825	923
標準偏差	18	10	26	16	

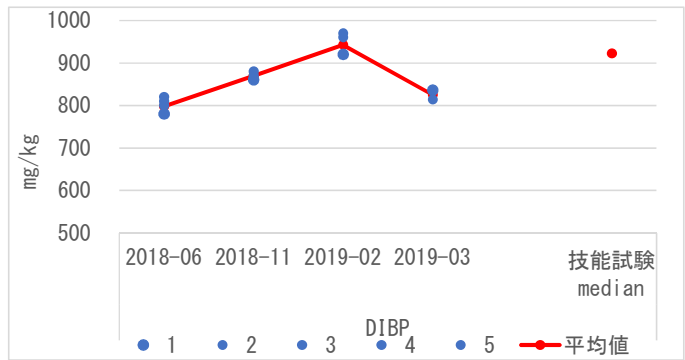
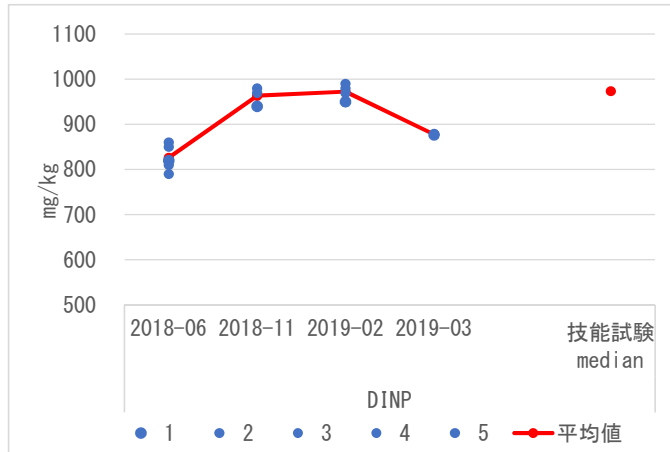


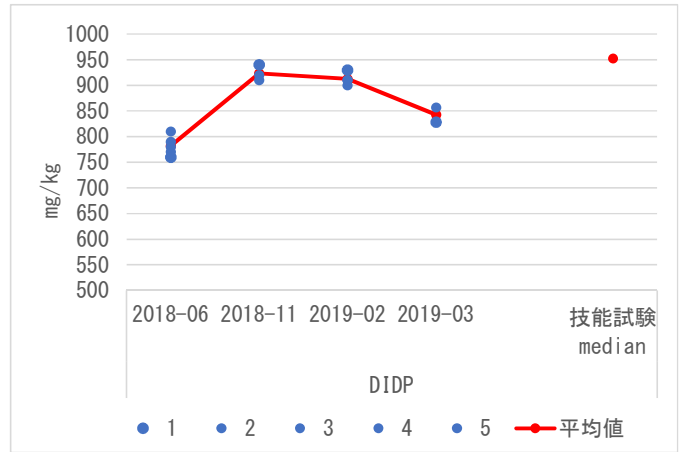
表-A4, 図-A4均質性及び安定性試験結果

単位: mg/kg

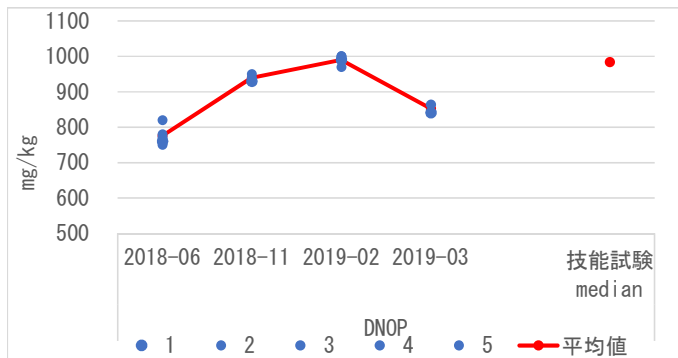
試験年月→ 測定瓶数↓	DINP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	820	940	950	877	
2	790	980	970	879	
3	860	970	980		
4	810		990		
5	850				
平均値	826	963	973	878	974
標準偏差	29	21	17	1	



試験年月→ 測定瓶数↓	DIDP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	760	940	930	828	
2	770	920	900	857	
3	790	910	910		
4	780		910		
5	810				
平均値	782	923	913	843	952
標準偏差	19	15	13	21	



試験年月→ 測定瓶数↓	DNOP				技能試験 median
	2018-06	2018-11	2019-02	2019-03	
1	760	930	990	841	
2	750	950	1000	864	
3	770	940	970		
4	780		1000		
5	820				
平均値	776	940	990	853	984
標準偏差	27	10	14	16	



## 参考資料 B

各試験所の分析条件(原則として、試験所からの報告のまま記載した。)

### 1. 化学分析(CA)

#### ・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  |

#### ・試料前処理

- |               |   |            |
|---------------|---|------------|
| (1) 密閉系酸分解    | → | 密閉酸        |
| (2) 開放系酸分解    | → | 開放酸        |
| (3) 硫酸炭化・灰化融解 | → | 硫酸炭・灰化     |
| (4) 還流冷却/酸分解  | → | 還冷酸        |
| (5) 加熱気化      | → | 加熱気化       |
| (6) 石英ガラス管燃焼  | → | 石英管        |
| (7) フラスコ燃焼    | → | フラスコ       |
| (8) その他       | → | 分解方法の概要を記入 |

#### ・分析方法

- |                    |   |            |
|--------------------|---|------------|
| (1) 高周波プラズマ質量分析法   | → | ICP-MS     |
| (2) 高周波プラズマ発光分光分析法 | → | ICP-AES    |
| (3) 還元気化原子吸光分析法    | → | (H)AA      |
| (4) 金アマルガム原子吸光分析法  | → | (A)AA      |
| (5) イオンクロマトグラフィ    | → | IC         |
| (6) その他            | → | 分析方法の概要を記入 |

### 2. 蛍光 X線分析(XRF)

#### ・分析方法

- |             |   |     |
|-------------|---|-----|
| 1) 波長分散型    | → | WDX |
| 2) エネルギー分散型 | → | EDX |

#### ・使用した標準物質材質

- 1) ポリエチレン
- 2) ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン
- 3) ポリエステル
- 4) ABS
- 5) その他 →名称を記入する。

・材質及び厚み補正係数は、使用した標準物質に対して試料(ポリエステル)定量時に乗じた値。標準物質がポリエステルの場合は1とする。

表B.1 化学分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	1			2			5			6			7		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉系	ICP-MS				アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	ニッパ切断	密閉酸	ICP-OES
Cd	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	開放系	ICP-MS				アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	ニッパ切断	密閉酸	ICP-OES
Cr	ニッパ	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉系	ICP-MS				アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS			
Hg	ニッパ	密閉酸	ICP-AES							アルミナ乳鉢	加熱酸化	(A)AA			
Br	ニッパ	石英管	IC	アルミナ乳鉢	石英管	IC	フィルム	石英管	IC						
Cl	ニッパ	石英管	IC				フィルム	石英管	IC						
試験所番号	8			9			10			11			12		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	MW分解	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES
Cd	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	MW分解	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES
Cr	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	MW分解	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	凍結粉碎	MW分解	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	(H)AA
Br	0	0	0	0	0	0	0	0	0	凍結粉碎	自動燃焼	IC	0	0	0
Cl	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	凍結粉碎	自動燃焼	IC	0	0	0
試験所番号	13			15			17			19			20		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	凍結・メノウ乳鉢	開放酸	低濃度:ICP-MS 高濃度:ICP-AES	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS/ICP-OES
Cd	凍結・メノウ乳鉢	開放酸	低濃度:ICP-MS 高濃度:ICP-AES	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS/ICP-OES
Cr	凍結・メノウ乳鉢	開放酸	低濃度:ICP-MS 高濃度:ICP-AES	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS/ICP-OES
Hg	凍結・メノウ乳鉢	開放酸	H(AA)	凍結粉碎法	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	加熱酸化/密閉酸	(A)AA/ICP-OES
Br	凍結・メノウ乳鉢	石英管	IC	0	0	0	凍結粉碎	石英管燃焼	IC	フィルム	フラスコ	IC	フィルム	石英管	IC
Cl	0	0	0	0	0	0	凍結粉碎	石英管燃焼	IC	フィルム	フラスコ	IC	フィルム	石英管	IC

表B.1 化学分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	21			22			23			25			26		
	方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	開放酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	開放酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	開放酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Hg	フィルム	密閉酸	(H)AA	フィルム	密閉酸	ICP-AES	フィルム	開放酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS
Br	凍結粉碎	石英管	IC	フィルム	石英管	IC	フィルム	石英管	IC	0	0	0	フィルム	石英管	IC
Cl	凍結粉碎	石英管	IC	フィルム	石英管	IC	フィルム	石英管	IC	0	0	0	フィルム	石英管	IC

試験所番号	27			28			29			30			31		
	方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	3	1	2	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	3	1	2	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES
Cr	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	--	--	--	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	機械	密閉酸	ICP-AES
Hg	フィルム	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	3	--	Direct mercury analyzer	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA	0	0	0
Br	0	0	0	0	0	0	3	oxygen bomb combustion	5	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0
Cl	フィルム	石英管	IC	0	0	0	3	oxygen bomb combustion	5	アルミナ乳鉢	石英管	IC	0	0	0

試験所番号	33			34			35			36			37		
	方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理
Pb	アルミナ乳鉢	解放酸	ICP-AES	0	0	0	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	3	1	1
Cd	アルミナ乳鉢	解放酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	3	1	1
Cr	アルミナ乳鉢	解放酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	3	1	1
Hg	0	0	0	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	3	1	3
Br	0	0	0	0	0	0	--	--	--	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	--	--	--	0	0	0	0	0	0

試験所番号	38			39			40			41			43		
	方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理
Pb	(2)	(1)	(2)	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-AES	0	0	0
Cd	(2)	(1)	(2)	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-AES	0	0	0
Cr	(2)	(1)	(2)	アルミナ乳鉢	開放酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-AES	0	0	0
Hg	(2)	(1)	(2)	0	0	0	フィルム	密閉酸	ICP-MS	機械	密閉酸	ICP-AES	0	0	0
Br	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	--	--	--	0	0	0
Cl	0	0	0	アルミナ乳鉢	アルミナ乳鉢	IC	フィルム	石英管	IC	--	--	--	フィルム	石英管	IC

表B.1 化学分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	44			45			46			47			48		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	開放酸	AA	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES
Cd	フィルム	開放酸	AA	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	還冷酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-AES
Cr	0	0	0	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES
Hg	フィルム	加熱気化	(A)AA	アルミナ乳鉢	密閉酸	(H)AA	0	0	0	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-AES
Br	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
試験所番号	49			50			51			52			53		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	ニッパで切断	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	その他(切断)	開放酸	原子吸光分析法	凍結粉碎	硫酸炭・灰化	フレイム式原子吸光度法
Cd	ニッパで切断	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	その他(切断)	開放酸	原子吸光分析法	凍結粉碎	硫酸炭・灰化	フレイム式原子吸光度法
Cr	ニッパで切断	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	0	0	0
Hg	ニッパで切断	密閉酸	(H)AA	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	0	0	0	0	0	0
Br	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
試験所番号	54			55			56			59			60		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	切断法	硫酸炭・灰化	フレイム原子吸光度法	凍結粉碎	(1)	(1)	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Cd	切断法	硫酸炭・灰化	フレイム原子吸光度法	凍結粉碎	(1)	(1)	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Cr	0	0	0	凍結粉碎	(1)	(1)	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Hg	0	0	0	凍結粉碎	(5)	(4)	フィルム	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Br	0	0	0	凍結粉碎	(6)	(5)	フィルム	石英管	IC	アルミナ乳鉢	密閉酸	ICP-AES	0	0	0
Cl	0	0	0	凍結粉碎	(6)	(5)	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0
試験所番号	61			62			63			64			65		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	ニッパ	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	硫酸炭・灰化開放酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Cd	ニッパ	密閉酸	ICP-MS	アルミナ乳鉢	硫酸炭・灰化開放酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Cr	ニッパ	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Hg	ニッパ	密閉酸	(H)AA	0	0	0	フィルム	密閉酸	ICP-MS	フィルム	密閉酸	(H)AA	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS
Br	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC	0	0	0	フィルム	ポンプ燃焼	IC

表B.1 化学分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	66			67			68			69			70		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結破碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	ICP-AES
Cd	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結破碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	ICP-AES
Cr	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結破碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	ICP-AES
Hg	フィルム	密閉酸	ICP-AES	切断法	密閉酸	ICP-MS	凍結破碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-MS	切断法	密閉酸	ICP-AES
Br	0	0	0	切断法	密閉酸	ICP-MS	0	0	0	ニッパで切断	石英管	IC	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	ニッパで切断	石英管	IC	0	0	0

試験所番号	71			72			73			74			75		
方 法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法	破碎方法	試料前処理	分析方法
Pb	切断法	密閉酸	ICP-AES	5(冷凍破碎)	1	1	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES
Cd	切断法	密閉酸	ICP-AES	5(冷凍破碎)	1	1	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES
Cr	切断法	密閉酸	ICP-AES	5(冷凍破碎)	1	1	冷凍粉碎	密閉酸	ICP-MS	凍結粉碎	密閉酸	ICP-AES	フィルム	密閉酸	ICP-AES
Hg	切断法	密閉酸	ICP-AES	5(冷凍破碎)	1	1	0	0	0	0	0	0	フィルム	密閉酸	(H)AA
Br	0	0	0	/	/	/	冷凍粉碎	0	燃焼IC	0	0	0	フィルム	石英管	IC
Cl	0	0	0	/	/	/	0	0	0	0	0	0	フィルム	石英管	IC



表B. 2 PBDEs 分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	定量した異性体	その他
1	溶媒抽出法 溶媒トルエン 超音波洗浄器による抽出55°C90分間	GC/MS	InertCap 5MS/Sil ID0.25mm×10m df0.1μm (GL Sciences製)	Wellington 自社調査	Hepta-BDE:1 Octa-BDE:1 Nona-BDE:1 Deca-BDE:1	
8	凍結粉碎法にて破碎した試料を、ソックスレー抽出法にて抽出した(溶媒はトルエン)。	GC-MS	Ultra ALLOY-PBDE(フロンティア・ラボ(株)製)。 長さ15m、内径0.25mm、膜厚0.05 μ m。	Sigma-Aldrich	Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 3 Nona-BDE: 2 Deca-BDE: 1	
9	超音波抽出	GC/MS法	DB-5HT(15mX0.25 μ mX1.0mm)	Accu Standard	Hepta-BDE: Octa-BDE: Nona-BDE: Deca-BDE:	
11	ソックスレー抽出	GC-MS	Ultra alloy-1 UA1(MS/HT)-15M-0.1F	Accustandard	Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 4 Nona-BDE: 1 Deca-BDE: 1	
12	ソックスレー抽出	GC-MS	VARIAN VF-5MS 15m×0.25mm×0.1 μ m	WELLINGTON	Hepta-BDE: 3 Octa-BDE:2 Nona-BDE:2 Deca-BDE:1	
17	ソックスレー抽出	GC-MS	フロンティアラボ UAPBDE-15M-0.05	関東化学 (Accustandard) (Wellington)	Hepta-BDE:1 Octa-BDE:3 Nona-BDE:2 Deca-BDE:1	
20	凍結粉碎-ソックスレー抽出	GC/MS	DB-1HT (0.25mm×15m, 0.1 μ m)	Accustanard, WELLINGTON	Hepta-BDE: 7以上 Octa-BDE: 4以上 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	定量した異性体	その他
21	超音波抽出	UPLC	ACQUITY UPLC HSS T3 (1.8um,2.1x100mm)	JSAC 0642	Hepta-BDE : (1) Octa-BDE: (3) Nona-BDE: (2) Deca-BDE: (1)	
23	凍結粉碎 -ソックスレー抽出法	IEC62321-6	VF-5ms 15m x 0.25mm x 0.10 μ m	Accustandard	Hepta-BDE: - Octa-BDE: - Nona-BDE: - Deca-BDE: 1	
29	soxhlet extraction	IEC 62321	DB5MS 15m x 0.25mm x 0.25um	AccuStandard, Inc.	Hepta-BDE: Octa-BDE: Nona-BDE: Deca-BDE:	
34	ソックスレー溶媒抽出	GC-MS	UltraALLOY-PBDE 15m, 0.25mm, 0.05 μ m	AccuStandard	Hepta-BDE: 7 Octa-BDE: 2 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
37	ソックスレー抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	銘柄: Ultra ALLOY- PBDE サイズ: 15mx0.25mmx0.05um	WELLINGTON LABORATORIES	Hepta-BDE: 3 Octa-BDE: 3 Nona-BDE: 2 Deca-BDE: 1	
40	ソックスレー抽出法	GC/MS	DB-5HT 長さ 15m 膜厚 0.10 μ m 内径 0.25mm	Accu Standard	Hepta-BDE: 2 Octa-BDE: 3 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	定量した異性体	その他
55	超音波抽出	高分解能GCMS	DB5-MS 長さ15m、内径0.25mm、 膜厚0.15um	Wellington	同族体としては、全成分定量している。個別に異性体定量しているのは下記の通りである。	
60	凍結粉碎 ↓ ソックスレー抽出(トルエン) ↓ ロータリーエバポレーター ↓ シリカゲルカラム処理 ↓ ロータリーエバポレーター	GC-MS	フロンティアラボ UltraALLOY UA-PBDE 0.25mm × 15m 0.05 μ m	アキュスタンダード	Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 1 Nona-BDE: 2 Deca-BDE: 1	
63	冷凍粉碎 ソックスレー抽出	GC/MS	DB-5HT 内径 0.25mm 膜厚 0.1 μ m 長さ 15m	Cambridge Isotope Laboratories社製 EO-5405混合標準液	Hepta-BDE: 1 Octa-BDE: 1 Nona-BDE: 1 Deca-BDE: 1	
69	凍結粉碎 ソックスレー抽出	GC-MS	VF-5ms 内径0.25mm 長さ15m 膜厚0.10 μ m	WELLINGTON	Hepta-BDE:2 Octa-BDE:3 Nona-BDE:1 Deca-BDE:1	
70	超音波	GC-MS	DB-5HT 15m × 250um × 0.10um	AccuStandard	Hepta-BDE: Octa-BDE: Nona-BDE: Deca-BDE:	

表B. 2 PBDEs 分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

試験所番号	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	定量した異性体	その他
71	ソックスレー抽出	GC-MS	DB-5HT 15m × 250um × 0.10um	AccuStandard	Hepta-BDE: 4 Octa-BDE: 5 Nona-BDE: 3 Deca-BDE: 1	
72	超音波	GC-MS	DB-5HT 15m × 250um × 0.10um	AccuStandard	Hepta-BDE: Octa-BDE: Nona-BDE: Deca-BDE:	
75	ソックスレー抽出	GC/MS分析	メーカー:Agilent 銘柄:DB-5HT 内径:0.25mm 長さ:15m 膜厚:0.1 μ m	Wellington	Hepta-BDE:5 Octa-BDE:4 Nona-BDE:3 Deca-BDE:1	

表B.3 蛍光X線分析方法と条件（原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した）

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧 kV	X線管電流 $\mu$ A, mA, A	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正係 数***	厚み補正係 数***	使用した標 準物質材質 **	使用した標 準物質厚み (mm)
1	Pb	EDX	L $\alpha$	W	50	1000	100	Hg,Br	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	W	50	1000	100	-	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	W	15	1000	100	-	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	W	50	1000	100	Br,Pb	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Br	EDX	K $\beta$	W	50	1000	100	Hg,Pb	大気	自動補正	自動補正	3	4
3	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50	1000	100	Hg,Br	大気			1	2
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50	1000	100	-	大気			1	2
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15	1000	100	Cl	大気			1	2
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50	1000	100	Pb,Br	大気			1	2
	Br	EDX	K $\beta$	Rh	50	1000	100	Hg,Pb	大気			1	2
5	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	1mA	600	なし	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1mA	900	なし	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15kV	1mA	600	なし	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	1mA	600	なし	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1mA	60	なし	大気	1	1	3	4
7	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kv	100 $\mu$ A	300	Cd	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kv	100 $\mu$ A	300	Pb	大気	1	1	3	4
	Cr												
	Hg												
	Br												
12	Pb	EDX	L $\alpha$ 、L $\beta$	Rh	50kv	0.355~0.375mA	100s	Hg,Br	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kv	1.000mA	100s	-	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$ 、K $\beta$	Rh	50kv	0.065mA	100s	-	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$ 、L $\beta$	Rh	50kv	0.360~0.385mA	100s	Pb,Br	大気	自動補正	自動補正	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$ 、K $\beta$	Rh	50kv	0.365~0.370mA	100s	Pb,Hg	大気	自動補正	自動補正	3	4
15	Pb	EDX	L $\alpha$ 、L $\beta$	Rh	50 kV	自動	120	Hg、Br	大気	1	1	4	2
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50 kV	自動	360	無	大気	0.95	1	4	2
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	50 kV	自動	320	無	大気	0.62	1	4	2
	Hg	EDX	L $\alpha$ 、L $\beta$	Rh	50 kV	自動	120	Pb、Br	大気	1	1	4	2
	Br	EDX	K $\alpha$ 、K $\beta$	Rh	50 kV	自動	120	Pb、Hg	大気	1	1	4	2
16	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	自動	100	Hg・Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	自動	300	-	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	自動	100	-	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	自動	100	Pb・Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	自動	100	Pb・Hg	大気	1	1	3	4

表B.3 蛍光X線分析方法と条件（原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した）

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧 kV	X線管電流 $\mu$ A, mA, A	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正係 数***	厚み補正係 数***	使用した標 準物質材質 **	使用した標準 物質厚み (mm)
19	Pb	EDX	L $\alpha$ 1	Rh	50kv	1000 $\mu$ A	300	hHS5元素測	大気			PVC	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kv	1000 $\mu$ A	300	hHS5元素測	大気			PVC	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	50kv	1000 $\mu$ A	300	hHS5元素測	大気			PE	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kv	1000 $\mu$ A	300	hHS5元素測	大気			PE	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kv	1000 $\mu$ A	300	hHS5元素測	大気			PE	4
20	Pb	EDX	K	Rh	50keV	1.000mA	120	Hg,Br	Air	1	1	3	4
	Cd	EDX	L	Rh	50keV	1.000mA	120	なし	Air	1	1	3	4
	Cr	EDX	K	Rh	30keV	0.370mA	120	なし	Air	1	1	3	4
	Hg	EDX	L	Rh	50keV	1.000mA	120	Pb,Br	Air	1	1	3	4
	Br	EDX	K	Rh	50keV	1.000mA	120	Pb,Hg	Air	1	1	3	4
21	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	自動調整	200	Hg, Br	大気	-	-	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	自動調整	200	-	大気	-	-	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15kV	自動調整	200	Cl	大気	-	-	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	自動調整	200	Pb, Br	大気	-	-	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	自動調整	200	Pb, Hg	大気	-	-	3	4
22	Pb	EDX	Lb	Rh	50kV	14	200	Hg	大気	1	1	3)	4
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	218	200		大気	1	1	3)	4
	Cr	EDX	Ka	Rh	50kV	7	200	Br	大気	1	1	3)	4
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	14	200	Pb	大気	1	1	3)	4
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	7	200	Cr	大気	1	1	3)	4
23	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50	1mA	300	Hg,Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50	1mA	300	-	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15	1mA	300	-	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50	1mA	300	Pb,Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50	1mA	300	Pb,Hg	大気	1	1	3	4
25	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	700 $\mu$ A	200	Hg,Br	大気	1	1	3)	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1000 $\mu$ A	200	なし	大気	1	1	3)	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15kV	1000 $\mu$ A	200	なし	大気	1	1	3)	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	700 $\mu$ A	200	Pb,Br	大気	1	1	3)	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	700 $\mu$ A	200	Pb,Hg	大気	1	1	3)	4
28	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50KeV	119uA	300	Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50KeV	1000uA	300	Br	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15KeV	415uA	300	Br	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50KeV	124uA	300	Br	大気	1	1	3	4
	Br												

表B.3 蛍光X線分析方法と条件（原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した）

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧 kV	X線管電流 $\mu A, mA, A$	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正係 数***	厚み補正係 数***	使用した標 準物質材質 **	使用した標 準物質厚み (mm)
31	Pb	EDX	L $\beta$ 1	Rh	50 kV	500 $\mu A$	100	無	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50 kV	900 $\mu A$	100	無	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	30 kV	100 $\mu A$	100	無	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50 kV	500 $\mu A$	100	無	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50 kV	500 $\mu A$	100	無	大気	1	1	3	4
36	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	1000	300	Cd, Cr	真空	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1000	300	Pb, Cr	真空	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15kV	1000	300	Pb, Cd	真空	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	1000	300	---	真空	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\beta$	Rh	50kV	1000	300	---	真空	1	1	3	4
45	Pb	EDX	L $\beta$	Rh	50kV	100-自動	100	Hg, Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	100-自動	100	-	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	30kV	100-自動	100	-	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	100-自動	100	Pb, Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	100-自動	100	Pb, Hg	大気	1	1	3	4
50	Pb	EDX	La	Rh	50kV	300 $\mu A$	60	Br,Hg	大気			3)	2mm
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	1000 $\mu A$	120	なし	大気			3)	2mm
	Cr	EDX	Ka	Rh	15kV	1000 $\mu A$	60	なし	大気			3)	2mm
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	300 $\mu A$	60	Pb,Br	大気			3)	2mm
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	300 $\mu A$	60	Pb,Hg	大気			3)	2mm
57	Pb	EDX	L線	W	50kV	112uA	400	-	大気			3	4mm
	Cd	EDX	K線	W	50kV	1000uA	400	-	大気			3	4mm
	Cr	EDX	K線	W	15kV	230uA	400	-	大気			3	4mm
	Hg												
	Br												
58	Pb	EDX	Lb	Rh	50kV	350 $\mu A$	180	Br,Hg	大気			3)	2mm
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	1000 $\mu A$	180	なし	大気			3)	2mm
	Cr	EDX	Ka	Rh	30kV	300 $\mu A$	180	なし	大気			3)	2mm
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	350 $\mu A$	180	Pb,Br	大気			3)	2mm
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	350 $\mu A$	180	Pb,Hg	大気			3)	2mm
59	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	1000	100		真空	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1000	600		真空	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1000	100		真空	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	1000	100		真空	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1000	100		真空	1	1	3	4

表B.3 蛍光X線分析方法と条件（原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した）

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧 kV	X線管電流 $\mu$ A, mA, A	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正係 数***	厚み補正係 数***	使用した標 準物質材質 **	使用した標 準物質厚み (mm)
60	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50	1000	300	5元素同時	大気			3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50	1000	300	5元素同時	大気			3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15	1000	300	5元素同時	大気			3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50	1000	300	5元素同時	大気			3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50	1000	300	5元素同時	大気			3	4
63	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50	74 $\mu$ A (固定)	180	Hg, Br	大気	1	1	3)	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50	1000 $\mu$ A (固定)	180	---	大気	1	1	3)	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	15	430 $\mu$ A (固定)	180	---	大気	1	1	3)	4
	Hg	EDX	K $\alpha$	Rh	50	74 $\mu$ A (固定)	180	Pb, Br	大気	1	1	3)	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50	74 $\mu$ A (固定)	180	Pb, Hg	大気	1	1	3)	4
68	Pb	EDX	L $\beta$ 1	Rh	50 kV	100 $\mu$ A	100	Cd, Cr	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50 kV	100 $\mu$ A	100	Pb, Cr	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	30 kV	100 $\mu$ A	100	Pb, Cd	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50 kV	100 $\mu$ A	100	-	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50 kV	100 $\mu$ A	100	-	大気	1	1	3	4
69	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	0.030mA	300	Hg, Br	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	0.030mA	300	なし	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	0.030mA	300	なし	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	0.030mA	300	Pb, Br	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	0.030mA	300	Pb, Hg	大気	1	1	3	4
70	Pb	EDX	La	Rh	50kV	0.29	300		大気			1	4
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	1	300		大気			1	4
	Cr	EDX	Ka	Rh	50kV	0.29	300		大気			1	4
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	0.29	300		大気			3	4
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	0.29	300		大気			3	
71	Pb	EDX	La	Rh	50kV	0.29	300		大気			1	4
	Cd	EDX	Ka	Rh	50kV	1	300		大気			1	4
	Cr	EDX	Ka	Rh	50kV	0.29	300		大気			1	4
	Hg	EDX	La	Rh	50kV	0.29	300		大気			3	4
	Br	EDX	Ka	Rh	50kV	0.29	300		大気			3	
72	Pb	2	5element	Rh	50KV	1.0mA	100	Cd, Hg, Br	空気	/	/	/	/
	Cd	2	5element	Rh	50KV	1.0mA	100	Pb, Hg, Br	空気	/	/	/	/
	Cr	2	5element	Rh	50KV	1.0mA	100	/	空気	/	/	/	/
	Hg	2	5element	Rh	50KV	1.0mA	100	Cd, Pb, Br	空気	/	/	/	/
	Br	2	5element	Rh	50KV	1.0mA	100	Cd, Hg, Pb	空気	/	/	/	/



表B.3 蛍光X線分析方法と条件（原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した）

試験所 番号	項目 元素	分析方法*	分析線	X線管球	X線管電圧 kV	X線管電流 $\mu$ A, mA, A	測定時間 (秒)	同時測定元 素	測定雰 囲 気	材質補正係 数***	厚み補正係 数***	使用した標 準物質材質 **	使用した標 準物質厚み (mm)
74	Pb	EDX	L $\alpha$	Gd	自動	自動	180	Hg	真空	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Gd	自動	自動	180	無し	真空	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Gd	自動	自動	180	無し	真空	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Gd	自動	自動	180	Pb	真空	1	1	3	4
	Br	EDX	L $\alpha$	Gd	自動	自動	180	無し	真空	1	1	3	4
75	Pb	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	0.385mA	180	-	大気	1	1	3	4
	Cd	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	1.000mA	180	-	大気	1	1	3	4
	Cr	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	0.075mA	180	-	大気	1	1	3	4
	Hg	EDX	L $\alpha$	Rh	50kV	0.375mA	180	-	大気	1	1	3	4
	Br	EDX	K $\alpha$	Rh	50kV	0.370mA	180	-	大気	1	1	3	4
77	Pb	2)	CdKa	Rh	50	214-Auto	100	5元素同時	大気	1	1	3)	4
	Cd	2)	PbLb1	Rh	50	1000-Auto	100	5元素同時	大気	1	1	3)	4
	Cr	2)	CrKa	Rh	30	56-Auto	100	5元素同時	大気	1	1	3)	4
	Hg	2)	HgLa	Rh	50	214-Auto	100	5元素同時	大気	1	1	3)	4
	Br	2)	BrKa	Rh	50	214-Auto	100	5元素同時	大気	1	1	3)	4

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
1	溶媒抽出法 溶媒アセトン/エタノール (1:1) 超音波洗浄器による抽出 55°C90分間	GC/MS	InertCap 5MS/Sil ID0.25mm×10m df0.1μ m (GL Sciences製)	関東化学、東京化成、 和光純薬 自 社調合	
3	凍結粉碎 ↓ ソックスレー抽出 (ヘキサン)	GC/MS	Agilent J&W VF-5ms (長さ 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 mm)	東京化成工業 株式会社	
5	凍結粉碎あり	溶媒抽出法-GC/MS	DB-5MS(30m×0.25m m×0.25 μ m)	SPEX社製	
8	凍結粉碎法にて破碎した試料をソックスレー抽出法にて抽出した(溶媒はヘキサン)。	GC-MS	DB-5MS(Agilent J&W製)。長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m。	東京化成(株)	
9	超音波溶解-再沈法	GC/MS	HP-5ms(30m×0.25mm ×0.25 μ m)	関東化学	
11	ソックスレー抽出	GC-MS	Ultra alloy-1 UA1(MS/HT)-15M-0.1F	Accustandard 和光純薬工業 関東化学	

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
12	ソックスレー抽出	GC-MS	DB-5MS UI 30m × 0.25mm, 0.25 μm	Wako	
13	超音波抽出-再沈法	GC/MS	DB-5MS(30 m × 0.25 mm 膜厚0.25 μm) : アジレントJ&W	・DIBP, DBP, BBP, DEHP: シグマアルドリッチ製 ・DBP-d4: 関東化学(株) ・DIBP-d4, DEHP-d4: 富士フィルム和光純薬(株)	試料は凍結粉碎後使用
16	ソックスレー抽出	ガスクロマトグラフ質量分析法	銘柄:VF-5ms(アジレントテクノロジー社製) サイズ:長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μm	関東化学株式会社	
19	溶媒抽出	GC/MS	HP-5ms	関東化学株式会社	
20	ソックスレー抽出	GC/MS	DB-1HT (0.25mm × 15m, 0.1 μm)	関東化学	凍結粉碎

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
21	超音波—再沈法	GC/MS法	Ultra ALLOY-5(MS/HT) 30m×0.25mm, 0.25um	和光純薬工業株式会社	
23	凍結粉碎 —ソックスレー抽出法	IEC62321-8	HP-5MS UI 30m×0.25mm ×0.25 μ m	SPEC	
29	soxhlet extraction	IEC 62321-8	DB5MS 15m × 0.25mm × 0.25um	AccuStandard, Inc.	
30	THF超音波抽出-再沈殿	IEC62321-8 Ed1.0:2017	ZB-5ms(30m × i.d.0.25mm × 0.25mm) InertCap 5MS/NP(30m × i.d.0.25mm × 0.25mm)	SPEX	
31	ソックスレー抽出法	GC/MS法(絶対検量線 法)	Ultra ALLOY-PBDE 長さ15m 0.25I.D. df=0.05 μ m ジーエルサイエンス(株)	フタル酸エステル類 混合標準液(9種) 関東化学(株)	
32	ソックスレー抽出	IEC62321-8	HP-5 30m × 0.32mm × 0.25μm	Phthalate Esters Mix SPEX CertiPrep Inc	

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
34	ソックスレー抽出 (IEC62321-8準拠)	ガスクロマトグラフ質量 分析法(GC-MS法)	ZB-35 30m, 0.32mm, 0.25 μm	富士フイルム和光純薬	
36	ステンレス製ハサミで小 さく細断した後(切断 法)、液体窒素を用いた 冷凍粉碎を行った(凍結 破砕法)。	IEC62321-8準拠	Agilent J&W GC Columns HP-5MS Length : 30m Diam. : 0.250mm Film : 0.25 μm	・フタル酸エステル類混 合標準液Ⅲ(6種)(関東 化学株) ・Diisobutyl Phthalate (東京化成工業株)	
37	超音波溶解-再沈法	ガスクロマトグラフ質量 分析法	銘柄:DB-5MS サイズ: 30mx0.25mmx0.25um	関東科学	
40	ソックスレー抽出法	GC/MS	DB-5MS 長さ 30m 膜厚 0.25 μm 内径 0.25mm	フタル酸エステル類混合 標準液 SPEX	
41	ヘキサン・アセトン(7:3) 抽出法	食品衛生法(ヘキサン・ アセトン抽出-GC-MS 法)	アジレント社製 DB-5MS(30m、 0.250mm)	関東化学	

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
42	ソックスレー抽出 1g/ヘキサン その後25mLメスアップ	IEC62321-8 準拠	agilent製 Ultra-2 50m x320μm x 0.52μm	関東化学 ・フタル酸エステル類混合標準液III(6種) 34109-43 ・フタル酸エステル類混合標準液(9種) 34069-96 (DIBP)	ライブラリー致30%以下はゼロとした。
45	凍結粉碎-ソックスレー抽出	GC/MS	DB-5ms UI(30m, 0.25mm, 0.25μm)	DEHP, BBP, DIBP, DNOP:東京化成工業 DBP, DINP, DIDP:富士フイルム和光純薬	
48	サンプル500mgとり,サロゲートを添加し,n-ヘキサン120mLで6時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を10mLまで濃縮し,n-ヘキサンで50mLとした。	内標添加し,GC-MSで分析	Agilent DB-5MS 長さ:30m 膜厚:0.25μm 内径:0.25mm	関東化学	
55	試料前処理: 凍結粉碎法  抽出方法: ソックスレー抽出法 (IEC62321-8準拠)	ガスクロマトグラフ-質量分析法(GC-MS法)	DB-5MS (30m*0.25mm,0.25μm)	DEHP、DBP、BBP⇒SPEX社製  DIBP⇒関東化学製	
56	凍結破砕法により粉碎後 超音波溶解-再沈法	GC/MS法	Agilent DB-5MS UI 30m×0.25mm、膜厚0.25μm	関東化学株  Cat.No.34069-96 Cat.No.34109-43	

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
57	前処理なし	溶媒抽出法	DB-5MS Agilent Technologies. Length 60M, Diam 0.250mm, Film 0.25um	東京化成工業株式会社	
59	液体窒素を用いて冷凍粉碎を行った(凍結破砕法)。	IEC62321-8準拠 精密定量法(超音波溶解-再沈殿法)	J&W Scientific HP-5MS Length : 30m I.D. : 0.250mm Film : 0.25 μ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準品(関東化学(株))</li> <li>・フタル酸ジイソニル(DI NP-2)(関東化学(株))</li> <li>・フタル酸ジ-n-ブチル標準品(関東化学(株))</li> <li>・フタル酸ベンジルn-ブチル標準品(関東化学(株))</li> <li>・フタル酸ジ-n-オクチル(関東化学(株))</li> <li>・Diisodecyl Phthalate(東京化成工業(株))</li> <li>・フタル酸ジイソブチル標準品(関東化学(株))</li> <li>・フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3, 4, 5, 6-d4(関東化学(株))</li> </ul>	
60	凍結粉碎 ↓ ソックスレー抽出(ヘキサン) ↓ ロータリーエバポレーター	GC-MS	Agilent J&W VF-5ms 0.25mm×30m 0.25 μ m	富士フィルム和光純薬(株)  関東化学株式会社  アキュスタンダード	
63	冷凍粉碎 ソックスレー抽出	GC/MS SIM	DB-5HT 内径 0.25mm 膜厚 0.1 μ m 長さ 15m	SPEX社製 混合標準液	-

表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
67	ソックスレー抽出法	GC-MS	Agilent J&W GC Columns DB-5MS 30m, $\phi$ 0.250mm, 0.25 $\mu$ m	和光純薬工業株式会社	
68	凍結粉碎 ↓ 試料採取 ↓ ソックスレー抽出 (ヘキサン;6時間以上) ↓ 濃縮 (エバポレーター;圧力: 180 barr、浴温:37°C) ↓ 定容 ↓ 機器分析	GC-MS (島津製作所 GCMS-QP2010 Plus)	J&W DB5MS(長さ:30 m、内径:0.25 mm、膜厚:0.25 $\mu$ m)	富士フィルム和光純薬	
69	凍結粉碎 ソックスレー抽出	GC-MS	VF-5ms 内径0.25mm 長さ30m 膜厚0.25 $\mu$ m	Accustandard	
71					



表B. 4 フタル酸エステルの分析方法と条件(原則として、試験所からの報告のままの表現で記載した)

分析法(大別)→	溶媒抽出法				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
72	超音波	GC-MS	DB-5HT 15m × 250um × 0.10um	AccuStandard	
75	ソックスレー抽出	GC/MS分析	メーカー:Agilent 銘柄:DB-5MS 内径:0.25mm 長さ:30m 膜厚:0.25 μ m	SPEX	

表B. 4 フタル酸エステ.

分析法(大別)→	スクリーニング法(S法)				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
1					
3					
5	凍結粉碎あり	Py-GC/MS	DB-5MS(30m×0.25mm×0.25μm)	SPEX社製	
8					
9					
11					

表B. 4 フタル酸エステ.

分析法(大別)→	スクリーニング法(S法)				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
12					
13					
16					
19					
20	Pyro-GC/MS	GC/MS	FRONTIER LAB (UA5-30M-0.25F)  Length : 30m I.D. : 0.25m Film : 0.25 $\mu$ m	Py-GC/MS用フタル酸エ ステル含有標準試料	

表B. 4 フタル酸エステ.

分析法(大別)→	スクリーニング法(S法)				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
21					
23					
29	Direct analysis	IEC 62321-8	DB5MS 15m x 0.25mm x 0.25um	Shimadzu	
30	熱抽出	IEC62321-8 Ed1.0:2017	ZB-5ms(30m x i.d.0.25mm x 0.25mm)	SPEX	
31	Py/熱脱離法	GC/MS法	Ultra ALLOY-PBDE 長さ15m 0.25I.D. df=0.05 μm ジーエルサイエンス(株)	7種フタル酸エステル 標準試料 (P/N: 225-31003-91) (株)島津製作所	
32	カッティング	IEC62321-8	ZB-1HT 15mm x 0.25mm x 0.10μm	ポリ塩化ビニル(フタル酸エステル分析用) NMIJ CRM 8152-a 産業技術総合研究所	

表B. 4 フタル酸エステ.

分析法(大別)→	スクリーニング法(S法)				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
42		IEC62321-8準拠	agilent Ultra-2 50m x 0.32mm x 0.52 μm	島津製作所 Py-GC/MS用フタル酸エステル含有 各1000ppm 標準試料	
45					
48					
55					
56					

表B. 4 フタル酸エステ.

分析法(大別)→	スクリーニング法(S法)				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
57					
59					
60					
63	冷凍粉碎	GC/MS SIM	UA-5(MS/HT) 内径 0.25mm 膜厚 0.25 μm 長さ 30m	SPEX社製 認証標準物質	-

表B. 4 フタル酸エステ.

分析法(大別)→	スクリーニング法(S法)				
試験所番号↓	試料前処理	分析方法	カラム(銘柄とサイズ)	検量線用標準物質メーカー	その他
67					
68					
69					
71	超音波抽出法	GC-MS	Rxi-5ms 30m × 250um × 0.25um	SpexCertiPrep	

# 第15回 プラスチック中有害成分分析 技能試験実施要領

公益社団法人 日本分析化学会  
プラスチック分析技能試験実行委員会  
委員長 須藤 和冬

## 1. 分析試料

### (1) ポリエステル試料

形状：ディスク状（40 mm 径×4.0 mm 厚、約 8 g）

参加希望に応じて、下記の試料が配布されます。

化学分析用試料	記号： 15 L（低濃度）、	記号： 15 H（高濃度）	計 2 個
塩素化学分析用試料	記号： 15 Cl		計 1 個
蛍光 X 線分析用試料	記号： 15 LX（低濃度）、	記号： 15 HX（高濃度）	計 2 個

### (2) ポリエチレン試料・・・冷蔵保存が必要です。

形状：粒状（2～3 mm 径、約 3 g）

参加希望に応じて、下記の試料が配布されます。

フタル酸エステル分析用 記号 15P

試料は（1）ポリエステル：常温保管、試料（2）ポリエチレン：冷蔵保存が必要です。

## 2. 分析対象

### (1) ポリエステル試料

Pb, Cd, 全 Cr, Hg, 全 Br, 全 Cl, PBDEs, (計 7 項目)。

PBDEs は、15 H に含まれています。

試料中の各成分の含有率は、おおよそ 5 ～ 250 μg/g の範囲に入るように調製しております。

### (2) ポリエチレン試料

DEHP：フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

BBP：フタル酸ブチルベンジル

DBP：フタル酸ジ-n-ブチル

DIBP：フタル酸ジイソブチル

DINP：フタル酸ジイソノニル

DIDP：フタル酸ジイソデシル

DNOP：フタル酸ジ-n-オクチル

試料中の各成分の含有率は、おおよそ 1000 μg/g になるように調製しております。

## 3. 分析方法

### [1] 化学分析法 (Pb, Cd, 全 Cr, Hg, 全 Br, 全 Cl)

酸分解しやすいように試料を破砕した後、化学分析方法によって分析し、各成分含有率を求める。試料の破砕方法は、添付資料の「プラスチックディスク試料の破砕方法」又は類似の方法とし、外部からの汚染に注意する。

化学分析方法は、例えば、以下のような分析方法あるいは日常、実施している分析方法による。採用した分析方法は、報告シートに指定されたコード番号で記載する（規格としては、IEC 62321 シリーズ、日本分析化学会規格-JSAC-D1001:2010 “有機化学材料中のカドミウム、鉛、クロミウム、水銀及び臭素の化学分析方法”がある）。塩素分析は、日本分析化学会規格-JSAC-D1001:2010 の臭素分析法に準じる。

#### (1) 密閉系酸分解－誘導結合プラズマ質量分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr 及び Hg の  $m/z$  におけるイオン電流を測定し、Pb、Cd、Cr 及び Hg を定量する。

#### (2) 密閉系酸分解－誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波加熱分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

#### (3) 開放系酸分解－誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硝酸を含む適切な混酸で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr によ



Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

**(3) 開放系酸分解—誘導結合プラズマ発光分光分析法**

試料を硝酸を含む適切な混酸で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

**(4) 硫酸炭化・灰化融解—誘導結合プラズマ発光分光分析法**

試料を硫酸で炭化し、低温灰化し融解後、適当な酸で抽出したのち、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

**(5) 密閉系酸分解—還元気化原子吸光分析法**

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波分解し、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。

**(6) 還流冷却 / 酸分解—還元気化原子吸光分析法**

試料を硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウム溶液で分解する。尿素溶液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溶液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) 溶液を加えて 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。

**(7) 加熱気化—金アマルガム原子吸光分析法**

試料を加熱し、発生する Hg 蒸気を金アマルガムにした後、再加熱して Hg 蒸気による原子吸光を測定し、Hg を定量する。

**(8) 石英ガラス管燃焼—イオンクロマトグラフィー**

試料を、石英ガラス管内で酸素及びアルゴン気流中で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br、Cl を定量する。

**(9) フラスコ燃焼—イオンクロマトグラフィー**

試料を、酸素を十分に充てんした燃焼フラスコ内で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br、Cl を定量する。

**(10) その他の方法**

1) 開放系酸分解—誘導結合プラズマ質量分析法

2) 還流冷却 / 酸分解—誘導結合プラズマ質量分析法

3) 還流冷却 / 酸分解—誘導結合プラズマ発光分光分析法

4) 開放系酸分解—原子吸光分析法

5) EN112 (BS) 法

**[2] 化学分析法 (PBDEs)**

IEC 62321-6 による。MS フルスキャンを行って Hepta 24, Octa 12, Nona 3, Deca 1 の異性体を分析し、各同族体にまとめて報告することとする。自試験所独自の分析方法による場合は、報告シートのコメント欄にその旨注記する。PBDEs については、高濃度試料のみを分析する。

**[3] 化学分析法 (フタル酸エステル)**

試料は冷蔵保存が必要です。

IEC 62321-8 による。ソックスレー抽出法又は超音波溶解—再沈法のどちらかの溶媒抽出法を選択し

GC-MS 測定を行う。フタル酸エステルの測定は、なるべく 1 ヶ月以内に実施して下さい。

スクリーニング法を行ってもよいが、溶媒抽出法での報告を必ず行うこと。溶媒抽出法は報告シート 4,5 に記載、スクリーニング法は報告シート 6(S 法), 7(S 法)に記載してください。

**[4] 蛍光X線分析法**

各試験所の標準的な方法による。

下に蛍光X線分析法で樹脂試料を測定する場合の注意事項を記す。ただし、これらの事項は一般的な注意事項であり、測定法は測定に用いる装置の推奨条件によるものとする。

**(1) 標準物質の材質**

蛍光X線の自己吸収量の違いにより測定試料と標準物質の材質が異なると測定誤差が生じる。試料内部での自己吸収量を補正する材質補正機能により、異なる材質の標準物質を用いることができる装置もある。材質補正などがない場合は、測定試料と同じ材質の標準物質を用いる。

**(2) 標準物質の厚み**

測定試料と標準物質の厚みが異なると蛍光X線の励起領域に差ができるため測定誤差が生じる。散乱線のX線強度を用いて目的元素のX線強度を規格化することにより、厚み補正を行うことができる装置もある。厚み補正がない場合は、測定試料と標準物質の厚みを揃える。

### (3) ピークの重なり (エネルギー分散型の場合の注意事項)

エネルギー分散型 (EDS) の場合、ピークが重なり合う場合があるため、以下の点に注意する。

**Pb 測定：** 樹脂試料の Pb 測定にあたっては、通常 Pb-La 線を用いる。Pb-L $\beta$  線は、多くの樹脂に難燃剤として含まれている Br の K $\alpha$  線と K $\beta$  線の間に位置するため、検出感度が十分得られない場合があるためである。ただし、Pb-La 線を用いる場合、As (砒素) の K $\alpha$  線と重なるため As を含有している試料の場合は注意が必要である。

**Cd 測定：** 樹脂試料の Cd 測定にあたっては、通常 Cd-K $\alpha$  線を用いる。ただし、高濃度の Pb を含有する試料の場合は、Pb の La 線+L $\beta$  線のサムピークが Cd-K $\alpha$  線の位置に重なるため、試料電流などの測定条件に注意する必要がある。また、難燃剤として Br を大量に含有する試料の場合、Br-K $\alpha$  線のサムピークが Cd-K $\alpha$  線の近傍に検出されるため、Br の影響を受ける場合があるため注意が必要である。

**Cr 測定：** 樹脂試料の Cr 測定にあたっては、通常 Cr-K $\alpha$  線を用いる。塩化ビニール試料の場合は、CL-K $\alpha$  線のサムピークが Cr-K $\alpha$  線の近傍に検出されるため影響を受ける場合があるため注意が必要である。

**Hg 測定：** 樹脂試料の Hg 測定にあたっては、通常 Hg-La 線を用いる。Hg-K $\beta$  線は、多くの樹脂に難燃剤として含まれる Br-K $\alpha$  線と重なるため通常は分析に用いない。照射する一次X線の出力を大きくすると Hg 成分の一部が揮散する恐れがある。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。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
- 2) 大気雰囲気下の場合 : 0.25 kW 以下
- 3) 真空雰囲気 で Cu フィルターを入れた場合 : 0.5 kW 以下

**Br 測定：** 樹脂試料の Br 測定にあたっては、通常 Br-K $\alpha$  線を用いる。Br-K $\alpha$  線は、Hg-L $\beta$  線の近傍に検出されるため影響を受ける場合があるので、注意が必要である。

## 4. 分析回数と報告桁数

### (1) 化学分析法

1 試料について 2 個の分析を行う。2 個の分析は試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行 (並行) して行う。

分析結果は、有効数字 4 桁目を四捨五入して 3 桁 (統計処理上) で報告する。分析条件に関する事項を様式に従って報告する。

### (2) 蛍光X線分析法

1 試料について同一面上の異なる分析点で 2 回の分析を行う。2 個の測定作業は引続いて短時間内に行う。

分析結果は、有効数字 4 桁目を四捨五入して 3 桁 (統計処理上) で報告する。分析条件と使用した標準物質に関する事項を様式に従って報告する。

## 5. 報告の仕方

分析結果報告シートは、本会ホームページに掲載されます。報告シートをダウンロードして分析結果を入力し、同じホームページ上でアップロードしてください。もし、ホームページ上でのアップロードに不都合が生じた場合は、事務局までお問い合わせください。

### 報告シートのダウンロードとアップロードの仕方

日本分析化学会ホームページ (<http://www.jsac.jp>→Navigation (左カラム) →技能試験→2-3 プラスチック成分分析→「第 15 回プラスチック中有害成分分析技能試験」の結果報告シート Excel ファイルをダウンロードし、結果と分析条件など必要事項をご記入のうえ、同じ結果報告シート欄のここをクリックし記載された手順でアップロードしてください。

## 6. 報告期限 2019年6月14日

## 7. 技能試験結果の評価と日本分析化学会からの報告書の送付

- (1) Pb, Cd, 全Cr, Hg, 全Br, 全Cl, PBDEs 及びフタル酸エステル (計8項目)の各成分の実測含有率を判定対象とします。
- (2) ISO/IEC 17043 に従い、 $z$  スコアを表示します。
- (3) 統計手法はロバスト法\*を適用します。この場合、平均値及び標準偏差は化学分析法による値を基準にします。  
\* 技能試験に関する国際規格 ISO 13528:2015 C.2 による。
- (4) スケジュール  
分析結果の報告締切り：2019年6月14日  
中間報告書の発行送付：2019年7月19日（インプット数字と統計処理方法などについて試験機関サイドでの確認などをしていただきます）。  
最終報告書の発行送付：2019年8月23日
- (5) 試験機関名は、記号(コード番号)で表示します。他者に貴試験機関の結果が知られることはありません。事務局には守秘義務があり、試験結果情報が外部に漏れることはありません。また参加機関名の一覧表も掲載しません。但し、最終報告書の内容は、他機関の要求に応じてその全て又は一部を提供又は文書に掲載することがあります。

以上の内容に関する問い合わせは、下記問い合わせ先まで e-mail 又はファックスにてお願いします。電話での問い合わせには対応いたしかねますので、あらかじめご了承下さい。

#### 問い合わせ先

〒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  
(公社)日本分析化学会 技能試験委員会事務局  
E-mail : [pro.test@jsac.or.jp](mailto:pro.test@jsac.or.jp) TEL : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書  
第 15 回プラスチック中有害成分分析  
最終報告書  
2019 年 8 月 30 日発行

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ  
公益社団法人日本分析化学会

電話：03-3490-3351

FAX：03-3490-3572

©2019 公益社団法人日本分析化学会