

鉛フリーはんだ認証標準物質の安定性評価結果 (第2回)

2022-4-20

1. 安定性試験の方法

(1) 試料の選択

在庫の標準物質から任意のディスク試料を選択した。

(2) 分析対象成分

原則として認証値の付与された成分 Pb、Cd、Ag 及び Cu とした。

(3) 分析方法

共同実験の際に使用した分析方法と同等であることを前提に、JIS Z 3910:2008 年版「はんだ分析方法」も参考に、独立した2回の分析を行うものとした。

表3に今回の各試験所の試料前処理方法と分析法を示した。

(4) 分析試験所数

付与値を決めた共同実験時の結果から適切な技能を有すると思われる5試験所に依頼した。

注：統計上また経験上5試験所以上の平均値はばらつきが少ないため。図-1参照。

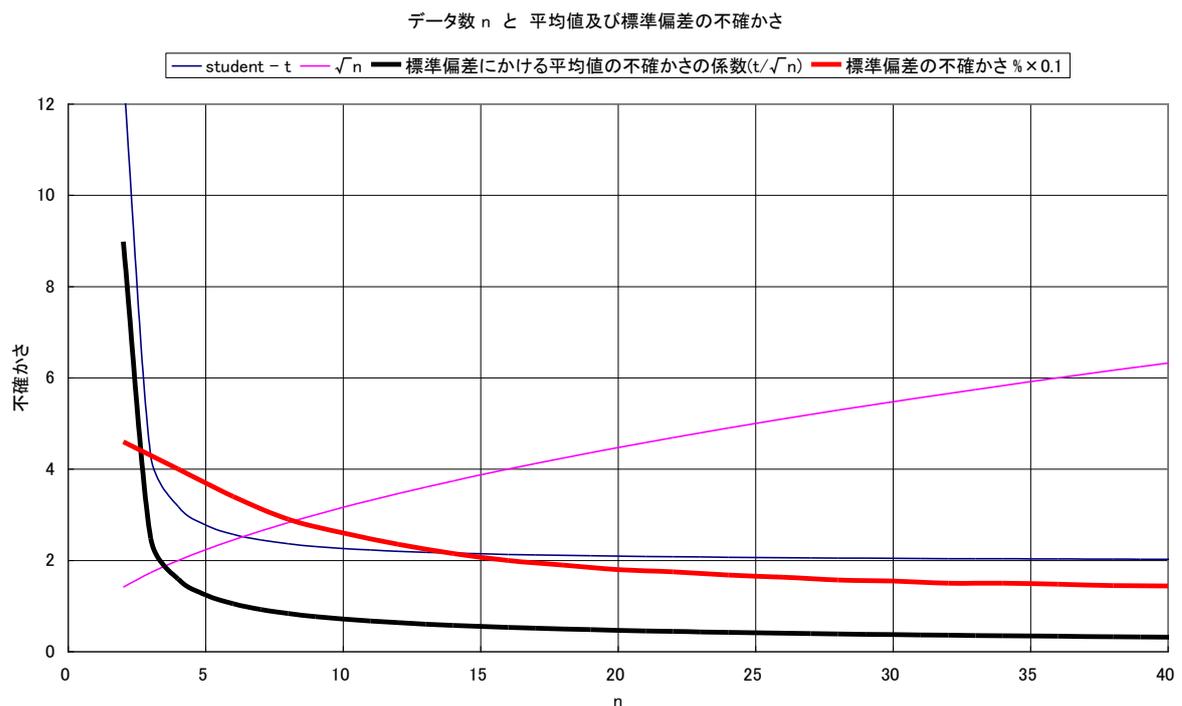


図-1 平均値の不確かさ (黒の太線)

(5). 安定性の評価

認証値とその不確かさ及び安定性試験における付与値のその不確かさを使って下記の判定を行う。

En の絶対値 ≤ 1 安定
 En の絶対値 > 1 不安定

但し、

$$En = (x - X) / (U_{95\% x}^2 + U_{95\% X}^2)^{0.5} \dots \dots \dots (B1)$$

ここで x : 安定性試験付与値
 X : 認証値
 $U_{95\% x}$: 安定性試験付与値の不確かさ
 $U_{95\% X}$: 認証値の不確かさ
 但し、 $U_{95\%} = t \times SD_R / \sqrt{N}$
 ここで t : スチューデントの t
 SD_R : 所間標準偏差
 N : 採用データ数 (試験所数)

2. 分析試料と成分

JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134 (4水準)

金属成分蛍光X線分析用認証標準物質 ディスク状試料

試料形状 : 30mm 径×2.0mm 厚さ、 各1個

分析成分、濃度(認証値概略) 単位 : mg/kg、質量分率 (%) 及び認証時期と経過年数

標準物質名	元素名	濃度	単位	認証共同実験 年月/認証年月	経過年数
JSAC 0131	Pb	13.9	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0131	Cd	<3	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0131	Ag	0.488	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0131	Cu	0.102	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0132	Pb	520.9	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0132	Cd	88.0	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0132	Ag	2.98	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0132	Cu	1.01	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0133	Pb	1022	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0133	Cd	832	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0133	Ag	3.41	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0133	Cu	0.756	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0134	Pb	2007	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0134	Cd	1530	mg/kg	2009.01/07	13
JSAC 0134	Ag	3.91	質量分率 (%)	2009.01/07	13
JSAC 0134	Cu	0.513	質量分率 (%)	2009.01/07	13

* 試料 JSAC 0131 Cd の分析値は参考値です。

3. 分析方法

1. (3) の分析方法により、独立した試料採取・分析を2回行い、その平均値を統計処理した。報告数値の桁数は、有効数字5桁目を四捨五入して4桁とした。

4. 参加試験所

・株式会社 コベルコ科研 高砂事業所 化学分析センター
・株式会社 産業分析センター 技術開発部
・株式会社 日立ハイテクサイエンス アプリケーション開発センタ
・株式会社 東レリサーチセンター 無機分析化学研究部
・株式会社 三井化学分析センター 構造解析研究部

* 1. 参加試験所番号は認証時、共同実験で任意に用いた番号を使用しております。

* 2. 上記試験所の順番と試験所番号は関係がありません。

5. 結果

共同実験の年月：2008年11月～2009年1月

認証年月日：2009年6月8日

ミニ共同実験（安定性確認試験）月：2022年1月～3月

共同実験からの経過年月：13年

表-1 に各試験所の測定値を示す。（#： $|z| \geq 3$ ）

表-2 に En 数を含めた統計指標を示す。

図-2 に認証値とその統計指標とともに各試験所の測定値を示す。

6. 評価

・全ての元素で En 絶対値 < 1 であり、JSAC 鉛フリーはんだ認証標準物質は、認証時の共同実験から13年間、付与値の不確かさの範囲内で安定であった。安定性の評価基準（別紙）により、有効保存期間を更に10年間延長する。

以上

表-1 各試験所報告値

分析所番号	4	6	8	9	10
JSAC 0131-Pb	16.12	13.76	11.85	13.44	13.47
z-score	10.999	1.204	-6.724	-0.145	0.000
	#		#		
JSAC 0131-Ag	0.4876	0.4937	0.4675	0.4947	0.4786
z-score	0.000	0.548	-1.785	0.637	-0.801
JSAC 0131-Cu	0.1015	0.1023	0.1020	0.0998	0.0999
z-score	0.000	0.516	0.323	-1.107	-1.026
JSAC 0132-Pb	524.1	535.8	545.0	524.8	522.3
z-score	-0.086	1.263	2.329	0.000	-0.294
JSAC 0132-Cd	85.18	91.28	84.50	82.49	85.74
z-score	0.000	6.642	-0.734	-2.926	0.615
		#			
JSAC 0132-Ag	3.013	2.895	3.025	3.013	2.998
z-score	0.044	-10.270	1.088	0.000	-1.305
		#			
JSAC 0132-Cu	1.010	0.981	1.040	0.999	0.996
z-score	1.029	-1.766	3.989	0.000	-0.320
			#		
JSAC 0133-Pb	993.6	989.9	1044	1012	1010
z-score	-1.236	-1.514	2.555	0.113	0.000
JSAC 0133-Cd	817.2	876.7	834.5	834.0	825.1
z-score	-2.411	6.128	0.072	0.000	-1.277
		#			
JSAC 0133-Ag	3.410	3.247	3.325	3.436	3.392
z-score	0.287	-2.315	-1.062	0.702	0.000
JSAC 0133-Cu	0.7562	0.7214	0.7555	0.7564	0.7508
z-score	0.162	-8.531	0.000	0.212	-1.187
		#			
JSAC 0134-Pb	1954	1929	2069	1993	1995
z-score	-1.299	-2.148	2.515	0.000	0.050
JSAC 0134-Cd	1507	1586	1545	1543	1510
z-score	-1.387	1.615	0.076	0.000	-1.273
JSAC 0134-Ag	3.920	3.829	3.825	3.903	3.885
z-score	0.652	-1.019	-1.092	0.330	0.000
JSAC 0134-Cu	0.5112	0.4996	0.5325	0.5091	0.5050
z-score	0.446	-2.067	5.091	0.000	-0.903
			#		

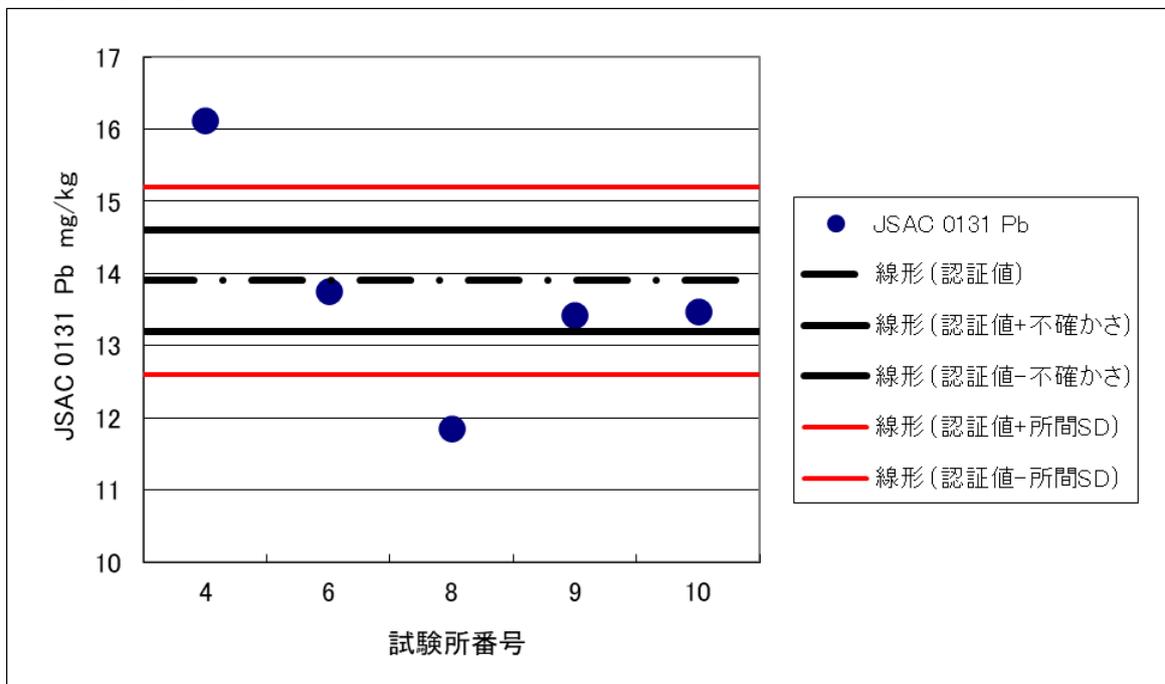
JSAC 0134-Cd	5	0	1537.90	1543.00	29.74	32.15	26.32	1.93	2.09	1.71
<i>z-score</i>		0%								
JSAC 0134-Ag	5	0	3.87	3.88	0.040	0.043	0.054	1.03	1.11	1.40
<i>z-score</i>		0%								
JSAC 0134-Cu	5	1	0.51	0.51	0.012	0.013	0.005	2.27	2.46	0.90
<i>z-score</i>		20%								

1530	17.0	0.5
3.91	0.03	-0.757
0.513	0.009	-0.10

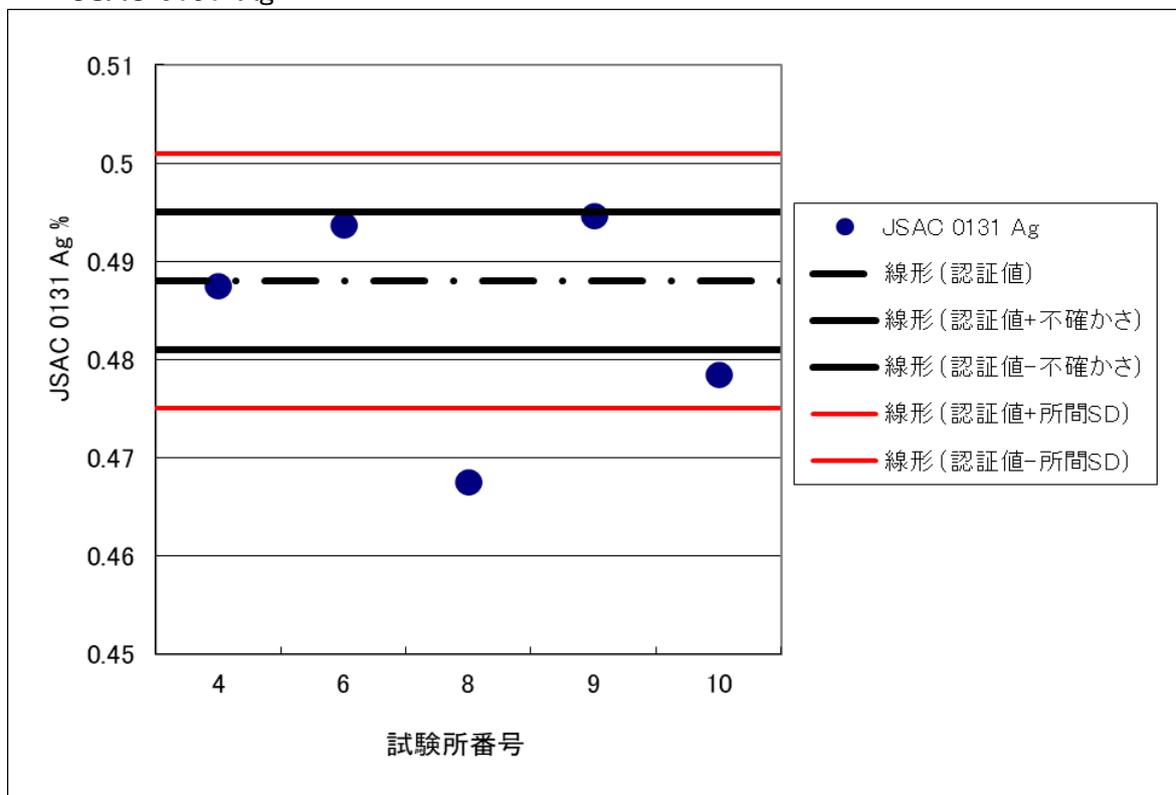
図-2 鉛フリーはんだ認証標準物質安定性試験結果：認証値と安定性試験の値

【JSAC 0131】

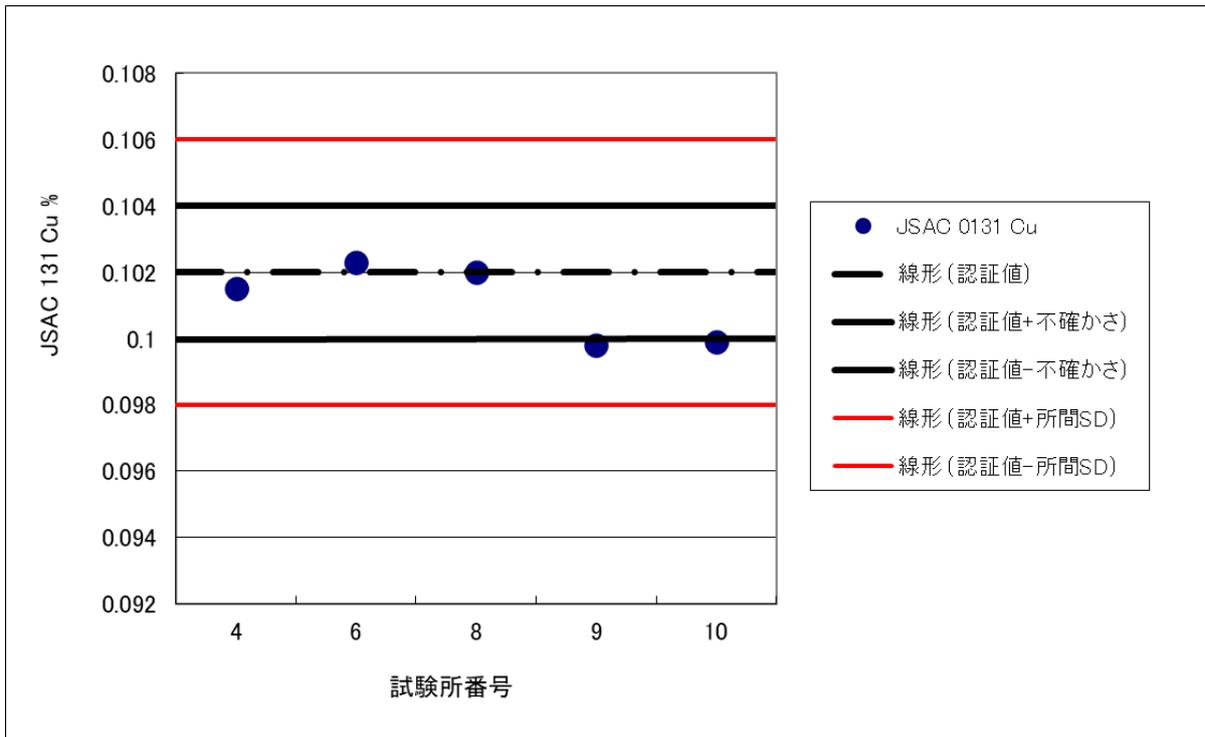
JSAC 0131-Pb



JSAC 0131-Ag

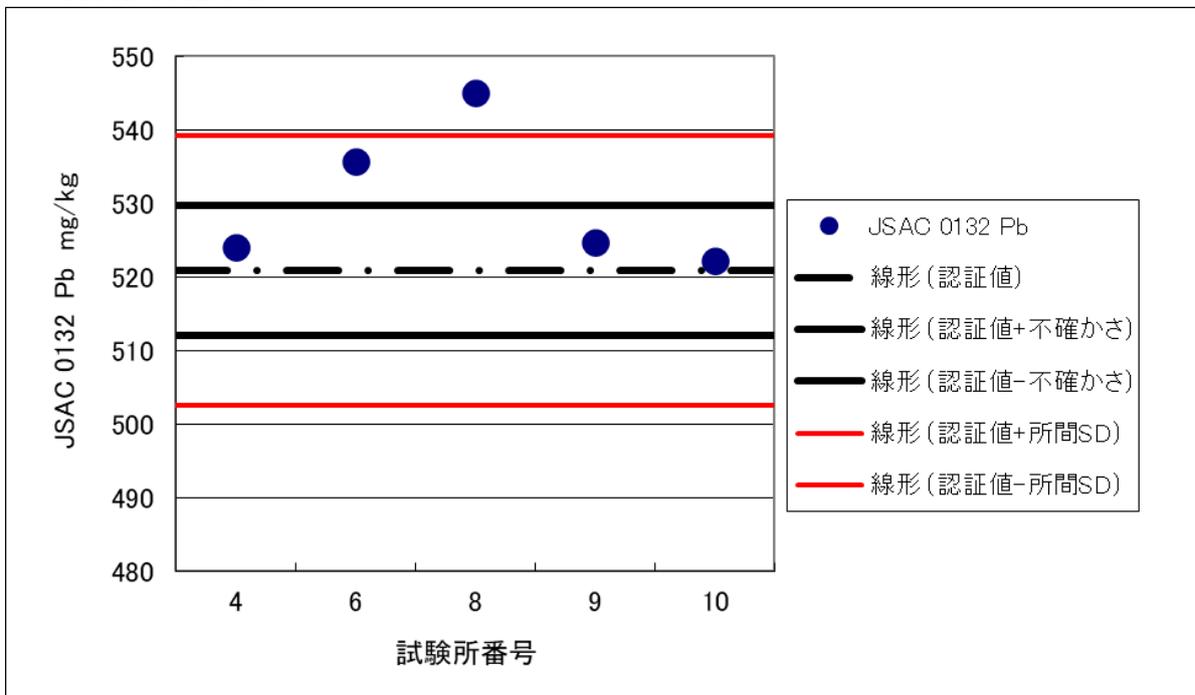


JSAC 0131-Cu

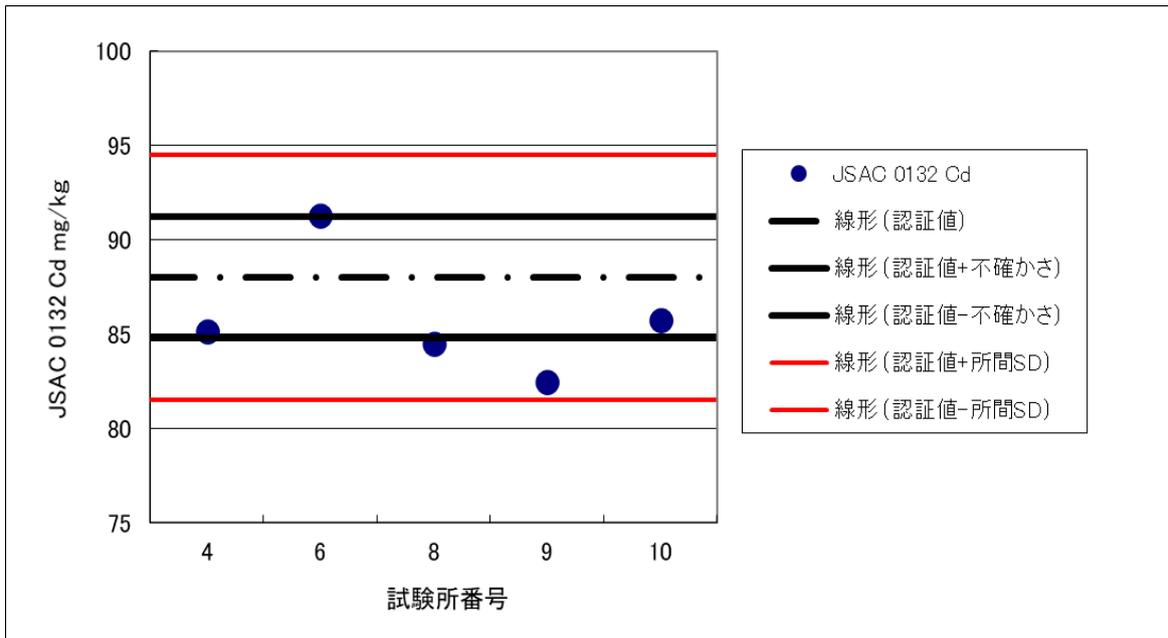


【JSAC 0132】

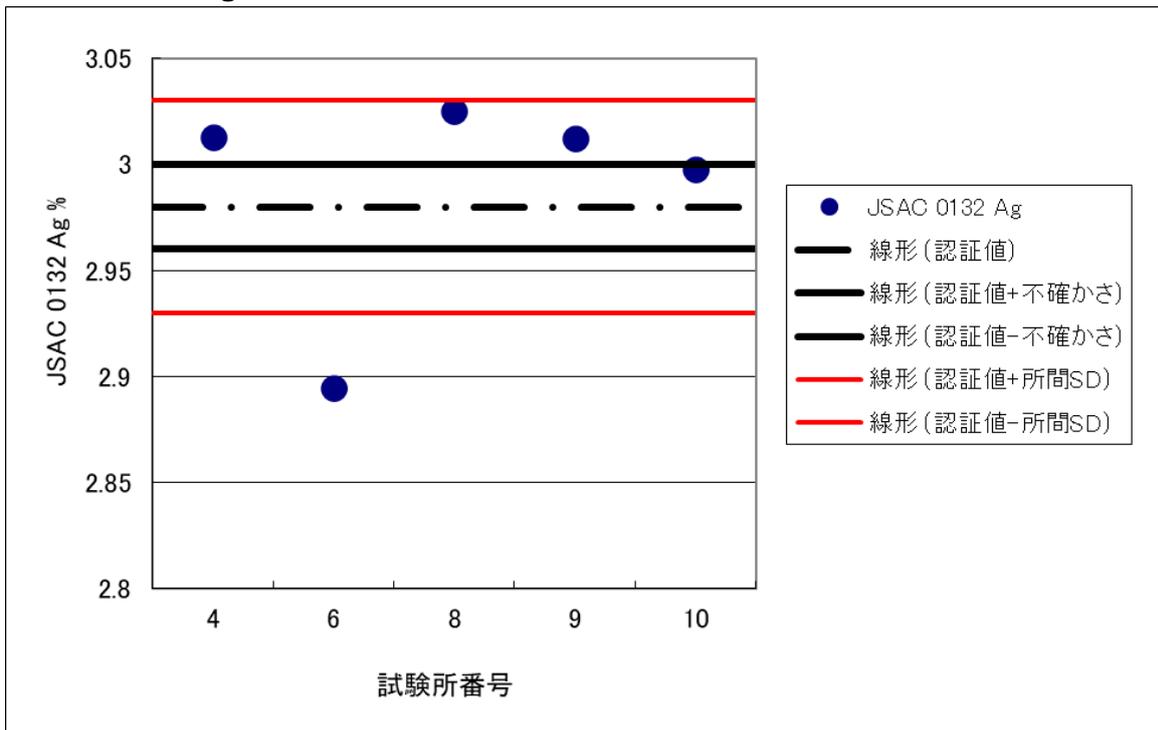
JSAC 0132-Pb



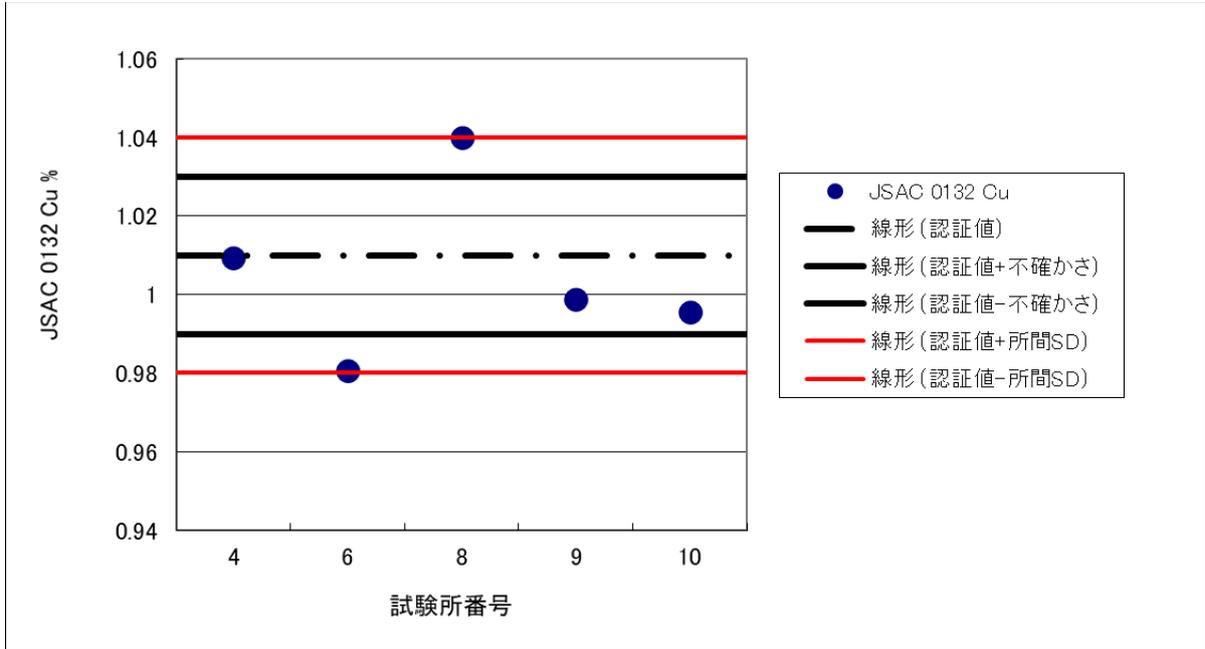
JSAC 0132-Cd



JSAC 0132-Ag

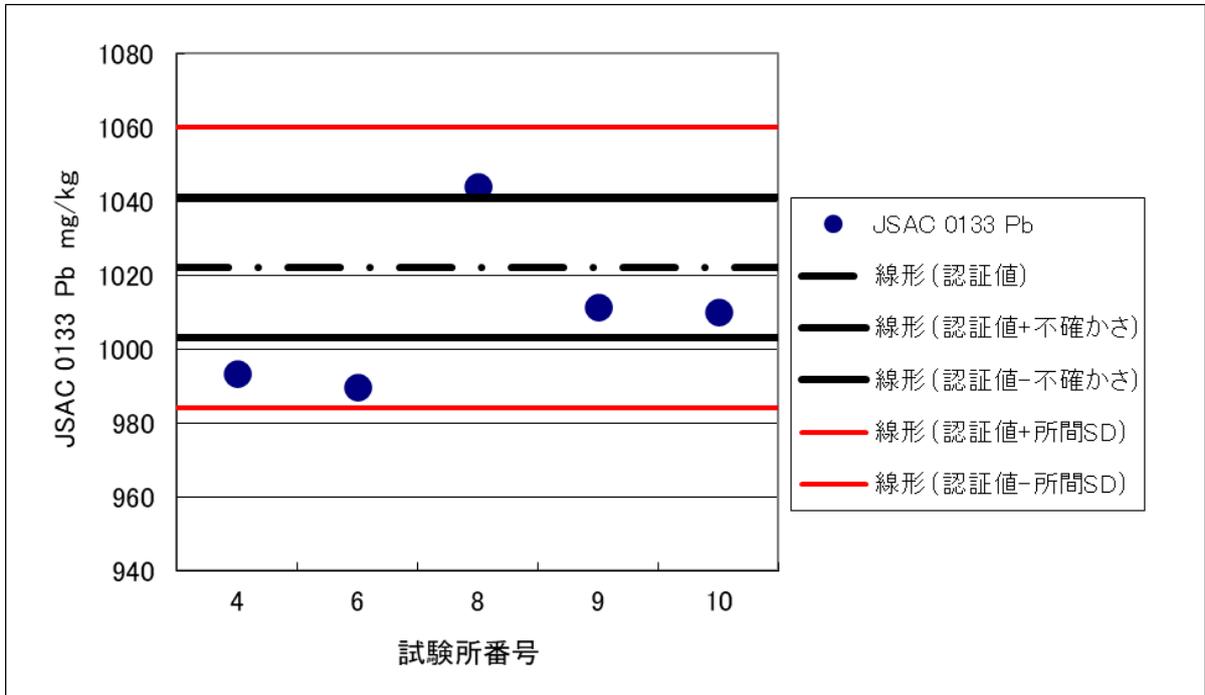


JSAC 0132-Cu

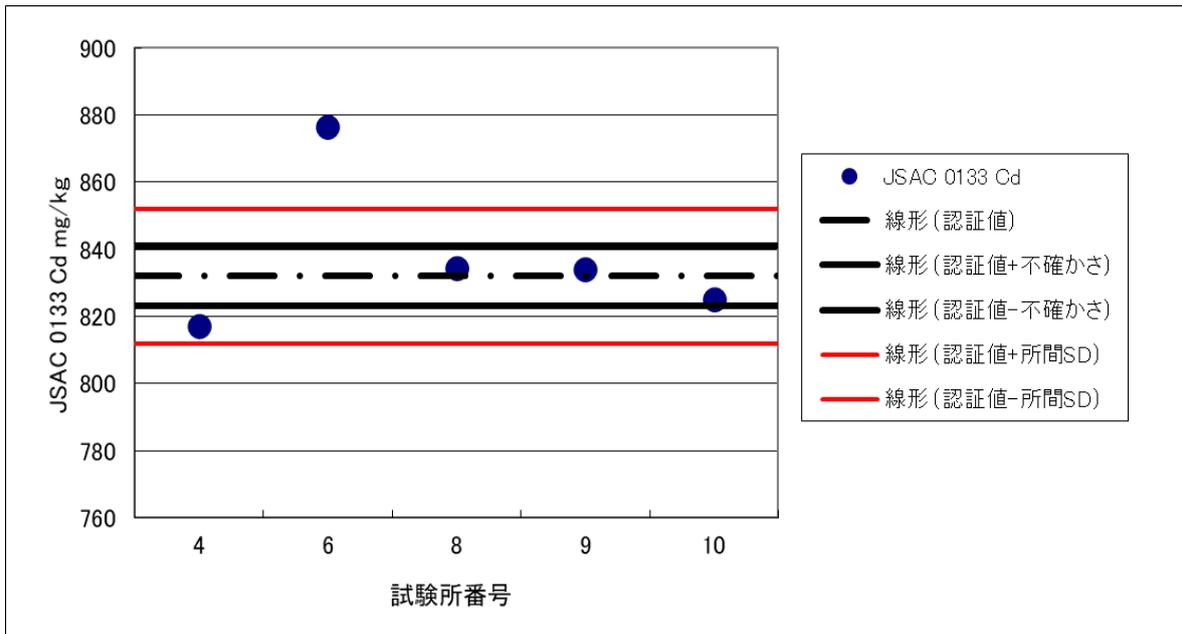


【JSAC 0133】

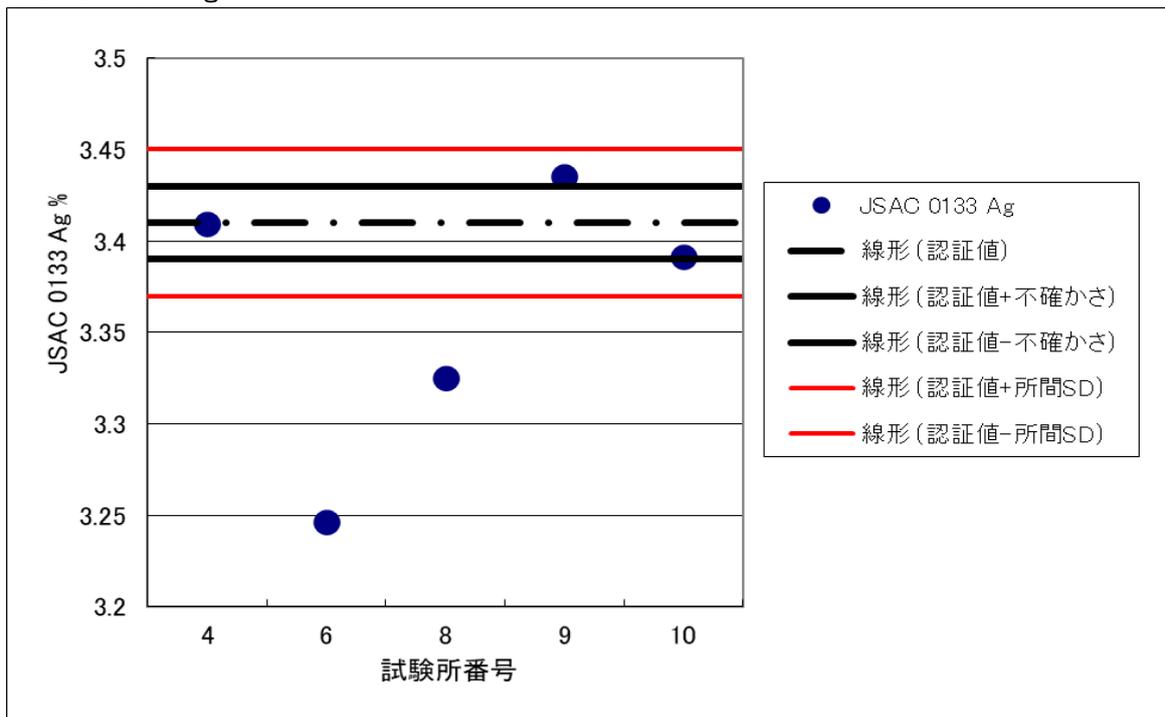
JSAC 0133-Pb



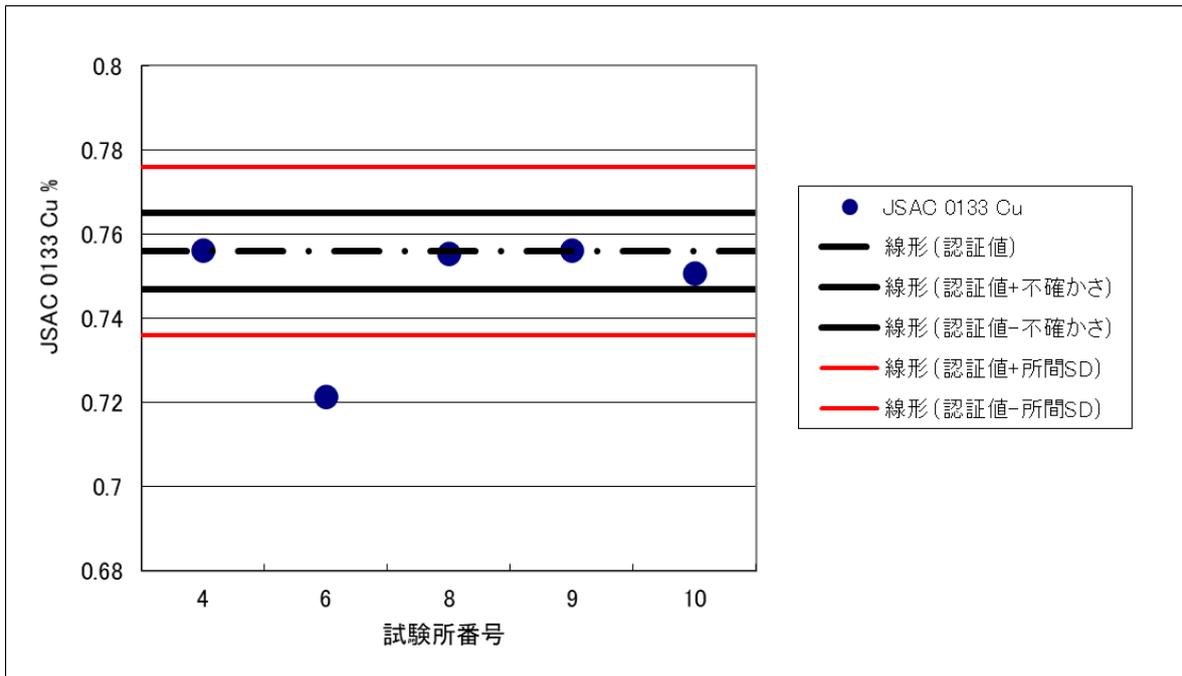
JSAC 0133-Cd



JSAC 0133-Ag

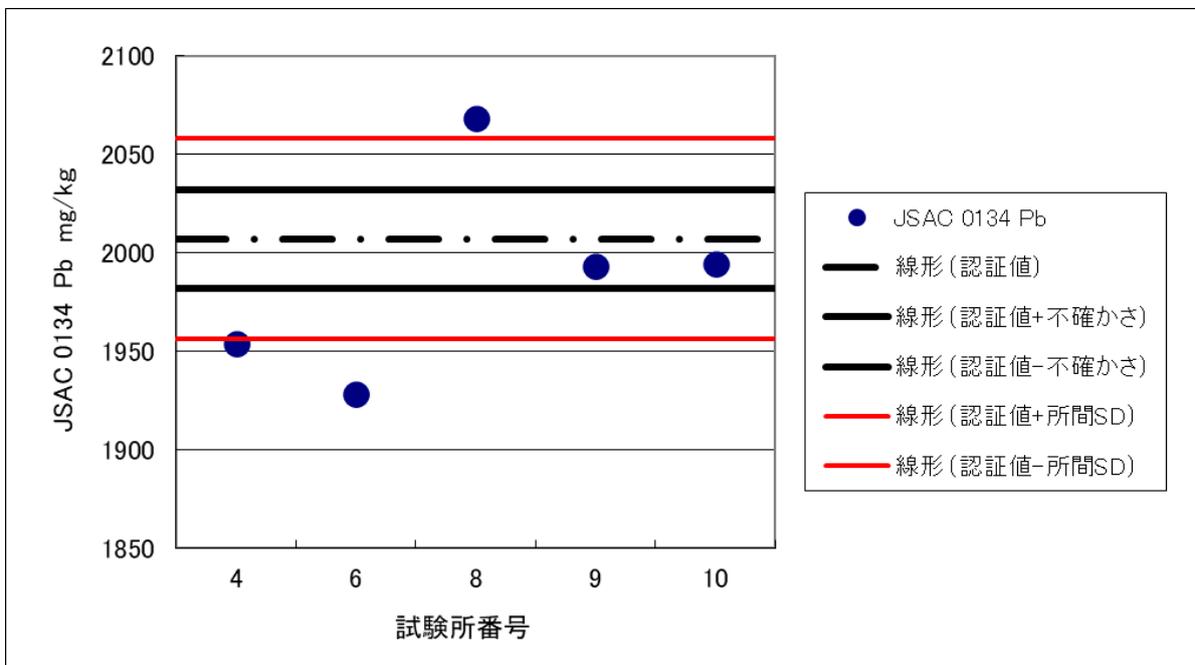


JSAC 0133-Cu

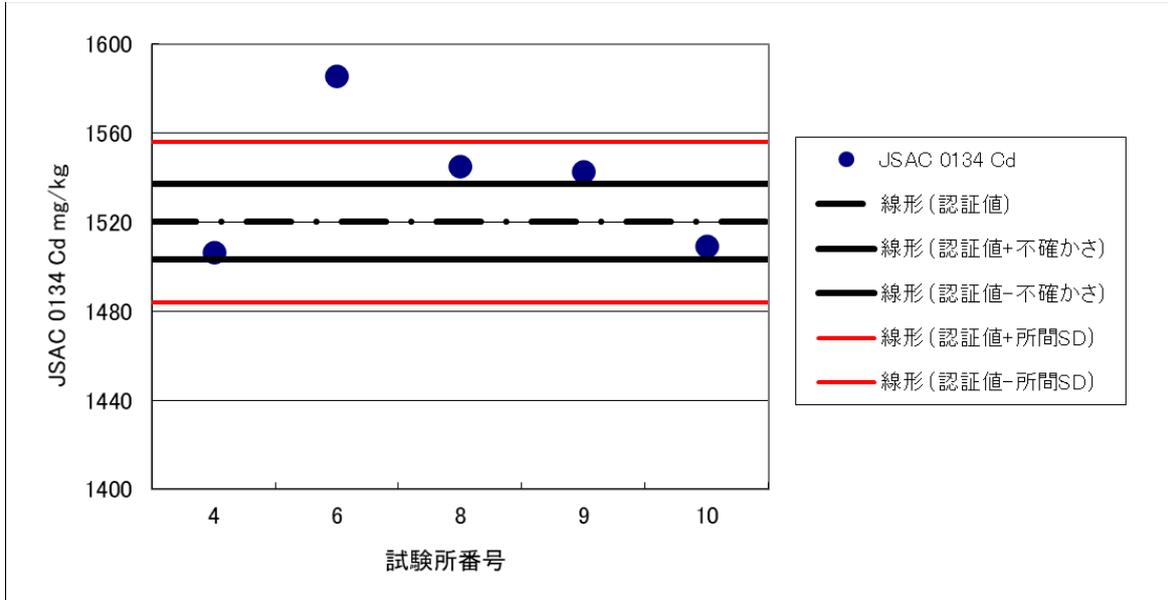


【JSAC 0134】

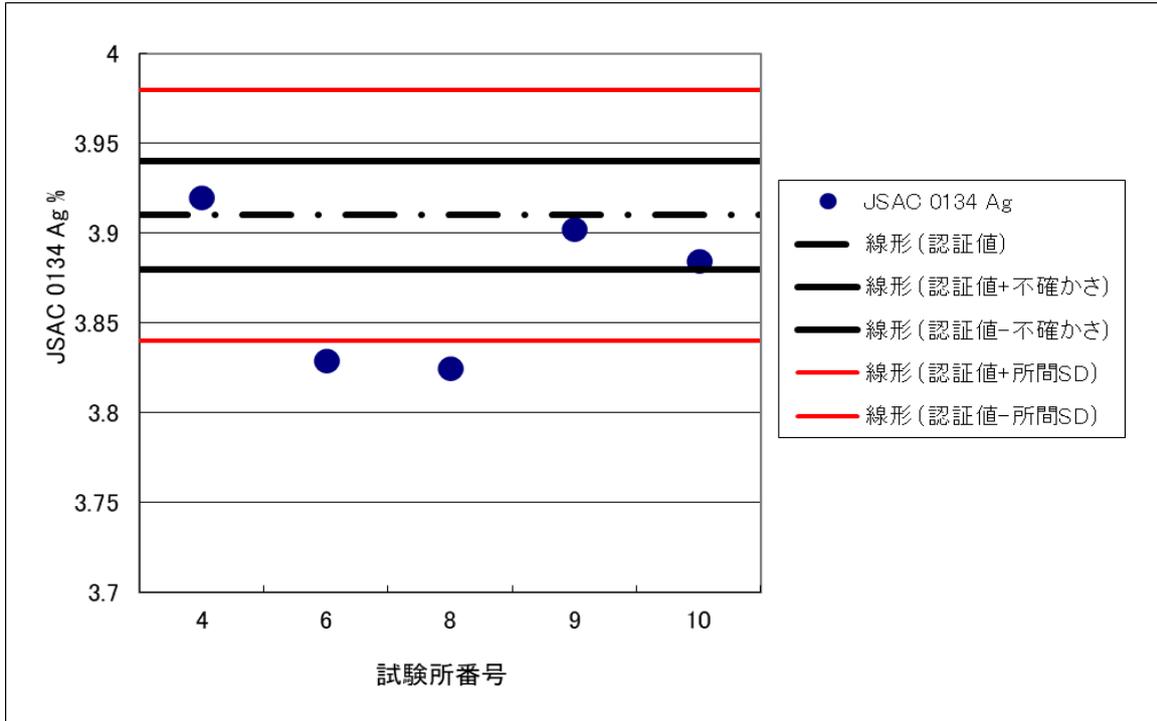
JSAC 0134-Pb



JSAC 0134-Cd



JSAC 0134-Ag



JSAC 0134-Cu

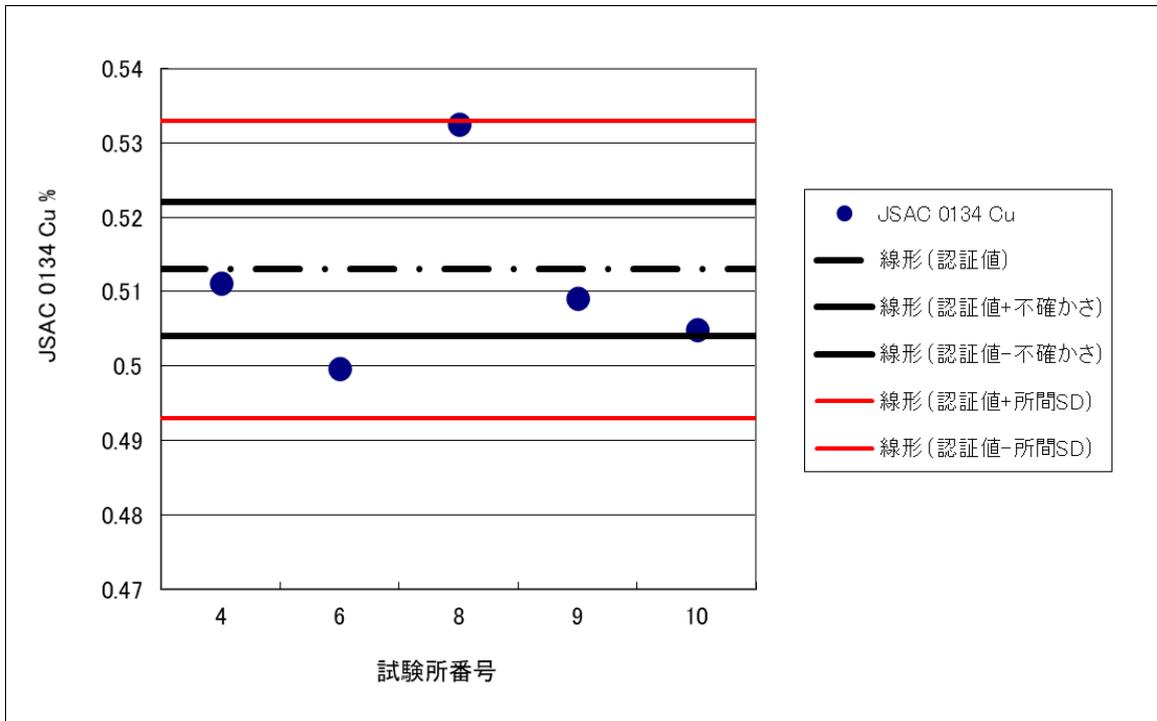


表 3. 各試験所の試料前処理方法と分析方法

【JSAC 0131】

試験所No	4		6		8		9		10	
方法区分	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法
JSAC 0131 Pb	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-MS	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-MS
JSAC 0131 Cd	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-MS	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-MS
JSAC 0131 Ag	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	チオシアン酸カリウム滴定法	純水と硝酸による煮沸溶解	チオシアン酸カリウム滴定法
JSAC 0131 Cu	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	切断した試料を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で溶解。適宜希釈して測定。	ICP-AES

【JSAC 0132】

試験所No	4		6		8		9		10	
方法区分	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法
JSAC 0132 Pb	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-MS
JSAC 0132 Cd	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-MS
JSAC 0132 Ag	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	チオシアン酸カリウム滴定法	純水と硝酸による煮沸溶解	チオシアン酸カリウム滴定法
JSAC 0132 Cu	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	切断した試料を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で溶解。適宜希釈して測定。	ICP-AES

【JSAC 0133】

試験所No	4		6		8		9		10	
方法区分	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法
JSAC 0133 Pb	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	切断した試料を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で溶解。適宜希釈して測定。	ICP-AES
JSAC 0133 Cd	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-MS
JSAC 0133 Ag	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	チオシアン酸カリウム滴定法	純水と硝酸による煮沸溶解	チオシアン酸カリウム滴定法
JSAC 0133 Cu	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	切断した試料を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で溶解。適宜希釈して測定。	ICP-AES

【JSAC 0134】

試験所No	4		6		8		9		10	
方法区分	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法	試料前処理方法	分析方法
JSAC 0134 Pb	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	切断した試料を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で溶解。適宜希釈して測定。	ICP-AES
JSAC 0134 Cd	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-MS
JSAC 0134 Ag	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	チオシアン酸カリウム滴定法	純水と硝酸による煮沸溶解	チオシアン酸カリウム滴定法
JSAC 0134 Cu	硝酸・塩酸混酸分解	ICP-AES	密閉系酸分解 + マイクロ波加熱分解	ICP-AES	前処理なし	スパーク放電発光分光分析	JIS Z 3910 版「はんだ分析方法」より	ICP-AES	切断した試料を秤取りし、硝酸およびふっ化水素酸で溶解。適宜希釈して測定。	ICP-AES

(公社) 日本分析化学会
標準物質 事務局

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304

TEL : 03-3490-3352

FAX : 03-3490-3572

E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp

web site : JSAC→検索 <http://www.jsac.jp>
