

# プラスチック標準物質の安定性評価結果 (第2回)

2011-07-28

## 1. 安定性試験の方法

### (1) 試料の選択

在庫の標準物質 JSAC 0632, JSAC 0625, JSAC 0652, JSAC 0655 の各々から任意の 7 個 (本・瓶) の試料を選択した。

### (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、具体的には、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” に従うものとした。

### (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 7 試験所に依頼した。

注:統計上また経験上 6 試験所以上の平均値はばらつきが少ないため。図-1, 図-2 参照。

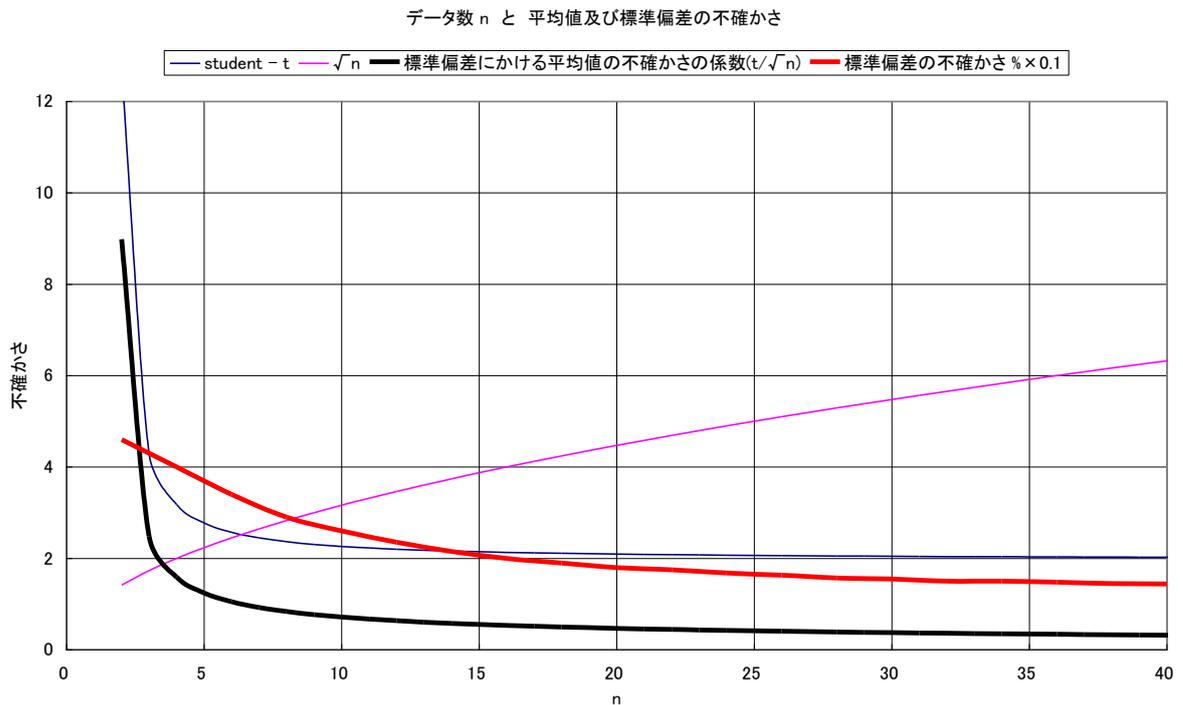


図-1 平均値の不確かさ (黒の太線)

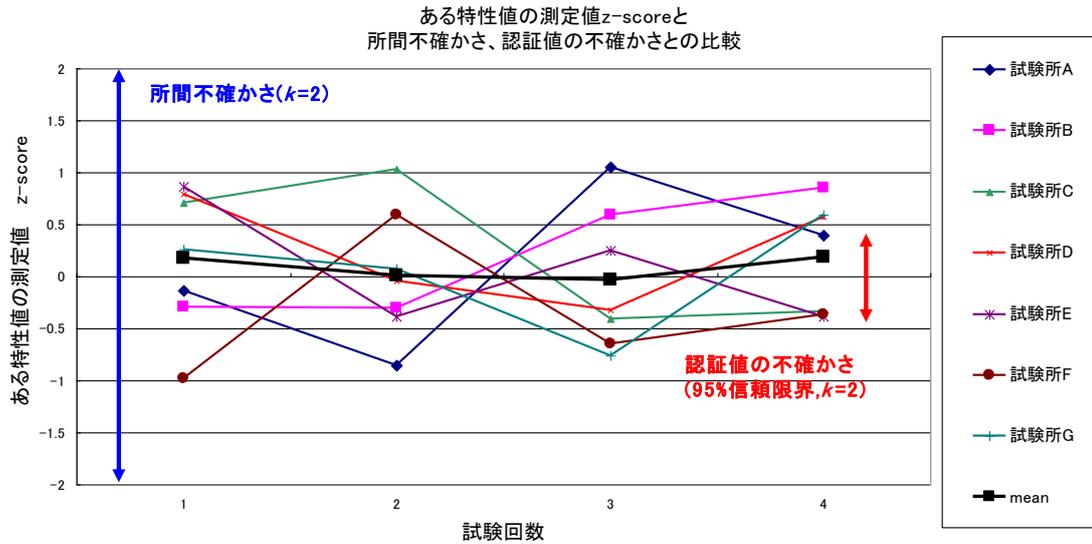


図-2 共同実験における7試験所の平均値

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。

$E_n$  の絶対値  $\leq 1$       安定  
 $E_n$  の絶対値  $> 1$       不安定

但し、

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

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)

$U_x$  (安定性試験付与値の不確かさ) は必ずしも  $U_X$  (認証値の不確かさ) に等しくないの  
 で、 $U_x = U_X$  として計算したものを  $E_n'$  として併記し、認証値の不確かさでの安定性の確  
 認を行った。

## 2. 分析試料と成分

形状：ディスク状（40 mm 径×4.0 mm 厚、約 8 g）

材質：ポリエステル

分析対象 Pb, Cd, (全) Cr, Hg, (全) Br

分析成分、濃度(認証値概略) 単位：μg/g 及び認証時期と経過年数

標準物質名	元素名	濃度	認証共同実験年月/認証年月	経過年数
JSAC 632	Pb	93	2006-05/2006-07	5
JSAC 632	Cd	46	2006-05/2006-07	5
JSAC 632	Cr	93	2006-05/2006-07	5
JSAC 632	Hg	59	2006-05/2006-07	5
JSAC 625	Hg	244	2005-08/2005-11	5.5
JSAC 652	Br	106	2007-02/2007-05	4
JSAC 655	Br	993	2007-02/2007-05	4

## 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。

## 4. 参加試験所

・(株)分析センター
・コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 材料技術研究所
・(財)化学物質評価研究機構 東京事業所
・(株)東レリサーチセンター無機分析化学研究部
・(株)島津テクノロジー
・東邦化研(株) 環境分析センター
・(株)三井化学分析センター 構造解析研究部 岩国解析グループ

## 5. 結果

2011 年 6 月～7 月にかけてミニ共同実験を行った。

表-1 に各試験所の分析値を示す。

表-2 に統計指標を示す。

表-3, 図-1 に En を示す。

注：表中の試験所番号は、上記 4. の試験所順位とは無関係である。

## 6. 評価

全ての元素で En 絶対値  $\leq 1$  であり、JSAC プラスチック標準物質は 5 年間、付与値の不確かさの範囲内で安定であったといえる。

以上





表 2 安定性試験の統計指標

	N	$ z  \geq 3$	average	median	U95%*	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob
JSAC 0632 Pb	7	1	92.08	91.35	1.83	1.98	1.15	2	2	1
		14%								
JSAC 0632 Cd	7	1	45.35	45.55	0.80	0.86	0.61	2	2	1
		14%								
JSAC 0632 Cr	7	1	92.61	92.35	1.92	2.08	1.00	2	2	1
		14%								
JSAC 0632 Hg	7	2	59.83	59.84	1.05	1.13	0.43	2	2	1
		29%								
JSAC 0625 Hg	7	0	242.56	245.41	10.94	11.83	9.67	5	5	4
		0%								
JSAC 0652 Br	7	1	108.58	110.60	7.10	7.67	5.31	7	7	5
		14%								
JSAC 0655 Br	7	1	984.27	981.50	23.09	24.96	11.36	2	3	1
		14%								

表3 プラスチック標準物質安定性試験結果：En数による認証値との比較

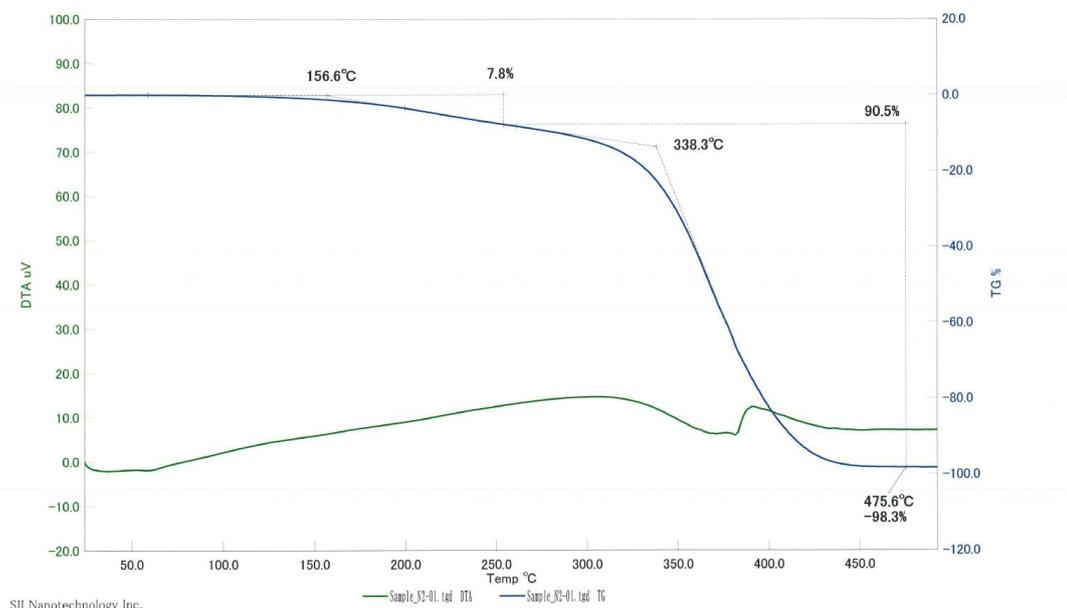
	average	U95%*	認証値	不確かさ	En
JSAC 0632 Pb	92.08	1.83	92.9	1.5	-0.3
JSAC 0632 Cd	45.35	0.80	46.1	0.6	-0.8
JSAC 0632 Cr	92.61	1.92	93.3	2.2	-0.2
JSAC 0632 Hg	59.83	1.05	59.4	1.8	0.2
JSAC 0625 Hg	242.56	10.94	244.4	6.3	-0.1
JSAC 0652 Br	108.58	7.10	105.8	3.6	0.3
JSAC 0655 Br	984.27	23.09	993.0	23.0	-0.3

## 参考資料：

### 1. 熱分析データ

類似の標準試料を熱分析を行った。これから 150℃以上になると次第に質量が減少することがわかる。

モジュール:	TG/DTA	温度プログラム:		コメント:				
データ名:	Sample_N2-01.tgd	℃	℃	℃/min	min	s	オペレータ: SIINT K. Shibata	
測定日付:	2011/03/24	1*	0	500	10	0	0.5	ガス1: N <sub>2</sub> 200ml/min
サンプル名:	Sample							パン: Al open
サンプル質量:	8.104 mg							
リファレンス名:	None							
リファレンス質量:	0.000 mg							



参考図 1 熱分析データ

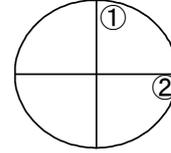
## プラスチック標準物質安定性に関する試料秤量と密度計算

2011/4/22  
環境テクノス株式会社

プラスチック標準物質の質量、直径、厚みを測定し、密度計算を行う。

### 質量測定

使用機器： 島津製作所 電子天秤 BX-320H 最小表示量0.001g



### 直径・厚み測定

使用機器： Mitutoyo Digimatic Caliper CD-15CX 最小表示量0.01mm

同一試料においても試料の測定位置では差が見られる試料もあったため、対角2箇所にて直径、厚みの測定を行うこととした。それぞれ直径①、直径②、厚み①、厚み②とした。



直径測定



厚み測定

### 密度計算

密度は下記の式にて計算した。

$$\text{密度} = \text{質量} / \left( \frac{\text{直径①}}{2} * \frac{\text{直径②}}{2} * (\text{厚み①} + \text{厚み②}) / 2 * \pi \right) * 1000$$

単位: 密度(g/cm<sup>3</sup>)、質量(g)、直径(mm)、厚み(mm)

測定日	質量(g)	直径①(mm)	直径②(mm)	厚み①(mm)	厚み②(mm)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	質量(g)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
2011/4/20	5.900	39.55	39.57	3.98	3.98	1.206		
"	5.843	39.38	39.37	3.98	3.98	1.206		
"	5.817	39.35	39.35	3.97	3.97	1.205		
"	5.819	39.37	39.35	3.98	3.98	1.202		
"	5.813	39.32	39.34	3.97	3.97	1.205		
"	5.847	39.40	39.33	3.99	3.99	1.204		
"	5.886	39.47	39.40	3.99	3.99	1.208		
"	5.912	39.53	39.54	3.99	3.99	1.207		
"	5.843	39.49	39.53	3.99	3.99	1.194	mean	5.792
"	5.784	39.29	39.35	3.98	3.98	1.197	SD	0.030
"	5.770	39.33	39.32	3.99	3.99	1.191		
"	5.770	39.40	39.32	3.97	3.97	1.194		
"	5.794	39.48	39.45	3.97	3.97	1.193		
"	5.870	39.47	39.55	3.98	3.98	1.203		
"	5.855	39.45	39.40	3.98	3.98	1.205		
"	5.836	39.35	39.35	3.98	3.98	1.206		
"	5.791	39.40	39.32	3.98	3.99	1.194		
"	5.745	39.18	39.23	3.99	3.99	1.193		
平均	5.828	39.40	39.39	3.98	3.98	1.201		
標準偏差	0.047	0.092	0.096	0.008	0.008	0.006		
RSD%	0.806	0.234	0.244	0.190	0.197	0.494		

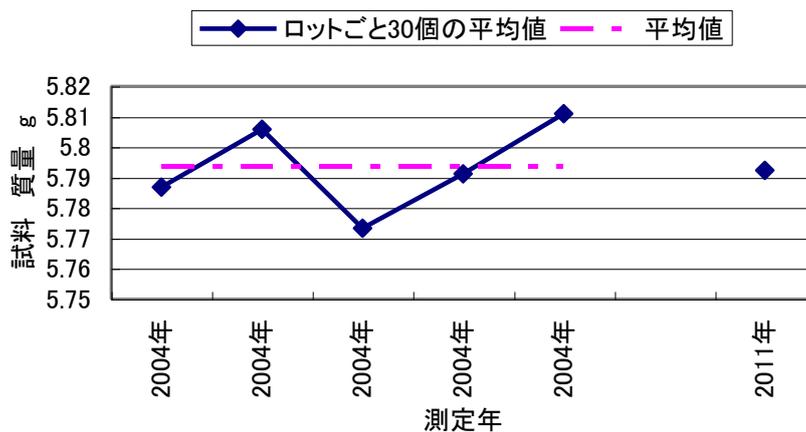
密度 = 質量 / (直径①/2 \* 直径②/2 \* (厚み① + 厚み②) / 2 \* π) \* 1000  
 単位: 密度(g/cm<sup>3</sup>)、質量(g)、直径(mm)、厚み(mm)

Table 1 研磨前後の試料重量

Lot. No.	試料重量 / g		ロットごと30個の平均値
	研磨前	研磨後	
1	7.0277 (2.1)	5.7867 (0.30)	2004年 5.7867
2	7.1538 (3.8)	5.8057 (0.46)	2004年 5.8057
3	7.1215 (3.2)	5.7733 (0.50)	2004年 5.7733
4	7.2228 (3.1)	5.7911 (0.36)	2004年 5.7911
5	7.3260 (5.1)	5.8109 (0.50)	2004年 5.8109

( ): Relative standard deviation ; n = 25.

2011年 5.7922



ロットごとのばらつき: 0.3%

認証値の不確かさは最小で1%で、試料質量のばらつきはその範囲内  
 7年後もロット後とばらつきの範囲内