

フタル酸エステル分析用プラスチック候補標準物質 安定性評価結果

2019-12-30

1. いきさつ

第 15 回プラスチック技能試験に使用したフタル酸エステル入りポリエチレン試料を標準物質として頒布するにあたり、その安定性を評価するためのミニ共同実験を行った。

2. 安定性試験の方法

(1) 試料の選択

第15回プラスチック技能試験に用いたフタル酸エステル分析用ポリエチレン試料から、11 瓶の試料を任意に抽出した。

(2) 分析対象成分

上記技能試験で実施した下記の 7 異性体について分析を行った。

DEHP, BBP, DBP, DIBP, DINP, DIDP, DNOP

(3) 分析方法

技能試験の際と同様に、IEC 62321-8 に規定された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 測定を行った。独立した 2 回の分析を行った。

報告値の桁数は、有効数字 5 桁目を四捨五入して 4 桁とした

(4) 分析試験所数

フタル酸エステル分析技能試験の結果が良好で、適切な技能を有すると思われる 11 試験所に依頼した。

注：統計上及び経験上、平均値のばらつきを小さくするため、品質マニュアルでは、安定性試験の試験所数を 6 以上としている。図-1 参照。

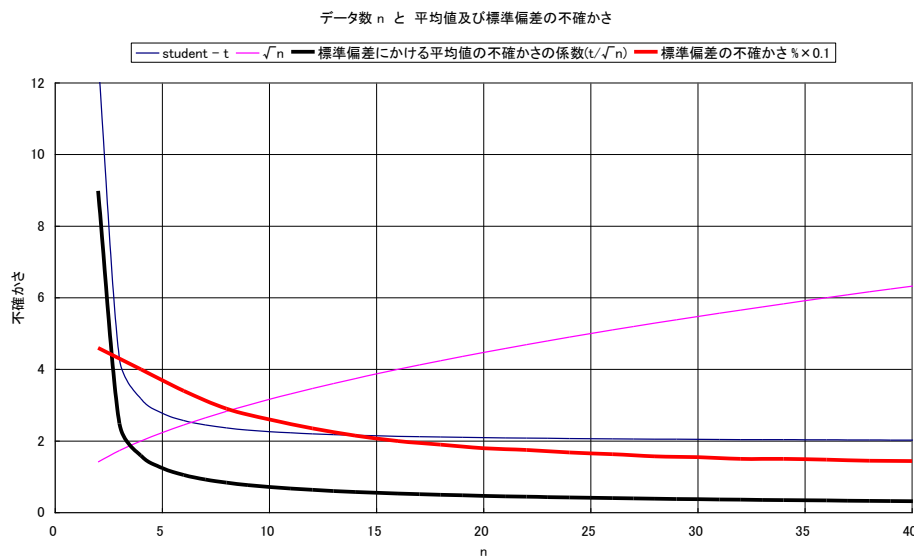


図-1 平均値の不確かさ (黒の太線)

(5). 安定性の評価方法

技能試験での付与値とその不確かさ及び安定性試験における付与値とその不確かさを使って下記の判定を行う。

$$\begin{aligned} |E_n| &\leq 1 && \text{安定} \\ |E_n| &> 1 && \text{不安定} \end{aligned}$$

但し、

$$E_n = (x - X_0) / (U_{95\% x}^2 + U_{95\% 0}^2)^{0.5} \dots \dots \dots (B1)$$

ここで x : 安定性試験時の付与値
 X_0 : 技能試験時の付与値
 $U_{95\% x}$: 安定性試験時の付与値の不確かさ
 $U_{95\% 0}$: 技能試験時の付与値の不確かさ

但し、不確かさは全試験所データのメディアン^{95%}の95%信頼限界。 $t \times NIQR / \sqrt{N/2}$ で計算し、 $NIQR$ を標準偏差とみなして計算したもの。 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。

また、安定性試験時の付与値の不確かさを、技能試験時の付与値の不確かさと同じ値を使って計算したものを E_n 数として掲載した。

3. 参加試験所

11 試験所に試料を配布し、下記の9 試験所から測定結果を受けた。この順番と試験所番号との関係はない。

- 信越ポリマー株式会社 分析センター
- 矢崎総業(株) 技術研究所 解析技術センター
- SGS ジャパン株式会社
- 株式会社産業分析センター
- 内藤環境管理株式会社
- 株式会社 環境アシスト
- ユーロフィン・フードアンドプロダクト・テストイング株式会社
- 一般財団法人 化学研究評価機構 高分子試験・評価センター 東京事業所
- 沖エンジニアリング株式会社

3. 実施期間

技能試験の実施期間：2019年3月12日～6月14日
安定性試験の実施期間：2019年11月1日～12月27日

4. 安定性試験結果

(1) 表-1 に各試験所の測定値を示す。異性体名の前の記号 15P は第 15 回技能試

験用と同ロットの試料を使用したことを意味する。

第 15 回技能試験では 7 異性体すべての z スコアの絶対値が 3 未満の試験所に依頼したが、安定性試験では BEHP, DBP, DINP で各々 1 試験所の z スコアの絶対値が 3 を超えた。

- (2) 表-2 に安定性試験の統計指標を示す。その右に技能試験時のメディアン、メディアン の 95%信頼限界、 SD (従来法の室間標準偏差の推定値)及び $NIQR$ (ロバスト法による室間標準偏差の推定値)を示す。両者を比較して有意差の有無を検定するための指標 E_n 数を示す。安定性試験でのメディアン の 95%信頼限界は、技能試験のそれよりも一般的に大きい。これは、安定性試験の参加試験所数が技能試験時より少ないためである。このため、安定性試験時のメディアン の 95%信頼限界を、より小さい技能試験時のものに置き換えて E_n '数を計算して併記した。いずれの異性体も、 E_n 数及び E_n '数の絶対値が 1 未満で、有意差はないと判定できる。
- (3) DEHP, BBP, DBP, DIBP の 4 異性体について、技能試験と安定性試験を行った 3 月から 12 月にかけて、各試験所で試験日と測定値との関係を図-1 に示す。また、各異性体についての回帰式を併記している。測定のばらつき(所間標準偏差)に比べて変化の傾向は小さく、 E_n 数 及び E_n '数の絶対値が 1 未満であることを視覚的に認識できる。

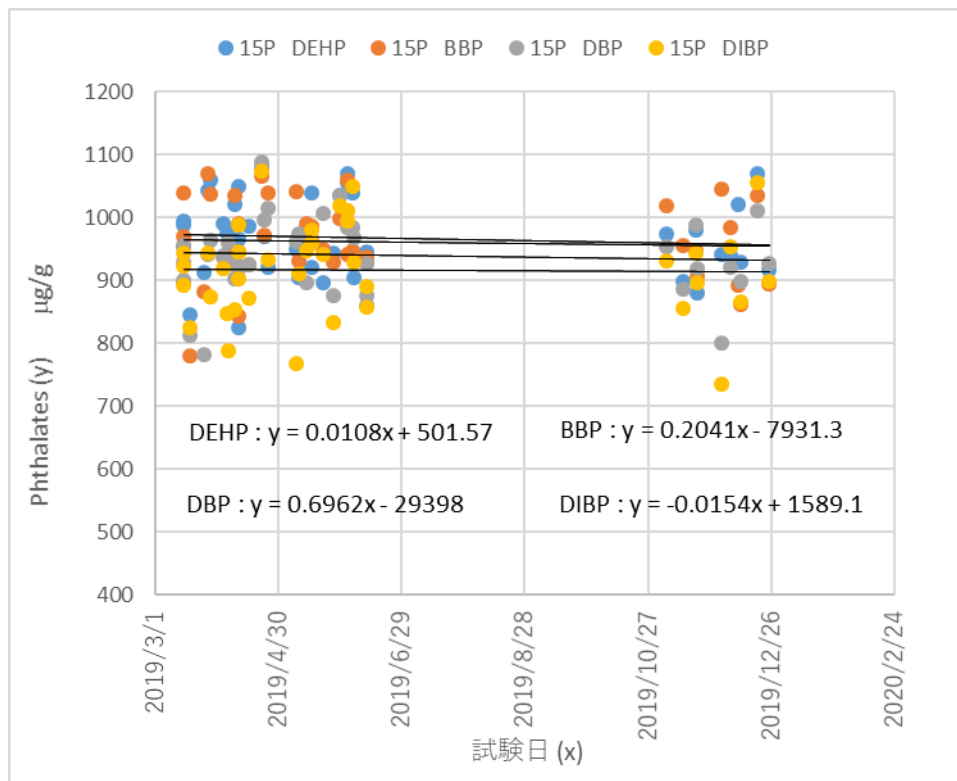


図-1 技能試験と安定性試験の実施期間 3 月から 12 月 (10 ヶ月間) の測定値

- (4) 表-3 に試験機関ごとの前処理方法と分析方法を示す。

表-2 第15回プラスチック中有害成分分析 技能試験試料の安定性試験結果

統計計算結果

第15回技能試験結果

安定性評価 E_n 数

	N	$ z \geq 3$	average	median	$U95\%*$	SD	$NIQR$	$U95\%*$ $CV\%$	$CV\%clas$	$CV\%rob$	median	$U95\%*$	SD	$NIQR$	E_n	E_n'
15P DEHP	9	1 11%	959.32	941.50	56.72	59.48	37.81	6	6	4	970.00	44.19	191.52	90.09	0.40	0.46
15P BBP	9	0 0%	960.78	955.50	123.98	65.22	82.64	13	7	9	948.00	38.18	228.13	77.84	-0.06	-0.14
15P DBP	9	1 11%	886.85	919.50	74.70	122.37	49.79	8	14	5	940.13	26.13	195.76	53.28	0.26	0.56
15P DIBP	9	1 11%	859.73	896.50	96.75	159.86	64.49	11	19	7	922.50	36.63	160.91	72.28	0.25	0.50
15P DINP	9	1 11%	942.11	972.50	75.58	63.58	50.38	8	7	5	973.60	68.17	190.45	95.29	0.01	0.01
15P DIDP	9	0 0%	940.38	963.95	97.87	85.29	65.23	10	9	7	952.22	47.31	190.00	66.14	-0.11	-0.18
15P DNOP	9	0 0%	972.97	981.51	113.44	73.96	75.61	12	8	8	984.25	63.50	177.61	94.52	0.02	0.03

表-3 第15回 プラスチック分析技能試験試料安定性試験 フタル酸エステル 分析方法と条件

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
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)	
19	溶媒抽出	GC/MS	HP-5ms	関東化学株式会社	
20	凍結粉碎 ソックスレー抽出	GC/MS	DB-1HT (0.25mm \times 15m, 0.1 μ m)	関東化学	
21	超音波溶解—再沈法	GC/MS法	Ultra ALLOY-5(MS/HT) 30m \times 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	IEC62321-8	HP-5MS UI 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m	SPEC	
40	ソックスレー抽出法	GC/MS	DB-5MS 長さ 30m 膜厚 0.25 μ m 内径 0.25mm	フタル酸エステル類混合標準液 SPEX	
59	凍結粉碎法	IEC62321-8に準拠 精密定量法(超音波溶解-再沈殿法)	J&W Scientific HP-5MS Length:30m I.D.:0.25mm Film:0.25 μ m	フタル酸エステル類混合標準液 Ⅲ(6種)(関東化学(株)) Diisobutyl Pthalate Standard(関東化学(株)) Di-2-ethylhexyl pthalate-3,4,5,6-d4(関東化学(株))	
69	凍結粉碎 ソックスレー抽出	IEC62321-8	VF-5ms 0.25mm 30m 0.25um	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	

5. 結論

7 異性体で $|E_n| \leq 1$ であり、第 15 回プラスチック技能試験に使用した試料中のフタル酸エステルは、2019 年 3 月から 12 月までの 10 か月間、付与値の不確かさの範囲内で安定であったといえる。

この試料の標準物質としての有効保存期間は、品質マニュアルに準拠して、2019 年 12 月に、安定性が確認された期間 (10 か月) を加算して、2020 年 10 月とする。

以上