

*The Japan Society for Analytical Chemistry*

社団法人 日本分析化学会

## 認 証 書

### Certified Reference Material

JSAC 0131

JSAC 0132

JSAC 0133

JSAC 0134

### 鉛フリーはんだ認証標準物質 金属成分蛍光 X 線分析用

本標準物質は、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、銅(Cu)の含有率を認証したスズ(Sn) ベースのディスク状鉛フリーはんだである。表 1 にその成分含有率の認証値を示す。鉛フリーはんだに含まれるこれらの金属成分の蛍光 X 線分析にあたり、検量線作成あるいは、本標準物質も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。

本標準物質は、はんだの形状が直径 30 mm、厚さ 2.2 mm で、分析する片面を除いて樹脂に埋め込み、試料形状を直径 40 mm、厚さ 4.0 mm のディスク状に仕上げてあり、Pb、Cd、Ag、Cu の含有率がそれぞれ異なる 4 水準である。この 4 個を 1 セットとして紙製の箱に収納してある。

#### 使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、ディスクの側面を持つようにし、測定面には触れないように注意する。
2. 使用後は容器に標準物質を収納し、ふたを閉じておく。
3. ディスクの樹脂部は有機溶剤に侵されるので、有機溶剤に接触するような環境では使用しない。また、塩化ビニールシートなど、可塑剤を含む樹脂などの上に直接置かない。
4. 標準物質を用いて実試料の分析を行なうにあたっては、材質・厚さ・表面性状などの差異が X 線強度に影響を与えることを考慮する必要がある。
5. 本標準物質に含有される Sn, Ag, Cu, Pb, Cd は労働安全衛生法における化学物質に指定されているため取り扱いに注意する。

#### 蛍光 X 線測定上の注意

本標準物質は、金属試料であり調製時に結晶粒径をできるだけ小さくなるように作製しているが、粒径に起因する偏析も考えられるため、蛍光 X 線分析法による局所分析は適切ではなく、測定径はおおよそ 10 mm 以上で分析するのが望ましい。

#### 保管上の注意及び認証値の安定性

本標準物質は、使用後は必ず容器に戻し、冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには、容器をプラスチックフィルムバッグなどに入れておくのが安全である。

安定性又は有効期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、

今後定期的に安定性試験を実施し、本会誌・ホームページ等で報告する。

表 1 認証値 成分含有率

標準物質番号	単位	成分	注 1) 認証値 ± 不確かさ	所間標準偏差 注 2) (SD)	採用データ数 (N)	主な分析方法 番号は分析方法を示す 本文 認証値の決定 方法 1 . を参照
JSAC 0131	mg/kg	Pb	13.9 ± 0.7	1.3	18	(1),(2),(3),(5)
		Cd	(< 3) 注 3)	-	4	(1),(2),(3),(5)
	質量分率 (%)	Ag	0.488 ± 0.007	0.013	19	(1),(2),(4),(5)
		Cu	0.102 ± 0.002	0.004	20	(1),(2),(3)
JSAC 0132	mg/kg	Pb	520.9 ± 8.9	18.3	19	(1),(2),(3),(5)
		Cd	88.0 ± 3.2	6.5	19	(1),(2),(3),(5)
	質量分率 (%)	Ag	2.98 ± 0.02	0.05	17	(1),(2),(4),(5)
		Cu	1.01 ± 0.02	0.03	20	(1),(2),(3)
JSAC 0133	mg/kg	Pb	1022 ± 19	38	19	(1),(2),(3),(5)
		Cd	832 ± 9	20	20	(1),(2),(3),(5)
	質量分率 (%)	Ag	3.41 ± 0.02	0.04	18	(1),(2),(4),(5)
		Cu	0.756 ± 0.009	0.020	20	(1),(2),(3)
JSAC 0134	mg/kg	Pb	2007 ± 25	51	19	(1),(2),(3),(5)
		Cd	1530 ± 17	36	20	(1),(2),(3),(5)
	質量分率 (%)	Ag	3.91 ± 0.03	0.07	19	(1),(2),(4),(5)
		Cu	0.513 ± 0.009	0.020	20	(1),(2),(3)

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95% 信頼限界 ( $U_{95\%}$ ) で、  
( $t \times SD$ ) ÷  $N$  で計算した ( $t$ :  $t$  分布表による)。

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

注 3) 括弧内の分析値は参考値。

## 標準物質の調製方法及び均質性の確認

### 1. 調製方法

JSAC 0131 は金属スズ (Sn) を、JSAC 0132、JSAC 0133、JSAC 0134 は工業用はんだをそれぞれ約 8.3kg 使用して加熱炉 (溶湯最高温度 550 ) 内で融解する。それぞれ融解させた Sn に Ag、Cu、Pb、Cd の計算量を順次添加してよくかき混ぜ融解する。酸化を防止するために溶湯表面を還元剤等で覆う。溶融はんだを放冷凝固させた後、還元剤等を除去する。再融解してステンレス鋼製金型 (W600 × D215 × H25 各 mm) に金属組織をできるだけ微細化・均質化を図るために、水で急冷し凝固させながら鑄込む (約 8 mm 厚さ程度)。金型から外し、表面の不純物等を研磨除去した後、圧延機ではんだの厚さを 2.4 mm に冷間圧延加工する。圧延板を回転歯により直径 30 mm のディスクを切り抜く。このようにして、Ag、Cu、Pb、Cd の含有率を変えた 4 水準からそれぞれ、JSAC 0131 を 327 個、JSAC 0132 を 303 個、JSAC 0133

を 295 個、JSAC 0134 を 326 個を作製した。均質性試験と共同実験用には上・下面を旋盤で 0.2 mm 研削して、直径 30 mm × 厚さ 2.0 mm の試料を用いた。製品は直径 30 mm、厚さ 2.4 mm の試料を直径 40 mm × 高さ 5 mm のアルミニウムリングの中央に置いて樹脂を流し込んで調製した。この際、鋳込み成型した試料の下面を下向きに置く。固化した後、リングを試料から外し、樹脂面をフライス盤で研磨し、樹脂の厚さを約 4.2 mm に仕上げた後、はんだ面を旋盤で約 0.2 mm 研削し、直径 40 mm × 厚さ 4.0 mm に仕上げた。はんだ自体の最終形状は直径 30 mm、厚さ 2.2 mm である。

## 2. 均質性試験

作製した 4 水準の試料について、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」<sup>文献 1)</sup> に従って均質性試験を実施した。各試料を打ち抜いた順に並べて、等間隔に各 10 個を抜き取り、Ag、Cu、Pb 及び Cd の 4 成分 について蛍光 X 線分析法 (測定径: 25mm) により繰り返し 2 回分析した。その結果、瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた合成標準偏差 (RSD<sub>b+r</sub>) は、JSAC 0131 の Ag が 2.7%、Cu が 2.6% で、JSAC 0132 の Ag が 1.6%、Cu が 2.3%、Pb が 3.5%、Cd が 7.3% で、JSAC 0133 の Ag が 0.6%、Cu が 0.8%、Pb が 1.8%、Cd が 1.6% で、JSAC 0134 の Ag が 1.1%、Cu が 2.0%、Pb が 0.9%、Cd が 1.7% であった。各成分の瓶内、瓶間の合成 RSD は、通常の分析精度に近い値であることからいずれも均質であると判断した。これは平均的な均質性試験による結果であるが、さらに、1 枚のディスク面内における各成分の偏析状況の調査を行った。試料として JSAC 0133 と JSAC 0134 を選定して、Ag、Cu、Pb 及び Cd の 4 成分 について蛍光 X 線分析法 (測定径: 8 mm) により、ディスクの中心部、その上部、左部、下部、右部の順に 5 箇所について分析を行った。その結果の合成 RSD<sub>b+r</sub> は、JSAC 0133 の Ag が 0.4%、Cu が 1.2%、Pb が 0.8%、Cd が 3.8% で、JSAC 0134 の Ag が 1.3%、Cu が 2.4%、Pb が 2.5%、Cd が 4.1% であった。この結果から、ディスク面内における各成分の偏析はほとんどなく、均質であると判断した。<sup>文献 2)</sup>

## 認証値の決定方法

認証値の決定方法は、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」に従い、分析技術レベルの高い試験機関の参加による共同実験方式を採用した。すなわち、4 水準のディスク状試料を打ち抜き順に並べ、等間隔に 20 本抜き出した試料を選定された 20 試験機関に配付し、化学分析法によって Pb、Cd、Ag 及び Cu を独立 2 回繰り返して分析し含有率を求めた。分析方法は、参考として JIS 分析方法<sup>文献 3)</sup> を提示したが、試験機関で通常実施している分析方法で行うことにした。共同実験で採用された主な分析方法はつぎの通りである<sup>文献 2)</sup> (表 1 の分析方法欄には下記の番号を示した)。

### 1. 分析方法及び分析成分

#### (1) 硝酸・塩酸混酸分解 -

誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) : Ag, Cu, Pb, Cd

#### (2) 硝酸・フッ化水素酸混酸分解 - ICP-AES : Ag, Cu, Pb, Cd

#### (3) 硝酸・塩酸混酸分解 -

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) : Cu, Pb, Cd

#### (4) 酸分解 - チオシアン酸カリウム滴定分析法 : Ag

#### (5) その他

### 2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2008 年 11 月から 2009 年 1 月の間に行われた。

## 3. 分析結果の評価と認証値の決定

報告された 20 試験機関の分析値についてロバスト法  $z$  スコアを計算し、その絶対値が 3 以上となるデータを外れ値として棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値から認証値を決定した。さらに 95% 信頼限界 ( $U_{95\%}$ 、不確かさ)、所間標準偏差 ( $SD$ ) を求めて表 1 に認証値と併記した。なお、計算した不確かさの CV% が 20 % を超えるものは参考値とし、括弧を付けて表記した<sup>文献 2)</sup>。

**認証日付**                      2009 年 6 月 8 日

**認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)**

(財) 上越環境科学センター  
 エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 試験所  
 (財) 化学物質評価研究機構 環境技術部  
 (株) 環境技研 技術部  
 環境テクノス(株) ひびき研究所  
 コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 先端材料技術研究所  
 (株) コベルコ科研 応用化学事業部  
 (株) 島津テクノリサーチ 品質保証部  
 (株) 住化分析センター 愛媛事業所  
 住友金属テクノロジー(株) 和歌山事業部  
 (株) 東海テクノ 環境事業部  
 東芝アナナリシス(株) 化学分析センター  
 (株) 東レリサーチセンター 無機分析化学研究部  
 (株) 日産アーク 研究部  
 (株) ニッテクリサーチ 材料技術部  
 ハリソン東芝ライティング(株) 開発技術統括部  
 (株) 分析センター 第 1 技術研究所  
 古河電気工業(株) 横浜研究所  
 (株) 堀場製作所 分析センター  
 (株) 三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 20 試験機関

**生産及び頒布機関**      社団法人 日本分析化学会

**調製機関**                      環境テクノス株式会社 (北九州市戸畑区中原新町 2-4)

**認証責任者**                      社団法人 日本分析化学会  
    標準物質委員会  
    委員長      保母 敏行

## 作業委員会：金属成分蛍光X線分析用鉛フリーはんだ標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	伊永 隆史	首都大学東京 都市教養学部
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	久留須一彦	古河電気工業(株) 平塚事業所
委員	野呂 純二	(株)日産アーク 研究部
委員	水平 学	ブルカー・エイエックスエス(株) X線営業本部
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
オブザーバー	勝見 和彦	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会

## 参考文献

- 1) 日本分析化学会 標準物質委員会：「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」  
2007年6月 社団法人 日本分析化学会
- 2) 日本分析化学会編：開発成果報告書「金属成分蛍光X線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質 JSAC 0131～JSAC 0134」 2009年8月
- 3) 日本規格協会：JIS Z 3910 2008「はんだ分析方法」

## 問合せ先

社団法人 日本分析化学会  
〒141-0031 東京都品川区西五反田1丁目26-2 五反田サンハイツ 304号  
社会貢献活動部門事務局 TEL 03 (3490) 3351 FAX 03 (3490) 3572

発行日：2009年7月23日

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

- その利用上の注意 -

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差(*SD*)とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値(認証値)の95%信頼限界( $U_{95\%}$ )の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $t$  : スチューデントの  $t$

$SD$  : 所間標準偏差

$N$  : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを  $N$  が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 $SD$  を 1 とし、その  $SD$  を  $U_{95\%}$  として求めた正規分布である。曲線 b は、 $N$  が 20 の場合に  $t=2.093$  であるため、 $U_{95\%} (= 2.093 / \sqrt{20})$  が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$  の 1/2 を  $SD$  として描いた正規分布である。なお、図中の横軸は  $SD$  の倍数  $k$  を目盛りとした。

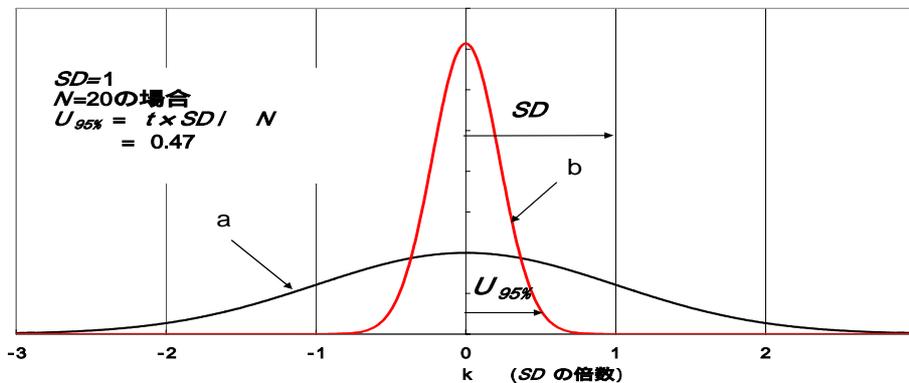


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差として描いた正規分布

この図における  $U_{95\%}$  の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍 ( $2SD$ ) 以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める  $z$  スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は  $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。