

水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質の 安定性評価結果 (第 3 回) 注 1)

2017-03-14

1. 安定性試験の方法

(1) 試料の選択

第 2 回の安定性試験で JSAC 0625 を使用したが、それと同じセットの JSAC 0624 のディスク試料を使用した。

注 1：第 1 回のプラスチック認証標準物質の安定性試験は、有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0602-2 を使って行った (2008 年)。第 2 回のプラスチック認証標準物質の安定性試験は、水銀成分蛍光 X 線分析用、有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0625, JSAC 0632 を使って行った (2011 年)。今回は水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0624 を使っての安定性試験であるが、同系統の試験とみなして、第 3 回とした。

(2) 分析対象成分

認証値の付与された成分 Hg。

(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、独立した 2 回の分析を行うものとした。IEC 62321 及び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” (日化協からの出版物を元に JSAC での共同実験結果を加味したもの)。

(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 2：統計上また経験上 6 試験所以上の平均値は不確かさが小さいため。図-1 参照。

データ数 n と 平均値及び標準偏差の不確かさ

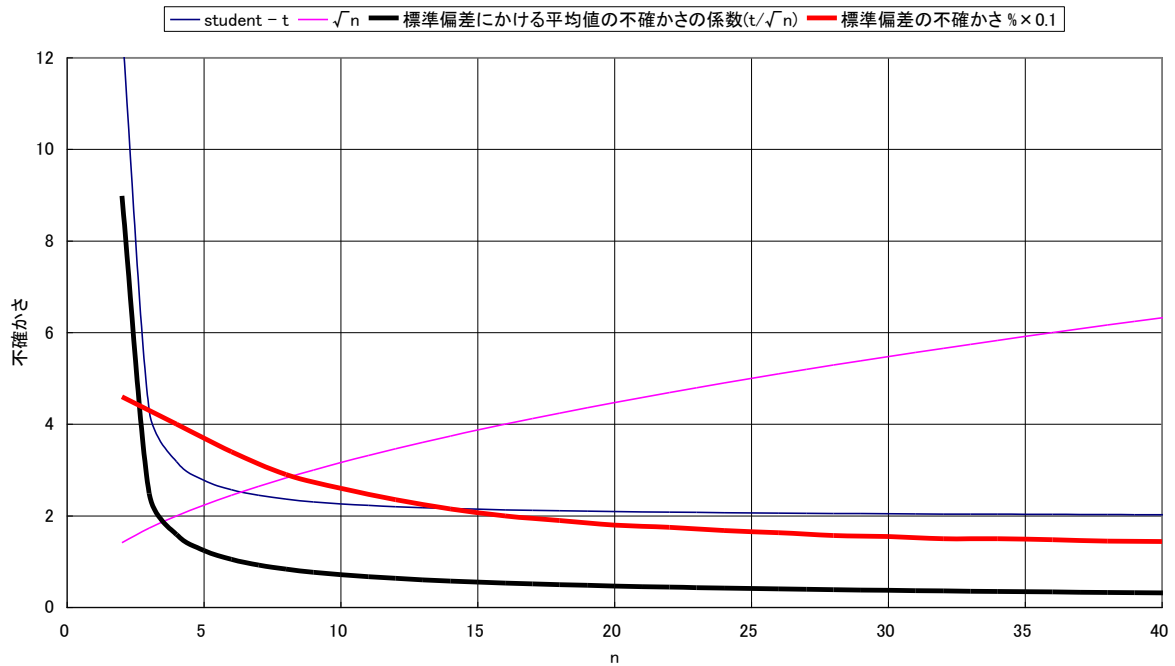


図-1 平均値の不確かさ (黒の太線)

(5). 安定性の評価方法

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)

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 En' 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

JSAC 0624

水銀成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質 ディスク状試料

試料形状：40mm 径×4.0mm 厚さ

認証値記載成分と認証値

分析成分、濃度(認証値) 単位：μg/g、

| 分析対象 | 認証値 | 不確かさ | 所間標準偏差 |
|--------------|-------|------|--------|
| JSAC 0624-Hg | 121.1 | 2.2 | 4.0 |

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

| |
|----------------------------------|
| ・一般財団法人化学物質評価研究機構 環境技術部 |
| ・コニカミノルタ株式会社 開発統括本部 |
| ・株式会社島津テクノリサーチ 試験解析事業部 テクニカルセンター |
| ・東邦化研株式会社 環境分析センター |
| ・東レテクノ株式会社 材料分析室 |
| ・株式会社 分析センター 第一技術研究所 分析技術部 |
| ・株式会社 三井化学分析センター 市原事業所 化学分析G |

* 1. 上記試験所の順番と試験所番号は関係がありません。

5. 試験経歴

共同実験の年月：2005年7月～2005年8月

認証年月日：2005年12月1日

ミニ共同実験月：2016年6月～11月

共同実験からの経過年月：11年

6. ミニ共同実験結果

表1に各試験所の測定値を再試験後の測定値とともに示す。

表2に En 数、 En' 数を含めた統計指標を再試験後の値とともに示す。

図1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。

図2に再試験後の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。

・ミニ共同実験を行った7試験所のうち、3試験所で共同実験時の所間標準偏差の2倍の範囲から外れる低い分析結果となった。 En 数は-0.87、 En' 数は-2.00であった。(表2：上)

・これは試料の不安定性によって変質したものか、分析方法によるものかを検討する必要があると考えた。2005年度の認証時共同実験でも低い分析結果が得られた試験所があったので、再試験を行った実績がある。3試験所と相談の結果、再試験を試験所4が行った。

7. 考察と結論

① 最も値が低かった試験所4で再試験を行った結果、初回の試験で低値がでたのは“加熱

気化水銀計の酸化触媒が劣化していた”ため再試験の前処理は「密閉酸」とした（表6分析条件を参照）。他の2試験所では再試験は行えなかった。この値を採用しても、 En 数は-0.93、 En' 数は-1.43となった。（表2：下）

- ② 図3に示すように、認証値を決定する際の、共同実験においても15試験所中4試験所（図3青色）で低い値が得られ、再試験後の値（4試験茶色値）を用いて認証されている。今回のミニ共同実験の値を緑色で示し、再試験の値を赤色で示すが、傾向は共同実験の値とでは変わっていない。再試験では試験所13が前処理法を「密閉酸」から「マイクロウェーブ」に変更し、試験所14は破碎法を「ニッパー」から「乳鉢」に替えて試料の細粒化を図っている。

図4に認証時並びに安定性試験の平均値を再試験前と再試験後を、 $2 \times SD$ の値を不確かさの範囲として示した。いずれの値も不確かさの範囲にある。

- ③ 第2回安定性試験を行ったJSAC 0625 Hgについても、同様のグラフ（認証時並びに2011年の安定性試験の平均値）を図5、図6に示した。②と同じ傾向にある。
- ④ 今回の安定性試験では、低い値を示した試験所すべてが再試験を行って確認ができなかったため、共同実験（認証値を与える試験）における再試験前のデータをそのまま用い、今回のミニ共同実験と比較して En 数と En' 数を求めた。この結果再試験前ミニ共同実験と比較（ En , En' ）は（-0.48, -0.75）、再試験後ミニ共同実験と比較（ En , En' ）は（-0.35, -0.39）となり、絶対値は1以下であり認証共同実験時との有意差は認められない（表3参照）。
- ⑤ 認証共同実験や、安定性試験で低い値がでる理由を検討するために、化学分析による認証共同実験と安定性試験（いずれも再試験の前の値を用いた）及び蛍光X線分析による均質性試験の結果を比較した。

ISO 5725-2（JIS Z 8402-2）に記載された方法による分散分析を行い、

| | |
|----------------------|-----------|
| 試料内・併行標準偏差 | s_r |
| 試料間標準偏差 | s_b |
| 試験所間標準偏差 | s_L |
| 試料間標準偏差（ s_r を含む） | S_{b+r} |
| 室間再現標準偏差（ s_r を含む） | S_R |

を求めた。

また s_b , s_L の分散がマイナスの場合は、便宜的にその絶対値の平方根にマイナスを付して表示した。

結果は相対標準偏差 %表示 で表した。

結果を表4 と図7 に示す。

共同実験、X線均質性試験および安定性試験の各標準偏差から次のことが言える。

- a) 再試験前の共同実験と安定性試験における室間標準偏差はほぼ同等であり、試料内・併行標準偏差に比べて大きく、試験所間の差が大きい。
- b) 共同実験と安定性試験における試料内・併行標準偏差はX線均質性試験における併行標準偏差、試料間標準偏差より約1%程度大きい。これは、X線による均質性試験では、X線の径は30mmであり、面内の平均であり、化学分析の試料より大きいことを考えれば大きな差ではない。
- c) これから、試験所間や試験所内でも再試験で差が出る主な原因は試験方法のばらつきと考えられる。
- ⑥ （安定性試験付与値/認証共同実験時の値）比率の推移
今回の安定性試験では、棄却前の値と比較しても認証共同実験時の値に比べて低めになっている。その傾向を表5と図8に示す。

●（青色）は（安定性試験付与値/認証共同実験付与値）比率を示し、点線は傾向線を示す。モニタリング6年目までは変化がなかったと考え比率は1とした。11年目（今回の安

定性試験)の●(橙色)は安定性試験 median も考慮に入れて、再試験前の値をベースに算出した^{注1)}。

注 1) $[\text{安定性試験 median}/\text{平均値(再試験前)} + (\text{安定性試験平均値(再試験後)} / \text{平均値(再試験前)}) \times 0.5 + (\text{安定性試験付与値} / \text{平均値(再試験前)}) \times 0.5] / 2$
限界線は、認証値に記載された標準偏差に影響がでると考えられる値(比率)とした^{注2)}。

注 2) $(0.3 \times \text{認証値 SD の 2 倍}) / \text{認証値}$

傾向線と限界線が交わるのはモニタリング年数が 14 年の時点である。

- ⑦ 以上の結果から、JSAC 0624 は 11 年間、不確かさの範囲内で安定であったがわずかに減少傾向があると考えるのが安全である。3 年後には認証値に記載された標準偏差に影響がでることも考えられるので、現時点での有効保存期間は 14 年とし、3 年以内に安定性試験を実施する。

以上

図1 プラスチック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 0624-Hg

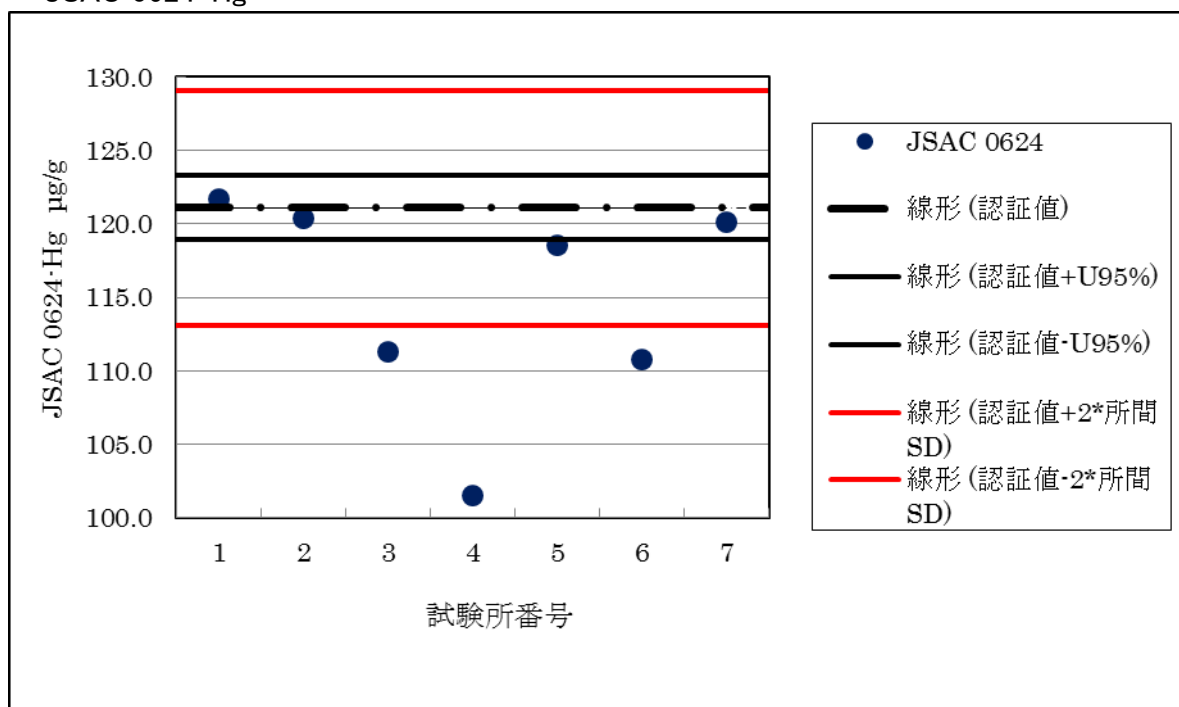


図2 プラスチック認証標準物質安定性試験結果：認証値と安定性試験の値
JSAC 0624-Hg
但し、試験所4のみ再試験値を図示した。

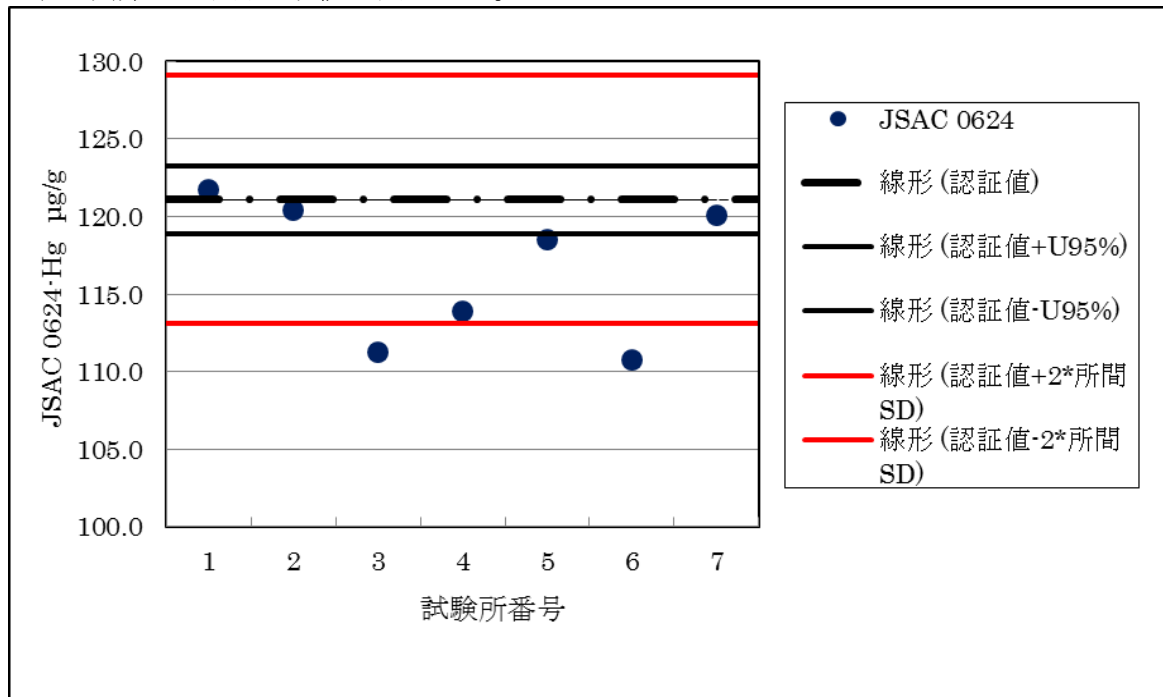


図3 認証共同実験と安定性試験の試験所報告値のバーチャート

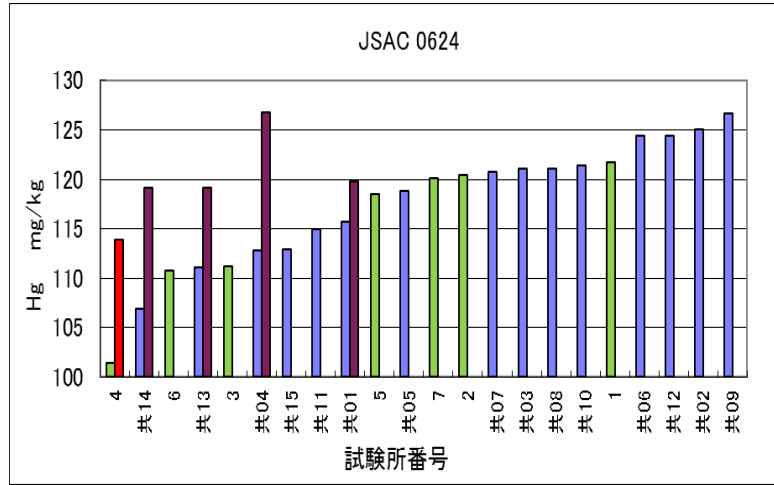


図4 測定値と所間標準偏差 x 2

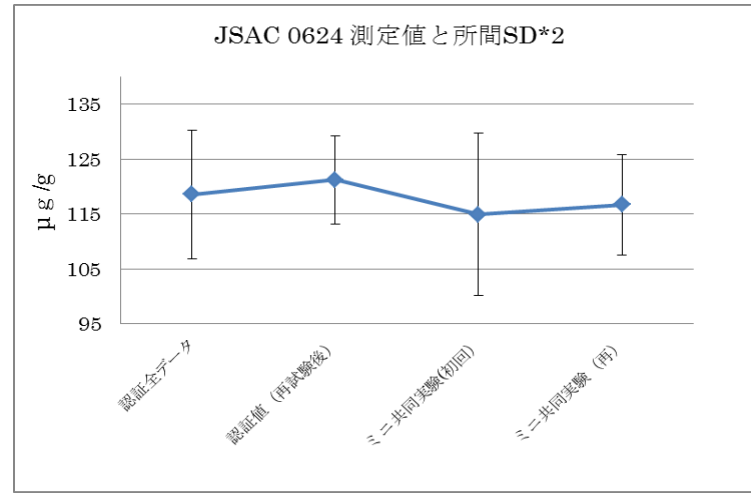


図5 認証共同実験と安定性試験の試験所報告値のバーチャート

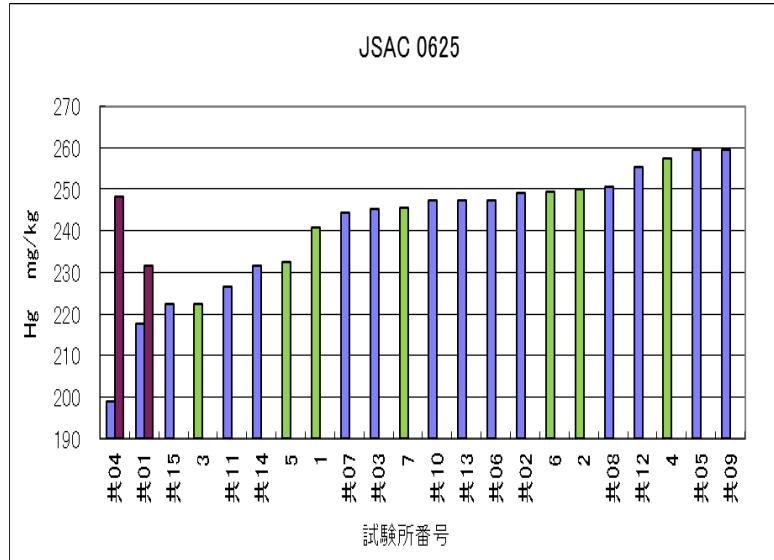


図6 測定値と所間標準偏差 x 2

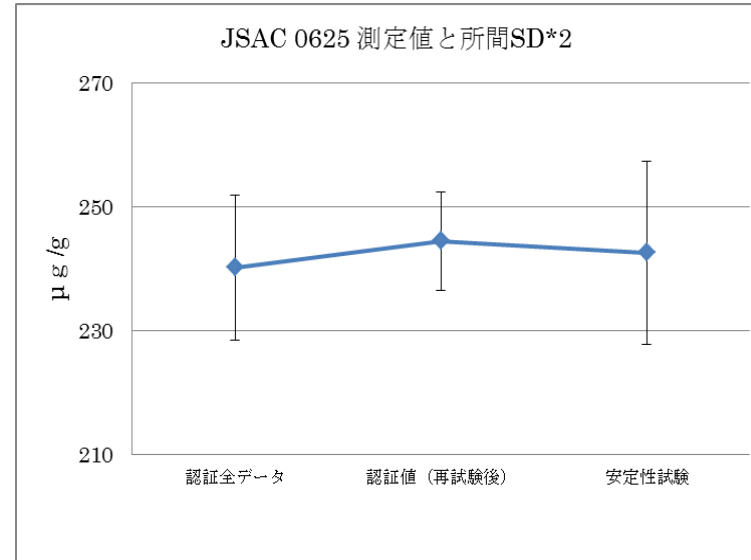


表 3. 認証時の共同実験と安定試験の比較

| 標準物質－分析元素 | 安定性試験 | | | | | 共同実験(認証) | | | | | |
|----------------|-------|--------------------------------|--------|-------|-------|--|---------|------|-------|-------|-------|
| | 年月 | average ($\mu\text{g/g}$) | U95% | SD | 年月 | 認証値と 再試験前データ ($\mu\text{g/g}$) | U95% | SD | En | En' | |
| JSAC 0602-2-Hg | 第 1 回 | 2008-03 | 12.78 | 0.57 | 0.55 | 2006-06 | ①12.37 | 0.45 | 0.84 | 0.57 | 0.66 |
| JSAC 0632-Hg | 第 2 回 | 2011-07 | 59.83 | 1.05 | 1.14 | 2006-06 | ①59.40 | 1.80 | 6.80 | 0.21 | 0.17 |
| JSAC 0625-Hg | 第 2 回 | 2011-07 | 242.56 | 10.94 | 11.83 | 2005-11 | ①244.42 | 6.27 | 11.33 | -0.15 | -0.21 |
| | | 2011-07 | 242.56 | 10.94 | 11.83 | 2005-11 | ②240.21 | 7.90 | 17.18 | 0.17 | 0.21 |
| JSAC 0624-Hg | 第 3 回 | 2016-09 | 114.89 | 6.82 | 7.38 | 2005-11 | ①121.10 | 2.20 | 4.00 | -0.87 | -2.00 |
| | | 2016-11(再) | 116.66 | 4.25 | 4.59 | 2005-11 | ①121.10 | 2.20 | 4.00 | -0.93 | -1.43 |
| | | 2016-09 | 114.89 | 6.82 | 7.38 | 2005-11 | ②118.55 | 3.45 | 5.86 | -0.48 | -0.75 |
| | | 2016-11(再) | 116.66 | 4.25 | 4.59 | 2005-11 | ②118.55 | 3.45 | 5.86 | -0.35 | -0.39 |

* (再) は再試験データを入れ替えた結果

① 認証値を与える共同実験 (再試験を入れ替えたデータ = 認証値)

② 認証値を与える共同実験 (再試験前全データ)

但し、0602-2、0632 は再試験無し。

表 4 共同実験、均質性試験及び安定性試験における各標準偏差 (7. ⑤参照)

| | 共同実験 | | | X線均質性試験 | | | 安定性試験 | | |
|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | Sr | SR | SL | Sr | Sb+r | Sb | Sr | SR | SL |
| JSAC 0622 | 3.78% | 5.18% | 3.54% | 2.86% | 2.64% | -1.10% | | | |
| JSAC 0623 | 1.78% | 7.00% | 6.77% | 1.30% | 1.13% | -0.65% | | | |
| JSAC 0624 | 1.95% | 5.13% | 4.74% | 0.73% | 0.72% | -0.11% | 2.29% | 6.62% | 6.22% |
| JSAC 0625 | 1.76% | 7.26% | 7.04% | 0.47% | 0.62% | 0.41% | 0.79% | 4.91% | 4.85% |

図 7 共同実験、均質性試験及び安定性試験における各標準偏差 (7. ⑤参照)

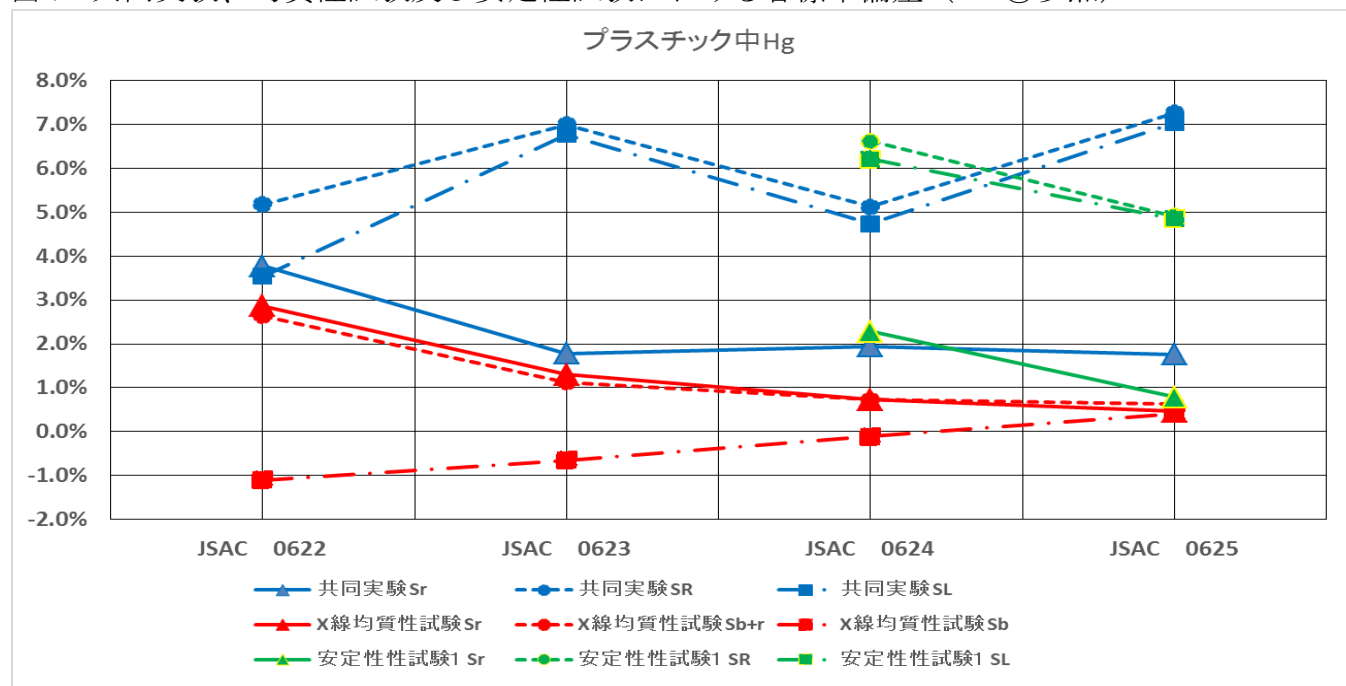


表 5 (安定性試験付与値/認証共同実験時の値)の比率推移

| モニタリング年数 | 安定性試験付与値/ (認証共同実験棄却前の平均値又はメディアン) | 安定性試験平均値 ① | 安定性試験再試験後平均値 ② | 安定性試験 median ③ | 認証値 ④ | 認証共同実験平均値 (再試験前) ⑤ |
|----------|----------------------------------|---------------|-------------------|-------------------|----------|-----------------------|
| 2 | 1.0331 | ①/④ | 12.78 | | 12.37 | |
| 5 | 1.0072 | ①/④ | 59.83 | | 59.4 | |
| 6 | 0.9924 | ①/④ | 242.56 | | 244.42 | 240.21 |
| 6 | 1.0098 | ①/④ | | | | |
| 11 | 0.9691 | ①/⑤ | 114.89 | 116.66 | 118.5 | 118.55 |
| 11 | 0.9841 | ②/⑤ | | | | |
| 11 | 0.9996 | ③/⑤ | | | | |

図 8 (安定性試験付与値/認証共同実験時の値)の比率推移

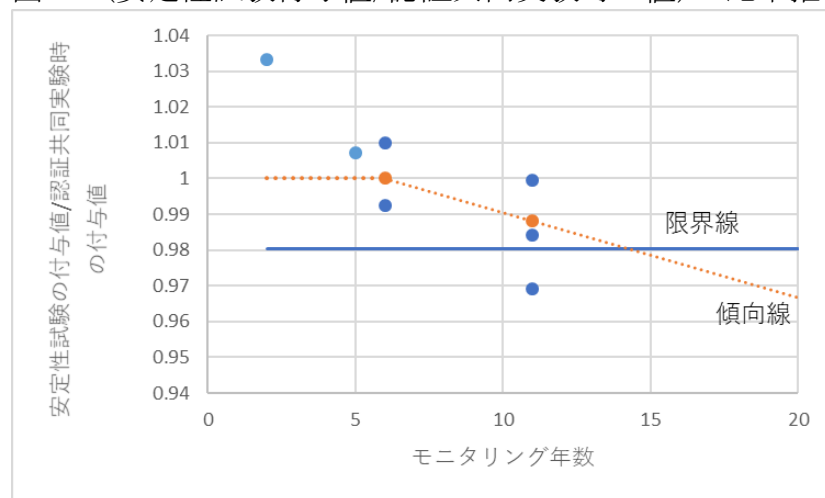


表 6 第 3 回安定性試験での分析条件

各試験所の分析における試料粉碎方法、前処理方法及び分析方法を、再試験を含めて下記に報告値と共に示す。

| 2016年度 安定性試験 JSAC P0624-Hg (μ g/g) 分析条件 | | | | | | | |
|---|-------|---------|---------------|-----------------|-------|-------|--------|
| 試験所番号 | 1 | 2 | 3 | 4 → 再試験 | 5 | 6 | 7 |
| 報告値 | 121.7 | 120.4 | 111.3 | 101.5 → 113.902 | 118.5 | 110.8 | 120.1 |
| 試料粉碎方法 | 凍結粉碎 | アルミナ乳鉢 | アルミナ乳鉢 | 機械 | 機械 | フィルム | フィルム |
| 試料前処理方法 | 加熱気化 | 還冷酸 | 密閉酸 | 加熱気化 → 密閉酸 | 還冷酸 | 還冷酸 | 密閉酸 |
| 分析方法 | (A)AA | (H)AA | (H)AA | (A)AA → ICP-AES | (H)AA | (H)AA | ICP-MS |
| | | (H)AA: | 還元気化原子吸光分析法 | | | | |
| | | (A)AA: | 金アマルガム原子吸光分析法 | | | | |
| | | ICP-AES | ICP 発光分光分析法 | | | | |
| | | ICP-MS | ICP 質量分析法 | | | | |

表 7 認証共同実験時の分析条件

各試験所の分析における試料粉碎方法、前処理方法及び分析方法を、再試験を含めて示す。

| 試験所No | 共1→再試験 | | | 共2 | | | 共3 | | | 共4→再試験 | | | 共5 | | |
|-----------|----------------|-----|-----|-----------|-----|---------|---------------------|------------------|---------|--------------------|-----|--------|--------|-----|--------|
| 報告値 | 115.7 → 119.75 | | | 125.05 | | | 121.05 | | | 112.8 → 126.75 | | | 118.85 | | |
| 方法区分 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 |
| JSAC 0624 | はさみ | 還流酸 | AA | 機械 | 密閉酸 | ICP-AES | 密閉系のタンクステン製電動鉢による粉碎 | 密閉酸 | AA | フィルム | 還流酸 | AA | 不明 | その他 | ET-AAS |
| 試験所No | 共6 | | | 共7 | | | 共8 | | | 共9 | | | 共10 | | |
| 報告値 | 124.4 | | | 120.8 | | | 121.05 | | | 126.7 | | | 121.45 | | |
| 方法区分 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 |
| JSAC 0624 | フィルム | 還流酸 | AA | めんのう乳鉢、乳棒 | 密閉酸 | ICP-AES | フィルム | 密閉酸 | ICP-AES | ディスク | 密閉酸 | AA | アルミナ乳鉢 | 密閉酸 | AA |
| 試験所No | 共11 | | | 共12 | | | 共13→再試験 | | | 共14→再試験 | | | 共15 | | |
| 報告値 | 114.95 | | | 124.45 | | | 111.15 → 119.15 | | | 106.9 → 119.2 | | | 112.9 | | |
| 方法区分 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 | 破砕法 | 溶解法 | 測定法 |
| JSAC 0624 | アルミナ乳鉢 | 密閉酸 | AA | アルミナ乳鉢 | 密閉酸 | AA | アルミナ乳鉢 | 密閉酸→再試験はマイクロウェーブ | AA | ニッパ→再試験は乳鉢に変更して細粒化 | 密閉酸 | ICP-MS | フィルム | 還流酸 | AA |