

The Japan Society for Analytical Chemistry

日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material

JSAC 0611-2

JSAC 0612-2

JSAC 0613-2

JSAC 0614-2

JSAC 0615-2

プラスチック認証標準物質 有害金属成分蛍光X線分析用

本標準物質は、微量の鉛(Pb)、カドミウム(Cd)及びクロム(Cr)の含有率が認証されたディスク状のポリエステル樹脂である。表1にその成分含有率の認証値を示す。

本標準物質は、プラスチック成型品等に含まれる Pb, Cd, 及び Cr の蛍光 X 線分析に当り、検量線作成あるいは、分析試料と本標準物質とを併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較して妥当であるかどうかを判断するのに有用である。

本標準物質は直径 40 mm、厚さ 4.0 mm で表面を平滑に研磨仕上げされた透明なポリエステル樹脂のディスクであり、荷姿は含有率の異なるディスク（空試験用を含む）5 枚を一組として紙箱に収納されている。

表1 認証値 (成分含有率)

標準物質 番号	成分	認証値 ± 不確かさ 注1) μg/g	所間標準 偏差 (SD) μg/g	採用 データ 数 (N)	分析方法 本文 認証値の決 定方法 1. 参照
JSAC 0611-2	Pb	0.00 ± 0.06	0.11	16	(2) (3) (4) (5)
	Cd	0.00 ± 0.01	0.01	14	(2) (3) (4) (5)
	Cr	0.00 ± 0.04	0.08	15	(2) (3) (4) (5)
JSAC 0612-2	Pb	24.2 ± 0.3	0.5	16	(2) (3) (4)
	Cd	8.6 ± 0.2	0.4	17	(2) (3) (4)
	Cr	24.3 ± 0.4	0.8	18	(2) (3) (4)
JSAC 0613-2	Pb	48.5 ± 0.7	1.3	17	(2) (3) (4)
	Cd	21.9 ± 0.6	1.2	18	(2) (3) (4)
	Cr	48.8 ± 0.5	1.0	17	(2) (3) (4)
JSAC 0614-2	Pb	95.9 ± 1.8	3.5	18	(2) (3) (4)
	Cd	43.0 ± 1.3	2.6	19	(2) (3) (4)
	Cr	96.6 ± 1.3	2.5	17	(2) (3) (4)
JSAC 0615-2	Pb	192.9 ± 3.0	5.7	17	(2) (3) (4)
	Cd	86.6 ± 2.4	4.9	19	(2) (3) (4)
	Cr	194.1 ± 2.1	4.1	17	(2) (3) (4)

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($U_{95\%}$)であり、

$(t \times SD) \div \sqrt{N}$ 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)。

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注意する。
2. 使用後は容器に標準物質を収納し、直ちにふたを閉じる。
3. ディスク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、可塑剤を含む材料の上に直接置いてはならない。
4. 標準物質を用いて実試料の分析を行うにあたっては、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. 本標準物質は、Pb, Cd, 及び Cr を含む化合物を添加しているため、取り扱い及び廃棄には注意する。

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、容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。

分析化学会では定期的に安定性試験を行い、その結果から有効保存期間及び有効保存期限を決めて、学会の会誌又はウェブサイト等に公表するので、参照下さい。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. 有機金属錯体のテトラフェニル鉛、シクロヘキサンプチレートカドミウム及びアセチルアセトネートクロム (III) を所要量秤量してトルエンに溶解した。ポリエステル基材 (不飽和ポリエステル粉末、商品名: クリアーポリエステル、エポック社製) を秤りとり、これに前記トルエン溶液を加え、十分攪拌した。この混合液に硬化剤 (メチルエチルイソブチルケトンパーオキサイド、商品名: パーメック N、エポック社製) を加え、ガラス板上に置いた直径 40 mm、深さ 5 mm のアルミニウム製リングの型に流し込み、6 ~ 12 時間放置して硬化させた。硬化後、ディスクの両面をフライス盤で研削して厚さ(4.00 ± 0.02) mm とし、バフ研磨により表面仕上げを行った。
2. 5段階の含有率レベルのディスクを各レベルにつき125枚製作し、各レベルにつき無作為で10枚を抽出、蛍光X線分析法によりPb、Cd及びCrの分析を行い、均質性の確認を行った。その結果、各元素の蛍光X線強度の相対標準偏差 (RSD) は、Pbで3 %以下、Cdで1 %以下、Crで2 %以下であり、瓶間標準偏差は無視できるほど小さいことから、本標準物質は十分に均質であることを確認した。

認証値の決定方法

認証値は、下記の 19 の試験機関による化学分析の共同実験結果を統計的に処理して得られたものである。すなわち、製作したディスクから無作為に 19 個を抜き取り、参加試験機関に配布した。各試験機関で適宜破砕後、IEC 62321^{文献1)}、日本分析化学会規格:JSAC-D1001^{文献2)} などに従って独立 2 回繰り返して化学分析により成分含有率を求めた。認証した各成分の分析に用いられる主な分析方法は下記に示したが、詳細は標準物質の開発成果報告書に示した。

1. 分析方法の要旨 (本標準物質認証に使用されない方法も記載している)

(1) 還流冷却/酸分解—還元気化原子吸光法

試料を硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムで分解する。尿素を加えて残存亜硝酸を分解後、塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えて過剰の過マンガン酸カリウムを還元する。塩化すず(II)を加えHgを還元し、この溶液に通気して発生するHg蒸気による原子吸光を測定しHgを定量する。Hg含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上の試料に適用する。

(2) 開放系酸分解—高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硫酸、硝酸及び過酸化水素水で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Cd及びCrによる発光強度を測定してCd及びCrを定量する。Cd含有率5 $\mu\text{g/g}$ 以上、Cr含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上の試料に適用する。

(3) 密閉系酸分解—高周波誘導結合プラズマ質量分析法

試料を適切な試薬でマイクロウェーブ分解(分解A、BまたはC)した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Cd、Cr、Pb及び内標準物質のm/zにおけるイオン電流を測定し、内標準物質のイオン電流との比からCd、Cr及びPbを定量する。Hgについては、試料を適切な試薬でマイクロウェーブ分解(分解AまたはB)した後、過マンガン酸カリウム及び硫酸を加えた後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Hgのm/zにおけるイオン電流を測定してHgを定量する。Cd含有率5 $\mu\text{g/g}$ 以上、Cr含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上、Hg含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上Pb含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上の試料に適用する。

分解A：硝酸を用いてマイクロウェーブ分解を実施し、溶液化する。

分解B：混酸(硝酸+ふっ化水素酸)を用いてマイクロウェーブ分解した後、ほう酸を加え、ふっ化水素酸をマスクングし、溶液化する。(分解Aで分解困難な試料に適用する。)

分解C：混酸(硝酸+ふっ化水素酸)を用いてマイクロウェーブ分解し、分解溶液を蒸発乾固する。析出した残留有機物に、混酸(硝酸+過塩素酸)を加え、更にマイクロウェーブ分解し、分解溶液を蒸発乾固する。引き続き、硝酸を用いてマイクロウェーブ分解を実施し、溶液化する。(分解A及び分解Bで分解困難な試料に適用する。ただし、Hgは揮散ロスするため、適用外とする。)

(4) 密閉系酸分解—高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を適切な試薬でマイクロウェーブ分解(分解A、B又はC)した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Cd、Cr及びPbによる発光強度を測定してCd、Cr及びPbを定量する。Cd含有率5 $\mu\text{g/g}$ 以上、Cr含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上、Pb含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上の試料に適用する。

(5) 密閉系酸分解—電気加熱方式原子吸光法

試料を適切な試薬でマイクロウェーブ分解(分解A、B又はC)した後、溶液を電気加熱炉で原子化し、Pbによる原子吸光を測定してPbを定量する。必要があれば標準添加法を適用する。Pb含有率10 $\mu\text{g/g}$ 以上の試料に適用する。

(6) 加熱気化—金アマルガム原子吸光分析法

試料を加熱し、発生するHg蒸気を金アマルガムにした後、再加熱してHg蒸気による原子吸光を測定し、Hgを定量する。

(7) 石英ガラス管燃焼—イオンクロマトグラフィ

試料を、石英ガラス管内で酸素及びアルゴン気流中で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸

収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br を定量する。

(8) フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフィ

試料を、酸素を十分に充てんした燃焼フラスコ内で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br を定量する。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2011 年 5 月から 7 月の間に行われた。

3. 測定値の評価と認証値の決定

報告された 19 試験所の測定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棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値(Average)、95%信頼限界(U95%、不確かさ)、標準偏差(SD)を求めて表 1 に示す認証値とした。

4. 計量トレーサビリティ

本標準物質の認証値は、標準液を含む測定の手順について十分妥当性確認が行われた規格 IEC 62321 ^{文献 1)} 及び日本分析化学会規格:JSAC-D1001 ^{文献 2)} に従って分析した値に基づいている。

計量トレーサビリティについては、ISO/IEC Guide99:2007 2.41 項 ^{文献 3)} 及び ISO Guide 35:2006 ^{文献 4)} を参照のこと。

認証日付 2012 年 3 月 1 日

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

- ・ SGS ファー・イースト・リミテッド日本支店 グリーンテストセンター
- ・ 一般財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所
- ・ KOA 株式会社 品質保証イニシアティブ 品質保証センター
- ・ コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社 材料技術研究所
- ・ 東邦化研株式会社 環境分析センター
- ・ 株式会社島津テクノロジー 品質保証部
- ・ 住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部
- ・ TDK 株式会社 評価解析センター 八幡地区
- ・ 株式会社 DJK 横浜ラボトリーズ
- ・ 株式会社東レリサーチセンター 無機分析化学研究部
- ・ 日本電産株式会社 中央開発技術研究所
- ・ 日本碍子株式会社
- ・ 株式会社分析センター 技術管理本部
- ・ 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部
- ・ 株式会社三菱化学アナリティック 応用分析部
- ・ 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所
- ・ ミツミ電機株式会社 品質環境本部
- ・ 株式会社ユニチカ環境技術センター 関西事業所
- ・ ルネサス武蔵エンジニアリングサービス株式会社

以上 19 機関

生産及び頒布機関 公益社団法人 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 公益社団法人 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： 有害金属分析用プラスチック標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	中村 利廣	明治大学理工学部
委員	中井 泉	東京理科大学理学部
委員	川瀬 晃	SII ナノテクノロジー(株)
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) 技術情報事業部
委員	稲本 勇	(株)日鐵テクノリサーチ 解析センター
委員	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 構造解析研究部
委員	小野 昭紘	オノサイエンス
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	野呂 純二	(株)日産アーク
委員	能美 政男	(株)住化分析センター
委員	坂東 篤	(株)堀場製作所
オブザーバ	中野 和彦	財務省関税中央分析所
事務局	岡田 章	(公社)日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

(公社)：公益社団法人、(株)：株式会社

文献 1) IEC 62321:2008 Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).

文献 2) 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、クロム、水銀及び臭素の化学分析方法"

文献 3) ISO/IEC Guide99:2007 International vocabulary of metrology -- Basic and general concepts and associated terms (VIM).

文献 4) ISO Guide 35:2006(JIS Q 0035:2008)標準物質の認証 - 一般的及び統計学的原則

問合せ先 公益社団法人 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
Tel. 03(3490)3351
Fax 03(3490)3572
e-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp