

The Japan Society for Analytical Chemistry

## 日本分析化学会

認証書 改訂 第1版

### Certified Reference Material JSAC 0602-3

#### プラスチック認証標準物質 有害金属成分化学分析用

本標準物質は、微量の鉛 (Pb)、カドミウム (Cd)、クロム (Cr)及び水銀 (Hg) の含有率が認証されたチップ状のポリエステル樹脂である。表 1 にその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これらの金属成分の化学分析に当り、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、ポリエステル樹脂を 0.5 mm~1 mm に破碎したチップ状のものであり、荷姿は 50 g 入り褐色ガラス瓶で、瓶は紙箱に収納されている。

表 1 認証値 (成分含有率)

成分	認証値 ± 不確かさ <sup>注1)</sup> μg / g	所間標準偏差 <sup>注2)</sup> (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
Pb	112.0 ± 1.4	2.9	19	(1),(2),(3),(4),(5), (6),(8)
Cd	50.4 ± 0.5	1.1	18	(1),(2),(3),(4),(6), (8)
Cr	112.6 ± 1.8	3.8	20	(1),(2),(3),(4),(6), (8)
Hg	12.1 ± 0.6	1.1	17	(1),(6),(7),(8)

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. 標準物質を扱うときには、汚染を避けるために十分な注意が必要である。
2. 容器中に残量があるときは容器の口を開けたまま放置せず、直ちに栓をする。
3. 標準物質を容器から取り出して、いったん薬包紙上や他の容器に移した標準物質は元の容器に戻さない。

4. 本標準物質は、毒物及び劇物取締法における毒物・劇物（Hg の化合物）を添加しているため、取り扱いに注意する。

### 保管上の注意及び認証値の安定性

標準物質は冷暗所に保管する。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。

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、結果が得られ次第、本学会誌・ホームページ等で報告する。

### 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、アセチルアセトネートクロム（Ⅲ）及びシクロヘキサンプチレート水銀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、約 50 cm 平方、深さ 4 mm の型に流して 6～12 時間放置して硬化させ、板を作製した。硬化後、板にカッターナイフで筋を入れ、折って小片として普通鋼製カッターミル（固定刃、回転刃はハイスピード鋼）で破碎し、排出スクリーンから排出されたものをステンレス鋼篩で篩い、1 mm ～ 0.5 mm のものを採取した。得られた破碎物を集めてポリプロピレン容器（17 L）に入れ、ふたをして容器を回転して均質化を図った。
2. 試料は、褐色ガラス瓶 243 本に 50 g ずつ充填後、10 本の瓶から 2 回分析用に秤り取り、それぞれ酸分解後、誘導結合プラズマ発光分光分析法により Pb、Cd 及び Cr の各成分を分析し、均質性試験を行なった。その結果によれば、瓶間標準偏差はプラスの値と同程度のマイナスの値を示し、分析では検出できないほど小さく、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 20 の試験機関による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、作製した試料を参加 20 試験機関に配付し、同時に配付した分析方法マニュアル<sup>文献 1)</sup>に準じて独立 2 回繰り返して 4 成分（Pb, Cd, Cr, Hg）の成分含有率を求めた。マニュアルに記載されている金属成分の分析方法及び共同実験で実施された主な分析方法の要旨を下記に示した。詳細は本標準物質の開発成果報告書<sup>文献 2)</sup>に示した。

#### 1. 分析方法の要旨

##### (1) 密閉系酸分解－誘導結合プラズマ質量分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr 及び Hg の  $m/z$  におけるイオン電流を測定し、Pb、Cd、Cr 及び Hg を定量する。

##### (2) 密閉系酸分解－誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波加熱分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

##### (3) 開放系酸分解－誘導結合プラズマ発光分光分析法

試料を硝酸を含む適切な混酸で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Cr による発光強度を測定し、Pb、Cd 及び Cr を定量する。

- (4) 硫酸炭化・灰化融解－誘導結合プラズマ発光分光分析法  
試料を硫酸で炭化し、低温灰化し融解後、適当な酸で抽出したのち、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Pb、Cd、Crによる発光強度を測定し、Pb、Cd及びCrを定量する。
- (5) 密閉系酸分解－還元気化原子吸光分析法  
試料を硝酸など適切な試薬でマイクロ波分解し、塩化すず(Ⅱ)を加えて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。
- (6) 還流冷却 / 酸分解－還元気化原子吸光分析法  
試料を硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウム溶液で分解する。尿素溶液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溶液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)溶液を加えて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。
- (7) 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。

(8) その他の方法

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2007 年 12 月から 2008 年 1 月の間で行った。

3. 測定値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異常値として棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値、95% 信頼限界( $U_{95\%}$ 、不確かさ)、 $SD$  を求めて表 1 に示す認証値とした。

認証日付

2008 年 3 月 27 日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・ エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 応用技術部
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 管理部
- ・ 株式会社 環境技研 技術部
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ キヤノン株式会社 取手事業所
- ・ 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
- ・ 株式会社 コベルコ科研 応用化学事業部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 品質保証部
- ・ 財団法人 上越環境科学センター 検査一課
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部
- ・ 株式会社 東海テクノ 環境事業部
- ・ 株式会社 東レリサーチセンター 無機分析化学研究部
- ・ 株式会社 日産アーク 研究部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 材料技術部
- ・ 株式会社 日東分析センター 微量組成分析研究室
- ・ 株式会社 分析センター 技術管理本部
- ・ ハリソン東芝ライティング株式会社 開発技術統括部

- ・ 株式会社 堀場製作所 分析センター
- ・ 株式会社 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 番 4 号)

**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： 有害金属成分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	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	稲本 勇	(株) 日鐵テクノリサーチ 解析センター
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	須藤 和冬	(株) 三井化学分析センター 市原分析部
委員	中井 泉	東京理科大学 理学部
委員	野呂 純二	(株) 日産アーク 研究部
委員	長谷川 幹男	(株) 住化分析センター 千葉事業所
委員	坂東 篤	(株) 堀場製作所 分析センター
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
オブザーバー	中野 和彦	現 大阪市立大学大学院 (元 明治大学理工学部)
オブザーバー	日置 昭治	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
オブザーバー	高田 芳矩	(財) 日本分析センター
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

## 文献

- 1) 日本分析化学会編：プラスチック中 Cd,Pb,Cr,Hg,Br の化学分析方法マニュアル  
2007年8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「有害金属成分化学分析用プラスチック標準物質 JSAC  
0601-3、JSAC 0602-3 2008年4月 社団法人 日本分析化学会

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  
Tel. 03(3490)3351 Fax 03(3490)3572

発行日：2008年4月16日 第1版

改訂日：2008年7月30日 改訂 第1版

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機関の測定値（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。

認証値の後に土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  $t$  :  $t$  分布表による

$SD$  : 所間標準偏差

$N$  : データを採用した試験機関数

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 として、その  $SD$  を  $\sigma$  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、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$  が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$  の 1/2 を  $\sigma$  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。

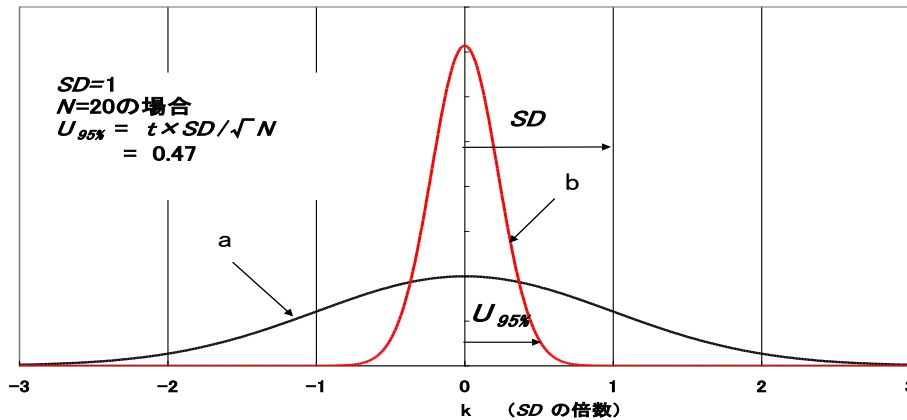


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  として描いた正規分布

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とを要求するものではない。

一般に、試験機関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。

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

しかしながら、試験機関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。