

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書 改 訂 第 1 版

Certified Reference Material

JSAC 0621

JSAC 0622

JSAC 0623

JSAC 0624

JSAC 0625

プラスチック認証標準物質  
水銀成分蛍光X線分析用

本標準物質は、微量の水銀 (Hg) 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 Hg 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 40 mm 径×4.0 mm 厚のディスク状で、荷姿は Hg 無添加 1 個(空試験用)と Hg 含有率が異なる 4 個の計 5 個が 1 セットとして紙製の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	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
JSAC 0621 (空試験用)	参考値 1 未満	—	6	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0622	10.0 ± 0.2	0.4	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0623	49.0 ± 1.0	1.7	14	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0624	121.1 ± 2.2	4.0	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦
JSAC 0625	244.4 ± 6.3	11.3	15	①、②、③、④、 ⑤、⑥、⑦

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

### 蛍光X線測定上の注意

水銀成分蛍光X線分析用標準物質に関する測定上の注意事項を記す。特に下記2の「一次X線の出力」については、注意事項を遵守しない場合、標準物質としての正確さを著しく損なう恐れがある。

#### 1. 分析線について

Hg の分析線には、Hg-L<sub>α</sub> 線と Hg-L<sub>β</sub> 線が使用できる。しかし Hg-L<sub>β</sub> 線は、樹脂中に難燃剤として含まれる Br-K<sub>α</sub> とエネルギーが近接しているため、ピークが重なってしまう。このため、測定樹脂試料中に臭素が含まれている場合、Hg の分析線には Hg-L<sub>α</sub> 線 (9.99keV) を推奨する。

#### 2. 一次X線の出力

本標準物質中の Hg は、照射する一次X線の出力を大きくすると一部飛散する恐れがある。

このため照射する一次X線の出力は、下記の値以下を推奨する。もし、この出力以上で長時間の測定を行った場合、標準物質の認証値の保証はできない。特に高出力の波長分散型蛍光X線装置では、下記の出力以上の測定にならないように注意が必要である<sup>文献1)</sup>。

- |                           |             |
|---------------------------|-------------|
| 1) 真空雰囲気・He 雰囲気下の場合       | : 0.1kw 以下  |
| 2) 大気雰囲気下の場合              | : 0.25kw 以下 |
| 3) 真空雰囲気 で Cu フィルターを入れた場合 | : 0.5kw 以下  |

### 保管上の注意及び認証値の安定性

本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. 有機金属錯体のシクロヘキサンプチレート水銀を4種類の含有率に相当する量を秤量し、それぞれ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内径40mm、深さ5mmのアルミニウム製リングの型に同溶液を手早く流し込み、6～12時間以上放置し硬化させた。Hgの濃度水準を、Hg 10 µg/g、50 µg/g、125 µg/g 及び 250 µg/g 含有を目標とした4水準のポリエステル樹脂ディスクをそれぞれ220個（約1.5kg）作製した。なお、4種類以外に1種類は空試験用としてシクロヘキサンプチレート水銀を添加せず、同様に作製した。硬化後、ディスクの両面をフライス盤で研削して40mm径×4.00mm±0.05mm厚の形状にした後、バフ研磨により最終仕上げを行い、各水準（5種類）についてそれぞれ220個を作製した。

2. 作製した各水準のディスク 11 個につき 1 個の割合で均質性試験用試料 20 個を取り、蛍光 X 線分析法<sup>文献 1)</sup>によりそれぞれの試料について併行条件で 2 回分析し、均質性の確認試験を行った。均質性の試験結果は、蛍光 X 線分析による併行標準偏差を含む瓶間標準偏差が JSAC 0623~0625 で 0.6 ~ 1.1%、JSAC 0622 で 2.6%であり<sup>文献 2)</sup>、また各試料とも瓶間標準偏差は求められないほど小さく、従って本標準物質は十分に均質であることが確認された。

### 認証値の決定方法

認証値は、別記の 15 試験機関の参加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、作製した各水準の試料を型に流し込んだ順にほぼ均等割で共同実験用試料を各水準毎に採取し、参加機関に配付した。各参加機関で適宜破碎後、配付した分析方法マニュアル<sup>文献 3)</sup>に準じて独立 2 回繰り返して化学分析により含有率を求めた。認証した Hg の分析に用いられた方法は表 1 に併記したが、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

参加試験機関では以下の分析方法にて分析を行った。

##### 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。

##### ② 密閉系酸分解-還元気化原子吸光法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、上記 1.①の分析方法に準じて Hg を定量する。

##### ③ 開放系酸分解-還元気化原子吸光法

試料を適切な試薬により開放系内で分解した後、上記 1.①の分析方法に準じて Hg を定量する。

##### ④ 密閉系酸分解-電気加熱方式原子吸光法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、溶液を電気加熱炉で原子化し、Hg による原子吸光を測定して Hg を定量する。

##### ⑤ 高温燃焼-還元気化原子吸光法

試料を高温燃焼させた後、上記 ①の分析方法に準じて Hg を定量する。

##### ⑥ 密閉系酸分解-高周波プラズマ発光分光分析法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、Hg による発光強度を測定して Hg を定量する。

##### ⑦ 密閉系酸分解-高周波プラズマ質量分析法

試料を適切な試薬により密閉系内で分解した後、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。

#### 2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2005 年 7 月から 8 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 15 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

2005 年 12 月 1 日

**認証値決定に協力した試験機関（五十音順）**

- ・ イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ 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 環境技術部
- ・ 株式会社 環境技研 技術1課
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 環境化学事業部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 試験分析部
- ・ 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
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 材料技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノリサーチ 解析センター
- ・ 日本総研株式会社 環境技術部
- ・ 株式会社 分析センター 技術管理部
- ・ 株式会社 三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 15 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：水銀成分蛍光X線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	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)
委員	今井 真/長谷川幹男	(株)住化分析センター 千葉事業所
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	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 市原分析部
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
オブザーバー	中村 啓子	経済産業省 産業技術環境局
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
オブザーバー	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会

## 文献

- 1) 中野和彦、中村利廣：「水銀定量用プラスチック標準物質の開発」（社）日本分析化学会 X線分析研究懇談会 第40回X線分析討論会講演要旨集 p89~90 (2004)
- 2) 日本分析化学会編：開発成果報告書「水銀成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質 JSAC 0621~0625」 2005年2月 社団法人 日本分析化学会
- 3) 日本化学工業協会編：「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」平成15年度経済産業省委託事業成果 2004年3月 社団法人 日本化学工業協会

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：2006年2月28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±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、その  $SD$  を  $\sigma$  とし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。

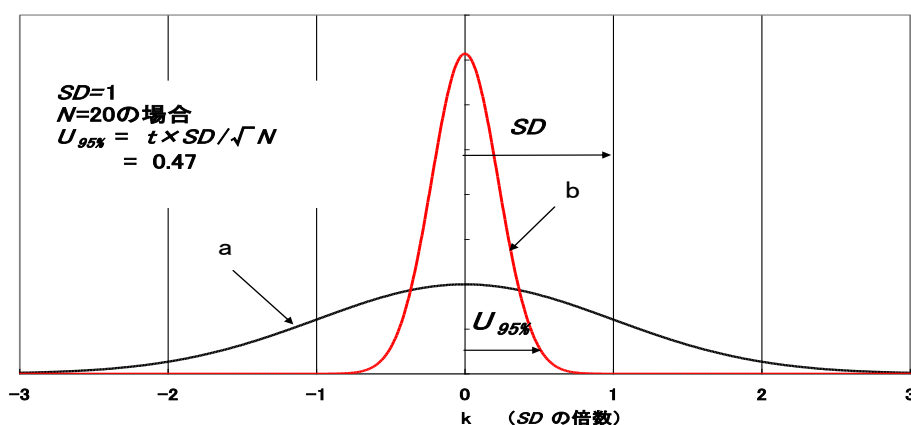


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  とし描いた正規分布

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。