

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 0651

JSAC 0652

JSAC 0653

JSAC 0654

JSAC 0655

プラスチック認証標準物質
臭素成分蛍光X線分析用

本標準物質は、微量の臭素 (Br) 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にその含有率の認証値を示す。

プラスチック成型品等に含まれるBr の蛍光X線分析にあたり、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、得られた分析値が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×4.00 mm 厚のディスク状で、荷姿はBr 無添加1個 (空試験用) とBr 含有率が異なる4個の計5個を1セットとして紙製の箱に収納されている。

表1 認証値 (Br含有率)

標準物質 番 号	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} μg / g	所間標準偏差 ^{注2)} (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 0651 (空試験用)	1未満 ^{注3)}	-	14	、 。
JSAC 0652	105.8 ± 3.6	6.9	17	、 。
JSAC 0653	292.6 ± 7.9	15.3	17	、 。
JSAC 0654	595 ± 15	28	17	、 。
JSAC 0655	993 ± 23	55	24	、 。

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、 $(t \times SD) \div N$ 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) この数値は、空試験用試料の石英ガラス燃焼-イオンクロマトグラフィーによるバックグラ

ウンド信号の標準偏差の10倍から求めた。

使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、ディスクのエッジを持つようにし、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なうにあたっては、材質・厚さ・表面性状などの差異が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、化学物質排出把握管理促進法 (PRTR) 及び化審法における臭素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

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. 試薬テトラプロモビスフェノールA (TBBPA) 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。ポリエステル基材を秤りとり、これに前記トルエン溶液を加え、十分分撹拌した。この混合液に硬化剤を加え、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む。なお、4種類以外に1種類は空試験用としてTBBPA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40 mm 径 × 4.00 mm ± 0.05 mm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300個を作製した。
2. 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20個を採取し、蛍光X線分析法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。分析結果は、併行標準偏差が0.09% ~ 0.20%、瓶間標準偏差が0.07 ~ 0.29%であり、均質であることを確認した。

認証値の決定方法

認証値は、別記の19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20個を採取して共同実験用試料とし、参加試験機関に配付した。配付した化学分析方法マニュアルに準じて独立2回繰り返して分析し含有率を求めた。認証したBr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^{文献1)}に示した。

1. 分析方法

参加試験機関では以下の分析方法にて分析を行った。

石英ガラス管燃焼 - イオンクロマトグラフィー
 フラスコ燃焼 - イオンクロマトグラフィー
 石英ガラス管燃焼 - ICP-MS

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2006年12月から2007年4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19試験機関の分析値から中央値を認証値とした。また、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、通常の統計手法によって平均値から95%信頼限界($U_{95\%}$ 、不確かさ)、標準偏差 (SD) を求め認証値と合わせて表1に示した。

認証日付 2007年 7 月31 日

認証値決定に協力した分析機関 (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
 財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
 株式会社 環境アシスト 分析課
 株式会社 環境技研 技術1課
 株式会社 クレハ分析センター 分析本部 高分子試験室
 株式会社 コベルコ科研 環境化学事業部
 株式会社 産業公害・医学研究所 八戸分室
 株式会社 島津テクノロジー 品質保証部
 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
 中外テクノス株式会社 関東環境技術センター
 株式会社 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部
 株式会社 東芝 研究開発センター
 東芝ナノアナリシス株式会社 第1分析評価センター
 日化テクノサービス株式会社 分析・技術部門日立分析部
 株式会社 日産アーク 研究部
 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
 株式会社 日東分析センター 豊橋事業所
 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 ユニチカ環境技術センター 関西事業所

以上19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：臭素成分蛍光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	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)
委員	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター 市原分析部
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
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
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
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
アドバイザー	高田 芳矩	(財)日本分析センター
アドバイザー	中野 和彦	大阪市立大学大学院
アドバイザー	日置 昭治	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
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) 開発成果報告書：「臭素成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質(ディスク状) JSAC 0651、JSAC 0652、JSAC 0653、JSAC 0654、JSAC 0655」(社)日本分析化学会 2007年9月

問合せ先

社団法人 日本分析化学会

発行日：2007年9月10日
 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として、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、 $U_{95\%} (= 2.093)$ 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。

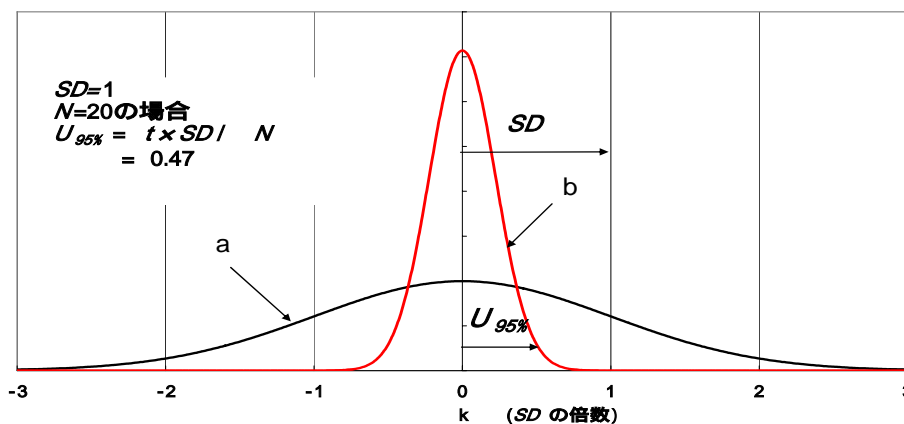


図 SD と $U_{95\%}$ の1/2 を標準偏差として描いた正規分布

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。

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

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。