

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material

JSAC 0641

JSAC 0642

プラスチック認証標準物質 ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用

本標準物質は、プラスチック成型品等の臭素系難燃剤として用いられるポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDEs)の臭素数 4~10 の各同族体及び全臭素(全 Br) の含有率を認証した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。ポリ臭化ジフェニルエーテル成分の化学分析にあたり、本標準物質も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。

本標準物質は、ポリ臭化ジフェニルエーテル成分を添加して調製したポリエステル樹脂を粉碎して 0.15 mm 以下の粉末状にしたものであり、PBDEs 成分の含有率が異なる 2 本を 1 セットとして、各 25 g を褐色ガラス瓶に入れ、それを紙製の箱に収納してある。

表 1 認証値 成分含有率

	成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)}	採用 データ数 (N)	分析方法 番号は方法を示す 本文 認証値の決定 方法 1. を参照
		µg / g	(SD) µg / g		
JSAC 0641	Deca	27.2 ± 2.6	4.7	15	、
	Nona	21.1 ± 2.7	4.8	15	、
	Octa	46.9 ± 6.6	11.3	14	、
	Hepta	60.0 ± 4.7	7.8	13	、
	Hexa	16.4 ± 2.0	3.6	15	、
	Penta	28.2 ± 3.8	6.8	15	、
	Tetra	18.7 ± 2.5	4.1	13	、
	全 Br	170 ± 5	9	15	、 、
JSAC 0642	Deca	137 ± 13	22	13	、
	Nona	113 ± 15	25	13	、
	Octa	287 ± 42	73	14	、
	Hepta	361 ± 30	47	12	、
	Hexa	75 ± 13	24	15	、
		全 Br	792 ± 12	20	14

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、 $(t \times SD) \div N$ 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)。

使用上の注意

1. 標準物質を容器から採取したあとは容器の口を開けたまま放置せず、直ちに栓をする。
2. 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。

保管上の注意及び認証値の安定性

1. 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、容器をプラスチックフィルムバッグなどに入れておくのが安全である。
2. 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、有効期限を本会誌・ホームページなどで報告する。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. 調製方法

JSAC 0641 は、PBDEs の Deca BDE (デカブプロモジフェニルエーテル) 試薬、難燃剤工業薬品 DE-79 及び同 DE-71 を対象成分 (Deca, Nona Octa, Hepta, Hexa, Penta, Tetra の 7 成分) 含有率に相当する計算量を、JSAC 0642 は、PBDEs の Deca BDE 試薬及び DE-79 を対象成分 (Deca, Nona Octa, Hepta, Hexa の 5 成分) 含有率に相当する計算量をそれぞれトルエンに溶解した。ポリエステル基材を各水準 7kg を秤りとり、これに前記各トルエン溶液を加え、十分にかき混ぜた。この混合液に硬化剤 (パーメック N) を計算量添加してかき混ぜ、520 mm × 520 mm のガラス板上に 3~4 mm 厚に流し込み、6~12 時間以上放置し硬化させた。十分に硬化した後、せん断破砕機で約 1.5 mm 以下に粗砕後、ボールミルで粉碎した。篩い分けを行い 0.15 mm 以下の粉末状として、褐色ガラス瓶 1 本あたり 25g を詰め、各水準とも 340 本作製した。

2. 均質性試験

作製した各水準の試料について、試料を瓶詰め順に並べ等間隔に 10 本抜き出し、各瓶から 2 試料ずつ蛍光 X 線分析法用に 1.50 g を秤りとり、平板の上に置いた径 30 mm × 高さ 5 mm の塩化ビニル製のリング内に入れて、この上に 5 μm 厚ポリエチレンフィルム 1 枚を被せ、プレス (100 kg/cm²) してブリケット試料を作製した。それぞれの試料について蛍光 X 線分析法により繰り返し 2 回全 Br を分析し、均質性の確認試験を行った。その結果は、JSAC 0641 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた相対標準偏差 (RSD_{b+r}) が、1.3~2.0%、JSAC 0642 の同 RSD_{b+r} が 1.5~1.6% であった。

同時に全 Br を化学分析法 (石英ガラス管燃焼 - イオンクロマトグラフ分析法) により繰り返し 2 回分析を実施し、JSAC0641 の同 RSD_{b+r} が 1.8%、JSAC 0642 の同 RSD_{b+r} が 0.5% であり、蛍光 X 線分析法結果とほぼ同様な結果が得られた。

また、各水準の瓶詰め試料から等間隔に 5 本抜き出し、各瓶から 2 試料ずつ採取して化学分析法 (抽出-精製-ガスクロマトグラフ・質量分析法) により繰り返し 2 回 PBDEs 成分を分析し、均質性試験を行なった。その結果は、JSAC 0641 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた各成分の相対標準偏差 (RSD_{b+r}) が、2.9~5.9%、JSAC 0642 の同 RSD_{b+r} が 3.6~4.7% であった。

以上の結果から、共同実験結果での RSD (CV% rob) の値に比べていずれも低値であり、本標準物質は均質であることが確認された。

認証値の決定方法

認証値の決定方法は、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」^{文献 1)}に従って分析技術レベルの高い試験機関の参加による共同実験方式を採用した。すなわち、2 水準の試料を瓶詰め順に並べ、等間隔に 17 本抜き出し 17 試験機関に配付した。PBDEs 成分は抽出 - 精製 - ガスクロマトグラフ・質量分析法 (GC-MS 分析法)、全 Br は石英ガラス管燃焼 - イオンクロマトグラフ分析法 (IC 分析法)又はフラスコ燃焼 - IC 分析法など、試験機関で通常実施している分析方法で行うこととした。分析は独立 2 回繰り返して行って含有率を求めた。共同実験で採用された主な分析方法はつぎのとおりである^{文献 2)}。

1. 分析方法

参加試験機関では主に以下の分析方法で分析を行った(表 1 の分析方法欄に示した番号)。

(1) PBDEs 成分

ソックスレー抽出 - シリカゲル精製 - GC-MS 分析法

溶媒溶解抽出 - GC-MS 分析法

(2) 全 Br

石英ガラス管燃焼 - IC 分析法

フラスコ燃焼 - IC 分析法

乾式灰化 - GC 分析法

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2008 年 10 月から 2009 年 1 月の間に行われた。

3. 分析結果の評価と認証値の決定

分析結果の評価と認証値の決定は、17 試験機関から報告された 2 つの分析値から平均値を算出し、この平均値をその機関の報告値とした。この値を用いてこれまで本学会で採用してきた統計計算法であるロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が 3 以上となるデータを外れ値として棄却した後、あらためて計算を行って平均値と不確かさ (95%信頼限界、 $U_{95\%}$) を算出し^{文献 2)}、認証値として決定したこの値を表 1 に示し、所間標準偏差 (SD) を併記した。

認証日付

2009 年 6 月 8 日

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

株式会社 環境アシスト

株式会社 環境技研

株式会社 コベルコ科研 応用化学事業部

株式会社 産業公害・医学研究所 八戸分室

株式会社 島津テクノリサーチ 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 テルム 環境エンジニアリング事業部 環境分析部

東芝ナノアナリシス株式会社 化学分析技術センター

株式会社 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部

東和環境科学株式会社 環境計測部

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 有機構造解析研究部

財団法人 日本食品分析センター 環境科学部
 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 三菱化学アナリテック 四日市分析事業所

以上 17 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：ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学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	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 研究部
委員	能美 政男	(株)住化分析センター 営業本部
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
オザハ-	中野 和彦	大阪市立大学大学院
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
事務局	滝本 憲一	(社)日本分析化学会

文献

- 1) (社) 日本分析化学会 標準物質委員会 : 「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル (JSAC CRM QM 002)」 2009 年 6 月
- 2) 開発成果報告書: 「ポリ臭化ジフェニルエーテル成分化学分析用プラスチック標準物質 JSAC 0641、JSAC 0642」 (社) 日本分析化学会 2009 年 7 月

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 番 2 号 五反田サンハイツ 304 号
 TEL 03 (3490) 3351 FAX 03 (3490) 3572

発行日：2009 年 6 月 26 日

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 : スチューデントの t
- 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、 $U_{95\%} (= 2.093 / \sqrt{20})$ 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。

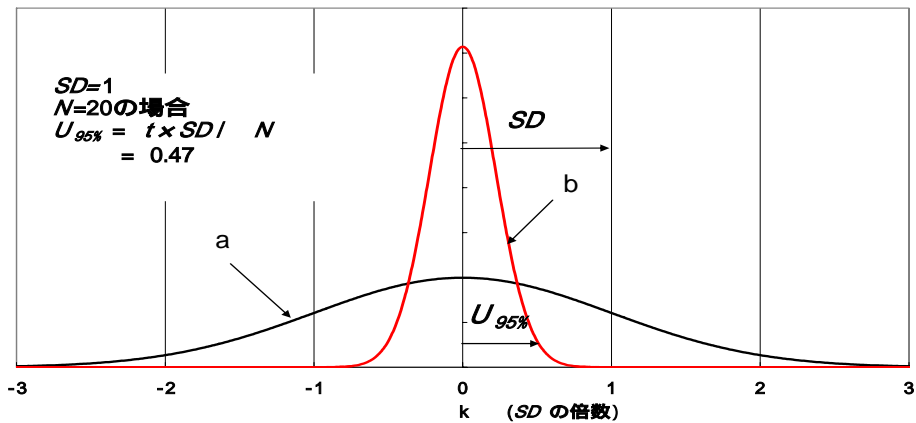


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 として描いた正規分布

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。

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

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。