

金属成分蛍光X線分析用プラスチック標準物質の開発

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2011-04-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中野, 和彦 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/11032

明治大学大学院 理工学研究科

2004 年度

博士学位請求論文

金属成分蛍光X線分析用
プラスチック標準物質の開発

指導教員 中村 利廣 教授

工業化学 専攻

中野 和彦

Development of Calibrating Standards for X-Ray Spectrometry of Trace Metals in Plastics.

Kazuhiko NAKANO

Department of Industrial Chemistry, Meiji University 1-1-1, Higashimita, Tama-ku,
Kawasaki, Kanagawa 214-8571, Japan

Abstract

A new calibrating standard was developed for XRF analysis of trace amount of Al, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ge, As, Cd, Sb, Hg and Pb in plastics. The calibrating standards were prepared by casting of polyester including a toluene solution of organometallic compounds as a standard. The calibrating disk had a homogeneous elemental distribution and excellent durability. The calibration curves of twelve elements showed a good linearity. The lower limits of detection of the present method were Al : 27 $\mu\text{g} / \text{g}$, Si : 16 $\mu\text{g} / \text{g}$, V : 0.19 $\mu\text{g} / \text{g}$, Cr : 0.26 $\mu\text{g} / \text{g}$, Fe : 2.3 $\mu\text{g} / \text{g}$, Co : 0.24 $\mu\text{g} / \text{g}$, Ni : 0.18 $\mu\text{g} / \text{g}$, Ge : 0.066 $\mu\text{g} / \text{g}$, As : 0.31 $\mu\text{g} / \text{g}$, Cd : 0.89 $\mu\text{g} / \text{g}$, Sb : 2.1 $\mu\text{g} / \text{g}$, and Pb : 0.23 $\mu\text{g} / \text{g}$. XRF intensity of Hg was remarkably decreased with increase of irradiation time. The proposed method had been applied to several different industrial plastics. The quantitative results were in good agreement with those obtained by the GFAAS method and the ICP-AES method. Two kinds of the plastic certified reference materials (CRMs) have been produced in cooperation with the Japan Society for Analytical Chemistry. Interlaboratory study was performed by 21 laboratory's participants. The presented CRMs is the first plastic standard materials in Japan, and is expected to be useful for the quality assurance and quality control of trace metals in the plastic.

[Key words] calibrating standard, trace elements, XRF, AAS, ICP-AES, Polymer, Al, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ge, As, Cd, Sb, Hg, Pb, matrix effect, certified reference materials, Interlaboratory study.

目次

金属成分蛍光X線分析用 プラスチック標準物質の開発

第1章 序論

1.1	プラスチック中に含まれる無機金属	1
1.2	プラスチックに含まれる有害物質規制	1
1.3	WEEE, RoHS, ELV 指令	2
1.4	プラスチック中の微量金属の定量法	2
1.5	金属成分を含むプラスチック標準物質	3
1.6	プラスチック参照標準物質	3
1.7	研究の目的	4

第2章 検量線用標準試料の作製

2.1	装置・測定条件	5
2.2	試薬	5
2.3	検量線用標準試料の作製	7
2.4	均一性	8
2.5	保存性・安定性	8
2.6	検量線	13
2.7	原子吸光光度法及びICP-AESへの応用	13
2.8	マトリックス組成の異なるポリマーへの応用	13
2.9	試料厚さの検討	19
2.10	実試料の定量	19

第3章 微量金属を含有するプラスチック参照標準物質 JASC 0601, 0602、JASC 0611-0615 の開発

3.1	試薬	27
3.2	標準物質の調製	27

3.3 均一性の確認	28
3.4 共同実験方法	32
3.5 共同試験参加機関	36
3.6 認証値の値付けおよび不確かさの計算について	
3.6.1 各試験所の分析値	37
3.6.2 異常値の棄却について	37
3.6.3 認証値と不確かさの決定	37
3.7 頒布	42
第4章 結言	43
参考文献	45
謝辞	48
付録I 日本分析化学会 認証書 JSAC 0601-1, 0602-1, JSAC 0611, 0612, 0613, 0614, 0615	
付録II プラスチック標準物質作製小委員会議事録	

第 1 章 緒言

1.1 プラスチック中に含まれる無機金属

プラスチック製品は、我々の生活において欠かすことのできないものとなっている。プラスチックは、それを構成するポリマー以外に、製品の性能を向上させるために様々な副材料が添加されて最終製品となっている。副材料の添加は、成形加工性を良くしたり、中間または最終製品の各種性能を改質することを目的として使用されており、これらの副材料には、有機系添加剤の充填剤や可塑剤、難燃剤、酸化防止剤などの他に無機金属類も含まれている。

無機金属類の添加の目的としては、触媒、安定剤、難燃剤、顔料や抗菌剤などがあり、その添加量はその目的に応じて微量のものから数十%にまでおよぶ。しかしこれらの無機成分は、ある種の機能性を与えるために意図的に添加された物質である場合を除き、ポリマーの物性や品質に悪影響をもたらす場合も多い。これら無機金属がその意図通りに添加されているか、または均一に分布しているかどうかを知ることは、ポリマーの物性の改良や構造安定化、品質管理などの面において重要な項目の一つである。また近年、環境や健康に対する関心が高まってきており、生活資材に含まれる微量成分にも注目が集まっている。プラスチックの用途が広がるにつれて、それに含まれる ppm オーダー、またはそれ以下の微量金属の定量の要求は高まっている。

1.2 プラスチックに含まれる有害物質規制

プラスチック中に含まれる有害物質の規制は、1982年、EUがEN 71-3として子供用の玩具やインキなどに含まれるSb, As, Ba, Pb, Cd, Hg, Cr, Seの溶出量を規制したのが最初である¹⁾。この法令は何回か修正を加えられ、現在ではSb: 60 mg/kg, As: 25 mg/kg, Ba: 250 mg/kg, Pb: 90 mg/kg, Cd: 50 mg/kg, Hg: 50 mg/kg, Cr: 25 mg/kg, Se: 500 mg/kgに規制値を定めている。この規制値は日本国内においてもインキ中の有害物質の規制値としてJIS規格²⁾になっている。

ドイツでは、環境適合認定ラベルである「ブルーエンジェルマーク」の取得条件として、難燃プラスチックに関する要求事項には、臭素系難燃剤やSb₂O₃、塩化パラフィンの使用を禁止している。そのほかスウェーデンのエコラベルである「TCO95」もパソコンなど情報関連機器に使われる質量25g以上のプラスチック部品を対象に、有機塩素化合物と有機臭素化合物の使用を禁止している³⁾。EUでは、2003年に危険物質および調剤の上

市と使用の制限に関する指令 (76/769EEC) の修正の形で、臭素系難燃剤の規制値として PBDE (ポリ臭素化ジフェニルエーテル) の閾値を 1000 ppm 以下に定めた⁴⁾。

1.3 WEEE, RoHS, ELV 指令^{5,6,7)}

欧州各国のプラスチック中有害物質に対する規制強化を受けて、EU は、2003 年に WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) 指令⁵⁾、および RoHS (Restrictions on Hazardous Substance) 指令⁶⁾を制定した。WEEE 指令は、家電、医療機器、電子電気機器など 10 項目に対してのリサイクル指令であり、リサイクルに際しては、全ての液体およびポリ塩化ビフェニル (PCB)、臭素系難燃剤を含むプラスチック、水銀を含む製品などを分離処理を行うことを義務づけている。RoHS 指令は、医療用機器および監視・制御機器を除く製品に対して Pb, Cd, Cr(VI), Hg, PBB (ポリ臭素化ビフェニル), PBDE (ポリ臭素化ジフェニルエーテル) の使用を制限する法令であり、プラスチック製品も規制の対象となっている。

RoHS 指令に類似した有害物質規制として ELV (End of Life Vehicles) 指令⁷⁾がある。ELV 指令は、車両・構成部品・材料・補修部品・交換部品を対象としたリサイクル指令であり、Pb, Hg, Cd, Cr(VI) の使用が制限され、2003 年 7 月以降の販売車に適用されている。使用禁止の閾値は 2002 年 6 月に官報 (Decision)⁸⁾として告示され、アルミニウム材や銅材中の Pb 濃度が 4000 ppm、その他の部品については Pb, Hg, Cr(VI) が 1000 ppm, Cd が 100 ppm となっている。

1.4 プラスチック中の微量金属の定量法

プラスチックに含まれる微量の金属を定量しようとする試みは古くから行われており、1950 年代には、Richard⁹⁾ や William¹⁰⁾ らが、比色法によりポリエチレン中の Ti, Al の定量を行っている。以降、プラスチック中の微量金属の定量例は数多く報告されており、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES)¹¹⁾、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)¹²⁾、原子吸光光度分析法¹³⁻²¹⁾ (AAS)、蛍光 X 線分析法²⁵⁻²⁹⁾ (XRF)、レーザー励起 - 誘導結合プラズマ質量分析法³¹⁾ (LA-ICP-MS)、中性子放射化分析法^{32, 33)} (NAA) などで行われている。

ICP-AES, ICP-MS, AAS で分析する場合は、測定に先立って試料の溶液化が必要である。プラスチックの分解には乾式灰化¹⁵⁾、湿式灰化^{11, 12, 16, 17)}、アルカリ融解²⁹⁾、酸素ボンブ法¹⁸⁻²⁰⁾、マイクロ波分解^{11, 20, 34)} や有機溶剤を用いるもの^{13, 14)} などがある。なかでもマイクロ波分解法は、プラスチック試料を比較的短時間で簡便に分解できることから、よく用いられてる。また AAS の場合、試料の分解操作を行うことなく、炉内で固体試料を直接加熱原子化して定量を行った報告もある²¹⁻²⁴⁾。

蛍光X線分析法は、ICP-MS, AAS などに比べ測定感度は一桁劣るが、直接分析が可能である。また定量分析におけるダイナミックレンジも広く、測定精度も他の分析法に比べ優れているなどの利点を持つが、検量用の標準となる試料が得にくいことなどの理由から有効な分析例は少ない。

1.5 金属成分を含むプラスチック標準物質

プラスチック中の微量金属を分析する上で、使用した分析法が妥当であるか、または得られた分析値に信頼性があるか否かを判断するには、標準物質を用いる必要がある。

微量の金属元素を含むプラスチック標準試料として最も古いものは、1973年に Kolomi'tsev ら³²⁾がフェノール樹脂 (phenol-formaldehyde resin) 中に、濃度が既知のエタノール溶液を添加して Cu, Au, Fe, Mn, Co, Ni を含む NAA 用の標準試料の作製したのが始めである。Rakovskii ら³³⁾はこの方法に改良を加え、新たに Ag, Sb, Sc, La, Hf, Ta などの元素を含む標準試料の作製を行っている。Metz ら³⁵⁾は、ポリエチレンパウダーに Mn, Co, Cu アセチルアセトナトのキシレン溶液を添加、混合した後ホットプレスによりディスク状の試料を作製している。同様の方法で Hemmerlin ら³⁶⁾は PVC 中の Al, Ca, Mg, Na, Sb, Sn, Ti, Cd の検量用標準試料の作製を行っている。Fordham ら¹²⁾は、ポリマーの粉末にステアリン酸塩を添加し、押出成形によって標準試料の作製を行っている。押出成形は、試料を均一に混合することができるだけでなく、大量のボトルを確保できるといった特徴を持つ。また、成形可能なポリマーも PE, PP, PET, PS³⁷⁾と多いことから、プラスチック標準物質の作製法として最もよく用いられている。

1.6 プラスチック参照標準物質

現在、微量金属を含むポリマー標準試料は、Cd を一定量 (40.9 - 407 mg/kg) 含むポリエチレン標準試料 VDA 001-004 ³⁸⁾ と、As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S を一定量含むポリエチレン標準試料 BCR 680, BCR 681 ³⁹⁻⁴¹⁾ の二種類が市販されている。BCR 680, BCR 681 の試料作製方法を以下に示す。

Step 1: ポリエチレン (HDPE Lupolem K 1800S ; BASF) 及び添加する試薬 (主に金属顔料) を粒径 1 µm 以下に揃えネイルミルで混合する。

Step 2: 得られた混合物を 200 °C で加熱しながら押出成形を 2 度繰り返す。この結果得られた混合物を一次バッチ (masterbatch) とする。

Step 3: 一次バッチに再度ポリエチレンの粉末を加え混合を行う。

Step 4: Step 3 により得られた混合物を押出成形にかけ、更に 2 回押出成形を行い均一にする。

Step 5: 得られた混合物を、10 mg 程度のチップに切断する。このチップを 220 L の

攪拌機で2時間攪拌を行った後、100 g ごとのユニットにボトル分けして最終製品とする。

BCR 680, 681 は、試料作製法自体には特に新しい点は見られない。しかしこの標準物質が他の標準物質と大きく異なるのは、分析値に認証値がついており、その認証値を EU が保証している点にある。つまり、認証値の範囲内においてその均一性が保証されているということである。

1.7 研究の目的

RoHS, ELV 指令の制定により、プラスチック中に含まれる有害物質の迅速・簡便な分析法として、蛍光X線分析法に注目が集まっている。しかし蛍光X線分析で定量する場合、測定試料に合わせた検量用の標準物質が必要となってくる。そこで本研究では、微量の金属元素を含む蛍光X線用の検量用標準物質の開発を目的とした。標準に用いたのは、ポリエステルをベースとする液状のプラスチック基材である。分析の対象としたのは、Al, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ge, As, Cd, Sb, Hg, Pb の 13 元素である。

また日本分析化学会の協力の下、国内の分析用途向けに有害規制物質に対応した Pb, Cd, Cr, Hg を含むプラスチック標準物質 JSAC 0601, 0602 (化学分析用)、および JSAC 0611 - 0615 (蛍光X線分析用) の開発を行った。

第2章 検量線用標準試料の作製 (42, 43)

蛍光X線分析用の標準試料の条件として、(i) 標準試料が目的とする組成を代表していること、(ii) 質量吸収係数、密度、粒度などの物理的性質、化学的組成が測定試料と近似していること、(iii) 試料が十分に均一であること、(iv) 保存性・安定性・耐X線性が優れていること、などが挙げられる。本研究では、試料の均一性や耐X線性を考慮して液状のポリエステル樹脂を標準試料の基材とした。

2.1 装置・測定条件

蛍光X線分析装置は Rigaku Rix 3100 型波長分散型蛍光X線分析装置を用いた。X線管球はエンドウィンドウ型 Rh (4 kW) 管球である。測定は数 Pa 程度の真空状態で行った。ホルダーマスク径は 30 mm ϕ である。分析対象元素の詳細な定量測定条件を Table 1 に示す。フロープロポーションナルカウンター (PC) には PR ガス (Ar + CH₄ 10 % 混合ガス) を 50 mL/min で流した。試料の不均一化の影響を軽減させるため、試料は 30 rpm で回転させて測定をした。Cd を定量する場合は K スペクトルに Rh の特性X線が重なっているため、Zr フィルターで除去することにした。蛍光X線のシグナルは、バックグラウンド強度をピークの低角度側と高角度側の二点の直線近似で求め、分析成分のX線強度から差し引いた。

FP法 (ファンダメンタルパラメーター法) は Rigaku Rix 3100 型付属のソフトウェアを用いて理論強度の計算を行った。FP法のパラメーターのうち、ポリマーの元素組成は C₃₆H₃₂O₁₄ とした。

元素マッピングには Rigaku Zsx 100e 型蛍光X線分析装置を用いた。測定は $r = 1.5$ mm (測定径 3.0 mm)、 $\theta = 20^\circ$ ずつ、計 145 点スキャンさせた。測定強度は、バックグラウンド補正を行わずピークトップの強度を測定強度とし、計数時間は 1 点につき 3 s とした。

原子吸光装置には 日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-8000 型、および Rigaku ZEE nit 60 ゼーマン原子吸光分光光度計に SSA 61z 固体サンプラーを取り付けたものを用いた。不活性ガスには高純度アルゴンガス (99.9995 %) を使用した。

ICP 発光分光分析装置には CIROS-120 EOP ICP 発光分光装置を、また試料の溶液化には Multiwave 3000 型マイクロ波分解装置を使用した。

Table 1 Instrumental conditions for X-ray fluorescence spectrometry of Al, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ge, As, Cd, Sb, Hg and Pb.

	Al	Si	V	Cr	Fe
Analytical line	K α	K α	K α	K α	K α
Tube voltage / kV	30	30	50	50	50
Tube current / mA	130	130	80	80	80
Crystal	PET(002)	PET(002)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)
Detector	PC* ¹	PC	SC* ²	SC	SC
Filter	Out	Out	Out	Out	Out
Peak angle / degree	144.80	109.05	76.90	69.34	57.50
(Counting time / s)	(40)	(40)	(40)	(40)	(40)
BG angle* ³ / degree	143.55- 146.85	107.05-110.45	76.52 - 77.40	68.96 - 69.76	56.88 - 58.20
(Counting time / s)	(20 - 20)	(20 - 20)	(20 - 20)	(20 - 20)	(20 - 20)
	Co	Ni	Ge	As	Cd
Analytical line	K α	K α	K α	K α	K α
Tube voltage / kV	50	50	50	50	50
Tube current / mA	80	80	80	80	80
Crystal	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)
Detector	SC	SC	SC	SC	SC
Filter	Out	Out	Out	Out	Zr-filter
Peak angle / degree	52.80	48.66	36.32	33.98	15.28
(Counting time / s)	(40)	(40)	(20)	(20)	(40)
BG angle* ³ / degree	52.50 - 53.16	48.30 - 49.08	35.96 - 36.74	33.46 - 34.52	14.90 - 15.76
(Counting time / s)	(20 - 20)	(20 - 20)	(10 - 10)	(10 - 10)	(20 - 20)
	Sb	Hg	Pb		
Analytical line	L α	L α	L α		
Tube voltage / kV	50	50	50		
Tube current / mA	80	80	80		
Crystal	Ge(111)	LiF(200)	LiF(200)		
Detector	PC	SC	SC		
Filter	Out	Out	Out		
Peak angle / degree	63.62	35.88	33.93		
(Counting time / s)	(40)	(20)	(20)		
BG angle* ³ / degree	62.60 - 64.50	35.40 - 36.40	33.44 - 34.57		
(Counting time / s)	(20 - 20)	(10 - 10)	(10 - 10)		

*¹PC : Proportional counter, *²SC : Scintillation counter, *³BG : Back ground.

2.2 試薬

標準の作製に用いた試薬は以下のものである。

Al: トリス 2,4-ペンタンジオネートアルミニウム (和光純薬)

Si: オルトケイ酸テトラエチル (東京化成工業)

V: バナジルアセチルアセトナト (純正化学)

Cr: クロム (III) アセチルアセトナト (ACROS)

Fe: 鉄 (II)アセチルアセトナト (ACROS)

Co: トリス 2,4-ペンタンジオネートコバルト(III) (和光純薬)

Ni: ニッケルアセチルアセトナト・二水和物 (ACROS)

Ge: テトラフェニルゲルマニウム (東京化成工業)

As: トリフェニルアルシン (和光純薬)

Cd: カドミウムシクロヘキサンプチレート (ACROS)

Sb: 塩化アンチモン (和光純薬)

Hg: 水銀シクロヘキサンプチレート (ACROS)

Pb: テトラフェニル鉛 (ACROS)

ポリエステル樹脂: クリアポリエステル樹脂 (エポック社)

硬化剤: パーメック N (エポック社)

特級トルエン (純正化学)

それぞれの試薬を特級トルエンに下記の濃度になるように溶解し、試薬の量から、トルエン溶液中の濃度を求めた。各元素の濃度は、Al, V, Ni, Cd, Hg は 500 mg/kg、Co, Ge, As, Pb は 1000 mg/kg、Cr, Fe は 2000 mg/kg、Sb は 5000 mg/kg である。オルトケイ酸テトラエチルは直接ポリマー基材に加えた。

2.3 検量線用標準試料の作製

検量線用の標準試料の作製方法は以下の通りである。

ポリエステル樹脂 10 g を正確に秤り取り、ここに分析元素のトルエン溶液を 0.1 - 1 g を正確に添加し、さらに硬化剤を数滴加え、試料が均一になるように 30 秒程度攪拌した後、45 mmφ, 5 mm t の Al 製の鋳型に流し込みディスク状に成形した。Al を含む標準試料を作製する場合は、鋳型からの Al の汚染を避けるためポリ塩化ビニル製の鋳型を用いた。鋳込み後、室温で 6 - 12 h 程度放置し、硬化したものを検量用の固体ディスクとした。

標準試料中の不純物の有無を調べるため、金属を添加していないディスク、いわゆるブランク標準ディスクの定性分析を行った。ポリエステル標準ディスクの蛍光 X 線スペク

トルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 には Cr を 130 $\mu\text{g/g}$, Co を 100 $\mu\text{g/g}$, Pb を 60 $\mu\text{g/g}$ を含む標準ディスクの蛍光 X 線スペクトルも併せて示してある。重元素領域では Zn, Co, Fe が、軽元素領域では K, Cl, S, Si, Al, Na をわずかに検出した。Co, Fe, Si, Al は、分析対象元素なので、これらの元素についてはブランク濃度を標準添加法で補正した。

2.4 均一性

作成した標準ディスクの均一性を評価するため、元素マッピングによる分析を行った。試料は、Cr、Co、Ge 3 元素混合ポリエステル標準試料 (Cr : 48.1 mass ppm、Co : 37.5 mass ppm、Ge : 23.7 mass ppm) を用いた。また測定における統計的評価は 3σ で検定を行った。

$$\sigma_{\text{cal}} = \frac{\sqrt{I_{\text{ave.}} \times t \times 1000}}{t \times 1000}$$

σ_{cal} は測定による統計誤差、 $I_{\text{ave.}}$ は測定強度の平均値、 t は計数時間を示す。

Cr, Co, Ge のマッピング図を Fig. 2 に示す。各元素の蛍光 X 線強度の相対標準偏差はそれぞれ、Cr で 6.8%, Co で 3.7%, Ge で 2.4% であった。また検定の結果、Cr, Co に 3σ を越えるプロットがあったが、145 点中いずれも一点のみであり、均一性についても良好な結果が得られたと言える。

2.5 保存性・安定性

作成した標準ディスクの X 線照射に対する安定性、保存性を確認するために、50 kV-80 mA の一次 X 線を時間を変えて照射し、蛍光 X 線強度を測定した。Pb, Cd, As, Co, Cr 標準ディスクを 5 枚作製し、5 ヶ月間、計 42 回の強度測定を行い、蛍光 X 線強度の変動を調べた。

Table 2 に示すように、5 ヶ月以上日数を経過したディスクでも蛍光 X 線強度はほとんど変化せず、その相対標準偏差は、0.31 - 1.0% と X 線計数の計統的な誤差範囲内に収まった。また X 線照射に対しては、100 時間以上 X 線を照射しても、若干の変色が見られるだけで、他のプラスチック試料を測定する際に見られる変形、ひび割れなどの試料の損傷は認められず、保存性、耐 X 線性にも優れていることがわかった⁴⁴⁾。しかし Hg では、各ディスクともに X 線の照射時間が長くなるにつれてその蛍光 X 線強度が減衰し、120 分照射後には照射前と比較して 85-90% 程度になった (Fig. 3)。この方法で作製した Hg ディスクは蛍光 X 線用の標準としては使用できないことが明らかとなった。

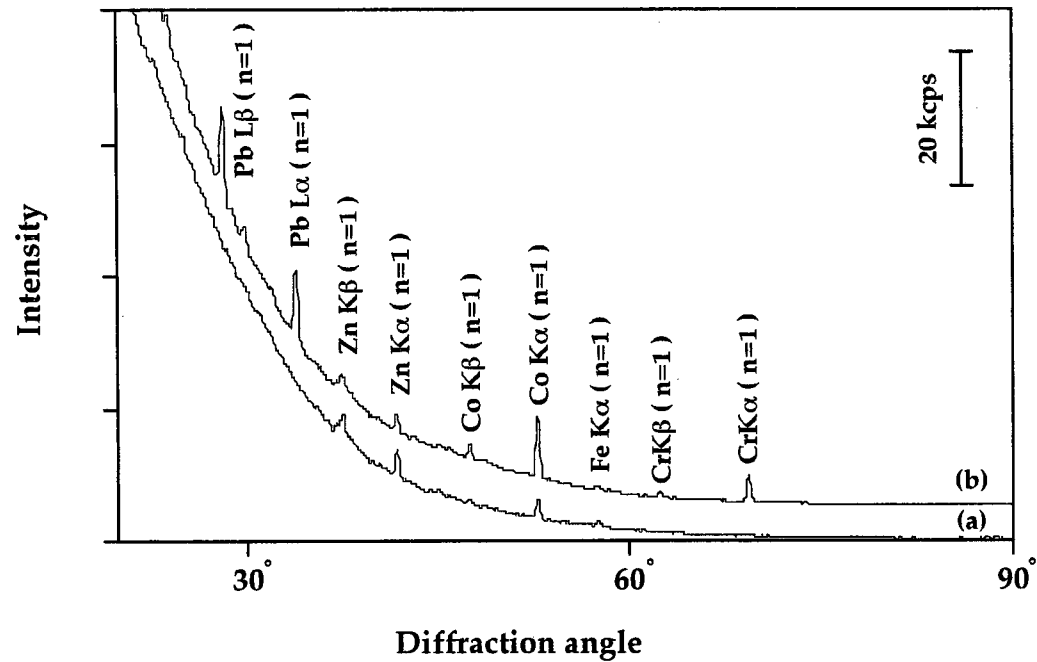


Fig. 1 X-ray fluorescence spectra of blank polyester disk (a) and standard disk (b) containing Cr (130 μg/g), Co (100 μg/g), Pb (60 μg/g), measured by LiF(200) crystal.

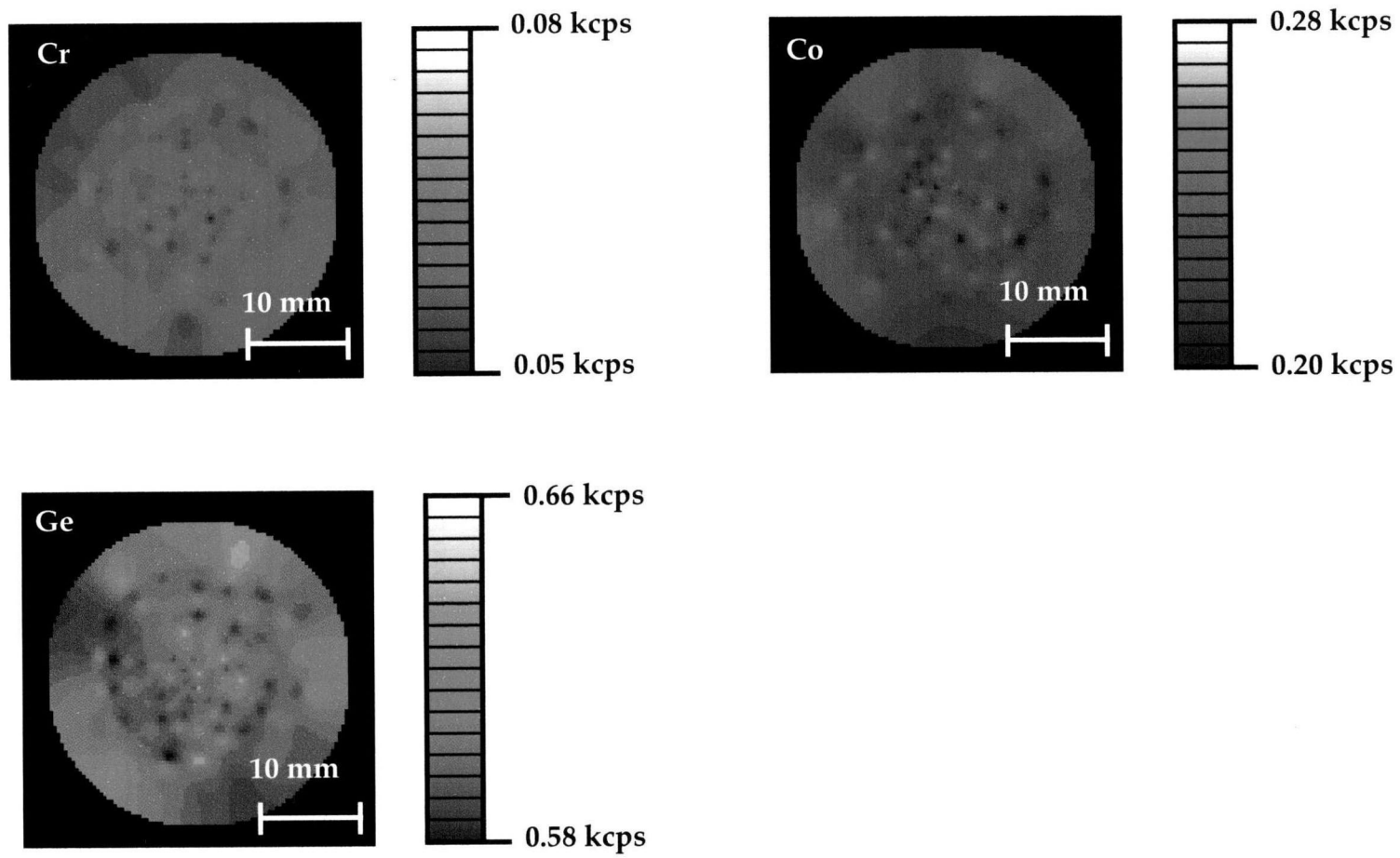


Fig. 2 X-ray intensity maps of Cr, Co and Ge in calibration disk.

Table 2 Preservation test of the standard disk including Pb, Co, Cr, Cd and As .

Time / day	XRF intensity / kcps				
	Pb	Co	Cr	Cd	As
1	12.555	9.9019	3.9218	0.5002	26.449
2	12.467	9.8776	3.9220	0.5007	26.407
5	12.451	9.8600	3.9232	0.4966	26.384
7	12.475	9.8901	3.9409	0.4993	26.479
14	12.477	9.9379	3.9325	0.4920	26.301
21	12.497	9.9532	3.9274	0.4959	26.404
28	12.481	9.9339	3.9216	0.4959	26.280
35	12.433	9.8963	3.9080	0.4873	26.224
42	12.406	9.9054	3.9214	0.4829	26.203
54	12.436	9.8906	3.9254	0.4887	26.192
59	12.407	9.8946	3.9179	0.4891	26.217
63	12.432	9.9157	3.9273	0.4929	26.198
70	12.447	9.8811	3.9084	0.4942	26.230
78	12.434	9.9137	3.9418	0.4904	26.221
85	12.457	9.9359	3.8519	0.4878	26.283
91	12.424	9.9494	3.9344	0.4879	26.288
98	12.457	9.9240	3.9209	0.4878	26.207
105	12.390	9.9105	3.9381	0.4928	26.292
112	12.524	9.9745	3.9410	0.5014	26.376
119	12.478	9.9853	3.9500	0.4987	26.414
126	12.499	10.012	3.9598	0.4934	26.410
133	12.494	9.9860	3.9336	0.4967	26.331
146	12.482	10.022	3.9676	0.4913	26.380
160	12.491	9.9063	3.9421	0.4929	26.257
Ave ^{*1)} / kcps	12.4622	9.9193	3.9283	0.4932	26.3095
SD ^{*2)} / kcos	0.039	0.035	0.022	0.0049	0.090
Rsd ^{*3)} / %	0.31	0.35	0.55	1.0	0.34

*1) Ave. : Average intensity, *2) SD : standard deviation (n=24),

*3) Rsd : relative standard deviations (n = 24)

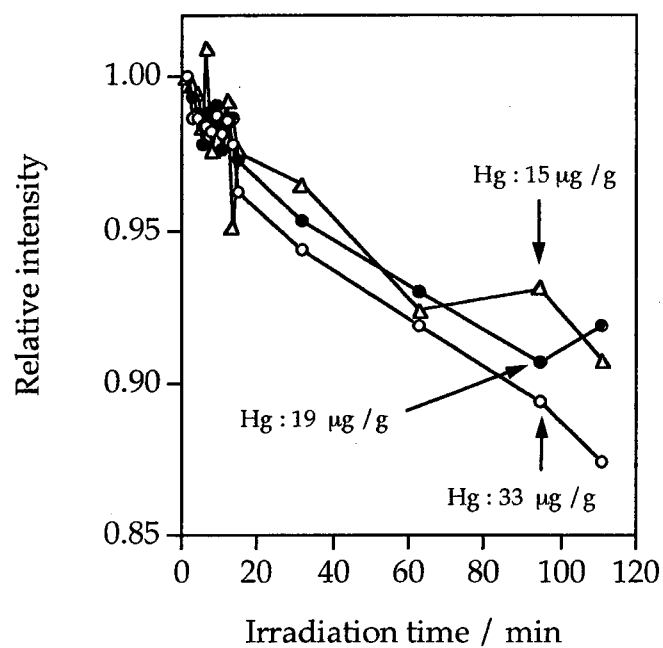


Fig. 3 Variations in the relative intensities of HgL α in polyester resin with irradiation (50 kV-80 mA) time.

2.6 検量線

作製した検量用ディスクを用い 12 元素の検量線を描いたところ、検量範囲内の相関係数は全ての元素で 0.999 - 1.000 と良好な直線性を示した (Fig. 4-1, Fig. 4-2)。ブランクの標準偏差の 3 倍から算出した各元素の検出下限はそれぞれ Al: 27 $\mu\text{g} / \text{g}$, Si: 16 $\mu\text{g} / \text{g}$, V: 0.19 $\mu\text{g} / \text{g}$, Cr: 0.26 $\mu\text{g} / \text{g}$, Fe: 2.3 $\mu\text{g} / \text{g}$, Co: 0.24 $\mu\text{g} / \text{g}$, Ni: 0.18 $\mu\text{g} / \text{g}$, Ge: 0.066 $\mu\text{g} / \text{g}$, As: 0.31 $\mu\text{g} / \text{g}$, Cd: 0.89 $\mu\text{g} / \text{g}$, Sb: 2.1 $\mu\text{g} / \text{g}$, Pb: 0.23 $\mu\text{g} / \text{g}$ となり、プラスチック中の無機金属の ppm オーダーの分析が可能である。Fig. 5 に検出下限近傍の CdK α と PbL α のスペクトルを示す。

2.7 原子吸光光度法及び ICP-AES への応用

作製した検量用ディスクが、蛍光 X 線以外の分析法に適用できるか判断するため、濃度が未知の Pb, Co, Cr 混合試料 5 種類を直接原子化 - 原子吸光光度法及びマイクロウェーブ酸分解 - ICP 発光分光法で、V, Cr, Co, Ni, Ge, Sb の標準ディスクを直接原子化 - 原子吸光光度法及びファンダメンタルパラメーター法によって分析を行い、蛍光 X 線法による分析値と比較した (Table 3, Table 4)。原子吸光光度法及び ICP 発光分光法による分析値はほぼ一致したが、原子吸光光度法での分析値のばらつきが、他の分析法と比べて高い値を示した。直接原子化 - 原子吸光光度法は、試料を固体のまま原子化を行うため、前処理を行うことなく簡便に測定できるが、試料の分け取り量が少ないため、分析元素の偏在や、不純物の混入などによって分析値に誤差を生じたためと考えられる。ICP-AES は、高精度で分析を行えるものの、試料の分解に時間がかかるのが難点である。作製した微量金属定量用のプラスチック標準物質が、原子吸光光度法や ICP-AES に使用できることが明らかとなった。

2.8 マトリックス組成の異なるポリマーへの応用

X 線分析において、試料マトリックスや共存する元素の影響により、分析成分の X 線強度が変化する (マトリックス効果)。しかしポリ塩化ビニルなどの比較的質量吸収係数の大きな元素を含むポリマーなどを除いて、ポリマーの多くは C, H, O などの原子量の小さい元素が主成分であること、また分析対象となる濃度範囲も 100 ppm 以下と微量であることなどを考慮すると、マトリックス効果は比較的少ないと結論づけられる。

ポリエステルおよびポリウレタン中の V, Cr, Co, Ni, Ge, Sb の理論的な検量線をファンダメンタルパラメータ法で描いたところ、200 mass ppm 以下の濃度範囲においても両者の傾きは一致せず、検量線は有意差を持った (Fig. 6)。しかし、実際に作成したポリエステルとポリウレタン標準ディスクについて Cr, Co, Ge の検量線を比較してみたところ

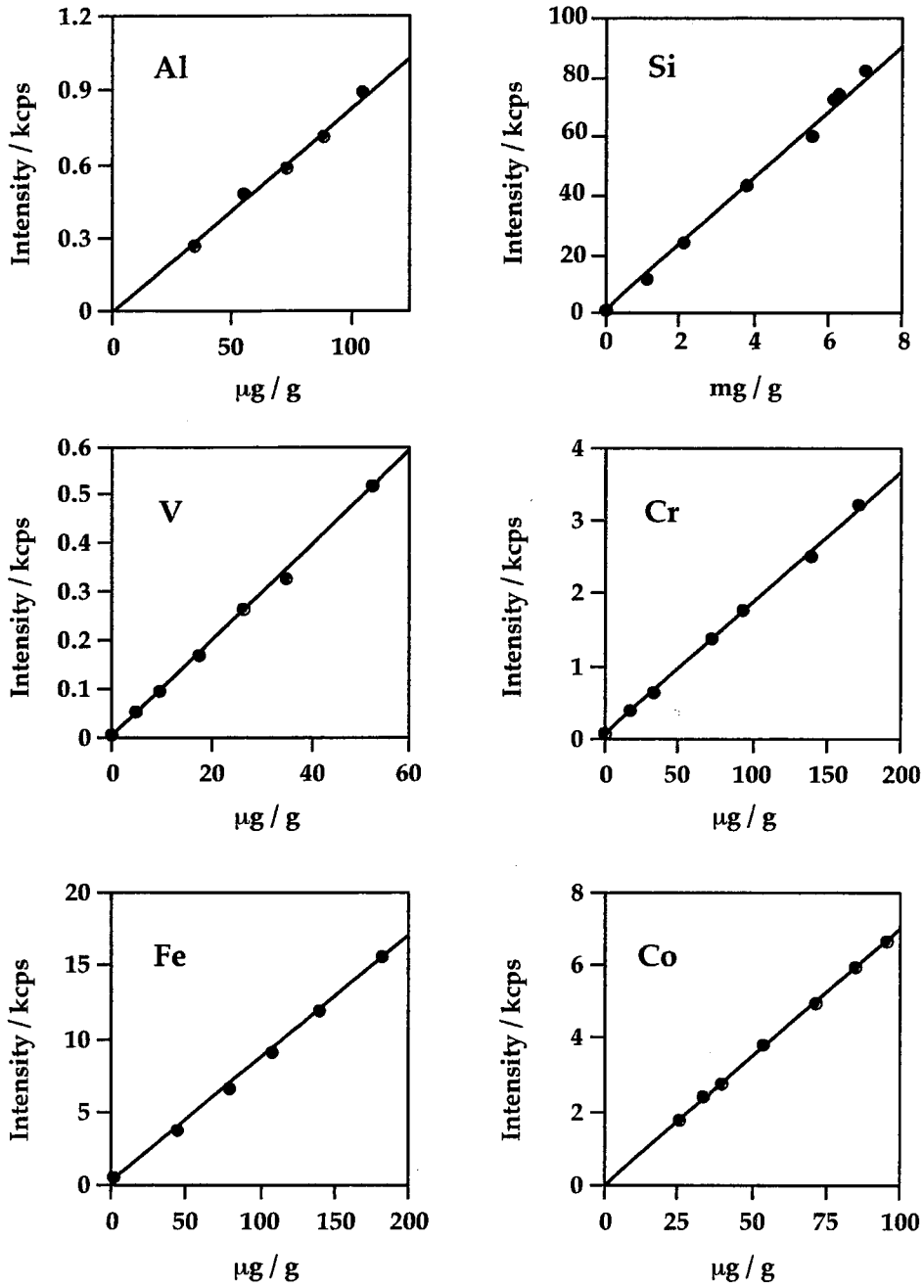


Fig. 4-1 Calibration curves of Al, Si, V, Cr, Fe and Co in polyester resin.

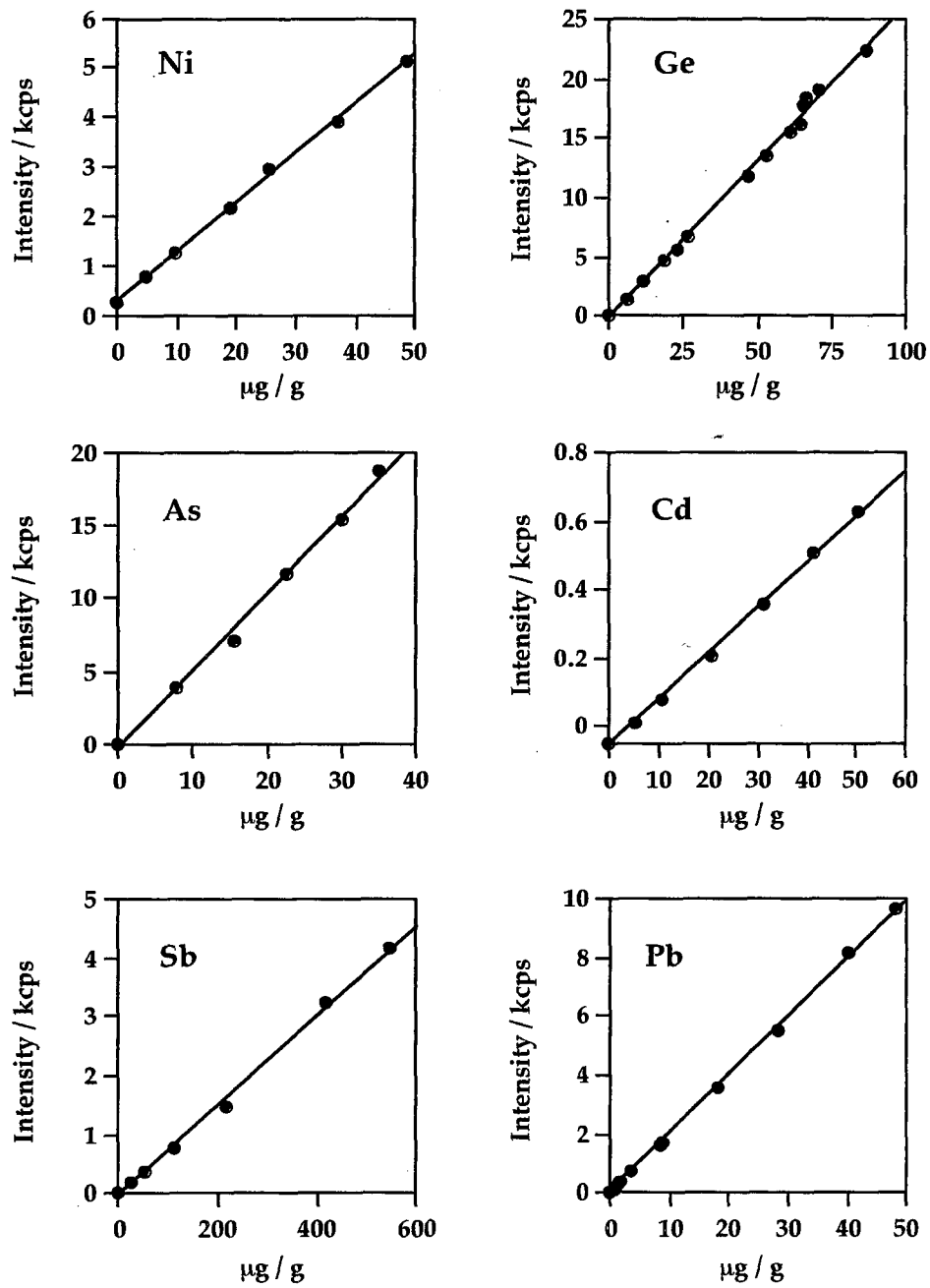


Fig. 4-2 Calibration curves of Ni, Ge, As, Cd, Sb and Pb in polyester resin.

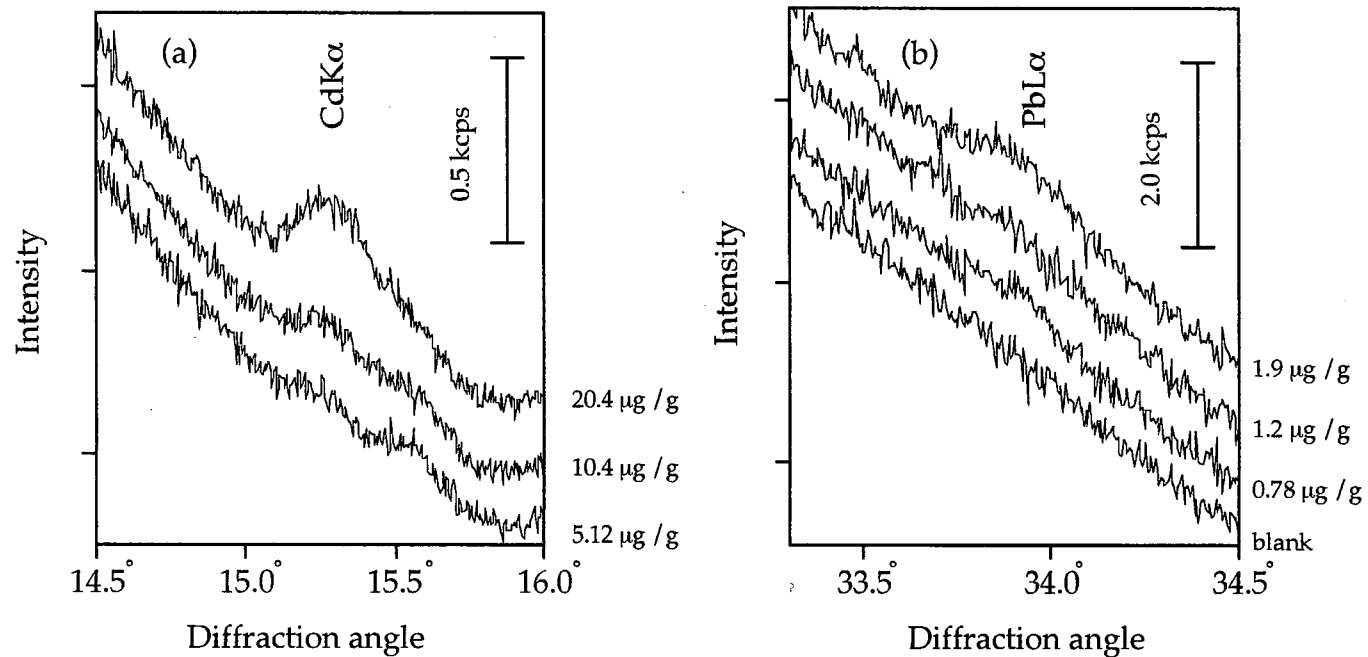


Fig. 5 X-ray fluorescence spectra of trace amount of CdK α (a) and PbL α (b) in polyester resin measured by LiF(200) crystal.

Table 3 Analytical results of Pb, Co and Cr in polyester resin.

Sample	Concentration / $\mu\text{g} / \text{g}$										
	Pb			Co			Cr				
	XRF	AAS	ICP - AES	XRF	AAS	ICP - AES	XRF	AAS	ICP - AES		
1	55.2 (0.68)	54.9 (2.1)	56.6 (0.7)	40.9 (0.58)	39.7 (2.1)	37.5 (0.3)	55.4 (0.85)	63.9 (4.8)	56.6 (0.3)		
2	36.3 (0.65)	36.1 (4.8)	36.9 (0.6)	48.6 (0.43)	49.0 (3.5)	45.6 (0.1)	81.3 (1.5)	88.1 (4.0)	82.7 (0.2)		
3	18.4 (2.2)	19.0 (3.6)	18.1 (0.4)	86.5 (0.45)	84.4 (3.9)	81.8 (0.2)	27.3 (1.4)	29.4 (4.3)	28.0 (0.3)		
4	8.79 (1.8)	9.87 (2.8)	9.3 (0.8)	68.2 (0.81)	68.3 (2.1)	63.6 (0.3)	113 (0.68)	130 (6.3)	118 (0.2)		
5	0	0.01 (31)	< 0.2 (24)	31.8 (0.83)	30.4 (3.6)	30.7 (0.3)	1.09 (8.6)	0.29 (11)	0.3 (9)		

() : Relative standard deviation, n = 5 (XRF), n = 3 (AAS, ICP-AES) / %

AAS : Solid-sampling electrothermal atomic absorption spectrometry.

ICP-AES : Microwave digestion - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Table 4 Analytical results of V, Cr, Co, Ni, Ge and Sb in polyester resin.

Element	Concentration / $\mu\text{g} / \text{g}$		
	XRF method	AAS*	FP** method
V	18.5 (4.0)	18.5 (4.1)	20.0
Cr	20.5 (0.41)	20.3 (5.0)	20.0
Co	25.7 (0.83)	25.9 (5.5)	25.5
Ni	10.6 (1.5)	10.1 (7.0)	12.7
Ge	27.5 (0.70)	25.5 (10)	28.1
Sb	61.1 (1.6)	59.2 (10)	52.1

() : Relative standard deviation, $n = 5$

* : Atomic absorption spectrometry.

** : Fundamental parameter

る、Fig. 7 に示すように両者の傾きと切片はほぼ一致し、両者の検量線に有意差は見られなかった。

ポリエステルとポリウレタンの間の元素組成の差程度でも、理論計算上は強度に有意差を持つものの、実際の測定において、この程度の組成差は全く検量の妨げにならないことが分かった。

2.9 試料厚さの検討

蛍光X線分析でプラスチック試料を分析するときは、試料マトリックスとともに、試料厚さが蛍光X線強度に影響を与える。Fig. 8 にポリエステルを基材とした場合の臨界厚さ(強度が飽和に達したときの厚さ)をファンダメンタルパラメーター法で理論計算した結果を示す。

各元素の臨界厚は、SbL α で 0.4 mm 程度、Cr K α では 1-2 mm 程度、PbL α では 6-7 mm 程度、波長の短い CdK α や SbK α では 60 mm 以上である。CdK α や SbK α を分析線とする場合、薄膜試料として扱う必要がある。

Sb の分析を行う場合、K α 線と L α 線の両方を分析線に用いることができるが、Rh 管球を使用する場合、SbK α は Rh の特性X線の近傍低角度側に存在しバックグラウンドの設定が困難となる。また臨界厚さの問題などからも SbL α を分析線とする場合が多い。

2.10 実試料の定量

これまでの検討された条件で、実際のプラスチック試料の定量を試みた (Table 5)。試料はポリエチレン、ポリプロピレン、PET、ABS、ポリスチレン 20 試料であり、ホルダーマスクに収まるように 3.5 × 3.5 cm 程度に切断、脱イオン水で洗浄を行った後、5 mm 以上の厚さになるように重ねて測定に供した。また Cr、Co、Ni については、直接原子化・原子吸光光度法でクロスチェックを行った。蛍光X線法による定量値と原子吸光光度法による定量値は良く一致し両者の定量値に有意差は見られなかった。原子吸光光度法は感度は高いものの、固体のまま直接原子化を行っているため、精度が低く、相対標準偏差が 20 % を越えるものもあった。PET、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS 樹脂に含まれる Sb を K α と L α の両分析線を用いて定量を行ったところ、ポリプロピレン以外の定量値は一致しなかった (Table 6)。ABS 樹脂の表面をサンドペーパーで削り、研磨深さに対する Sb に濃度分布を測定したところ研磨が進むに従って、Sb の濃度が変化する部分がいくつかあることが明らかとなった (Fig. 9)。

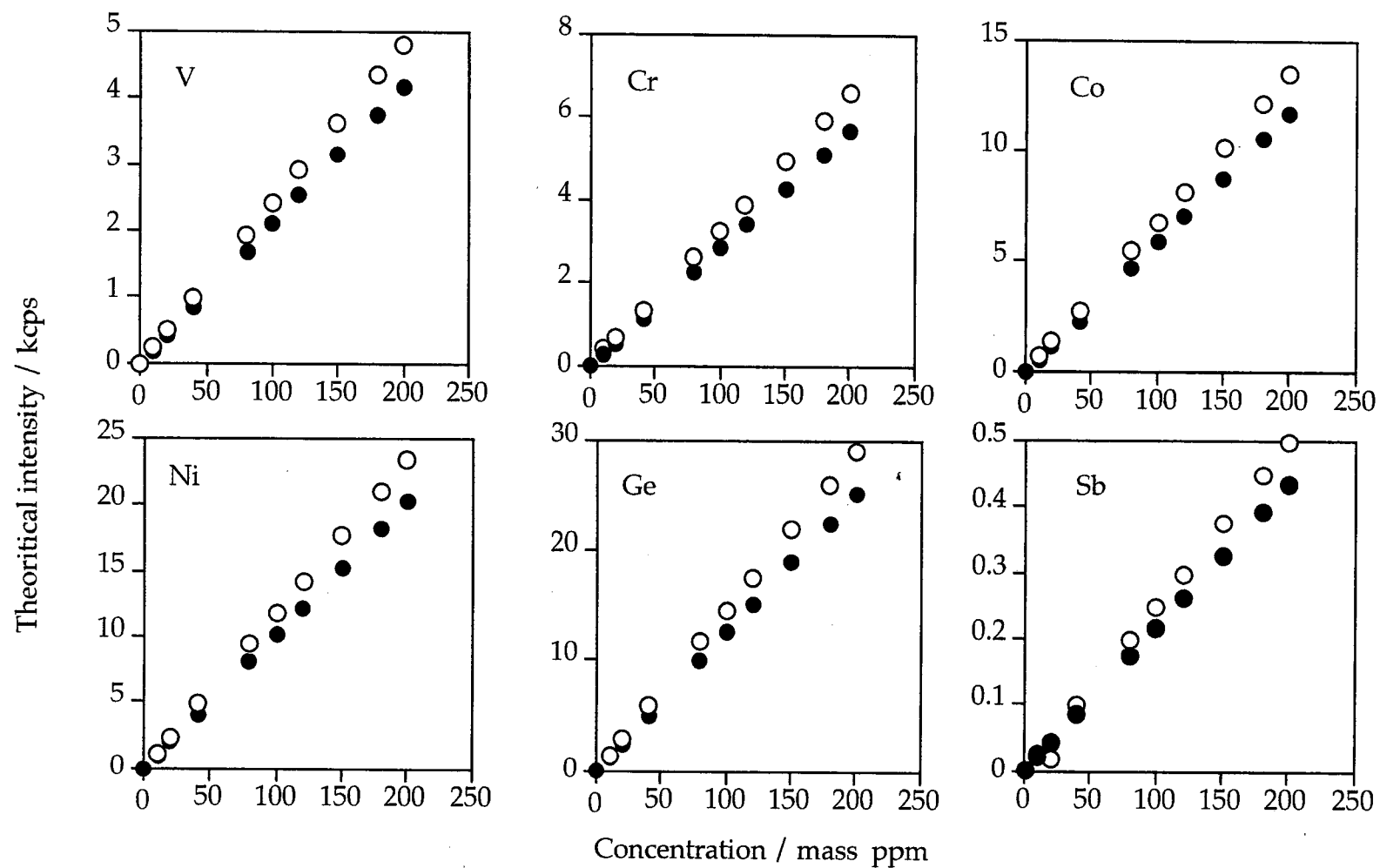


Fig. 6 Variations in the calculated intensities of $K\alpha$ lines for V, Cr, Co, Ni, Ge and Sb in polyester and polyurethane by fundamental parameter method with concentrations of determinants.

● : polyester ○ : polyurethane

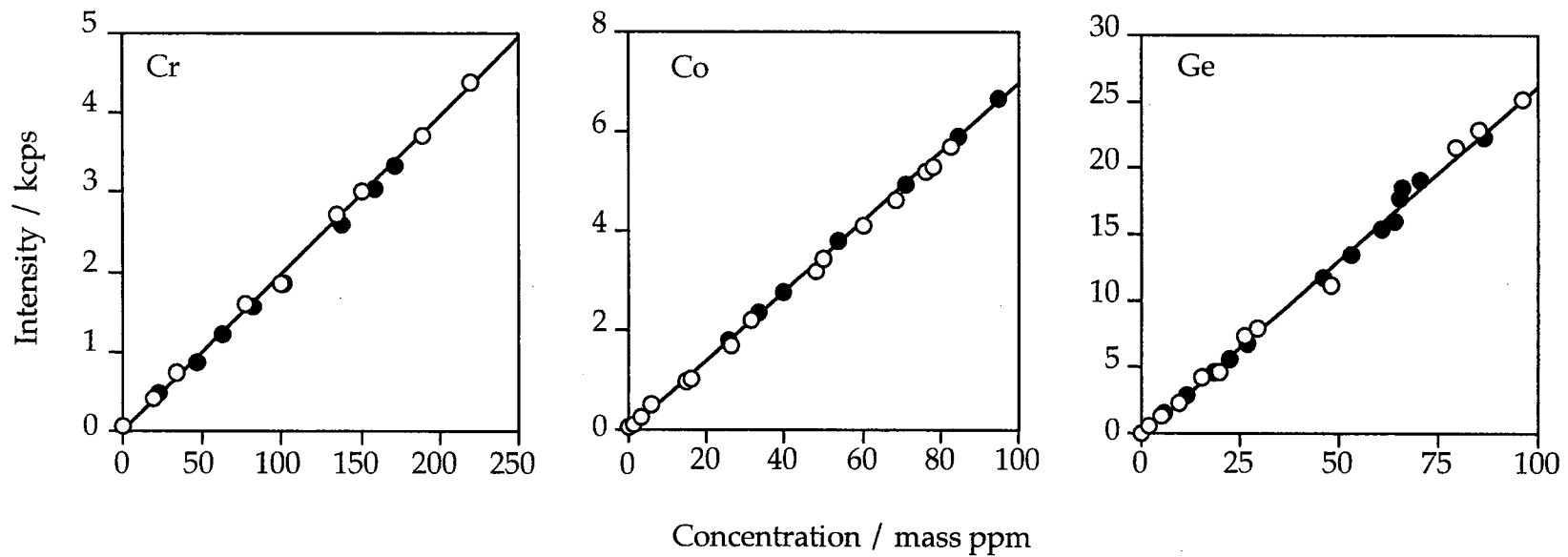


Fig. 7 Calibration curves of Cr, Co and Ge in polyester resin and polyurethane resin.

● : polyester resin ○ : polyurethane resin

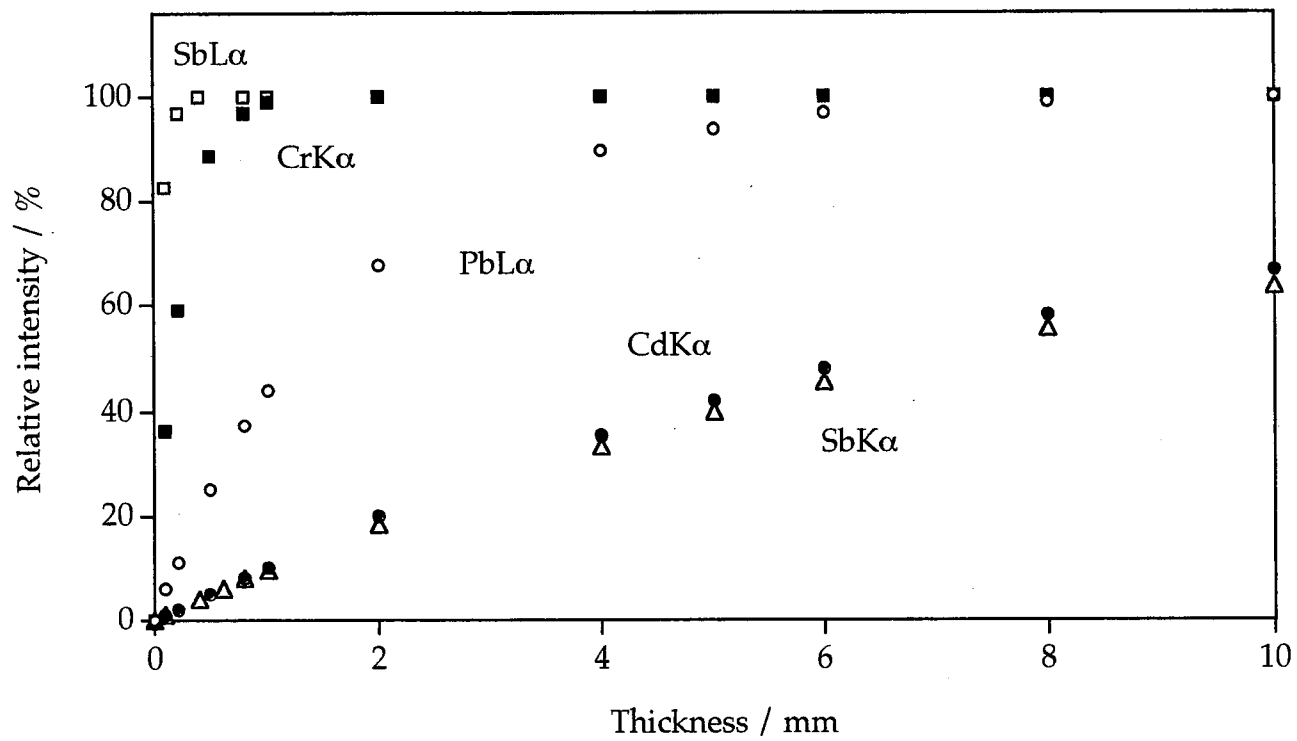


Fig. 8 Variation in the intensity of CrK α , CdK α and PbL α in polyester resin with thickness calculated by fundamental parameter method.

Table 5 Analytical results of trace metals in plastic samples.

No.	Polymer	Element	Analytical value / mass ppm		
			XRF method	FP method	AAS method
1	PE	Ni	22.4 (1.4)	22.6	24.3 (10)
		Sb	82.2 (1.3)	79.0	-
2	PP	Cr	4.66 (4.5)	5.04	4.19 (17)
		Ni	6.43 (1.7)	5.96	6.03 (21)
		Sb	40.1 (6.3)	45.7	-
3	PP	Ni	8.60 (2.8)	8.23	6.95 (17)
4	PP	Cr	1.79 (7.4)	2.12	1.71 (7.0)
5	PET	Co	20.7 (0.88)	23.4	22.4 (16)
		Sb	227 (1.2)	221	-
6	ABS	Co	91.5 (0.43)	92.2	95.1 (11)
		Ni	24.8 (1.0)	25.1	25.7 (15)
		Sb	33.4 (4.6)	35.6	-
7	PS	Cr	1.30 (5.9)	1.67	1.41 (11)
8	PET	Ge	53.2 (0.074)	53.2	-
9	PET	Ge	53.7 (0.90)	53.7	-
10	PET	Ge	55.2 (0.28)	55.2	-
11	PET	Ge	N.D.	N.D.	-
12	PET	Ge	52.0 (0.46)	52.0	-
13	PET	Ge	59.1 (0.28)	59.1	-
14	PET	Ge	N.D.	N.D.	-
15	PET	Ge	51.8 (0.49)	51.8	-
16	PET	Ge	56.6 (0.56)	56.6	-
17	PET	Ge	33.8 (1.8)	33.8	-
18	PET	Ge	55.7 (0.57)	55.7	-
19	PET	Ge	53.9 (0.48)	53.9	-
20	PET	Ge	37.3 (0.26)	37.3	-

PE : Polyethylene, PP : Polypropylene, PET : Polyethylenetelephthalate,

ABS : Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, PS : Polystyrene.

() : Relative standard deviation / % ; n=5.

FP method : Fundamental parameter method. N. D : Not detected.

Table 6 Analytical results of Sb in several plastic samples with K α line and L α line as an analytical line.

Sample	Concentration / mass ppm	
	SbK α	SbL α
PET	307 (0.66)	227 (1.2)
PE	45.1 (3.5)	82.2 (1.3)
PP	40.6 (4.3)	40.1 (6.3)
ABS	122 (1.9)	33.4 (4.6)

PET : Polyethylenetelephthalate, PE : Polyethylene,

PP : Polypropylene, ABS : Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer.

() : Relative standard deviation / % ; n=5.

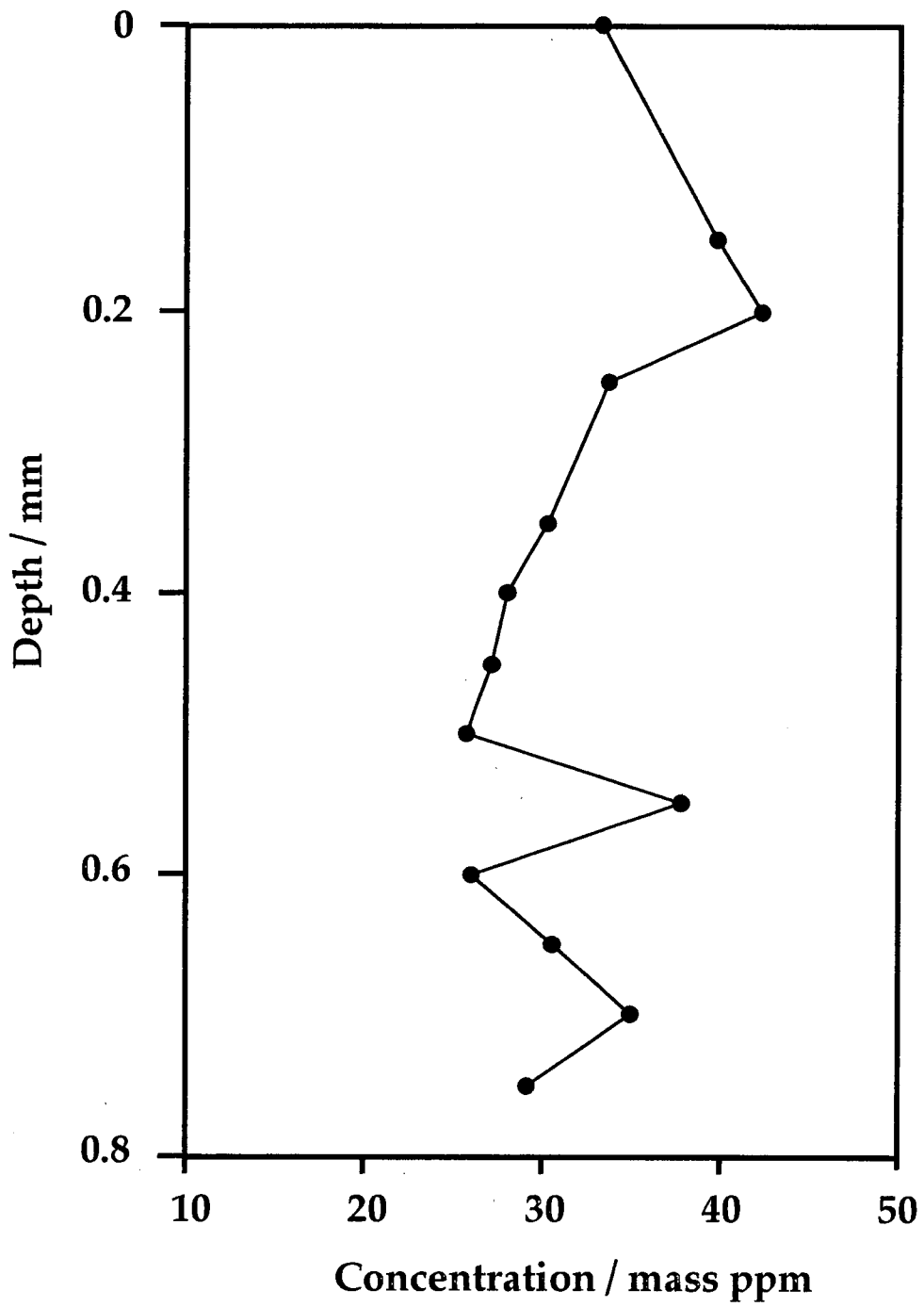


Fig. 9 Depth profile of Sb in ABS copolymer.

第3章

有害金属分析用プラスチック参照標準物質
JASC 0601, 0602、JASC 0611-0615 の開発

日本分析化学会では RoHS, ELV 指令に対応するために、2004 年 4 月にプラスチック標準物質作製小委員会が催された。ここで Pb, Cd, Cr を含む円盤状 (40 mmφ, 4 mmt, ブランクを含む 5 水準、蛍光 X 線分析用) と Pb, Cd, Cr, Hg を含むチップ状 (粒径 1 - 2 mm, 高低 2 水準、化学分析用) の標準物質を作製することとなり、標準物質の作製方法は、本研究の試料作製法が採用された。

3.1 試薬

標準物質の作製に用いた試薬は以下のものである。

Cr: クロム (III) アセチルアセトナト (ACROS)

Cd: カドミウムシクロヘキサンプチレート (ACROS)

Pb: テトラフェニル鉛 (ACROS)

ポリエステル樹脂: クリアポリエステル樹脂 (エポック社)

硬化剤: パーメック N (エポック社)

特級トルエン (純正化学)

3.2 標準物質作製方法

標準物質の作製方法は以下の通りである。

(I) 化学分析用標準物質 (JSAC 0601, 0602)

- ① Pb, Cd, Cr の有機金属試薬を Table 7 の濃度レベルになるように秤量し、湯浴中で超音波振動をかけながらトルエン 700 ml (600 g) に溶かした。
- ② 17 L のポリプロピレン製のバケツにポリエステル基材 8 kg を秤取り、トルエン溶液 700 ml を全て加えた。
- ③ 試料が十分に均一になるように 10 分間攪拌を行った後、再度 10 分間攪拌を行った。
- ④ 攪拌した試料を 100 ml ビーカー 20 個に小分けにした。
- ⑤ 小分けしたビーカーに硬化剤 0.6 g をマイクロピペットで添加し、30 秒程攪拌を行った後、50 cm × 50 cm のガラス製の型枠に流し込み室温で 12 時間放置し硬化させ、これを原板とした。原板は 500 mm × 500 mm × 3 mm の板状で、原板 1 枚の重量は 700 g 程度であった。
- ⑥ 原板をスチール製のミルで破碎した後、目開き 0.5 mm および 1.0 mm のステンレス製の篩いで篩い分けを行った後、17 L のポリプロピレン製容器に密閉し、20 分間反転させながら混合した。
- ⑦ 混合した試料を 110 mL の褐色瓶に一本あたり 50 g 秤量して瓶詰めを行った。

(II) 蛍光 X 線分析用標準物質 (JSAC 0611 - 0615)

- ① Pb, Cd, Cr の有機金属試薬を Table 7 の濃度レベルになるように秤量し、湯浴中で超音波振動をかけながらトルエン 200 ml (170 g) に溶かした。
- ② 3 L ビーカーにポリエステル基材 2 kg を秤取り、トルエン溶液 200 ml を全て加えた。
- ③ 試料が十分に均一になるように 10 分間攪拌を行った後、再度 10 分間攪拌を行った。
- ④ 攪拌した試料を 100 ml ビーカー 20 個に小分けにした。
- ⑤ 小分けしたビーカーに硬化剤 0.6 g をマイクロピペットで添加し、30 秒程攪拌を行った後、Al リング (内径 40 mm, 厚さ, 5 mm) にキャストした。
- ⑥ 室温で 12 時間放置し硬化した試料を Al リングから外した後、ディスクの両面をフライス研削し、 4.00 ± 0.02 mm に加工を行い、ディスク状の標準物質とした。

3.3 均一性の確認

(I) 化学分析用

試料の均一性の検討では分析の容易な Cd および Cr の分析を行うこととした。瓶詰めした各標準試料から任意に 11 本の試料を抜き取り、その 0.5 g を分取し、解放系による硫酸・硝酸で溶液化し ICP-AES で定量した。各試料瓶について 2 個、合計 22 個の分析値を基に平均値、標準偏差、相対標準偏差を求めるとともに、分散分析検定 (ANOVA test) を実施した (Table 8)。Cd および Cr の相対標準偏差は 0.95 - 1.5 % であり、また分散分析の結果においても F 値が危険率 5 % の臨界値 (2.85) を越えたものはないため、試料の均一性は確保されていると判断される。

(II) 蛍光 X 線分析用

蛍光 X 線分析用試料の均一性は、蛍光 X 線分析による標準ディスクの全測定と、元素マッピング分析で評価した。

作製した全ての標準ディスクの蛍光 X 線測定結果を Table 9 に示す。Pb, Cr については変動係数が 2 % 以内であったが、Cd の強度の変動係数は 3.0 - 4.1 % とばらつきの大きい結果となった。これは作製した試料厚み 5 mm では、Cd の $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.537 \text{ \AA}$) の有効厚さに達していないため、成型したディスクの厚さのばらつきが Cd の蛍光 X 線強度に反映しているためである。これは Cd の蛍光 X 線強度と Rh のコンプトン散乱 X 線、および試料重量との間には相関があり、Cd の蛍光 X 線強度をコンプトン散乱 X 線、および試料重量で補正すれば、変動係数が 1 % 程度に抑えられたことから確認できる (Fig. 10, 11, Table 10)。

ディスクの厚さを一定にするため、標準ディスクの両面をフライス盤で厚さ $4.00 \pm$

Table 7 Target concentrations for Pb, Cd, Cr and Hg for JSAC 0601 - 0602 and JSAC 0611 - 0615.

	Target concentration / mg/kg			
	Pb	Cd	Cr	Hg
JSAC 0601	10	5	10	1
JSAC 0602	100	50	100	10
JSAC 0611 (Blank)	-	-	-	-
JSAC 0612	25	5	25	-
JSAC 0613	50	25	50	-
JSAC 0614	100	50	100	-
JSAC 0615	200	100	200	-

Table 8 Homogeneity test results of Cd and Cr for JSAC 0601 and JSAC 0602.

	JSAC 0601		JSAC 0602	
	Cd	Cr	Cd	Cr
Ave. ^{*1)} / mg / kg	4.89	10.1	47.0	100.8
SD ^{*2)} / mg / kg	0.069	0.15	0.45	1.1
Rsd ^{*3)} / %	1.4	1.5	0.95	1.1
N	22	22	22	22
F	1.24	1.38	1.3	2.04

*1) Ave. : Average concentration, *2) SD : standard deviation (n=22),

*3) Rsd : relative standard deviations (n = 22)

Table 9 XRF intensities of Pb, Cd and Cr in JSAC 0611 - 0615.

	XRF intensities / kcps			Sample weight / g
	Pb	Cd	Cr	
JSAC 0611	26.083 (0.58)	1.0670 (3.6)	0.9257 (1.9)	7.1688 (4.3)
JSAC 0612	31.208 (0.82)	1.1144 (4.1)	1.6828 (1.0)	7.0459 (4.6)
JSAC 0613	37.094 (0.62)	1.1962 (3.1)	2.4829 (0.73)	7.0946 (3.5)
JSAC 0614	47.300 (0.65)	1.3817 (3.1)	3.8725 (0.56)	7.0765 (3.5)
JSAC 0615	65.870 (0.69)	1.6497 (3.0)	7.3143 (0.57)	7.1236 (3.4)

() : Relative standard deviation ; n = 242 (JSAC 0615, 0614),
n = 232 (JSAC 0611, 0613), n = 226 (JSAC 0612).

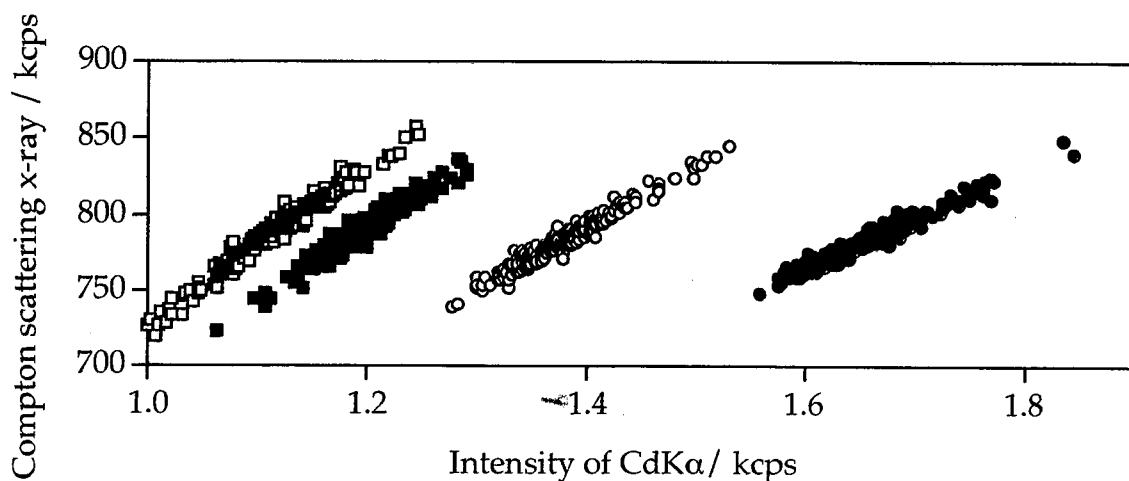


Fig. 10 CdKα intensities vs. RhKα Compton scattering x-ray intensities.

□ : JSAC 0612 ■ : JSAC 0613 ○ : JSAC 0614 ● : JSAC 0615

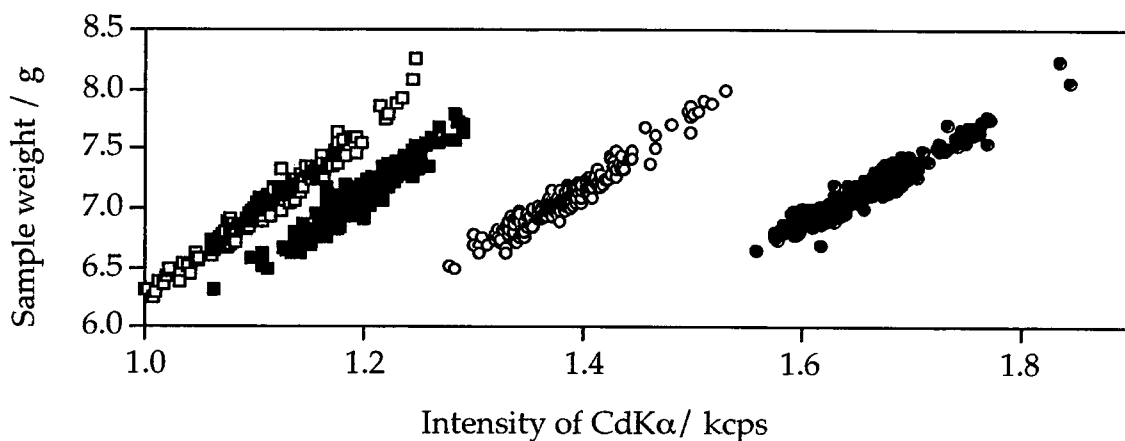


Fig. 11 CdKα intensities vs. sample weight plot.

□ : JSAC 0612 ■ : JSAC 0613 ○ : JSAC 0614 ● : JSAC 0615

Table 10 XRF intensities of CdKα correction by Rh Ka compton scattering and sample weight.

	XRF intensity of CdKα / kcps	Correction A*	Correction B**
JSAC 0612	1.1144 (4.1)	0.0014 (1.2)	0.1582 (0.92)
JSAC 0613	1.1962 (3.1)	0.0015 (1.1)	0.1686 (0.99)
JSAC 0614	1.3817 (3.1)	0.0018 (1.0)	0.1953 (0.92)
JSAC 0615	1.6497 (3.0)	0.0021 (1.0)	0.2316 (0.94)

* : Corrected by RhKα compton scattering.

* : Corrected by sample weight.

() : Relative standard deviation ; n = 242 (JSAC 0615, 0614),
n = 232 (JSAC 0613), n = 226 (JSAC 0612).

0.02 mm の精度で研磨し、バフ研磨により表面を加工した。研磨により蛍光X線分析の精度は向上しており、Cdについては特に顕著であった (Table 11, Fig. 12)。

ブランク試料である JSAC 0611 を除く試料の元素マッピングによる分析を行った結果を Table 12 に、JSAC 0614 のマッピング図を Fig. 13 にそれぞれ示す。各元素の蛍光X線強度の相対標準偏差はそれぞれ、Pb で 1.0 - 2.0 %, Cr で 1.2 - 2.6 %, Cd で 4.0 - 5.6 % であった。また 2.4 節と同様の検定を行った結果、Pb, Cr では、全ての試料で 3σ を越えるプロットは見られなかったが、Cd では、 3σ を越えるプロットが 109 点中、JSAC 0612 で 43 点、JSAC 0613 で 38 点、JSAC 0614 で 29 点、JSAC 0615 で 32 点あり、Cd はミクロの均一性がやや劣る結果となった。

3.4 共同実験方法

共同実験の測定方法は「化学製品中の特定微金属成分測定法の標準化」⁴⁵⁾(日化協) に準拠し、以下の 5 種類の分析法のいずれかで分析を行った。

(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 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 含有量 $10 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上の試料に適用する。

(2) 開放系酸分解－高周波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で分解した後、溶液を誘導結合プラズマに噴霧し、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 含有量 $5 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上、Cr 含有量 $10 \mu\text{g} / \text{g}$ 以上の試料に適用する。

(3) 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。

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

Table 11 XRF intensities of Pb, Cd and Cr with the raw sample and the polished sample in plastic standard disk

	XRF intensity / kcps					
	Pb		Cd		Cr	
	Raw sample	Polished sample	Raw sample	Polished sample	Raw sample	Polished sample
JSAC 0615	65.379 (0.43)	63.057 (0.15)	1.6285 (1.8)	1.4015 (0.64)	7.3252 (0.47)	7.2350 (0.37)
JSAC 0614	47.419 (0.72)	45.477 (0.19)	1.3940 (3.3)	1.1810 (0.82)	3.8716 (0.46)	3.8364 (0.45)
JSAC 0613	37.148 (0.46)	35.840 (0.15)	1.2010 (2.5)	1.0185 (0.68)	2.4860 (0.63)	2.4646 (0.72)
JSAC 0612	31.417 (0.42)	30.349 (0.25)	1.1405 (2.8)	0.9572 (0.65)	1.6922 (0.75)	1.6755 (0.71)
JSAC 0611	26.151 (0.71)	25.431 (0.16)	1.0813 (4.1)	0.9090 (0.75)	0.9294 (2.3)	0.9130 (1.1)

() : Relative standard deviation ; n= 25

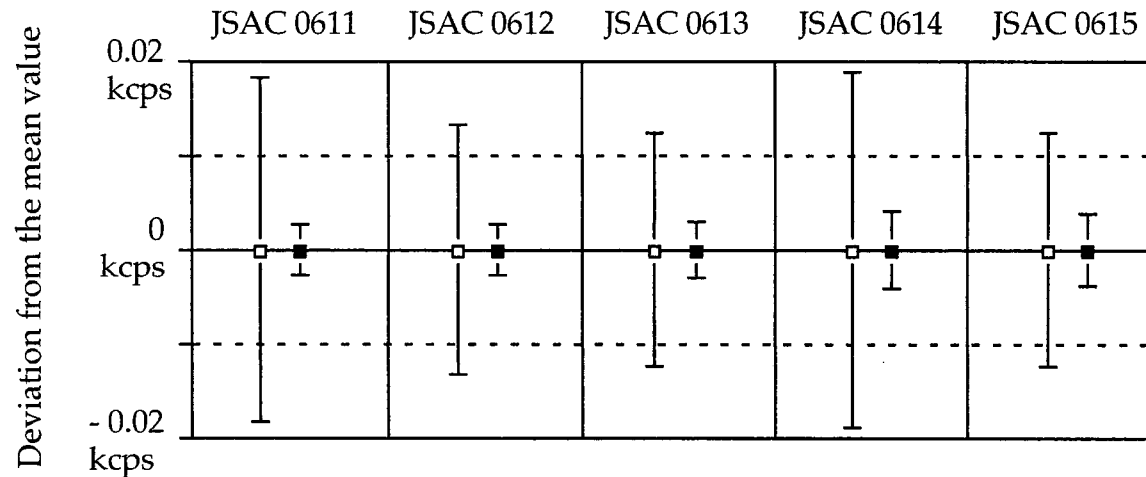


Fig. 12 Deviations from the mean value of CdKα intensities with the low samples (□), and the polished samples (■) in JSAC 0611 - 0615.

* : Error bar defined by the confidence interval (95 % ; n = 25).

Table 12 Mapping data of PbL α , CdK α and CrK α in JSAC 0612 - 0615.

		Ave. ^{*1)} / kcps	Max ^{*2)} / kcps	Min. ^{*3)} / kcps	Range ^{*4)} / kcps	SD ^{*5)} / kcps	Rsd ^{*6)} / %	N	$\sigma_{cal.}$
Pb	JSAC 0612	0.0568	0.0596	0.0537	0.0060	0.0011	2.0	109	0.0012
	JSAC 0613	0.0949	0.0986	0.0909	0.0077	0.0014	1.4	109	0.0015
	JSAC 0614	0.1623	0.1674	0.1577	0.0097	0.0021	1.3	109	0.0020
	JSAC 0615	0.3117	0.3201	0.3035	0.0166	0.0031	1.0	109	0.0028
Cd	JSAC 0612	0.0305	0.0344	0.0277	0.0067	0.0017	5.6	109	0.00055
	JSAC 0613	0.0326	0.0366	0.0295	0.0071	0.0016	4.9	109	0.00057
	JSAC 0614	0.0379	0.0417	0.0348	0.0068	0.0016	4.3	109	0.00062
	JSAC 0615	0.0516	0.0566	0.0480	0.0087	0.0021	4.0	109	0.00072
Cr	JSAC 0612	0.0423	0.0452	0.0382	0.0070	0.0011	2.6	109	0.0010
	JSAC 0613	0.0620	0.0648	0.0580	0.0068	0.0013	2.1	109	0.0012
	JSAC 0614	0.0965	0.1014	0.0934	0.0081	0.0016	1.7	109	0.0016
	JSAC 0615	0.1825	0.1871	0.1775	0.0096	0.0023	1.2	109	0.0021

*1) Ave. : Average intensity, *2) Max : Maximun intensity, *3) Min : Minimum intensity,

*4) Range : Max - Min, *5) SD : standard deviation (n=109), *6) Rsd : relative standard deviations (n = 109)

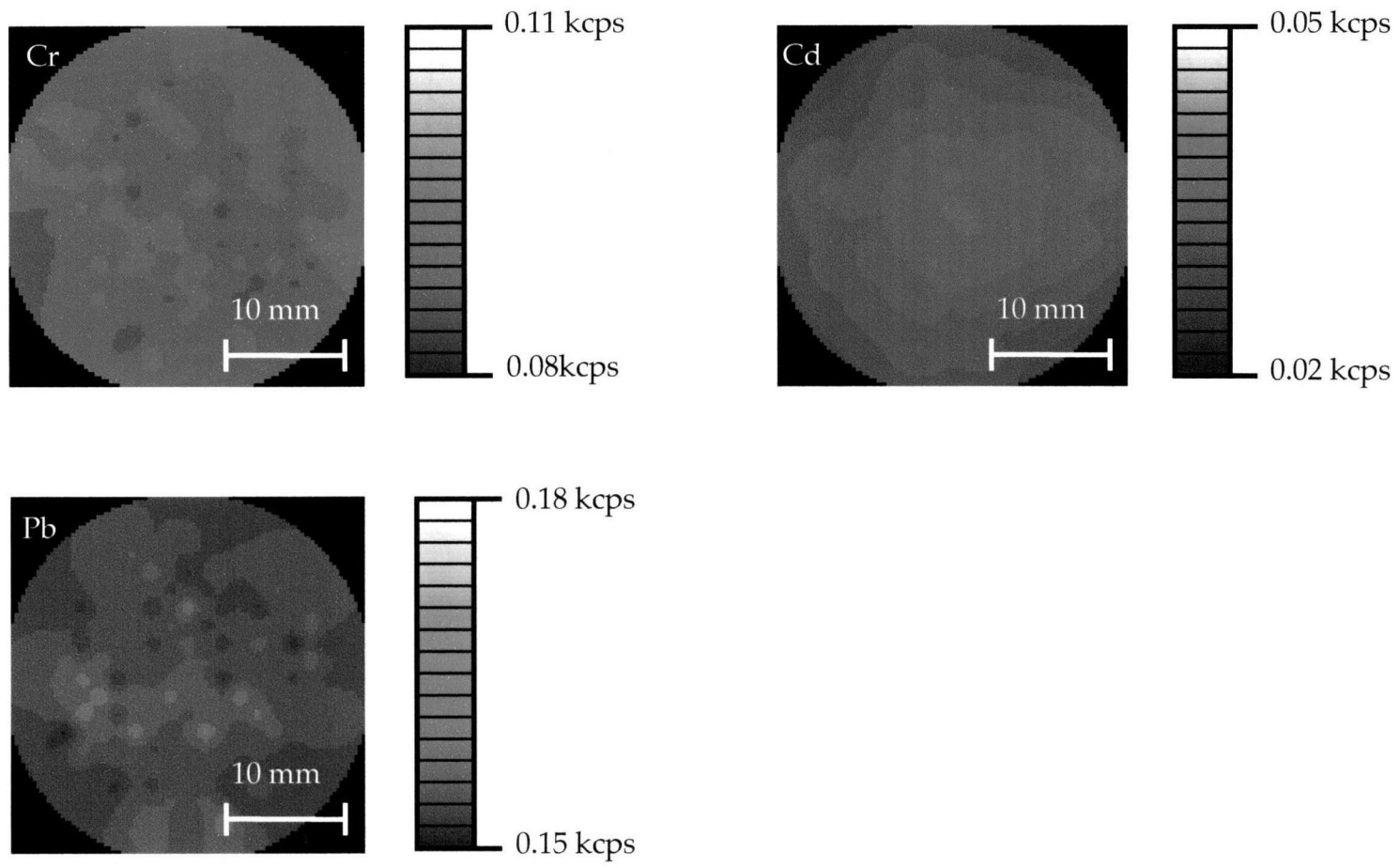


Fig. 13 X-ray intensity maps of $PbL\alpha$, $CdK\alpha$ and $CrK\alpha$ in JSAC 0614

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。）

Cd 含有量 5 µg / g 以上、Cr 含有量 10 µg / g 以上、Hg 含有量 10 µg / g 以上、Pb 含有量 10 µg / g 以上の試料に適用する。

(4) 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 含有量 5 µg / g 以上、Cr 含有量 10 µg / g 以上、Pb 含有量 10 µg / 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 含有量 10 µg / g 以上の試料に適用する。

3.5 共同実験参加機関

共同試験には以下の21試験所が参加した。

- (1) 独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門
- (2) SII ナノテクノロジー株式会社 応用技術部
- (3) イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- (4) 環境テクノス株式会社
- (5) JFEテクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- (6) 財団法人化学物質評価研究機構 環境技術部
- (7) 財団法人日本品質保証機構 関西環境試験所
- (8) 住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部
- (9) 中外テクノス株式会社 環境技術センター
- (10) 日本総研株式会社
- (11) 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部

- (12) 株式会社環境管理センター 分析センター
- (13) 株式会社環境技研
- (14) 株式会社コベルコ技研 環境化学事業部
- (15) 株式会社島津テクノロジー 分析本部
- (16) 株式会社住化分析センター 愛媛事業所
- (17) 株式会社東海テクノ 環境事業部
- (18) 株式会社東レリサーチセンター 無機分析化学研究部
- (19) 株式会社ニッテクリサーチ 材料技術部
- (20) 株式会社日鐵テクノロジー 解析センター
- (21) 株式会社分析センター

3.6 認証値の値付け及び不確かさの計算について

3.6.1 各試験所の分析値

蛍光X線分析用：同じ標準ディスクの2つの試料を独立に分析し、その平均値をその試験所の測定値とした。

化学分析用：異なる2本の瓶内の2つの試料を独立に分析し、4個の平均値をその試験所の測定値とした。

3.6.2 異常値の棄却について

共同実験結果の統計計算においては、異常値を見分けそれを除外したうえで平均値や標準偏差を求めることが必要である。異常値の棄却には絶対的な方法があるわけではなく、JISやISO規格では、Dixon, Grubbsの棄却検定が一般的に用いられているが、当共同実験結果の統計計算においては、Robust法 - z-scoreを用いて異常値を検出した。

ロバスト法のz-scoreは、各試験所の平均値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差に相当するNIQRで除した値であり、下式で表される。

$$z = (\text{各所の平均値} - \text{Median}) / \text{NIQR}$$

但し、Median：全体の値の中央値。全数が偶数の場合はふたつの中央値の平均値、
NIQR：IQR×0.7413、IQR = 上四分位数と下四分位数の差(四分位範囲)。

データ全体からRobust法 - z-score 絶対値が3以上の値を除外した。

3.6.3 認証値と不確かさの決定

認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35-1989⁴⁶⁾では

- 1) 物質の不均一さによるもの,
- 2) 測定誤差によるもの,
- 3) 試験所、測定者や測定方法によるもの,
- 4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくもの,

などが不確かさの要素として挙げられている。認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者に留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることはできない。潜在的使用者も含めて参考になる全ての情報を含むことが必要である。

正規分布の場合、その標本平均値の測定誤差は、標本数 N が大きくなるにつれて標準偏差 $/\sqrt{N}$ の正規分布に近づく。また、自由度 (データ数 - 1) により分布の形が変わる Student の t 分布の考えによると、不確かさは $t \times SD / \sqrt{N}$ で表される。 t は Student の t 分布の確率で、有意水準 5% でデータ数が十分多い場合は $t = 1.96$ となり、正規分布におけるものと等しくなる。ISO Guide 31-1981⁴⁷⁾ では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨している。平均値、不確かさおよび所間標準偏差の計算結果を Table 12-1, Table 12-2 に示す。また Table に用いた項目と計算方法を以下に示す。

- (1) N : 棄却後のデータ数。最終的な統計計算に使用したデータ数。
- (2) Average: 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効桁までを認証値として採用した。
- (3) Median: Robust 法による中央値 (従来法の平均値に相当)
- (4) U95%: 採用したデータの平均値の不確かさ。 $t \times SD / \sqrt{N}$
- (5) SD: 採用したデータの平均値の標準偏差。
- (6) NIQR: Robust 法による正規化された四分位範囲 (従来法の標準偏差に相当)。
- (7) U95% CV%: $U95\% / \text{Average}$ を % 表示
- (8) CV% classical: $SD / \text{Average}$ を % 表示した。
- (9) CV% robust: $NIQR / \text{Median}$ を % 表示した。
- (10) Robust z-score: $(\text{各所の値} - \text{Median}) / NIQR$

Table 13-1, 13-2 から、Average と U95 % を使い、 $(\text{Average}) \pm U95\%$ を各元素の認証値として決定した。決定した認証値を Table 14-1 および 14-2 に示す。認証値と参照標準物質の蛍光X線強度との相関係数はいずれも $r^2 = 0.9999$ 以上となった (Fig. 14)。

Table 13-1 Statistical analysis of the analytical results of Pb, Cd, Cr and Hg in JSAC 0601 - 0602.

(Unit : mg / kg)

	Element	N	Average	Median	U 95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% classical	CV% robust
JSAC 0601	Pb	20	10.4	10.3	0.3	0.5	0.5	2.5	5.3	4.8
	Cd	19	4.8	4.8	0.1	0.2	0.2	2.0	4.1	4.9
	Cr	18	9.8	9.8	0.3	0.5	0.5	2.7	5.4	4.8
	Hg	17	1.1	1.1	0.1	0.1	0.2	6.5	12.7	13.5
JSAC 0602	Pb	19	102.0	101.6	1.8	3.8	3.7	1.8	3.7	3.6
	Cd	16	47.2	47.1	1.0	1.8	1.3	2.1	3.9	2.7
	Cr	19	99.8	100.2	1.7	3.4	3.7	1.7	3.4	3.7
	Hg	18	11.8	12.0	0.5	1.0	1.0	4.4	8.8	8.7

Table 13-2 Statistical analysis of the analytical results of Pb, Cd and Cr in JSAC 0611 - 0615.

(Unit : mg / kg)

	Element	N	Average	Median	U 95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% classical	CV% robust
JSAC 0611	Pb	7	0.35	0.27	0.3	0.3	0.4	91.5	98.9	150.6
	Cd	4	0.05	0.03	0.1	0.1	0.0	189.9	112.3	123.1
	Cr	6	0.32	0.22	0.3	0.3	0.2	87.1	83.0	105.9
JSAC 0612	Pb	18	26.1	25.9	0.7	1.4	1.0	2.6	5.2	3.7
	Cd	20	4.5	4.5	0.1	0.3	0.2	2.9	6.1	4.2
	Cr	18	25.5	25.4	0.5	1.1	0.9	2.1	4.2	3.7
JSAC 0613	Pb	20	54.6	54.9	1.4	3.0	3.0	2.6	5.5	5.4
	Cd	19	10.0	10.0	0.2	0.4	0.4	2.0	4.1	4.2
	Cr	19	52.0	51.7	1.1	2.2	2.4	2.1	4.3	4.5
JSAC 0614	Pb	20	106.8	107.1	2.8	5.9	4.8	2.6	5.5	4.5
	Cd	20	23.8	23.9	0.4	1.0	0.8	1.9	4.0	3.4
	Cr	19	98.6	98.6	2.0	4.2	5.2	2.1	4.3	5.3
JSAC 0615	Pb	20	202.2	202.5	3.2	6.8	6.1	1.6	3.4	3.0
	Cd	20	43.4	43.4	0.9	2.0	1.9	2.2	4.6	4.4
	Cr	19	212.8	212.8	4.3	8.8	9.2	2.0	4.1	4.3

Table 14-1 Certified value of Pb, Cd, Cr and Hg in JSAC 0601 and 0602.

	Element	No. of data accepted (N)	Certified value (mg / kg)	SD (mg / kg)
JSAC 0601	Pb	20	10.4 ± 0.3	0.5
	Cd	19	4.8 ± 0.1	0.2
	Cr	18	9.8 ± 0.3	0.5
	Hg	17	1.1 ± 0.1	0.1
JSAC 0602	Pb	19	102.0 ± 1.8	3.8
	Cd	16	47.2 ± 1.0	1.8
	Cr	19	99.8 ± 1.7	3.4
	Hg	18	11.8 ± 0.5	1.0

Table 14-2 Certified value of Pb, Cd and Cr in JSAC 0611 - 0615.

	Element	No. of data accepted (N)	Certified value (mg / kg)	SD (mg / kg)
JSAC 0611	Pb	7	<1*	0.4
	Cd	4	<1*	0.3
	Cr	6	<1*	0.3
JSAC 0612	Pb	18	26.1 ± 0.7	1.4
	Cd	20	4.5 ± 0.1	0.3
	Cr	18	25.5 ± 0.5	1.1
JSAC 0613	Pb	20	54.6 ± 1.4	3.0
	Cd	19	10.0 ± 0.2	0.4
	Cr	19	52.0 ± 1.1	2.2
JSAC 0614	Pb	20	106.8 ± 2.8	5.9
	Cd	20	23.8 ± 0.4	1.0
	Cr	19	98.6 ± 2.0	4.2
JSAC 0615	Pb	20	202.2 ± 3.2	6.8
	Cd	20	43.4 ± 0.9	2.0
	Cr	19	212.8 ± 4.3	8.8

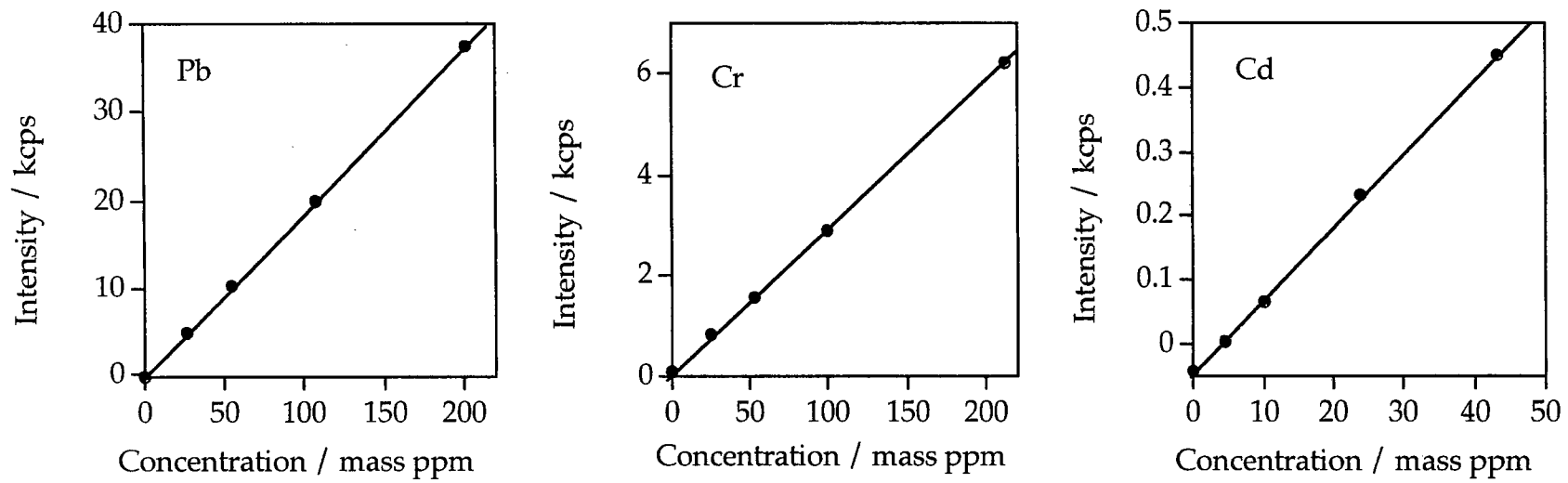


Fig. 14 Variations in the XRF intensities of Pb, Cd and Cr with concentrations determinants in JSAC 0611 - 0615

3.7 頒布

開発した参照標準物質は、JSAC 0601, 0602 (化学分析用)、および JSAC 0611 - 0615 (蛍光 X 線分析用) として、2005 年 1 月から日本分析化学会から頒布されている。

第4章 結言

蛍光X線分析用の検量用標準試料は、ポリエステル樹脂をマトリックスとする市販の液状プラスチック基材に、金属標準溶液を添加して作成した。本法は、検量用標準試料を溶液の状態から調製が行えるために均一な試料の作成が可能である。実試料を溶解処理することなく直接分析が可能であるなどの点からも、プラスチック中の微量金属を定量する上で非常に有効である。本研究により得られた結果を各検討事項ごとについて以下にまとめる。

(1) 作成した標準ディスクは、保存性、安定性、耐X線性、元素マッピングによる均一性についても良好な結果を示した。しかしHgでは、X線長時間照射すると蛍光X線強度が減衰したため、この方法で作製したHgディスクは蛍光X線用の標準としては使用できないことが分かった。

(2) この標準ディスクを用いてAl, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ge, As, Cd, Sb, Pb の12元素について得られた検量線は、全ての元素について検量範囲内において良好な直線性を示し、相関係数 r は0.999-1.000であった。またブランクの標準偏差の3倍から算出した各元素の検出下限はそれぞれAl: 27 $\mu\text{g} / \text{g}$, Si: 16 $\mu\text{g} / \text{g}$, V: 0.19 $\mu\text{g} / \text{g}$, Cr: 0.26 $\mu\text{g} / \text{g}$, Fe: 2.3 $\mu\text{g} / \text{g}$, Co: 0.24 $\mu\text{g} / \text{g}$, Ni: 0.18 $\mu\text{g} / \text{g}$, Ge: 0.066 $\mu\text{g} / \text{g}$, As: 0.31 $\mu\text{g} / \text{g}$, Cd: 0.89 $\mu\text{g} / \text{g}$, Sb: 2.1 $\mu\text{g} / \text{g}$, Pb: 0.23 $\mu\text{g} / \text{g}$ となり、プラスチック中の無機金属のppmオーダーの分析が可能であることが分かった。

(3) 濃度が未知の標準試料を作成し、検量線法による直接原子化-原子吸光光度法及びマイクロウェーブ酸分解-ICP発光分光法で定量値のクロスチェックを行ったところ、定量値は良く一致した。

(4) ポリエステルとポリウレタンをマトリックスとしたときのマトリックス効果の影響を調べた結果、ポリエステルとポリウレタン程度の元素組成の差でも、理論計算上は強度に有意差を持つものの、実際の検量線では両者の傾きと切片はほぼ

一致し、ポリエステルとポリウレタン程度の元素組成の差は全く検量の妨げにならないことが明らかとなった。

(5) 実際のプラスチック試料中の微量金属の定量を行い、直接原子化-原子吸光光度法でクロスチェックを行った。蛍光X線法による定量値と原子吸光光度法による定量値は良く一致し両者の定量値に有意差は見られなかった。

(6) 日本分析化学会の協力の下、国内の分析用途向けに有害規制物質に対応したPb, Cd, Cr, Hgを含むプラスチック標準物質 JSAC 0601, 0602 (化学分析用)、および JSAC 0611 - 0615 (蛍光X線分析用) の開発を行った。開発した参照標準物質は、JSAC 0601, 0602 (化学分析用)、JSAC 0611 - 0615 (蛍光X線分析用) として、2004年12月から日本分析化学会から頒布されている。

(7) 本参照標準物質の作製により、通常の蛍光X線分析で、プラスチック中のPb, Cd, Crの定量分析が可能となった。

参考文献

- 1) EN 71-3 (1995) Safety of toys- Part 3; Migration of certain elements.
- 2) JIS S 6037 (2000)
- 3) K. NAKANISHI : *NIKKEI MECHANICAL*, **515**, 57-79 (1997).
- 4) Annex I of Directive 76/769 EEC (2003).
- 5) Directive 2002/96/EC (2003).
- 6) Directive 2002/95/EC (2003).
- 7) Directive 2000/53/EC (2003).
- 8) Decision 2002/525/EC (2002).
- 9) Richard A. ANDUZE : *Anal. Chem.*, **29**, 90-91 (1957).
- 10) William T. BOLLETER : *Anal. Chem.*, **31**, 201-203 (1957).
- 11) R. Meininghaus, T. Salthammer, M. Bahadir : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354**, 27-31 (1996).
- 12) Perter J. Fordham and John W. Gramshaw : *J. Anal. Atom. Spectr.*, **10**: 303-309 (1995).
- 13) 武者宗一郎, 宗森信, 中西良之 : 分析化学, **13**, 330-336 (1964).
- 14) Miguel A. Belarra, Jesús M. Anzano, Juan R. Castillo : *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **334**, 118-121 (1989).
- 15) D. Druckman : *At. Absorption Newslett.*, **6**, 113 (1967).
- 16) Jamil Anwar, I. L. Marr : **29**, 869-870 (1982).
- 17) Miguel A. Belarra, M. Carmen zofra, Jesús M. Anzano, Juan R. Casillo : *J. Anal. At. Spectr.*, **3**, 591-593 (1988).
- 18) 松尾力, 志田惇一, 元木正隆 : 分析化学, **18**, 521-523 (1969).
- 19) H. NARASAKI : *Anal. Chim. Acta*, **124**, 187 (1981)
- 20) H. NARASAKI : *Anal. Chem.*, **57**, 2481-2485 (1985).
- 21) Earl L. Henn : *Analytica Chimica Acta*, **73**, 273-281 (1974).
- 22) Miguel A. Belarra, Isera Lavilla, Juan R. Castillo : *Analyst*, **120**, 2813-2817 (1995).

- 23) Miguel A. Belarra, Isera Lavilla, Juan R. Castillo : *Anal. Sci.*, **11**, 651-655 (1995).
- 24) 川井 秀芳, 片山 嘉男, 二宮 康雄, 奥田 潤 : 分析化学 : **43**, 1193-1196 (1994).
- 25) G. D. Smith, R. L. Maute : *Anal. Chem.*, **34**, 1733-1735 (1962).
- 26) 林 正寿, 菅原 浩二, 寺西 清 : 分析化学 : **16**, 1328-1335 (1967).
- 27) 林 正寿, 菅原 浩二, 寺西 清 : 分析化学 : **17**, 1502-1508 (1968).
- 28) 林 正寿, 菅原 浩二, 下條 雅之 : 分析化学 : **18**, 862-868 (1969).
- 29) J. V. Gimeno Adelantado, V. Peris Martines, F. Bosch Reig, M. T. Doménech Carbó and F. Bosc Mossi : *Fresenius J. Anal. Chem.*, **276**, 39-45 (1993)
- 30) 佐野 洋一郎, 山梨県富士技術センター報告 : 1997, 5-17 (1997)
- 31) Marshall J, J. Franks: *J. Anal. Atom. Spectr.*, **6**, 145-150 (1991).
- 32) M. A. Kolomi'tsev, T. S. Ambardanashvili, V. Yu. Dundua : *J. Radioanal. Chem.*, **20**, 549-557 (1974).
- 33) E. E. Rakovskii, T. D. Krylova, V. M. Kuligin, L. I. Bol'shakova, G. V. Myasoedova, S. B. Savvin : *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **35** : 1553-1556 (1980).
- 34) 小島 功 : ふんせき, **1**, 14-19 (1992).
- 35) Uwe Mets, Peter Hoffmann, Stephan Weinbruch, Hugo M. Ortner : *Mikrochim. Acta.* **117**, 95-108 (1994).
- 36) M. Hemmerlin, J. M. Mermet, M. Bertucci, P. Zydowicz : *Spectrochim. Acta. PartB*, **52**, 421-430 (1997).
- 37) S. J. Parry : *J. Anal. Chem.*, **12**, 1281-1285 (1996).
- 38) J. Pauwels, A. Lamberty, P. De Bièvre, K.-H. Grobecker, C. Bauspies : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **349**, 409-411 (1994).
- 39) W. Van Borm, A. Lamberty, and P. Quevauviller : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365**, 361-363 (1999).
- 40) A. Lamberty, W. Van Borm and P. Quevauviller : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 811-818 (2001).
- 41) P. Quevauviller : *Trend in Anal. Chem.*, **20**, 446-456 (2001).
- 42) K. NAKANO, T. NAKAMURA : *X-Ray Spectrom.*, **32**, 452-457 (2003).

- 43) 中野 和彦, 本村 和子, 松野 京子, 中村 利廣 : X線分析の進歩, **35**, 101-112 (2004).
- 44) T. KONISHI, personal communication.
- 45) 「化学製品中の特定微金属成分測定法の標準化」: 経済産業省委託・(社) 日本化学工業協会作成 (2004).
- 46) ISO Guide 35 -1989 (1989).
- 47) ISO Guide 31-1981 (1989).

謝辞

本研究の実施にあたり、終始、御指導をいただきました明治大学理工学部工業化学科教授 中村 利廣 博士に心から御礼申し上げます。

標準物質の開発に際し、協力を頂いた日本分析化学会 小野 昭紘 博士、柿田 和俊 氏、SII ナノテクノロジー株式会社 川瀬 晃 博士、環境テクノス株式会社 古崎 勝氏をはじめ、プラスチック標準物質作製小委員会の皆様に深謝します。

また、研究活動を行うに際し、機会あるごとに御助言、議論に加わって頂きました明治大学理工学部工業化学科教授 佐藤 純 博士、古谷 英二 博士、助教授 相澤 守 博士、スペクトリス株式会社 PANalytical 事業部 水平 学 氏、旭化成株式会社 小西 徳三 氏、日本大学文理学部 助手 齊藤 敬 博士、明治大学大学院生、小池 裕也 氏、藤田 一広 氏、太田 朋子 氏、中山 健一 氏をはじめ、環境分析化学研究室の皆様にも併せて御礼を申し上げます。

最後に測定を行うにあたり、多くの御協力、御助言を頂きましたリガク AS プロダクト 松野 京子 氏、本村 和子 氏、理学電機工業 本間 寿 博士をはじめ、理学電機工業東京分析センターの皆様方にも深く御礼申し上げます。

平成 16 年 12 月 3 日

理工学研究科 工業化学専攻

中村 和彦

(5) 中野 和彦・中村 利廣, 「蛍光X線分析法によるプラスチックフィルム中微量元素の定量」, 第 37 回 X 線分析討論会, 物質・材料研究機構 材料研究所 (2001)
(第二章で引用)

(6) 中野 和彦・中村 利廣, 「蛍光X線分析法によるプラスチックフィルム中微量元素の定量」, 第 36 回 X 線分析討論会, 大阪電気通信大学 (2000).
(第二章で引用)

(7) 中野 和彦・中村 利廣, 「蛍光X線分析法によるプラスチックフィルム中のCo, Ge, Sbの定量」, 第 61 回分析化学討論会, ハイブ長岡・長岡リリックホール (2000).
(第二章で引用)

本研究に関連する著者の研究論文、特許、学会発表

報文

(1) Kazuhiko NAKANO and Toshihiro NAKAMURA, "Preparation of calibrating standard for X-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics" *X-RAY SPECTROMETRY*, 32, 452-457 (2003) (第二章, 第三章で引用)

(2) 中野 和彦, 本村 和子, 松野 京子, 中村 利廣,
「蛍光X線分析用の微量金属定量用プラスチック標準試料の開発 -原子吸光光度法及びICP-AESへの応用-」 *X線分析の進歩*, 35, 101-112 (2004) (第二章で引用)

総説

(1) 中野 和彦, 中村 利廣,
「蛍光X線分析用標準物質」 *X線分析の進歩*, 36, 1-10 (2005) (第一章で引用)

特許

(1) 中野 和彦, 特願 2003 - 047422 「プラスチック標準物質およびその製造方法」
(第二章で引用)

学会発表

(1) 中野 和彦, 松野 京子, 本村 和子, 中村 利廣 「プラスチック中微量金属定量用検量線標準物質の調製 - 蛍光X線分析と原子吸光光度分析 -」, 第39回X線分析討論会, 淡路夢舞台国際会議場 (2003). (第二章で引用)

(2) 中野 和彦, 中村 利廣, 「プラスチック中微量金属定量用検量線標準物質の調製 - 共同実験の募集 -」, 東京コンファレンス 2003, 幕張メッセ (2003). (第三章で引用)

(3) 中野 和彦・中村 利廣, 「ポリマー中微量金属定量用標準物質の調製」, 第64回分析化学討論会, 高知大学朝倉キャンパス (2003). (第二章で引用)

(4) 中野 和彦・中村 利廣, 「FP法によるプラスチック中のCr, As, Sb, Pbの定量」, 第38回X線分析討論会, 福岡大学文系センター (2002). (第二章で引用)

付録Ⅰ 日本分析化学会 認証書 JSAC 0601-1, 0602-1, JSAC
0611, 0612, 0613, 0614, 0615

付録Ⅱ プラスチック標準物質作製小委員会議事録

The Japan Society for Analytical Chemistry

日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material

JSAC 0601-1

プラスチック標準物質（チップ状）
金属成分化学分析用

この標準物質は、微量の鉛、カドミウム、クロム及び水銀の含有濃度が認証されたチップ状ポリエステル樹脂である。表1にその濃度認証値を示す。

この標準物質は、プラスチック成型品等に含まれるこれらの金属の化学分析に当り、本物質も並行に分析して、その値を認証値と比較することにより、試料の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。

本標準物質はポリマーを 0.5~1 mm 径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

	認証値 ± 不確かさ μg/g	標準偏差
Pb	10.4 ± 0.3	0.5
Cd	4.8 ± 0.1	0.2
Cr	9.8 ± 0.3	0.5
Hg	1.1 ± 0.1	0.1

使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、なるべく金属製のへら・スプーンなどを用いないこと。
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中に戻してはならない。

保管上の注意及び認証値の有効期限

標準物質は冷暗所に保管する。取扱い中に生じ得る、容器外部に起因する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。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

有機金属化合物のクロム（Ⅲ）アセチルアセトネート、カドミウムシクロヘキサンプチレート、テトラフェニル鉛及び水銀シクロヘキサンプチレートを所要量秤量してトルエンに溶解する。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、十分攪拌する。この混合液に硬化剤を加え、型に流して 50 cm 平方、厚さ 3 mm 程度の板を作成した。

硬化後、板にカッターナイフで筋を入れ、手作業で折ったものを普通鋼製カッターミル（固定歯、回転歯はハイスピード鋼）で粉碎し、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、0.5～1 mm のものをとった。得られた破砕物は集めて容量 17 L のポリプロピレン容器に入れ、ふたをして容器を回転し、さらに均質化をはかった。

混合品を容量 110 mL の褐色ガラス瓶に 50 g づつ 96 個の瓶に充填後、11 個の瓶から各 0.5 g を 2 回とり、それぞれ酸分解後、Cd 及び Cr について ICP 発光分光分析を行った。分析結果の相対標準偏差は Cd で 1.5 %、Cr で 1.4 % で十分に均質であることが証明された。

認証値の決定方法

この標準物質の Pb、Cd、Cr 及び Hg の濃度認証値は別記の 21 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、対象を表 1 に掲げた項目とし、配布した分析方法マニュアル*に従って含有濃度を求めた。

*「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」。経済産業省委託・(社)日本化学工業協会作成

1. 分析方法の要旨

(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 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(2) 開放系酸分解－高周波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で分解した後、溶液を誘導結合プラズマに噴霧し、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 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(3) 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。

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

マイクロエーブ分解し、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エーブ分解を実施し、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。)

Cd 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10µg/g 以上、Hg 含有量 10 µg/g 以上、Pb 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(4) 密閉系酸分解—高周波プラズマ発光分光分析法

試料を適切な試薬でマイクロエーブ分解 (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 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10 µg/g 以上、Pb 含有量 10 µg/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エーブ分解 (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 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2004 年 7 月から 9 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 21 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異常値として除却した。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。

認証日付 2004 年 11 月 日

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)

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

- ・ イピデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ SII 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
- ・ 株式会社環境管理センター 分析センター
- ・ 株式会社環境技研
- ・ 環境テクノス株式会社
- ・ 株式会社コベルコ技研 環境化学事業部
- ・ 独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社島津テクノリサーチ 分析本部
- ・ 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
- ・ 中外テクノス株式会社 環境技術センター
- ・ 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
- ・ 財団法人日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 株式会社分析センター
- ・ 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 21 機関

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

認証責任者 社団法人 日本分析化学会
 分析信頼性委員会
 委員長 高田 芳矩

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

作業委員会： 有害金属分析用プラスチック標準物質作製小委員会

	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	今井 真	(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) 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	(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	中野 和彦	明治大学理工学部
オブザーバ	中村 啓子	経済産業省産業技術環境局
オブザーバ	高田 芳矩	(社)日本分析化学会
オブザーバ	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
オブザーバ	倉橋 正保	(独)産業技術総合研究所計量標準管理部
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

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(社)：社団法人、(株)：株式会社

The Japan Society for Analytical Chemistry

日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0602-1

プラスチック標準物質（チップ状）
金属成分化学分析用

この標準物質は、微量の鉛、カドミウム、クロム及び水銀の含有濃度が認証されたチップ状ポリエステル樹脂である。表1にその濃度認証値を示す。

この標準物質は、プラスチック成型品等に含まれるこれらの金属の化学分析に当り、本物質も並行に分析して、その値を認証値と比較することにより、試料の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。

本標準物質はポリマーを 0.5~1 mm 径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

	認証値 ± 不確かさ μg/g	標準偏差
Pb	102.0 ± 1.8	3.8
Cd	47.2 ± 1.0	1.8
Cr	99.8 ± 1.7	3.4
Hg	11.8 ± 0.5	1.0

使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、なるべく金属製のへら・スプーンなどを用いないこと。
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、いったん葉包紙上や他の容器に移した標準物質は元の容器中に戻してはならない。

保管上の注意及び認証値の有効期限

標準物質は冷暗所に保管する。取扱い中に生じ得る、容器外部に起因する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。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

有機金属化合物のクロム（Ⅲ）アセチルアセトネート、カドミウムシクロヘキサンプチレート、テトラフェニル鉛及び水銀シクロヘキサンプチレートを所要量秤量してトルエンに溶解する。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、十分攪拌する。この混合液に硬化剤を加え、型に流して 50 cm 平方、厚さ 3 mm 程度の板を作成した。

硬化後、板にカッターナイフで筋を入れ、手作業で折ったものを普通鋼製カッターミル（固定歯、回転歯はハイスピード鋼）で粉碎し、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、0.5~1 mm のものをとった。得られた破砕物は集めて容量 17 L のポリプロピレン容器に入れ、ふたをして容器を回転し、さらに均質化をはかった。

混合品を容量 110 mL の褐色ガラス瓶に 50 g ずつ 109 個の瓶に充填後、11 個の瓶から各 0.5 g を 2 回とり、それぞれ酸分解後、Cd 及び Cr について ICP 発光分光分析を行った。分析結果の相対標準偏差は Cd で 1.0 %、Cr で 1.1 % で十分に均質であることが証明された。

認証値の決定方法

この標準物質の Pb、Cd、Cr 及び Hg の濃度認証値は別記の 21 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、対象を表 1 に掲げた項目とし、配布した分析方法マニュアル*に従って含有濃度を求めた。

*「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」。経済産業省委託（社）日本化学工業協会作成

1. 分析方法の要旨

(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 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(2) 開放系酸分解—高周波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で分解した後、溶液を誘導結合プラズマに噴霧し、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 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(3) 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。

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、分解溶液を蒸発乾燥固する。析出した残留有機物に、混酸（硝酸+過塩素酸）を加え、更にマ

マイクロエーブ分解し、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エーブ分解を実施し、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。)

Cd 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10µg/g 以上、Hg 含有量 10 µg/g 以上、Pb 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(4) 密閉系酸分解—高周波プラズマ発光分光分析法

試料を適切な試薬でマイクロエーブ分解 (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 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10 µg/g 以上、Pb 含有量 10 µg/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エーブ分解 (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 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2004 年 7 月から 9 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 21 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異常値として除却した。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。

認証日付 2004 年 11 月 日

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
- ・ SII 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
- ・ 株式会社環境管理センター 分析センター
- ・ 株式会社環境技研
- ・ 環境テクノス株式会社
- ・ 株式会社コベルコ技研 環境化学事業部
- ・ 独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社島津テクノリサーチ 分析本部
- ・ 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
- ・ 中外テクノス株式会社 環境技術センター
- ・ 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

- ・ 株式会社ニッテクリサーチ 材料技術部
- ・ 株式会社日鐵テクノロジーサーチ 解析センター
- ・ 日本総研株式会社
- ・ 財団法人日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 株式会社分析センター
- ・ 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 21 機関

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

認証責任者 社団法人 日本分析化学会
 分析信頼性委員会
 委員長 高田 芳矩

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

作業委員会： 有害金属分析用プラスチック標準物質作製小委員会

	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	今井 真	(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) 技術情報事業部
委員	稲本 勇	(株)日鐵テクノロジーサーチ 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	(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	中野 和彦	明治大学理工学部
オブザーバ	中村 啓子	経済産業省産業技術環境局
オブザーバ	高田 芳矩	(社)日本分析化学会
オブザーバ	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
オブザーバ	倉橋 正保	(独)産業技術総合研究所計量標準管理部
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

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(社)：社団法人、(株)：株式会社

The Japan Society for Analytical Chemistry

日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material**JSAC 0611****JSAC 0612****JSAC 0613****JSAC 0614****JSAC 0615****プラスチック標準物質（ディスク状）
金属成分蛍光X線分析用**

この標準物質は、微量の鉛、カドミウム及びクロムの含有濃度が認証されたポリエステル樹脂ディスクである。表1にその濃度認証値を示す。

この標準物質は、プラスチック成型品等に含まれるこれらの金属の蛍光 X 線分析による定量に当り、本物質も並行に分析して、その値を認証値と比較することにより、試料の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。

本標準物質は径 40 mm、厚さ 4 mm で表面を平滑に研磨仕上げされた透明なポリマーディスクであり、荷姿は1枚ごとにプラスチックケースにおさめられ、濃度の異なる（ブランクを含む）5枚を一組として供給される。

表1 認証値

		認証値 ± 不確かさ μg/g	標準偏差
JSAC 0611	Pb	参考値 1 未満	
	Cd	参考値 1 未満	
	Cr	参考値 1 未満	
JSAC 0612	Pb	26.1 ± 0.7	1.4
	Cd	4.5 ± 0.1	0.3
	Cr	25.5 ± 0.5	1.1
JSAC 0613	Pb	54.6 ± 1.4	3.0
	Cd	10.0 ± 0.2	0.4
	Cr	52.0 ± 1.1	2.2
JSAC 0614	Pb	106.8 ± 2.8	5.9
	Cd	23.8 ± 0.4	1.0
	Cr	98.6 ± 2.0	4.2
JSAC 0615	Pb	202.2 ± 3.2	6.8
	Cd	43.4 ± 0.9	2.0
	Cr	212.8 ± 4.3	8.8

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、面には触れないよう注意する。
2. 容器に標準物質を収めたら容器を開けたまま放置せず、直ちに閉じること。
3. ディスクは溶剤に弱いので、有機溶剤に触れ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かないこと。

保管上の注意

標準物質は必ずケースにおさめて保管する。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

有機金属化合物のクロム(Ⅲ)アセチルアセトネート、カドミウムシクロヘキサンプチレート、テトラフェニル鉛及び水銀シクロヘキサンプチレートを所要量秤量してトルエンに溶解する。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、十分攪拌する。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 のアルミリングの型に流し込む。

硬化後、ディスクの両面をフライス盤で研削して厚さ 40 mm とし、バフ研磨により表面仕上げを行った。

認証値の決定方法

この標準物質の Pb, Cd 及び Cr の濃度認証値は別記の 21 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、対象を表 1 に掲げた項目とし、配布した分析方法マニュアル*に従って含有濃度を求めた。

*「化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化」。経済産業省委託・(社)日本化学工業協会作成

1. 分析方法の要旨

(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 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(2) 開放系酸分解—高周波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で分解した後、溶液を誘導結合プラズマに噴霧し、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 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(3) 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。

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。）

Cd 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10µg/g 以上、Hg 含有量 10 µg/g 以上、Pb 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

(4) 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 含有量 5 µg/g 以上、Cr 含有量 10 µg/g 以上、Pb 含有量 10 µg/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 含有量 10 µg/g 以上の試料に適用する。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2004 年 7 月から 9 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 21 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異常値として除却した。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。

認証日付 2004 年 11 月 日

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
- ・ SII 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
- ・ 株式会社環境管理センター 分析センター
- ・ 株式会社環境技研
- ・ 環境テクノス株式会社
- ・ 株式会社コベルコ技研 環境化学事業部
- ・ 独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部

- ・ 株式会社島津テクノリサーチ 分析本部
- ・ 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
- ・ 中外テクノス株式会社 環境技術センター
- ・ 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
- ・ 財団法人日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 株式会社分析センター
- ・ 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部

以上 21 機関

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

認証責任者 社団法人 日本分析化学会
分析信頼性委員会
委員長 高田 芳矩

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

作業委員会： 有害金属分析用プラスチック標準物質作製小委員会

	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	今井 真	(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) 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	(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	中野 和彦	明治大学理工学部
オブザーバ	中村 啓子	経済産業省産業技術環境局
オブザーバ	高田 芳矩	(社)日本分析化学会
オブザーバ	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
オブザーバ	倉橋 正保	(独)産業技術総合研究所計量標準管理部
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

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(社)：社団法人、(株)：株式会社

第1回プラスチック標準物質作製小委員会議事録

(案)

1. 日 時 2004年4月8日(木) 10:00~12:30
2. 場 所 (社)日本分析化学会 会議室
3. 出席者 (敬称略、順不同) ★欠席
委員長：中村利廣(明治大学)
委員：中井泉(東京理科大学)、川瀬晃(エスアイアイ・ナノテクノロジー)、今井眞(住化分析センター)、石橋耀一(日本鋼管テクノサービス)、稲本勇(日鉄テクノリサーチ)、小野昭紘(JSAC)
オブザーバー：中野和彦(明治大学)、★中村啓子(経済産業省)、高田芳矩(日本分析センター)
事務局：坂田衛、柿田和俊
4. 議題：
 - 4-1. ニーズの確認
 - 4-2. 明治大学開発標準物質素材の検討
 - 4-3. 日本分析化学会における標準物質値付け(認証) 方案の検討
 - 4-4. その他
5. 配布資料
資料 P-1-1 名簿
資料 P-1-2 RoHS などの規制の概要
資料 P-1-3 SONY 環境管理物質管理規定(抜粋)
資料 P-1-4 IIS 技能試験報告書(抜粋)
資料 P-1-5 XRF 用標準試料の開発
資料 P-1-6 XRF 用標準試料の開発(英文)
資料 P-1-7 エネルギー分散型 XRF によるプラスチック分析
資料 P-1-8 第12回 X線分析講習会案内
資料 P-1-9 BCR 標準物質
資料 P-1-10 RoHS 関連標準物質ニーズ調査報告書

6. 議事内容

- (1) 会議のいきさつと委員名簿の確認

小野事務局長より、明治大学からプラスチック標準物質素材の作製を行ったのでそ

の値付けについて日本分析化学会に協力要請があったとの説明がなされた。

標準物質作製の責任母体である分析信頼性委員会高田委員長（オブザーバー）より、委員会に書面で協力可否について諮った。小委員会を開いて具体的に進め方を検討していき、分析信頼性委員会でもウォッチしていくことで了解をとっていると説明がなされた。

中村教授に委員長をお願いし、必要になった時点で他の専門家にも委員をお願いすることを前提に、資料 P-1-1 のメンバーで検討をしていく。検討の結果、湿式分析では三井化学分析センターに、蛍光 X 線分析ではスペクトリスと理学電機工業に委員をお願いする。

(2) ニーズの確認

中村委員長より、資料 P-1-2, P-1-3, P-1-10 を参考に欧州に於ける特定物質使用禁止 (RoHS) 指令の概要とプラスチック中の Cd, Pb, Cr, Hg などの分析のニーズについて説明がなされた。各委員は既に湿式化学分析、蛍光 X 線分析で当該業務に携わっており、標準物質の必要性について十分認識を持たれていた。

(3) 明治大学開発標準物質素材について

中野オブザーバーより資料 P-1-5, P-1-6 に従って、また、中井委員より資料 P-1-7, P-1-5 に従って、プラスチック標準物質素材について説明がなされた。主な点は下記の通りである。

1) 試料は 45mm 径 5mm 厚みのポリエステル。

BCR などから頒布されているポリエチレンに比べ Cd, Pb, Cr などを混ぜやすい。Hg は作製が困難である。

2) それぞれの有機金属試薬のキシレン溶液を硬化剤とともにポリエステル樹脂に添加、攪拌し、円柱状の鋳型 (Al) に流し込み 6 から 12 時間で固化させる。

3) 100 から 200 個を同時に作製して、蛍光 X 線分析で均質性試験は全数行う。過去の経験では 個の実績があり CV % 程度である。

4) 耐 X 線が良好である。8 ヶ月間で 42 回、200 時間くらいの照射で、CV 1-2 % 程度である。

5) 過去に作製した最大含有量は下記の通り (単位: mg/g)

	Pb	Cd	Cr	Hg
含有量	200	100	500	500
有機金属試薬	テトラフェニル	シクロヘキサ ンブチレート	アセチルアセ トン	シクロヘキサ ンブチレート

6) プラスチック素材 (樹脂) によって検量線が変わるが、補正する係数は全ての元素に共通であり、このような係数を用いることでマトリックスの違う試料にも対応できるのではないか。

7) Compton 散乱強度による補正を行えば試料厚みに関係なく検量線を適用することが可能である。

(4) 作製する標準物質の用途

下記の3種類が挙げられた。

- 1) 規制値を蛍光 X 線で Good or No good が判定できるようなしきい値用標準物質
- 2) 蛍光 X 線検量線用標準物質
- 3) 化学分析検量線のバリデーション用標準物質

この中で 1)はしきい値用はその値がまだ決定されていないことと変動の可能性があることから除外する。

また Hg は製作の困難性と X 線分析における Pb との干渉のため、除外する。

(5) 製造する標準物質試料の成分レベル

製造の可能性と用途から蛍光 X 線用として下記の 3 元素、4 水準+ブランクの試料を作製する。化学分析用には資料 P-1-9 の BCR 標準物質より濃度の低いものが必要である。議論の結果レベル 4 のみを作製することとした。

(単位：mg/g)

	Pb	Cd	Cr	用途
レベル 1	200	100	200	X 線用
レベル 2	100	50	100	X 線用
レベル 3	50	25	50	X 線用
レベル 4	10	5	10	X 線及び湿式用
ブランク	0	0	0	X 線用

検討段階で Hg については下記成分系が議論された。

	Hg
レベル 1	50
レベル 2	25
レベル 3	12
レベル 4	1
ブランク	0

(6) 製作する量

- 1) 蛍光 X 線用：200 本×5 水準
- 2) 湿式分析用（共同実験と頒布用の合計）：50g ボトル×100 本×1 水準
ガラス板などの上で約 1mm 厚みの板状として固化し、外部のメーカーでチップ（又は角片）に加工する。

(7) スケジュール

5 月中旬までに製作と均質性試験を行い、次回会議でその結果を検討する。

(8) 湿式化学分析共同実験参加会社

過去に技能試験に参加して成績のよかったこととプラスチック分析の実績があることを前提に事務局で 20 から 30 の試験所を選出する。

(9) 湿式化学分析法について

日化協が 2003FY の経済産業省委託業務でプラスチックの分析法（抽出法）を研究し標準化の提案をしつつある模様である。標準物質の値決めにはなるべく公的な方法がよいので、この方法を経済産業省を通じて入手し、その方法を適用する。

注：その後高田オブザーバーが日化協にコンタクトし、報告書の題名は「中小企業基準認証研究開発事業－化学成品中の微量有害成分定量の標準化」であること、経済産業省の許可が得られれば、使用可能であるとの情報を得た。

(10) 蛍光 X 線分析条件について

認証書には標準的な分析手法を付記することが必須である。そのための調査を分析講習会などを通じて行う。

7. 次回委員会

開催日：5月24日(月) 10:00 ~ 12:00

場 所：(社) 日本分析化学会 会議室

以上

第2回プラスチック標準物質作製小委員会議事録

(案)

1. 日 時 2004年5月24日(月) 10:00~12:30
2. 場 所 (社)日本分析化学会 会議室
3. 出席者 (敬称略、順不同)★欠席
委員長：中村利廣(明治大学)
委員：中井泉(東京理科大学)、川瀬晃(エスアイアイ・ナノテクノロジー)、今井眞(住化分析センター)、石橋耀一(日本鋼管テクノサービス)、稲本勇(日鐵テクノリサーチ)、須藤和冬(三井化学分析センター)、鶴田 暁代古崎(環境テクノス)、小野昭紘(JSAC)
オブザーバー：中野和彦(明治大学)、中村啓子(経済産業省)、高田芳矩(日本分析センター)、保母敏行(都立大学)、倉橋正保(産業技術総合研究所)
事務局：坂田衛、柿田和俊
4. 議題：
 - 4-1. 標準物質素材の均質性試験結果について
 - 4-2. 標準物質値付け(認証) 方案の検討
 - 4-3. 共同実験参加試験所の選定
 - 4-4. その他
5. 配布資料
資料 P2-1 前回議事録
資料 P2-2 化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化(日化協)
資料 P2-3 EN 1122 プラスチック-カドミウムの定量
資料 P2-4 共同実験参加候補試験所
資料 P2-5 分析法比較
資料 P2-6 ポリエステル樹脂破碎試験結果
資料 P2-7 経済産業省における欧州 RoHS 指令対応について
資料 P2-8 試料作製と均質性試験結果
資料 P2-9 試料採取法(四分法)

6. 議事内容

(1) 前回議事録確認

前回議事録が確認され承認された。

(2) 経済産業省における欧州 RoHS 指令対応について

中村オブザーバーより、資料 P2-7 に従って経済産業省における対応状況が説明された。国際的な動向にもとづき、標準課による JIS 作成、知的基盤課による標準物質の整備、認証課における試験所認定制度の活用などが相互に連携を保ちながら行われている。これに対応して、日本分析化学会の標準物質作製の動き、分析規格原案の標準物質認証実験への適用することなどに評価がなされた。

(3) 標準物質素材の製作と均質性試験結果について

中村委員長及び中野オブザーバーより、資料 P2-8 に従って説明がなされた。成分系の目標値は前回議事録とは一部異なり下表のようである。

単位：mg/g

試料番号	Pb	Cd	Cr
1	200	100	200
2	100	50	100
3	50	25	50
4	25	5	25
5(ブランク)			

Cd については、溶け残りがあり成分の歩留まりが悪く上記の半分以下になることが予想される。また、成分の少ないものはアルミニウム鋳型からの剥離が悪く資料数の歩留まりが悪い (226/250)。

XRF による試料間均質性試験結果は約 1% 以下である。

分析の範囲は 30mm 径の円内の平均値。試料内の均質性は確認できていない。

化学分析用試料は破碎試験用の試作品を除いて未製作である。

(4) XRF 用試料表面研削・研磨試験結果

厚みの均一化を目的に表面研削・研磨の試験結果が報告された。

良好な結果が得られている。

(5) 化学分析用試料破碎試験結果

ガラス板の上で薄板状 (1 - 2.4mm) に固化された試料をせんだん破碎機でチップにした試験結果が報告された。チップ化は可能である。但し、破碎機の金属成分からの汚染はないかブランク試料で確認をすることとした。

(6) 化学分析用試料の作製について

化学分析用試料を別途作製することとし、その成分系は下記のようにする。

単位：mg/g

試料番号	Pb	Cd	Cr	Hg
1	100	50	100	10
2	10	5	10	1
参考 BCR	108	140	115	25
参考 BCR	14	21	18	4.5

(7) 標準物質値付け（認証）方案の検討

1) 試料準備について

研磨した試料を使用する。

一つのディスク（約7g）を全量使い、塩ビ袋の中に試料を入れプラスチックハンマーで粉砕する。四分法（資料 P2-9）により均質化し、併行条件で2回の分析を行う。酸洗い不可、水洗とする。

2) 分析手順は、資料 P2-2 化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化（日化協）のいずれかの方法とする。

(8) 参加試験所について

資料 P2-4 の試験所に加え、下記の試験所が推薦された。

CERI

東レリサーチ

島津テクノリサーチ

7. 次回委員会

開催日：月 日()

場 所：(社) 日本分析化学会 会議室

以上

第3回プラスチック標準物質作製小委員会議事録

(案)

1. 日 時 2004年11月15日(月) 14:00~16:30
2. 場 所 (社)日本分析化学会 会議室
3. 出席者 (敬称略、順不同) ★欠席
委員長：中村利廣(明治大学)
委員：★中井泉(東京理科大学)、★川瀬晃(エスアイアイ・ナノテクノロジー)、
長谷川幹男(住化分析センター)、★石橋耀一(日本鋼管テクノサービス)、
稲本勇(日鐵テクノリサーチ)、須藤和冬(三井化学分析センター)、鶴田 暁
代古崎(環境テクノス)、小野昭紘(JSAC)
オブザーバー：中野和彦(明治大学)、★中村啓子(経済産業省)、高田芳矩(日本分
析センター)、★保母敏行(都立大学)、倉橋正保(産業技術総合研究所)
事務局：坂田衛、柿田和俊
4. 議題：
 - 4-1. 標準物質素材の均質性試験結果について
 - 4-2. 標準物質認証値の検討
 - 4-3. その他
5. 配布資料
資料 P3-0 前回議事録
資料 P3-1 共同実験結果 試料 A
資料 P3-2 共同実験結果 試料 B
資料 P3-3 各試験所の分析方法一覧
資料 P3-4 開発報告書の一部(均質性試験まとめと統計手法)
資料 P3-5 均質性試験(続き)
資料 P3-6 均質性試験(元データ)
資料 P3-7 認証値の不確かさ(95%信頼限界)と所間標準偏差について
資料 P3-8 製品化について
6. 議事内容
 - (1) 前回議事録確認
前回議事録が確認され承認された。
 - (2) 均質性試験結果について

事務局より資料 P3-4 に従って、試料の均質性試験結果が報告された。

試料 A については、試料間の相対標準偏差が XRF で 1%以下、共同実験時の試料内の相対標準偏差が ICP-AES で 3%程度であった。

試料 B では、環境テクノスにおける Cr, Cd の瓶間均質性試験相対標準偏差が ICP-AES で 1%程度、共同実験時における Cr, Cd, Pb の瓶内・瓶間の相対標準偏差がいずれも ICP-AES で 3%程度であった（数 10 ppm 以上の高濃度域での値であり、低濃度以下ではこの値は更に大きい）。

いずれも、分析精度内のばらつきであり瓶内・瓶間の差異を区別できなかった。

(3) 共同実験結果について

事務局より資料 P3-1, P3-2, P3-4 に従って、認証値値付けのための共同実験結果が報告され議論がなされた。ロバスト z-score による判定で絶対値が 3 以上のものを棄却し、認証値、不確かさ及び所間標準偏差を小数点 1 桁で表現することとした。ブランク試料は各元素 < 1 ppm の表現とする。

Cr, Cd, Pb については、所間相対標準偏差で 5%程度、95%信頼限界（相対値）で 3%程度と概ね良好な結果であった。Hg はこれらの値がやや大きく、各々 10%程度またはそれ以上、5%程度またはそれ以上であった。

(4) 認証書の作成について

当会議の結論に従って、認証書を作成して委員に回付して承認をうる手続きをする。XRF 用の標準物質については、認証書に掲載する取り扱いと検量線作成にかかわる注意事項を中村委員長・中野氏にご準備いただく。

(5) 製品化について

古崎委員代より資料 P3-8 に従って、刻印や梱包方法について説明がなされた。

プラスチックケースの中にウレタンを敷き標準物質を固定する方法が提案され了承された。但し、ウレタン上にポリエステル標準物質を直接置くとポリエステルの溶剤が溶け出して付着がおこるので、間に薄い紙を置く必要がある。また、同じ理由からプラスチックケースの材質を確認しておく必要がある。

資料 P3-8 中に「機械加工後蛍光 X 線による全数検査」の記述があるが、これは (2) 均質性試験結果から必要のないことが確認された。

7. 次回委員会

開催日： 月 日()

場 所：(社) 日本分析化学会 会議室

以上

Table A-1 プラスチック認証標準物質(化学分析用)共同実験結果-棄却前

分析所名	JSAC 0601-1								JSAC 0602-2							
	Pb	R. Z	Cd	R. Z	Cr	R. Z	Hg	R. Z	Pb	R. Z	Cd	R. Z	Cr	R. Z	Hg	R. Z
1	11.6	2.51	5.04	0.85	12.4	5.36	1.37	1.46	105.2	1.10	48.8	1.10	102.4	0.59	13.5	1.45
2	10.1	-0.46	4.58	-0.90	9.80	-0.15	2.27	6.87	96.8	-1.26	42.4	-2.82	96.9	-0.87	12.2	0.18
3	11.1	1.53	4.86	0.14	9.78	-0.18	0.95	-1.06	103.1	0.49	47.9	0.57	102.8	0.71	10.2	-1.70
4	10.3	-0.02	4.63	-0.71	9.61	-0.55	1.13	0.02	100.0	-0.36	46.5	-0.33	96.6	-0.95	11.3	-0.68
5	10.7	0.84	4.80	-0.06	10.3	0.93	1.25	0.77	105.5	1.18	47.8	0.49	104.2	1.06	12.0	0.01
6	11.0	1.28	5.12	1.14	10.6	1.55	1.30	1.05	108.5	2.01	52.5	3.29	106.6	1.70	13.3	1.19
7	10.1	-0.41	4.96	0.54	10.3	0.85	1.25	0.73	98.9	-0.66	47.0	-0.03	100.8	0.16	13.5	1.41
8	10.8	0.87	5.02	0.76	9.19	-1.46	1.14	0.11	103.2	0.54	41.0	-3.62	100.2	0.02	12.0	-0.01
9	10.2	-0.28	4.76	-0.21	9.30	-1.21	1.04	-0.50	97.4	-1.08	49.6	1.55	94.5	-1.51	10.5	-1.50
10	9.32	-1.99	4.88	0.24	11.7	3.95	1.04	-0.49	96.4	-1.36	46.1	-0.53	97.8	-0.63	12.0	-0.04
11	10.0	-0.66	4.61	-0.79	9.70	-0.35			101.0	-0.09	46.4	-0.36	99.3	-0.22		
12	10.6	0.49	4.76	-0.23	10.3	0.82	0.90	-1.36	100.4	-0.24	47.3	0.16	101.2	0.27	10.9	-1.12
13	10.2	-0.26	4.42	-1.53	8.52	-2.89	1.16	0.20	105.4	1.14	46.9	-0.08	95.2	-1.32	12.2	0.21
14	11.1	1.61	4.98	0.62	10.3	0.82	1.06	-0.38	110.3	2.51	50.0	1.82	104.9	1.26	10.9	-1.04
15	10.5	0.42	4.51	-1.18	9.66	-0.45	0.96	-1.00	99.7	-0.45	45.4	-1.00	95.9	-1.15	11.0	-0.98
16	9.62	-1.39	4.70	-0.47	9.94	0.15	1.20	0.47	98.8	-0.68	47.1	0.03	95.9	-1.13	12.1	0.05
18	10.6	0.65	4.83	0.06	9.71	-0.33			101.6	0.09	47.1	0.05	100.6	0.11		
19	10.3	0.02	5.04	0.86	9.33	-1.15	1.12	-0.02	103.0	0.49	41.7	-3.24	100.1	-0.02	12.4	0.36
20	9.84	-0.95	4.98	0.62	10.5	1.28	0.91	-1.26	102.1	0.23	49.2	1.33	101.0	0.21	10.4	-1.54
21	10.0	-0.63	4.00	-3.13	10.3	0.82	1.00		87.3	-3.91	38.3	-5.30	88.0	-3.24	12.5	0.45
N	20		20		20		18		20		20		20		18	
R. Z ≥ 3	0		1		2		1		1		4		1		0	
Average	10.4		4.8		10.0		1.2		101.2		46.4		99.2		11.8	
Median	10.3		4.8		9.9		1.1		101.3		47.0		100.2		12.0	
U95%	0.26		0.13		0.40		0.15		2.33		1.59		2.01		0.52	
SD	0.55		0.27		0.85		0.31		4.95		3.37		4.27		1.04	
NIQR	0.50		0.26		0.47		0.17		3.59		1.65		3.75		1.05	
U95%CV%	2.48		2.63		3.99		13.18		2.30		3.41		2.03		4.40	
CV%clas	5.27		5.58		8.48		26.27		4.89		7.25		4.30		8.76	
CV%rob	4.85		5.43		4.74		14.88		3.54		3.52		3.75		8.73	

Table A-2 プラスチック認証標準物質(化学分析用)共同実験結果 - 棄却後

分析所名	JSAC 0601-1				JSAC 0602-1			
	Pb	Cd	Cr	Hg	Pb	Cd	Cr	Hg
1	11.6	5.04		1.37	105.2	48.8	102.4	13.5
2	10.1	4.58	9.80		96.8	42.4	96.9	12.2
3	11.1	4.86	9.78	0.95	103.1	47.9	102.8	10.2
4	10.3	4.63	9.61	1.13	100.0	46.5	96.6	11.3
5	10.7	4.80	10.3	1.25	105.5	47.8	104.2	12.0
6	11.0	5.12	10.6	1.30	108.5		106.6	13.3
7	10.1	4.96	10.3	1.25	98.9	47.0	100.8	13.5
8	10.8	5.02	9.19	1.14	103.2		100.2	12.0
9	10.2	4.76	9.30	1.04	97.4	49.6	94.5	10.5
10	9.32	4.88		1.04	96.4	46.1	97.8	12.0
11	10.0	4.61	9.70		101.0	46.4	99.3	
12	10.6	4.76	10.3	0.90	100.4	47.3	101.2	10.9
13	10.2	4.42	8.52	1.16	105.4	46.9	95.2	12.2
14	11.1	4.98	10.25	1.06	110.3	50.0	104.9	10.9
15	10.5	4.51	9.66	0.96	99.7	45.4	95.9	11.0
16	9.62	4.70	9.94	1.20	98.8	47.1	95.9	12.1
18	10.6	4.83	9.71		101.6	47.1	100.6	
19	10.3	5.04	9.33	1.12	103.0		100.1	12.4
20	9.84	4.98	10.5	0.91	102.1	49.2	101.0	10.4
21	10.0		10.3	1.0				12.5
N	20	19	18	17	19	16	19	18
Average	10.4	4.8	9.8	1.1	102.0	47.2	99.8	11.8
Median	10.3	4.8	9.8	1.1	101.6	47.1	100.2	12.0
U95%	0.26	0.10	0.26	0.07	1.85	0.98	1.67	0.52
SD	0.55	0.20	0.53	0.14	3.80	1.84	3.44	1.04
NIQR	0.50	0.23	0.47	0.15	3.66	1.28	3.74	1.05
認証値	10.4 ± 0.3	4.8 ± 0.1	9.8 ± 0.3	1.1 ± 0.1	102.0 ± 1.8	47.2 ± 1.0	99.8 ± 1.7	11.8 ± 0.5
SD	0.5	0.2	0.5	0.1	3.8	1.8	3.4	1.0

単位 : mg / kg

Table A-3 プラスチック認証標準物質(蛍光X線分析用)共同実験結果-棄却前

分析所名	JSAC 0611 (Blank)						JSAC 0612						JSAC 0613						JSAC 0614						JSAC 0615					
	Pb	R. Z*	Cd	R. Z	Cr	R. Z	Pb	R. Z	Cd	R. Z	Cr	R. Z	Pb	R. Z	Cd	R. Z	Cr	R. Z	Pb	R. Z	Cd	R. Z	Cr	R. Z	Pb	R. Z	Cd	R. Z	Cr	R. Z
1	0.809	1.30	0.126	0.90	0.718	2.14	30.6	4.03	4.69	1.14	29.7	4.29	61.0	2.06	9.97	-0.14	56.2	1.88	115.4	1.72	24.4	0.59	105.6	1.33	207.6	0.83	44.2	0.41	218.5	0.62
2	0.274	0.00	0.053	0.00	0.561	1.47	24.6	-1.16	4.48	0.04	26.5	0.98	50.0	-1.66	9.47	-1.16	52.3	0.22	98.8	-1.74	22.3	-1.94	100.7	0.41	201.0	-0.25	41.3	-1.10	224.6	1.28
3		-0.66		-0.66		-0.94	26.9	0.85	4.57	0.50	24.8	-0.67	56.5	0.56	10.64	1.22	53.2	0.63	109.2	0.43	23.7	-0.21	94.4	-0.81	212.2	1.59	45.0	0.87	224.1	1.23
4	0.055	-0.53	0.002	-0.64	0.024	-0.84	25.8	-0.10	4.34	-0.73	25.2	-0.30	55.3	0.12	9.91	-0.27	50.5	-0.51	107.7	0.12	23.8	-0.08	97.2	-0.27	203.8	0.21	43.3	-0.05	212.8	0.00
5	0.053	-0.54		-0.66	0.178	-0.18	25.7	-0.19	4.59	0.63	25.0	-0.48	55.6	0.23	10.71	1.37	55.4	1.57	107.3	0.04	24.7	0.98	105.8	1.37	203.6	0.17	44.9	0.81	216.7	0.42
6		-0.66		-0.66		-0.94	28.3	2.04	5.04	3.00	28.2	2.79	53.2	-0.57	10.13	0.19	51.3	-0.21	108.7	0.32	25.9	2.43	103.8	1.00	198.8	-0.60	44.7	0.67	221.9	0.99
7		-0.66		-0.66		-0.94	25.9	0.00	4.47	-0.04	25.8	0.31	50.0	-1.67	9.78	-0.53	50.4	-0.58	103.3	-0.81	23.7	-0.17	95.9	-0.51	195.0	-1.22	42.9	-0.27	208.3	-0.49
8	0.410	0.33	0.810	9.38	0.171	-0.21	25.7	-0.17	4.81	1.76	24.3	-1.28	50.6	-1.45	10.23	0.38	54.0	0.98	100.1	-1.46	22.6	-1.60	98.9	0.07	205.3	0.46	42.2	-0.63	199.1	-1.49
9		-0.66		-0.66		-0.94	19.0	-5.97	4.80	1.73	24.7	-0.80	51.5	-1.14	12.33	4.67	50.1	-0.71	96.7	-2.18	24.2	0.42	93.7	-0.95	202.9	0.07	46.4	1.60	207.2	-0.60
10		-0.66		-0.66		-0.94	22.9	-2.58	4.57	0.53	25.6	0.11	52.8	-0.72	10.47	0.88	51.7	0.00	99.5	-1.59	23.6	-0.40	98.6	0.00	188.3	-2.32	42.3	-0.59	218.2	0.59
11		-0.66		-0.66		-0.94	26.8	0.71	4.41	-0.35	26.1	0.56	56.3	0.49	9.95	-0.19	54.0	0.96	110.0	0.60	24.0	0.11	102.6	0.77	209.3	1.10	43.7	0.15	225.5	1.38
12	0.828	1.35		-0.66	0.261	0.18	25.5	-0.33	4.41	-0.33	26.0	0.46	56.4	0.51	10.11	0.14	54.9	1.33	109.0	0.38	24.0	0.08	102.2	0.69	201.6	-0.15	41.1	-1.18	209.4	-0.36
13		-0.66		-0.66		-0.94	28.5	2.23	3.92	-2.92	25.3	-0.18	58.6	1.26	9.25	-1.61	47.7	-1.73	120.3	2.76	24.2	0.40	92.0	-1.27	215.8	2.17	40.6	-1.44	193.8	-2.06
14		-0.66		-0.66		-0.94	27.3	1.14	4.37	-0.54	26.6	1.12	57.0	0.71	10.08	0.08	53.1	0.57	112.1	1.03	24.5	0.75	102.2	0.68	211.1	1.40	44.6	0.63	220.5	0.84
15		-0.66		-0.66		-0.94	25.9	0.00	4.15	-1.75	23.6	-1.92	55.4	0.19	9.42	-1.27	49.6	-0.93	106.8	-0.06	23.1	-0.92	94.5	-0.79	197.9	-0.76	42.2	-0.63	205.3	-0.81
16		-0.66		-0.66		-0.94	24.9	-0.85	4.26	-1.15	24.5	-1.01	54.5	-0.12	9.67	-0.74	49.9	-0.79	104.5	-0.55	23.2	-0.79	94.1	-0.87	196.9	-0.92	40.9	-1.30	206.1	-0.72
17		-0.66		-0.66		-0.94	26.5	0.45	4.44	-0.20			50.7	-1.42	9.74	-0.61		-21.99	101.9	-1.09	22.0	-2.32			193.8	-1.42	48.4	2.61		
18	0.032	-0.59	0.017	-0.44		-0.94	27.7	1.53	4.79	1.67	24.4	-1.12	57.3	0.80	10.43	0.79	50.5	-0.52	113.2	1.26	24.3	0.51	95.8	-0.54	202.2	-0.05	43.5	0.05	206.9	-0.64
20		-0.66		-0.66		-0.94	25.1	-0.72	4.57	0.51	26.2	0.67	54.4	-0.16	10.44	0.82	52.2	0.19	106.9	-0.04	24.8	1.15	99.3	0.13	202.8	0.05	44.8	0.76	214.9	0.23
21		-0.66		-0.66		-0.94	26.5	0.49	4.00	-2.52	25.5	0.00	54.0	-0.30	10.00	-0.08	51.0	-0.32	105.0	-0.44	22.5	-1.69	96.5	-0.40	195.0	-1.22	42.0	-0.72	210.0	-0.30
N	7		5		6		20		20		19		20		20		19		20		20		19		20		20		19	
R. Z ≥ 3	0		1		0		2		0		1		0		1		0		0		0		0		0		0		0	
Average	0.35		0.20		0.32		26.0		4.48		25.7		54.6		10.1		52.0		106.8		23.8		98.6		202.2		43.4		212.8	
Median	0.27		0.05		0.22		25.9		4.47		25.5		54.9		10.0		51.7		107.1		23.9		98.6		202.5		43.4		212.8	
U95%	0.32		0.43		0.28		1.10		0.13		0.69		1.41		0.31		1.09		2.77		0.45		2.04		3.21		0.94		4.29	
SD	0.35		0.34		0.26		2.33		0.28		1.42		2.99		0.65		2.24		5.88		0.95		4.20		6.82		1.99		8.83	
NIQR	0.41		0.08		0.23		1.17		0.19		0.98		2.95		0.49		2.35		4.78		0.82		5.21		6.12		1.91		9.21	
U95%CV%	91.5		211.7		87.1		4.22		2.89		2.69		2.58		3.03		2.09		2.59		1.89		2.07		1.59		2.15		2.02	
CV%clas	98.9		170.5		83.0		8.96		6.15		5.54		5.49		6.43		4.30		5.50		4.01		4.26		3.37		4.58		4.15	
CV%rob	150.6		152.6		105.9		4.50		4.21		3.84		5.38		4.88		4.55		4.46		3.44		5.29		3.02		4.41		4.33	

* R. Z : Robust Z-score

単位 : mg / kg

Table A - 4 プラスチック認証標準物質(蛍光X線分析用)共同実験結果 - 棄却後

分析所名	JSAC 0611 (Blank)			JSAC 0612			JSAC 0613			JSAC 0614			JSAC 0615		
	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr
1	0.809	0.126	0.718		4.69		61.0	10.0	56.2	115.4	24.4	105.6	207.6	44.2	218.5
2	0.274	0.053	0.561	24.6	4.48	26.5	50.0	9.47	52.3	98.8	22.3	100.7	201.0	41.3	224.6
3	-	-	-	26.9	4.57	24.8	56.5	10.6	53.2	109.2	23.7	94.4	212.2	45.0	224.1
4	0.055	0.002	0.024	25.8	4.34	25.2	55.3	9.91	50.5	107.7	23.8	97.2	203.8	43.3	212.8
5	0.053	-	0.178	25.7	4.59	25.0	55.6	10.7	55.4	107.3	24.7	105.8	203.6	44.9	216.7
6	-	-	-	28.3	5.04	28.2	53.2	10.1	51.3	108.7	25.9	103.8	198.8	44.7	221.9
7	-	-	-	25.9	4.47	25.8	50.0	9.78	50.4	103.3	23.7	95.9	195.0	42.9	208.3
8	0.410	-	0.171	25.7	4.81	24.3	50.6	10.2	54.0	100.1	22.6	98.9	205.3	42.2	199.1
9	-	-	-		4.80	24.7	51.5		50.1	96.7	24.2	93.7	202.9	46.4	207.2
10	-	-	-	22.9	4.57	25.6	52.8	10.5	51.7	99.5	23.6	98.6	188.3	42.3	218.2
11	-	-	-	26.8	4.41	26.1	56.3	9.95	54.0	110.0	24.0	102.6	209.3	43.7	225.5
12	0.828	-	0.261	25.5	4.41	26.0	56.4	10.1	54.9	109.0	24.0	102.2	201.6	41.1	209.4
13	-	-	-	28.5	3.92	25.3	58.6	9.25	47.7	120.3	24.2	92.0	215.8	40.6	193.8
14	-	-	-	27.3	4.37	26.6	57.0	10.1	53.1	112.1	24.5	102.2	211.1	44.6	220.5
15	-	-	-	25.9	4.15	23.6	55.4	9.42	49.6	106.8	23.1	94.5	197.9	42.2	205.3
16	-	-	-	24.9	4.26	24.5	54.5	9.67	49.9	104.5	23.2	94.1	196.9	40.9	206.1
17	-	-	-	26.5	4.44		50.7	9.74		101.9	22.0		193.8	48.4	
18	0.032	0.017	-	27.7	4.79	24.4	57.3	10.4	50.5	113.2	24.3	95.8	202.2	43.5	206.9
20	-	-	-	25.1	4.57	26.2	54.4	10.4	52.2	106.9	24.8	99.3	202.8	44.8	214.9
21	-	-	-	26.5	4.00	25.5	54.0	10.0	51.0	105.0	22.5	96.5	195.0	42.0	210.0
N	7	4	6	18	20	18	20	19	19	20	20	19	20	20	19
Average	0.35	0.049	0.32	26.1	4.48	25.5	54.6	10.0	52.0	106.8	23.8	98.6	202.2	43.4	212.8
Median	0.27	0.035	0.22	25.9	4.5	25.4	54.9	10.0	51.7	107.1	23.9	98.6	202.5	43.4	212.8
U95%	0.32	0.094	0.28	0.68	0.13	0.53	1.41	0.20	1.09	2.77	0.45	2.04	3.21	0.94	4.29
SD	0.35	0.055	0.26	1.37	0.28	1.07	2.99	0.41	2.24	5.88	0.95	4.20	6.82	1.99	8.83
NIQR	0.41	0.043	0.23	0.96	0.19	0.95	2.95	0.42	2.35	4.78	0.82	5.21	6.12	1.91	9.21
認証値	<1*	<1*	<1*	26.1±0.7	4.5±0.1	25.5±0.5	54.6±1.4	10.0±0.2	52.0±1.1	106.8±2.8	23.8±0.4	98.6±2.0	202.2±3.2	43.4±0.9	212.8±4.3
SD				1.4	0.3	1.1	3.0	0.4	2.2	5.9	1.0	4.2	6.8	2.0	8.8

単位: mg / kg

*: 参考値, -: 検出下限以下