

The Japan Society for Analytical Chemistry

公益社団法人 日本分析化学会

付与値証明書

Reference Material

JSAC PT0631, JSAC PT0632

プラスチック管理試料
有害金属成分蛍光 X 線分析用

本管理試料は、ディスク状のポリエステル樹脂に含まれる鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、クロム(Cr)、水銀(Hg)、臭素 (Br) の含有率を値付けした標準物質^{文献1)}である。表 1 にその成分含有率の付与値を示す。

プラスチック成型品等に含まれるこれらの金属成分の蛍光 X 線分析にあたり、分析試料と本管理試料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確認するときなどに有用である。本管理試料は、40 mm 径×4.00 mm 厚のディスク状で、荷姿は Pb、Cd、Cr、Hg 及び Br の含有率が異なる 2 個を 1 セットとして紙製の箱に収納されている。

表 1 付与値

番号	成分	付与値 ^{注1)} μg / g	所間標準偏差 ^{注2)} (NIQR) μg / g	採用 データ数(N)	分析方法 本文付与値の決定方法 1. 参照
JSAC PT0631	Pb	24.9	0.7	69	(1),(2),(3),(4),(10)
	Cd	22.3	0.7	71	(1),(2),(3),(4),(10)
	Cr	26.2	1.1	65	(1),(2),(3),(4),(10)
	Hg	19.6	0.8	61	(1),(5),(6),(7),(10)
	Br	14.6	1.5	26	(8),(9),(10)
JSAC PT0632	Pb	93.2	2.5	71	(1),(2),(3),(4),(10)
	Cd	44.7	1.4	72	(1),(2),(3),(4),(10)
	Cr	94.9	3.4	66	(1),(2),(3),(4),(10)
	Hg	58.7	2.4	60	(1),(5),(6),(7),(10)
	Br	94.1	8.4	30	(8),(9),(10)

注1) 本会が実施した技能試験^{文献2)} で得られた結果の *Median* (メディアン、中央値) を付与値とした。

注2) *NIQR* は標準化四分位範囲で、上述技能試験^{文献2)} で得られた結果のロバスト法による標準偏差であり、所間標準偏差又は室間標準偏差に相当するものである。

使用上の注意

1. 管理試料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. 使用後は容器に管理試料を収納し、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. 実試料の分析にあたって、実試料と本管理試料における材質・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. 本管理試料は、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

本管理試料を用いて蛍光X線測定を実施する際の注意事項を示す。

本管理試料を使用するときに、照射する一次X線の出力は、下記の値以下にすることを推奨する。高出力が得られる波長分散型蛍光X線分析装置では、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^{文献3)}。

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

この理由は、本管理試料中に含有する Hg は、照射する一次X線の出力を大きくすると飛散する恐れがある。もし、上記の出力以上で長時間の測定を行った場合、本管理試料の付与値の保証はできない。

なお、樹脂試料中の金属成分を蛍光X線分析する際には、分析線の選定と共存成分によるピークの重なり、分析試料の厚みや材質によるX線強度への影響などについての注意が必要である。これらの一般的な注意事項については認証標準物質 JSAC 0631, JSAC 0632 の開発成果報告書などを参考にされたい^{文献4)}。

保管上の注意及び付与値の安定性

本管理試料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. プラスチック基材としてはポリエスエルを用い、これに金属化合物の有機溶媒溶液を溶解し添加する金属成分としては、鉛はテトラフェニル鉛、カドミウムはカドミウムシクロヘキサジブチレート、クロムはクロム(III)アセチルアセトネート、水銀は塩化 p-トリル水銀を用いた。臭素については、JSAC PT0631 にはテトラプロモビスフェノール A(TBBPA)を用い、JSAC PT0632 には TBDE-79X, DECA BDE を用いた。本法における溶媒にはトルエンを用いた。

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み、6～12 時間放置して硬化させ低濃度用 140 個及び高濃度用 180 個のディスクを製作した。

2. 製造した各ディスクから無作為に各 10 個を抜き取り、蛍光 X 線分析法により Pb、Cd、Cr、Hg 及び Br について独立 2 回の分析 ($n=2$) を行い、均質性の確認を行った^{文献2)}。その結果、瓶間標準偏差は小さく、本管理試料は十分に均質であった。
3. 製造した試料の一部を技能試験用とし、他を管理試料用とした。管理試料のディスク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った。

付与値決定のための分析方法

酸分解しやすいように試料を粉砕した後、化学分析方法によって分析し、各成分含有率を求めた。化学分析方法は IEC 62231, 日本分析化学会規格^{文献5)} に従った。

1. 分析方法の要旨

共同実験は主に以下の分析方法にて分析を行った。

(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) 石英ガラス管燃焼－イオンクロマトグラフィー

試料を、石英ガラス管内で酸素及びアルゴン気流中で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフを用いて Br を定量する。

(9) フラスコ燃焼－イオンクロマトグラフィー

試料を、酸素を十分に充てんした燃焼フラスコ内で燃焼し、発生する燃焼ガスを吸収液に捕集してから、イオンクロマトグラフで Br を定量する。

(10) その他の方法

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2015 年 3 月から 6 月の間に行われた。

3. 分析結果の評価と付与値の決定

技能試験に参加した試験所が報告した分析値の中央値（メディアン）を付与値とした。

詳細は技能試験最終報告書^{文献 2)}を参照。

承認日 2015 年 8 月 21 日

頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

承認責任者 公益社団法人 日本分析化学会
標準物質委員会
委員長 上本 道久

プラスチック分析技能試験実行委員会

	氏 名	所 属
委員長	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター
委 員	中野 和彦	(公財)高輝度光科学研究センター
	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
	植田 新二	(一財) 化学物質評価研究機構 高分子技術部
	大川 典子	(株)住化分析センター
	鶴田 暁	環境テクノス(株)
事務局	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

有害金属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
	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
	須藤 和冬	(株)三井化学分析センター
	大川 典子	(株)住化分析センター
	鶴田 暁	環境テクノス(株)
	野呂 純二	(株)日産アーク
オブザーバ	中野 和彦	(公財) 高輝度光科学研究センター
事務局	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

文献

- 1) 標準物質に関連して用いられる用語及び定義 : JIS Q 0030:1997
- 2) 日本分析化学会 技能試験報告書 : 第 11 回プラスチック中有害金属成分分析の技能試験最終報告書 JSAC / PTP - 45 (2015 年 8 月)
- 3) 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)

2015.09

JSAC PT0631、JSAC PT0632

- 4) 日本分析化学会編：開発成果報告書「有害金属成分蛍光X線分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0631、JSAC 0632」2006年9月 社団法人 日本分析化学会
- 5) 日本分析化学会規格：JSAC-D1001:2010 “有機化学材料中のカドミウム、鉛、クロミウム、水銀及び臭素の化学分析方法”

問合せ先

公益社団法人 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：2015年9月30日

以上