

# 有害物質規制に対応するための プラスチック認証標準物質の開発

— RoHS指令対応の重金属分析用および臭素系難燃剤分析用に —

日置 昭治\*、大畑 昌輝、松山 重倫、衣笠 晋一

RoHS指令は日本の産業界へ大きなインパクトを与えた。規制対応の製品を製造するためには原料・素材の評価が重要であるが、特にプラスチック標準物質が当時世界的にほとんどなく、産総研計量標準総合センター (NMIJ) では産業界の求めに応じて迅速にプラスチック標準物質を開発した。まずはどのような標準物質を作るべきかを考えて開発プランを設計した。候補標準物質に特性値を付与するために、分析法 (均質性評価法、分解法、定量法) の開発が重要で色々な試行錯誤を行った。また、世界的に通用するものにするために、メートル条約下の相互承認協定に関わるデータベースへの校正・測定能力の登録を目指した。国内外への頒布の状況や、開発から今日までの活動を紹介する。

**キーワード:** 有害物質規制、RoHS 指令、プラスチック、認証標準物質、重金属分析、臭素系難燃剤分析

## Development of plastic certified reference materials (CRMs) to cope with restrictions on hazardous substances

– CRMs for analysis of heavy metals and brominated flame retardants regulated by RoHS directive –

Akiharu HIOKI\*, Masaki OHATA, Shigetomo MATSUYAMA and Shin-ichi KINUGASA

The RoHS directive had a significant impact on Japanese industry. Complying with this directive requires evaluating the raw materials, especially plastics, that are used in electrical and electronic equipment. However, few plastic reference materials (RMs) were appropriate for evaluation. In response to industry requests, we undertook rapid development of plastic RMs. First, we considered the development of RMs that were needed. To assign property values to candidate RMs, methods important for the homogeneity evaluation, digestion and determination were developed by various trials and errors. We aimed to register our calibration and measurement capabilities to the key comparison database in order to make our CRMs acceptable worldwide. In this paper we introduce our activities up until now including the distribution of CRMs inside and outside Japan.

**Keywords:** Restrictions of hazardous substances, RoHS Directive, plastics, certified reference materials (CRMs), analysis of heavy metals, analysis of brominated flame retardants

### 1 はじめに—欧州規制であるRoHS指令に始まる動き

欧州指令 (EU Directive) の一つである RoHS 指令 (Restrictions of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronics equipment、日本語では、電気・電子機器中の特定有害物質の使用禁止令)<sup>1)</sup> が 2006 年 7 月から発効することになり、この規制をクリアしないと電気・電子機器の EU への輸出ができなくなるということで国内で大きな問題となった。これは電気・電子機器に関する規制ではあるが、原料・素材から部品が作られ、それらが組み立てられて最終製品ができるので、産業界全体を巻き込んでだれもが無視できない規制となった。対象の特定有害物質

は、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg)、鉛 (Pb)、六価クロム (Cr (VI))、ポリ臭化ビフェニール (PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) であり、規制の閾値 (許容される上限値) は、Cd が 100 mg/kg、残りが 1000 mg/kg である。PBB と PBDE は臭素系難燃剤と呼ばれる物質群であり、それらの構造式は図 1 のとおりで、臭素の数と位置によって各々多くの異性体がある。総量規制ではないので、濃度の高い部品が 1 個あるだけでも問題になるという、ある意味で理不尽なところがある濃度の規制である。

この指令の目的は、電気・電子機器に使用する有害物質の使用制限に関する EU 加盟国の法規制の格差をなくすこ

産業技術総合研究所 計量標準総合センター 〒305-8563 つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 3  
National Metrology Institute of Japan (NMIJ), AIST Tsukuba Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8563, Japan \* E-mail: akihioki@aist.go.jp

Original manuscript received August 20, 2014, Revisions received October 20, 2014, Accepted November 11, 2014

とや、使用者の健康の保護、廃電気・電子機器の処理・処分者の健康の保護、環境負荷や資源負荷の削減、資源回収を進めるためである。なお、RoHS 指令は一つの規制に過ぎないが、背景に環境に関する大きな流れがある中で動きと考えるべきである。さらに、電気・電子機器にも限らないが、それらの目的に沿って各国において有害物質の使用規制や、製品の品質表示、廃棄製品の回収等を求める法律が制定されてきており、将来を考えれば有害物質や特定物質を使わないことが基本原則になっている。したがって、製品中の有害物質や特定物質の含有量測定の要求は将来的に増加する方向にある。

なお、2011年にRoHS指令は改正され（通称RoHS2あるいは新RoHS: 2013年1月3日以降、新指令に置き換わった）<sup>[2]</sup>、対象範囲等を巡っては規制が強化されているが、規制対象の化合物と濃度の閾値は変わっていない。RoHS指令の他に、関係のある規制として、WEEE指令（電気・電子機器廃棄物の回収とリサイクルに関する指令）<sup>[3]</sup>、ELV指令（使用済み自動車に関する指令）<sup>[4]</sup>や、REACH規則（化学品の登録・評価・認可および制限に関するEU規則）<sup>[5]</sup>という包括的な化学物質に関する網も被せられている。また、通称日本版RoHSと呼ばれJ-Mossとも略されるJIS C 0950:2008も制定され、特定物質の含有の表示を規定している。この論文においては、電気・電子機器をEUに輸出できる条件を満たすための一助となることを目指して産業界を支援すべく動いた産総研計量標準総合センター（NMIJ）における標準物質開発について、特にRoHS指令に対する利害関係者の動きとも絡めて述べる。なお、開発初期の状況は環境新聞のインタビュー記事でも紹介された<sup>[6]</sup>。

## 2 研究シナリオの設定

### 2.1 RoHS指令のインパクトと産業界からの要請

ある意味で発端と言える象徴的なことは2001年10月に発生した出来事である。日本のある大手企業の製品がプラスチック部材中に規制を超えるカドミウムが含まれている

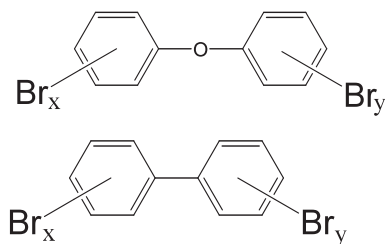


図1-a PBDE (polybrominated diphenyl ether : 上) および PBB (polybrominated biphenyl : 下)  
xとyはBrの数を表すが、その数と位置によって数多くの異性体がある。

としてオランダ当局から輸入を禁止された。直後から当該企業に留まらず、対応方法について模索が始まった。すなわちオランダに限らずEU全体の統一的な規制として導入されようとしていたRoHS指令への対応が急務として浮上してきた。規制そのものは電気・電子機器に対するものであるが、最終製品の製造メーカーやその主要業界団体のJEITA（一般社団法人電子情報技術産業協会）等の問題であるばかりでなく、それらのための部品やさらに上流の素材・原料のメーカーを含めたサプライチェーン（部品供給網）全体の大問題として認識されたということである。設計から出荷までの源流管理を目指し、社内体制の整備、取引先への調査票の記入要請、専用分析機器の導入等をいち早く整えるべく動いた企業もあったが、ごく一部であり、指令への対応力が企業の生き残りにも関係してくることになった。このような情勢の中で、最終的には原料なり製品なりを試験しなければ適否が分からないわけであるので、関係する試験所や分析機器メーカーも含めた問題となり、日本の産業界全体に激震が走り、日本としては政府も含めて歴史的な大問題として対処が求められることとなった。そのような中、2003年の初夏にRoHS指令に対応して行う分析に使うことのできるプラスチックCRM（認証標準物質）の開発ができないかという話がNMIJへ寄せられた。ここで研究シナリオ全体を先に示すと図2のようになる。寄せられた要望は研究グループの有する得意分野のポテンシャルに合致し、それをベースとして課題を解決するための研究開発を開始した。

当時、計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室では、金属やセラミックス等の材料系の標準物質を開発していた経緯もあり、関連の無機分析の経験も豊富にもっていた。特にICP-OES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）やICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）という原子スペクトル分析は主要な分析方法として研究対象としていたし、ICP-MSを同位体希釈法と併用する手法も扱っていた。また、計量標準の開発・維持・供給を主要な任務として、国際対応のために不可欠なSI（国際単位系）へのトレーサ

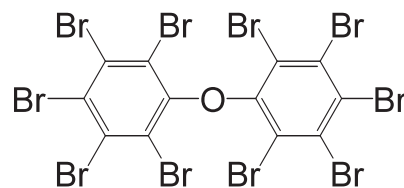


図1-b PBDEの一つであるDBDE (decabrominated diphenyl ether)

ビリティを常に念頭において研究してきた経緯もあった。トレーサビリティとは、値付けの連鎖を通じて上位標準へたどることができることを指し、それを形容詞として用いる場合にはトレーサブルを用いる。食品の履歴を示すトレーサビリティと区別するために、正式には計量計測トレーサビリティと呼ばれ、計量トレーサビリティや計測トレーサビリティとも呼ばれる。また、先端材料科高分子標準研究室(当時)は、プラスチック中の共存有機物の定量に多くの経験を有していた。

サプライチェーンにおいては原料段階からのデータの伝達も重要でありその体制作りも急務ではあったが、最終的な責任が発生することを考えれば、RoHS 指令に適切に対応するためには最終製品中の対象物質が閾値以下であることを確実にする必要があり、製品を EU に供給する側としては、それを実証するための精確な分析が求められるわけである。今回の問題に対処するためには、特に、国際的に認められる分析方法が必要であった。自身の分析法やその分析結果が適切かつ精確であることを客観的に示すことは簡単なことではないが、適切な計量標準にトレーサブルな CRM を試験室自身が分析して、認証値 (CRM に伴って発行される認証書に記載された含有量等の値) どおりの結果が出ることを示すことは、一般的かつ有力な内部精度管理 (分析値が適切に得られているかどうかを自身で確認すること等) のやり方の一つである。

今回の問題に関しては、2003 年当時には適切な CRM が乏しかった。EU の規制を制定する当局側は環境分野ではより高い理想に基づいて決定する傾向があるとされており、実際、RoHS 指令は理念が先行して制定された規制である。すなわち、指令の制定過程において規制への適否を検証する具体的な方法は置き去りにされており、適切な CRM の利用可能性の有無は全く考慮されていなかった

と言える。そんな中でも、当時 PE (ポリエチレン) 樹脂中の重金属等の認証値が付与された二つの CRM (IRMM (欧州標準物質・計測研究所) の BCR-680 と BCR-681) が存在していた事実は述べておかなければならない。ただし、これらは必ずしも RoHS 指令を想定して作られた CRM ではなく、規制物質に関する濃度水準は RoHS 指令に対応するものではなかったし、規制対象 6 物質のうちの臭素系難燃剤には全く対応していなかった。

さらに標準物質を使う前提としての分析法に関しては、国際的な規格が存在していなかったため、それを急いで制定するという動きも進められた。この動きには日本からも積極的な関与があった。IEC 62321:2008<sup>[7]</sup> が 6 種類の規制物質の濃度定量に関する IEC の最初の規格であったが、IEC 62321:2008 の初期の規格制定過程における共同実験のための試料として、NMIJ で開発中であった候補標準物質 (IEC 62321:2008 中に NMIJ CRM 8112-a、NMIJ CRM 8113-a として明記されている) を提供し、規格制定にも貢献した。なお、当該規格は 2013 年の定期見直しにおいて、内容の更新を行うとともに、将来的な RoHS 規制の多様化への対応を考慮して、以下のようなファミリー型規格へ再編された。すなわち、IEC 62321-1:2013 (手引及び概要)、IEC 62321-2:2013 (分解、分離及び機械的サンプルの調製)、IEC 62321-3-1:2013 (スクリーニング-蛍光 X 線分光法による鉛、水銀、カドミウム、総クロム及び総臭素)、IEC 62321-3-2:2013 (スクリーニング-燃焼によるポリマー及び電子部品内の総臭素-イオンクロマトグラフィ)、IEC 62321-4:2013 (CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 及び ICP-MS によるポリマー、金属及び電子部品内の水銀)、IEC 62321-5:2013 (AA、AFS、ICP-OES 及び ICP-MS によるポリマー及び電子部品内のカドミウム、鉛及びクロム並びに金属内のカドミウム及び鉛) である。

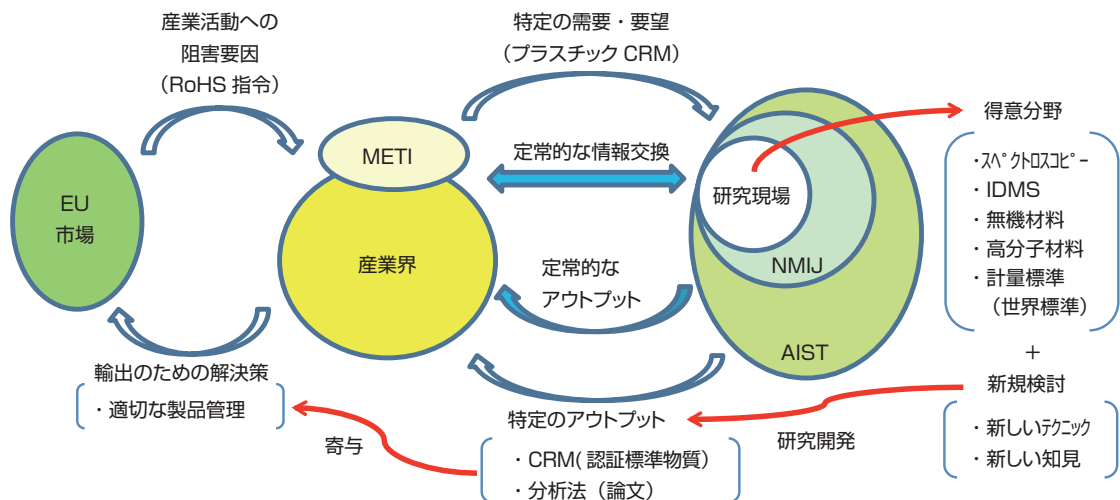


図2 研究シナリオの概要

なお、電気・電子製品に関わる製造や輸出に関わる問題を所管するMETI（経済産業省）においても問題意識は大きく、そのサポートもあり、2年間（2005年－2006年）のNEDOプロジェクト（環境配慮設計推進に係る基盤整備のための調査研究）を実施することができ、それに伴って短期間にいくつものCRMをNMIJが開発することができた。また、新しいRoHS2の動きに対してもMETIは工業会との合同勉強会を開く等の積極的な動きが見られる。

## 2.2 なぜプラスチックであったか

先に述べた通り、RoHS指令の対象物質は、Cd、Hg、Pb、Cr(VI)、PBB、PBDEであり、規制値は、Cdが100 mg/kg、残りが1000 mg/kgであるが、プラスチック中のこれらの物質の分析に多くの関心が寄せられて、プラスチックをマトリックスとするCRMが求められた。特にプラスチックCRMが求められた背景としては、電気・電子機器中にはプラスチック部品が多く使われていること、歴史的に着色や難燃化の目的で規制対象物質がプラスチックに意図的に混入されてきたことがあること、現在では意図的な混入はほとんどないとしてもリサイクル過程での古いプラスチックの混入が考えられること、プラスチックをマトリックスとするCRMがほとんどなかった実情を挙げることができる。

また、市場のグローバル化、ボーダレス化に伴って、化学標準においてもトレーサビリティ要求が高まってきており、トレーサビリティを要求される場面では、試験所等における分析値に対して国際相互承認できる分析証明書が必須となる。したがって、メートル条約下のCIPM（国際度量衡委員会）の計量標準に関する国際相互承認協定（CIPM MRA）に対応できるトレーサビリティのとれたCRMの供給が重要である。開発した標準物質は、広範に使われているプラスチック種であるABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）樹脂、PP（ポリプロピレン）樹脂、PVC（ポリ塩化ビニル）樹脂、PS（ポリスチレン）樹脂であるが、電気・電子機器中で使われているプラスチックのほとんどがこれらの樹脂のいずれかである。

重金属分析用CRMの基材としては、電気・電子機器での使用量の多いPE樹脂またはABS樹脂を考えましたが、曲がりなりにも存在しているBCRの標準物質がPE樹脂製であったので、最初のCRMとしてはABS樹脂を選択した。その後、PP樹脂、PVC樹脂のCRMも作製した<sup>[8]</sup>。臭素系難燃剤が主に使用されていたのは、テレビの躯体等であり、基材はPS系のプラスチック〔ABS樹脂、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）樹脂、PS樹脂〕が多かったので、臭素系としてはこれらの中から選ぶこととした。PS系の素材のうち最初に何を選択するかに関しては、分析時の

使いやすさを一番に考えた。重金属は元素としての分析であるので試料を全分解することができるが、臭素系難燃剤は分子としての分析となるので全分解は適用できず、適切な抽出法が必要であった。ABS樹脂、HIPS樹脂は溶媒に溶解させた際に不溶成分が生じることが知られていたもので、ともかく最初は、均一溶液となるPS樹脂を選択した。その後PVC樹脂も作製した。

## 2.3 国際比較からCMC登録へのシナリオ

NMIJとしては、プラスチックのインパクトが大きいので、これに的を絞って、できるだけ速やかにCRMの開発・供給を目指して動き出した<sup>[9][10]</sup>。同時に、開発したCRMがCIPM MRAに対応した計量標準となり、それらを用いた分析結果が海外においても認められる必要があった。CRMのCIPM MRAへの対応は、具体的には、製造におけるマネジメントシステム（ISO/IEC 17025やISOガイド34のような規格やガイドに基づく運営体制）を構築し、その技術能力がpeer reviewと呼ばれる海外の複数の専門家による審査で認められ、さらに国際比較（4.3節で後述）の証拠も存在してCMC（校正・測定能力）の一部であるCRM作成能力を、KCWG〔基幹比較とCMC登録に関するCCQMのWG（ワーキンググループ）の一つ〕へ申請し、その後の審査を経てBIPM（国際度量衡局）のKCDB（基幹比較データベース）<sup>[11]</sup>に掲載されるようにすることである。CRMの開発を開始するとともに、開発に伴って、CMC登録も意識した活動を行った。詳細は後述する。

## 2.4 標準物質の素材（マトリックス）、分析対象成分、濃度、形状の決定の過程

一般に重金属と臭素系難燃剤は分析法が異なるので、別々のCRMとすることとした。ただし、重金属分析用の方には、将来の可能性を残すために、NMIJ CRM 8112-a以降の重金属分析用の第2シリーズからは臭素系難燃剤も含めることとした。臭素系難燃剤は化合物としての規制であるが、簡便に全臭素を量り、それが十分に低値であれば問題はないことを確認できる。化合物として1000 mg/kgの場合の最小のBr量は規制対象の中ではモノプロモジフェニルエーテルの場合であるので（詳細は後述）、それを考慮して添加化合物をDBDE（デカプロモジフェニルエーテル；BDE-209とも表す）とするとともに添加量を決めた。CRMに添加する重金属化合物については色々な可能性があったが、プラスチックと均質に混ぜるためには微粉末が望ましいと考え、入手可能なものを探した。また、出来上がったCRMの取り扱い上の簡便さを考え、想定製の製剤としては毒物及び劇物取締法の対象とならないクロム酸鉛（ $\text{PbCrO}_4$ ）と酸化カドミウム（ $\text{CdO}$ ）を選んだ〔重金属分析用の第2シリーズからはアセチルアセトナトクロム（III）も用いた〕。

なお、同様の観点で重金属分析用の第2シリーズから加えたHgは硫化水銀(II) (HgS)を選んだ。

濃度は規制値の前後のもの（高濃度と呼ぶ）およびそれと比べて1/10程度と低い濃度のもの（低濃度と呼ぶ）の2種類とした。重金属分析用の第1シリーズではCdを100 mg/kg強、Pbを1000 mg/kg強としたためCr(VI)は約250 mg/kg（低濃度側はその1/10）となった。規制の適否の判定ということでは、CRM中の濃度は規制値を下回っていた方が判定しやすいということで、重金属分析用の第2シリーズ以降は下回るように設計した。

標準物質中に含まれる臭素系難燃剤の濃度に関しては、閾値を念頭に置いたときにどのようにするのがよいかを検討し、以下のようなこととした。規制対象のPBB、PBDEのうち、最もBr含有率（質量分率）の低いのはモノプロモビフェニルエーテル（分子量249.1）で32%である。したがって、非破壊の蛍光X線（XRF）分析法によるBr測定を用いて簡易スクリーニングを行う場合には、それだけがBr化合物として含まれていることを仮定して判断すれば、PBB、PBDEとして1000 mg/kgの規制を確実に守ることができる。臭素系難燃剤としてDBDEを用いるならば、Br含有率（質量分率）32%に相当するのはDBDE 385 mg/kgの場合である。DBDEのみをBr化合物として添加しているNMIJ CRMでは、これよりも幾分低い濃度の設計とした。すなわち、DBDEの認証値317 mg/kgのNMIJ CRM 8108-a（ポリスチレン）、その後継ロットでDBDEの認証値312 mg/kgのNMIJ CRM 8108-b（ポリスチレン）、DBDEの認証値333 mg/kgのNMIJ CRM 8109-a（ポリ塩化ビニル）を開発した。なお、添加

する臭素系難燃剤としてDBDEを選んだのは、DBDEの純品を入手しやすく、CRMの認証値を正確に決定する上で有利なためである。さらに、DBDEの認証値886 mg/kgのNMIJ CRM 8110-a（ポリスチレン、高濃度）も開発した。これは検量線を引く場合の直線性の検証等に用いることができる。

形状は、湿式分析を前提とするペレット状（0.01 g～0.03 g程度の小さい棒あるいは丸い粒）のほか、XRF分析法による非破壊分析の要望も強かったのでディスク状（直径3 cm、厚さ2 mm）との2種類とした（臭素系難燃剤分析用はディスク状のみ）。ディスク状の直径は一般的なXRF分析装置の試料ホルダーの大きさである。プラスチックの場合、XRF分析法による分析結果には厚さへの依存性があるので、分析したい試料の厚みが様々であることを考え、薄めの2 mmとした上で、必要であれば複数枚を重ねて使ってもらうこととした<sup>[12]</sup>。製造方法としては、混練および射出成型（NMIJ CRM 8105-aと8106-aの第1シリーズではホットプレス法）を採用した（図3）。

## 2.5 協力機関と製造方法

候補標準物質の作製のために候補標準物質の作製に協力してもらえる協力機関が必要であった。まず、2003年12月に有限会社高分子技研に予備的検討を依頼した。実際に現場に向いて綿密な打ち合わせを行った後、混練にも立ち会って、細かいやりとりを行いながら実施した。その後、重金属分析用の第2シリーズ（NMIJ CRM 8102-a、8103-a、8105-a、8106-a）からは、製造ロットを大きくする必要等があったために別の協力機関を模索し、2005年9月に（財）化学物質評価研究機構とともに予備混練を実

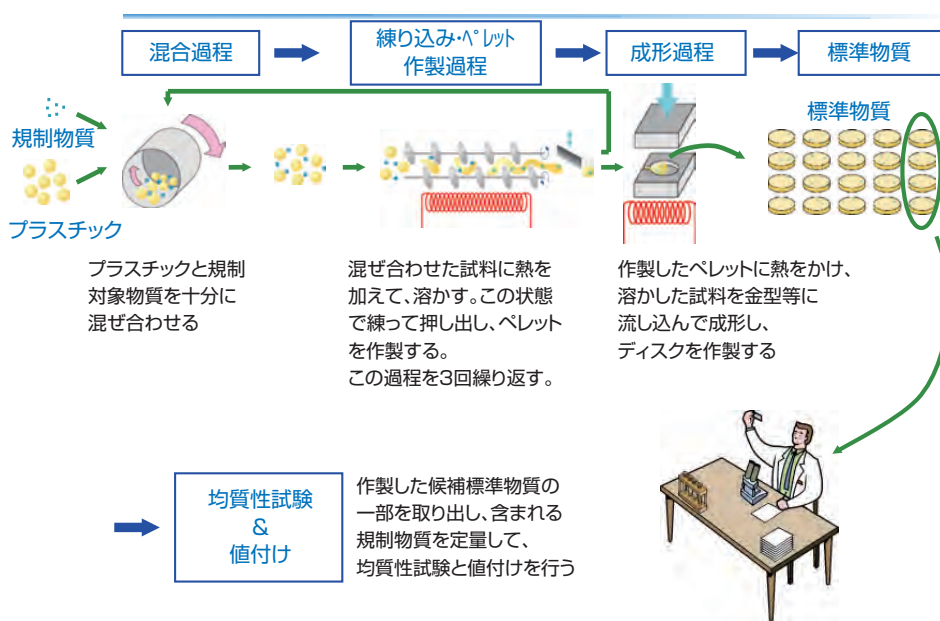


図3 プラスチック標準物質の製造プロセス（例）

表1 適用を試みた酸とマイクロ波酸分解過程での実績<sup>[13]</sup>

分解に用いた酸（括弧内は量を示す）	分解達成度	コメント
95 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4 mL)	×	高粘性のブランク溶液となってしまった
95 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4 mL) + 70 % HNO <sub>3</sub> (4 mL)	◎	
95 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4 mL) + 60 % HNO <sub>3</sub> (4 mL)	◎	
60 % HNO <sub>3</sub> (8 mL)	×	
60 % HNO <sub>3</sub> (5 mL) + 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 mL)	×	
60 % HNO <sub>3</sub> (5 mL) + 60 % HClO <sub>4</sub> (3 mL)	△	完全分解を達成するためには3回のマイクロ波加熱過程と2回のマイクロ波乾燥過程が必要であった
60 % HNO <sub>3</sub> (5 mL) + 60 % HClO <sub>4</sub> (2 mL) + 48 % HF (1 mL)	△	
60 % HNO <sub>3</sub> (5 mL) + 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL) + 48 % HF (1 mL)	×	
70 % HNO <sub>3</sub> (8 mL)	○	完全分解を達成するためには、一度に使用する分解容器は通常の10から5へ減らさねばならなかった

試料：0.1 gのABS樹脂ペレットCRMs； 分解装置：ETHOS PLUS and ETHOS 1, Milestone。

◎：1回のマイクロ波加熱過程で完全分解が達成された。

○：1回のマイクロ波加熱過程で完全分解が達成された（ただし一度に使用できる分解容器数が限られる）。

△：マイクロ波加熱過程とマイクロ波乾燥過程の両方を用いることで完全分解が達成された。

×：1回のマイクロ波加熱過程では完全分解が達成されなかった。

施した。やはり毎回現場での立ち会いを行い、均質性を最大限に実現すべく、作業者とのコミュニケーションを図った。

製造方法そのものは普遍的なものであるが、均質性を確実にするために、3回の混練とした。3回の混練で均質性が十分であることを検証するための予備混練も行った。混練機や周囲からの汚染があって不均質になっては困るので、混練機の清掃にも通常の混練では行われない程度まで注意を払った。

具体的には、重金属分析用については以下のとおりである。市販の原料樹脂ペレットと粉末状の添加化合物（酸化カドミウム、クロム酸鉛、アセチルアセトナトクロム(III)、硫化水銀(II)、DBDE等）を混合し、混練押出機で混合物をペレット化した。ペレット全体を攪拌・混合し、改めて混練押出機でペレット化した。この再ペレット化の過程をもう一度繰り返して、高濃度側の候補標準物質を製造した。このペレットに対して市販の原料樹脂ペレットを改めて混合し、混練押出機で攪拌・混合・再ペレット化の過程を三度繰り返して、低濃度側の候補標準物質を製造した。なお、これらの候補標準物質を原料として、ホットプレス法または射出成型法によってディスク状の候補標準物質を製造した。PVC樹脂の場合は、市販のPVCレジンに可塑剤DINP（フタル酸ジイソニル）と安定剤等を加えて作製したベースレジンに、粉末状の酸化カドミウム、クロム酸鉛、アセチルアセトナトクロム(III)、硫化水銀(II)を混合し、混練押出機で混合物をペレット化した。このペレットに対して攪拌・混合・再ペレット化の過程をさらに二度

繰り返した。臭素系難燃剤分析用については、重金属分析用（高濃度側）と同様にペレット化したものを用いて、射出成型法によってディスク状の候補標準物質を製造した。

### 3 分析法の開発

迅速なCRMの開発が求められていたが、製造に続いて分析が重要であった。最低限必要な予算とそれまで培ってきた技術的背景は有していたものの、それだけで直ちに分析できるというものではなかった。特に分解法の検討が重要で、個別の試料で事情が異なるので、さまざまな試行錯誤を行った（表1）<sup>[13]</sup>。また、CRM化のためには、複数の分解法、定量法を使わなければならない、最良の方法が得られていても、それ以外の方法の開発や信頼性を高める努力が必要であった。なお、クロムについては六価クロムの規制であるが、プラスチック中の六価クロムを正確に分析する手法が存在せず、その確立も困難であると考えられたので、総クロムを定量することを想定した。総クロムの濃度が1000 mg/kg以下であれば、六価クロムの濃度は当然それ以下である。

#### 3.1 均質性の評価方法

均質性は標準物質にとっては極めて重要であり、その評価方法は候補標準物質の作製段階から考慮した。混練を行った後に瓶詰めする際には、瓶詰順を記録し、均質性評価のための分析を行う瓶はすべての瓶から層別ランダムサンプリングによって選択した。ユーザーが購入した1瓶から1回だけサンプリングすることを想定した瓶内、瓶間（ディ

表2 NMIJ CRM 8103-a (高濃度) のCrの均質性試験の測定例 (単位は mg/kg) \*1

瓶	1巡目		瓶	2巡目	
	Cr-52 からの濃度	Cr-53 からの濃度		Cr-52 からの濃度	Cr-53 からの濃度
H001-1	273.18	272.06	H001-2	274.95	274.67
H027-1	272.65	272.22	H054-2	273.59	273.34
H054-1	272.89	271.62	H108-2	274.89	273.91
H081-1	273.33	272.87	H162-2	274.69	274.34
H108-1	273.07	271.53	H027-2	273.42	272.92
H135-1	271.91	271.50	H081-2	273.13	272.93
H162-1	272.29	271.96	H135-2	274.41	272.67
H189-1	274.62	273.12	H189-2	275.09	273.05
H216-1	273.29	273.82	H216-2	273.76	273.26
H270-1	272.54	273.26	H243-2	274.08	272.11
H243-1	272.42	273.37	H270-2	273.92	272.82
H275-1	273.91	273.04	H275-2	274.54	273.28
平均値	273.01	272.53	平均値	274.21	273.28
実験標準偏差	0.74	0.81	実験標準偏差	0.65	0.72

\*1 検量線は標準液を用いたものであり、試料のマトリックス効果のために、表の値は認証値とは異なる値になっている

スクにあつてはディスク面内、ディスク間)の均質性評価を試みた。なお、均質性評価のための分析においては、定量値である必要はなく、迅速に試料間の比較を行うことを優先し、濃度に比例する値であれば十分であると考えた。

NMIJ CRM 8103-a (高濃度) のCrを例として、均質性評価法を以下に示した。評価のためには、瓶詰め順に番号付けした試料からおよそ25番ごとに12個の瓶を選んだ。均質性評価のための測定法は次のとおりである。12瓶から各0.10 gを1回ずつサンプリングし、確立した方法にしたがって試料分解した後ICP-MSで定量した。測定はクロムの2同位体(Cr-52とCr-53)について行った。サンプリングからの操作を2巡繰り返し行った。なお、均質性をより正確に反映させるために、測定においては絶対的な値は問わないこととした。

測定結果を表2に示す。1巡目のCr-52の12個の測定値の分散(0.74<sup>2</sup>)は、瓶間の分散の他、測定誤差の分散と瓶内の分散を合わせたものになっていると考えることができる(繰り返しのない測定)。認証値としてはある1瓶から1回サンプリングしたときの値を表示するので、ここから得られる標準偏差が均質性を表すと考えた。なお、2巡および2同位体の四つの分散の平均をもとに均質性を求め、より適切な値となるようにした。均質性に関する相対標準不確かさは0.27%であり、均質性に問題がないことを確認することができた。

ディスクの均質性評価については<sup>[14]</sup>、例えば、NMIJ CRM 8115-a (低濃度) の場合には、作製したすべてのディスクから作製順におよそ均等間隔で16枚を選び、XRF分

析法を用いてCd、Cr、Hg、Pbの測定を行い、各元素に対応する強度のばらつきから均質性に起因する不確かさを求めた。また、XRF分析法を用いてディスク面内のPbの均質性の評価を行い、各元素のディスク間の均質性に起因する不確かさに加味した。これらは最終的にはCRMの認証値の不確かさに含まれている。

### 3.2 分解法の検討と定量法の開発・評価

CRMの値付けのためには、一次標準測定法の要件を満たすとして認められている方法[本件に適用可能であるのは事実上IDMS(同位体希釈質量分析)法のみ]とさらに別の一つ以上の十分に吟味した方法の組み合わせを用いることとした。NMIJ CRMとしては、信頼性を確保するために一般的に採用している考え方である。IDMS法はいつでも適用できるわけではないが、可能な限りは欠くことのできないものである。

具体的には、重金属系について採用した方法は以下のとおりである。いずれの種類のパレット、ディスクの場合においても、硫酸・硝酸マイクロ波分解を行った上での同位体希釈ICP-MSによる定量を採用した。パレットの場合においては、その他にマイクロ波分解(硫酸・硝酸を用いる方法、硝酸・過塩素酸を用いる方法、70%硝酸を用いる方法の3通りのいずれか)、および開放系乾式灰化分解(硝酸・過酸化水素を用いる方法、硝酸を用いる方法の2通りのいずれか)を利用する二つの方法も採用した。それらの際の機器分析法としては、原理の異なるICP-MSおよびICP-OESを上記の分解法のいずれかと組み合わせて用いた。結果として、相互に独立の複数の方法を用いて定量値

を求め、信頼性の向上に努めた。これらの方法の決定の前提としては、先に示した分解法<sup>[13]</sup>を検討したほか、分解液をICP-MSによって測定する際の、マトリックスとしての酸の影響などを検討した<sup>[15]</sup>。

一方、臭素系難燃剤の分子としての定量においては、重金属の元素としての定量とは異なり、元の分子が壊れないように、アナライト（分析対象成分）とマトリックスの両者の化学的性質を見極めて適切な分解法、分離法、定量法を考えなければならない<sup>[16]</sup>。

臭素系難燃剤については、溶媒としてはPSを溶解させるテトラヒドロフラン（THF）、トルエン、クロロホルム等を検討候補とした。これらの溶媒に対するDBDEの溶解性を検討した結果、すべて1 mg/mL以上溶解することが判明した。このうちTHFは安定剤を添加していない溶媒を使用すると、THFの微量の分解生成物によってDBDEが分解する可能性があった（古い溶媒ではガスクロマトグラフ分析中に実際に分解が生じた）ため、トルエンとクロロホルムを使用してPSを溶解させることとした。

臭素系難燃剤の定量法は同位体希釈法と標準添加法による値付けとした。このうち同位体希釈法は前述のとおり原理的に可能である限りは欠かさずに行うべき手法である。標準添加法は、溶解した標準物質溶液にPSの貧溶媒（対象となる溶質の溶解度が低い溶媒のことで、メタノールを選択）を加えてPSを析出させ、上澄み液部分を採取した後、濃縮してDBDEの含有量を測定した。この際、回収率の問題が生じるが、標準物質にいくつかの異なる量のDBDEを添加した上で前処理を行い、この複数の溶液を用いて標準添加法によって含有量を求めた。この方法は実施に手間はかかるが、回収率が多少低くても問題とならない値付け法である。

なお、臭素系難燃剤としてのPBDE、PBBにはたくさんの異性体があるので、すべての種類の個別の化合物を加えて個別の特性値を定めるのは困難である。質量あたりの臭素量が多いと難燃剤としての効果が大きく、そういうものが多用されてきたので、CRMの添加物として単一分子当たりの臭素量が最大のDBDEを選ぶこととした。DBDEの定量時の不純物の影響<sup>[17]</sup>などを調べた。

## 4 計量計測トレーサビリティと認証値の信頼性など

### 4.1 計量計測トレーサビリティの必要性

RoHS指令に対応する試験に必要な標準物質の欠如が叫ばれたので、いくつかの民間企業や日本分析化学会においてもある種の標準物質が作成され、NMIJで開発の標準物質と並行して世の中に供給され、NMIJの計測標準の役割とは別に一定の役割を果たしたという事実はまず述べ

ておかなければならない。

しかし、RoHS指令に対応する分析値が国際的に通用するためには、ISO/IEC 17025等に基づく認定を認定機関から取得している試験所によるものであることが重要になっている。ISO/IEC 17025に対応する試験所は、プラスチックCRMの開発開始時には、現在に比べれば少なかったものの存在していて、試験所認定の要件としてトレーサビリティの要求があり、それを実証あるいは検証するためにはCRMの重要性が高かった。そこで使うCRMは世界的に通用するものである必要があり、その役割をNMIJ CRMが担うことを期待されていたと言えるし、それは現在も変わっていない。

金属標準液については、トレーサビリティの確保のために、JCSS（計量法に基づく計量標準供給制度）の校正用標準液あるいはその一次標準としてNMIJが供給している標準液を直接用いた。臭素系難燃剤については、JCSS標準液は存在しないので、DBDEの純度をHPLC法を用いて独自に決めた。

NMIJにおいては、ISO/IEC 17025およびISOガイド34に基づくマネジメントシステムを構築しており、NITE/IA Japan（独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター）からASNITE認定を受けている。認定範囲の中へ順次開発したCRMの内容を加えてきている。

### 4.2 国内の共同実験

19の試験所および分析関係機関（Crについては18機関）の参加協力を得て、重金属含有ABS樹脂標準物質（高濃度[NMIJ CRM 8103-a]と低濃度[NMIJ CRM 8102-a]の2水準）のCd、Cr、Pbの共同分析を実施した（2004年12月～2005年2月）。各中央値（メジアン）および中央値からのばらつきから算出した分布全体の標準偏差の推定値を参考情報としてNMIJ CRMの認証書にも記載した。これらの値は認証値とともに表3に示した。試料分解に用いられた酸は、硝酸、硝酸・過酸化水素、硝酸・硫酸、硝酸・過塩素酸、硝酸・硫酸・過酸化水素、硝酸・ふっ化水素酸・ほう酸、硝酸・硫酸・過塩素酸・塩酸、発煙硝酸・硝酸・過塩素酸、硫酸、硫酸／過酸化水素、硫酸・硝酸／過酸化水素とさまざまであり、他に乾式灰化／アルカリ融解／塩酸抽出を用いた機関もあった。測定法は、ICP-OES、ICP-MS、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法であった。機関によってまちまちの種類の酸や測定法を用いて得られた値がどのような分布をもっているのかは、当該標準物質の使用者にとっては分析の現実を知ることになるので有用な情報であると考えられた。また、参加した試験所および分析関係機関にとっては、いわば技能試験のような役割を果たしたと考えられる。我々はもちろん自



表 3-a NMIJ CRM 8102-a 重金属分析用 ABS 樹脂ペレット (Cd, Cr, Pb 低濃度) の場合

	認証値*1 質量分率 (mg/kg)	拡張不確かさ*1 質量分率 (mg/kg)
Cd	10.77	0.20
Cr	27.87	0.35
Pb	108.9	0.90

\*1 NMIJ 単独の値付け

	共同分析の中央値 質量分率 (mg/kg)	分布全体の標準偏差の推定値 質量分率 (mg/kg)
Cd	10.31	0.53
Cr	26.64	1.64
Pb	106.6	5.5

表 3-b NMIJ CRM 8103-a 重金属分析用 ABS 樹脂ペレット (Cd, Cr, Pb 高濃度) の場合

	認証値*1 質量分率 (mg/kg)	拡張不確かさ*1 質量分率 (mg/kg)
Cd	106.9	1.40
Cr	269.5	4.5
Pb	1084	9.6

\*1 NMIJ 単独の値付け

	共同分析の中央値 質量分率 (mg/kg)	分布全体の標準偏差の推定値 質量分率 (mg/kg)
Cd	105.4	4.4
Cr	267.4	13.0
Pb	1080	31

信を持って値付けを行っていたし、複数の方法での結果の一致も確認していたが、万一現場の分析値と明らかな食い違いがあれば無用の混乱を引き起こすことにもなるので、我々自身にとっても慎重を期すという形となった。

### 4.3 メートル条約下の物質質量諮問委員会への国際比較の提案

#### 4.3.1 日中韓標準物質ネットワーク会議での国際比較

日中韓標準物質ネットワーク会議 (ACRM 会議) が日中韓の 3 つの NMI (計量標準研究所) の間で構成されており、その中に技術分野毎の WG が組織されている。WG の一つである WG3 は RoHS 指令に特化した議論を対象としており、現在著者の一人の日置がコンビーナーを務めている。ここでは各国で開発の CRM の候補標準物質の段階で試料を交換し、数件の比較を行ってきた。重金属分析用では NMIJ の ABS 樹脂候補標準物質 2 種類 (後の NMIJ CRM 8112-a と NMIJ CRM 8113-a) (2006 年)、中国 NIM (中国計量科学研究院) の PP 樹脂候補標準物質 2 種類 (2007 年)、韓国 KRISS (韓国標準科学研究院) の PP 樹脂候補標準物質 2 種類 (2007 年) の比較測定が行われた。臭素系難燃剤分析用では、トルエン溶液中の DBDE 濃度の比較 (2008 年)、PE 中の DBDE 濃度の比較 (2009 年)、HIPS 中の DBDE 濃度の比較 (2010 年) と

いう 3 つの比較測定が企画された。これらの比較試験を通じて、お互いの技能を確認するとともに、時には技能向上に役立てることができた。

#### 4.3.2 メートル条約下の物質質量諮問委員会の国際比較

メートル条約下では計量分野毎に技術諮問委員会が組織されており、化学計量分野においては CCQM である。CCQM に設置されている WG として IAWG (無機分析ワーキンググループ) や OAWG (有機分析ワーキンググループ) がある。ACRM 会議での比較や議論を受けて世界レベルの比較を行おうという機運が高まり、日本 (NMIJ)、中国 (NIM)、韓国 (KRISS) の三ヶ国共同で CCQM/IAWG のパイロット研究を提案し採択された。この CCQM-P106 (PP 中の Cd, Cr, Hg および Pb の定量) は、NMIJ からの積極的な働きかけも功を奏して、結果的に IAWG におけるベンチマークの位置付けを与えられ、参加国の同意の下で事実上基幹比較と同じように CMC 登録の証拠として使えることになった。結果は文献 18 に公表されている。結果の一例を図 4 に示した。

臭素系難燃剤分析用については、CMC 登録までは目指していないが、CCQM/OAWG の CCQM-P114 (PP 中のいくつかの PBDE および PBB の定量) において同等性が示されている<sup>[19]</sup>。結果を図 5 に示した [NMIJ は Lab. No. 4, DBDE (BDE-209) のみ参加]。

### 4.4 CIPM MRAに基づくpeer reviewとBIPMのデータベースへのCMC登録

① ISO に基づくマネジメントシステムの下で CRM を開発し、② peer review を受け、③ CCQM の国際比較 CCQM-P106 (一般に基幹比較が必要であるが、今回の

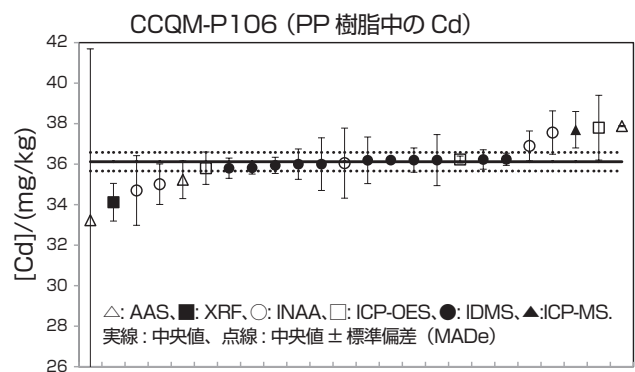


図 4 PP 樹脂中の 4 金属の定量に関する国際比較 CCQM-P106 の Cd の結果

横軸は参加機関別を表し、日本の NMIJ は右から 9 番目である。AAS: 原子吸光分析法、XRF: 蛍光 X 線分析法、INAA: 機器中性子放射化分析法、ICP-OES: 誘導結合プラズマ発光分光分析法、IDMS: 同位体希釈質量分析法、ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析法。各点のバーの長さの半分は拡張不確かさ (包含係数はほとんどの結果について 2)<sup>[18]</sup>。

件では実質的に基幹比較と同じ扱いとなったパイロット研究)に参加して良好な結果を示した。これらの①～③の3要件を満たし、BIPMのKCDBへCMC申請を行い、KCWGの審査を経て、プラスチック中の重金属分析のCMCが登録された。KCDBにCMC(図6)が掲載されていることがCIPM MRA上の一つの到達点であり、ここに掲載の標準を介しての計量計測トレーサビリティが世界

に通用するということである。

## 5 CRMの頒布とその後の展開

### 5.1 頒布状況

完成したNMIJ CRMの荷姿のいくつかの例を図7に示した。重金属分析用および臭素系難燃剤分析用プラスチック標準物質の年度毎の頒布数を図8に示した。重金属分

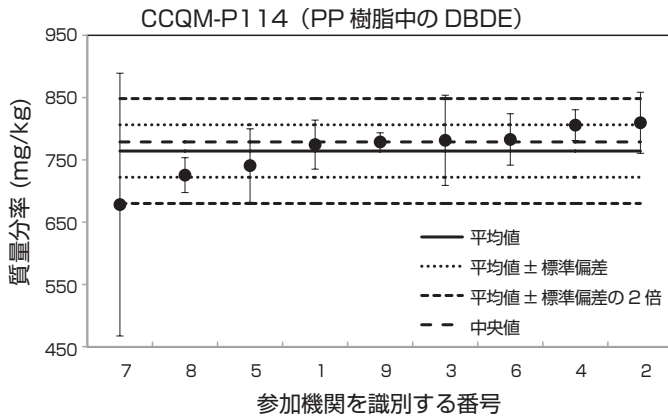


図5 臭素系難燃剤DBDEの定量に関する国際比較CCQM-P114の結果 (NMIJの機関番号は4) 各点のバーの長さの半分は拡張不確かさ(包含係数はほとんどの結果について2)<sup>[19]</sup>。

### 校正測定能力 (CMC)

物質量、先進材料、日本、NMIJ (産総研計量標準総合センター)

拡張不確かさは、最小の量の値に対する不確かさから最大の量の値に対する不確かさに渡る範囲として示されている。

NMI Service Identifier	Measurement Service Sub-Category	Matrix	Measurand		Dissemination Range of Measurement Capability			Range of Expanded Uncertainties as Disseminated					
			Analyte or Component	Quantity	From	To	Unit	From	to	Unit	Coverage factor	Level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?
8101-1	Polymers and plastics	ABS resin	cadmium	Mass fraction	1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes
8101-2	Polymers and plastics	ABS resin	chromium	Mass fraction	1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes
8101-3	Polymers and plastics	ABS resin	mercury	Mass fraction	1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes
8101-4	Polymers and plastics	ABS resin	lead	Mass fraction	1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes

Range of Certified Values in Reference Materials			Range of Expanded Uncertainties for Certified Values						Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments
From	To	Unit	From	To	Unit	Coverage factor	Level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?		
1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes	NMIJ CRM 8102-a, 8103-a, 8105-a, 8106-a, 8112-a, 8113-a, 8115-a, 8116-a	Pellet and disk forms Approved on 19 June 2014
1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes	NMIJ CRM 8102-a, 8103-a, 8105-a, 8106-a, 8112-a, 8113-a, 8115-a, 8116-a	Pellet and disk forms Approved on 19 June 2014
1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes	NMIJ CRM 8112-a, 8113-a, 8115-a, 8116-a	Pellet and disk forms Approved on 19 June 2014
1	10000	mg/kg	4	0.5	%	2	95 %	Yes	NMIJ CRM 8102-a, 8103-a, 8105-a, 8106-a, 8112-a, 8113-a, 8115-a, 8116-a	Pellet and disk forms Approved on 19 June 2014

国際度量衡局 (BIPM) の基幹比較データベース (KCDB) (2014年7月) <sup>[11]</sup>

図6 KCDBへ掲載されたCMC登録の例(重金属分析用)

析用および臭素系難燃剤分析用プラスチック標準物質の年度毎の頒布数は、2013年度までの累計で1102ユニットおよび600ユニットである。一般に、RoHS指令対応のプラスチックCRMのようなCRMは日々の試験で使うようなものではないので、各物質の頒布数は購入機関数にかなり近いと予想される。国内のみならず、海外からの需要も大きく、重金属分析用では平均で18%、臭素系難燃剤分析用では平均で12%が海外への供給である。

### 5.2 安定性モニタリングとそれに基づく有効期限の延長

NMIJのプラスチックCRMは開発時の安定性試験<sup>[20]</sup>に続いて、頒布開始後の安定性モニタリングを行っている。CRMには一般に認証書の有効期限が設定されているが、安定性モニタリングの結果に基づいて、有効期限の延長を行っており、図9に示したように多くのものが延長されてきた。ところが、実は残念な例が一例あるので報告しなければならない。

NMIJ CRM 8113-aとNMIJ CRM 8116-a(4金属、高濃度、ABS)の安定性モニタリングにおいて、拡張不確

かさを超える濃度変動が観測された。はじめは測定ミスを疑ったが、最終的に判明したのは、基材のABSの中の酸素の増加ということで、さかのぼって特性値を変更することとなり、ユーザーの皆さまには迷惑をお掛けすることになってしまった。なお、乾燥条件については、開発時に十分に検討されており、確立されていた。特性値の変化は、各々対応する低濃度品NMIJ CRM 8112-aとNMIJ CRM 8115-aでは起きていなかったし、他のプラスチックCRMでも見られず、Hg含有の高濃度側のCRMについて見られた現象である。何らかの形で酸素が基材に取り込まれ、基材の質量が増加することによって重金属の濃度の低下が起きたと結論することができた。この低下は現在では概ね収束していると判断している。詳細は別途発表の予定である。

### 5.3 今後の関連CRMへの展開

有害物質規制に対応する標準物質開発の分野において、この論文で示したプラスチック以外への展開としては、鉛フリーはんだ(チップ)、フタル酸エステル含有プラスチック

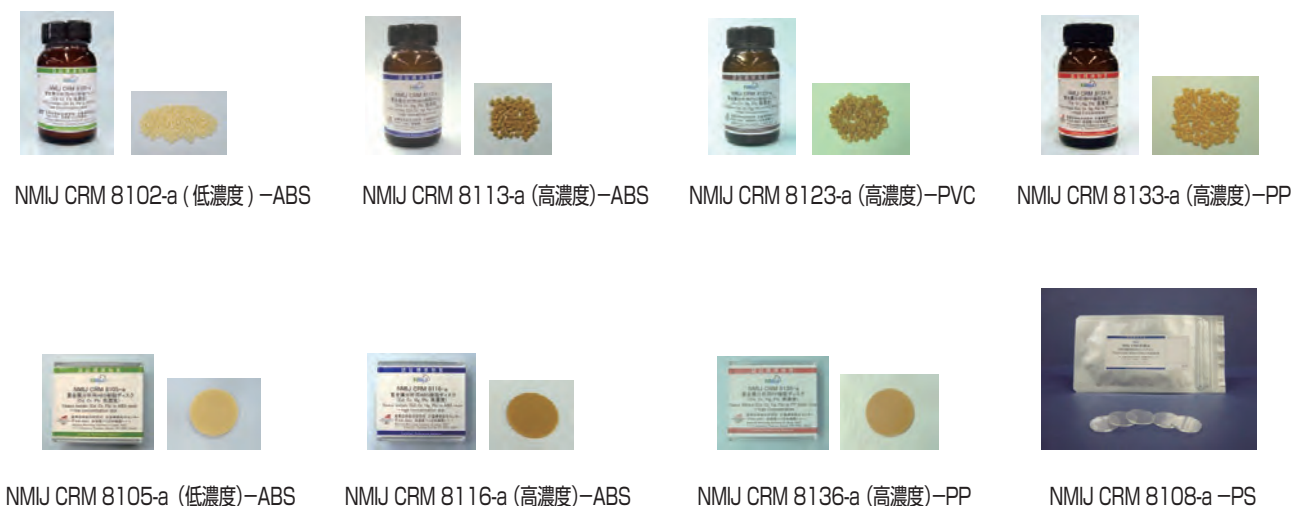


図7 RoHS指令対応のNMIJ CRMの例

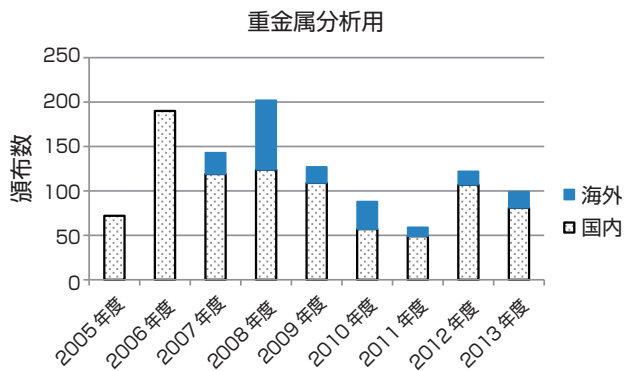


図8-a 重金属分析用の頒布総数の年次推移

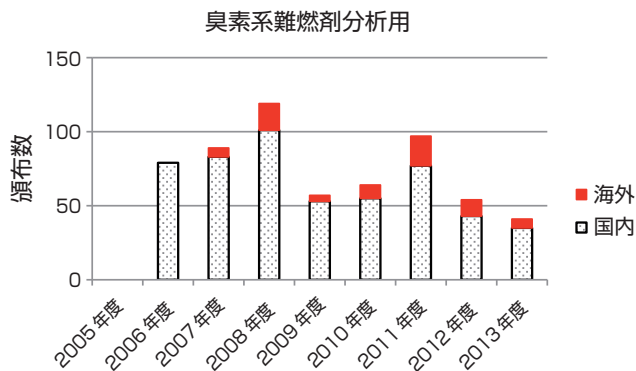


図8-b 臭素系難燃剤分析用の頒布総数の年次推移

ク、ビスフェノール A 含有プラスチック、臭素分析用プラスチック (PP) の CRM の開発がある。また、ガラスについては現在検討中である。

RoHS 指令においては規制対象物質の追加に関しては言及がなかったが、新 RoHS 指令においては、その可能性がある。今後、臭素系難燃剤では PS 中の DBDE、ヘキサブロモシクロドデカン (HBCDD: 新 RoHS 指令の対象物質の追加候補)、テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) を各 100 ppm 程度加えた標準物質 (1 種類) の作製を予定している。他にフタル酸エステル含有 PVC、ビスフェノール A 含有ポリカーボネートを作製中である。

RoHS 指令対応のプラスチック標準物質の開発に関しては、産業界等からの強い要望があって開始したものであるが、標準物質を含む計量標準全般のニーズに関しては、NMIJ が運営している NMIJ 計測クラブや NMIJ セミナーをはじめとするさまざまなチャンネルからの情報を日常的に得ている。一方、系統的な調査も行っており、直近の大規模なニーズ調査としては、2013 年前半に METI 知的基盤課 (当時) の主導によって行われ、NMIJ も中心的に参画したものがあつた。調査結果とそれに基づく標準の整備計画は、METI のホームページに「計量標準に関する新たな整備計画及び利用促進方策」<sup>[21]</sup> として掲載されている。NMIJ としては、限られた人的・物的資源の中で対応することになるので、何に取り組むかの決定が極めて重要である。上記の調査を含めた情報の中から社会ニーズを見極

め、いち早く対応できる組織でありたいと考えている。

## 6 おわりに

NMIJ CRM に関して、比較的初期の開発動向と現時点での状況は文献 22 と 23 に詳しい。RoHS 指令への対応を受けて、今後も生じるかも知れないこういう事例に世界はどう対応して行ったら良いのだろうか。EU で起きがちな理念先行もやむを得ない側面もあるが、規制策定の議論の中で必要な CRM があればそれらも含めて議論されるべきであろう。規制作成段階に現場を知る人間が入り、規格も並行して作成するのが望ましい。日本全体としてみれば RoHS 指令には結果的に割合素早く対応できたと思われるが、RoHS 指令が産業界に相当の混乱を引き起こしたのも事実である。RoHS 指令は EU 規制であり、いわば単なる国内法のような位置付けではあるものの、世界中に大きなインパクトを与えるので、十分に世界に開かれている必要がある。なお、臭素系難燃剤についてのリスクの観点では、例えば生体蓄積性を恐れるかあるいは難燃剤不使用による火事を恐れるかといったような価値観の違いも背景にあることにも留意する必要がある。

今後色々な国からさまざまな規制が出てきたときに、計量標準研究所としてどう対処するかが問題になる。必ずしも何にでも対応できるわけではないが、極力早めに動きを察知して、産業界等の関係機関と連携して、新規開発の必要な CRM があれば早めに対処を開始するということである。

CRM No.	樹脂種	Level	Cd	Cr	Pb	Hg	DBDE	形状	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16
8102-a	ABS	Low	◎	◎	◎			Pellet	■	→	→	→	→	●	→	→	→	→	●	→	→
8103-a	ABS	High	◎	◎	◎			Pellet	■	→	→	→	→	●	→	→	→	→	●	→	→
8105-a	ABS	Low	◎	◎	◎			Disk		■	→	→	→	●	→	→	→	→	●	→	→
8106-a	ABS	High	◎	◎	◎			Disk		■	→	→	→	●	→	→	→	→	×		
8112-a	ABS	Low	◎	◎	◎	◎		Pellet			■	→	→	→	→	●	→	→	→	→	→
8113-a(02)	ABS	High	◎	◎	◎	○		Pellet		■	→	→	→	→	△	□	●	→	→	→	→
8115-a	ABS	Low	◎	◎	◎	◎		Disk			■	→	→	→	→	●	→	→	→	→	→
8116-a(02)	ABS	High	◎	◎	◎	○		Disk			■	→	→	→	△	□	●	→	→	→	→
8123-a	PVC	High	◎	◎	◎	◎		Pellet					■	→	→	→	→	●	→	→	→
8133-a	PP	High	◎	◎	◎	◎		Pellet				■	→	→	→	→	→	●	→	→	→
8136-a	PP	High	◎	◎	◎	◎		Disk					■	→	→	→	→	●	→	→	→
8108-a	PS						◎	Disk			■	→	→	→	×						
8108-b	PS						◎	Disk						■	→	→	→	→	→	●	→
8109-a	PVC						◎	Disk						■	→	→	→	→	●	→	→
8110-a	PS						◎	Disk					■	→	→	→	→	→	●	→	→

◎：認証値、○：参考値

■：開発、●：有効期限延長、△：認証値変更、□：再認証、×：完売（開発は西暦年度、他は西暦年）

図 9 開発年次と延長等の状況

参考文献

[1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003, on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of European Union*, L 37, 19-23 (2003).

[2] Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011, on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of European Union*, L 174, 88-110 (2011).

[3] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Official Journal of European Union*, L 37, 24-38 (2003).

[4] Directive 2000/53 EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles, *Official Journal of European Union*, L 269, 34-42 (2000).

[5] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), *Official Journal of European Union*, L 396, 1-849 (2006).

[6] RoHS指令対応に関するインタビュー記事, *環境新聞*, 2004年8月25日号.

[7] IEC 62321 Ed. 1.0: Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), (2008).

[8] M. Ohata and A. Hioki: Development of PVC and PP resin pellet certified reference materials for heavy metal analysis with respect to the RoHS directive, *Anal. Sci.*, 29 (2), 239-246 (2013).

[9] 日置昭治, 大畑昌輝: 重金属分析用ABS樹脂標準物質, *産総研TODAY*, 5 (10), 34-35 (2005).

[10] 松山重倫: 臭素系難燃剤含有ポリスチレン標準物質, *産総研TODAY*, 6 (9), 36-37 (2006).

[11] BIPMの基幹比較データベース: <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/>, 2014年7月.

[12] 倉橋正保, 城所敏浩, 大畑昌輝, 松山重倫, 衣笠晋一, 日置昭治: 試料厚さをパラメータに残した単色X線励起FP法によるプラスチック試料中の有害元素の定量分析, *X線分析の進歩*, 40, 203-217 (2009).

[13] 大畑昌輝, 日置昭治, 倉橋正保: RoHS指令対応重金属分析用ABS樹脂ペレット認証標準物質の開発, *分析化学*, 57 (6), 417-426 (2008).

[14] 大畑昌輝, 城所敏浩, 倉橋正保, 日置昭治: 蛍光X線分析法による重金属分析用ABS樹脂ディスク認証標準物質の評価, *分析化学*, 59 (10), 903-910 (2010).

[15] M. Ohata, A. Hioki and K. Chiba: Examination on matrix-dependent mass-discrimination effect for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): difference between shielded ICP and unshielded ICP, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 (9), 1305-1310 (2008).

[16] 松山重倫, 衣笠晋一, 大谷肇: 臭素系難燃剤含有プラスチック認証標準物質の開発, *分析化学*, 60 (3), 301-305 (2011).

[17] S. Matsuyama, S. Kinugasa and H. Ohtani: Influence of impurities on determination of decabrominateddiphenyl ether in plastic materials by gas chromatography/mass spectrometry, *Inter. J. Polym. Anal. Charact.*, 17 (3), 199-207 (2012).

[18] L. Ma, L. Feng, A. Hioki, K. H. Cho, J. Vogl, A. Berger, G. Turk, S. Macleod, G. Labarraque, W. F. Tong, D. Schiel, C. Yafa, L. Valiente, L. A. Konopelko, C. Quetel,

P. Vermaercke, J. V. L. Manzano, M. Linsky, E. Cortés, S. Tangpitayakul, L. Plangsangmas, L. Bergamaschi and R. Hearn: International comparison of the determination of the mass fraction of cadmium, chromium, mercury and lead in polypropylene: the Comité Consultatif pour la Quantité de Matière pilot study CCQM-P106, *Accredit. Qual. Assur.*, 15 (1), 39-44 (2010).

[19] R. Zeleny, S. Voorspoels, M. Ricci, R. Becker, C. Jung, W. Bremser, M. Sittidech, N. Panyawathanakit, W. F. Wong, S. M. Choi, K. C. Lo, W. Y. Yeung, D. H. Kim, J. Han, J. Ryu, S. Mingwu, W. Chao, M. M. Schantz, K. A. Lippa and S. Matsuyama: Evaluation of the state-of-the-art measurement capabilities for selected PBDEs and decaBB in plastic by the international intercomparison CCQM-P114, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (4), 1501-1511 (2010).

[20] M. Ohata, T. Kidokoro and A. Hioki: Evaluation on the stability of Hg in ABS disk CRM during measurements by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Sci.*, 28 (11), 1105-1108 (2012).

[21] 「新たな知的基盤整備計画及び具体的な利用促進に関する検討会」(平成25年7月9日開催)の資料: 経済産業省. [http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/sangi/keiryo\\_hyojun/report\\_01.html](http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/sangi/keiryo_hyojun/report_01.html), 2014年7月.

[22] 日置昭治: NMIJにおけるRoHS指令対応重金属分析用プラスチック標準物質の開発, 特集「計測標準フォーラム合同講演会(2)」, *計測標準と計量管理*, 56 (2), 2-7 (2006).

[23] 大畑昌輝, 日置昭治, 三浦勉, 松山重倫, 衣笠晋一: 環境配慮設計のためのプラスチック認証標準物質の開発 - RoHS指令対応重金属分析用プラスチック認証標準物質の開発を例として -, *プラスチック*, 64 (7), 1-6 (2013).

執筆者略歴

日置 昭治 (ひおき あきはる)

1984年名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻修了。同年工業技術院化学技術研究所入所。1986年理学博士(名古屋大学)。滴定法、重量分析法、電量滴定法、原子スペクトル分析法等を用いた無機分析法に関する研究に従事。現在、産業技術総合研究所計測標準研究部門無機分析科科長(計量標準システム科科长兼務)。2009年文部科学大臣表彰。この研究においては、重金属分析用標準物質の設計・製造および特性値の決定方法ならびに国際対応で主導的役割を果たした。



大畑 昌輝 (おおはた まさき)

2000年中央大学大学院理工学研究科博士後期課程応用化学専攻修了。2000年工学博士(中央大学)。2004年産業技術総合研究所入所。誘導結合プラズマ(ICP)を用いた原子スペクトル分析法による無機分析法の高度化に関する研究に従事。現在、産業技術総合研究所計量標準総合センター計量標準管理センター計量標準計画室総括主幹(計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室兼務、主任研究員)。2009年文部科学大臣表彰。この研究においては、重金属分析用標準物質の試料分解法および定量分析法の開発で主導的役割を果たした。



松山 重倫（まつやま しげとも）

1997年大阪大学大学院理学研究科博士後期課程中退。同年工業技術院物質工学工業技術研究所入所。高分子の分子量標準物質開発、低分子化合物含有プラスチック標準物質の開発に従事。現在、産業技術総合研究所計測標準研究部門計量標準システム科計量標準基盤研究室主任研究員。2009年文部科学大臣表彰。この研究においては、臭素系難燃剤分析用標準物質の特性値の決定並びに国際比較で主導的役割を果たした。



衣笠 晋一（きぬがさ しんいち）

1985年京都大学大学院工学研究科博士後期課程高分子化学専攻修了。1987年工業技術院化学技術研究所入所。1985年工学博士(京都大学)。高分子の分子特性解析をベースに、高分子標準物質、ナノ粒子標準物質、スペクトルデータベースの高度化の研究開発に従事。現在、産業技術総合研究所計量標準管理センター計量研修センター長。2009年文部科学大臣表彰。この研究においては、臭素系難燃剤分析用標準物質の設計と開発推進で主導的役割を果たした。



## 査読者との議論

### 議論1 全般

コメント（千葉 光一：産業技術総合研究所）

プラスチック認証標準物質が必要とされた社会的な背景、ニーズを捉えてから認証標準物質の開発に至る経緯、また、そのニーズを具現化するための技術開発、そして実社会への貢献としての標準物質の頒布の状況が適切にまとめられています。産総研での開発研究が社会の中で結実するまでの経過が書かれている点で、興味深い内容です。

コメント（富樫 茂子：産業技術総合研究所）

RoHS指令への緊急な対応という産業界等からの強い要請に的確に対応し、国際的に通用する重金属と臭素系難燃剤の標準物質を開発した戦略とプロセスが記述されており、シンセシオロジー論文として適切なテーマである。

### 議論2 研究シナリオの図の追加

コメント（富樫 茂子）

2章の研究シナリオについて、それまでの研究のポテンシャルを基礎に、目的達成のためにドライブしたシナリオとして図化していただきたい。その際、他の研究開発にも参考になるように、なるべく一般化できるシナリオの枠組みを作り、その中で、本課題の具体的な戦略を記述するように工夫いただきたい。

回答（日置 昭治）

ご指摘の趣旨に従って、2章の研究シナリオを図として表現しました。

### 議論3 認証標準物質（CRM）について

質問（富樫 茂子）

NMIJでは本認証標準物質（CRM）以外にも、多くのCRMを頒布していますが、この論文のCRMと他のCRMとの共通点および異なる点は何でしょうか。

回答（日置 昭治）

認証標準物質（CRM）には大きく分けて、校正用と妥当性確認用があります。当該CRMは主に後者の目的のものとして開発されました。NMIJ CRMはISO/IEC 17025とISOガイド34に適合するマネジメントシステムに基づいて生産されており、当該CRMの作製や認証値決定のための基本的な考え方は他の妥当性確認用のNMIJ CRMと同じです。一方、当該CRMは、極めて限定的な用途（RoHS指令に対応）向けながらも、世界中で同時に生じた需要に対応して迅速に設計・開発したものであり、他のCRMにも増して時宜を得た頒布を行うことができた点は大きな特徴です。当該CRMは世界的にもベストセラーの一つになり、世界各国へ頒布されています。