

環境分析における技術向上と信頼性の確保について

Technical Improvement and Reliability Validation for Environmental Analysis

渡辺 敏夫*

Toshio WATANABE

西 淵 貞 敏*

Sadatoshi NISHIBUCHI

岩 丸 俊 一*

Shunichi IWAMARU

要旨

製品中の有害化学物質が規制値以下であることを保証するために、その測定技術の向上及び測定結果の信頼性確保に取り組んできた。

一般的な手法では間違った測定結果となる対象物に対し、特別な測定技術を開発した。具体的には、メッキ層のような特定箇所限定して濃度測定をする技術、あるいは多種成分から構成される材料の全体としての測定値を求める技術について、それぞれ開発をおこなった。

データの信頼性向上については、不確かさを推定する手順を確立し、またトレーサビリティを確保するシステムを作成し、運用している。さらに、学会が主催する技能試験に参加し、信頼性の確保を実証してきた。

以上の取り組みを進めてきた結果、試験所の国際規格であるISO/IEC 17025の認定を取得することができた。

Abstract

A measurement technique has been improved, and the reliability of measured values has been ensured so that harmful chemical substances are maintained below regulation limits. By developing particular measurement techniques for cases in which conventional methods provide the wrong results, correct data can now be obtained. In cases where the substance to be measured is incorporated only in a specific portion of a subject, such as in a plated layer, a novel means was devised to determine the density of the substance in that portion of the subject. Further, for composite materials composed of various constituents, a novel technique was developed to obtain measurement values of atomic elements as a whole. To improve data reliability, a new procedure to estimate uncertainty was established, and a system ensuring traceability was developed, both of which have been put into effect. Official technical testing verified that reliability was secured. As a result of this improved measurement technique and this new reliability in measured values, we obtained ISO/IEC 17025 accreditation as a testing facility.

* コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
先端材料技術研究所 分析技術室

1 はじめに

世界的に環境規制が強化される中で、製品中の環境汚染物質を低減することがメーカーの責務となっている。

2006年にEUによる環境規制、いわゆるRoHS指令が発効し、製品に使用されているすべての部品において有害6物質の含有量が基準値以下であることが要求された。その他、国や地域単位で、あるいは特定の企業においても、有害物質の独自の管理基準を設け、その遵守を要求する状況となっている。

RoHS指令を初めとして有害物規制はその含有量による規制であることから、適合性を証明するためには含有量を確認することが必要となる。多種多様な対象物において極微量成分を測定するための技術を開発し、維持することが重要となっている。

さらに、環境問題に関する測定データは企業内活動で使用するだけでなく、公的機関や他企業に対する証明として提示するものであり、社会的に大きな責任を持つものである。そのため、データの信頼性を保障することもきわめて重要となってくる。

有害物質の濃度測定を実施する過程で構築した測定技術及び信頼性確保の仕組みを構築した結果について報告する。

2 RoHS指令への対応

コニカミノルタグループでは、グループ環境中期目標として全製品を対象にRoHS対応を推進し、一部の産業用機器を除き特定有害物質の全廃を達成している。

グループ各社での評価の仕組みとしては、調達部材の取引先業者からデータの入手を進めるとともに、蛍光X線測定装置などの非破壊、迅速分析可能な装置を各社ごとに導入して分析を実施し、また外部分析機関に分析を依頼するなど、各社でデータ蓄積を進めている。この段階でのコニカミノルタテクノロジーセンター(株) 分析技術室の関与は、各社が入手した情報に関する問い合わせへの対応や、外部分析機関の紹介などが中心で、実際の測定は原則として実施しない。

分析技術室で測定を実施するのは、以下のような特殊な場合となる。

- a) 迅速な測定が必要な場合
- b) 一次評価でグレーゾーンとなったときの精密測定
- c) 難易度の高い分析

インハウスの分析担当部署としては、特にc)の項目を重要視しており、必要な技術の開発や体制の整備をすすめ、ニーズに対応してきた。

3 難易度の高い分析例

薄膜や複合材料（有機材料と無機材料などの組み合わせ）中の有害成分の分析など、特殊な前処理が必要となる場合には、グループ各社での評価や外部機関での対応が困難となる場合が多く、分析技術室が対応することとなる。

次に、一般的な手順とは異なる独自の技術構築をした事例を紹介する。

3.1 薄膜試料の分析

「金属シャフトのNiPメッキ中のPb分析」や「亜鉛クロメートメッキ中のCr(VI)分析」など、薄膜中の含有元素分析は、薄膜のみのサンプリングが必要となり、前処理を含め、高い技術が必要となる。

金属シャフトのNiPメッキ中に安定剤として含まれている微量のPbの測定に関して説明する。

ICP-MS測定装置などの元素分析装置で測定をおこなうためには、まずメッキ層を溶解する必要がある。しかし、塩酸などの酸を用いた通常の前処理法では、メッキ層のみを選択的に溶解するのは困難であり、基材である金属シャフト（一般的には鉄製）の一部も溶解してしまう。鉄製の金属シャフトには不純物としてPbが含まれていることが多く、これがノイズとなり、正確な定量が出来ない場合がある。

そこで、メッキ層のみを剥離できる溶解液の条件を検討した結果、メッキ層は急激に溶かすが、金属シャフトは徐々にしか侵食しない前処理法（選択的に溶解する条件）を確立するに至り、精度の高い測定ができるようになった。

Table 1 に通常の前処理法と今回検討した前処理法で測定した結果を示し、Fig.1 にメッキ層を剥離した状態（写真）を示す。今回確立した前処理法による測定結果では、Feが殆んど検出されておらず、メッキ層が選択的に剥離されていることが示唆された。

Table 1 Results of quantitative measurement of a plated material

Elements	Quantitative values (ppm)	
	Pb	Fe
Old process	800	20000
New process	357	10

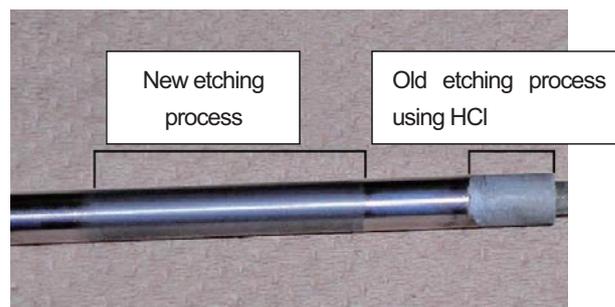


Fig.1 Two methods of etching

3.2 複合材料の分析

蛍光X線分析のスクリーニングで閾値を超えた場合は、ICP-AESやICP-MSといった装置を用いて精密測定をする必要が生じる。蛍光X線分析は非破壊分析であるため、試料の分解操作は必要ない。一方、精密測定をおこなうためには、試料を完全に分解することが前提となる。試料が同じ種類の材料で構成されている場合（有機物のみ、あるいは無機物のみなど）には、多少の調整は必要となるが、一般的な分解手法が適応できる場合が多い。

しかし、コニカミノルタグループ各社の製品には、複写機に使用されているトナーや現像剤、反射防止機能つきフィルム、ガラス乾板などの有機材料と無機材料の複合材が多く、完全に分解するためには前処理条件の検討が必須となっている。さらに、構成材料は同じでも含まれる割合が異なると分解できない場合もあるため、結果としては製品や部材ごとの前処理条件の確立が必要な状況となっている。

分析技術室では有機物を分解でき、かつ溶解しにくい無機材料を可溶化させる例として、次のような分解条件を採用している。

- ・ 混酸+酸化剤を用いる分解条件
- ・ 上記に加え、アルカリ、KCNを用いる方法

このように、様々な分解条件を迅速に確立することで、多様な複合材料に対応することが可能となった。

4 信頼性の確保

分析技術室に依頼される測定の結果は、最終的な判断の指標とされるため、正確さを要求されるとともに、明確な精度も要求される。分析技術室では「不確かさ」と呼ばれる考え方を導入し、試験操作の手順から不確かさを含む要因を抽出したのち、要因推定表を作成して値を算出している。

4.1 不確かさ

これまで計測の信頼性の表現として「誤差 (error)」、「精度 (accuracy)」などという言葉が用いられてきたが、

分野や国によってその意味するところや用いられ方が異なっていたため、国際度量衡委員会 (CIPM) の主導で計測値の信頼性の表現法や算出法の統一が行われた結果、「不確かさ (uncertainty)」という言葉が用いられるようになった¹⁾。

「不確かさ」とは、「測定の結果に附随した合理的に測定量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ」と定義される。「誤差」が「真の値」からの測定値のずれを示すものであるのに対し、「不確かさ」は測定値からどの程度のばらつきの範囲内に「真の値」があるかを示す。

不確かさは実験で求められる確率分布 (標準偏差: Aタイプ評価), 又はそれ以外の確率分布 (矩形, 三角: Bタイプ評価) で計算し, それらを合成することで求める。

不確かさには, 以下のようなものがある。
 標準不確かさ (standard uncertainty): 不確かさを標準偏差の幅として表したもの
 合成標準不確かさ (combined standard uncertainty): 複数の不確かさの成分がある場合, これらを二乗和として合成したもの
 拡張不確かさ (expanded uncertainty): 測定結果の大部分 (例えば95%) が含まれると期待される区間

4.2 不確かさの推定

今回, 以下の試料および測定方法を用いた測定例を示す。

試料: プラスチック認証標準物質JSAC601-2
 Cd 5.2±0.1 μg/g (財団法人日本化学会)

測定方法: 社団法人日本化学工業協会「化学製品中の微量有害成分測定法の標準化」, 密閉系酸分解—高周波プラズマ質量分析法 (ICP-MS法)

試料秤量からICP-MS測定までの実験フローを7つのステップに分類し, 各々のステップの試験操作とそれに伴う不確かさの要因を記載した特性要因図をFig.2に示す。また, 要因の不確かさを算出し, ステップ毎の不確かさ, および全ての操作に含まれる不確かさを合成標準不確かさとして計算・推定をおこなうための要因推定表 (バジェットシート) をTable 2に示す。

ステップ3とステップ6には管理基準を設けてあり, この管理基準を不確かさとして採用する。ただし, 算出した不確かさと管理基準を比較して, 算出した不確かさが管理基準より小さいことを確認する (不確かさが管理基準より大きい場合は, 試験は不適合となる)。さらに, ステップ1からステップ7を合成した不確かさにも社内基準を設けてあり, この管理基準を全体の不確かさとして採用する。この場合も, 合成した不確かさの値が社内基準より小さいことを確認し, 試験が適性であることを確認する必要がある。

Table 2 Budget sheet for estimating uncertainty

Step	概要	内容	要因	示す値/測定値	使用値	確率分布	除数	標準不確かさ	相対標準不確かさ(%)	合成相対標準不確かさ(%)	合成相対標準不確かさ(%)
1	秤量	試料秤量	天秤精度 熟練度	0.1000g 0.1000g	0.00030g 0.000125167g	正規	2	0.000150000g 0.000125167g	0.150000000 0.125168556	0.19536291	3.26531563
2	前処理	MD分解	回収率(偏り) 回収率(ばらつき)	10ppb 9.9422ppb	0.007625ppb 0.052594993ppb	矩形 正規	√3 1	0.004402296ppb 0.052594993ppb	0.044022960 0.529007598	0.530836189	
3	内標添加	添加	2mlホールピペット精度 熟練度 液温補正	2ml 2ml 2ml	0.01ml 0.003474814ml 0.00210ml	三角 正規 矩形	√6 1 √3	0.004082483ml 0.003474814ml 0.001212436ml	0.204124145 0.173740700 0.060621778	0.274822665	
4	定容	管理基準 移し替え 定容	熟練度-ガラス体積計精度 移し替え(熟練度) 遠沈管メモリ精度 定容(熟練度) 液温補正							0.358712977	*
5	希釈	希釈	0.5mlマイクロピペット精度 熟練度 液温補正 9.5mlマイクロピペット精度 熟練度 液温補正								*
6	検査線作成 (1ppb)	標準品 内部標準	純度 2mlホールピペット精度 熟練度 液温補正 10ppm 1mlホールピペット精度 熟練度 液温補正 100mlメスフラスコ精度 熟練度 液温補正 500ppb 5mlホールピペット精度 熟練度 液温補正 100mlメスフラスコ精度 熟練度 液温補正 1ppb 1mlホールピペット精度 熟練度 液温補正	999mg/l 2ml 2ml 2ml 1ml 1ml 100ml 100ml 100ml 5ml 5ml 5ml 100ml 100ml 1ml 1ml 1ml	5.994mg/l 0.01ml 0.003474814ml 0.00210ml 0.01ml 0.003300589ml 0.00105ml 0.032644006ml 0.105ml 0.015ml 0.003827096ml 0.00525ml 0.1ml 0.032644006ml 0.105ml 0.01ml 0.003300589ml 0.00105ml	矩形 三角 正規 矩形 三角 正規 矩形 三角 正規 矩形 三角 正規 矩形 三角 正規 矩形 三角 正規 矩形	√3 √6 1 √3 √3 √6 1 √3 √6 1 √3 √6 1 √3 √6 1 √3 √6 1 √3	3.460637514mg/l 0.004082483ml 0.003474814ml 0.001212436ml 0.004082483ml 0.003300589ml 0.000606218ml 0.040824829ml 0.032644006ml 0.060621778ml 0.006123724ml 0.003827096ml 0.003031089ml 0.040824829ml 0.032644006ml 0.060621778ml 0.004082483ml 0.003300589ml 0.000606218ml	0.346410162 0.204124145 0.173740700 0.060621778 0.408248290 0.330058917 0.060621778 0.040824829 0.040824829 0.032644006 0.060621778 0.122474487 0.076541928 0.060621778 0.040824829 0.032644006 0.060621778 0.408248290 0.330058917 0.060621778	0.889627377	
7	測定	ICP-MS測定	熟練度-ガラス体積計精度 検査線による濃度測定	1.075ppb 100%	0.032055208ppb 10%	正規 矩形	1 √3	0.032055208ppb 0.773502692%	2.981879850 5.773502692	2.981879850 5.773502692	5.773502692
社内基準	全体	管理基準									1.149804331

各ステップの合成相対標準不確かさが管理基準の合成相対標準不確かさより低い事を確認し管理基準を採用する。
 積み上げ方式の合成相対標準不確かさが社内基準の相対標準不確かさより低い事を確認し管理基準を採用する。

試料	試料量(mg)	測定値(ppb)	定量値(μg/g)	合成標準不確かさ(μg/g)	拡張不確かさ(包含係数k=2)(μg/g)	ホリエステル中のCdの濃度(μg/g)(k=2)
0601-2	102.7	1.075	5.23369036	0.302167254	0.604334508	5.2±0.6

* Step4, Step5に関しては前Step3により内部標準を添加しており, 測定は内部標準と測定元素の比のみに依存し本ステップでは比は変化しないため, 本Stepでの不確かさは考慮しなくてよい。

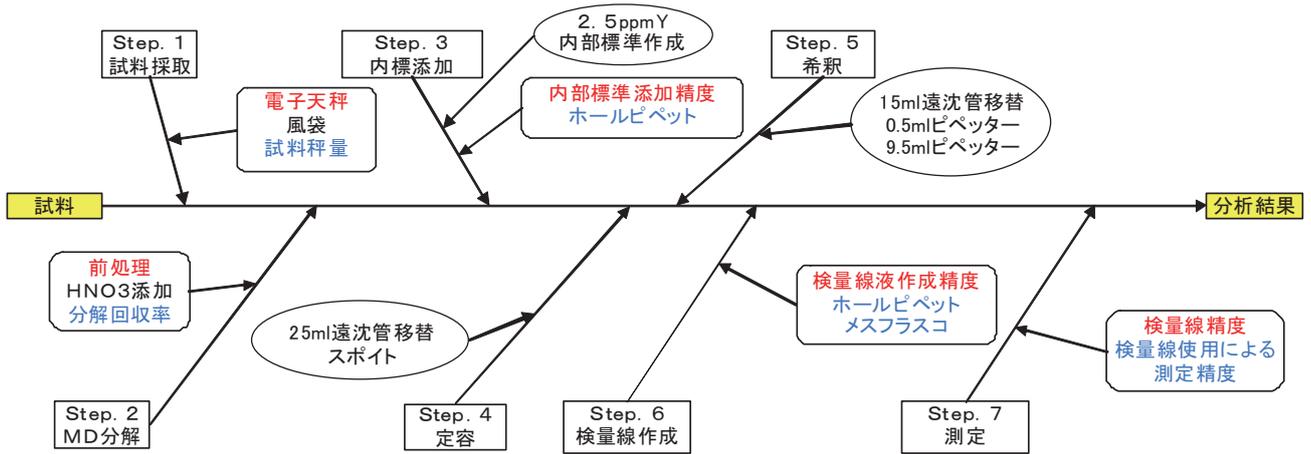


Fig.2 Schematic diagram of characteristic elements in estimation of uncertainty

今回の試料を測定した定量値は、上記の手順を経て合成した不確かさに拡張不確かさを含め、次のように表現される。

$$\text{定量値} = 5.2 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$$

4.3 トレーサビリティ

トレーサビリティとは、「不確かさがすべて表記された切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家計量標準又は国際計量標準である決められた標準に関連づけられ得る測定結果又は標準の値の性質」と国際計量基本用語 (VIM) では規定されている²⁾。

すなわち、信頼性を確保するには分析技術室で使用している計測器が示す「値」の性質（一般的に精度と呼ばれているもの）が国家標準に対してどのようにつながっているかが重要となり、「その計測器の性能が国家標準

まで切れ目無くつながっている」体系のなかで測定する必要がある。

Fig.3 に分析技術室で有害物質測定をおこなう場合のトレーサビリティ体系図（各器物番号および不確かさは省略）を示す。

トレーサビリティ体系図の下半分には分析技術室で有害物質測定をおこなう場合に用いる設備が示されており、それらが最上部の国家基準に切れ目なく繋がっていることを示している。

必要に応じ、業務能力、測定能力及びトレーサビリティを実証できる校正機関の校正サービスを利用することによって、測定のトレーサビリティを確実にしている。

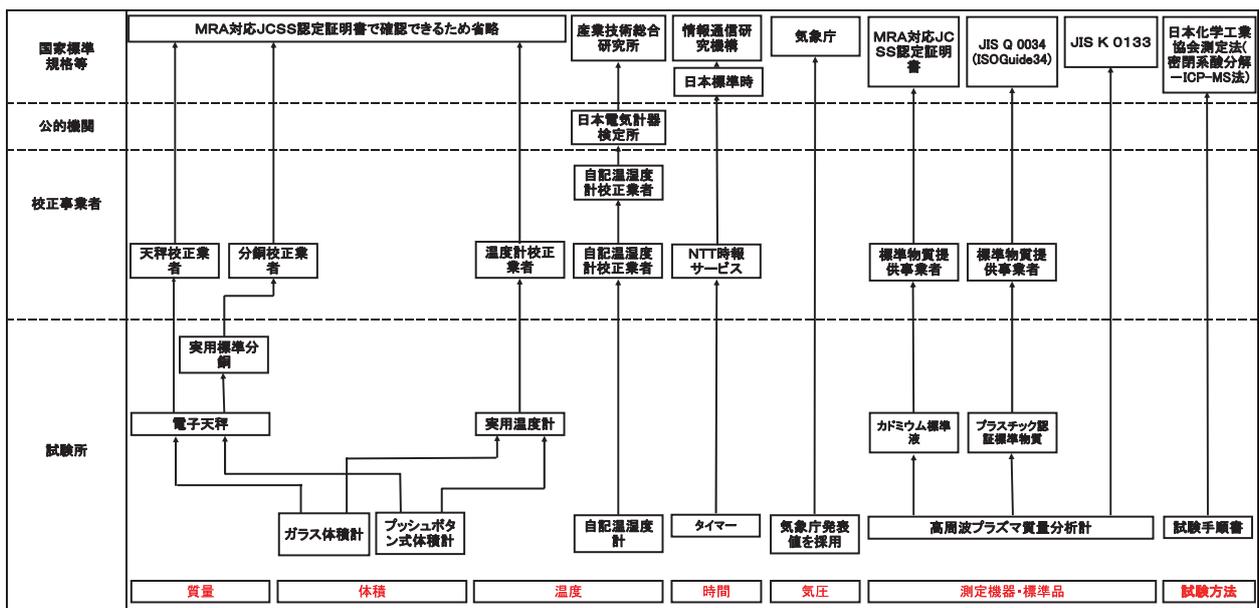


Fig.3 Diagram of traceability system

4.4 技能試験と認証値決定共同実験への参加

試験所が自らの技術水準と品質保証の運用状況を確認する手段の一つは、定期的に技能試験に参加することである。第三者機関が実施する技能試験に参加することにより、自らの分析値の信頼性を確保・確認することができる。

分析技術室では、「プラスチック中含有金属成分分析」(社団法人日本分析化学会)に2006年から参加しており、Pb, Cd, Cr, Hgの各元素のZスコア*は2以内を維持している。

また、社団法人日本分析化学会から依頼され、「有害金属成分化学分析用プラスチック標準物質の認証値決定共同実験」にも、2008年に始めて参加した。これは財団法人分析化学会が提供するプラスチック認証標準物質の認証値を決めるための実験であり、国内の20機関が選ばれておこなう共同試験である。

共同実験の結果をTable 3 に示す。各元素について良好なZスコアを得ており、信頼性の高いデータを提供できていると考える。

Table 3 Result of quantitative measurement in collaborative test

	Elements & quantitative values (µg/g)			
	Pb	Cd	Cr	Hg
Certified values	12.1	5.0	11.3	1.31
Measured values	11.9	5.1	11.2	1.20
Z scores	-0.029	0.793	0.090	-1.653

*Zスコア：多数の試験機関が参加しての技能試験（共同実験スキーム）でよく用いられる評価法。Zが2以下であれば、満足の結果であり、値が小さいほど平均値に近いことを示す。

5 まとめ

分析技術室では、コニカミノルタグループで発生する分析ニーズに的確に応えることを役割として、難易度の高い分析技術の開発を進めてきた。

環境的に有害な物質の濃度測定においては、メッキ層のような特定部位を測定するための前処理技術、さらに多種材料で構成された複合材料を全体として評価するための前処理技術など、独自の技術開発を行った。

また、提出する測定値の信頼性を向上させるための取り組みも進めてきた。具体的には、使用する設備のトレーサビリティ体系の確立、及び不確かさ推定手順の確立をおこなったことである。

以上の技術面及び運用面の両面において従来の業務に改良を加え、実行体制を確立したことで、試験所のISOであるISO/IEC 17025の認定を取得するに至った。品質マネジメントシステムを運営し、かつ技術的に妥当な結果を出す能力があることを、国際的に認められた。

●参考文献

- 1) ISO/IEC Guide 98-3(GUM),2008 : Guide to the expression of uncertainty in measurement
- 2) ISO/IEC Guide 99(VIM),2007 : International Vocabulary of Metrology - Basic and general concepts and associated terms -