めっき皮膜中の微量分析における信頼性（妥当性）

畑 中 太 郎^a

^a清川メッキ工業(株)(〒918-8515 福井県福井市和田中1-414)

The Trace Analysis Method of Plating, and its Validity

Taro HATANAKA^a

^aKiyokawa Plating Industry Co., Ltd.(1-414, Wadanaka, Fukui-shi, Fukui 918-8515)

Keywords : Validation , ISO/IEC 17025 , WEEE and RoHS Directive , Trace Analysis , ICP-OES , ICP-AES

1. はじめに

2006年7月に施行されたRoHSは、電子・電気機器における特定有害物質(鉛、銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE))の使用制限についての欧州連合による指令である。RoHS指令に基づく分析対象は「均質材料(homogeneous material)」とされているが、RoHSでは均質材料について定義されていない。

また、分析の規格としてはIEC 62321¹⁾が用いられる。しかしながら、IEC 62321に規定する分析方法では、めっき皮膜中の含有量分析には対応できない部分がある。さらに、弊社のめっきクリニック(分析・解析サービス)事業を通して、顧客からもISO/IEC 17025²⁾の試験所認定に基づく、認定マーク付の報告書への要望が増えことに対応するため、めっき皮膜中の微量成分分析方法を開発した。すでに環境分析分野で認定を取得していたが、2012年2月の更新では、新しく開発しためっき皮膜中の微量成分分析などの化学試験分野を含む12項目を追加で認定取得することができた。

なお、ISO/IEC 17025の試験所認定とは、第三者機関により、その試験所に分析能力があることを認めてもらう制度である。試験方法毎に認定機関より認定を受け、その認定を受けた試験については、認定マーク付の試験報告書を発行できる。この認定マーク付の試験報告書は、認定機関同士の相互承認を通じ、世界中で通用する試験報告書となるものである。この試験所認定の特徴は、分析の技能があることを認定するために技術審査があることと、各々の試験所が認定機関となり、試験報告書に対し認証するということである。

ISO/IEC 17025の試験所認定においては、技術的要求事項、特にトレサビリティ、不確かさ、そして妥当性の確認に頭を悩ませることが多い。本稿では、めっき皮膜のRoHS分析を通して開発しためっき皮膜中の微量成分分析方法の妥当性(バリデーション)の確認試験について、その概要を紹介する。

2. バリデーション / 妥当性の確認

妥当性の確認は、分析の分野では「Validation」からバリデーションと呼ばれることが多いので、本稿でも以降はバリデーションという表現を用いる。

ISO/IEC 17025の要求事項では、「規格外の方法、試験所が設計・開発した方法、意図された適用範囲外で使用する規格に規定された方法、並びに規格に規定された方法の拡張および変更」についてバリデーションが必要とされている。

また、EURACHEM Guide³⁾によれば、いつバリデーションを行うかについて、次の項目をあげている。

- new method developed for problem;
- established method revised to incorporate improvements or extended to a new problem;
- when quality control indicates an established method is changing with time;
- established method used in a different laboratory , or with different analysts or different instrumentation;
- to demonstrate the equivalence between to methods , e.g. a new method and standard.

また、ISO/IEC 17025の要求事項では、「規格に規定された方法を試験に導入する前には、自身がその方法を適切に実施できることを確認すること」とある。この確認作業は、「verification」や医薬品分野では、適格性確認「qualification」と呼ばれ、バリデーションとは区別されている⁷⁾。

今回のISO/IEC 17025の試験所認定の更新では、めっき皮膜のRoHS分析での認定を目指した。元となっているのは、IEC 62321の分析法である。そのため、まず当試験所がIEC 62321の分析方法を用いて正しい値が出せるかを確認(verification)した。次に、IEC 62321の一部、試料量と結果の算出方法について独自の方法を用いたため、その方法で正しい値が出せるかどうかバリデーションの作業を行った。

3. バリデーション / 妥当性の確認の実施

次に問題となるのは、どの程度妥当性を確認するかという

ことだろう。これは、各認定機関の基準や、化学分析なら EURACHEM、食品分析なら AOAC、医薬品分析なら薬審等の公的、または権威ある機関が提示したガイドラインに従い、各試験所の技術管理者が決めればよいと考える。

ISO/IEC 17025 によれば、結果の不確かさ、検出限界、方法の選択性、直線性、繰返し性、再現性、頑健性および共相関感度、これらがパラメータとして挙げられている。試験方法の開発においては、その過程で、これらのパラメータをすでにバリデートしている場合がある。また、一つの試験で複数のパラメータを確認することができる場合もある。すべての試験を一から開発した場合は、これらのパラメータについて妥当性を確認することが必要であるが、めっき皮膜中の微量成分分析は、IEC 62321 に規定する試験方法からの若干の逸脱となる。このような場合は、逸脱箇所についての妥当性を確認すればよいことになる。

新しく開発した分析方法に逸脱部分は以下の箇所となる。

- ① IEC 62321 では、試料量は 1 g を必要とする^{†1} しかしながら、電子部品は年々小さくなり、そのめっき部分だけで 1 g を準備しようとする大量の製品をスクラップにしなければならない。また、試料量を 1 g 以下にした場合、精度のよい天秤の確保が困難となる。そのため、試料量は 1 g 以下で、電子天秤による計量ではなく、ICP の分析結果から求めることとした。
- ② IEC 62321 では、粉碎や切断などの機械的処理を用いて均質材料にすることが前提となる。しかしながら、小さい部品の場合、めっき皮膜のみを機械的に分別することは難しい。そのため、めっき皮膜のみを化学的に溶解することとした。

3. 1 溶解量の妥当性確認

試験 1 は、IEC 62321 の溶解量 1 g からの逸脱について、何 g まで可能であるか妥当性を確認することを目的としたものである。

サンプル：

めっき皮膜の溶解量を① 0.04 g、② 0.1 g、③ 0.2 g、④ 1 g（規格通り）とする。本実験では銅めっき被膜を使用した。

①～④について、Cd、Pb 標準液を添加後、酸分解を行

い 2000 mg Cu/L^{†2} となるように純水で定容して試験液を作製する。試験液は、定量下限値および基準値^{†3} 分添加をそれぞれ準備する。また、標準液を添加しないブランク液も作製する。

試験：

作製した試験液を ICP-OES にて Pb と Cd の定量を行う。

評価：

秤量値と添加量の関係により全く同じサンプルにはならないため、ブランクを差し引いた回収率を用いて評価を行う。評価には AOAC のガイドライン⁴⁾ の回収率の許容範囲を用いた(表 1)。

結果：

検証のための試験 1 の結果を表 2 および Cd の結果を図 1 (a), (b) に示す。これより試料量 0.04 g までは分析が可能であることが確認された。今回紹介した試験は、銅めっき皮膜をもとにしているが、妨害元素の影響を見るためには、他の皮膜でも確認が必要である。

3. 2 ICP による試料重量測定の妥当性確認

試験 2 は、IEC 62321 における試料重量測定(電子天秤による秤量)に対し、ICP 分析値から重量を算出する方法への逸脱が妥当であるか確認することを目的とした。

サンプル：Cu めっき ① 0.0429 g、② 0.9995 g

試験：

サンプル①②の Pb、Cd、Hg を以下の 2 種類の方法で算出する。

方法 A IEC62321 の試験法によって定量する^{†4}。

方法 B ICP の Cu 濃度から Cu 重量を求め Pb、Cd、Hg を定量する^{†5}。

表 1 各濃度における回収率の許容範囲⁴⁾

濃度	回収率
100%	98 - 101%
10%	95 - 102%
1%	92 - 105%
0.10%	90 - 108%
0.01%	85 - 110%
10 µg/g (ppm)	80 - 115%
1 µg/g	75 - 120%
10 µg/kg (ppb)	70 - 125%

表 2 検証試験 1 の結果(回収率)

サンプル	秤量値 (g)	狙い濃度 (mg/kg)		回収率(%)		評価	
		Cd	Pb	Cd	Pb	80 - 115%	80 - 115%
						Cd	Pb
① -1	0.04	10.0	10.0	93.0	92.0	○	○
② -1	0.10	10.0	10.0	91.9	90.7	○	○
③ -1	0.20	10.0	10.0	90.9	101.9	○	○
④ -1	1.00	10.0	10.0	88.1	99.9	○	○
						85 - 110%	90 - 108%
① -2	0.04	100	1000	89.7	93.9	○	○
② -2	0.11	100	1000	87.4	96.9	○	○
③ -2	0.20	100	1000	95.0	92.9	○	○
④ -2	1.03	100	1000	92.9	97.3	○	○

^{†1} Hg のみ 0.5 g 以下の場合、マイクロ波加熱分解を用いることで分析が可能である。

^{†2} ICP 導入可能濃度から 2000 mg/L とした。

^{†3} 定量下限(Cd: 10 mg/kg、Pb: 10 mg/kg)、基準値(Cd: 100 mg/kg、Pb: 1000 mg/kg)

^{†4} IEC 62321 による定量値の算出方法 ex. Cd 含有量(mg/kg) = Cd 重量(mg) / 試料重量(kg) [Cd 重量は ICP 分析値、試料重量は天秤より]

^{†5} ICP 試料重量算出による定量値の算出方法

ex. Cd 含有量(mg/kg) = Cd 重量(mg) / (主成分重量 + Cd 重量 + Pb 重量 + Hg 重量) (kg) [Cd, Pb, Hg 主成分重量は ICP 分析値より]

図1 Cd分析結果 (a) Cd 10 mg/kg, (b) Cd 100 mg/kg

表3 含有率算出方法の比較

分析元素	方法 A (電子天秤による秤量)			方法 B (ICP 分析値から算出)			方法 A - B 比較	
	秤量値 (g)	分析結果 (mg/kg)	不確かさ (mg/kg)	ICP 金属量 (g)	分析結果 (mg/kg)	不確かさ (mg/kg)	En	判定 En ≤ 1
① Pb	0.0429	17.4	1.0	0.0432	17.3	1.1	0.07	○
① Cd	0.0429	7.0	0.2	0.0432	7.0	0.3	0.00	○
① Hg	0.0429	17.0	0.7	0.0432	16.9	0.9	0.09	○
② Pb	0.9995	956.0	53.5	1.0127	944.0	61.4	0.15	○
② Cd	0.9995	538.0	17.8	1.0127	531.0	25.0	0.23	○
② Hg	0.9995	882.0	36.2	1.0127	870.0	46.1	0.20	○

評価：
判定はそれぞれの方法で求めた定量値を *En* 数で比較する。
En 数は技能試験の結果判定に使われている。*En* 数 (En Number) は次の式で表され、 $|En| \leq 1$ なら「満足」、 $|En| > 1$ なら「不満足」と判定される。
$$En = (X_{lab} - X_{ref}) / \sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2} \dots\dots\dots (1)$$

X_{lab}：試験所の測定値
X_{ref}：参照機関の参照値
U_{lab}：試験所における測定値の拡張不確かさ (*k* = 2)
U_{ref}：参照機関における参照値の拡張不確かさ (*k* = 2)

結果：
表3に試験2より得られた含有率算出方法の比較を示す。これより、電子天秤による秤量値を用いる方法と ICP の分析結果から得られた値を用いる方法に差がないという結果を得た。

4. おわりに

試験1, 2の結果から、開発しためっき皮膜中の微量成分分析方法の妥当性を確認することができた。その後、IEC 62321からの逸脱箇所について、社内のSOP (Standard Operating Procedures：標準作業手順書)を改訂し、認定を得ることができた。バリデーション(妥当性の確認)には時間、

労力、費用がかかるので、何でもやればよいというものではなく、必要なことを最小限、最短で実施するよう計画することが大切である。そこには、試験所の技術管理者の知識、経験そして信念が必要となる。めっき技術を裏付ける分析は今後ますます要求が増えると考える。今回紹介した内容が、何らかの参考になれば幸いである。

(Received May 11, 2012)

文 献

1) IEC 62321 Ed. 1.0:2008 (b)
2) ISO/IEC 17025:2005
3) EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods, English edition 1.0 (EURACHEM, 1998).
4) AOAC Guidelines for Single Laboratory: Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals (AOAC, 2002).
5) Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **74**, 835, (2002).
6) JIS Z 8402:1999. 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)
7) 岡本昌彦; ぶんせき, **5**, 239 (2012).
8) 薬審第755号. 分析法バリデーションに関するテキスト(実施項目)について(平成7年7月20日)
9) 医薬審第338号. 分析法バリデーションに関するテキスト(実施方法)について(平成9年10月28日)