

VOC 測定 の 品質 管理 手法 について

服部 寛和 (技術管理部長)

1. はじめに

当社は、理化学分析と環境分析を中心とした、研究開発支援及び環境計量証明事業を行っている。その活動の一環として、2年前の2001年6月にJCLAから試験所の認定を取得した。試験分析業務において品質管理は当然のことであり、試験所認定取得も必要なことと最近認識されつつある。またデータの質が問われる現在の状況で、試験分析結果の品質保証がその試験所の保有技術の判断材料となり、この業務に品質保証は今後とも必須と考えられる。一方で試験所の認定取得は、商品である報告書即ちデータの信頼性の裏づけとなる。ISO/IEC17025への関心は高く、認定取得事業所も増えている。本稿では、試験所として必要とされる品質管理を紹介し、当社の品質管理の手法とその効果について報告する。

2. 認定範囲

表1は、当社の試験所の認定範囲を示す。環境の水質、土壌、固形廃棄物及び飲料水が認定範囲である。対象により異なるが、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定するVOCの11から16種が試験項目となる。JIS K 0125及び環境省(庁)告示法等が試験規格となっている。

表1 認定範囲

分野	試験技術	製品・対象	試験項目	試験規格
1.環境	ガスクロマトグラフ 質量分析	20水質	揮発性有機化合物16種	JIS K 0125-5.2(1995)
			揮発性有機化合物11種	環境庁告示第64号(昭和49)
			揮発性有機化合物11種	環境庁告示第59号(昭和46)
		30土壌	揮発性有機化合物11種	環境庁告示第46号(平成3年)
		40固形廃棄物	揮発性有機化合物11種	環境庁告示第13号(昭和48年)
10.飲料水		10規格試験	揮発性有機化合物16種	厚生省令第69号(平成4)

3. 品質の要因¹⁾²⁾³⁾

図1に、認定範囲であるVOC測定 の 品質 に関連する要因を示した。VOC測定 の 品質 要因は、試料、施設・環境、方法、装置・標準、データと報告書、要員からなる。これらの要因を管理し、品質の維持活動を行う。またISO/IEC17025の品質管理システムを図2に示した。サンプリングから前処理、測定、報告書作成に至る試験分析業務を中心に、試料採取と管理、施設・環境管理、SOPの管理、校正管理、装置と標準の管理、報告書発行管理及び教育訓練と品質保証の要素からなる品質管理システムである。

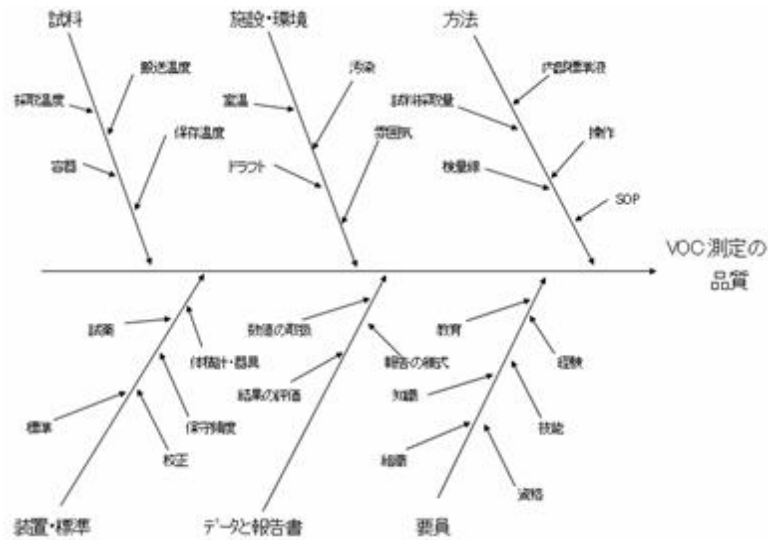


図1 VOC測定の特徴要因図

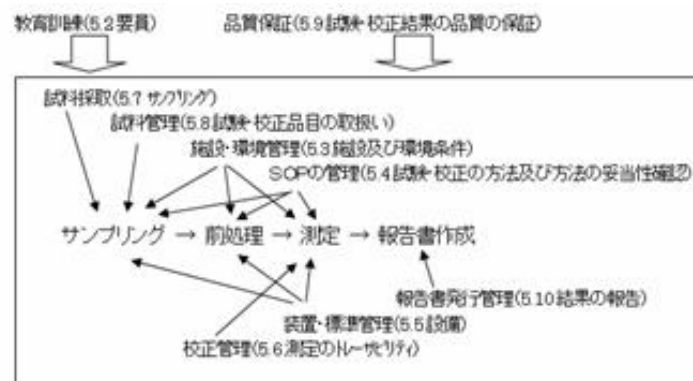


図2 品質管理の要素

(ISO/IEC17025の品質システム 数字はISO/IEC17025の項番を示す)

4. 当社の実施している品質管理手法

当社が行う品質管理は、先述の要素それぞれを対象とし管理する手法で、概略を表2に示す。管理対象である、試料、施設・環境、試験方法、装報告書、要員について、計画、手順管理、記録等の手法で管理を行う。手順管理は、SOP ほか30 文書以上あるVOC 測定に関連手順書により実施し、定められた管理基準及び手順ほかに従い運用する。

更に、分析精度の監視のためコントロール試料の測定、日本分析化学会、日本環境測定分析協会等の技能試験に参加し、結果をフィードバックして、総合的に試験の品質維持を図る。

品質管理手法の改善ポイントを表3に示した。試料について管理手順徹底、施設・環境は汚染源の確認と除去が改善点となる。SOP は要領書やフローシートの作成による手順実施の明示が、教育と訓練により要員にSOP を周知させることも必要となる。異常の判別を行うため、コントロール試料による管理の確立が、ポイントとなった。

表2 主な管理手法

管理対象	管理手法
試料	採取計画、手順確認、受領時確認、記録
施設・環境	試験室入室管理、室温、汚染測定
試験方法	SOP、手順証券の記録
装置・標準	管理台帳、点検、記録
データと報告書	評価、転記確認、発行記録
要員	教育計画・記録

表3 品質の改善ポイント

- ・試料採取、輸送、保管の手順徹底
- ・施設の入室管理:汚染源の確認と除去
- ・SOP:要領書による手順明示
- ・教育・訓練:SOPの周知徹底
- ・異常の判別:コントロール試料の利用

5. 管理の状況

試験室の1つであるGC/MS室の状況を図3に示す。試験室は手前に前室を持ち、奥が測定室となる、活性炭の取り付けられた吸気口、二重ガラスの窓等を備え、GC/MS が設置されている。管理状況の一例として、室温管理記録を図4に示した。横軸が測定実施日で縦軸に室温を示す。室温は、空調で制御され管理幅内にコントロールされる。



図3 試験室(GC/MS室)

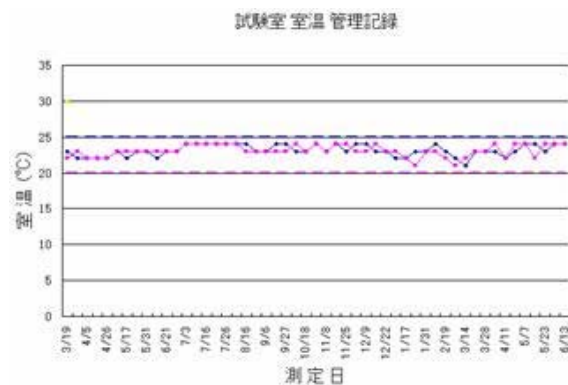


図4 試験室(GC/MS室)の管理状況

6. コントロール試料による内部品質管理²⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

コントロール試料による管理結果の一例を図5に示した。図の例はテトラクロロエチレンを示す。これは、濃度既知のコントロール試料を分析ランの測定試料間に挿入し、試料と同様にして測定する手法である。コントロール試料は、測定10試料に1試料(10%)をあてがい、管理図を用いて分析ランが管理された状態にあるかを推定する。

図5は管理状態にあり、図の上側がX管理図、下側がR管理図を示している。

当初から図5のように品質が管理された状態となっているのではない。状態が改善され精度が向上する状況の管理図を1,1,1-トリクロロエタンの例で図6に示す。横軸は測定日で、図中のIからVは、それぞれおよそ数ヶ月から半年の期間に対応する。IからVまで区分毎に不確かさを評価すると、V期がI期の約1/8に向上したことが判る。

精度は、実施した品質改善処置に伴い改善されるが、表4にその処置の例を示す。改善活動の実施は一度でなく、継続して実施される。左列に示した期間は、図6の横軸に示した期間に相当する。室温管理から始まって、コントロール試料による管理、GC/MSの専用機化等を実施してきた。また総合的に見て不要な管理手順の見直しも行っている。こうした管理手法改善の積み重ねが重要と考えられる。



図5 コントロール試料を用いた品質管理
(コントロール試料の濃度 2 μg/L)



図6 管理図による品質の把握(X管理図のみ記載)

表4 品質の改善処置

期間	改善実施項目
I	室温管理・汚染防止、マイクロシリンジ機種変更
II	コントロール試料による管理実施
III	GC/MSの専用機化(試料濃度に従い選択)
IV	機器管理の運用習熟(専用機化の効果)
V	総合品質管理(不要手順の見直しと効率化)

7. 測定の不確かさと管理図法⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾

図7は、ISO から出ている不確かさの表現のガイド、いわゆるGUMの方法に従い関数関係から求め、計算したVOC濃度の不確かさと特性要因図である。

VOC濃度の不確かさは、0.178 μg/Lと計算され、試料量の効果が23%、検量線が77%と、検量線の影響が大きく、標準原液の精度に大きく依存することを示す。

一方不確かさは、管理図からも求めることが可能である。コントロール試料の管理図から計算した例を、図8に示す。縦軸は拡張不確かさで、横軸は算出した期間である。半年毎の不確かさは、例えばベンゼンで、0.12から0.07とこの2年間に約半分となり、品質管理活動に伴う品質の向上が明瞭に確認できる。

濃度にもよるがこの管理状態にある値は、技能試験や試験方法にある精度の数分の1と小さく、先述のGUMの方法により求めた不確かさの算出値の半分以下となった。不確かさは、関数関係から導くGUMの方法から求めるが、管理図を利用して算出する方法もある。

コントロール試料による管理図法は、管理状態の判断、例えば不確かさの算出、機器のチェック、分析工程の安定度確認に利用できる。また技術レベル向上にも応用でき、個人毎の技能推移確認、担当者の比較、工程の能力確認等が可能となる。

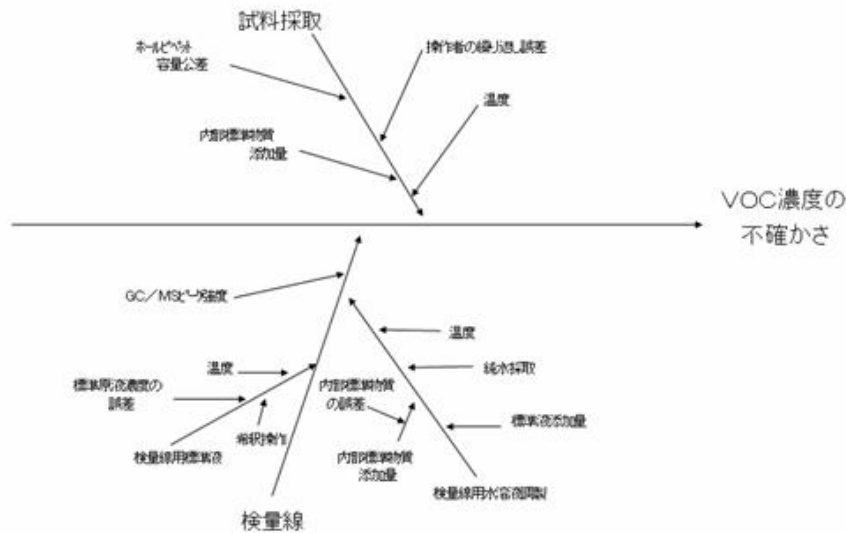


図7 GUMの方法によるVOC濃度の不確かさ(ヘッドスペース-GC/MS法)

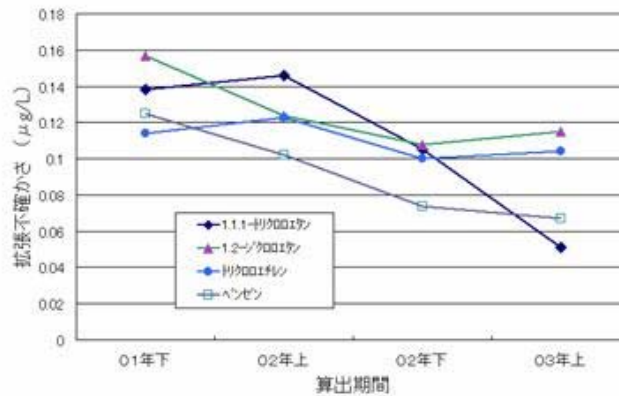


図8 不確かさの推移:品質管理活動による効果
(95%信頼率)

8. まとめ

試験所の品質管理は、ISO/IEC17025の要件に従い総合的な管理を行うのが効果的である。又コントロール試料を用いた管理図法は、管理状態の判断や技術レベル向上の確認等の有効な手段となる。

冒頭に述べたが、これらを用いた手法を導入し、信頼性あるデータの供給を行うのが試験所の社会的使命と思われる。当社は、今後も技術力の維持と向上のため、品質管理を中心とした活動を継続していく。

9. 参考文献

- 1) JIS Q 17025:2000(ISO/IEC 17025:1999) “試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項” 日本規格協会
- 2) 岩本威生, “ISO/IEC17025 に基づく試験所品質システム構築の手引き” 2001, 日本規格協会
- 3) 平賀要一, “シンポジウム「計量証明事業者は今」” 要旨集, 2003, 日本環境測定分析協会
- 4) IUPAC, “分析化学試験所における内部品質管理のための共通化ガイドライン”
Pure Appl. Chem., Vol.67, No4, pp649-666, 1995
邦訳: テクニカルノート(7)「試験所における内部品質管理の指針」JCLA システム文書、JCLA PR-24(7) REV.01, 2001
- 5) JIS Z 9021:1998(ISO 8258:1991) “シューハート管理図” 日本規格協会
- 6) J O Westgard, P L Barry and M R Hunt “A Multi-Rule Shewhart Chart for Quality Control in Clinical Chemistry” Clin.Chem., 27/3, 493-501, 1981

//

品質、機能トラブルの原因究明のための分析アプローチ(4)

寺田建司 (技術管理部 調査役)

6) 結果の妥当性確認 について

製造ラインでの品質、機能トラブルの再発は、大きな経済的損失を与える。したがって、当初の仮説が証明できた場合で

も、関係者、特に製造担当者やプロセス開発者の見解を確かめることが必要であり、可能ならば小スケールでの再現実験による確認を採ることが望ましい。

なお、必ずしも分析により原因が究明できるとは限らない。また、原因がよく判らないままトラブル発生が収まってしまうこともある。このような場合でも、後日のために、トラブルの状況や原因究明のための検討経緯に関する記録を整理して残しておくことが非常に大切である。

5. 分析依頼者及び分析実施者が留意すべき事項

前項に、トラブル原因究明のための分析アプローチの主要ステップと分析設計に当たって把握しておくべき事項を記述したが、ここでは、原因究明のための分析を、できるだけ効率的、且つ、的確に行うために、分析依頼者及び分析実施者のそれぞれが留意すべき事項について述べる。なお、分析の分類が、3項の表3に示した痕跡分析(trace-analysis)の場合でも、微量分析(micro-analysis)の場合でも、考慮すべき主要事項は、ほぼ同じである。

表6に、分析依頼者が留意すべき事項を、表7に分析実施者が留意すべき事項を示す。痕跡分析、微量分析のいずれの場合においても、最も留意すべきことは、適用した分析法の結果を、客観的判断が下せるものにしておくことである。単一の分析法による結果のみでトラブル原因を確定することは困難な場合が多い。事実確認(情報入手)が不十分で、当初に設定した仮説が的を射ていない場合もあるし、適用した分析法が仮説の検証に能力不足であったという場合もある。しかし、実施した分析の結果でどこまでのことが言えるかを明確にしておくことは、二番目の仮説を設定するうえでも、次の分析法を選択するうえでも極めて重要である。

表6 分析依頼者が留意すべき事項

①	トラブル発生の経緯及び状況を調べ、その記録を作成、保管すること
②	正常運転(または使用)時との相違点の有無を調査し、原因の推定を試みること
③	分析実施者へ、①及び②に関し、可能な限りの情報を提供すること
④	正常品またはトラブル原因に関与している可能性のある物質や材料を提供し、正常品(または正常部分)との比較分析を依頼すること
⑤	分析実施者と、適宜に打合せまたは情報交換を行って進捗状況を把握し、必要に応じ追加情報の提供あるいは追加分析の指示を行うこと

表7 分析実施者が留意すべき事項

①	事実(トラブルの状況)の確認や参考情報(推定原因、製造プロセスや原材料に関する事項、製品の使用方法等)の入手に努めること
②	適用する分析法の検出限界、測定誤差等を考慮のうえ分析設計を行うこと

③	分析操作ブランク、正常時(または正常部分)試料の分析を併行して行うこと
④	分析者、分析機器、分析用試薬のメーカーやグレード等を途中で変えないこと
⑤	分析依頼者と適宜に打合せ、個々の分析結果の依頼者情報との整合性、及び総合解析結果のトラブル原因としての妥当性を確認し、必要に応じ追加分析を行うこと

6. おわりに

トラブル原因分析では、分析依頼者のトラブル原因に関する推定情報(分析によりどんなことを確かめたいか)の有無が、効率的、且つ的確な分析を実施できるか否かを左右する。

ただし、依頼者がトラブルの当事者とは限らないし、当事者であっても分析や化学に関する知識に乏しい場合もある。この時には、分析実施者の知識と経験が大きくものを言うことになる。いずれにしても、事前の打合せ(情報交換)が重要であり、同時に、分析依頼側と実施側の実務者(責任者)が必要に応じ打合せできるようにしておくことが肝要である。

///

<資料> 生活環境保全条例 及び 廃棄物適正処理促進条例

愛知県では公害防止条例が全面改正され、「県民の生活環境の保全等に関する条例」として平成15年10月1日施行に施行された。同時に、廃棄物についても従来の要綱から新たに「廃棄物の適正な処理の促進に関する条例」が制定され、同日施行*された。

主な改正内容を表1に、主な制定内容を表2に示す。

*：項目により、施行日が異なる(表1、2参照)

表1 県民の生活環境の保全等に関する条例の主な改正内容

規定	項目	改正内容	施行日
土壌・地下水	汚染状況調査	・特定有害物質等の取扱施設設置者は、汚染状況の調査に努める ・不適合の恐れのある場合、状況調査の知事命令	H15.10.1
	土地改変者	・3000㎡以上の土地の改変(掘削等)について適用 ・汚染状況の調査実施等の義務	H16.4.1
化学物質	取扱量の把握	・1トン以上、従業員21人以上の場合、毎年度化学物質の取扱量を把握し、届出	H16.4.1
	取扱量の届出		H17.4.1
	管理書	・上記のうち1事業所が21人以上の場合、管理の措置を記載した管理書を届出	H17.4.1
地球温暖化	多量排出事業者 (1500kL/年、600万kW/年)	・温暖ガス排出抑制のための計画書を3年毎に作成届出	H16.4.1
		・毎年度実施状況書を作成届出	H17.4.1
自動車	アイドリングストップ	・アイドリングストップを運転者は実施し、事業者は従業者に実施するよう指導 ・500㎡以上の駐車場設置管理者は、アイドリングストップの周知の措置をとる	H15.10.1
	低公害車の導入	・乗用車換算200台以上の使用事業者は、低公害車を3割以上導入 ・導入割合を毎年度知事に報告	H19.4.1
生活排水対策		・水質汚濁の改善と合併浄化槽への転換推進	H15.10.1
循環型社会		・知事は、グリーン調達を推進するための方針を作成	H15.10.1
ばい煙発生施設	有害物質の追加	・アクリロニトリル、酸化エチレン、ジクロロメタン	H15.10.1
	ばい煙発生施設の追加	・17種類を追加	H15.10.1
		・炭化水素系物質発生施設3種類を追加	H15.10.1
既設施設	・9種類を追加	H15.10.1	
騒音振動	相当程度の騒音振動発生施設	・必要な場合、知事は勧告できる	H15.10.1
	特定建設作業の追加	・ブルドーザー等を用いる作業は、すべての作業を対象とする	H15.10.1
	飲食店	・カラオケボックスを追加	H15.10.1
屋外燃焼行為		・焼却炉を用いない燃焼を禁止	H15.10.1

表2 廃棄物の適正な処理の促進に関する条例

制定項目	内容	施行日
小型焼却炉の設置届出と施設管理者の設置	・新たに小型焼却炉を設置する事業者は届出が必要 ・小型焼却炉は施設管理者の設置が必要	H15.10.1
		H16.9.30
小型焼却炉と処理業者の施設の環境測定結果作成保存	・環境測定結果の記録と3年間の保存 ・住民からの請求あれば記録を閲覧させる	H15.10.1

処理委託先の確認	・処理委託先の能力を、毎年確認する ・確認の記録を5年間保存	H15.10.1
屋外廃棄物保管の届出	・処理業者を除く事業者が屋外で廃棄物を保管する場合、事前に届出る (100㎡以上)	H15.10.1
廃棄物を県外から搬入する場合の届出	・搬入30日前までに届出	H15.10.1
最終処分場等の許可を得ようとする場合説明会を開催	・設置の事前説明会の開催義務	H15.10.1

///