

JCLA PR-24 テクニカルノート(3) 附属書 B

化学測定におけるトレーサビリティ

化学測定において相互に比較できる結果を得るためのガイド

2003 年

本書は、下記原著を CITAC 委員 岡本研作 博士の承諾を受け、日本化学試験所認定機構が翻訳したものである

EURACHEM/CITAC GUIDE

Traceability in Chemical Measurement

A guide to achieving comparable results in chemical measurement

2003

日本化学試験所認定機構 (JCLA)

謝辞

このガイドは、下記委員で構成する EURACHEM/CITAC 共同作業部会が中心となって作成したものである。コメント、助言、支援をご提供頂いた個人ならびに組織の皆様に編集者一同感謝の意を表す。

このガイドの作成にあたっては、国家計量制度 VAM(Valid Analytical Measurement)プログラムの一貫として、英国貿易産業省との契約による支援も一部受けた。

Drafting Editors

S L R Ellison (LGC, UK)
B King (UK)
M Rösslein (EMPA, Switzerland)
M Salit (NIST, USA)
A Williams (UK)

Composition of the Working Group

EURACHEM Members

A Williams *Chairman UK*
S Ellison *Secretary LGC, Teddington, UK*
M Berglund *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium*
W Haesselbarth *Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Germany*
K Hedegaard *EUROM II*
R Kaarls *Netherlands Measurement Institute, The Netherlands*
R Kaus *EURACHEM Germany*
M Rösslein *EMPA St. Gallen, Switzerland*
A van der Veen *Netherlands Measurement Institute, The Netherlands*
M Walsh *State Laboratory, Ireland*
W Wegscheider *University of Leoben, Austria*
H van de Wiel *National Institute of Public Health and the Environment, The Netherlands*
R Wood *Food Standards Agency, UK*

CITAC Members

B King *UK*
M Salit *National Institute of Standards and Technology USA*
A Squirrell *NATA, Australia*

AOAC Representative

A Pohland *AOAC International*

EA Representative

W Richter *PTB, Germany*

EURACHEM/CITAC ガイド：化学測定におけるトレーサビリティ

はじめに

計量は、各国国内ならびに国外において、広範囲に及ぶ社会経済活動の基礎となっている。化学測定に基づいて、食品安全、健康、環境保護に関する何千もの決断が日々下されている。貿易に対する技術的障壁の最小化を目指し、世界市場も正確かつ信頼できる計量を必要としている。あらゆる産業分野において、「一度試験を受けたら、どこでも受け入れられる (tested once, accepted everywhere)」という概念がますます重要になっており、空間と時間を越えた比較の可能な信頼性ある測定結果の必要性は未だかつてないほど大きい。信頼性ある測定は、力量あるスタッフ、妥当性確認を行ない実証された方法、包括的品質システム、適切な計量標準へのトレーサビリティに立脚するものである。信頼性ある測定の元となるこれらの要求事項が認識されていることは、ISO17025:1999(訳注：正式には、また、最新版は ISO/IEC17025:2005)に基づく試験所認定を始めとする諸々の規格ならびに計量品質システム、あるいは製薬業界における GLP および cGMP の要求事項などに盛んに採択されていることを見ても明らかである。

空間と時間を越えて同等性を実現するには、あらゆる個別の測定結果を何らかの共通で安定した参照標準もしくは計量標準にリンクさせることが必要不可欠である。複数の測定結果は、それらとその参照標準との関係を通じて互いに比較できるようになる。ある参照標準に測定結果をリンクさせるというこの方法は「トレーサビリティ」と名づけられている。

VIM(国際計量基本用語集)[1]では、トレーサビリティを以下のように定義している。

不確かさが全て表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家標準または国際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または標準の値の性質。

この定義からは、国家および国際レベルにおいては広く受け入れられる参照標準を提供する取り組みの必要性、そして、個々の試験所レベルにおいてはこれらの標準への必要なリンクを実証する取り組みの必要性が、示唆されている。

国家および国際レベルでは、各国の計量制度の同等性が、国家計量研究所(NMI)の計量標準の相互比較を通じて継続的に改善されている。各国の計量制度の同等性に関する信頼できる定量的情報を利用者に提供するための開放的で透明かつ包括的な制度の必要性に応えるべく、1999年には、メートル条約の加盟国により多国間相互承認取り決め(MRA : mutual recognition arrangement)が締結された。

個々の測定および試験事業者は、自らの測定プロセスの校正ならびに管理に用いる適切な計量標準および参照標準を慎重に活用することによりそれぞれの役割を果たしている。しかし、規制が強まる環境の中、試験所は、自らが使っている計量標準および参照標準が確かに適切かつ十分なものであることを実証せよとの圧力の増大を感じている。

このことは、特に分析化学の分野では真実である。日常の化学測定に使われる数多くの物理量は、広範囲に及ぶ効果的校正およびトレーサビリティのシステムにその基礎を置いており、これより、これら物理量のトレーサビリティの確立は比較的単純なものとなっている。しかし、化学測定における化学量の値は、通常、由来や出所の異なるさまざまな標準物質および参照データから導き出されるものであり、参照標準の選定には特別な注意と判断が求められる。また、化学測定では、通常、量の測定のみならず、同一性の確認も求められる。もう一つの課題として、複雑なマトリックス内の分析対象成分の測定が挙げられる。測定対象の分析対象成分の見掛け上の値にマトリックスが影響を及ぼすこともある。さらに、有益な化学結果が、例えば「抽出カドミウム」のように作業によって定義される分析対象成分から得られることもある(場合によっては「経験的」測定量と呼ばれる)。このような状況では、トレーサビリティに関する要件の明確化、あるいは、今あるトレーサビリティが妥当であることの実証は必ずしも単純なことではない。

したがって、このガイドでは、トレーサビリティに関する要件を明確化し、測定結果および試験結果のトレーサビリティを確立することに関して解説することを目的としている。このガイドでは、試験所が自らの測定結果のトレーサビリティを確立するうえで適用できる一貫性ある原則を説明し、化学量の適切な参照標準の使用について特に注視している。

1 範囲および適用分野

1.1 このガイドは、VIM(国際計量基本用語集)[1]の定義に基づいて、定量分析における測定のトレーサビリティの確立について詳細に解説するものである。本ガイドは、化学測定を実施する試験事業者および測定試験所を主として対象とするものではあるが、ここで述べられている原則は、日常分析(routine analysis)から基礎研究に至るまで適用されていくことが期待される。このガイドは、また、ISO17025 で規定されている結果のトレーサビリティに関する要求事項を満たすにあたって、試験所を支援することも視野に入れている。

1.2 化学測定が必要となる、そして本ガイドで記載されている原則が適用できる、共通分野の一部を以下に示す。

- 製造業の品質管理および品質保証
- 規制順守のための測定および試験
- 合意のとれた方法を使った測定および試験

- 標準および装置の校正
- 標準物質の開発および認証に関連する測定
- 研究開発

1.3 本ガイドでは、測定の不確かさと方法の妥当性確認について、トレーサビリティにおけるそれらの役割に関連付けて議論しているが、何れについても詳細な説明を提示することは意図していない。さらに詳細な解説が必要な場合は、参考文献を参照されたい。

1.4 信頼性ある結果を得るためには、トレーサビリティは必要であるがそれだけで十分であるわけではない。即ち、他の方策も必要である。従って、本ガイド全体を通じて、測定を行なうにせよ、測定手順の性能を評価するにせよ、例えば、適切に資格認定されたスタッフ、装置および試薬の的確な保守保全、文書化された測定手順および管理チャートの活用など、効果的な品質保証および管理手段が通常盛り込まれていることが前提となっている。分析における品質保証手順に関する詳細情報は、参考文献の 2 に記載されている。

2 序文

2.1 信頼できる決断を下すためには適正な分析結果が必要不可欠である。適正な結果を持つ主要な特性は、比較可能性、つまり、どこから出て来た結果であろうがそれらの結果を比較できることである。同等性を実現するための一つの要素として、合意がとれ、しかも一貫性のある測定の単位および目盛りがある。化学測定結果の大半において、これは SI によって実現できる。SI とは国際的に認められた単位系である。これ以外の単位も場合によっては要求されることは認識されているが、本ガイドでは、一般に、測定は SI 単位によって表現され、それに依存しているという前提に立つ。

2.2 トレーサビリティは、化学分析においては新しい概念ではない。自動化や機器を使った手法が登場する前は、滴定法ならびに重量法が化学試験所の主な手法であったわけで、平均的な分析担当者は、不確かさやトレーサビリティの意義について特に言及したり認識したりはしていないかもしれないが、これらの中核要素は以前から整備されていた。例えば、滴定用溶液(volumetric solution)の調製ならびに校正については、その SI への繋がりも含めて、慎重な注意が払われていたし、現在も払われている。これよりも複雑な測定方法では、トレーサビリティに関する要件の明確化、あるいは、今あるトレーサビリティが妥当であることの実証は必ずしも単純なことではない。したがって、本文書では、トレーサビリティに関する要件を明確化し、妥当なトレーサビリティを確立することについて解説することを目的としている。

2.3 化学測定におけるトレーサビリティの役割については、ワークショップや文献などで今まで大いに議論されてきた。本ガイドは、以下の原則に基づいたものになっている。これらの原則は、トレーサビリティに関する VIM の定義と完全に整合が取れている。

- 方法の開発により、測定対象(3.1.1 参照)の許容可能な推定値を得るための手順を確立する。この手順には、他の測定対象の値からどのように測定結果を計算するのかを示す等式が含まれており、さらに、手順ではこの等式が有効に成立するための条件が規定されている。
- 妥当性確認では、この計算および測定条件が所望の目的に照らして十分に完備されていることを実証する。

トレーサビリティを確立することにより、これらの測定された量および規定条件の値を適切な標準に確実に関連付けることができる。これは、適切な計量標準を使った校正によって実現される。校正は、測定における重要な値については必要不可欠なものである。重要度の低い値に関しては、求められる管理が緩やかなものとなることもある。

これらの基本原則は Box 1 に纏めてある。基本原則については、3 項でさらに詳細に議論し、トレーサビリティに関する国際的に認められた定義との関係は 4 項で詳述する。

2.4 本ガイドでは、トレーサビリティを確立するための主要な要素を以下のように明確化している。

- i) 測定対象、測定の範囲、要求される不確かさを規定する
- ii) 値を推定するための適切な方法、即ち、測定手順と関連する計算(等式)および測定条件を選択する
- iii) 妥当性確認を通じて、測定結果に著しく影響を与える「影響量」全て、あるいは標準に与えられた値が、計算および測定条件に盛り込まれていることを実証する
- iv) 各影響量の相対的重要性を明確化する
- v) 適切な参照標準を選択し、適用する
- vi) 不確かさを推定する

これらの諸活動については、6 項と 7 項で個別に議論する。本シリーズの他の文書でも、さらに詳しい解説が多く示されている。特に、EURACHEM/CITAC「分析化学における品質の指針」[2]は、化学測定のための品質システムの実施について記述している。EURACHEM ガイド「分析方法の合目的性」[3]では、方法の妥当性確認(上述の iii 項)について詳しく解説している。EURACHEM/CITAC ガイド「分析測定における不確かさの求め方」[4]は、測定の不確かさの評価(上述の vi 項)について述べている。このガイドでは、他のガイドにある詳細な解説は繰り返さず、これらの個別の話題一つ一つについて、トレーサビリティを確

立するうえでの役割を明確化するという視点から簡潔に論じる。

Box 1. 基本原則の要約

1. 測定対象の値の容認可能な推定値 y は、次式から得られると仮定する。

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m) \Big|_{x_{m+1}, x_{m+2}, \dots, x_n}$$

これは、 y は、 $x_{m+1} \dots x_n$ によって既定された測定条件下で有効な関数 f を使用して $x_1 \dots x_m$ から計算されることを示す。

2. 上記の式が適合性試験に使用するのに十分であることを妥当性チェックする。
3. 満足すれば、 y は $x_1 \dots x_m$ にトレーサブルであると考えられる。
4. 式 1 が満足されれば、適切な参照値への完全なトレーサビリティが必要な全ては、 x_1 から x_n までの全ての値がそれ自体トレーサブルか又は規定値*であることである。実際に、 x_1 から x_n までの値が、 y に要求される不確かさを与えるために十分な管理下にあることを確実にするために十分である。決定的な値には、他の参照値に対してトレーサブルな校正が要求される。重要性の低い値には、それほど厳密な管理でなくとも良い。
* 「規定値」：例えば、単位変換因子、数学的定数、又はある SI 単位を基本的定数に関連付けるために使用される定数の値。

3 トレーサビリティの原理

3.1 方法、測定対象、結果

3.1.1 **測定対象**とは、質量、体積、濃度などの「測定の対象となる量」のことである。測定する量を明確かつ明瞭に定義することは極めて重要である。例えば、体積はある特定の温度について定義され、濃度はある分析対象成分および化学種に適用される。測定対象の中には、使用方法という観点から定義されるものもある。例えば、「抽出鉛(extractable lead)」には抽出条件の仕様が必要となるだろう*。(方法という観点から定義される測定対象は、ある特定の方法に言及することなしに説明できる「理論的」測定対象に対して、「経験的」測定対象と呼ばれることがある。)

* 厳密には、「抽出鉛(extractable lead)」とは、通常、例えば抽出鉛(extractable lead)の「・・・濃度」や「・・・質量分率」など、もっと具体的な表現を短縮した表現である。

3.1.2 **測定方法**とは、測定対象の値の推定値を示すことを意図した手順のことである。方法は、信頼性ある推定値を示すよう確立され、文書化される。本ガイドでは、方法は、所望の目的に対して的確な推定値を示すものと認められ、必要な管理および補正は全て取り込まれたものであると仮定している。

3.1.3 **結果**とは、適切な方法を使った測定により求められた測定対象に帰属する値のことである。従って、結果は測定対象の推定値である。結果は、不確かさ、正確さ、そして後に示すトレーサビリティなどの特性を有する。

3.2 測定の見盛り、標準、単位

3.2.1 測定結果の比較は、それらの結果が同じ**単位**で表記されていて初めて意味を持つ。これは、実際には、所定単位の倍数として測定結果を表現することを意味する。例えば、2.1kgの質量は、国際キログラム原器(the international kilogram)の2.1倍に等しい質量を持つ。国際キログラム原器(the international kilogram)は、「質量の単位」である。当然のことながら、ある質量を別の質量の倍数として表現するためには、その二つを比較しなければならない。あらゆる質量を国際キログラム原器(the international kilogram)と比較するのは現実的ではない。このため、通常このような比較は参照標準を介した間接的なものとなる。この参照標準もまた別の標準に照らして校正される。このように、複数の比較が連鎖し、関連する一次単位もしくはある単位について認められている「現示」に繋がる。参照標準により測定の一貫した単位へ繋げていくことが、トレーサビリティの主たる機能である。トレーサビリティ無しには、意味ある測定は成立しない。

3.2.2 測定の見盛りとは、単に、測定単位の使用と原点(「ゼロ」点)の定義に関する合意のとれた方法である。質量、長さ、濃度は、原点をゼロとする直線的な測定の見盛りを使って表現される(これらは「比例尺度(ratio scale)である」。例えば、pHは、水素イオン活性を1という基準に据えた対数見盛りである。二つの結果が「同じ測定見盛り上」にあると記述される場合、その二つはどちらも同じ原点を使った同じ単位で表現されている。

3.3 校正

3.3.1 2.4項では、校正はトレーサビリティを確立するうえで根本的なプロセスであると述べている。現実には、校正を通して初めて適切な参照標準へのトレーサビリティを実際に確立することができる。以下の段落では、国際的に受け入れられている校正の定義を検討し、測定系の一部および全体の校正について議論する。

3.3.2 VIMでは、校正とは測定機器また測定系が表示する値と計量標準が示す値との関係を明確化するプロセスと記載している。

3.3.3 校正は、測定系の部分に適用することができる(通常適用される)。特に、機器は通常単独で校正され、そのうえで規模の大きい測定系の中で使われる。秤や温度計などの校正器物の校正頻度は低い。これらは中期的には比較的安定しているためである。一方、GCや

ICPなどの機器はふれが大きいという傾向があり、同一の分析ラン内の一連の試料每など、校正頻度も高くなることが多い。校正では、検量線作成用物質(calibration material)として高純度の試薬を使うことが一般的に期待されているが、マトリックスの影響を減らすために、予想される試料と類似したマトリックスに添加しても構わない。このような状況では、結果の計算の中に(恐らく間接的に)参照標準の値を使用するので、結果が参照値にトレーサブルになることは明確である。

3.3.4 場合によっては、校正用標準(calibration standards)が測定プロセス全体を通じて取られることもある。例えば、組成標準物質を試験試料と同時に分析し、結果の補正に用いてもよい。あるいは、進行中に実際の分析物の回収率を推定および補正するために、既知量の物質(「スパイク」)を使ってもよい。このような手順を使ったときは、標準物質の値もしくは「スパイク」の値の何れかが、恐らく中間「回収率」を介して、結果の計算に使用しなければならず、これにより結果が使われた値に対してトレーサブルとなる。

参考

この手順では、スパイク回収率が分析物の損失に対する十分な補正となっていることが暗に仮定されている。6.4.1 項のスパイクに関する「参考」の記述を参照のこと。

3.3.5 最後は、現実的には稀かもしれないが、十分考えられる状況である。方法の開発および妥当性確認の際に、定期的な日常の校正には使われない特定の標準物質の観察に基づいて、今後行なわれる測定全てについて固定の補正值を適用するという決断を下すこともある。これも校正であり、各結果の計算の中にその値が表われるため、当該値へのトレーサビリティが確保される。

参考

3.3.5 項の記述と組成 CRM などを使った単純なバイアス確認とを混同しないこと。後者では、結果に適用する補正值を導き出すことはない。

3.3.6 校正は、機器が安定状態を維持している限りにおいてのみ有効であることに注意。実際には、機器の安定状態は適切な QC により保証されており、校正間隔はドリフト速度を考慮して決める必要がある。

3.4 測定結果への影響

3.4.1 如何なる測定も、規定条件下で一つまたは複数の測定を組み合わせることで結果を導き出すことができると考えることができる。例えば、土壌サンプルの汚染物質などの分析には、通常、採取した土壌の質量、ならびにサンプルからの抽出物質を含んだ所定容量の溶液内の分析

対象成分濃度の定量が含まれる。これら全てのパラメータは、測定条件によってある程度定性化される。質量は、厳密には真空内、規定重力場における重量測定により定量化される。容量は、通常「20℃での容量」とされる。抽出条件(完全抽出でも所定の部分抽出でも)は、通常、時間、溶媒、温度を使って明確化される。質量、濃度、そして恐らく容量でも、当然、ある測定とその次の測定ではバラツキがある。これは採取したサンプルの量の違いによるもので、この違いは最終結果の計算において「変数」の測定値となる。抽出ならびにその他の条件は、通常、その公称値に近いものに固定され、変化しないものとされる。これらは固定条件のため、計算には含めないのが一般的である。

3.4.2 ある測定方法においては、固定条件が変化すると結果の値も変化する。例えば、抽出条件が測定方法で規定されたものより著しく変化すると、測定結果は間違っただけのものとなる。質量や濃度の値が間違っていたときと同様である。その場合、測定に必要な固定条件も、得られた他の測定値や測定結果の計算に使われた測定値も分析結果に影響を与える。固定条件、もしくは変数測定量(variable measured quantities)のどちらかが正しくなければ、結果も正しくなくなる。これらの測定値は、計算に含めたものであれ、規定条件に入っているものであれ、測定に「影響を与える量」である。全て結果に影響を及ぼすもので、全てを管理しなければならない。まず固定測定条件を如何に管理するかを考え、変数パラメータの管理は後から考えるのが一番単純である。

3.5 固定条件を管理すること

3.5.1 二人の研究者がある測定で同じ読み取り値を得たいという場合、最も単純なのは同じ測定機器を用いるという方法である。測定の単純な物理的側面の一つとして引き続き土壌分析の事例を用いると、抽出時間を一定にすることが重要であれば、二人の分析担当者は単に同じ時計で抽出時間を定量すればいいことになる。こうすれば、結果は全て、その時計で与えられた時間にトレーサブルであると言える。即ち、この時計が、時間の参照標準となる。

3.5.2 この方法はうまく機能する。そして(少なくとも、ある方法に関しては)この方法はその時計が正確かどうかさえ依存しない。その時計が一定のペースで動いている限り、関係者全員がその同じ時計を使って同じ時間を測っていれば(即ち、全結果がその時計で測る抽出時間にトレーサブルになると)、関係者全員が一定した同じ条件を共有することになり、抽出時間の測定が結果のバラツキの原因になることはなくなる。

3.5.3 厳密な管理が必要となるとこの方法はたちまち機能しなくなる。例えば、一つの時計を何人もの研究者がさまざまな時間にさまざまな場所で使うというのは明らかに現実的ではない。このような場合に必要となるのは、複数の時計が同じ時刻を示すことである。実

際に、これを実現する最も単純な方法は、全ての時計をマスター時計と比較して、全てがマスター時計と同じ時間を表示することを確認するか、または、マスター時計とズレがある場合は各時計の表示時刻から正しい時間を導き出せるよう補正を掛けるという方法である(これはマスター時計を基準とした「校正」である)。このようにしておけば、各分析担当者が自分の時計を使っても抽出時間を同じにすることができる。こうなると、各分析担当者の結果がそれぞれの持つ時計の示す時間に対してトレーサブルであると言えるばかりでなく、全結果がマスター時計に対してトレーサブルであると言えることになる。これは、単一の参照標準、即ちマスター時計へのトレーサビリティを確立することとなり、この事例では、試験所が複数であっても一貫性ある測定が可能となる*。

*実際には、完璧に校正された時計が必要なことは稀である。通常の時間については、ある時間信号に照らした単純な点検を行えば妥当というのが一般的である。しかし、「全ての時計を一つの基準と比較する」という原則には変わりはない。

3.5.4 ここからある主要な原則が導き出される。

— **一般的な参照標準へのトレーサビリティにより、複数の試験所で、測定に必要な固定条件を同じにすることができる。**

これは即ち、測定の固定条件の変化に起因するバラツキを最小化するということである。

3.5.5 ここで指摘された事柄は、測定条件が予め決められたかたちで変化することが求められる場合にも当てはまる。例えば、クロマトグラフィのカラム温度を「昇温」するとき、時間、温度、昇温速度は全て、選択した方法により規定された「測定条件」という範疇に入る。

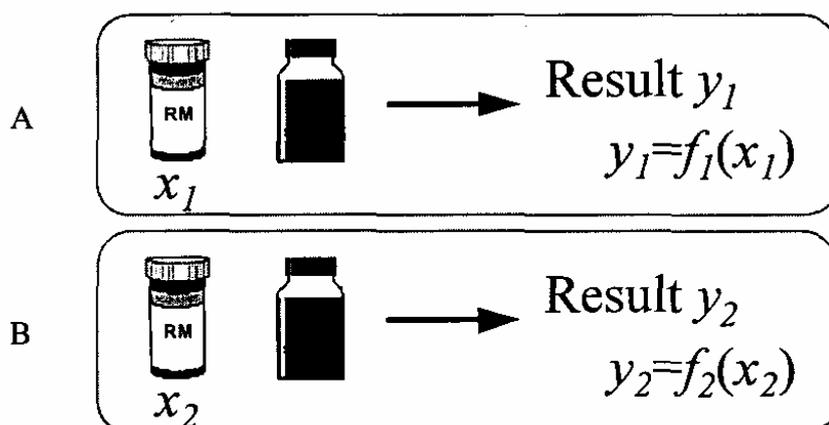
3.6 校正標準を使って変数を管理すること

3.6.1 結果の計算に含まれる変数の測定値についても極めて類似した原則が適用されるが、変数の測定値の場合、その値が固定値ではなく、何らかのかたちで「一貫している」値であるため、上述の事例よりも複雑な状況となる。特に、それぞれが一貫した測定の目盛りを使わなければならない。この「一貫性」は、連続する一連の測定に関して同じ校正標準を用いることで実現される。以下の議論を通じてこの概念が構築されている。単純に言えば、一つの基準のみを示すということである。殆どの測定では数個の基準が当然使われるのであるが。

3.6.2 A と B という二つの試験所で、大きく括れば同じ種類に属するサンプルを測定する場合を考えてみよう(図 1 参照)。各試験所は、既知の公称濃度(A が x_1 で B が x_2)の参照標準を使って自らの機器を校正する。そして、各試験所は自らの x の値を含んだ校正式より、結果である y_1 と y_2 を計算する。どちらの場合も、 y という結果は参照値 x の関数(一般には、線形応答を仮定した単純な倍数)として表わされる。参照値 x には、当然、測定単位がある。ある値を参照値という別の値から計算するという関係にある場合、その計算値は常に参照値にトレーサブルであると表明できる⁺。ここでは、値は極めて限定されてはいるが、 y_1 は x_1 にトレーサブルであり、 y_2 は x_2 にトレーサブルである。

+ VIM の定義に基づいたトレーサビリティの表明を裏づけ、また現実的に役に立つものとするため、 y に関係する不確かさも明らかにしておく必要がある。

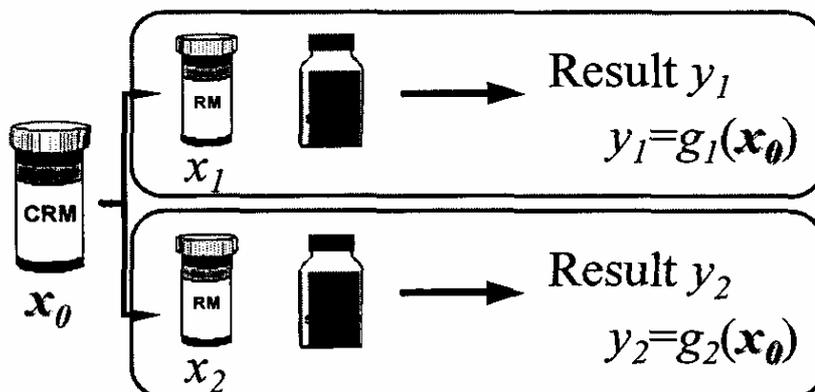
Figure 1



3.6.3 ここでの重要な問題は y_1 と y_2 の関係である。 y_1 と y_2 の値は(通常)異なるものであるが、この相違は純粋な相違なのか、あるいは参照値の相違によるものか。このままの状況では、二つの結果を比較するための根拠(basis)はない。例えば、 y_2 を使って y_1 を表現するような数式を書くことはできない。

3.6.4 しかし、もし二つの参照標準がどちらも同じ基準に照らして校正されているとすれば、 y_1 と y_2 の比較は意味あるものとなる(図 2)。この場合、どちらの結果も同じ値(x_0)から導き出されることとなる。どちらの結果も同じ測定単位(x_0 と同じ目盛りおよび単位)を持つようになり、 y_1 と y_2 の値を直接比較することが可能ならば、意味あるものとなる。同様に、 x_0 もさらに高位の基準に由来するとなれば、グローバルな比較が可能となる。

Figure 2



3.6.5 したがって、この事例の場合、トレーサビリティがあるからと言って、結果が同じになるわけではない。そもそもサンプルが異なるわけであるから、結果は一般に異なるだろう。しかし、校正を通じたトレーサビリティは、測定単位の「一貫性」を確保し、意味ある比較を可能とするものである。

3.6.6 この議論では二つの原則が示されている。

- ある参照値から結果が計算される場合、その結果はその参照値にトレーサブルである。
- 共通の参照標準へのトレーサビリティを確立するにより、複数の結果の意味ある比較が可能となる。

3.7 共通の参照標準により任意の定義が可能になる

3.7.1 難解ではあるが、共通の参照標準へのトレーサビリティの確立にはもう一つ計量にとって重要な意味がある。図2をもう一度見てみると、原則として、ここでは y_1 と y_2 の間の直接的な数学的関係を導き出すことができ、その関係の中では x_0 の値は消し去られる(少なくとも一次式では)。例えば、単純な線形応答の場合、 y_1/y_2 の比には x_0 は含まれない(図1のような状況では、単純に x_1 も x_2 も含むことになるが)。さらに、ここで共通の参照標準へのトレーサビリティがあると仮定すると、原則として、その共通の参照標準の値は任意に決めることができ、その任意の値が最終結果間の関係に影響を与えることもない。これは極めて便利な結論(result)である。国際キログラム原器(the international kilogram)は単に任意の参照標準である。仮にこの単一の器物へのトレーサビリティが無ければ、世界中の質量定量値を比較する根拠(basis)はなくなってしまうのだ。

3.8 方法開発の役割

3.8.1 方法の開発により、通常、測定を実施するための指示、安定に維持すべきパラメー

タの値を明記した測定条件、パラメータの測定値を使って結果を計算するための等式を盛り込んだ SOP(標準作業文書)が作成される。これにより、方法の開発では、規定条件が正しく設定され安定に維持されていれば、常に一貫した結果が得られることを期待した等式が示される。これが意味するところは、これらのパラメータ全ての値が安定した参照標準にトレーサブルである場合、一貫した結果が得られるということである。

3.8.2 しかし、この期待の基礎には必ず一定の仮定がある。その仮定とは、即ち、応答の直線性があること、全体的にバイアスがないこと、および他の有意な影響がないことである。仮にこれらの仮定が正しくなければ、例えば予期しない影響の存在により結果は信頼性を失い、間違っただけのものとなることも多い。実際の経験からは、未知の影響は頻繁に存在し、しかも大きいことが多いということがあまりにもよく知られている。したがって、このような仮定がそのまま通用するわけではない。

3.9 方法の妥当性確認の役割

3.9.1 性能の妥当性に関する他の重要な機能と同様、方法の妥当性確認は、上述の重要な仮定を検証するために使われるしくみである。「これらの仮定は成り立つのか？」という疑問に対して、方法の妥当性確認は、測定モデルを検討し、仮定を実験的に試験することによって答えを出す。実験的な試験の例としては、適切な標準物質を使った測定の実施、独立した別法で導き出された結果との比較などがある。全体的バイアス(overall bias)の点検では有意のバイアスの証拠を探す。回収試験では物質の損失の証拠を探す。直線性の点検では直線性からの有意の逸脱の証拠を探す。堅牢性やそれと類似した試験では更なる影響などの存在の証拠を探す。

3.9.2 ある影響が発見された場合、その方法を修正し、更なる開発と妥当性確認を行なう必要がある。このような修正には三つの基本的なかたちがあり得る。

- その影響の排除(例えば、元素分析における残渣を無くするために分解条件を変更する)
- 管理範囲を大きくしたり小さくしたりすることにより、その影響を引き起こす変動を削減する。例えば、変動を削減するために、特定の動作温度、あるいは温度範囲を規定する必要がある場合もある。
- 結果の計算にその影響を盛り込むことにより、その影響を補正する。

二番目と三番目の場合、方法に新たな測定を導入する影響があることに注意。それもまたトレーサビリティを必要とする新たな要因となる。

3.9.3 有意の影響が見つからない場合、その方法の妥当性が確認されたとみなされ、修正無しに使ってよいとされる。この段階で、等式、ならびに測定条件の仕様は、測定の十分な基礎として受け入れることが可能となる。言うまでも無く、妥当性確認を終えた方法では、トレーサビリティを必要とする要因は全て明確化されている。即ち、有意な影響は他にはない。明確化された要因全てが実際に的確な参照標準に対してトレーサブルである場合、その方法は一貫した結果を生み出すものと期待できる。

3.9.4 トレーサビリティを確立するうえでの妥当性確認の役割は、その方法が十分に明確化されているか、必要なトレーサビリティ要件が全て盛り込まれているか、を検証することである。

3.10 トレーサビリティと測定の不確かさ

3.10.1 図2で、二人の分析担当者は、互いの結果を比較することが少なくとも意味あることであるというところまで到達している。しかし、仮に、彼らが一方のサンプルの分析対象成分のレベルがもう一方のサンプルよりも高い(単に結果が異なるだけではない)と、自信の大小はともあれ、判断した場合、もう一つの情報が必須となってくる。結果の不確かさが必要となるのだ。

3.10.2 測定の不確かさについては、他の出版物[4、5]で詳細に説明されているため、ここでは詳述はしない。ここでの議論に絡んで最も重要な点は次の二つである。

- i) 不確かさは、少なくともその一部、場合によってはその全体が、結果の計算へのインプットから生じる。基準が不確かな場合(基準は全て不確かなのだが)、その基準の不確かさが結果の不確かさに寄与する。
- ii) したがって、結果における不確かさは、基準の持つあらゆる不確かさと測定手順から生じる不確かさ — 無作為の変動によるものとその他の原因によるもののどちらも — の組み合わせにより発生する。

3.10.3 したがって、ある結果に関する不確かさを推定するためには、分析担当者は、測定手順自体(精度、作業者起因の制約など)から生じる不確かさの寄与だけではなく、関連する基準に関わる不確かさも把握する必要がある。そして、必要なパラメータ全てが適切な参照標準にトレーサブルで、**しかも**、これら参照標準のそれぞれの不確かさが明らかになって初めて、不確かさの情報が揃った有益な測定が可能となる。

4. トレーサビリティ： 国際定義

4.1 前項では、一貫性ある有益な測定結果を得るためには、合意のとれた参照標準との比較の連鎖、ならびにこれらの比較に関連する不確かさの両者が明確化されることが重要であることを示した。この原則から、VIM(国際計量基本用語集)にあるトレーサビリティの定義が直接導き出される。

トレーサビリティ：不確かさが全て表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家標準または国際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または標準の値の性質。

注

- 1 この概念はしばしばトレーサブルという形容詞で表現される
- 2 切れ目のない比較の連鎖はトレーサビリティ連鎖と呼ばれる

4.2 この定義では、トレーサビリティを測定結果の性質、即ち測定によって得られた値の性質としている。したがって、厳密に言えば、「ある試験所にトレーサブル」という表現は、「ある試験所が維持している参照標準にトレーサブル」という表現を簡略化したものである。同様に、「SI 単位にトレーサブル」という表現は、「SI 単位を合意のもとに実現することによって得られた参照値にトレーサブル」という表現を簡略化したものである。

5 量と単位の国際システム(SI)

5.1 3.2.1 項では、測定は合意のとれた測定単位で表現する必要があると述べている。殆どの化学測定に対する適切な単位系は、国際単位系(SI)である。SI 単位は、科学、ならびに貿易でも極めて幅広く、殆ど万国共通に用いられている整合性ある系である。

5.2 SI では、質量の基本単位(キログラム、kg)、長さの基本単位(メートル、m)、時間の基本単位(秒、s)、熱力学的温度の基本単位(ケルビン、K)、電流の基本単位(アンペア、A)、照度の基本単位(カンデラ、cd)、物質の基本単位(モル、mol)を定義している。また、基本単位に関連する数多くの組み立て単位も定義している。化学測定で使われる主要な組み立て単位の一覧を表 1 に示す(参考文献の 6 ではさらに包括的な一覧が示されている)。モルは、更なる説明(qualification)が必要な唯一の基本単位であることに注意。即ち、モルの場合、取り上げられている具体的な物質、即ち entity を明確化することが不可欠である。

5.3 言うまでも無く、分析している物質の性質は、それがモルで表記されてもされなくても、あらゆる化学測定で重要である。特に、化学測定における質量分率などの量は「無次元」ではなく、ある物質の分率を常に他の複数の物質の混合物の一部として示すこととなる。

即ち、適切なトレーサビリティを確立するためには、各測定結果を当該物質の参照標準にトレーサブルにしておくことが望ましいということを意味する。

表 1 化学測定における量と単位

量	単位
モル分率	mol/mol、%
質量分率	kg/kg、%
体積分率	m ³ /m ³ 、%
モル濃度	mol/m ³
質量濃度	kg/m ³
体積濃度	m ³ /m ³
質量モル濃度	mol/kg
pH	1 (水素イオン活量のマイナス log 値)
酵素活性	カタール (mol s ⁻¹) (SI 単位)、U(μ mol/min)

多くの標準物質およびその他の物質にとって重要な特性である純度は、一般に、上記の分率又は濃度で表される。

6 トレーサビリティの確立

6.1 トレーサビリティの確立に不可欠な活動

6.1.1 序文では、業務を実施している試験所(a working laboratory)においてトレーサビリティを確立するのに必要な諸活動について記載した。

- i) 測定対象、測定の範囲、要求される不確かさを規定する
- ii) 値を推定するための適切な方法、即ち、測定手順と関連する計算(等式)および測定条件を選択する
- iii) 妥当性確認を通じて、測定結果に著しく影響を与える「影響量」全て、あるいは標準に与えられた値が、計算および測定条件に盛り込まれていることを実証する
- iv) 各影響量の相対的重要性を明確化する
- v) 適切な参照標準を選択し、適用する
- vi) 不確かさを推定する

この一覧は、必ずしも記載されている活動の順番や優先順位を示唆するものではない。これらの活動は全て重要である。相互依存性の観点から、以前下した判断を見直す必要に迫られることも時がある。重要なことは、所望の目的に対して妥当なかたちでこれらの活動を実施することである。しかし、一貫性を維持するため、以下の諸項目では上述の一覧に記載した順番で各項目を検討していく。

6.1.2 スタッフの教育訓練、測定の品質管理などを含めた他の品質保証対策が整備されているという前提があれば、これらのステップは、結果のトレーサビリティを表明するうえで十分なものであるということに注意。

6.2 測定対象および要求される不確かさの特定

6.2.1 意味有る測定には、測定対象、もしくは測定すべき量の明瞭な規定が求められる。本ガイドでは、通常、測定対象は言葉によりの確に表現されているが、以下に示す一部の問題については十分な注意が必要である。

- **分析対象成分の明確化。** 化学測定では、特定の分子種もしくは元素種を定量化することが最も一般的である。異なる物理又は化学形態(form)の物質があるか、そしてその違いは重要かについて、特に注意が必要である。例えば、異なる同位体、同位体混合物、同位体分子種、光学異性体、結晶形などを区別することが必要な場合もある。
- **暗示された測定条件。** 殆どの分析結果は、常温、常圧、通常の湿度に近い条件下で得られることが期待されており、そのような条件は、測定対象の記述から割愛されていることもよくある。しかし、トレーサビリティを考えると、このような条件は測定対象の正式な定義に盛り込まれるため、どのような条件を適用したのかについて明確に理解することが重要となる。条件が規定されていない場合、その測定対象はNTP(20°C、1気圧)で定義されていると仮定すれば、通常は十分である。
- **回収率補正。** 対象となる量が、ある物質から回収した物質質量であるのか、あるいは存在すると考えられている全量であるのかを明確に記述することが最も重要である。前者であれば、分析回収での補正は通常行なわない。後者の場合、回収率が100%よりも著しく異なる場合は、回収率の補正が必要となる場合がある。回収率の補正には、補正值を計算するための追加の測定が求められ、それによりトレーサビリティの要件も通常追加されるため、このことは重要である。
- **方法の観点からの仕様。** 測定対象が手順の観点から定義されていなくても、このガイドの解説は同様に当てはまる。手順の観点から定義が行なわれている場合は、単に固定パラメータの数が多くなるだけである。しかし、測定対象を手順の観点から定義することが、使用する方法を制約することには繋がらないことに注意。珍しいことではあるが、原則としては、測定を行なう際に全く異なる手順を用いることも可能である。例えば、「脂肪」は規定条件下で抽出された物質の質量で定義されることも最も一般的ではあるが、「脂肪含有量」を推定するために純粋な分光分析手法を用いることもできる。しかし、別の手順を用いる場合、その手順が同等の結果をもたらすことを実証することが常に必要となる。

6.2.2 この段階で測定方法に求められる性能について検討しておくことが便利ことが多い。トレーサビリティについて考えるとき、最も重要な関心事は、測定の不確かさの要件である。以下の理由により、このことは重要とされる。

- a) 結果の不確かさが、使用する計量標準に起因する不確かさよりもいいということはない。したがって、不確かさの要件は、計量標準の選択に影響を及ぼす。
- b) ある測定手法に関して、全体の不確かさを小さくするためには管理を強める必要がある。これは、通常、管理する必要のある変数の数を増やすことを意味する。

6.3 適切な方法の選択

6.3.1 測定対象が分かり理解できたら、次に、測定方法を選択する。あるいは、測定方法をその目的のために特に開発する。方法の選択には、例えば、特定の方法に関わる法的要求事項、顧客からの要求事項、コスト、さまざまな方法に関する経験、機器の有無、決断の重要度などを始めとするさまざまな要因が絡んでくる。したがって、方法の選択は、顧客のニーズを踏まえた判断事項であると言える。

6.3.2 このガイドでは、選択した方法のトレーサビリティの確立についてのみ論じている。ここでは、その選択が与えられた状況下で許される最良のものであることを**前提**としている。その方法が妥当であるかどうかについて判断し、必要であれば実証するのは、測定担当者の仕事である。その判断を下したうえで、測定結果が適切な参照標準にトレーサブルであることを実証する際には、このガイドが役に立つ。

6.3.3 方法に関する指示には、測定対象の定義で求められている事柄を始め、必要な計算が盛り込まれ、要求される管理策が規定されていることが期待されている。一般的には、測定結果を計算するための一つもしくは複数の等式、ならびに、時間、温度、試薬濃度などの守るべき条件の一覧というかたちで記述される。(この等式や一連の値という表現は、以下では単純化して**方法仕様**という表現で記述されている。)

6.3.4 この方法仕様の中で明確化された量はどれも、トレーサビリティを確立するうえで関連する影響量であり、以下に記述する妥当性確認の対象となるべきものである。

6.4 妥当性確認

6.4.1 妥当性確認は、他の文書で詳細に記述されているため、ここではその全体を議論するには及ばない。しかし、トレーサビリティに関係する主要な要件については検討しておく必要がある。まず、方法仕様の妥当性を確認するうえでこの妥当性確認が果たす役割は、測定の等式および条件をほどよく検証するということである。この検証は漏れなく全てと

いうわけにはいかないということを認識しておかなければならず、現実的に考えて可能な検証のみに限定されることもある。しかし、理想的には、一つの試験所内の妥当性確認には、以下のような活動を盛り込むことが望ましい。以下の一覧にはその理由も示してある。

- 選択性と特異性の評価：その方法が、対象とする特定の成分に反応するもので、他の類似したものに反応しないことを確認するため
- 認証標準物質点検：その方法が、別に独立して得られたトレーサブルな値と比較して、特に著しくバイアスの掛かったものではないことを実証するため
- 方法仕様に含まれているもの以外の影響で特異かつ起こりそうなものに関する適切な点検：含めるべき影響は他にないことを確認するため。
- できるだけ広範囲の時間と条件に対する精密試験：予期せぬ有意の影響の存在に関する更なる検証
- スパイキングおよび回収試験を始めとした特異でありそうなバイアスの発生源の追加的試験、起こりそうな干渉および交差反応性の試験：ここでも、追加的な影響がないことを実証することが重要

参考：

添加(スパイク)した物質の振る舞いは、もともと含まれていた(native)または「紛れ込んできた (incurred)」の分析対象成分の振る舞いと同等ではないこともある。このため、スパイキングによって自然(native)分析対象成分の回収の真の姿が見えなくなることもある。

- 直線性の点検：与えられた単位が、測定結果の単位の通常の使用により示唆される比と同様に単純な比で計算され引用されることを実証するため。

合目的性を評価するため、上述したものに加えて、検出能力などのその他の性能特性も評価することが多い。

6.4.2 分析対象成分および複数の試験所の相互比較、または他の方法との相互比較を通して、方法に潜む不具合を実証することもできる。他の影響を調べる試験と同様に適切に取り扱えば、これらの相互比較も方法仕様が十分であることを示す新たな証拠となる。

6.4.3 妥当性確認の試験において二つ目に重要な考慮事項は、妥当性確認において方法の管理、校正、試験に用いられる参照標準自体がトレーサブルであることである。妥当性確認の試験は、日常の使用で得られる結果と直接関連していることが重要である。

6.4.4 妥当性確認は、トレーサビリティを確立するうえでカギとなる役割を果たすと見なされている(3.9 項)。既に妥当性確認がなされ徹底的に検証され尽した標準的な方法を採用するときでさえ、一定レベルの妥当性確認はやはり必要である。但し、潜在的な起こりそうな影響全てについて漏れのない試験を繰り返す必要はない。方法仕様は、追加の詳細点

検をせずとも完全なものを見なすことができる。しかし、分析方法というものは複雑で、そのため人的ミスが起こりがちである。その試験所がその方法を正しく実施できるかどうかは少なくとも点検することが常に必要となる(これは検証と呼ばれることが多い)。この検証は、適切な認証標準物質を用いて行なうのがベストである。技能試験およびその他の試験から得られる証拠は、その性質にもよるが、方法が正しく操作されていることを実証してくれる。

6.5 さまざまな影響量の重要性

6.5.1 さまざまな影響量の相対的重要性を明確化することは、管理または校正の適切な程度を決めるにあたって極めて重要である。一つ一つの量に対して固有の校正を確立することは必ずしも必要とは限らない。

6.5.2 一般に、さまざまな影響量の重要度は、測定結果への定量的影響によって決まってくる。結果に大きな影響を与える量は、重要となる確率が高い。二つ目に重要なことは、関連する不確かさまたは潜在的な過失誤差(gross error)を踏まえた、結果への影響である。時間、質量、体積などの物理量の影響は、特に微量の化学的影響に比べると、よく管理され、容易に測定できることが多い。これは物理測定に対して既に多大な注意が向けられてきたが故の状況ではあるが、実際問題として、分析担当者が、中間的な物理測定よりも化学的影響に対して多くの注意を払わなければならない場合が多い。

6.5.3 ある影響を測定してトレーサビリティの条項に盛り込む必要があるかどうかを判断するためには、普通に考えて起こりそうな最悪の状況が、測定における有意な誤差に繋がるかどうかを検討するだけで通常は十分である。有意な誤差には繋がらないとすれば、明らかにそれは校正をさらに追加するほどの状況ではない。例えば、英国の試験所(a working laboratory)では雰囲気温度が 10~30°C の範囲を超える可能性は極めて小さく、仮のそのような温度範囲がその試験所で行なっているどの測定にとって重要でなければ、室温について校正や管理を行なうほどの状況ではない。

6.5.4 あらゆる潜在的な影響(有意な影響と知られている影響のみならず)を網羅する正式な不確かさを評価することは、さまざまな影響の相対的重要性を判定するうえで明らかに極めて有効な手段である。ある特定の影響に関連する不確かさが、全体の不確かさと比較して小さいという場合、管理を強化する必要はない。

6.5.5 上述の記載とは相反するが、方法仕様の中で明示されていない環境条件やその他の条件もやはり測定の結果に幾ばくかの影響を及ぼすことは禁じえない。さらに、方法開発の殆どは、比較的限定的な環境条件下で行なわれており、極端な条件で方法を検証するこ

とは稀である。試験所というものは、方法開発を行なった条件とほぼ同じ条件で通常作業をするものであるという前提に立っていることが多い。このため、環境条件やその他の条件に対する要件が記述されないという結果に陥る。そして試験所には測定条件に十分配慮することが通常期待される。このガイドにおいて、最も重要な疑問は、このような注意を払うことがトレーサブルな測定や条件の管理に必ず繋がっていくのかという点である。潜在的な影響の評価は、6.5.3 項に記載した原則に基づいて通常行なわれる。しかし、少なくとも一部の測定に関しては、環境条件についても一定レベルの管理が必要になることが一般的である。したがって、適切に点検した機器で条件を監視することが少なくとも適正と考えられる。

6.6 適切な参照標準の選択と適用

6.6.1 測定の等式で使われる値の全て、そして測定で使われるその他の固定値の全てが適切な参照標準にトレーサブルであることを確実なものとするため実際にすべきこととは、固定値を測定または管理する機器の校正手順、ならびに測定で使われる参照標準全ての校正、認証、管理を徹底するための手順を確立することである。つまり、校正と妥当性確認を行なった方法の組み合わせが、トレーサビリティへのカギとなる。

6.6.2 実際には、校正済みおよび認証済みの参照標準が常に入手可能なわけではないが、測定標準の適切な選択によって十分な管理を行なうことが常に必要である。しかし、特に化学測定分野では、測定標準の種類は極めて多く、その使用環境もさまざまである。この点については、7 項で詳細に議論する。

6.7 不確かさの推定

6.7.1 不確かさ情報に関する要求事項としては、まず一番目として、使用される参照標準が目的に照らして十分な精度を持つよう徹底すること、二番目として測定結果に関して類似した情報を提供することが挙げられる。不確かさの推定は別の文書で詳細に議論されているため、ここでは議論しない。但し、役に立つ測定を行なうために必要な最低限の要件について以下に示す。

- 測定結果の不確かさに対する各参照標準の不確かさの寄与度を評価すること(これは、不確かさが変化しても測定結果の違いは無視できるほど僅かであることを示す妥当性確認に委ねることもある)。または、適切な場合は、使用している標準的な方法の機器、校正、管理に関する要求事項に適合すること。
- 使用した参照標準の影響も含めて、測定結果の全体的な不確かさを評価すること
- 全体的な不確かさが最終利用の要件を満たすことを確認する

7 参照標準の選択

7.1 はじめに

7.1.1 4 項と 7 項では、適切な参照標準がトレーサビリティにおいて極めて肝要な役割を果たすことを明示している。このため参照標準の選択は重要である。参照標準の選択について考慮すべき事項を以下に示す。

- 分析作業中に行なわれる物理測定
- 同一性の確認
- 認証標準物質による校正
- 他の物質を使った校正
- 標準データを使った校正
- 方法の開発、妥当性確認、検証

7.1.2 状況によっては、的確な認証標準物質が得られないこともある。このような場合、測定結果のトレーサビリティに関わる制約を明確にし、このことが結果の適用性に与える影響を顧客に知らせること。

7.2 物理測定

7.2.1 分析作業においては、広範囲にわたる物理測定が一般的である。幸いにも、物理測定機器の的確な校正と標準の入手可能性が、分析測定において問題になることは殆どない。質量、長さ、体積、温度、時間、電気測定に関する機器および参照標準による校正の不確かさは、分析測定の不確かさと比較してその重要性が十分低いレベルにある。しかし、これは、長期にわたって確立し、かつ慎重に保全されてきたインフラに 100%依存するものであり、国家標準および国際標準へのトレーサビリティに支えられたものである。したがって、実際の分析作業全てにおいて、校正対象の機器に見合った、目的に照らして十分小さい不確かさを有する参照標準を選ばなければならない。これらの値は、関連する参照標準に対してトレーサブルである必要がある。殆どの場合、指定当局(competent authority)が発行する校正証明書が求められる。

7.2.2 第三者が機器の校正を行なう場合、そして試験所が校正標準を持っていない場合、校正事業者が不確かさの値を記載した校正証明書を発行する能力がなければならない。さらに、試験所は手元にある安定なチェック用標準を使って次の校正までの機器の継続的性能を監視し、その機器が校正の不確かさの範囲で動作し続けていることを確認すること。

7.3 同一性の確認

7.3.1 殆どの分析測定では、標準試料または参照データを参照して物質の同一性を確認す

る必要がある*。比較による同一性の確認では、VIMが定義するトレーサビリティを実現できないと一般に見なされている。とは言え、この比較のための適切な参照標準の選択には、常に十分な注意が必要である。認証された純物質は、十分な量が入手可能な場合は、同一性確認にしばしば使われる。信頼できる入手先から得た標準試料は、対象となる分析対象成分に対して十分純粋な応答を出せるだけの純度がありさえすれば、一般に認証された純物質に代わるものとして使われる。

*NMR分光分析などの一部の手法では、理論および/またはモデル系から十分予測可能な応答が示されるため、標準試料が無くても同一性を確認できる。しかし、一般的な分析ではこのようなやりかたは使えない。

7.3.2 例えば分光分析データ様式などの参照データとの比較は、同一性の証拠として一般に認められている。しかし、この場合、以下を確実にすることが重要である。

- 参照データが、試験所で使われているものと極めて近い条件の下で得られたものであること。例えば、固体の赤外線スペクトルは、溶液ではなく固体の参照データと比較すること。液相から固相への変化の影響を加味する場合はこの限りではない。
- 直接比較を可能にするため、参照データと試料のデータは適切な参照標準(例えば、波長標準)にトレーサブルであること。

現在入手できる殆どの機器に関して、同一性を確認するうえで妥当な不確かさを持ったトレーサビリティは、日常の校正および品質管理を通じて実現できる。

7.3.3 同一性(同定)は、例えば以下のような方法で行える。

- 合成経路の知識。例えば、酢酸がエタノールと反応した場合は、酢酸エチルが期待できる。
- 基本特性の測定により同一性を推論できる。例えば、元素組成、分子量、特定の官能基の存在などがわかる。
- 現物との直接比較

7.4 認証標準物質を使った校正

7.4.1 「認証標準物質」は、正式には「標準物質。認証書を伴うもの。その特性の一つまたは複数が、その特性が表現される単位の正確な現示に対してトレーサビリティを確立する手順によって認証されている。そして、各認証値に、明示された信頼水準における不確かさが与えられている。」と定義されている。したがって、このような認証標準物質と他の校正標準を区別する主要な特徴は以下のようなものとなる。

- 国家標準または国際標準へのトレーサビリティが実証できること

- 不確かさの明示

7.4.2 多くの場合、認証化学標準物質もしくは検量線作成用溶液を購入することが可能であり、これらを活用することが便利で一般に費用対効果も良い。これらの値は国家標準または国際標準にトレーサブルであり、それゆえ極めて信頼性が高いため、実用的な場合はこれらの使用を推奨する。標準物質の供給者に、その標準物質の値のトレーサビリティに関する情報を提供するように依頼すること。

7.4.3 合金の XRF 分析など一部の分析では、校正に的確な組成 CRM を使える場合がある。この場合、測定結果は明らかにその標準物質の値にトレーサブルとなる。このような組成標準物質を選択する際に考慮すべきことは、7.7 項で示す内容と同じである。しかし、組成 CRM は一般に校正には使わないことが推奨されていることに注意。コストがあまりに高く、マトリックスがぴったりとマッチングすることは実際には稀である。また、認証天然組成標準物質の値に関連する不確かさは、校正目的としては大きすぎるが多い。

7.5 他の物質を使った校正

a) 純物質

7.5.1 測定対象が化学的に独特な物質、即ち元素または単一分子種、の量であることが多い。化学分野では、このような物質の分離・精製の長い歴史があり、標準物質として使用できるだけの高い純度の物質も見つけ易い。このため、化学測定にも独特の特性がある。即ち、それ以上の値がないという 100%純度が当然の参照値(natural reference value)となっている。原子量および分子量に関して広く入手可能で、なおかつ優れた参照データがあること、さらに密度などの物理パラメータに関する追加データがしばしばあることで、高純度物質は、質量をモル量に変換することにより、濃度単位を現場で(local)実用的に現示するものとなっている。このため、明確に確立された純度を持つ物質を使った校正は、トレーサビリティを確立する有効な手段である。

7.5.2 純度の確立は、主として、(高純度達成に大きく貢献する)物質の調製・精製の適切な手法に依存している。続いて重要なのは、存在する可能性のある広範囲に渡る汚染物質を検出する能力を備えた一連の手法を適用して有意の不純物を検出しようとする相応の取り組みである。このような工程の信頼性は、長期に渡る経験と関連化学に関する深い理解に基づいた優れたプロの判断によってのみ検証できるもので、容易に検証できるものではない。既知の不確かさに関するトレーサブルな値の明確な証拠が無ければ、このような物質の妥当性は偏に注意力と判断の問題となってしまう。一般に、試験所は、格別の注意を払って、信頼できる物質の購入、物質に必要な点検の実施、認証されていない純物質の信頼性を確認するあらゆる妥当な点検手法の活用、を確実にこなす必要がある。

7.5.3 高純度標準物質の調製にはかなりのコストがかかるため、殆どの分析試験所 (working analytical laboratories) では調製は行なわれていない。それでも、所内調製が唯一の選択肢であることも少なくなく、所内で合成した独自開発の物質に関わる試験では恐らく所内調製が一般的である。このような物質は利用できるあらゆる手段で点検する必要がある。通常は、融点や他の熱特性、数種類の個別の分光分析結果、水分定量、非金属汚染、(有機物中の)無機物の点検、微量元素分析(elemental microanalysis)、クロマトグラフィー、考えられるあらゆる不純物の個別点検などがある(が、これが全てではない)。

7.5.4 最後に、高純度の物質が手に入る場合でも、微量分析(trace analysis)の必要性はなくなるものではなく、これにより、物質の低レベル溶液への要求が生まれる。そして低濃度では、物質中の分析対象成分含有量や純度は、容器吸着、汚染、酸化などの二次的影響によって影響を受けることが多い。供給者の選定には十分な注意が必要であり、また、使用中ならびに保管中の注意も不可欠である。さらに、物質の連続ロットを相互に点検し合うことが賢明と言える。

b) 他の標準物質

7.5.5 広範囲に渡る他の物質や調合物が校正用として利用できる。例えば、混合元素検量線作成用溶液(mixed element calibration solution)、合金、慎重に特性評価を行なった新種の医薬品標準物質などがある。トレーサビリティに関する正式な証拠ならびに関連する不確かさの情報が無い場合は、その物質が自らの意図した用途に適合することを実証するのは試験所の責任である。7.5.4 項にあるように、選定において十分な注意を払うことが必要となる。

7.6 参照データを使った校正

7.6.1 状況によっては、十分に特性評価が行なわれた物質を使った校正の裏づけとして、あるいは校正係数として、参照データが使われる。例えば、参照分光分析データを使って(赤外線分光分析の)波長目盛りを校正する、または、参照吸光度データを使って吸光度測定から直接濃度を確立するという場合である。このような場合は、測定結果の値は参照データにトレーサブルである。

7.6.2 7.3 項にあるように、以下を確実にこなうことが重要である。

- 参照データは測定で使用する条件の下で適用する(適切な変換方法が含まれることもある)
- 参照データは適切な参照標準に対してトレーサブルである(例えば、分光分析吸光度データを使う場合は、波長標準へのトレーサビリティが重要となる)

7.7 方法の開発、妥当性確認、検証のための標準物質

7.7.1 4項、7項で指摘したように、標準物質、特に組成標準物質は、方法の開発、妥当性確認、検証において重要な役割を果たし、このような目的での利用を強く推奨する。しかし、物質が単にトレーサブルな参照値を示すだけでなく、用途に関連するものであることが重要である。

7.7.2 マトリックスの影響および濃度範囲などの他の要因は、認証値の不確かさよりも重要なことがある。考慮すべき要因を以下に示す。

- 測定対象(分析対象成分)
- 測定範囲(濃度)
- マトリックスマッチングおよび干渉の可能性
- サンプル量
- 均質性と安定性
- 測定の不確かさ
- 特性評価および認証の手順(測定および統計)

7.7.3 標準物質の選択および使用に関する詳細情報については [EEE/RM/058\[7\]](#)を参照のこと。

7.8 市販の標準物質のトレーサビリティを評価すること

標準物質の供給者を選定するにあたっては、以下の要因を考慮すること。

- a) 標準物質の製造が ISO ガイド 34、ISO17025、ILAC 要求事項[8]などの品質規格に適合していること。この適合性は、できれば第三者によって実証されることが望ましい。
- b) 生産者および標準物質の両方に関する実績。例えば、使用する標準物質が今まで試験所間比較、他の方法の利用による相互チェックなどを受けたことがあるか。数年間にわたって、多数の試験所で使われた実績があるか。
- c) ISO ガイド 31 への適合を示す認証書および報告書の有無
- d) 認証と不確かさデータの有効性。主要手順の ISO ガイド 35 への適合を含む。

7.8.1 これらの要求事項の一部または全ては、顧客の示す仕様および分析仕様の中で規定されていることもあるが、分析担当者が自らのプロとしての判断を活用する必要がある。品質があることが必ずしも不確かさが小さいということではないこと、そして使用目的への適合基準を活用する必要があることに注意。

8 トレーサビリティの報告

8.1 トレーサビリティの証拠は、校正証明書の中で報告する(ISO17025 では必須要求事項)か、または顧客から要求された場合に報告する。このような報告には以下を明記すること(必要であれば、手に入る他のデータを参照するよう記載する)。

- 使用した化学校正標準全て
- 重要な場合は、測定条件の管理に用いた参照標準の同定

8.2 試験報告書には、通常、トレーサビリティの詳細は記載しない。しかし、試験結果のトレーサビリティの証拠を報告する必要がある場合は、試験報告書には、通常、以下が記載される。

- 使用した校正標準の同定
- 重要な場合は、測定条件の管理に用いた参照標準の同定

9 結論

9.1 このガイドは、校正事業者や測定試験所、試験事業者が使う方法のトレーサビリティ確立の基礎となる原則について議論したものである。序文で総括しているように、このガイド文書は以下のような論点に立脚するものである。

- 方法の開発により、許容可能な測定対象の推定値を得るため最適化された手順を確立する。この手順には計算および測定条件が含まれる。
- 妥当性確認では、この計算および測定条件が所望の目的に照らして十分に完成されていることを実証する。
- これらの条件がひとたび満たされれば、試験所としては、あとは、等式内の各値ならびに規定条件の一つ一つについて、トレーサビリティまたは管理を確立するのみである。
- 適切な計量標準を使った校正により確立されたトレーサビリティは、測定における重要な値について必要不可欠なものである。重要度の低い値に関しては、求められる管理が緩やかなものとなることもある。

トレーサビリティの原則に関する詳細な議論、ならびに必要な諸活動は、結果のトレーサビリティを確立し実証するアプローチがそれ自体として一貫性をもち実用的であるようにとの視点から確立されたものである。

9.2 最後に、この単純な原則は、しっかりとした品質管理および品質保証のシステムがその背景にあって初めて適正に適用できるものであり、このようなシステムの存在がこのガイドの重要な前提になっていることに注意することが重要である。このガイドでも議論し

たように、仮に間違った方法を選択したり、経験や教育訓練が不適切であったり、または方法がその範囲外で使用されたりすれば、トレーサビリティに如何に注意を払っても有益な結果は導き出せない。逆に、試験所の力量に必要な他のあらゆる要因に十分な注意が払われている状態でこのガイドに沿って業務を行えば、試験所は自らの結果が適切な参照標準に完全にトレーサブルであると表明することができる。

10 参考文献

- 1 International vocabulary of basic and general terms in metrology. ISO, Geneva (1993)
- 2 Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry (2002). Available from the Eurachem secretariat, <http://www.eurachem.org/>, or CITAC at <http://www.citac.cc/>
- 3 The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Eurachem (1998). Available from <http://www.eurachem.org/>
- 4 A Williams, S L R Ellison, M Roesslein (eds); Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition (2000). ISBN 0 948926 15 5. Available from the Eurachem secretariat (Europe), from LGC, Queens road, Teddington, England (UK) or <http://www.eurachem.org/>
- 5 Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO, Geneva (1993)
- 6 B Taylor. NIST Special Publication 811: Guide for the Use of the International System of Units (SI). (U.S. Government Printing Office, Washington, DC, October 1995).
- 7 EEE/RM/062: The selection and use of reference materials: A basic guide for laboratories and accreditation bodies (2002). Available from the Eurachem secretariat or website (<http://www.eurachem.org/>).
- 8 ILAC Guidelines for the Competence of Reference Material Producers, ILAC G12, (2000) (see www.ILAC.org)

附属書：トレーサビリティ確立の事例

以下に示すトレーサビリティの事例は、EURACHEM/CITAC ガイド「分析測定における不確かさの求め方」に記載された事例に基づくものである。このガイドは、EURACHEM および CITAC のホームページで閲覧できる。

各事例の章立ては、2.4 項および 6.1.1 項で示した一覧と同じものであり、トレーサビリティの確立に必要な以下の活動を提示している。

- i) 測定対象、測定の範囲、要求される不確かさを規定する
- ii) 値を推定するための適切な方法、即ち、測定手順と関連する計算(等式)および測定条件を選択する
- iii) 妥当性確認を通じて、測定結果に著しく影響を与える「影響量」全て、あるいは標準に与えられた値が、計算および測定条件に盛り込まれていることを実証する
- iv) 各影響量の相対的重要性を明確化する
- v) 適切な参照標準を選択し、適用する
- vi) 不確かさを推定する

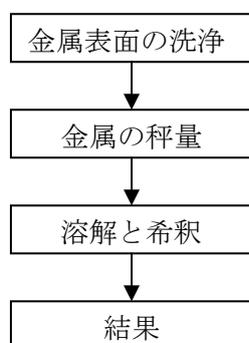
1 検量線作成用標準溶液の調製

測定対象および許容可能な不確かさを規定する

試験所内で使用する検量線作成用標準溶液を準備する。これは、濃度が $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の高純度金属(カドミウム)で、必要とされる $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下の合成標準不確かさを持つものである。この濃度は 20°C のもの。小さな不確かさが求められるため、市販の検量線作成用標準溶液を使用するのは適切ではない。

検量線作成用標準溶液を調製するための手順を確立する

金属酸化物による汚染を全て除去するため、高純度金属の表面を洗浄する。その後、この金属の重さを測定し、全量フラスコ内で硝酸を使って溶解する。



それぞれの段階を以下に示す。

- i. 高純度金属の表面を酸混合液で処理して、金属酸化物汚染を全て除去する。この洗浄方法はその金属のメーカーより提示されたものであり、その金属の証明書に記載された純度を実現するためにこの洗浄を実施する必要がある。
- ii. 全量フラスコ(100mL)の重さの測定は、精製した金属を中に入れた場合と入れない場合について実施する。使用する秤は 0.01mg の感度 (目量) を持つものであること。
- iii. 1ml の硝酸(65% m/m)と 3mL の純水(ion-free water)をフラスコに入れ、カドミウム(およそ 100mg で、正確に重さを計測したもの)を溶解する。その後、フラスコ上の標線ギリギリまで純水(ion-free water)を注ぎ入れ、少なくとも 30 回フラスコを反転させて混合する。
- iv. 濃度は以下の等式により計算する。

$$c_{cd} = \frac{1000 \times m \times pur}{V} \quad (\text{mg/L})$$

ここで

c_{cd} : 校正標準の濃度(mg/L)

- 1000 : (mL)から(L)への変換係数
 m : 高純度金属の質量(mg)
 pur : 質量分率として与えられた金属の純度()
 V : 校正標準の液体の容量(mL)

質量、純度、容量は、全て上述の等式の中の項で、量に影響を及ぼすものであり、適切に管理することが期待されている。測定対象の規定には、暗に温度が固定値として含まれていることに注意。これはつまり、トレーサビリティに関して検討すべき値は、質量、純度、容量、温度の4つであるということである。

妥当性確認

妥当性確認は、トレーサビリティ確立の前提条件である。上述の単純かつ十分理解された手順に関しては、主要な影響量はよく知られている。しかし、物質の完全溶解が暗示された前提として存在していることが、重要な前提である。実際にこれを点検するには、全く別に準備したものと相互チェックで通常は十分である。したがって、妥当性確認は二つの段階を踏むことになる。最初に、類似した合成標準不確かさを持つ校正溶液を入手する。この溶液は、同じ試験所で以前に使った校正溶液、即ち別の手順に従って調製された溶液でも構わないし、あるいは、NISTが出しているSRM溶液のような国家標準プログラムにより提供される溶液でもよい。次に、二つの溶液の濃度を比較する。ここでは、不十分な溶解もしくは再析出により生じる可能性のある影響全体(gross effect)を検出する十分な測定能力を備えた分析手法を用いること。この点検を行なう際、高性能誘導結合プラズマ発光分光法(HP ICP-AES)を使って、測定値と期待値がよく一致することを確認する。溶解については長期にわたる経験があることを鑑みると、この単純な仕様の妥当性確認としてはこれで十分である。

各影響量の相対的重要性を明確化する

質量、純度、容量は、どれも結果の計算に使われるため、これらは全て明らかに重要である。したがって、これらの不確かさに十分注意を払って、関連する参照標準を選択する必要がある。しかし、温度は等式には含まれない。温度については、6.5.2項と6.5.3項にしたがって特別な注意を払う必要があるかどうかを検討するとよい。6.5.3項では、「最悪の状況」を想定した点検を行なうことを勧めている。以下に示すさまざまな温度誤差が引き起こす影響(mg/L Cd)は、水溶液を想定して推定したものである。

温度誤差 (°C)	濃度誤差(mg/L Cd)
10.0	2.00

5.0	1.00
1.0	0.20
0.1	0.02

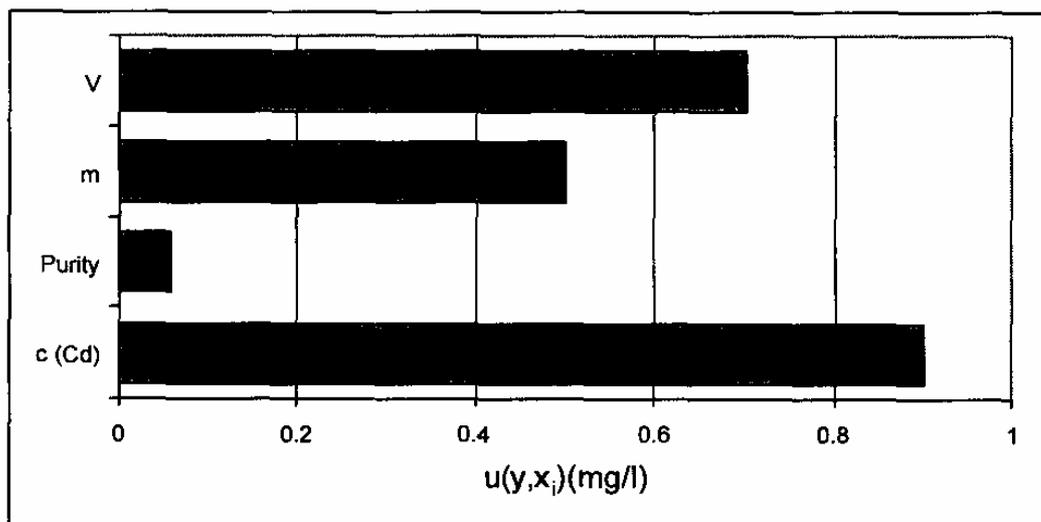
明らかに、自然の温度範囲(6.5.3 項の事例では 10°Cの誤差とされている)は受け入れ難いものとなる。しかし、5°Cの誤差では、僅か 1mg/L Cd の誤差となり、この値は必要とされる不確かさよりも遥かに小さい。これは、通常の温度管理を行なっている試験所(routine laboratory)であれば容易に実現できるものである。6.5.5 項では必要とされてはいるが、新たに測定や校正を追加するには及ばない。温度監視を実施することが常識ある判断であろう。

適切な参照標準を選択して適用する

- 質量 m は、十分小さな不確かさを持つ参照標準に対してトレーサブルである必要がある。これは、天秤に関する通常の校正手順によって日常的に実現でき、その校正証明書によって確認できる。化学天秤の校正間隔は比較的長いため、天秤用の試験所内チェック分銅を使って定期的に直線性を点検して、メーカーの校正証明書が示す範囲内に収まっていることを確認する。その有効性は、さらにチェック分銅による毎日の点検で確認する。このチェック分銅は国家標準にトレーサブルなもので、正常値(normal value)からの有意の偏差を示すことができるものであること。
- 純度は、標準物質供給者による認証に基づいた標準物質の認証特性であり、その不確かさは、所望の目的に照らして十分小さいものと実証できること(以下に示す不確かさの値を参照のこと)。供給者の指示に従って金属表面を洗浄すれば、純度は妥当な不確かさでトレーサブルであると見なしてよい。
- 容量は、メーカーが選んだフラスコを使って測定する。このメーカーからは、そのフラスコの校正証明書を通して、フラスコの国家標準へのトレーサビリティに関する情報の提供を受ける。結果として出てきた不確かさの寄与度はかなり大きいのが、許容可能なものである。ガラス容器は経時変化により多少変形することがあり、また、ガラス容器の校正は不確かさの要因の中でも圧倒的であるため、所定容量の水を測定することによりフラスコの容積を定期的に点検すること。
- フラスコは 20°Cの温度で水を使って校正している。試験所の温度の点検では、 $20 \pm 4^\circ\text{C}$ 内で効果的に温度が管理されていることが分かり、これは期待されている許容範囲内に収まっている(上述を参照のこと)。このため、室温における溶液の平衡で問題なしとされる。試験所の温度は、さらに小さい不確かさの温度計を使って明確に監視する必要がある。これは、校正された温度計に照らして点検されている通常の水銀封入ガラス温度計を使えば容易に実現できる。

不確かさを推定する

合成標準不確かさの推定については、ガイド「分析測定における不確かさの求め方」(第二版)に最初の事例として記載されている。不確かさ全体と主な寄与度を以下の図に示す。容量の不確かさには、約 0.4mg/L 相当の温度不確かさの寄与度も含まれていることに注意。これは、雰囲気温度管理に問題がないことを確認し、雰囲気温度範囲が 20±4℃であることに基づいたものである。



2 セラミック容器からのカドミウムの溶出

測定対象および許容可能な不確かさを規定する

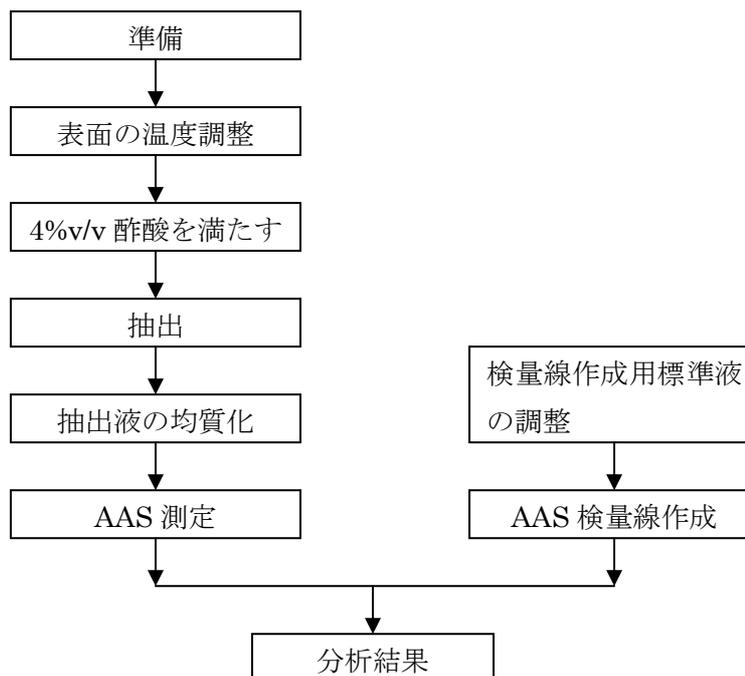
セラミック容器から溶出するカドミウムの量を原子吸光光度計(AAS) を使って定量化する。使われる手順は、実験による方法 BS6748 である。AAS としては、カドミウムの検出限界が 0.02mg/L のものが必要となる。この実験ベースの方法の許容標準不確かさは、10%(相対標準偏差で表記)である。

セラミック容器からのカドミウム溶出を定量化する手順を確立する

手順詳細は、英国規格 BS6748 : 1986「セラミック容器、ガラス容器、ガラスセラミック容器、ほうろろ容器からの金属溶出の限界値」で規定されており、これがこの測定対象の仕様となる。ここでは概要のみを示す。

手順の概要を段階ごとに以下に示し、合わせて図による説明も示す。

- i. 試料 (セラミック容器) を $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に調整する (conditioned)。適切な場合は (「カテゴリー1」の試験品目)、試料の表面積を求める。例えば、表面積 2.37dm^2 という数値が得られる。
- ii. 温度調整された試料に $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で 4.4% v/v の酸溶液を満たす。オーバーフローするところよりも 1mm 以内(試料上部の縁から測った値)のところまで満たすか、または、平らもしくは傾斜した縁のサンプルの場合はその一番端から 6mm のところまで満たす。
- iii. 必要だった、または使用した 4.4% v/v 酢酸の量を、 $\pm 2\%$ の精度で記録する。(この事例では、332mL の酢酸が使われた。)
- iv. このサンプルを $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の暗室で 24 時間放置する。その間、蒸発による損失が起こらないよう十分な注意を払う。
- v. 放置後、その溶液を十分攪拌して均質化し、試験にかける分量を取り出し、必要であれば d 倍に希釈し、適切な波長で AAS にて分析する。この事例の場合は、最小二乗検量線法。
- vi. 結果は、抽出溶液の全体量の中のカドミウム量として計算して記録する。カテゴリー1の試験品目の場合は、表面積 1dm^2 当たり何ミリグラムのカドミウムかを記録し、カテゴリー2および3の試験器物の場合は、1 リットルの容量当たり何ミリグラムのカドミウムかを記録する。



不確かさに影響する機器および試薬を以下に示す。

- 水に 4% v/v 氷酢酸を加えて新たに調製した溶液。40mL の氷酢酸を 1 リットルに希釈して作ったもの。
- 4% v/v 酢酸内の $500 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 標準カドミウム溶液
- この試験手順の実施には、検出可能なレベルのカドミウムを 4% 酢酸中に溶出させない、少なくとも B 等級の試験所用ガラス容器が必要となる。
- 原子吸光光度計は、カドミウムについて $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を超えない検出限界であること。

表面積 1 dm^2 当たりの抽出溶液全量内のカドミウムの量を英国規格 BS6748 : 1986(r) で規定された方法を使って以下のように定量化する。

$$r = \frac{c_0 \times V_L}{a_V} \times d \quad (\text{mg/dm}^2)$$

ここで

- r : 結果：単位面積当たりから溶出したカドミウムの質量 (mg dm^{-2})
- V_L : 溶出物の容量 (l)
- a_V : 容器の表面積 (dm^2)
- d : サンプルを希釈する倍数
- c_0 : 抽出溶液内のカドミウム濃度 (mg L^{-1})

ここで

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1}$$

A₀ : サンプル抽出物中の金属の吸収

B₀ : 検量線の切片

B₁ : 検量線の傾き

結果を計算する等式には 4 つのパラメータが含まれており、この方法では、溶出プロセスを管理するためにさらに 3 つのパラメータが規定されている。即ち、抽出溶液中のカドミウム濃度、容量、面積、希釈倍数、酸濃度、時間、溶出温度という 7 つの重要な影響量が存在することになる。

各影響量の相対的重要性を明確化する

この標準的な方法では、測定機器および校正標準の許容値も含めて、あらゆる影響量の管理について明確な指示が記載されている。この中で留意すべき点が二つある。一つは長さ関連の測定、もう一つは分光計に使われる特定の校正方法である。

長さ測定は、面積の定量化と溶出物の容量の何れにとっても重要なものである。後者には、液面と試験対象の容器の縁との間の測定が関係する。具体的には、英国規格 BS6748 : 1986 では、「オーバーフローするところよりも 1mm 以内(サンプル上部の縁から測った値)のところまで満たすか、または、平らもしくは傾斜した縁のサンプルの場合はその一番端から 6mm のところ」と要求している。この要求自体は特に厳しいものではないが、これにより、最も現実的なケースでは充填における潜在的誤差を 1~2%まで低減する。したがって、この要件を満たしている限り、許容値(1mm または 6mm)の測定は試験結果に殆ど影響しない。

面積の測定を十分な不確かさで実現するのは、長さの場合よりも難しい。主として、これは、たとえ形状が単純でも内側の寸法を測定することの難しさによるものである。しかし、測定には注意が必要ではあるが、定規またはノギスの管理は比較的小さな問題である。通常、ここで求められるのは 10cm 程度の値の測定であり、専門分野で使われる定規の殆どはこのような測定であれば 1%(相対標準偏差)以下の不確かさで実現できる。それゆえ、面積の測定は重要ではあるが、実際の測定機器にはそれほどの注意は求められない。

この方法では検量線作成用標準溶液の不確かさが規定されているが、この計量標準の実際の適用は試験所の判断に委ねられる。これは、むしろ「妥当性確認」と見なされる。

妥当性確認

この方法は既に確立された標準的な方法で、妥当性確認も実施されたものであり、このためパラメータの一覧も漏れの無いものと見なされている。さらに、このプロセスについては大量の文献が出されていて、それらの中で、攪拌されていない溶液への溶出において重要なパラメータは、時間、温度、酸濃度のみであることが確認されている。

この標準的な方法は、 c_0 の計算について明確な形式を規定していない。然るべき性能を持つ方法であれば何を使っても構わないということである。これは、明らかに、原子吸光測定方法の選択とその妥当性確認の責任を試験所に持たせるということである。したがって、測定手法の妥当性確認が必要となる。この妥当性確認には、希釈校正標準を順次使った直線性の点検、(測定値が線形範囲内にあることを確認するための)定量下限、全く別に調製した標準溶液を使ったバイアスの点検も含まれる。ポンプの流量を始めとする機器の動作パラメータは、有意の影響の有無を調べるためにそれらの値を振った実験が行なわれた。これらの測定により、試験溶液が測定されるのと同じ分析ラン(in the same analytical run)に校正が行なわれ、しかも機器のパラメータがその分析時間中に変更されていない限りにおいては、新たな有意の要因はないことが確認された。したがって、この等式は漏れの無いものであると見なすことができ、パラメータの追加は不要と考えられる。

参照標準を選択する

測定対象の等式には、抽出溶液中のカドミウム濃度、容量、面積、希釈倍数、酸濃度の補正係数、時間の補正係数、温度の補正係数という 7 つのパラメータが含まれている。結果のトレーサビリティを確立するためには、的確な不確かさでこれらのパラメータのトレーサビリティを確立する必要がある。

- 濃度 c_0 : A_0 、 B_0 、 B_1 は、不確かさ全体に対する寄与度が最も大きい抽出溶液の濃度と校正溶液の濃度とを関連付け、検量線作成用標準溶液のトレーサビリティを確立するものである。この標準溶液は、 $500 \pm 1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のカドミウム標準溶液を 4% v/v 酢酸で希釈して得られる。この標準溶液は、メーカーからの証明書を通じて、NIST の SRM 溶液にトレーサブルなことが立証できること。NIST は、CIPM による基幹比較において、溶液中のカドミウム濃度を定量化する自らの測定能力を実証済みである。この希釈処理は、容量測定用ガラス容器を使って行なわれ、メーカーにより容量とその許容値が規定されている。また、SI へのトレーサビリティを確立するために使われた手順に関する詳細も公開されている。標準溶液の測定には AAS が使われ、そこで得られた吸光度の値と校正溶液の濃度を使って、検量線の切片(B_0)と傾き(B_1)が最小二乗線形回帰により計算された。これらの諸段階を踏んで、 c_0 に関するトレーサビリティが確立されている。

- V_L は溶出液の体積である。メスシリンダーを使って測定される。メスシリンダーにより計量されるこの体積は、基準となるガラス容器標準に従った製造許容値によって適切に管理されている。このため、信頼できる製造元から仕様に従って購入することで十分と言える。しかし、一般には、試験所用ガラス容器は納品された時点で、たとえ類似の機器との比較のみであっても、簡単な点検を行なっておくことが、稀ではあるが時に発生する製造ミスに対する備えとしては賢明と言える。
- 長さの測定は、1mm または 6mm を確認する定規を使って容器上に印をつけるというかたちで行なわれる。これは難しい測定ではないため、定規の個別校正(specific calibration)は不要である。しかし、一般的な備えとして、納品時に、校正された(他の測定で使われている)ノギスを使って定規を点検しておくこと。
- a_v は容器の表面積である。これは、上述の要領で点検した定規を使って測定する。
- d は試料が希釈された倍数である。この測定では使わないので、トレーサビリティの記述は不要である。
- 酸濃度。英国規格 BS6748:1986 では、純度を明示した氷酢酸に基づいて酸濃度の値を規定している。酸濃度の変化の影響は小さいため(不確かさの推定はメーカーの純度範囲に基づく)、追加的な作業をしなくても SI への十分なトレーサビリティがあると言える。
- 時間。溶出プロセスの時間が英国規格により規定されており、この管理が必要である。合成標準不確かさに対する時間の影響は僅かであるため、通常の試験所用の時計で時間を管理するだけで十分である。この時計についても、適切な時間信号に照らしてたまたまに点検するだけでよい。
- 温度。BS6748:1986 では、温度範囲を $22 \pm 2^\circ\text{C}$ としている。温度の影響は、不確かさ全体に対して 2 番目に大きな寄与度を有するため、温度計を使って温度を管理し測定する必要がある。この温度計についても、2 年に一度の頻度でメーカーによる点検と校正を受ける必要がある。さらに、このメーカーは、このような校正業務を行なうにあたって認定を取得していること。これにより、SI へのトレーサビリティを確立できる。

測定の不確かさの評価

測定の不確かさの評価については、EURACHEM/CITAC ガイド「分析測定における不確かさの求め方」第二版の 70 ページから 78 ページに説明がある。さまざまな影響量から生じる不確かさを以下の図に示す(時間、温度、酸濃度の不確かさへの寄与度は、不確かさの推定のためだけに使われる公称補正係数と関連している。)

